



HAL
open science

**Corrélation composition chimique-structure-propriétés
de réductibilité / mobilité de l'oxygène / catalyse
d'oxydation au sein d'oxydes à base de cérium,
zirconium et de praséodyme**

Vincent Frizon

► **To cite this version:**

Vincent Frizon. Corrélation composition chimique-structure-propriétés de réductibilité / mobilité de l'oxygène / catalyse d'oxydation au sein d'oxydes à base de cérium, zirconium et de praséodyme. Catalyse. Université de Lyon, 2018. Français. NNT : 2018LYSE1030 . tel-01774961

HAL Id: tel-01774961

<https://theses.hal.science/tel-01774961>

Submitted on 24 Apr 2018

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 : 2018LYSE1030

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de

l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N°ED206

(Ecole Doctorale de Chimie de Lyon)

Spécialité de doctorat : Chimie

Discipline : chimie du solide/catalyse

Soutenue publiquement le 05/03/2018, par :

Vincent Frizon

Corrélation composition chimique- structure-propriétés de réductibilité/mobilité de l'oxygène/catalyse d'oxydation au sein d'oxydes à base de cérium, zirconium et de praséodyme

Devant le jury composé de :

Daturi Marco
Joubert Olivier
Giroir-Fendler Anne
Vannier Rose-Noëlle
Pajot Karine
Hernandez Julien
Bassat Jean-Marc
Vernoux Philippe
Demourgues Alain

Professeur ENSICAEN
Professeur Université de Nantes
Professeure Université Lyon 1
Professeure ENSC Lille
Ingénieure de recherche Groupe PSA
Ingénieur de recherche Solvay
Directeur de recherche ICMCB
Directeur de recherche IRCELYON
Directeur de recherche ICMCB

Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Examinatrice
Examinatrice
Examinateur
Membre invité
Directeur de thèse
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

Directrice Générale 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

Mme Dominique MARCHAND

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur G.RODE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles
Mérieux

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Faculté d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. X. PERROT

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie
Humaine

Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. F. DE MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme C. FELIX

Département GEP

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : M. le Professeur J-C PLENET

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. Y.VANPOULLE

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. le Professeur E.PERRIN

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. N. LEBOISNE

Remerciements

Merci aux différents directeurs de l'IRCELYON et de l'ICMCB, Catherine Pinel et Mario Maglione, de m'avoir permis de travailler au sein de leur laboratoire.

Merci à Anne Giroir-Fendler d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je remercie Marco Daturi ainsi qu'Olivier Joubert, qui ont accepté de rapporter ce travail.

Merci également à Rose-Noëlle Vannier d'avoir examiné mon travail de thèse.

Un grand merci à Karine Pajot et Julien Hernandez, qui m'ont respectivement suivi pendant 3 et 2 ans, pour leur expertise et leurs conseils avisés.

Merci à Jean-Marc Bassat, dit Dadou, d'avoir collaboré à mon travail de thèse et d'avoir notamment encadré l'étude de la conductivité. Ce fut un réel plaisir de te côtoyer et de travailler avec toi, malgré ton engouement incompréhensible pour les verts.

Un immense merci à mes chefs Alain Demourgues et Philippe Vernoux pour m'avoir encadré pendant ces trois longues années. J'ai pu profiter de vos connaissances dans deux domaines différents mais qui peuvent finalement s'avérer complémentaires. Evoluer dans deux laboratoires distincts s'est révélé très formateur, en plus de bénéficier de deux approches d'encadrement différentes. Merci pour ce que vous m'avez apporté.

Un grand merci Philippe pour ta bonne humeur, ta gentillesse et ta disponibilité au quotidien. Aucun oxyde de couleur verte n'a été synthétisé au cours de ces travaux afin d'éviter tout incident diplomatique ! Ce qui m'a permis de partir en congrès en Australie sans encombre. A la manière d'un numéro 10 enchaînant roulettes, passements de jambes et contrôles orientés avec habileté, tu as su me distiller les bons ballons que je n'avais plus qu'à bien négocier et à envoyer au fond des filets. Merci pour ta lecture du jeu, ce fut un plaisir de travailler avec toi !

Que dire de l'immense Alain Demourgues ? Quel homme ! Merci pour ta bienveillance, tes conseils avisés sur tous les plans et ta compassion. Ton redoutable flair que tous les cochons truffiers t'envient a été un outil très efficace pour débusquer les CZP les plus prometteurs. Ton approche rugbystique de la science a permis dans un premier temps, par des attaques au près (et quelques fourchettes et plaquages cathédrale), de cerner rapidement les points clés du sujet. Dès lors, les intervalles et décalages ont commencé à se créer ! Il ne restait qu'à m'y engouffrer

et à aplatis derrière la ligne d'essais. Merci pour ta passion communicative, j'ai réellement apprécié apprendre avec toi !

Un grand merci à Nicola Bion et à Mickael Pollet d'avoir activement contribué à l'obtention de résultats précieux, notamment concernant l'échange isotopique en recirculation et l'étude statistique des environnements labiles de l'oxygène.

Merci Etienne Durand pour toutes les analyses TG, Seb Fourcade pour les innombrables mesures 4 points et de relaxation de conductivité, alors que très peu ont pu être utiles. Merci à Patrick Rosa et Olivier Toulemonde pour leur aide concernant les mesures magnétiques. Merci à Antoinette Boréave pour son aide précieuse dans la mise en place du protocole d'échange isotopique sur poudre à Lyon et pour m'avoir fait des TPR lorsque j'étais sur Bordeaux. Merci à Laurence Retailleau, à Jean-Marc Heintz, qui m'a beaucoup aidé à optimiser mon protocole de synthèse en vue d'obtenir des céramiques denses, ainsi qu'à Fanny qui m'a beaucoup aidé lors de son stage. Merci à Jérôme Majimel, Mimoun Aouine et Laurence Burel pour les études de microscopie. Merci également aux membres des différents services collectifs, tels Eric, Christine, Rodolphe, Cyril, Pascale et Noëlle.

Merci aux non permanents de Bordeaux et Lyon qui m'ont fait découvrir les laboratoires ou m'ont formé sur certains outils/logiciels : Belto, Diego, Adrien, Clément N, Géraldine, Goudget, Alex et Guigui.

Merci à mes compères du groupe 3 et du groupe Care pour leur bonne humeur et les bons moments passés avec eux.

Groupe 3 : Uli, Nico, Max, JC, Clément, Anthony, Théo, Inès...

Care : Vargas, Sonia, Alvaro, Paola, Guillaume, Thomas, Marième, Milena, Ioanna..

Merci également aux membres des services non scientifiques pour leur aide lors des déménagements/missions : Anne-Marie, Marie-Laure, Narayman, Sandrine..

Merci beaucoup Béa pour ton soutien lors de ma dernière année de thèse. Merci également de m'avoir fortement aidé pour la mise en page de ce manuscrit, ainsi que pour la mise en forme de ma présentation de thèse.

Merci à mes amis, présents ou non lors de ma soutenance, pour leur amitié fidèle.

Enfin, un grand merci à ma famille, pour son soutien depuis toujours, pour être venue assister à ma soutenance et pour l'obtention prochaine de mon grade de tonton !

Résumé

Ces travaux de thèse ont pour vocation d'étudier des oxydes à base de cérium, zirconium et praséodyme ($Ce_{1-x-y}Zr_xPr_yO_{2-z}$) afin de corrélérer composition chimique et structure avec les propriétés de réductibilité et de mobilité ionique de l'oxygène associées aux performances catalytiques pour l'oxydation d'imbrûlés (CO et propane), en conditions essence (stœchiométrique) et Diesel (oxydante). La connaissance de la quantité de terres rares au degré d'oxydation +4 et notamment de Pr^{4+} a été déterminante. En effet, la composition de l'oxyde conditionne le taux d'ions Pr^{4+} . Plus celui-ci est important, plus le composé est réductible et plus la mobilité de l'oxygène (et de façon générale les propriétés de transport électronique et ionique) s'accroissent. Par ailleurs, une analyse fine des différentes étapes de réduction en fonction de la température associée à l'identification d'environnements de l'oxygène labile issue d'une loi binomiale, a permis de montrer que cet oxygène s'entourait systématiquement de praséodyme et de zirconium dans son proche environnement. L'évaluation du coefficient de diffusion de l'oxygène D^* à partir de mesures de relaxation de conductivité et d'échange isotopique a montré que sa valeur devenait particulièrement élevée, de l'ordre de $2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ à $T = 400^\circ\text{C}$, rivalisant ainsi avec les meilleurs conducteurs ioniques de l'oxygène à basse température. Les échanges isotopiques de l'oxygène en mode statique et dynamique permettent de montrer clairement que la vitesse d'échange s'accroît quand le taux de Pr augmente. L'étude de la combustion du propane sur ces oxydes a montré l'influence de la mobilité de l'oxygène, qui permet d'améliorer les performances catalytiques, notamment en condition Diesel. L'ensemble des résultats a montré que l'oxyde CZP45, de composition $Ce_{0,45}Zr_{0,1}Pr_{0,45}O_{2-x}$, présente les meilleures propriétés de réductibilité, de mobilité de l'oxygène ainsi que l'activité catalytique la plus élevée pour la combustion du propane. L'oxyde CZP45 a donc été imprégné de Pd, le métal noble utilisé en post-traitement automobile pour l'oxydation des imbrûlés, afin d'être comparé à deux catalyseurs utilisés industriellement et contenant la même teneur en Pd, dispersé sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Diesel) et $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_{2-x}$ (essence). En régime Diesel, Pd-CZP45, après une étape initiale de réduction, présente une meilleure activité catalytique à basse température que Pd- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pour l'oxydation du propane. Nous avons expliqué ces excellentes performances par la présence de clusters de Pd^{2+}/Pd^0 finement dispersés sur la solution solide (CZP45) et par la capacité du catalyseur à adsorber et conduire l'oxygène notamment à l'état réduit.

Mots clés : Ce, Zr, Pr, oxydes mixtes, mesures magnétiques, ATG, TPR, propriétés de réductibilité, échange isotopique, conductivité ionique/électronique, mobilité de l'oxygène, oxydation du propane, Pd, METE, catalyse automobile (TWC, DOC)

Correlation between chemical composition-structure-properties of reducibility and oxygen mobility with the oxidation of automotive pollutants by (Ce, Zr, Pr) mixed oxides

This work describes detailed characterizations of cerium, zirconium and praseodymium based oxides ($\text{Ce}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-z}$) to link their chemical composition and structure with their reducibility and oxygen mobility. These latter properties were correlated with their catalytic activity for the oxidation of automotive pollutants (CO and propane), both in stoichiometric (gasoline exhausts) and lean-burn (Diesel) conditions. The determination of the quantity of rare earth at the +4 oxidation degree, especially for Pr^{4+} , has been of paramount importance. Actually, the oxide composition controls the Pr^{4+} rate. The higher this rate, the more reducible is the oxide and the better is the oxygen mobility. Moreover, a detailed analysis of the different steps of reduction as a function of the temperature associated with the identification of the most labile oxygen environments, deduced from a derived binomial law, led to conclude that this oxygen is systematically surrounded by Pr and Zr. The evaluation of the diffusion coefficient of the oxygen D^* from conductivity relaxation measurements and isotopic exchange highlighted high values of around $2.10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ at $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, similar to those of the best reported oxygen ionic conductors at low temperature. Isotopic exchanges in static and dynamic modes clearly showed that the oxygen exchange rate increases with the Pr loading in the oxide. The catalytic activity for propane combustion of these oxides increases with their oxygen mobility, especially in lean-burn conditions. The overall results highlighted that CZP45 ($\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,1}\text{Pr}_{0,45}\text{O}_{2-x}$) exhibits the best reducibility and oxygen mobility properties as well as the highest catalytic activity regarding propane combustion. Therefore, CZP45 has been impregnated with Pd which is commonly used in automotive post-treatment for the oxidation of unburnt pollutants. The activity of this Pd-CZP45 catalyst was compared with two industrially catalysts containing the same Pd content supported either on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Diesel) or $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_{2-x}$ (gasoline). In lean-burn conditions (Diesel), Pd-CZP45 shows a better low-temperature catalytic activity than Pd- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ for propane oxidation after an initial step of reduction. We have attributed these remarkable performances to the presence of $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0$ clusters finely dispersed on the solid solution (CZP45) and to the ability of the oxide support to adsorb and conduct oxygen, especially at the reduced state.

Key words : Ce, Zr, Pr, mixed oxides, magnetic measurements, TGA, TPR, reducibility properties, isotopic exchange, ionic/electronic conductivity, oxygen mobility, propane oxidation, Pd, ETEM, automotive catalysis (TWC, DOC)

Sommaire

Introduction générale	15
Chapitre I : Etude bibliographique	19
I. La pollution automobile	20
I.1. Principaux polluants, leurs origines, leurs effets et les normes	20
I.2. Normes en vigueur et à venir	21
II. Evolutions technologiques des systèmes de post-traitement	26
II.1. Véhicules Diesel (Présentation, évolution, avantages, défauts, fonctionnement,...)	26
II.1.1. Le catalyseur d'oxydation Diesel (DOC) [12]	27
II.1.2. Elimination des NO _x par réduction catalytique sélective (SCR).....	29
II.1.3. Elimination des NO _x par un piège à NO _x ('Lean NO _x Trap = LNT')	31
II.1.4. Le filtre à particules (FAP)	33
II.2. Véhicules essence	35
II.2.1. Introduction	35
II.2.2. Le catalyseur trois voies (TWC).....	37
III. Le Cérium, élément privilégié de la catalyse automobile d'oxydation des imbrûlés et du CO	39
III.1. La cérine, support de la catalyse automobile essence	39
III.2. La cérine-zircone CeO ₂ -ZrO ₂	41
III.2.1. Phases et applications	41
III.2.2. Utilisation en catalyse de dépollution automobile	43
III.3. Etude des propriétés des oxydes complexes à base de praséodyme.....	50
III.3.1. Les phases des systèmes ZrO ₂ -PrO _x et CeO ₂ -PrO _x	51
III.3.2. Synthèse et caractérisation des phases du système CeO ₂ -ZrO ₂ -PrO _x	53
III.3.3. Réductibilité et mobilité ionique des phases CeO ₂ -ZrO ₂ -PrO _x	55
III.3.4. Conductivité totale et mobilité de l'oxygène au sein d'oxydes complexes à base de Pr.....	56
IV. Propriétés catalytiques des oxydes de cérium	59
V. Propriétés catalytiques du Pd supporté sur cérine.....	62
VI. Conclusion	70

Chapitre II : Corrélation composition chimique / état de valence du Pr et influence sur la réductibilité et les propriétés de transport.77

Introduction	78
I. Synthèse	79
II. Caractérisations structurales, texturales et homogénéité cationique.....	80
III. Etat de valence du Pr au sein des oxydes $Ce_{1-x-y}Zr_xPr_yO_{2-z}$	92
III.1. Détermination de l'état de valence du Pr à partir de mesures de susceptibilité magnétique.	92
III.1.1. Mesures de la susceptibilité magnétique par magnétométrie à échantillon vibrant	92
III.1.2. Discussion du choix de la loi de Curie-Weiss et analyse des résultats	96
III.2. Mesures du taux d'espèces réductibles par analyse thermogravimétrique sous Ar/H ₂ et analyse du phénomène de réductibilité	99
IV. Modèle statistique en vue d'évaluer les environnements locaux des oxygènes les plus labiles au sein des oxydes $Ce_{1-x-y}Zr_xPr_yO_{2-z}$ et corrélation composition-environnements locaux de l'oxygène/ propriétés de réductibilité	107
V. Corrélation composition/structure/propriétés de transport.....	116
V.1. Mesure de la conductivité totale par la méthode des quatre pointes	117
V.2. Détermination de la nature des porteurs de charge par mesure de coefficient Seebeck	121
V.3. Evaluation de la conductivité ionique de l'oxygène dans le réseau	125
V.3.1 Echange isotopique ¹⁸ O/ ¹⁶ O couplé SIMS	126
V.3.2. Relaxation de conductivité électronique	132
V.3.3. Discussion	136
VI. Conclusion	138

Chapitre III : Corrélation composition chimique /mobilité de l'oxygène et activité catalytique pour l'oxydation du propane...145

Introduction	146
I. Rappels sur les compositions, structures et propriétés texturales	147
II. Etats de valence des ions terres rares (Ce/Pr) en surface des oxydes caractérisés par XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)	148
III. Evaluation de la réductibilité par TPR (Réduction Programmée en Température) et de la mobilité de l'oxygène (régimes dynamique et statique) par échange isotopique dans quelques oxydes complexes à base de Pr	154
III.1. Etude de la réductibilité de quelques oxydes complexes à base de Pr par TPR....	154
III.2. Etude de la mobilité ionique de l'oxygène par échange isotopique en régime statique et dynamique	160
III.2.1. Echange isotopique en régime statique réalisé sur les poudres d'oxydes calcinés à 700 °C.....	160
III.2.2. Echange isotopique de l'oxygène en mode dynamique réalisé sur les poudres d'oxydes calcinés à 700 °C.	167
IV. Etude de l'activité catalytique des oxydes à base de Pr pour l'oxydation du propane en régime lean-burn (riche en oxygène) et à la stœchiométrie	173
IV.1. Oxydation du propane à la stœchiométrie.....	175
IV.2. Oxydation du propane en régime 'lean-burn'	178
IV.3. Etude cinétique de l'oxydation du propane catalysée par les oxydes CZP.....	181
IV.4. Discussion de l'impact des caractéristiques du catalyseur sur son activité catalytique	185
V. Etude de l'oxyde CZP45 dans des conditions imposées par un moteur Diesel.....	188
VI. Conclusion	191

Chapitre IV- Activité catalytique des cérines partiellement substituées et imprégnées par du Pd.....197

Introduction	198
I. Préparation des catalyseurs	199
II. Caractérisations structurales, texturales, propriétés de réductibilité et dispersion du palladium.....	200
II.1. Caractérisations structurales et texturales des catalyseurs.....	200
II.2. Détermination de la dispersion du palladium	202
II.3. Etude de la réductibilité des catalyseurs	205
III. Observations par microscopie électronique en transmission	208
III.1. Observations au METET du catalyseur Pd-Al	210
III.2. Observations au METE du catalyseur Pd-CZP45	214
IV. Mesures des activités catalytiques	217
IV.1. Etude cinétique de l'oxydation du propane.....	219
IV.2. Catalyse d'oxydation du propane en régime oxydant (conditions Diesel)	221
IV.3. Catalyse d'oxydation du propane et du CO à la stœchiométrie (conditions essence)	224
IV.3.1. Performances catalytiques pour l'oxydation du CO et du propane.....	224
IV.3.2. Discussion	229
IV.3.3. Conclusion	232
V. Conclusion	233

Conclusion générale.....237

Introduction générale

En France en 2014, le transport routier était le premier contributeur d'émissions de NO_x et le troisième contributeur d'émissions de particules fines. Parallèlement, le parc automobile français et surtout mondial, qui devrait dépasser le milliard de véhicules au cours des prochaines années, ne cesse de croître. Il est donc impératif de réduire la quantité de polluants issus des échappements. En la matière, les innovations et les progrès sont significatifs depuis plusieurs décennies où l'évolution de la norme EURO a induit le développement des dispositifs de dépollution des véhicules Diesel et essence. Parmi les avancées technologiques majeures, il est incontournable de citer la mise en place du filtre à particules, les technologies DÉNOx (élimination des NOx), l'amélioration de la durée de vie des dispositifs de dépollution et la formulation de catalyseurs toujours plus efficaces. Néanmoins, la croissance démographique et celle du parc automobile imposent aux constructeurs de poursuivre leurs efforts. Pour cela, la conception de catalyseurs opérant à des températures les plus faibles possibles et constitués d'une quantité de métaux précieux la plus minime représentent un enjeu crucial. Ainsi, les travaux qui vont suivre s'inscrivent dans cette démarche et visent à synthétiser et caractériser des oxydes à base de terres rares (cérium et praséodyme) et de zirconium efficaces pour la catalyse d'oxydation des hydrocarbures et du CO. L'étude qui va être présentée au cours de ce manuscrit a été réalisée entre deux laboratoires du CNRS, l'IRCELYON (Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon) et l'ICMCB (Institut de la Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux), et en collaboration avec deux grands groupes industriels acteurs du domaine, Groupe PSA et Solvay.

Au cours du chapitre bibliographique, nous avons fait un rapide historique de l'évolution des normes en vigueur en France et nous avons décrit les principaux dispositifs de dépollution utilisés pour les véhicules Diesel et essence. Puis, nous nous sommes focalisés sur les matériaux et phases à base de cérium utilisés dans ces systèmes de dépollution. Le cérium est l'acteur historique de la catalyse trois voies puisqu'il était présent au sein des premiers dispositifs catalytiques et qu'il l'est toujours aujourd'hui. En effet, la cérine CeO_{2-x} est capable de fonctionner comme un tampon d'oxygène permettant ainsi de gérer la fluctuation autour de la stœchiométrie en oxygène des gaz d'échappement des moteurs essence afin d'optimiser la dépollution. Ceci est dû à la capacité du cérium à passer du degré d'oxydation +4 à +3 selon le caractère réducteur ou oxydant du flux l'environnant. L'insertion de Zr au sein de la structure cubique de type fluorine de la cérine induit une augmentation drastique de sa stabilité

thermique, ainsi que de sa réductibilité et de la mobilité de l'oxygène. L'oxyde de composition $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_{2-x}$, suite à un recuit en milieu réducteur, cristallise dans une surstructure de la fluorine de type pyrochlore et présente les meilleures propriétés de réductibilité, mais une faible stabilité thermique. Le stockage d'oxygène au sein du réseau pyrochlore cyclant entre les formulations $Ce^{III}_2Sn_2O_7$ et $Ce^{IV}_2Sn_2O_8$ a notamment été étudiée lors d'une thèse en collaboration entre l'ICMCB et Rhodia et soutenue en 1999 par Bruno Tolla à l'université de Bordeaux [1]. Le praséodyme, dans son état tétravalent, présente quant à lui un pouvoir oxydant supérieur à celui du cérium. Son ajout peut donc être bénéfique dans des solutions solides de type $Ce_{1-x}Zr_xO_{2-y}$ en vue d'une application en catalyse. Les oxydes Pr_nO_{2n-2m} ont été intensivement étudiés par Eyring et coll. [2] et les phases les plus stables présentent un état de valence mixte du Pr. Même si de nombreuses études ont justifié l'apport du Pr au sein de phases $Ce_{1-x}Zr_xO_{2-y}$ pour l'amélioration de la stabilité thermique, de la réductibilité ou du stockage de l'oxygène, peu sont celles qui ont évoqué (et déterminé) le degré d'oxydation du Pr et son impact sur ces propriétés. La thèse de Jonathan Abel soutenue en 2011 [3] à l'université de Bordeaux, également réalisée en collaboration entre l'ICMCB et Rhodia, a traité de la corrélation composition chimique/structure avec les propriétés de réductibilité d'oxydes de formulation $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-y}$ et $Pr_{1-x}Zr_xO_{2-y}$. Ce travail a notamment permis de montrer que la composition de ces phases conditionne le ratio Pr^{3+}/Pr^{4+} ainsi que les propriétés de réductibilité. De même, la mobilité de l'oxygène, ainsi que la catalyse d'oxydation de ces oxydes non imprégnés de métal précieux, sont très peu documentées. La mobilité de l'oxygène et la conductivité ionique pourraient pourtant avoir un rôle crucial en permettant de faire le lien entre composition/structure des oxydes complexes et leur activité catalytique. C'est en partant de cette idée qu'est né ce sujet de thèse. Enfin, après avoir détaillé les quelques travaux traitant de l'oxydation du CO sur des oxydes non imprégnés, la dernière partie du chapitre bibliographique sera consacrée à l'étude de l'oxydation du CO et du propane sur des supports à base de cérium et imprégnés de Pd, ainsi qu'aux mécanismes d'oxydation et à l'état de valence du Pd.

Nos travaux se sont donc orientés dans le chapitre II sur l'étude de composés $Ce_{1-x-y}Zr_xPr_yO_{2-z}$ à forts taux de Ce et à taux de Zr et Pr variables. Le rapport Pr^{4+}/Pr^{3+} , déterminé conjointement par mesures magnétiques et analyses thermogravimétriques et qui varie selon les compositions synthétisées, va servir de fil conducteur vis-à-vis de l'évolution des principales propriétés des oxydes complexes. Les principales caractéristiques à examiner sont la réductibilité, qui sera suivie d'une approche statistique visant à examiner l'oxygène le plus labile, ainsi que les propriétés de transport électronique et ionique. Pour caractériser ces dernières, de nombreuses

méthodes ont été utilisées qui nécessitent d'une part des pastilles denses (mesure de la conductivité totale par la méthode des 4 pointes, mesure du coefficient Seebeck pour la nature des porteurs de charges, mesure du coefficient de diffusion de l'oxygène par échange O^{16}/O^{18} couplé SIMS, mesure de relaxation de conductivité électronique) mais également des poudres (vitesse d'échange de l'oxygène par échange isotopique O^{16}/O^{18} en mode dynamique et statique, présentées au chapitre III).

Dans le chapitre III, une étude de l'oxydation du propane dans des conditions stœchiométrique (conditions réductrices assimilées au fonctionnement d'un véhicule essence) et pauvre en carburant (riche en oxygène, typique des motorisations Diesel) va permettre d'apprécier l'influence de la réductibilité et de la conductivité mixte (électronique et ionique) des oxydes, associée au taux de Pr^{4+}/Pr^{3+} , sur leur activité catalytique. Cela nous permettra de cibler une composition clé, dont les propriétés remarquables de réductibilité et de mobilité de l'oxygène permettront d'améliorer plus ou moins nettement la catalyse d'oxydation selon les conditions choisies.

Finalement dans le chapitre IV, après avoir sélectionné le meilleur oxyde complexe vis-à-vis des propriétés pré-citées, l'étude des performances catalytiques de ce support imprégné de Pd a été réalisée et confrontée à deux catalyseurs de référence de la catalyse d'oxydation Diesel ($Pd/La-\gamma Al_2O_3$) et de la catalyse trois voies ($Pd/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_{2-x}$). La caractérisation de ces catalyseurs se fera également via une étude de la réductibilité, ainsi qu'une étude de chimisorption du CO pour étudier la dispersion du Pd, suivie d'une étude microscopique (Microscopie Electronique à Transmission Environnementale). Enfin, l'oxydation du propane en conditions pauvre ainsi que l'oxydation combinée du CO et du propane en conditions de catalyse trois voies viendront clore ces travaux et permettront de nous positionner quant à une éventuelle utilisation de notre support pour une application industrielle.

Références :

- [1] B. Tolla, "Phénomènes d'échange d'oxygène au sein de nouveaux stannates de cérium de structure pyrochlore : défauts et mécanismes," sous la direction de M. Pouchard, Bordeaux 1, 1999.
- [2] L. Eyring, "The binary rare earth oxides," *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, vol. 3, pp. 337–399, 1979.
- [3] J. Abel, "Corrélations compositions chimiques-structures d'oxydes mixtes (Ce/Zr) à base de Pr^{4+}/Pr^{3+} et propriétés de réductibilité", sous la direction d'A. Demourgues, Bordeaux 1, 2011.

Chapitre I : Etude bibliographique

I. La pollution automobile

I.1. Principaux polluants, leurs origines, leurs effets et les normes

Parmi les principaux polluants rejetés dans l'atmosphère par les véhicules à combustion interne, on trouve les composés organiques volatils (COV). Leur définition varie d'un pays à l'autre. En Europe, ils sont définis comme « composés organiques ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ». Les hydrocarbures imbrulés sont des COV, ils peuvent avoir des effets néfastes sur la santé humaine et sur la nature et sont aussi des précurseurs de l'ozone.

Le monoxyde de carbone (CO) est, comme les COV, issu de la combustion incomplète des carburants. Il est principalement émis lorsque les véhicules sont au ralenti. Il peut avoir de graves conséquences sur la santé à forte concentration (>10 ppm) : il se fixe sur l'hémoglobine, une fois dans le sang après adsorption par les poumons, et prend la place de l'oxygène empêchant ainsi l'alimentation du corps en oxygène.

Les oxydes d'azote, couramment appelés NO_x (NO et NO₂), sont des sous-produits de toutes les combustions à hautes températures. Ils proviennent de la réaction d'oxydation entre le diazote et l'oxygène de l'air à partir de 1400°C (réaction de Zeldovich) [1]. Les NO_x, et notamment le NO₂, sont néfastes pour la santé et contribuent à une diminution des fonctions pulmonaires. La toxicité du NO est quant à elle faible. En 2014, le transport routier a contribué à 54% des émissions des NO_x en France [2] et 66% à Paris [3]. Ce secteur est le premier contributeur d'émissions de NO_x en France.

Faisant régulièrement parler d'elles dans les médias, les particules fines représentent elles-aussi un danger pour notre santé, notamment au niveau cardiovasculaire et respiratoire ([4], [5]). Lors d'une combustion incomplète du carburant, une fraction des hydrocarbures imbrulés peuvent polymériser, donnant naissance à des hydrocarbures polycycliques aromatiques, précurseurs des particules fines. Les motorisations Diesel sont, dans le transport routier, les principaux émetteurs de particules fines. Sur Paris, le trafic routier est responsable à 58% de la pollution aux particules fines. Au niveau national, il contribue à respectivement 16% et 13% des émissions de PM_{2.5} et PM₁₀ (particules fines dont le diamètre est inférieur à 2,5 µm et 10 µm) en 2013 [2]. En France, le transport routier est ainsi le troisième contributeur d'émissions de PM_{2.5} et PM₁₀ après le résidentiel/tertiaire et l'industrie manufacturière.

A ces polluants primaires viennent s'ajouter des polluants secondaires tels que l'ozone (O₃) résultant de réactions photochimiques avec des polluants primaires dans notre atmosphère, notamment COV et NO_x.

En parallèle de ces émissions de polluants, les moteurs thermiques contribuent aux rejets de CO₂ et de gaz à effet de serre. L'évènement de la signature des accords de Kyoto (en 1997) marque le début de l'engagement mondial de nombreux pays à réduire les émissions de gaz à effet de serre. Depuis, les législations internationales évoluent régulièrement. Par exemple, la communauté Européenne a fixé un objectif sur les émissions de CO₂ des véhicules légers à 95 g CO₂/km à l'horizon 2020 (moyenne sur une flotte de véhicules d'un constructeur).

I.2. Normes en vigueur et à venir

Appliquées depuis les années 70, les normes européennes imposent aux constructeurs automobiles des niveaux limites pour les différents polluants. La réglementation Euro a vu le jour dans les années 90 avec Euro 1. Entre Euro 1 et Euro 6c, aujourd'hui appliquée, les niveaux de polluants émis autorisés ont drastiquement chuté et la durabilité requise des systèmes de dépollution a été allongée, de 80 000 km au début des années 90 à 160 000 km d'utilisation aujourd'hui [6].

Tableau I-1 Evolution des niveaux limites de polluants émis par les véhicules essence d'après les normes Euro. [6]

Emissions	Unités	Catégorie M et N1 classe 1			
		Euro 5a	Euro 5b/b+	Euro 6b	Euro 6c/6d
HC		100	100	100	100
HC sans méthane		68	68	68	68
NO _x	mg/km	60	60	60	60
CO		1000	1000	1000	1000
Masse de particules		5,0	4,5	4,5	4,5
Nombre de particules	Nb/km	-	-	6,0.10 ¹¹	6,0.10 ¹¹

Comme on peut le voir dans le tableau I-1 qui concerne les véhicules essence de catégorie M (transport de personnes) et N1 de classe 1 (transport de biens dont la masse est inférieure à 3,5 t), c'est-à-dire les véhicules légers, depuis la norme Euro 5a (2009/10), le niveau limite de

polluants autorisé n'a presque pas été revu à la baisse. Le taux d'hydrocarbures et d'hydrocarbures non méthaniques sont toujours limités respectivement à 100 et 68 mg/km. Il en est de même pour les NO_x, limités à 60 mg/km et le CO, limité à 1000 mg/km. Par contre, le niveau autorisé des émissions massiques de particules est passé de 5 mg/km à 4,5 mg/km avec l'instauration de la norme Euro 5b. A partir de la réglementation Euro 6b, les émissions du nombre de particules par km sont également prises en compte. Exprimée en masse, la limite des émissions en particule est surtout représentative des plus grosses particules, mais pas des plus fines. Le nombre de particules par kilomètre permet de considérer une grosse et une petite particule avec le même poids statistique. Cela est d'autant plus important d'arriver à légiférer sur les particules les plus fines qu'elles ont, potentiellement, la capacité de s'introduire plus profondément dans l'appareil respiratoire.

Il est également important de noter que pour les véhicules essence à injection directe, la limite des émissions en nombre de particules (PN) est passée en 2017 de 6.10^{12} part/km à 6.10^{11} part/km. Cette nouvelle norme va obliger les constructeurs à installer des filtres à particules sur ce type de véhicules. Ainsi, les véhicules à Injection Directe Essence du groupe PSA seront équipés d'un filtre à particules à partir de septembre 2017.

Tableau I-2 Evolution des niveaux limites de polluants émis par les véhicules Diesel d'après les normes Euro [6].

Emissions	Unités	Catégorie M et N1 classe 1		
		Euro 5a	Euro 5b/b+	Euro 6b/6c/6d-TEMP/6d
NO _x		180	180	80
HC + NO _x		230	230	170
CO	mg/km	500	500	500
Masse de particules		5,0	4,5	4,5
Nombre de particules	Nb/km	-	$6,0.10^{11}$	$6,0.10^{11}$

Le tableau I-2 présente, quant à lui, l'évolution des niveaux d'émissions à l'échappement pour les motorisations Diesel. Entre Euro 5a et Euro 5b, la limitation concernant les particules change : la masse de particules autorisée devient 4,5 mg/km et la concentration en nombre de 6.10^{11} particules par kilomètre. Avant Euro 6, la limitation en NO_x est beaucoup plus importante que celle des véhicules essence, 60 mg/km contre 180 mg/km pour le Diesel. Mais depuis Euro 6b, le rejet de NO_x des véhicules Diesel est limité à 80 mg/km, ce qui impose un système de

post-traitement des NOx sur l'ensemble des véhicules Diesel pour respecter cette norme. La limite des émissions de CO est deux fois plus faible que celle des moteurs à essence (500 mg/km).

Parallèlement à la restriction de la quantité des polluants tolérée, les procédures de tests pour mesurer les émissions ont également beaucoup évolué, surtout depuis 2017. Le cycle d'homologation NEDC (New European Driving Cycle) jusqu'alors en place, est constitué d'un cycle urbain de 195 secondes (ECE) répété quatre fois auquel s'est ajouté en 1990 un cycle extra-urbain de 400 secondes (EUDC), présenté sur la figure I-1.

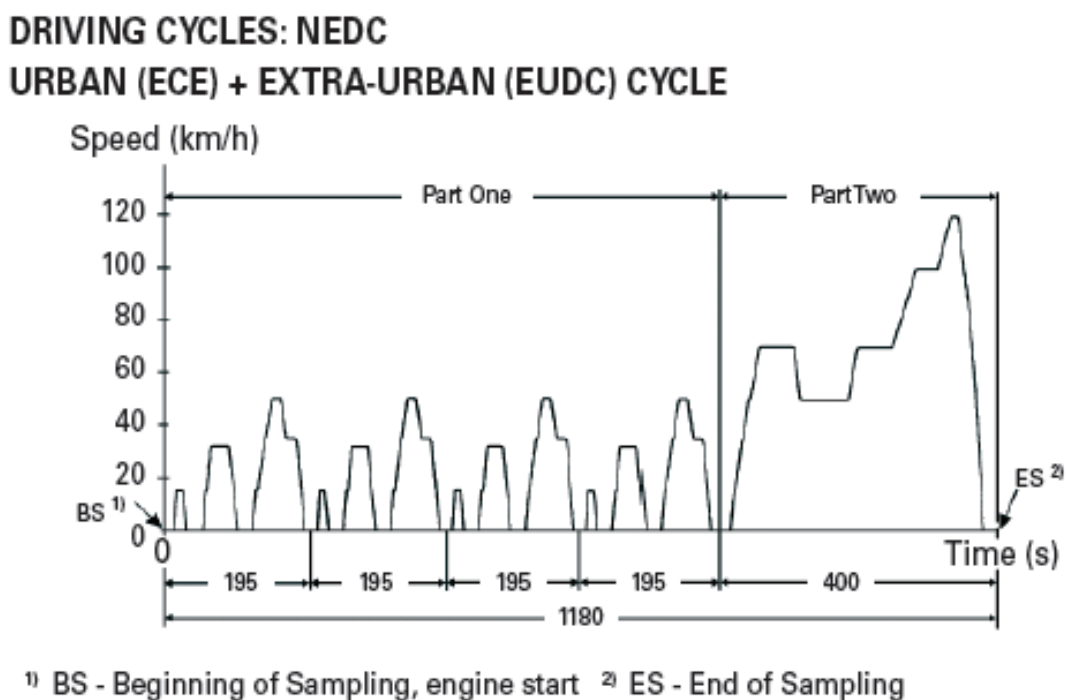


Figure I-1 Présentation du nouveau cycle de conduite européen (NEDC) [6].

La durée totale du cycle NEDC est de 1180 secondes à une vitesse moyenne de 33,6 km/h ; la distance parcourue est donc de 11 km. Ce cycle NEDC est connu pour manquer de réalisme : il ne comporte que de faibles accélérations rendant difficilement compte d'une conduite sur route. La vitesse maximale de 120 km/h n'est tenue que 10 secondes sur l'ensemble du test et la température de test est plus chaude que la température moyenne annuelle en France métropole. De plus, le système de dépollution était uniquement testé, jusqu'à présent, en laboratoire, sur un véhicule fonctionnant sur un banc à rouleaux.

Ce cycle a été remplacé en 2017 par le cycle WLTC (Worldwide harmonized Light vehicles Test Cycles), beaucoup plus conforme à une conduite sur route. Il comprend lui-même quatre cycles

différents plus réalistes, qualifiés de « low » jusqu'à « extra high » pour un cycle qui dure au total 1800 secondes, ce qui représente une distance totale parcourue de plus de 23 km à une vitesse moyenne d'environ 45 km/h (figure I-2). Le cycle « low » s'apparente à un cycle urbain, avec une vitesse maximale d'environ 50 km/h. Le cycle « extra high » s'apparente, quant à lui, à un cycle extra-urbain de conduite sur autoroute qui dure environ 300 secondes à une vitesse comprise entre 100 km/h et 130 km/h (voir figure I-2).

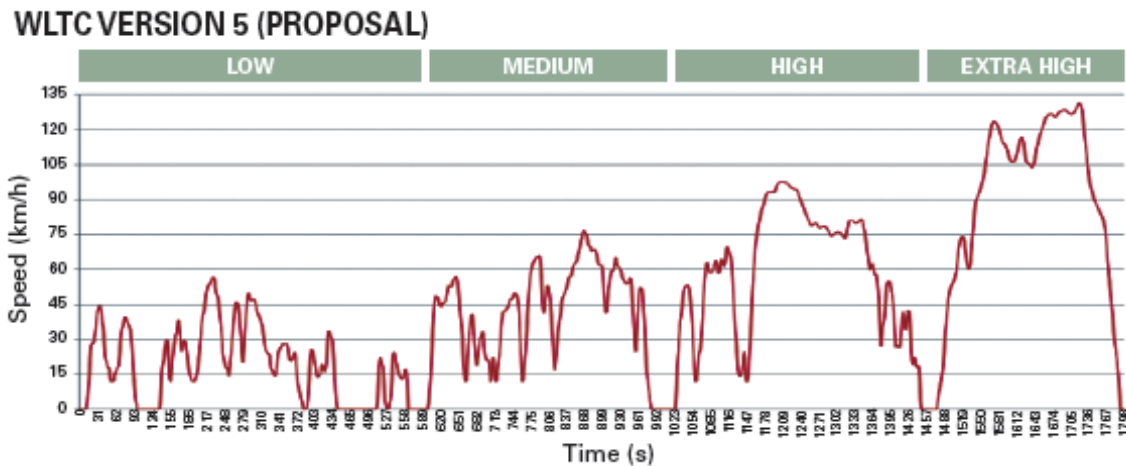


Figure I-2 Présentation du nouveau cycle d'homologation WLTC des véhicules neufs [6].

En plus des mesures des émissions sur un banc à rouleaux au cours de cycles WLTC, les émissions des véhicules légers sont également contrôlées depuis septembre 2017 en condition de conduite réelle, appelé RDE (Real Driving Emissions). Les mesures sont réalisées à l'aide d'un analyseur PEMS (Portable Emissions Measurement System) (figure I-3). Il s'agit d'un système de mesure des émissions embarqué sur un véhicule. Il est composé d'un boîtier regroupant des analyses de NO_x , CO_2 , CO et du nombre de particules, directement relié à l'échappement du véhicule. Une sonde atmosphérique permet d'enregistrer la température et l'hygrométrie de l'air. Une sonde de vitesse et une antenne GPS enregistrent la vitesse et la position du véhicule. Les émissions de polluants enregistrées au cours du test RDE, conduites dans des conditions beaucoup plus proches de l'utilisation réelle de conduite, bénéficieront d'un facteur de tolérance appelé facteur de conformité (CF) par rapport à la limite sur cycle WLTC. L'application de cette directive européenne a lieu en deux étapes, septembre 2017 pour Euro 6c et janvier 2020 pour Euro 6d. Seules les émissions de NO_x disposent d'un facteur de conformité. Il est de 2,1 dès 2017 (Euro 6c, soit 168 mg/km pour un véhicule Diesel) et passera à 1 (plus une marge d'incertitude liée aux moyens de mesure en 2020 équivalente à un facteur de 0,5) (Euro 6d, soit 120 mg/km). Le trajet test pour le RDE sera composé d'une partie urbaine

(34%), d'une partie rurale (33%) et d'une partie sur autoroute (33%) pour une durée totale comprise entre 90 et 120 minutes.

La problématique du démarrage à froid est aussi à l'ordre du jour avec Euro 6. Il est notamment prévu pour le système de réduction des NO_x que celui-ci devienne actif lors d'un démarrage à froid (-7 °C) après 400 secondes de fonctionnement. De même le test RDE pourra être mené entre 3 °C et 30 °C jusqu'en 2019. Puis la gamme de température sera étendue de -7 °C à 35 °C. Ce renforcement des normes nécessitera l'utilisation de catalyseurs actifs à plus basses températures.

De plus, dans le cadre de la procédure WLTP, de nouveaux polluants pourraient être réglementés dans l'avenir : l'éthanol (présent dans les carburants), les aldéhydes, le NO₂ (seul et plus en tant que NO_x), N₂O (puissant gaz à effet de serre), ...



Figure I-3 Présentation du système embarqué 'PEMS' pour les tests en conditions de roulage (RDE). © JF Prevéraud / Gérard Quévrin.

Enfin, depuis ces quinze dernières années, la qualité de l'air s'est améliorée [7]. En effet, entre les années 2000 et 2015, les concentrations de nombreux polluants dans l'air ont diminué. Celles de SO₂ (l'industrie étant le principal contributeur) notamment ont été réduites de 74% sur cette période. Cette réduction est liée entre autre à la limitation de la teneur en soufre dans les combustibles et les carburants [8]. De même, les émissions de NO_x et PM₁₀ ont été réduites respectivement de 47% et 39%. Ceci est essentiellement dû au renouvellement du parc

automobile et au progrès sur des nouvelles technologies de moteur associées à des systèmes de post-traitements catalytiques et de filtration de plus en plus performants.

II. Evolutions technologiques des systèmes de post-traitement

II.1. Véhicules Diesel (Présentation, évolution, avantages, défauts, fonctionnement,...)

Le carburant Diesel est un mélange d'hydrocarbures lourds répartis autour du cétane ($C_{16}H_{34}$) traité par hydrodésulfuration, ce qui permet de réduire sa teneur en soufre. Des additifs permettent également d'améliorer les performances du Diesel [9]. Le moteur Diesel fonctionne par auto inflammation du carburant dans un mélange riche en oxygène (environ 13%, conditions « lean-burn »). Un exemple d'une ligne de post-traitement d'échappement Diesel est présenté sur la figure I-4.

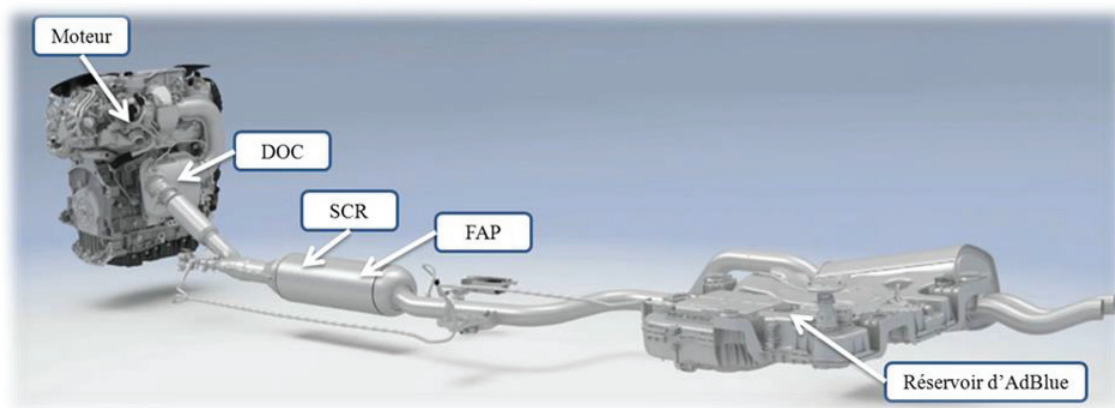


Figure I-4 Exemple de ligne d'échappement d'un véhicule Diesel du Groupe PSA. Source interne Groupe PSA.

Les émissions d'un moteur Diesel contiennent des composés gazeux et solides [10] et le rapport air/combustible élevé, c'est-à-dire l'excès d'oxygène présent, rend la réduction des NO_x en N_2 difficile. Du fait de cet excès d'oxygène, l'échappement Diesel est également moins chaud qu'un échappement provenant d'un moteur à essence. Les moteurs Diesel rejettent moins de CO_2 que les moteurs à essence. La température d'un échappement Diesel est comprise environ entre 100 °C et 550 °C.

Les principaux composants issus d'un moteur Diesel sont l'azote, l'oxygène, le CO_2 , l'eau, le CO, les NO_x , les hydrocarbures imbrûlés, et les particules fines. Les composants mineurs incluent notamment des composés métalliques [2](composés de cadmium, chrome, ...). Plus de

90% des particules Diesel ont un diamètre inférieur à 1 μm . Elles sont composées de carbone et d'organiques. A cause de leur grande surface, les particules Diesel peuvent adsorber une grande quantité de composés organiques, tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), présents dans la chambre de combustion [11].

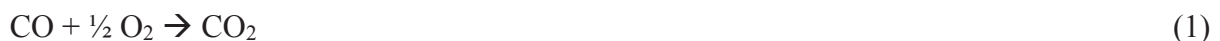
II.1.1. Le catalyseur d'oxydation Diesel (DOC) [12]

En sortie du moteur, les gaz d'échappements traversent tout d'abord un catalyseur d'oxydation (DOC pour Diesel Oxidation Catalyst). Comme l'indique son nom, c'est en son sein que vont s'effectuer les réactions d'oxydation des polluants. Il s'agit d'un monolithe en cordiérite (figure I-5), un silicate, en forme de nid d'abeille à l'intérieur duquel se trouve déposé sur ses canaux un « washcoat » catalytique, d'une épaisseur de quelques microns, contenant des métaux précieux supportés sur des oxydes de grande surface spécifique. Il permet de catalyser les réactions d'oxydation.



Figure I-5 Monolithe de cordiérite en structure de nid d'abeille.

Les principales réactions d'oxydation ayant lieu sont les suivantes :



Le DOC se trouve le plus proche possible de la sortie du moteur afin de profiter au maximum de la forte thermicité sortant de ce dernier, ce qui permet un meilleur fonctionnement du catalyseur. Cependant, des températures élevées peuvent entraîner un vieillissement thermique prématuré du DOC. On distingue ainsi le positionnement en « closed coupled catalyst »,

catalyseur positionné quasiment à la verticale et très proche du turbo après le collecteur d'échappement, du positionnement « under-floor » où le catalyseur est positionné à l'horizontal sous le plancher du véhicule.

De nombreux catalyseurs ont été testés depuis les années 70. Des catalyseurs à base de métaux de transition comme le nickel ou le cuivre ont été testés, mais vite écartés en raison de leur stabilité thermique trop faible [13]. Même si l'utilisation de catalyseurs à base de métaux précieux tels le platine (Pt), le palladium (Pd) et le rhodium (Rh) implique un coût beaucoup plus important du DOC, ces derniers sont actuellement les seuls à pouvoir assurer une catalyse d'oxydation performante. Ils possèdent notamment une bien meilleure activité catalytique à basse température.

Actuellement, les washcoats sont constitués d'une alumine (phase gamma principalement) [14] sur laquelle sont supportés des métaux du groupe du platine (PGM) tels que le Pt et Pd [15], seuls ou mélangés. L'activité du Pd vis-à-vis de l'oxydation du CO, des alcènes et du méthane est supérieure à celle du Pt. Par contre, l'activité du Pt est meilleure que celle du Pd concernant l'oxydation des alcanes [16] [17]. En effet, l'adsorption des hydrocarbures saturés nécessitant une étape de déshydrogénation, le platine s'avère être le plus efficace pour réaliser cette étape [18]. Le Pt est donc très efficace pour initier la catalyse d'oxydation. Cependant, à haute température, il va subir un frittage (600-900 °C) plus rapide en milieu oxydant que le Pd [19]. Néanmoins, le platine résiste beaucoup mieux à l'empoisonnement au plomb, phosphore ou au soufre que le palladium [19].

Dans l'élaboration du washcoat, d'autres agents ont un rôle à jouer aux côtés de l'alumine et des métaux précieux. Parmi eux, on retrouve la cérine, promotrice de la catalyse grâce à ses propriétés d'oxydoréduction [20] [21]. L'incorporation de zirconium à la cérine permet d'accroître sa stabilité thermique [22] et d'améliorer ses performances catalytiques [23] comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre.

Les voies d'amélioration concernant les DOCs se focalisent surtout sur le démarrage à froid c'est-à-dire l'activité à basse température et la stabilité thermique, afin de répondre au mieux aux futures normes européennes. Comme il est visible sur la figure I-6, la conversion du propène sur un DOC commercial issu d'un véhicule ayant parcouru 216 000 km (Vehicle Aged) montre une valeur de T10, c'est-à-dire de la température à 10% de conversion du propène, vers 130 °C. Or, des performances catalytiques à des températures inférieures à 120 °C seront nécessaires pour satisfaire les prochaines normes européennes. Même si la qualité des

carburants ne cesse de s'améliorer, certains composés présents (phosphore, soufre) participent néanmoins à la désactivation du DOC [24]. Diminuer cet empoisonnement reste un objectif pour l'industrie automobile.

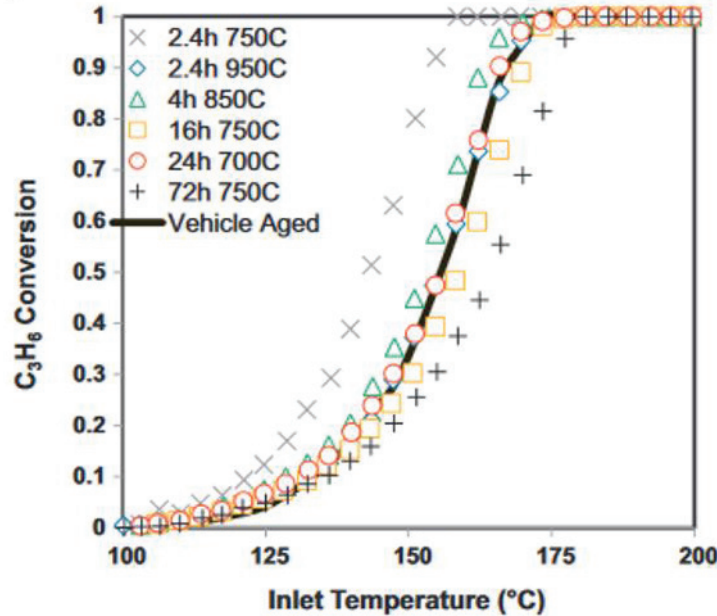


Figure I-6 Conversion du propène en fonction de la température sur des DOC vieillis en laboratoire entre 750 °C et 950 °C et sur un DOC issu d'un véhicule ayant parcouru 216 000 km. Mélange réactionnel = 200 ppm NO, 1050 ppm C₃H₆, 8% O₂ et 10% d'eau dans N₂. VVH = 30000 h⁻¹. [25]

II.1.2. Elimination des NO_x par réduction catalytique sélective (SCR)

Depuis la norme Euro 6, une autre étape essentielle de la dépollution Diesel est la réduction des oxydes d'azote dans l'échappement. De façon systématique, une vanne de recirculation des gaz (EGR pour Exhaust Gas Recirculation) est utilisée. Ce dispositif permet de faire recirculer les gaz d'échappements vers l'admission via un échangeur thermique afin de réduire la température des gaz et donc de diminuer la formation de NO_x dans la chambre de combustion.

Parmi les systèmes de post-traitement implantés dans la ligne d'échappement pour réduire les NO_x, il est possible de trouver le procédé NH₃-SCR pour « Selective Catalytic Reduction ». Ce dispositif est notamment constitué par un catalyseur, une zéolithe échangée par du cuivre ou du fer [26], associés à un réservoir de solution aqueuse d'urée (urée à 32,5% dans l'eau) via un injecteur de solution aqueuse d'urée positionné en amont du catalyseur SCR. Cette technologie, déjà très répandue sur les poids lourds surtout aux Etats-Unis où les restrictions sur les émissions de NO_x sont plus sévères qu'en Europe, est installée sur tous les véhicules Diesel de PSA. Il se place préférentiellement en aval du DOC. En effet l'oxydation d'une partie du NO

en NO_2 conduit à augmenter le rapport NO_2/NO_x , limité par la thermodynamique, équimolaire en aval du catalyseur SCR. La voie de réduction des NO_x privilégiée est alors la réaction de « Fast SCR » (4).



L'ammoniac, produit de décomposition de la solution aqueuse d'urée, ajouté dans l'échappement permet donc de réduire les NO_x en N_2 en milieu oxydant. L'ammoniac est obtenu par la thermolyse de l'urée puis l'hydrolyse de l'acide isocyanique. Les principaux avantages de la SCR sont l'absence de métaux précieux, ce qui est un atout pour limiter le prix d'un dispositif de dépollution. Il présente les meilleures performances dans le traitement des NO_x et présente une très bonne durabilité. Dans le cas précis de la nouvelle Peugeot 308, la dernière génération de ligne de dépollution Euro 6d propose l'association d'un piège à NO_x et d'une double catalyse SCR, dont un catalyseur SCR sur un filtre à particules, comme le montre la figure suivante. Ce modèle est livré depuis décembre 2017.

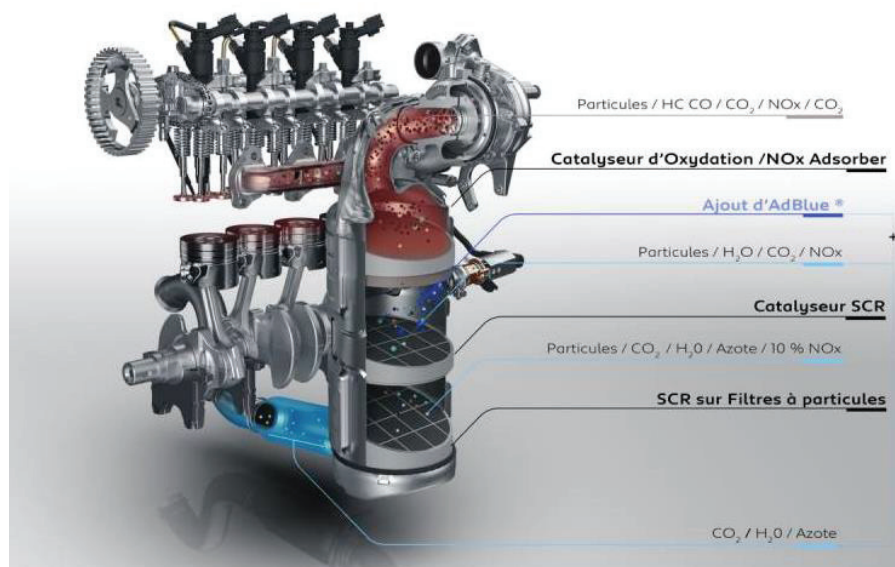


Figure I-7 Ligne de dépollution de type Euro 6d sur le modèle Peugeot 308 2017 © Peugeot.

Cependant, le réservoir de la solution aqueuse d'AdBlue nécessaire au fonctionnement de la SCR prend du volume et induit son achat régulier. Un contrôle de l'injection est également nécessaire afin de contrôler le rapport NH_3/NO_x , qui doit être idéalement de 1 (cf. équation (4)) ainsi que le ratio NO_2/NO_x [27]. La décomposition thermique de l'urée ne débutant qu'à partir de 130°C , l'urée n'est injectée qu'à partir de 180°C . Des rejets de NH_3 non consommé risquent également de se produire du fait de la complexité de contrôler le rapport NH_3/NO_x . Des

technologies de traitement du NH_3 « slip » sont alors prévues en aval du catalyseur SCR pour éviter tout relargage d'ammoniac à l'échappement.

Parmi les nombreux travaux réalisés sur l'étude de la SCR, Hamada et coll. [28] ont notamment étudié l'impact du métal échangé dans une zéolithe ZSM-5 sur la réduction des NO_x . La réduction des NO_x par NH_3 sur des zéolithes échangées soit par du cuivre (Cu/ZSM-5), du fer (Fe/ZSM-5) ou les deux à la fois (Fe-Cu/ZSM-5), a été comparée. D'après la figure I-8, le matériau Cu/ZSM-5 possède les meilleures performances en-dessous de 350 °C. Au-dessus de 350 °C, le cuivre oxyde NH_3 avec l'oxygène. D'autre part, l'adsorption d'ammoniac trop forte sur les sites actifs du fer inhibe l'activité de Fe/ZSM-5 à basse température. Quant au catalyseur Fe-Cu/ZSM-5, ses performances catalytiques sont meilleures que celles de Fe/ZSM-5 à basses températures tout en maintenant une bonne conversion à haute température (> 350 °C), similaire à celle de Fe/ZSM-5.

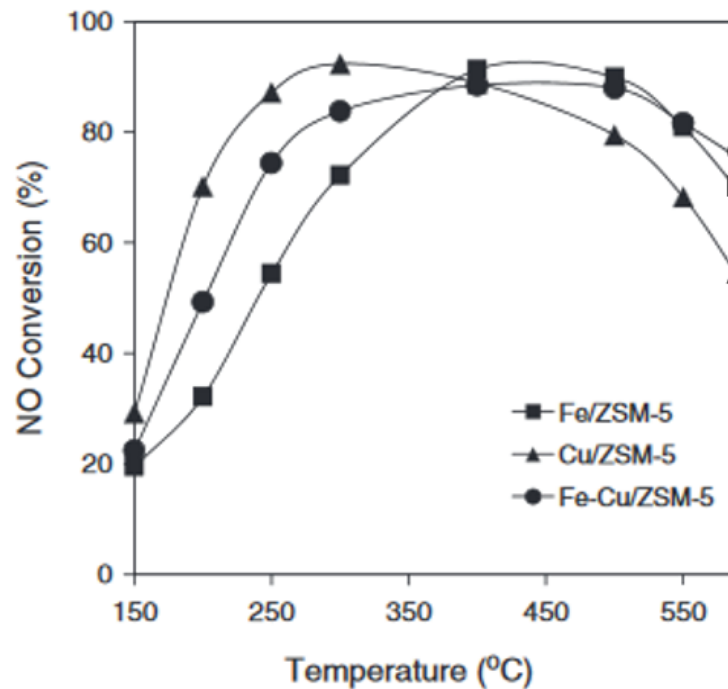


Figure I-8 Variation de la conversion de NO en fonction de la température pour différents catalyseurs SCR. Mélange réactionnel : 500 ppm NO, 500 ppm NH_3 , 10 vol% O_2 , 6 vol% H_2O and 1 ppm SO_2 . Masse de catalyseur = 40 mg. Débit total = 90 cm^3/min [29].

II.1.3. Elimination des NO_x par un piège à NO_x ('Lean NO_x Trap = LNT')

L'alternative à la SCR est le catalyseur « lean NO_x Trap » (LNT) (figure I-9). Il s'agit d'un oxyde de baryum combiné à un catalyseur d'oxydation tel que le Pt et un catalyseur de réduction des NO_x comme le Rh. En présence d'excès d'oxygène caractéristique de l'échappement Diesel,

le NO est oxydé en NO₂ sur le Pt. Le NO₂ produit est stocké sous forme de nitrate de Ba. Lorsque la capacité de stockage est atteinte, une phase riche, déclenchée par une post-injection de carburant, est engagée au cours de laquelle les nitrates se décomposent en NO_x qui sont ensuite réduits sur le catalyseur de réduction (Rh) avec les gaz réducteurs présents dans l'échappement (HC, CO, H₂). Le catalyseur LNT fonctionne dès 120 °C et stocke donc les NO_x émis à des températures inférieures à celles du système SCR. Cependant, sa régénération périodique induit une consommation supplémentaire de carburant. Le catalyseur LNT utilise des métaux nobles coûteux. De plus, il est globalement moins efficace que le catalyseur NH₃-SCR.

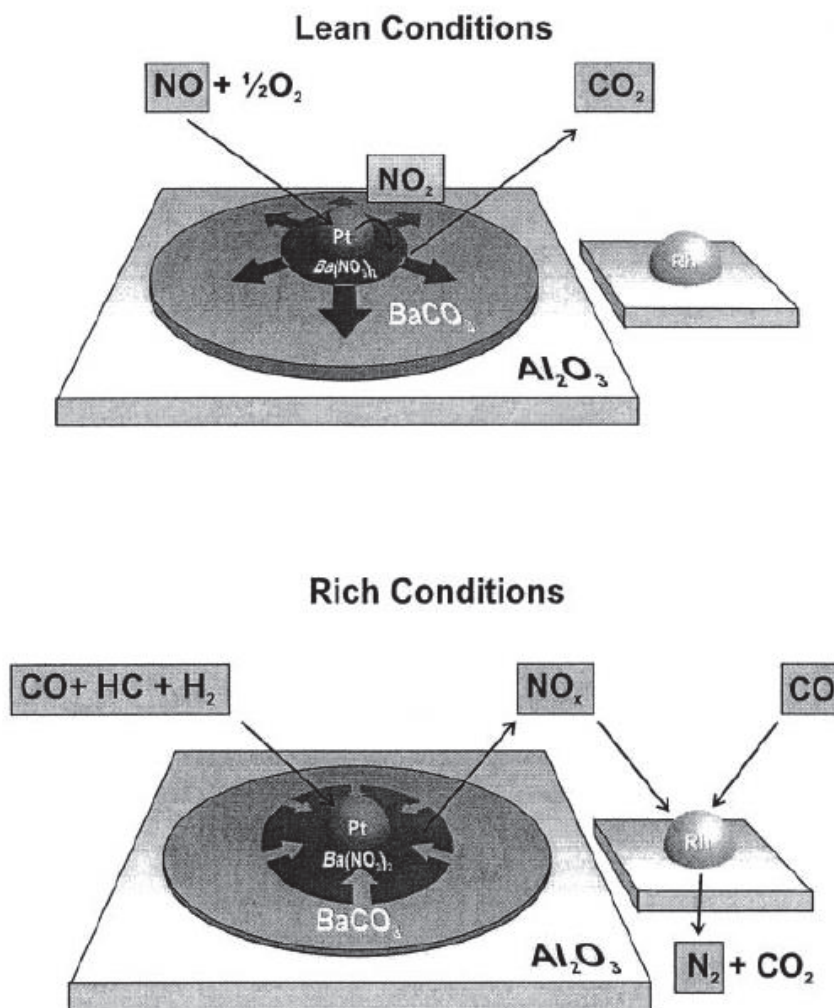


Figure I- 9 Fonctionnement d'un catalyseur LNT lors des phases 'lean' oxydante et 'rich' réductrice [30].

II.1.4. Le filtre à particules (FAP)

II.1.4.1. Fonctionnement du FAP

Le filtre à particules (FAP) permet de filtrer les particules fines également appelées suies. Son installation est devenue obligatoire sur les véhicules Diesel neufs en France depuis 2011.

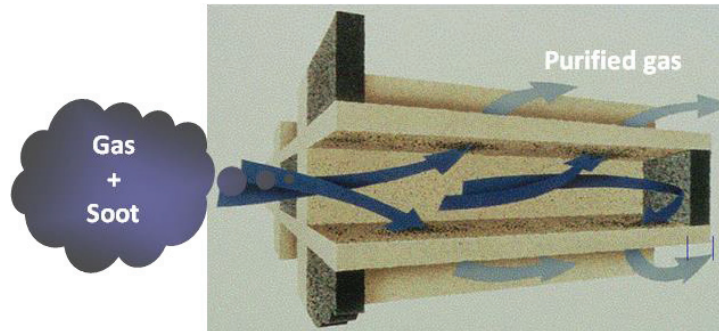


Figure I-10 Fonctionnement d'un filtre à particule.

Pour les véhicules Diesel légers, le FAP se trouve généralement sous forme d'un monolithe en céramique pouvant être constitué de carbure de silicium, ou de titanate d'aluminium par exemple. Comme le montre la figure I-10, le FAP est formé de canaux horizontaux poreux bouchés alternativement en entrée et en sortie [31].

Les gaz d'échappement s'infiltrent dans les canaux d'entrée, non bouchés en entrée, et traversent les murs poreux des canaux pour sortir par les canaux sortants ouverts en sortie. Les particules de suie se retrouvent piégées dans les canaux entrants, s'accumulent et finissent par former un lit épais appelé « cake » de suie. Ces « cakes » améliorent l'efficacité de filtration et le nombre de particules rejetées est fortement abaissé jusqu'à un facteur 10 000 [32].

II.1.4.2. Régénération du FAP

Cependant, l'accumulation progressive de suie dans les canaux peut entraîner une perte de charge, c'est-à-dire une surpression au niveau de la ligne d'échappement. Cela peut perturber le fonctionnement du moteur et l'endommager. Il est donc impératif de nettoyer régulièrement le FAP, généralement tous les 500 à 1000 km. La régénération du FAP s'opère donc en brûlant les particules en les amenant à une température supérieure à 550 °C [33]. Pour ce faire, une post-injection de carburant est déclenchée, les hydrocarbures vont partiellement s'oxyder et chauffer les gaz d'échappement. Les hydrocarbures excédentaires, une fois au contact du DOC, seront à leur tour oxydés. Cette oxydation exothermique doit permettre de dégager

suffisamment de chaleur pour atteindre une température d'au moins 550 °C dans le FAP. Les suies seront ainsi totalement oxydées.

Cette surconsommation de carburant implique donc un surcoût pour le conducteur du véhicule. Des stratégies complémentaires sont donc développées pour pouvoir oxyder les suies à des plus faibles températures afin de réduire les post-injections.

Parmi celles-ci, une stratégie ayant été choisie par le Groupe PSA, mais abandonnée sur les nouveaux moteurs Diesel, a consisté à ajouter un catalyseur (additif à base d'oxydes de fer) au carburant Diesel [34]. Lors de la combustion du mélange carburant-additif, le catalyseur, sous forme de nanoparticule, vient se mélanger intimement aux particules de suies, ce qui permet, une fois dans le filtre et en phase de régénération, de catalyser sa combustion en abaissant sa température d'oxydation de 100 °C. Dans ce cas, une post-injection est toujours nécessaire, mais sur une période plus courte, en effet le temps de régénération est alors raccourci (de l'ordre de quelques minutes).

Une alternative consiste à utiliser un oxydant plus puissant que l'oxygène, en l'occurrence le NO₂. Un catalyseur d'oxydation du NO (Pt dispersé sur cérine) [35] va ainsi être déposé sur le FAP. Le NO₂ va par conséquent pouvoir dégrader les suies selon les réactions suivantes :



Cette méthode, appelée "Continuously Regenerating Trap" (CRT), a été développée par Johnson Matthey [36]. Hélas, cette technologie ne peut être retenue en raison de fuites potentielles de NO₂.

Une autre alternative évitant ce genre de désagréments utilise l'oxygène pour oxyder les suies. Pour cela, un catalyseur d'oxydation des suies est nécessaire. Il est déposé sur un 'washcoat' présent à la surface des canaux entrants du FAP. Les particules se retrouvent piégées dans les canaux dont une partie d'entre elles sont en contact avec le catalyseur. L'oxygène venant du catalyseur est transféré vers la particule de suie en contact avec ce dernier. La suie est ainsi oxydée, cette réaction exothermique devant entraîner la combustion d'autres particules de suie n'étant pas en contact avec le catalyseur permettant ainsi la régénération du filtre. Ici, le catalyseur et le polluant sont tous les deux des solides : l'activation de la régénération du filtre ne peut se faire que si les deux solides sont suffisamment en contact. Les catalyseurs

généralement étudiés sont des pérovskites dopées à base de lanthane ou des cérines pure ou dopées imprégnées de métaux précieux [37]. Même si les fuites de NO₂ ou la production de NO sont évitées par cette méthode, le contact moins intime entre les suies et le catalyseur implique une température d'oxydation des suies plus élevées, une post-injection permet d'initier la réaction plus longue, donc une consommation en carburant plus élevée malgré une efficacité de régénération moindre.

II.2. Véhicules essence

II.2.1. Introduction

L'essence est un mélange d'hydrocarbures plus légers que ceux utilisés pour le diesel et est composé majoritairement d'heptane C₇H₁₆. Un moteur à essence fonctionne avec une quantité beaucoup plus faible d'oxygène que le moteur Diesel : le rapport air/combustible est de 14,7 ce qui correspond à un fonctionnement à la stœchiométrie ($\lambda=1 \rightarrow \text{air/combustible} = 14,7$).

Un gaz d'échappement standard de véhicule essence est constitué d'environ : 0,5% de CO, 1000-2000 ppm d'hydrocarbures, 900 ppm de NO_x, 0,17% de H₂, 10% d'eau, 10% de CO₂, 0,5% d'oxygène et du N₂ [29].

Le fonctionnement à la stœchiométrie permet à la fois d'oxyder les hydrocarbures et le CO ainsi que de réduire les NO_x sur un même catalyseur : voilà pourquoi le catalyseur des véhicules essence est appelé « catalyseur trois voies » (TWC = Three Way Catalyst). L'étroitesse de la fenêtre efficace de réduction des NO_x et d'oxydation des HC et du CO (figure I-11) nécessite un catalyseur capable de jouer le rôle de tampon d'oxygène de manière très réactive pour compenser les fluctuations en oxygène autour de la stœchiométrie. De plus, un capteur d'oxygène (sonde Lambda) est monté devant le catalyseur trois voies afin de réguler la quantité d'essence envoyée pour rester autour de la stœchiométrie.

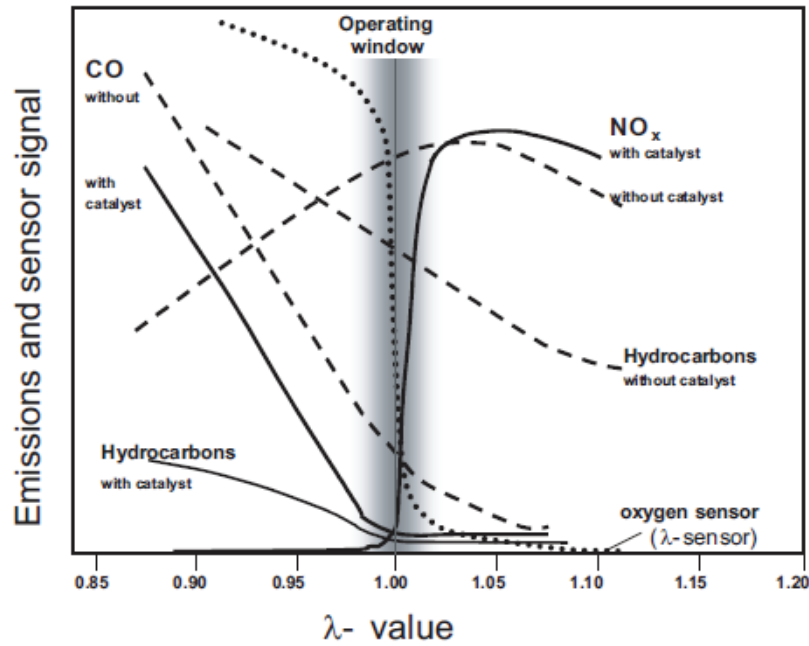
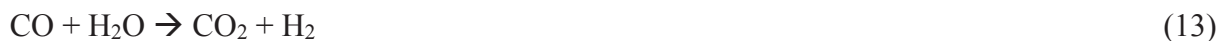
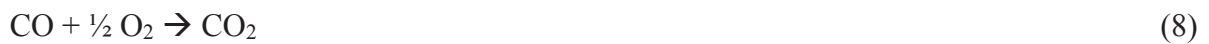


Figure I-11 Fenêtre de travail du catalyseur trois-voies en fonctionnement de facteur de stœchiométrie [38].

Les principales réactions ayant lieu dans le catalyseur trois voies sont des réactions d'oxydation (CO et HC), de réduction du NO et de production de H₂ :



Les réactions (7) à (9) sont les réactions d'oxydation d'hydrocarbures, de CO et de H₂. Les trois réactions suivantes représentent les réactions de réduction du NO par l'action d'hydrocarbures,

du CO et du dihydrogène. Enfin les deux dernières réactions (13) water-gas shift et (14) reformage sont les réactions de production de dihydrogène. A la lecture de ces réactions, on comprend la nécessité d'un bon contrôle de la stoechiométrie. La quantité d'air dans le mélange doit être suffisante pour oxyder le CO, les hydrocarbures et H₂, mais ne doit pas être trop importante car ces espèces ne pourraient pas participer à la réduction du NO.

II.2.2. Le catalyseur trois voies (TWC)

Comme pour le DOC, la SCR ou le LNT, le TWC est constitué d'un monolithe en forme de nid d'abeilles (figure I-5) comprenant de nombreux canaux tous ouverts recouverts d'un « washcoat » catalytique (figure I-12). Principalement en cordiérite, le monolithe peut également être fabriqué en métal pour les véhicules sportifs. Le washcoat est formé par le mélange suivant :

- Un matériau faisant office de support et possédant une très grande surface spécifique, très généralement l'alumine gamma.
- Un/des métaux du groupe du platine (PGM) utilisé(s) comme catalyseur(s) (Pt/Pd/Rh).
- Un oxyde CeO₂-ZrO₂ utilisé comme matériau de stockage de l'oxygène.

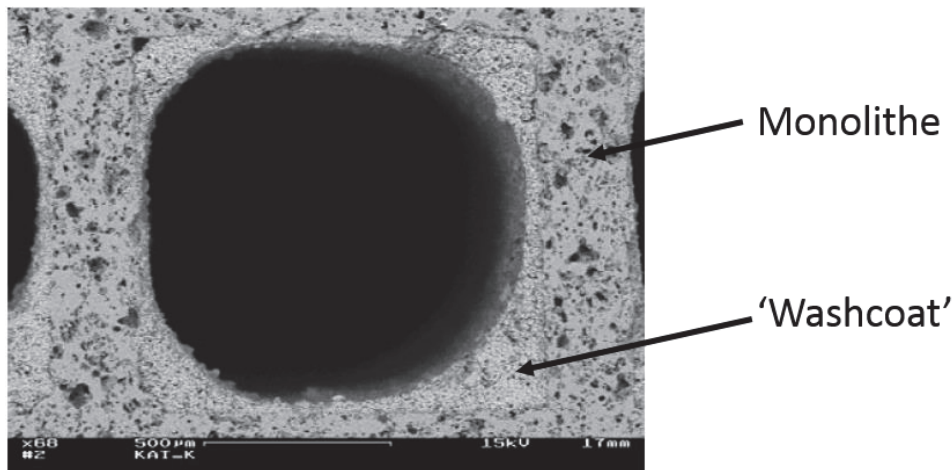


Figure I-12 Photographie d'un canal de monolithe recouvert d'un 'washcoat' catalytique.
[10]

Historiquement, les premiers catalyseurs trois voies ont été développés au Japon et aux Etats-Unis dès 1974. Ils contenaient du Pt ou un bimétallique Pt/Pd et permettaient ainsi l'oxydation des imbrûlés. La nécessité de réduire le NO a vite été ressentie et des catalyseurs Pt/Rh ont ainsi vu le jour dans les années 80 permettant de convertir simultanément les hydrocarbures, le CO et le NO. Les avantages d'une telle configuration sont que le CO et les HC aident à réduire le

NO et que l'association Pt/Rh possède un effet synergétique : le Pt participe au fonctionnement de la réduction de NO en aidant à maintenir le Rh dans un état actif (réduit) et dispersé grâce au spillover de l' H_2 depuis le Pt. Le gros défaut de cette association reste son coût : le Pt et le Rh sont tous les deux chers et leurs prix soumis aux fluctuations incontrôlées du marché.

L'idée d'utiliser le palladium, beaucoup plus abondant donc moins cher, a fait son chemin, d'autant plus qu'il possède une bonne activité catalytique. Ainsi, Ford a développé dès 1989 [29] des catalyseurs trois voies en remplaçant le Pt par le Pd, associant ainsi Pd et Rh. Hélas, le Pd peut former un alliage avec le Rh, ce qui mène à une désactivation de ce dernier. L'utilisation du Pd avec le Rh n'a ainsi pas été concluante.

Il faut attendre 5 ans de plus pour que Ford Motors et Engelhard élaborent un catalyseur trois voies avec uniquement du Pd [29]. Les avantages d'une telle configuration, outre la considération économique due à son abondance précédemment évoquée, sont une meilleure activité catalytique pour l'oxydation des hydrocarbures (excepté les alcanes), une meilleure adsorption de l'oxygène que les catalyseurs au Pt, ainsi qu'une meilleure résistance au frittage que le Pt et le Rh. Cependant, sa grande sensibilité à l'empoisonnement au soufre et au plomb peut amener à une forte désactivation du catalyseur. Toutefois, grâce à l'amélioration de la pureté des carburants, le Pb a quasiment disparu de l'essence et la quantité de soufre a été fortement réduite. La réduction du NO est également un point faible de ce catalyseur à base de Pd dû à un empoisonnement par les hydrocarbures.

Longtemps unique pièce du système de dépollution des véhicules essence, le TWC va désormais être associé à un filtre à particules. En effet, des particules fines sont également émises par les nouveaux véhicules essence à injection directe, dont la taille est plus petite que celles issues des véhicules Diesel [31]. Depuis septembre 2017, les véhicules à Injection Directe Essence PSA sont équipés de cette technologie. Le fonctionnement à la stœchiométrie, donc moins riche en oxygène comparé à un diesel, sera compensé par des bouffées fréquentes d'oxygène au moment des levées de pieds. A ceci s'ajoute une température d'échappements plus élevée (comprises entre 350 °C et 850 °C), ce qui facilitera aussi la régénération.

Dans le but de répondre aux futures exigences de la législation, les prochaines voies d'amélioration des catalyseurs visent à diminuer la température à laquelle le catalyseur TWC devient actif. La baisse de la teneur en métaux précieux est un enjeu économique majeur dans le contexte de raréfaction des ressources minières. Enfin, continuer d'améliorer la stabilité thermique des catalyseurs permettra de prolonger leur durée de vie.

III. Le Cérium, élément privilégié de la catalyse automobile d'oxydation des imbrûlés et du CO

III.1. La cérine, support de la catalyse automobile essence

La cérine, CeO_2 , a été le premier oxyde à être associé à l'alumine et aux métaux précieux dans un catalyseur trois voies. En effet, les TWCs fonctionnent efficacement à la stœchiométrie mais leur efficacité diminue lors des fluctuations entre les régimes riches et pauvres en carburant autour de la stœchiométrie. La cérine, dont la capacité à stocker l'oxygène (OSC pour Oxygen Storage Capacity) est reconnue depuis des décennies, était donc l'oxyde à utiliser pour permettre aux TWCs de fonctionner correctement lors des fluctuations de niveau d'oxygène dans les échappements. Cette propriété est due à la coexistence et aux changements de degrés d'oxydation entre Ce^{4+} et Ce^{3+} au sein de sa structure fluorine (figure I-13), où les atomes de cérium occupent les sites d'un réseau cubique faces centrées et les atomes d'oxygène les sites tétraédriques de ce réseau. Il a même été prouvé [39] [29] que l'OSC de la cérine améliore les performances des TWCs à base de Pd et que l'interface entre le Pd et la cérine a également un effet bénéfique sur la catalyse trois voies, les atomes de métal s'ancrant dans le proche environnement des lacunes d'oxygène (issues de la réduction de Ce^{4+}) formées à la surface de la cérine [29]. De plus, l'association Pd- CeO_2 accroît la vitesse d'adsorption de l'oxygène à l'interface entre le métal et l'oxyde, ce qui augmente la dynamique de la capacité de stockage de l'oxygène [29]. Une étude DFT (Density Functional Theory) a été réalisée pour obtenir les géométries et les énergies d'équilibre pour des solutions solides à base de cérine, notamment $\text{Ce}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_{2-y}$ [72]. Il a été déduit que les lacunes d'oxygène étant induites sur des sites directement coordonnés au Pd^{2+} puisque dans cette hypothèse d'environnement local de l'oxygène, une forte diminution de l'énergie de formation des lacunes d'oxygène est observée, expliquant ainsi l'importante activité des oxydes complexes à base de cérium pour les réactions redox.

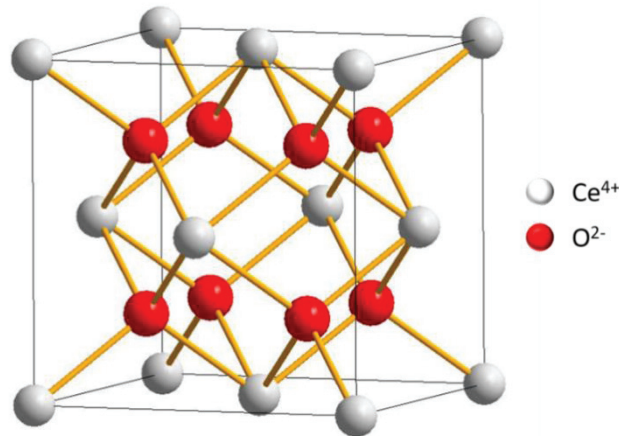


Figure I-13 Structure de la maille fluorine de CeO_2 . $a = 5,41 \text{ \AA}$.

Si la cérine paraît parfaitement adaptée à la catalyse automobile essence, il serait réducteur de la cantonner à ce seul usage. En effet, depuis les années 90, l'attrait de la cérine ne cesse de croître. En 2015, plus de la moitié des publications liées à la cérine touchait la catalyse. Même si l'une de ses plus importantes utilisations en terme de tonnages et d'importance économique est bien liée à la catalyse automobile (catalyse trois voies), cette dernière est également utilisée dans le craquage catalytique de fluides (élimination des SO_x), le traitement de déchets liquides ainsi que la déshydrogénation de l'éthylbenzène en styrène [40].

Cependant, la cérine possède une stabilité thermique insuffisante pour l'application automobile. Exposée à des températures supérieures à $800 \text{ }^\circ\text{C}$, la cérine fritte (agglomération des grains entre eux) et va perdre de sa surface spécifique et donc de sa capacité de stockage de l'oxygène. Le frittage va également affaiblir les interactions entre le Pd et l'oxyde en entraînant la baisse de la dispersion du Pd. La conséquence de cette mauvaise stabilité thermique va donc être la désactivation du catalyseur (chute des propriétés catalytiques). L'introduction d'un ion substituant dans la cérine est utilisée pour garder une bonne stabilité thermique à hautes températures. En effet, dans un catalyseur trois voies, des températures de l'ordre de $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ peuvent être atteintes. Voilà pourquoi les catalyseurs sont souvent étudiés à deux températures, dont l'une plus élevée (état « vieilli » du catalyseur) permet de rendre compte de sa stabilité thermique. Le tableau I-3 l'illustre bien et montre la chute de surface spécifique à hautes températures ($T > 900 \text{ }^\circ\text{C}$), principale responsable de la perte d'activité catalytique. Sur une cérine commerciale [41], la perte de surface spécifique entre une calcination à $400 \text{ }^\circ\text{C}$ et une à $850 \text{ }^\circ\text{C}$ est de 95%, contre 77% pour une cérine-zircone ($\text{Ce}_{0.68}\text{Zr}_{0.32}\text{O}_2$) [42] calcinée à $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tableau I-3 Stabilité thermique de la cérine et de la cérine-zircone calcinées à basse et haute températures [41] [42].

Oxyde	Synthèse	S_{BET} frais (m^2/g) / T ($^{\circ}\text{C}$)	S_{BET} vieilli (m^2/g) / T ($^{\circ}\text{C}$)	Référence
CeO_2	-	115 / 400	5 / 850	[41]
$\text{Ce}_{0,68}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$	Precipitation	100 / -	23 / 900	[42]

III.2. La cérine-zircone $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$

III.2.1. Phases et applications

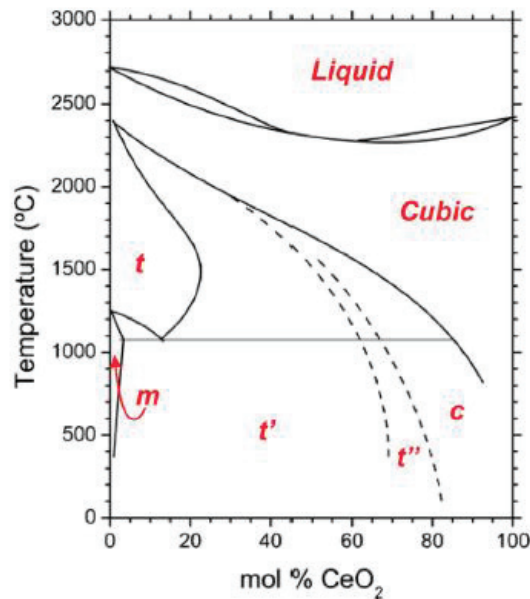


Figure I-14 Diagramme de phases de la solution solide $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ recuites sous air [43].

Avant de s'intéresser aux propriétés des composés $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, il est intéressant de se concentrer sur le diagramme de phase de ces solutions solides (figure I-14) en fonction du pourcentage molaire x de cérine dans le composé. Lorsque $x < 0,12$ l'oxyde mixte cristallise dans une phase monoclinique m ($a \neq b \neq c$), dont le groupe d'espace est $P2_1/c$, comme celui de ZrO_2 . Lorsque $x > 0,12$, un réarrangement de la structure s'opère et une phase de symétrie quadratique ($a = b \sim a_{\text{CeO}_2}/\sqrt{2} \neq c \sim a_{\text{CeO}_2}$) est stabilisée. Le cérium tétravalent n'occupe dès lors plus un cube régulier d'oxygène comme dans la cérine mais se trouve au centre de deux tétraèdres d'oxygène de tailles très différentes. Au-delà de $x = 0,12$, trois phases adoptant le même groupe d'espace ont été identifiées. Une phase quadratique t stable à hautes températures pour de faibles quantités de CeO_2 , a été également mise en évidence. Lorsque x augmente encore, deux phases quadratiques métastables t' et t'' sont formées aux faibles températures. Les phases t , t' et t''

ont été indexées dans le groupe d'espace $P4_2/nmc$. Pour t comme pour t' , le rapport $c/a\sqrt{2} > 1$ mais est plus élevé pour t que pour t' . Cependant, pour t'' , ce rapport est très proche de 1. Il est tellement proche de 1 qu'une analyse par DRX permet de l'indexer dans une structure cubique, alors qu'une analyse RAMAN confirme son caractère quadratique [43]. Pour la phase t' , les résultats des analyses RAMAN et DRX convergent tous les deux sans ambiguïté vers une structure quadratique. Enfin, pour les forts taux de CeO_2 , le composé adopte une structure cubique (c) de groupe d'espace $Fm-3m$, le même que celui dans lequel cristallise la cérine pure. On remarque également des points eutectiques à 1050 °C (plateau eutectique) de la phase t vers $m+c$, où les phases m , t et c sont en équilibre pour x égal respectivement à 0,9%, 11,2% et 84%.

Des structures spécifiques ont été identifiées pour le cas particulier du rapport $Ce/Zr = 1$. Un exemple très important en catalyse est la phase non-stœchiométrique de structure pyrochlore obtenue par réduction à haute température du composé $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$. La structure pyrochlore $Ce_2Zr_2O_7$ appartient au groupe d'espace $Fd-3m$: les cations Ce^{4+} et Zr^{4+} s'organisent dans un sous-réseau cubique à face centrée (CFC) et par rapport à la structure fluorine, 1/8 des atomes d'oxygènes sont régulièrement absents, produisant une structure ordonnée des lacunes d'oxygène et des deux cations susnommés. C'est pourquoi le paramètre de maille de ce réseau est deux fois plus important que dans une maille fluorine. L'oxydation contrôlée à 600 °C de cette phase pyrochlore sous-stœchiométrique mène à la formation de la phase κ ayant pour formule $Ce_2Zr_2O_8$.

Les différentes phases et groupes d'espace des composés CeO_2-ZrO_2 sont résumés dans le tableau I-4.

Tableau I-4 Evolution des phases des composés $Ce_xZr_{1-x}O_2$ en fonction de la composition de ces oxydes [43].

Composition x	Conditions de recuit	Phase	Groupe d'espace
$0,9 \leq x \leq 1$	Air, $T < 1050^\circ C$	cubique (c)	$Fm-3m$
$0,65 \leq x \leq 0,9$	Air, $T < 1050^\circ C$	quadratique (t'')	$P4_2/nmc$
$0,2 \leq x \leq 0,65$	Air, $T < 1050^\circ C$	quadratique (t')	$P4_2/nmc$
$0,12 \leq x \leq 0,2$	Air, $T < 1050^\circ C$	quadratique (t)	$P4_2/nmc$
$0 \leq x \leq 0,12$	Air, $T < 1050^\circ C$	monoclinique (m)	$P2_1/c$
$x = 0,5, Ce_2Zr_2O_{7+y}$	Réduction, $T = 1300^\circ C$	pyrochlore (cubique)	$Fd-3m$
$x = 0,5, Ce_2Zr_2O_8$	Oxydation à $600^\circ C$ de la phase pyrochlore	phase κ (cubique)	$P2_13$

L'utilisation du traitement redox sur $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ pour obtenir une phase pyrochlore (figure I-15) afin d'améliorer la réductibilité à faible température du composé a été étudiée par Wang et Fang [44]. Après une réduction de 2 h à 1000 °C, l'oxyde initialement jaune pâle prend la couleur bleu-vert, signe d'une augmentation de la concentration en lacunes d'oxygène associées aux taux de cérium trivalent. Les courbes d'analyses thermogravimétriques de la figure I-15 montrent qu'après une réduction à 1000 °C de 2 h sous 4% H_2 dans l'He suivi d'une réoxydation à l'air à $T=700$ °C, le composé présente une température de début de réduction inférieure à 300 °C au lieu d'environ 350 °C pour l'oxyde de structure fluorine. Cependant, ce cyclage redox opérant à haute température induit une augmentation de la taille des cristallites de 8 nm à 32 nm et donc une baisse de la surface spécifique.

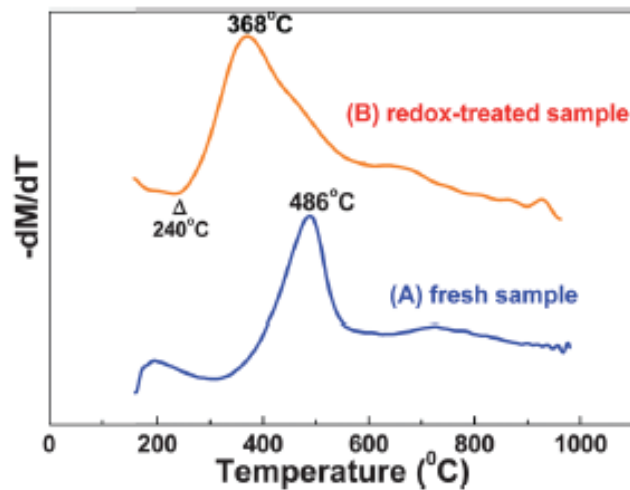


Figure I-15 Première dérivée des profils ATG du produit frais $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ et ayant subi un traitement redox (2 h à 1000 °C sous 4% H_2/He suivi d'une réoxydation à l'air à $T=700$ °C) [44].

Cette étude montre bien le potentiel d'un composé équimolaire CeO_2-ZrO_2 (CZ) de type pyrochlore pour la phase réduite pour remplacer le composé CeO_2-ZrO_2 cristallisant dans une structure fluorine pour des applications en catalyse trois voies.

III.2.2. Utilisation en catalyse de dépollution automobile

En catalyse automobile, la cérine-zircone est le tampon d'oxygène incontournable dans la catalyse trois voies. Des études récentes l'étudient également pour l'oxydation des suies Diesel [45], il n'est pas encore été directement imprégné sur les filtres à particules mais a déjà été utilisé comme additif dans les carburant. Les qualités requises pour un bon support TWC sont tout d'abord une bonne stabilité thermique et une bonne réductibilité. Cette dernière est souvent associée à la capacité de stockage de l'oxygène (OSC = Oxygen Storage Capacity). En effet,

l'OSC représente la quantité d'un gaz réducteur, le plus fréquemment H₂ ou CO, qui peut être oxydé après être passé au contact d'un catalyseur préalablement saturé en oxygène [39].

III.2.2.1. Stabilité thermique

Comme évoqué précédemment, la stabilité thermique d'un catalyseur est primordiale afin qu'il garde de bonnes performances catalytiques au cours de son cycle d'utilisation, soit pendant 160 000 km (norme euro 6). De ce fait, la stabilité thermique des oxydes CeO₂-ZrO₂ a été très étudiée [39]. Elle est souvent déterminée en comparant des mesures de surfaces spécifiques (méthode BET) réalisées après une calcination à température « modérée », souvent entre 500 °C et 700 °C, et après une calcination à plus hautes températures, souvent entre 1000 °C et 1200 °C. La perte de surface lors de la calcination à hautes températures est révélatrice de la stabilité thermique.

Le tableau I-5 montre d'une part que l'introduction de zirconium permet d'augmenter la surface spécifique des cérites à l'état frais sur une vaste gamme de composition [46] (thèse Madier) et d'autre part, que la perte de surface spécifique entre 500 °C et 1100 °C est moindre que pour une cériine pure (cf. tableau I-3). Cependant, pour rigoureusement comparer les stabilités thermiques, il faudrait se placer à des températures et durées de calcination égales (cf. II.2.2.3.). Pour une même composition (Ce_{0,67}Zr_{0,33}O₂) [47], la voie de synthèse a un impact sur la surface et la stabilité thermique de l'oxyde.

Valdivieso [48] et Colon [49] ont utilisé une autre approche pour caractériser la stabilité thermique d'oxydes mixtes CeO₂-ZrO₂, puisqu'ils ont tracé la surface spécifique en fonction de la durée de calcination à une température donnée.

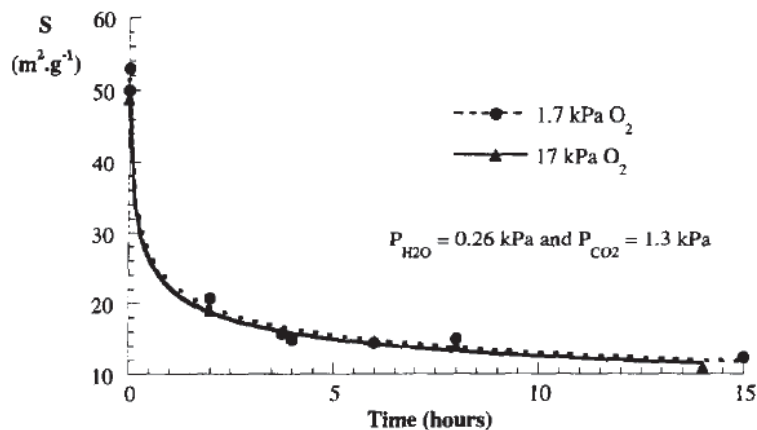


Figure I-16 Evolution de la surface spécifique en fonction de la durée de calcination (sous un mélange He/O₂/CO₂/H₂O) sur le composé Ce_{0,68}Zr_{0,32}O₂ à 950 °C [48].

Comme le montre la figure I-16, la perte de surface spécifique est la plus significative lors de la première heure de calcination et tend ensuite à se stabiliser. De même, cette étude a montré que la pression partielle d'oxygène n'influence pas sur la perte de surface.

Tableau I-5 Principales caractéristiques (paramètre de maille, surface spécifique et OSC) d'oxydes de type $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ calcinés sous air ([46] [50] [51] [52] [53] [47] [23]).

Oxyde	Phase	Température de recuit (°C)	S_{BET} (m^2/g)	OSC ($\mu\text{mol O g}^{-1}$)	Référence
CeO_2	-	900	26	-	[46]
$\text{Ce}_{0,68}\text{Zr}_{0,32}\text{O}_2$	-	900	40	-	[46]
$\text{Ce}_{0,63}\text{Zr}_{0,37}\text{O}_2$	-	900	41	-	[46]
$\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$	-	900	44	-	[46]
$\text{Ce}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_2$	-	900	27	-	[46]
$\text{Ce}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_2$	c / c + t	500 / 1100	105/10	275/275	[50]
$\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_2$	t / t	500 / 1100	106/24	296/264	[51]
$\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$	c	650	63	-	[52]
$\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$	c	600	52	-	[53]
$\text{Ce}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_2$ (coprec)	c	500/1100	122/5	390	[47]
$\text{Ce}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_2$ (hydroth)	c	500/1100	89/7	400	[47]
$\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$	c	900	40	107	[23]

III.2.2.2. Réductibilité et capacité de stockage de l'oxygène

La réduction de la cérine, le plus souvent suivie en réduction en température programmée (TPR pour Temperature-Programmed Reduction) s'opère en deux étapes : la réduction des ions Ce^{4+} de la surface à basses températures (entre 300 et 500 °C, selon les conditions utilisés), et la réduction des ions Ce^{4+} du réseau ($T > 500$ °C, selon les conditions). Aneggi et coll. [54] ont remis ce modèle en question, suggérant plutôt la réduction des petites cristallites (de taille nanométrique) de cérine à faibles températures jusqu'à la réduction du réseau à hautes températures et en prenant en compte les modifications de la morphologie du composé ayant cours durant les analyses de température programmée.

Pour améliorer considérablement la réductibilité de la cérine, la plus grande avancée a été de substituer partiellement au cérium un ion isovalent non réductible tel que Zr^{4+} , dont le rayon

ionique est plus faible que celui de Ce^{4+} (0,84 Å contre 0,97 Å en coordination 8). De ce fait, en raisonnant en terme de liaisons antagonistes, la formation de lacunes d'oxygène est favorisée induisant une déformation du sous-réseau d'oxygène. Cela a pour effet de diminuer la température de réduction du Ce^{4+} (figure I-17) [55] ainsi que d'augmenter la quantité de cérium réductible. Deux hypothèses permettraient d'expliquer ce résultat [56] :

- Le zirconium favoriserait la stabilisation de lacunes d'oxygène dans son proche environnement.
- Zr^{4+} n'étant pas réductible, la charge électronique transférée lors du processus de réduction serait piégée par des « défauts de surface électronique » et stabilisée via la réduction du cérium tétravalent dans le réseau.

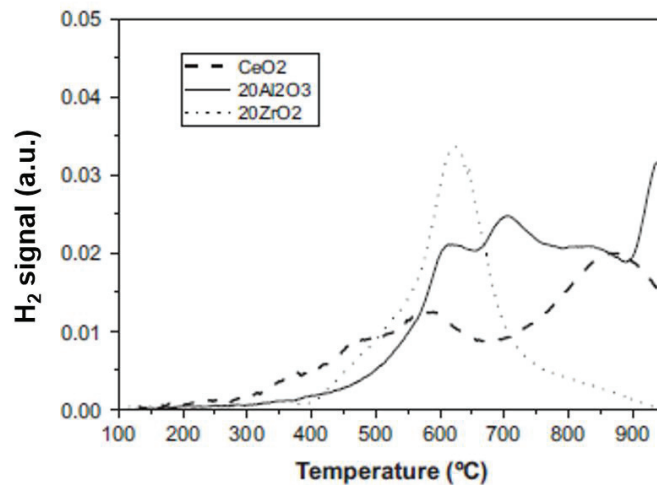


Figure I-17 H₂-TPR (5 %H₂/Ar) sur cériine pure (CeO₂), cériine dopée avec 20% at. d'alumine (20Al₂O₃) et cériine dopée avec 20% at. de zirconie (20ZrO₂). rampe de 10 °C/min. [55]

Les conclusions les plus remarquables issues des profils TPR de CeO₂-ZrO₂ sont que la réduction n'est pas fortement dépendante de la surface spécifique avec des taux maximum de réduction observés pour des gammes de compositions intermédiaires (autour du ratio Ce/Zr = 1). De façon générale, la réductibilité de CeO₂-ZrO₂ est quasiment toujours supérieure à celle de la cériine sur toute la gamme de compositions possibles [54] [43] [57]. Ceci est illustré sur les figures I-18 et I-19 qui suivent. Elles permettent de visualiser clairement les évolutions des structures cubique et monoclinique de CeO₂ et ZrO₂ respectivement en fonction de la composition et de la réductibilité ainsi que celle de la structure pyrochlore, contenant 100% de Ce³⁺. La figure I-19 montre les traitements thermiques à appliquer pour passer d'une phase pyrochlore ordonnée à une phase de type fluorine désordonnée.

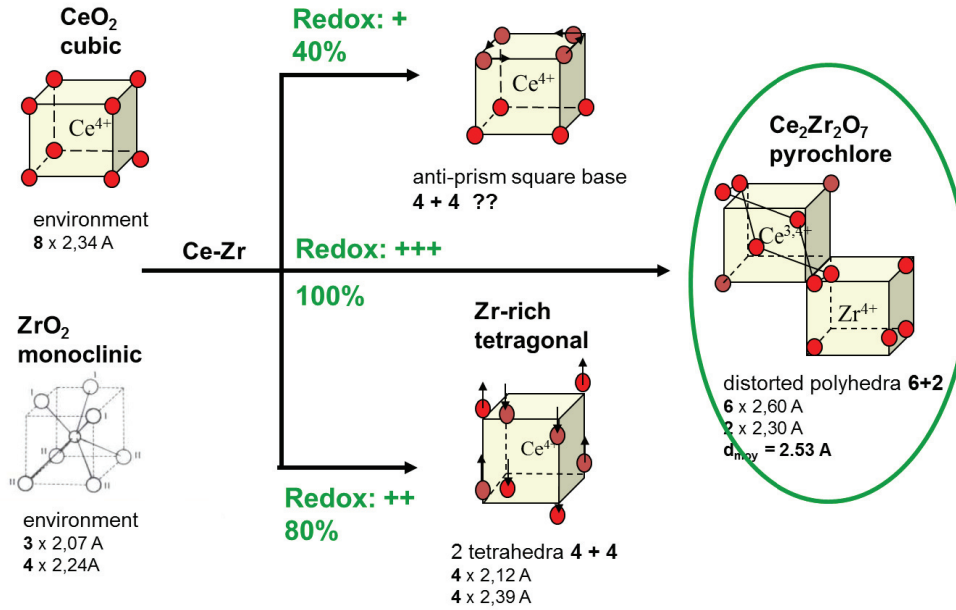


Figure I-18 Evolution des structures cubique et monoclinique de CeO_2 et ZrO_2 respectivement symbolisées par les environnements locaux des ions tétravalents vers la structure pyrochlore $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et pourcentages de cations réductibles selon la structure.

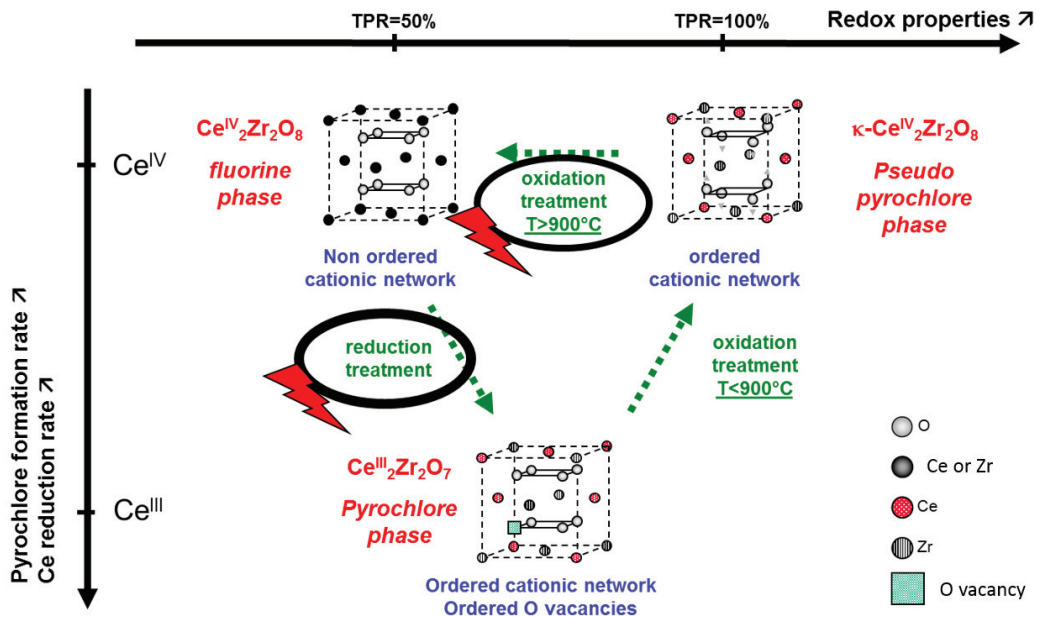


Figure I-19 Evolution des phases pyrochlore $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{8-x}$ et fluorine désordonnée selon les traitements thermiques appliqués et leurs structures correspondantes.

Les résultats de l'analyse TPR sont obtenus sous une atmosphère donnée en fonction de la température. Dans des conditions de catalyse trois voies, l'atmosphère entourant le catalyseur peut subitement devenir réductrice ou oxydante. Il est donc utile d'étudier la réductibilité d'un catalyseur dans des conditions de cyclage redox, où l'atmosphère devient alternativement oxydante et réductrice selon une fréquence donnée (de l'ordre d'un Hertz). Cette mesure permet

de calculer la capacité dynamique de stockage de l'oxygène (Dynamic Oxygen Storage Capacity). On peut ainsi différencier la mesure de l'OSC totale, relative à la quantité totale d'oxygène qui peut être extraite d'un solide à une température donnée et la mesure de l'OSC dynamique, relative à la mesure de l'oxygène le plus réactif et donc le plus facilement disponible. La première mesure est ainsi réalisée à l'équilibre thermodynamique alors que la seconde peut être corrélée à une cinétique de réduction. La consommation totale d' H_2 obtenue par TPR constitue l'OSC totale. L'OSC peut également être étudiée à deux échelles différentes selon la vitesse avec laquelle la composition du gaz est perturbée. On distingue donc les mesures à basses fréquences, où l'on envoie généralement un échelon de gaz réducteur toutes les 2 à 3 minutes ; des mesures à hautes fréquences, beaucoup plus réalistes, où la fréquence d'injection du pulse de gaz réducteur est de l'ordre de 1 Hertz (1 s^{-1}).

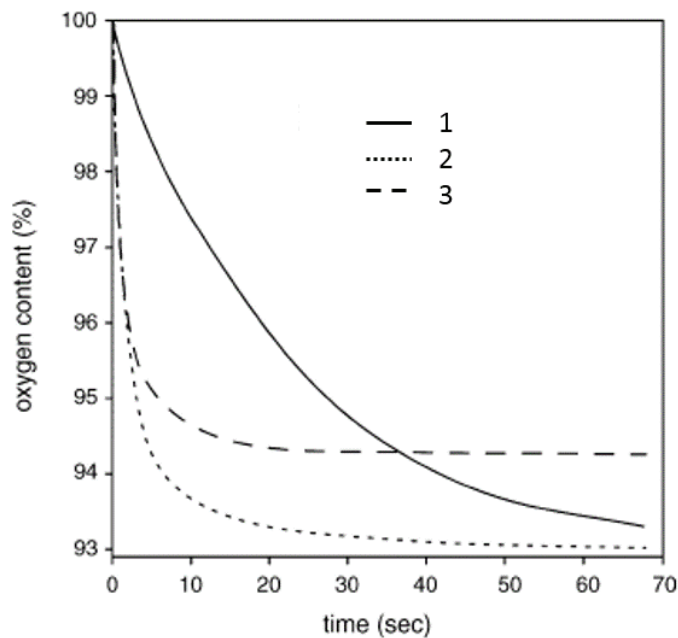


Figure I-20 Pourcentage de stœchiométrie en oxygène dans $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ (les composés 1, 2 et 3 possédant respectivement une surface spécifique S_{BET} de 1, 20 et $50\text{ m}^2/\text{g}$) en fonction du temps sous 10% H_2/N_2 à 500 °C [58].

Sur la figure I-20, l'OSC totale à 500 °C peut être extraite de la portion horizontale de la courbe alors que l'OSC dynamique est déduite à partir de la pente initiale. La stœchiométrie en oxygène est obtenue à partir d'une analyse thermogravimétrique

Afin de se rendre compte de l'évolution de l'OSC en fonction de la composition de la solution solide CeO_2-ZrO_2 , Aneggi et coll. [54] ont relevé les données d'OSC dynamiques (venant de différents travaux et mises à la même échelle) présentes dans la littérature et ont pu tracer la

figure I-21. Sur toute la gamme de composition, l'OSC de l'oxyde mixte est supérieure à celle de la cérine. La courbe représentant l'OSC passe par un maximum, qui s'étend sur une gamme de composition $0,5 < x < 0,8$ pour $Ce_xZr_{1-x}O_2$. L'écart entre les données reportées et la courbe est notamment dû au fait que les conditions opératoires d'une étude à l'autre peuvent varier.

Les propriétés remarquables des solutions solides de types CeO_2-ZrO_2 résultent de la combinaison entre une valeur élevée de la capacité de stockage de l'oxygène liée à une meilleure réductibilité [56] et d'une bonne stabilité thermique.

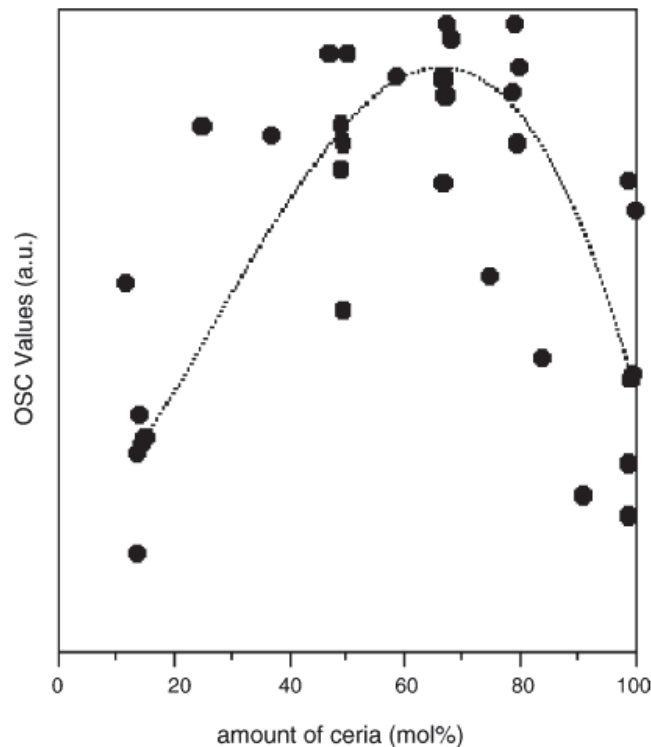


Figure I-21 Variation de la valeur de l'OSC en fonction de la teneur en Ce dans des solutions solides CeO_2-ZrO_2 à 400 °C. Données extraites des refs 26-31 de [54].

II.2.2.3. Influence de la voie de synthèse

Il est désormais clair que la composition d'un oxyde mixte dans le système CeO_2-ZrO_2 va influencer sa stabilité thermique, sa réductibilité et donc son OSC. Il apparaît cependant intéressant de se demander si la méthode de synthèse d'un même composé ne va pas induire des différences de propriétés. Dans cette optique, Zhou et coll. [47] ont réalisé la synthèse d'un oxyde mixte de composition $Ce_{0,67}Zr_{0,33}O_2$ par quatre voies différentes:

- Par co-précipitation de nitrates en milieu basique (NH_4OH), noté « CZCP ».
- Par précipitation homogène, à partir de nitrates et d'urée, noté « CZHP ».

-Par microémulsion : en mélangeant du CTAB (bromure de cétrimonium), du butanol et du cyclohexane sous agitation puis les nitrates de Ce et Zr, noté « CZM ».

-Par une voie hydrothermale, noté « CZH ».

Toutes les poudres obtenues ont été calcinées 4 h sous air à 500 °C et vieilles à 1100 °C pendant 4 h également sous air. Tous les produits cristallisent après recuit à 500 °C dans une structure cubique de type fluorine pure pour CZM et CZH, alors qu'une phase quadratique minoritaire est également présente pour CZCP et CZHP.

La surface spécifique est fortement dépendante de la méthode de synthèse après calcination à 500 °C, comme le montre le tableau I-6. La porosité est elle aussi modifiée selon la voie de synthèse. De même, la réduction donc l'OSC (capacité de stockage de l'oxygène) est également influencée par la voie de synthèse des matériaux. Le produit frais issu de la microémulsion possède une OSC très importante qui chute sévèrement après un recuit à 1100 °C. Les oxydes synthétisés par co-précipitation et par voie hydrothermale possèdent une bonne OSC à l'état frais et vieilli, ce qui est attribué à la stabilité texturale des produits ainsi qu'aux bonnes propriétés redox avant et après vieillissement.

Tableau I-6 Evolution de la surface spécifique et de l'OSC sur $Ce_{0,67}Zr_{0,33}O_2$ synthétisé par quatre voies de synthèse différentes et calciné sous air à 500 °C et 1100 °C [47].

Oxyde	S_{BET} (m^2/g) (500°C / 1100°C)	OSC à 400°C ($\mu mol O / g$) (frais)	OSC à 400°C ($\mu mol O / g$) (vieillis)
CZCP	122 / 5	390	331
CZHP	83 / 3	160	135
CZH	89 / 7	405	360
CZM	128 / 3	580	128

III.3. Etude des propriétés des oxydes complexes à base de praséodyme

Afin d'exacerber toujours plus les propriétés du support utiles à la catalyse (réductibilité, stabilité thermique), de nombreux dopants ont été incorporés dans des oxydes du système cériine-zircone tels que des terres rares comme le néodyme, le lanthane, le samarium et/ou le praséodyme. Dans cette partie, nous nous concentrerons uniquement sur les composés $CeO_2-ZrO_2-PrO_x$, puisqu'ils feront l'objet de ce manuscrit de thèse et sont de surcroît les plus étudiés dans la littérature.

III.3.1. Les phases des systèmes ZrO_2 - PrO_x et CeO_2 - PrO_x .

Le praséodyme est le lanthanide qui suit le cérium dans la classification périodique des éléments. De ce fait, le Pr ($[Xe] 6s^2 4f^3 5d^0$) possède un électron de plus que le Ce ($[Xe] 6s^2 4f^2 5d^0$). En considérant les énergies de quatrième ionisation de Pr et Ce valant respectivement 39,0 eV et 36,8 eV, Pr^{4+} est plus difficile à ioniser donc moins stable que Ce^{4+} . De plus, le potentiel redox du couple Pr^{4+}/Pr^{3+} en solution vaut 2,7 V/ENH alors que celui du couple Ce^{4+}/Ce^{3+} vaut 1,7 V/ENH, prouvant ainsi que le pouvoir oxydant en solution de Pr^{4+} est bien supérieur à celui de Ce^{4+} . Les composés définis du Pr les plus stables sont Pr_7O_{12} ($Pr_{28}O_{44}$) et Pr_6O_{11} ($Pr_{24}O_{44}$) et possèdent une valence mixte Pr^{4+}/Pr^{3+} . Ces phases ont été étudiées en détails par Eyring et coll. [59] [60] [61] [62]. Le composé Pr_7O_{12} cristallise dans le groupe d'espace R-3, surstructure de la fluorine. Chaque maille hexagonale de ce composé contient un ion Pr^{4+} en coordinence 6 se trouvant au centre d'un octaèdre aplati et six ions $Pr^{3,33+}$ en coordinence 7 et correspondant donc à 66% de Pr^{3+} et 33% de Pr^{4+} et se trouvant au sein d'un prisme trigonal monocappé. Le composé Pr_6O_{11} est le plus stable à pression atmosphérique et à température ambiante. Il cristallise dans le système monoclinique de groupe d'espace $P2_1/c$. Cette structure dérive elle aussi de la fluorine. Chaque maille contient quatre ions Pr^{4+} en coordinence 7 au centre d'un prisme trigonal monocappé ainsi que deux ions Pr^{3+} en coordinence 8 au sein d'un cube très distordu.

Les solutions solides de type $Pr_{1-x}Zr_xO_{2-y}$ ont été étudiées à l'ICMCB [63] [59] et font état d'une valence mixte du Pr associée à des lacunes d'oxygène. Ces phases présentent des propriétés redox intéressantes à basse température. Pour chaque composé, le ratio Pr^{3+}/Pr^{4+} a été minutieusement déterminé par mesures magnétiques et par des mesures XANES au seuil L_{III} du Pr. Ainsi, plus le taux de Zr est élevé, plus la valence du Pr est faible. Notamment, le composé $Pr_{0,9}Zr_{0,1}O_2$ ayant subi une calcination sous air puis un cyclage redox (réduction sous Ar puis réoxydation sous O_2) et cristallisant dans la structure cubique de groupe d'espace $Fm-3m$, possède 100% de Pr^{4+} . De même, le composé $Pr_{0,5}Zr_{0,5}O_{1,75}$ calciné à 1200 °C sous air et cristallisant dans une structure cubique de groupe d'espace $Fd-3m$ (pyrochlore), contient 100% d'ions Pr^{3+} . La liaison plus longue $Pr^{3+}-O^{2-}$ est compensée par une liaison plus courte $Zr^{4+}-O^{2-}$ induisant la création de lacunes d'oxygène. Les ions Zr^{4+} stabilisés dans des sites octaédriques distordus, déduits d'une étude EXAFS au seuil K du Zr, sont à l'origine de la formation des composés définis tels ceux découverts par Eyring et coll. [61] dans la série d'oxydes Pr_nO_{2n-2m} induisant la création de lacunes d'oxygène stabilisées dans un réseau de type fluorine. Un fort

taux de Pr^{4+} peut être réduit à partir de températures inférieures à 400°C dans les phases riches en Pr, comme le montre la figure I-22.

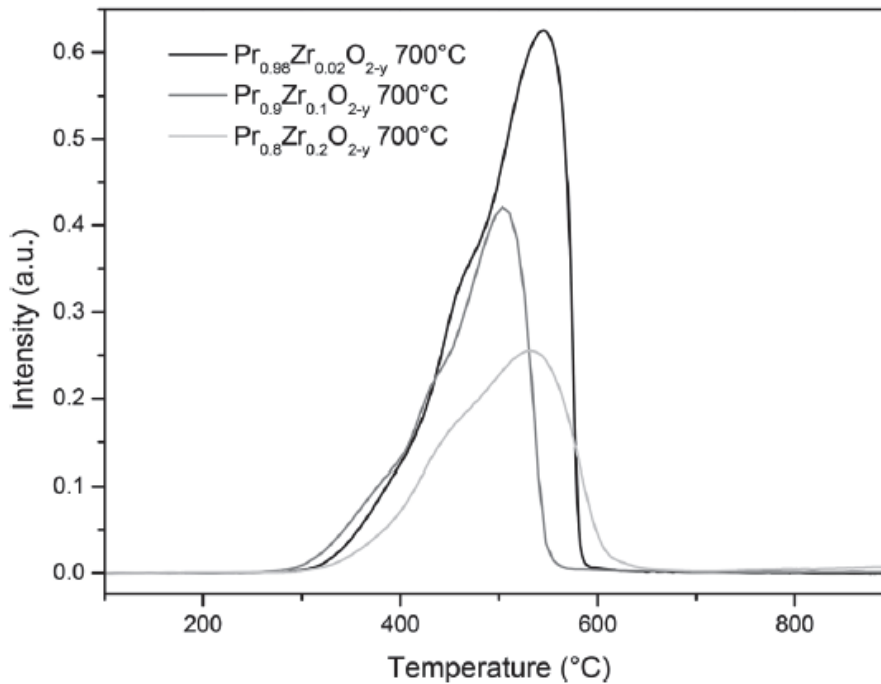


Figure I-22 Profils H_2 -TPR d'oxydes $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$ avec $x = 0,02, 0,1, \text{ et } 0,2$ calcinés à 700°C sous air [63] [59].

L'identification d'une surstructure de type fluorine, la bixbyite (Ia-3), pour des composés $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$ ($x = 0,02, 0,1 \text{ et } 0,2$) calcinés à 700°C sous air puis réduits à 900°C sous $\text{Ar}/5\% \text{H}_2$ montre également l'ordre cationique (2 sites cationiques, prisme trigonal et octaèdre) ainsi que celui des lacunes d'oxygène (passage de la structure fluorine à bixbyite). Cette particularité est liée à la capacité des cations Zr^{4+} à se localiser au sein de sites octaédriques aplatis [59], permettant ainsi la formation de lacunes d'oxygène avec la stabilisation d'ions Pr^{3+} .

Les phases $\text{CeO}_2\text{-PrO}_x$ ont également fait l'objet d'une étude à l'ICMCB [59]. Les phases $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{2-y}$ ont été synthétisées par co-précipitation et sont pures (structure cubique Fm-3m) pour $x > 0,4$ après calcination à 700°C . Pour les composés riches en Pr, un (voire deux) cyclage redox (Ar et O_2 à 900°C) est nécessaire pour obtenir des phases pures indexables dans le groupe d'espace Fm-3m. Notamment, après un recuit sous Ar à 900°C , une surstructure de la fluorine, la bixbyite (GE : Ia-3) a été identifiée. Une attention particulière à certains composés a été portée, comme pour $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-x}$, le plus réductible (réduction à partir de 300°C sous Ar/H_2 5%), qui à l'état oxydé possède 100% de terres rares tétravalentes alors qu'à l'état réduit 100% de Pr est sous la forme 3+ alors que le cérium n'est jamais impacté par la réduction. Cet état de valence dans sa forme oxydée et réduite a été démontré à partir de mesures magnétiques et de

mesures d'absorption X (XANES) au seuil L_{III} des deux ions terres rares. Pour des composés plus riches en Pr, des analyses de spectroscopie de pertes d'énergie des électrons ont permis d'affirmer que le cérium est quant à lui plus réductible [59].

III.3.2. Synthèse et caractérisation des phases du système $CeO_2-ZrO_2-PrO_x$

Les différents travaux menés sur ces oxydes ont montré la valeur ajoutée du praséodyme, qui permet d'améliorer leur OSC, leur réductibilité ainsi que leur stabilité thermique. Le praséodyme a tout d'abord une influence sur la stabilité thermique, comme le montre le tableau I-7. Sur un produit frais [64], les oxydes CZ ($Ce_{0,33}Zr_{0,67}O_2$) et CZP ($Ce_{0,3}Zr_{0,62}Pr_{0,08}O_2$) possèdent la même surface spécifique. Cependant, après un recuit à 1050 °C, la phase CZP conserve 53% de sa surface spécifique alors que le composé CZ perd quant à lui 76% de sa surface spécifique. Il est alors important de noter que l'oxyde en question faisant preuve d'une bonne stabilité thermique ne contient que 8% at. de Pr. Lorsque la quantité de Pr augmente au sein d'un composé, on remarque ensuite que la stabilité thermique chute drastiquement, comme c'est le cas pour les produits synthétisés dans l'étude de Rossignol et Duprez [65]. Les travaux de Zhou et coll. [66] montrent qu'à taux de Pr constant (8% at.), l'augmentation de la teneur en Zr au sein de l'oxyde permet d'accroître la surface spécifique jusqu'à ce que la teneur en Zr égale celle en Ce. Les oxydes complexes présentent cependant une faible différence de surfaces spécifiques une fois calcinés à 1100 °C.

D'après Duprez et coll. [65] [67], l'OSC des composés contenant du Pr est systématiquement supérieure à celle d'un oxyde n'en contenant pas. Il est d'ailleurs à remarquer que l'oxyde possédant la plus forte OSC est $Ce_{0,45}Zr_{0,1}Pr_{0,45}O_{2-x}$, contenant autant de Ce que de Pr. Pour des composés synthétisés par co-précipitation [64] et calcinés à 700 °C, l'oxyde $Ce_{0,33}Zr_{0,67}O_2$ possède une OSC légèrement meilleure à celle de $Ce_{0,3}Zr_{0,62}Pr_{0,08}O_2$. Cependant, après un vieillissement thermique, la tendance s'inverse et le composé $Ce_{0,3}Zr_{0,62}Pr_{0,08}O_2$ montre une OSC nettement supérieure à celle de $Ce_{0,33}Zr_{0,67}O_2$. De même, à taux constant de Pr [66], l'OSC des composés $CeO_2-ZrO_2-PrO_x$ est la plus forte lorsque $Ce/Zr = 1$.

Tableau I-7 Comparaison des surfaces spécifiques et des valeurs d'OSC de différents oxydes de type CeO₂-ZrO₂-PrO_x issus de la littérature ([67] [65] [50] [66] [64]).

Oxyde	Voie de synthèse	S _{BET} (m ² /g)	OSC (μmol O g ⁻¹)	Référence
CeO ₂	Sol Gel	3 (900 °C)	78 (673 K)	[67]
Ce _{0,68} Zr _{0,1} Pr _{0,22} O _{2-x}	Sol gel	26 (900 °C)	117 (673 K)	[67]
Ce _{0,9} Zr _{0,1} O _{2-x}	Sol gel	35 (900 °C)	197 (773 K) (μmol CO g ⁻¹)	[65]
Ce _{0,68} Zr _{0,1} Pr _{0,22} O _{2-x}	Sol gel	34 (900 °C)	272 (773 K) (μmol CO g ⁻¹)	[65]
Ce _{0,45} Zr _{0,1} Pr _{0,45} O _{2-x}	Sol gel	21 (900 °C)	284 (773 K) (μmol CO g ⁻¹)	[65]
Ce _{0,22} Zr _{0,1} Pr _{0,68} O _{2-x}	Sol gel	14 (900 °C)	234 (773 K) (μmol CO g ⁻¹)	[65]
Ce _{0,67} Zr _{0,33} O _{2-x}	Co precipitation	105 (500 °C) / 10 (1100 °C)	375 (573 K)	[50]
Ce _{0,61} Zr _{0,31} Pr _{0,08} O _{2-x}	Co precipitation	113 (500 °C) / 16 (1100 °C)	460 (537 K)	[50]
Ce _{0,82} Zr _{0,1} Pr _{0,08} O _{2-x}	Co precipitation	84 (500 °C) / 12 (1100 °C)	460 (823 K)	[66]
Ce _{0,74} Zr _{0,18} Pr _{0,08} O _{2-x}	Co precipitation	111 (500 °C) / 14 (1100 °C)	560 (823 K)	[66]
Ce _{0,61} Zr _{0,31} Pr _{0,08} O _{2-x}	Co precipitation	124 (500 °C) / 14 (1100 °C)	575 (823 K)	[66]
Ce _{0,46} Zr _{0,46} Pr _{0,08} O _{2-x}	Co precipitation	128 (500 °C) / 14 (1100 °C)	590 (823 K)	[66]
Ce _{0,31} Zr _{0,61} Pr _{0,08} O _{2-x}	Co precipitation	125 (500 °C) / 13 (1100 °C)	500 (823 K)	[66]
Ce _{0,23} Zr _{0,69} Pr _{0,08} O _{2-x}	Co precipitation	113 (500 °C) / 13 (1100 °C)	390 (823 K)	[66]
Ce _{0,18} Zr _{0,74} Pr _{0,08} O _{2-x}	Co precipitation	113 (500 °C) / 10 (1100 °C)	375 (823 K)	[66]
Ce _{0,1} Zr _{0,82} Pr _{0,08} O _{2-x}	Co precipitation	100 (500 °C) / 10 (1100 °C)	225 (823 K)	[66]
Ce _{0,33} Zr _{0,67} O _{2-x}	Co prec	79 (700 °C) / 19 (1050 °C)	1383 (973 K) / 429 (1323 K)	[64]
Ce _{0,3} Zr _{0,62} Pr _{0,08} O _{2-x}	Co prec	78 (700 °C) / 41 (1050 °C)	1197 (973 K) / 724 (1323 K)	[64]

III.3.3. Réductibilité et mobilité ionique des phases $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-PrO}_x$

Wang et coll ont réalisé [68] par voie sol-gel la synthèse de composés du système $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-PrO}_x$ avec un taux de Zr de 34% at. constant et un taux de Pr variable de 3, 6 et 11% at. Les oxydes résultants sont notés respectivement CZP3, CZP6 et CZP11. Un oxyde sans Pr ainsi qu'un sans Ce ont également été synthétisés. Leur composition est $\text{Ce}_{0,66}\text{Zr}_{0,34}\text{O}_2$ (CZ) et $\text{Pr}_{0,66}\text{Zr}_{0,34}\text{O}_2$ (PZ). La surface spécifique des composés calcinés à 500 °C pendant 2 h, augmente avec l'incorporation de Pr et après une calcination à 850 °C pendant 2 h, les composés CZP ont toujours une surface supérieure à celle du matériau CZ et excèdent 40 m²/g.

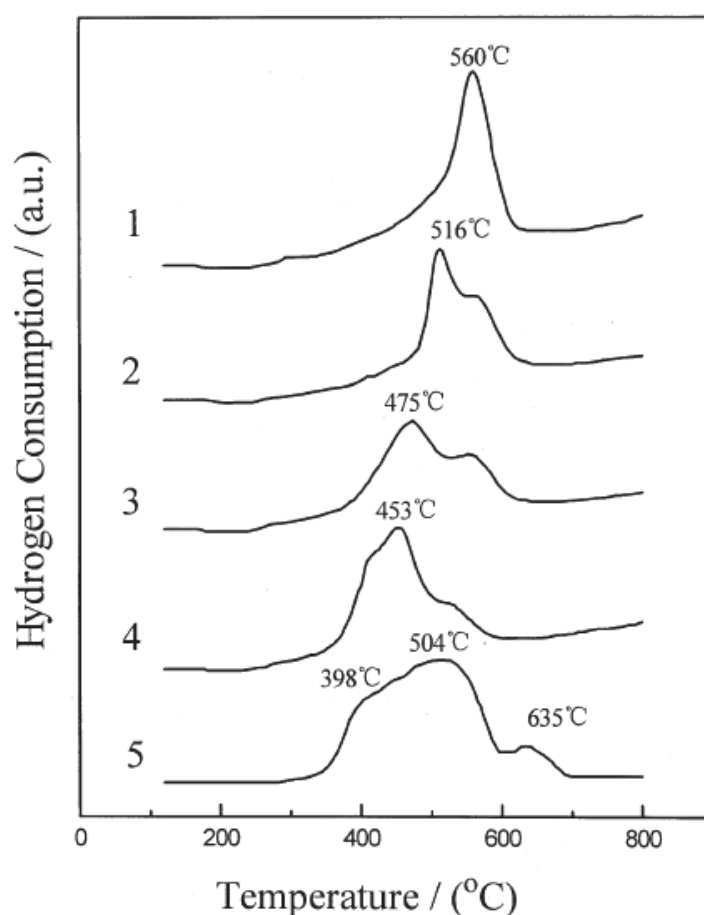


Figure I-23 H₂-TPR des produits calcinés à 850°C. (1) CZ, (2) CZP3, (3) CZP6, (4) CZP11, (5) PZ. Rampe : 10°C/min. Mélange 5% H_2 /Ar (30mL/min), de 120 °C à 800 °C [68].

Pour les produits calcinés à 850°C (et cristallisant dans une structure cubique), la réduction en température programmée (sous H₂) (figure I-23) montre un pic principal à 560°C qui apparaît pour l'oxyde mixte CZ, typique de la réduction du cérium. Concernant les matériaux CZP, deux pics de réduction sont clairement visibles : celui identifié pour le composé CZ est toujours présent, bien que son aire soit moindre et qu'il a tendance à apparaître à plus faibles

températures lorsque le taux de Pr augmente. Le premier pic est quant à lui le plus intense et visible à plus faible température. La température d'apparition de ce dernier est également d'autant plus faible que le taux de Pr au sein de l'oxyde est fort. La meilleure réductibilité des ions Pr^{4+} semble également faciliter la réduction de Ce^{4+} grâce à la migration de l'oxygène dans le composé. Ce résultat souligne l'importance de la mobilité de l'oxygène au sein de tels composés.

III.3.4. Conductivité totale et mobilité de l'oxygène au sein d'oxydes complexes à base de Pr

La mobilité de l'oxygène est abordée dans la littérature mais les techniques mises en œuvre nécessitent hélas l'utilisation de céramiques denses, comme la spectroscopie d'impédance complexe, la méthode des quatre pointes ou encore la relaxation de conductivité électronique, ce qui limite leur portée pour des études en catalyse qui elles utilisent des poudres de surface spécifique conséquente comme en témoignent les résultats de la littérature. Cela permet néanmoins de sonder la mobilité d'oxygène au sein de ces supports. Prasad et coll. [53] ont ainsi étudié des oxydes $\text{Ce}_{0,65}\text{Zr}_{0,25}\text{RE}_{0,1}\text{O}_{2-x}$ (avec RE = Tb, Gd, Eu, Sm, Nd, Pr et La). Pour la solution solide contenant du Pr ou du Tb, un état de valence mixte est détecté par XPS et on note une augmentation importante du taux de lacune d'oxygène après réduction pour l'oxyde contenant du Pr. Ce composé présente ainsi la réduction de surface la plus exacerbée à basse température, ce qui est également le signe d'une forte mobilité de l'oxygène. Cette forte mobilité est ainsi attribuée à la fois à l'augmentation du taux de lacunes d'oxygène mobiles, à la forte réduction de surface et du réseau, ainsi qu'à la réduction concomitante du Ce et du Pr. Pour des oxydes mixtes riches en Ce de type $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-y}$ (avec un taux molaire de Ce supérieur à 0,6) la substitution de 10% de Ce au Pr aboutit à une diminution de la conductivité totale [69] [70]. Les conductivités ionique et électronique s'affaiblissent lorsque la pression partielle en oxygène diminue. Cela est attribué à une augmentation du taux de lacunes d'oxygène (due à la réduction du Pr) associée à un piégeage des ions mobiles dans ces lacunes, ainsi qu'à une diminution du nombre de porteurs de charge électroniques mobiles. Une perte de conductivité électronique peut donc être attendue lors d'une réduction significative du Pr^{4+} en Pr^{3+} . L'énergie d'activation liée à la conductivité électronique au sein du composé $\text{Ce}_{0,7}\text{Zr}_{0,1}\text{Pr}_{0,2}\text{O}_{2-x}$ est d'environ 0,38 eV à basse température, mais diminue jusqu'à 0,27 eV à des températures supérieures à 600 °C. La température à laquelle l'inflexion de la conductivité totale s'opère correspond exactement aux changements de pente observés lors des analyses dilatométriques et thermogravimétriques, comme présentées à la figure I-24. Cette observation est en

adéquation avec une forte variation de la stœchiométrie en oxygène à cette température [69] [70]. Finalement, l'ordre de grandeur de la conductivité totale peut varier avec le ratio molaire $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ relié à la nature et à la concentration des porteurs de charge ainsi qu'au taux de lacunes d'oxygène.

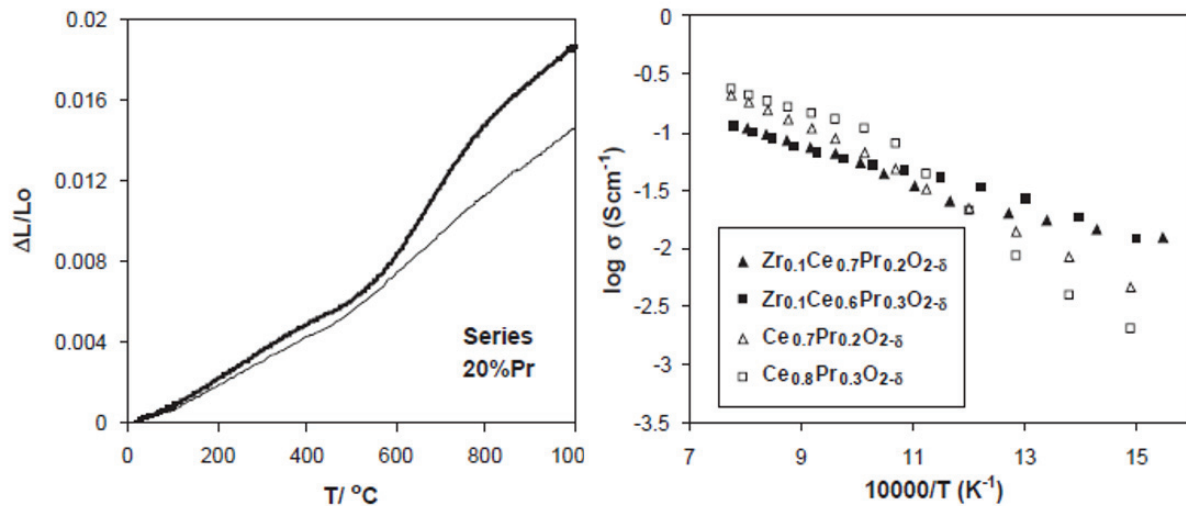


Figure I-24 Expansion thermique (gauche) des composés $\text{Ce}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{O}_{2-x}$ (trait épais) et $\text{Ce}_{0,7}\text{Zr}_{0,1}\text{Pr}_{0,2}\text{O}_{2-x}$ (trait fin) et évolution de la conductivité totale (droite).

Cependant, aucune information n'a été donnée sur la valence du praséodyme aussi bien au sein des phases oxydées que réduites. L'insertion de 2% molaire de Pr dans la solution solide $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_2$ contribue à augmenter la conductivité électronique de type p (h^-) en la multipliant par trois sans changement significatif de la conductivité ionique [71]. La mobilité de l'oxygène risque donc d'être intimement liée à la réductibilité du praséodyme et donc au ratio $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$. Suivre ce ratio peut donc s'avérer très utile. Dans cette optique, Tuller et coll. [72] ont développé une méthode de suivi de la quantité de Pr^{4+} en combinant des techniques de spectroscopie d'impédance complexe et d'absorption optique sur l'oxyde mixte $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-\delta}$. En effet, à partir des mesures d'impédance complexe, il est possible d'obtenir l'écart à la stœchiométrie (δ) en oxygène à chaque pression partielle d'oxygène et donc d'en déduire la concentration en Pr^{4+} correspondante. Par ailleurs, le coefficient d'absorption optique de ce solide fait état d'une dépendance linéaire avec la concentration de Pr^{4+} . Ces deux méthodes permettent d'obtenir des concentrations en Pr^{4+} cohérentes, comme le montre la figure I-25.

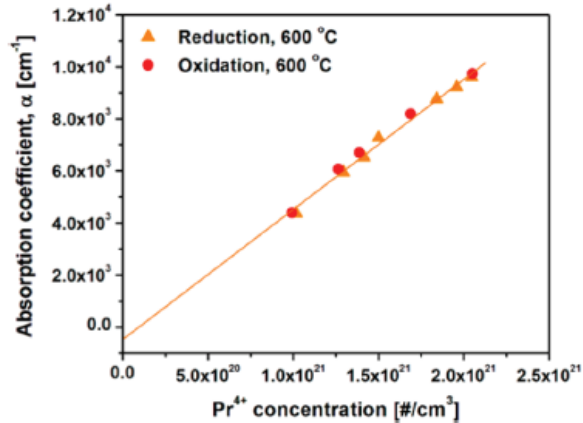


Figure I-25 Tracé des coefficients d'absorption de Pr^{4+} obtenus expérimentalement en fonction de la concentration de Pr^{4+} déduite des mesures de spectroscopie d'impédance complexe (avec la détermination du taux de lacunes d'oxygène), en conditions réductrice et oxydante.

De plus, l'identification de l'oxygène labile et de son environnement local (site tétraédrique) est peu discutée dans la littérature malgré son importance cruciale pour l'OSC et la mobilité de l'oxygène. Des calculs DFT (Density Functional Theory) ont permis d'obtenir des énergies et géométries d'équilibre d'oxydes à base de cérium [73]. Pour une cérine sans défaut, les calculs aboutissent à la mesure d'une liaison $\text{Ce}^{4+}\text{-O}$ de 2,43 Å. La distribution des longueurs de liaisons autour de cette valeur est très étroite et s'élargit pour une cérine possédant des lacunes d'oxygène, avec en plus la présence de deux autres raies, montrant la réduction et l'élongation de la liaison Ce-O. Cependant, la valeur moyenne de la liaison Ce-O reste la même. De même pour un matériau dopé avec un ion tétravalent n'induisant pas de lacunes d'oxygène, la distribution de longueur de liaison de Ce-O est élargie par rapport à la cérine pure et montre une distribution très étroite autour d'une distance plus faible, qui s'approche de la distance entre l'ion introduit et l'oxygène. Alors que tous les sites anioniques dans l'oxyde CeO_2 sont équivalents, ce n'est pas le cas pour l'oxyde dopé. Les auteurs ont donc identifié quatre types de lacunes possibles : trois sont dues au départ d'un oxygène présent dans la première sphère de coordination de l'ion dopant (à des distances différentes) et une à l'extérieure de cette sphère de coordination. La création de lacunes d'oxygène directement coordonnées avec le Pd induit une relaxation de la maille du réseau qui peut être attribuée aussi bien à la formation de la lacune d'oxygène qu'à la substitution cationique. Enfin, une forte réduction de l'énergie de formation des lacunes d'oxygène dans la première sphère de coordination du Pd a été observée lors de la substitution cationique et a permis d'expliquer la forte activité des oxydes complexes de type $\text{Ce}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_{2-y}$ pour les réactions redox.

IV. Propriétés catalytiques des oxydes de cérium

Beaucoup de travaux font état des performances catalytiques de ces matériaux. Cependant, ils sont le plus souvent utilisés comme support permettant de disperser des métaux comme le platine ou le palladium. Ce paragraphe recense néanmoins quelques études qui portent sur les propriétés catalytiques des cérites sans métal associé. Russo, Fino et Pirone et coll. [52] [74] [75] ont étudié les effets du dopage au zirconium et au praséodyme de la cérium sur l'oxydation du CO et des suies. Des synthèses par co-précipitation de nitrates en milieu basique (soude) suivies de recuit à l'air ont été réalisées (2 h à 650 °C sous air). Leur première étude [52] s'articule autour de la description des propriétés structurales et des défauts des oxydes puis d'une analyse comparative des activités catalytiques, en essayant de relier les propriétés de structure aux performances pour la catalyse d'oxydation. Cette approche est similaire à celle que nous allons mener pour la combustion du propane. Les trois catalyseurs suivants ont été synthétisés : CZ ($\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$), CP ($\text{Ce}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{O}_2$) et CZP ($\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Pr}_{0,1}\text{O}_2$). Pour des tailles de cristallite proches (comprises entre 8 et 9 nm), les auteurs corrélaient la densité de lacunes d'oxygène mesurée par spectroscopie Raman et la performance catalytique pour l'oxydation du CO. Cela signifie que les lacunes d'oxygène associées à des défauts structuraux jouent un rôle important lors de l'oxydation catalytique. L'incorporation de zirconium et de praséodyme dans le réseau de la cérium contribue à augmenter la concentration en lacunes d'oxygène lors de traitement réducteur selon le classement établi suivant :



L'activité catalytique estimée à partir des températures à 10% et 50% de conversion du CO (T10 et T50) suit le même ordre (Fig. I-26). Il est à remarquer que ces composés possèdent des surfaces spécifiques, comprises entre 43 m²/g (CeO_2) et 77 m²/g ($\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Pr}_{0,1}\text{O}_2$) et que si la cérium possède la plus faible surface spécifique ainsi que la plus faible densité de lacunes d'oxygène associée à la plus faible activité catalytique, c'est bien le composé $\text{Ce}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{O}_2$, qui ne possède pas la plus forte surface spécifique (61 m²/g), qui détient le plus fort taux de lacunes d'oxygène et la meilleure activité catalytique. Les défauts structuraux superficiels (lacunes d'oxygène) ont donc un rôle prédominant dans le mécanisme d'oxydation du CO. De plus, le praséodyme est un élément adéquat pour la création de lacunes d'oxygène dans le matériau, étant donné qu'il se réduit à basse température.

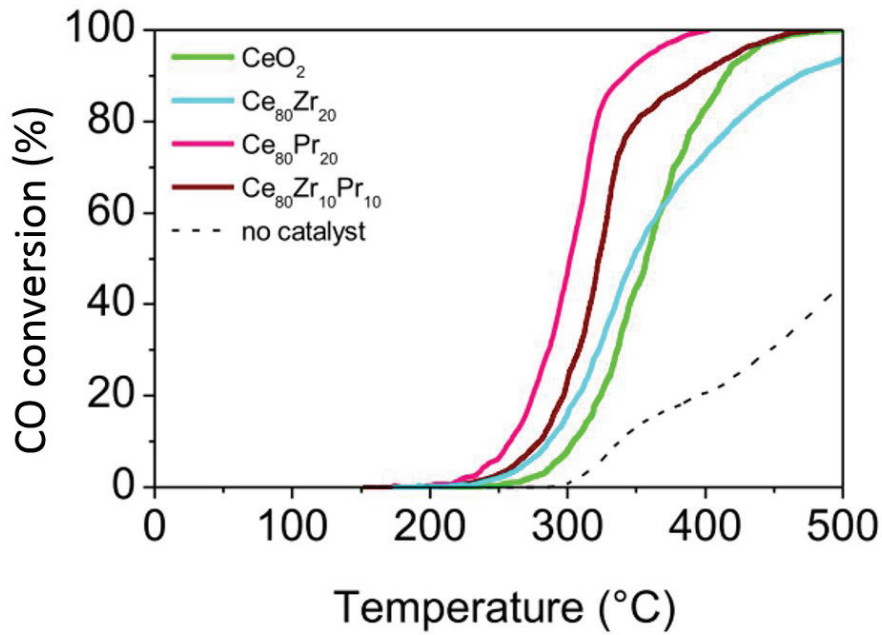


Figure I-26 Conversion du CO en fonction de la température. Mélange gazeux : 1000 ppm CO, 10% O₂ dans N₂. Débit total = 50 mL/min. Rampe de température = 5 °C/min [52].

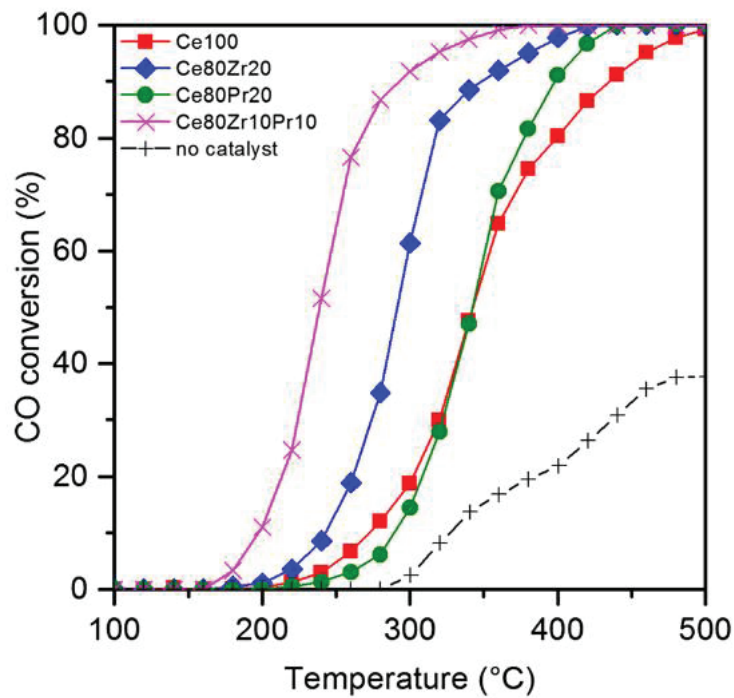


Figure I-27 Conversion du CO en fonction de la température. Mélange gazeux : 1000 ppm CO, 10% O₂ dans N₂. Débit total = 50 mL/min. Rampe de température = 5 °C/min [74].

En changeant la méthode de synthèse (auto-combustion de nitrates en présence d'urée suivi d'un recuit à l'air à T = 650 °C) [74], les mêmes auteurs ont montré que l'oxyde ternaire peut voir ses performances catalytiques accrues (Figure I-27) avec néanmoins une surface spécifique

quasiment deux fois plus faible (38 m²/g) comparativement à celle obtenue à partir d'une synthèse par co-précipitation (77 m²/g). De plus, des expériences de TPR ont montré clairement que le composé en question Ce_{0,80}Zr_{0,1}Pr_{0,1}O₂ se réduit à beaucoup plus basse température que les autres composés (50 °C de moins). La méthode de synthèse influence donc notablement la réduction de ces phases à basse température imputable aux ions Pr⁴⁺ de surface mais également au sein du réseau avec des oxygènes labiles et disponibles.

Ce fait est primordial. En effet, l'oxydation du CO sur cérine s'opère via un mécanisme de Mars-Van Krevelen (MVK) [76]. Le CO s'adsorbe sur la cérine grâce aux sites Ce⁴⁺, puis réagit avec les atomes d'oxygène en surface du support. Il s'agit de l'étape limitante de la réaction. Puis, les carbonates formés par réaction entre le CO et l'oxygène du réseau sont finalement décomposés et le catalyseur est régénéré grâce à l'oxygène de la phase gaz. Il a été montré que l'oxydation du CO dépend fortement de la structure de la surface du catalyseur (cérine) [76]. Ainsi, les cérines possédant une morphologie en bâtonnets (plans cristallins principaux {110} + {100}) ou en nanocubes (plan principal {100}) possèdent une mobilité de l'oxygène supérieure à des cérines de morphologie octaédrique (plan cristallin principal {111}), ce qui est attribué à une plus grande densité de défauts structuraux, donc une plus grande densité de lacunes d'oxygène. L'activité catalytique pour l'oxydation du CO est également la plus importante sur des cérines en forme de bâtonnets et en nanocubes, dont les principaux plans cristallins sont les plus réactifs.

Il est également possible de recenser quelques études s'intéressant à l'oxydation du propane sur des cérines sans métaux précieux associés. Là encore, c'est un mécanisme MVK qui est privilégié [77]. Une fois le propane adsorbé, son activation s'opère, à savoir que la liaison C-H du type méthylène -CH₂- est rompue. Il s'agit de l'étape limitante de l'oxydation du propane. L'énergie d'activation liée à l'oxydation du propane, est de l'ordre de 82 kJ/mol (0,85 eV) pour CeO₂. Zhao et Gorte ont également étudié l'oxydation d'hydrocarbures, dont le propane, sur cérine et sur Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{2-x} [78]. L'énergie d'activation de l'oxydation du propane est pour cette étude de 70 kJ/mol (0,73 eV) pour CeO₂ et de 125 kJ/mol (1,30 eV) pour Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{2-x}. L'énergie d'activation de l'oxydation du propane est plus faible que celle relative au méthane. En effet, pour ces deux derniers, l'étape limitante de l'oxydation implique la rupture d'une liaison C-H, néanmoins plus difficile à activer pour le groupement méthyl (-CH₃) que celle d'un groupe méthylène (-CH₂-) dans le cas du propane.

V. Propriétés catalytiques du Pd supporté sur cérine

Nous avons vu précédemment que le support de type cérine-zircone pouvait être associée à un, deux, voire trois métaux précieux lors de la formulation du 'washcoat'. Dans ce travail de thèse, nous avons choisi de nous intéresser uniquement au palladium, en raison de sa plus grande abondance et donc de son prix moins élevé. De plus, c'est un métal déjà présent dans la formulation des catalyseurs (DOC et TWC). Dans cette section nous allons détailler le comportement du palladium vis-à-vis d'un support de type $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, notamment son état d'oxydation, sa dispersion, son interaction avec le support ainsi que leur impact sur la catalyse d'oxydation, dans des conditions oxydantes et à la stœchiométrie.

L'état chimique du palladium selon la réaction considérée va fortement influencer la performance du catalyseur. Le groupe de Fernandez-Garcia [79] a étudié l'état d'oxydation du palladium supporté soit sur une alumine ou sur une cérine-zircone ($\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ préparé par microémulsion) dans des conditions de catalyse trois voies dont le mélange gazeux était composé de 0,1% de C_3H_6 , 1% de CO, 0,9% d'oxygène et 0,1% de NO dans de l'azote. Avant de faire les tests catalytiques, les catalyseurs ont été oxydés sous oxygène (2,5% O_2/N_2) à 500°C pendant 2 h pour obtenir du PdO. Les mesures *in-situ* en DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) et en XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) ont montré que le Pd initialement oxydé sur alumine est réduit à l'état métallique Pd⁰ dès 423 K (150 °C) sous mélange réactionnel. Au contraire, dispersé sur $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, le palladium est stabilisé dans un état d'oxydation intermédiaire (Pd + PdO) dans la gamme de température 373-673 K (100 °C-400 °C) avec cependant assez de caractère métallique pour activer l'hydrocarbure grâce à l'existence de liaisons Pd-Pd. Le même constat est fait dans des conditions de cyclage redox entre une atmosphère pauvre ($\text{O}_2 + \text{NO}$) et riche ($\text{C}_3\text{H}_6 + \text{CO}$) [80]. La présence de propène, gaz réducteur, dans le mélange gazeux contribue également à la stabilisation d'un mélange Pd + PdO. Cet état mixte du palladium est connu pour être bénéfique aux réactions de catalyse trois voies [81] [82], notamment l'oxydation du CO et du propène, car il permet de faciliter le transfert d'atomes d'oxygène actifs (venant du support) pour l'oxydation et donc d'abaisser significativement la température d'amorçage de la réaction. La nature du support influence donc le degré d'oxydation du Pd. La taille des nanoparticules de Pd a également un impact. Par exemple, Iglesias-Juez et coll. [81] ont testé des catalyseurs contenant 2% et 4% en masse de palladium supporté sur de l'alumine pour l'oxydation du CO. Pour des concentrations massiques en Pd autour de 4%, le diamètre moyen des nanoparticules de Pd est de 3 nm alors qu'une teneur plus faible en Pd (2 %) conduit à une meilleure dispersion

de ces dernières avec des nanoparticules de Pd de tailles voisines de 1,5 nm. L'analyse a montré que les particules les plus volumineuses sont principalement au degré d'oxydation 0 alors que les plus petites sont partiellement oxydées et donc plus actives. Toujours dans les conditions stœchiométriques, une étude récente à IRCELYON [83] a porté sur l'effet d'une étape de réduction sous H₂ à 500 °C pendant 1 heure sur l'activité catalytique pour l'oxydation du propane de catalyseurs à base de Pd supporté sur alumine gamma, cérine-zircone (CZ = Ce_{0,62}Zr_{0,38}O₂), et cérine gadolinée (GDC = Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-x}). Il a été montré que l'activité catalytique du Pd sur les supports réductibles CZ et GDC est fortement améliorée par cette étape de réduction alors qu'aucun changement n'est observé sur alumine (figure I-28). Néanmoins, cette activation des catalyseurs supportés sur cérine n'est pas permanente et l'activité diminue après un palier d'une heure à 500 °C sous mélange réactionnel. Par contre, une nouvelle étape similaire de réduction permet de complètement régénérer l'activité. L'utilisation de la microscopie électronique en transmission environnementale couplée aux mesures XPS et TPR ont permis d'expliquer ce phénomène qui serait liée à la formation sous mélange réactionnel puis à la réduction sous hydrogène d'une solution solide Pd_xCe_{1-x-y}M_yO_{2-δ} présente à l'interface, notamment sur le support GDC. La réduction à 500 °C de cette phase permettrait de redisperser le Pd sous la forme de nanoparticules actives pour la combustion du propane. Néanmoins, dès que la température dépasse 400 °C sous mélange réactionnel, le Pd semble interagir avec le support à base de cérine.

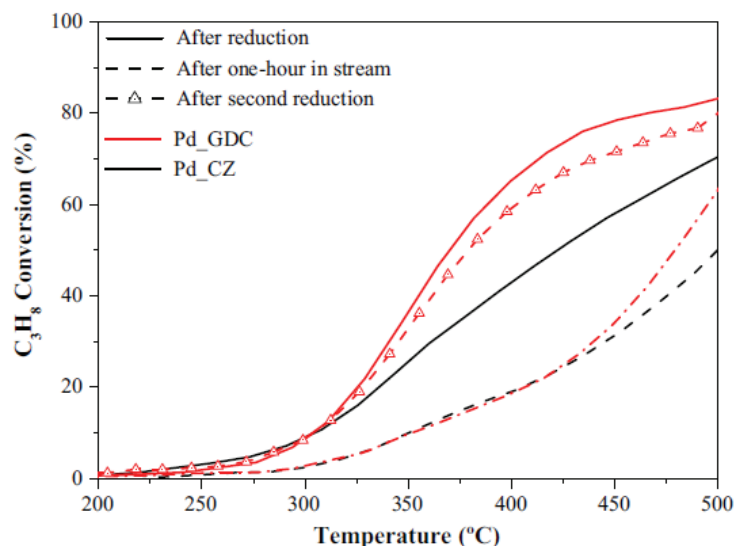


Figure I-28 Variation de la conversion du propane en fonction de la température pour Pd-CZ et Pd-GDC. Mélange réactionnel : 2000 ppm C₃H₈, 1% O₂ ; Rampe de température : 5 °C/min jusqu'à 500 °C [83]

Le Pd serait ainsi stabilisé dans ces conditions dans un état divalent et tétravalent (Pd^{2+} et Pd^{4+}) au sein de clusters PdO_x ancrés dans la cérine dopée [84] et/ou en solution solide selon la formulation $\text{Pd}_x\text{Ce}_{1-x-y}\text{M}_y\text{O}_{2-\delta}$ [85] [86]. La réduction aurait donc pour effet de ramener le Pd sous forme de clusters métalliques à la surface, ce qui a été montré par l'analyse *in-situ* en MET environnementale, et activerait par conséquent le catalyseur pour l'oxydation du propane.

Afin de comprendre le rôle de l'interface entre le support oxyde et la nanoparticule métallique, là où l'on soupçonne la position des sites actifs depuis longtemps [87], Cargnello et coll. [88] ont préparé une série de catalyseurs métal/ CeO_2 possédant une surface spécifique de $60 \text{ m}^2/\text{g}$ avec des tailles monodispersées de nanoparticules métalliques (Ni, Pd et Pt). Des nanoparticules de Pd de trois tailles différentes (figure I-29 A, B et C) (« petites » notées A d'environ 2,5 nm, « moyennes » notées B d'environ 4 nm et plus « grandes » notées C d'environ 6,3 nm) ont été dispersées sur la cérine.

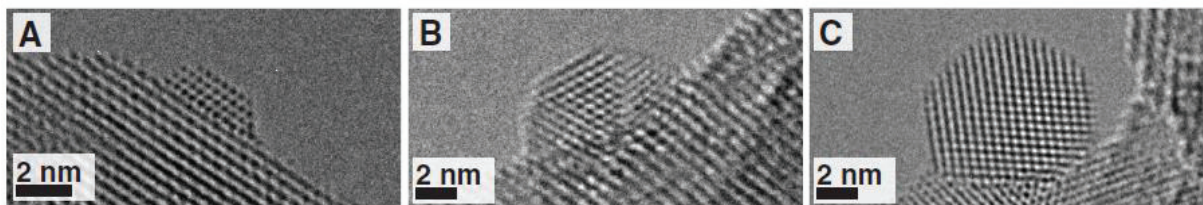


Figure I-29 Images HRTEM de nanoparticules de Pd sur cérine. A = petite ; B = moyenne ; C = grande [88].

A partir d'un modèle physique simple, les auteurs ont calculé le nombre d'atomes métalliques dans des positions particulières dont les coins et le périmètre à l'interface avec la cérine ainsi que les atomes de surface sans contact avec l'oxyde. L'oxydation du CO a été utilisée comme réaction modèle. Il a été montré que plus la taille des nanoparticules de Pd augmente, plus l'activité catalytique diminue (figure I-30).

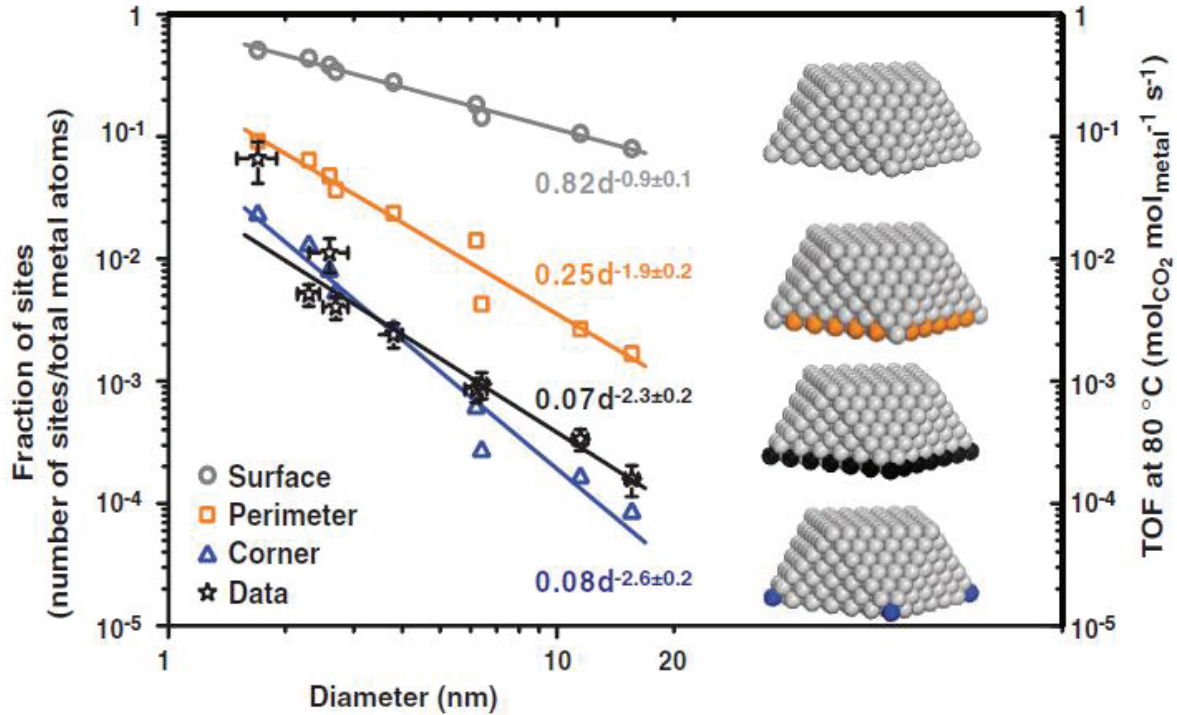


Figure I-30 Variations logarithmique du nombre de sites calculé en fonction du diamètre des nanoparticules et du TOF (TurnOver Frequency, nombre de moles de CO₂ produites par moles de métal et par seconde) à 80 °C pour 9 cérines imprégnés (de Pd, Pt et Ni) [88].

Le résultat le plus important de l'étude a permis de montrer que l'activité catalytique est dépendante du nombre d'atomes métalliques présents à l'interface entre le support, le métal et le gaz. C'est ce que montre la figure I-30, qui représente la variation en log de la fraction de sites (nombre d'atomes de Pd dans une certaine position (surface, périmètre et coin) sur le nombre total d'atomes) en fonction du diamètre d des particules. Une relation polynomiale s'établit, le degré du polynôme étant différent pour les atomes de surface (-0,9), du périmètre (-1,9) et des coins (proche de -2,6). En parallèle, l'activité catalytique mesurée à 80 °C après une réduction à 150 °C et exprimée par le « turnover frequency » (TOF, nombre de moles de CO₂ produite par mole de métal et par seconde) varie selon le diamètre des particules selon une loi polynomiale intermédiaire entre celle démontrée par les atomes de coin et de périmètre (-2,3). Ce résultat démontre que les sites actifs sont des atomes métalliques positionnés à l'interface métal/support/gaz quelle que soit la nature du métal (Pt, Pd, Ni) et les conditions opératoires (riche, pauvre et à la stœchiométrie). Par conséquent, l'activité catalytique pour l'oxydation du CO dépend du nombre d'atomes de métal (donc de la taille de la particule de métal) à l'interface métal / cérine / gaz.

Dans la continuité de la dernière étude, Hu et coll. [89] ont étudié l'influence de la morphologie de la cérine et notamment de la nature des plans cristallins sur l'activité catalytique de nanoparticules de Pd supportées pour l'oxydation du CO et du propane dans des conditions oxydantes. Ainsi, trois cérines avec des morphologies différentes ont été synthétisées :

-des grains sous forme de bâtonnets, notée CeO₂-R, ayant une surface spécifique de 102 m²/g qui exposent principalement les plans (110) et (100).

-des particules cubiques, notée CeO₂-C, possédant une surface spécifique de 25 m²/g qui exposent principalement le plan (100).

- des grains octaédriques, notée CeO₂-O, possédant une surface spécifique de 10 m²/g qui exposent principalement le plan (111).

L'imprégnation de Pd (1% massique) ne modifie pas la morphologie des supports, mais contribue néanmoins à diminuer légèrement la surface spécifique du catalyseur. Une étude XPS a permis de montrer que le Pd est majoritairement sous forme Pd²⁺, que ce soit au sein de particules ou clusters de PdO/Pd ancrés sur la cérine, ou sous forme d'une solution solide Pd_xCe_{1-x}O_{2-z} pour laquelle les liaisons -Pd²⁺-O²⁻/□-Ce⁴⁺- dominent la surface [85]. De même, l'étude XPS aux niveaux d'énergie de l'oxygène a permis de montrer que Pd/CeO₂-R et Pd/CeO₂-O possèdent respectivement la plus forte concentration en lacunes d'oxygène et en oxygène faiblement lié. La présence de Pd accroît la quantité de défauts en oxygène dans la cérine. Les cations Pdⁿ⁺ sous forme de solution solide Pd_xCe_{1-x}O_{2-z} permettent de former plus facilement des lacunes d'oxygène que les espèces PdO de surface.

Concernant les propriétés de réductibilité, les mesures de TPR sous hydrogène sur les supports seuls ont montré la meilleure réductibilité totale de CeO₂-R (figure I-29 (A)) (consommation totale de H₂ la plus élevée), attribuée à sa grande surface spécifique et à une plus grande accessibilité et mobilité de l'oxygène. De même pour les oxydes imprégnés, Pd/CeO₂-R possède la plus grande réductibilité : tout le PdO est réduit sous forme Pd⁰ à basse température (pic à 82 °C) ainsi que la surface de la cérine au voisinage des nanoparticules de Pd grâce au spillover de l'H₂ (adsorption ou dissociation de l'H₂ sur le métal précieux puis migration vers le support oxyde, figure I-31 (B)). Cette forte interaction entre le Pd et la cérine serait liée à la formation de la solution solide Pd_xCe_{1-x}O_{2-z}. Sur Pd/CeO₂-C et Pd/CeO₂-O, la réduction de PdO en Pd⁰ se déroule à plus basse température (≈ 0 °C), sans doute à cause de la présence initiale de Pd métallique.

Les autres études menées par O₂-TPD-MS (désorption programmée en température de l'oxygène et suivi par spectroscopie de masse), CO-TPR et C₃H₈-TPSR ont confirmé la meilleure mobilité de l'oxygène sur CeO₂-R et Pd/CeO₂-R ainsi que le classement suivant de leur réductibilité :



Ce classement est cohérent avec celui de la mobilité et du stockage de l'oxygène en fonction de la nature des plans cristallins :

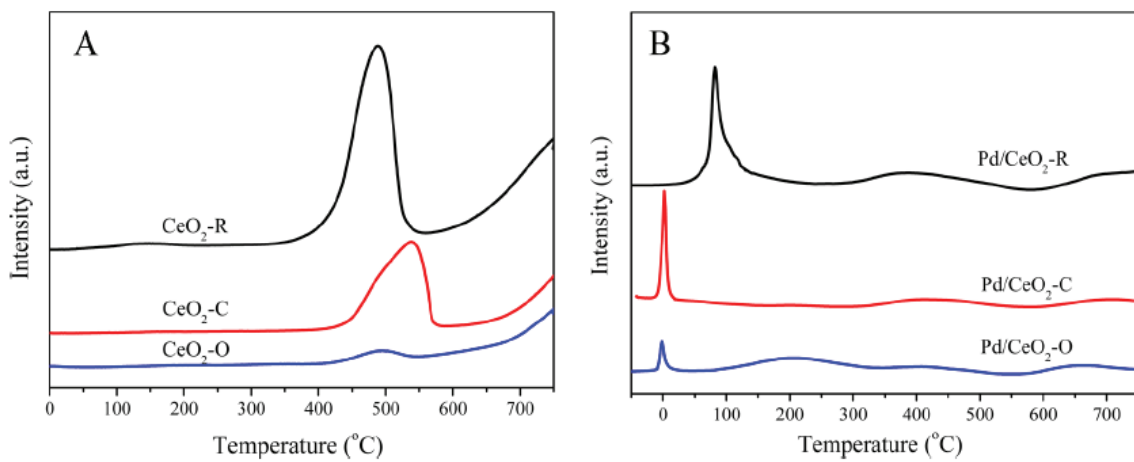


Figure I-31 Courbes de H₂-TPR sur cériines (A) et cériines imprégnées par du Pd (B).

L'activité catalytique pour l'oxydation du CO et du propane est précédée d'un pré-traitement sous 10% H₂ à 200 °C pendant 30 minutes. Les résultats catalytiques sont présentés en figure I-32. Les performances sont très différentes selon le polluant oxydé.

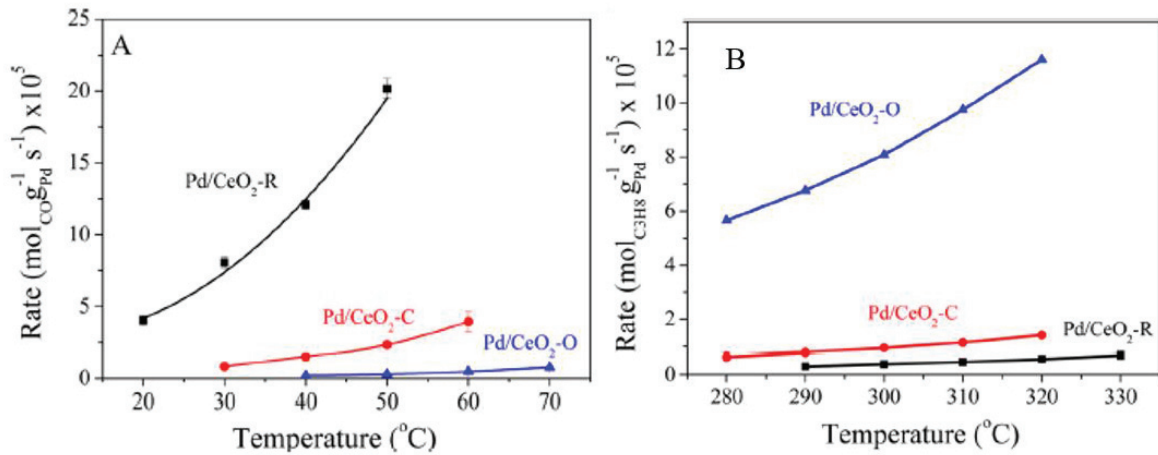


Figure I-32 Activité catalytique de Pd/CeO₂ pour l'oxydation du CO (A) et du propane (B).

Pour l'oxydation du CO, le classement des catalyseurs (figure I-32 (A)) est le même que pour la réductibilité et la mobilité de l'oxygène. CeO₂-R, dont les deux plans principaux sont (110) et (100), est donc le meilleur support pour l'oxydation du CO, ce qui est attribué à sa forte réductibilité et à la liaison Ce-O faible en surface. Une étude DRIFT sur l'adsorption de CO à 50 °C a également montré que le CO est majoritairement adsorbé sur le Pd métallique et que les cations Pd²⁺ sont facilement réduits en Pd⁰ par le CO à 50°C. Seul le catalyseur Pd/CeO₂-O semble conserver des cations Pd²⁺ en surface suggérant que Pd²⁺ est plus stable sur les faces (111) de CeO₂-O, ce qui concorde avec la faible réductibilité de ce support. Cette étude confirme le mécanisme décrit dans la littérature pour l'oxydation du CO sur Pd/CeO₂. Ce mécanisme est de type Mars-Van Krevelen (MVK) [89] [90] selon 4 étapes :

- Le CO s'adsorbe sur du Pd métal
- Le CO chimisorbé migre vers l'interface Pd/cérine
- Le CO réagit avec l'oxygène du support
- Les lacunes d'oxygène formées par l'étape précédente sont à nouveau comblées par l'oxygène gazeux (chimisorption de l'oxygène)

La troisième étape met clairement en avant le besoin d'avoir un support où l'oxygène est très mobile et présentant des lacunes d'oxygène de surface. Ce mécanisme explique donc clairement la meilleure activité de Pd/CeO₂-R.

Au contraire, pour l'oxydation du propane, le catalyseur Pd/CeO₂-O est le catalyseur le plus performant (figure I-32B). La mobilité de l'oxygène de surface du support n'est donc pas cruciale pour cette réaction. D'après les auteurs, le mécanisme de la combustion du propane sur Pd/CeO₂ serait le suivant :

- (1) Activation et adsorption dissociative du propane sur l'oxyde PdO

- (2) Migration des fragments carbonés (CH₂-, CH₃-) vers l'interface Pd/PdO/CeO_{2-x}
- (3) Oxydation des fragments par l'oxygène adsorbé à l'interface notamment en carboxylate
- (4) Oxydation des carboxylates
- (5) Adsorption de l'oxygène aux interfaces Pd/PdO/CeO_{2-x}

L'étape limitante de cette réaction est la rupture d'une liaison C-H du propane (étape 1). Les espèces PdO seraient les plus efficaces pour activer le propane. Le matériau Pd/CeO₂-O possédant le ratio PdO/Pd_xCe_{1-x}O_{2-y} le plus élevé possède le plus de sites actifs. De plus, les spectres DRIFTS d'adsorption du propane ont montré que cet alcane s'adsorbe fortement sur Pd/CeO₂-R à cause de nombreuses lacunes d'oxygène alors qu'il est faiblement chimisorbé sur les plans (111) de Pd/CeO₂-O, où il se décompose d'autant plus facilement. De plus, ce travail suggère que l'oxydation du CO est promue par des petites particules de Pd [89] alors que la vitesse d'oxydation du propane serait maximale sur des particules plus grosses.

Conclusion :

Sur des catalyseurs de type Pd/cérine, l'oxydation du CO se fait selon un mécanisme MVK où l'étape limitante est l'approvisionnement en oxygène du solide à l'interface gaz/cérine/Pd [89] [90]. Pour que cette réaction soit optimale, il est nécessaire de disposer d'une grande interface (donc d'avoir des petites particules de Pd) métal/support ainsi que d'une forte mobilité de l'oxygène du support. Le CO s'adsorbe quant à lui sur les particules métalliques. Par comparaison, l'alumine ne possédant pas de propriétés redox, nous pouvons exclure un mécanisme MVK : un mécanisme Langmuir-Hinshelwood [91] (réaction entre les deux réactifs adsorbés) est de ce fait privilégié.

Concernant l'oxydation du propane, toujours selon un mécanisme MVK, l'étape limitante est l'activation du propane par rupture d'une liaison C-H, le site le plus actif étant PdO. Sa présence semble favorisée sur les plans (111) moins réductibles. L'approvisionnement en O n'est pas un problème, la réaction ayant lieu à plus haute température. Sur Pd-Al₂O₃, l'étape limitante reste la même. Une nouvelle fois, le mécanisme est cette fois-ci du type Langmuir-Hinshelwood [92].

VI. Conclusion

Au cours de cette analyse bibliographique, nous avons passé en revue le concept de dépollution automobile d'un point de vue très général jusqu'à l'étude des phénomènes catalytiques à l'échelle nanométrique.

Dans un premier temps, nous nous sommes concentrés sur les principaux polluants ainsi que sur l'évolution des normes européennes depuis les années 90 jusqu'à la norme euro 6. La réduction programmée des émissions de polluants ayant été drastique, elle a conditionné l'évolution et l'association de différentes briques de dépollution automobile. Les filtres à particules (FAP) équipent notamment tous les véhicules Diesel et font leur apparition sur certaines motorisations essence. Alors que le régime de fonctionnement pauvre en carburant des motorisations Diesel impose d'utiliser une brique traitant l'oxydation (Diesel Oxidation Catalysts : DOC) de polluants et une autre pour la réduction des oxydes d'azote, la catalyse trois voies utilise une seule brique permettant de réaliser à la fois l'oxydation et la réduction des différents polluants émis par les véhicules essence, grâce à un fonctionnement à la stoechiométrie.

Le cérium s'avère être un acteur incontournable de la catalyse et notamment de la catalyse trois voies. Stabilisé au préalable à l'état tétravalent dans l'oxyde CeO_2 et utilisé pour sa capacité à fonctionner comme un tampon d'oxygène permettant de gérer les fluctuations de la stoechiométrie en oxygène dans l'échappement gazeux, sa très faible stabilité thermique a très vite été un problème. La stabilisation de solutions solide $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ a ainsi permis d'accroître significativement leur surface spécifique et leur stabilité thermique, mais également leur réductibilité et leur capacité de stockage de l'oxygène. Pour les forts taux de Ce (> 60% at.) cette solution solide cristallise dans une structure cubique de groupe d'espace Fm-3m. Cependant, il a été démontré que les meilleures propriétés de stockage de l'oxygène et de réductibilité ont été obtenues pour une composition équimolaire en Ce et Zr pouvant cristalliser dans une surstructure de la fluorine de type pyrochlore (groupe d'espace Fd-3m), caractérisée par un ordre des lacunes d'oxygène et des cations $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ et Zr^{4+} .

La littérature fait également état de nombreuses études appliquées à caractériser des solutions solides de types $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-PrO}_x$. L'attrait pour le praséodyme est notamment dû au fait qu'il possède des rayons ioniques semblables à ceux du cérium tétravalent et trivalent, permettant ainsi une incorporation dans la solution solide sans changement de phase. Par ailleurs, les énergies de quatrième ionisation du Pr et du Ce sont différentes, valant respectivement 39,0 eV et 36,8 eV. De ce fait Pr^{4+} est moins stable que Ce^{4+} , ce qui peut être bénéfique pour améliorer

les propriétés de réductibilité des phases que nous voulons étudier. Ainsi, l'étude antérieure réalisée par J. Abel [59] a montré le caractère réductible des oxydes riches en Pr et de formulation $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$ et $\text{Ce}_{1-z}\text{Pr}_z\text{O}_{2-y}$. Par ailleurs, plus le taux de Zr est élevé, plus l'état de valence du Pr est faible en stabilisant l'état trivalent. Cette tendance traduit simplement des effets de liaisons antagonistes. En présence de cérium, c'est le composé équimolaire $\text{Ce}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{O}_2$ qui présente les meilleures propriétés de réductibilité avec une réduction à basse température qui opère vers 400°C . De manière générale, il suffit d'un faible dopage en Pr sur des supports riches en Ce pour améliorer la stabilité thermique, l'OSC et la réductibilité des phases $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. La composition $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,1}\text{Pr}_{0,45}\text{O}_2$ a notamment été établie comme étant celle possédant la meilleure OSC parmi les phases $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-PrO}_x$. Cette composition retiendra également notre attention lors des prochains chapitres pour ses nombreuses qualités. Cependant, la détermination du ratio $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ est très peu abordée lors de ces études, également en lien avec la conductivité mixte ionique et électronique bien mentionnée dans la littérature, et où la génération de lacunes d'oxygène permet d'exacerber la mobilité ionique de l'oxygène, paramètres clefs avec la réductibilité vis-à-vis des performances catalytiques pour l'oxydation du propane et du CO.

Enfin, nous avons également relevé des travaux importants concernant l'oxydation du CO et du propane sur des oxydes imprégnés de Pd. Ces études, utilisant des catalyseurs de référence en catalyse trois voies ($\text{Pd}/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_{2-x}$) et en catalyse d'oxydation Diesel ($\text{Pd}/\text{La-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$), constituent une bonne base de données concernant les mécanismes d'oxydation du CO et du propane afin de se situer avec les catalyseurs développés lors de ce travail.

Références:

- [1] K. G. Mösl, "On the Formation of Nitrogen Oxides During the Combustion of Partially Pre-Vaporized Droplets," Verlag Dr. Hut, 2012.
- [2] L. Serveau, N. Taïeb "Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effets de serre en France - Série sectorielles et analyses étendues", Format SECTEN, avril 2015 .
- [3] AIRPARIF, "La qualité de l'air en 2013 à Paris", octobre 2014 .
- [4] Y.-P. Yun, J. Y. Lee, E.-K. Ahn, K. H. Lee, H. K. Yoon, and Y. Lim, "Diesel exhaust particles induce apoptosis via p53 and Mdm2 in J774A.1 macrophage cell line," *Toxicology in Vitro*, vol. 23, no. 1, pp. 21–28, Feb. 2009.
- [5] J. Rissler *et al.*, "Experimental determination of deposition of diesel exhaust particles in the human respiratory tract," *Journal of Aerosol Science*, vol. 48, pp. 18–33, Jun. 2012.
- [6] Delphi, "Worldwide emissions standards: passenger cars and light duty", 2016-2017. <https://www.delphi.com>
- [7] A. Le Moullec, "Bilan de la qualité de l'air en France en 2015", ministère de l'environnement, de l'énergie et de la mer octobre 2016.
- [8] AECC, "Quality of European gasoline and Diesel fuels", 2003. <https://www.aecc.eu>
- [9] AECC, "Position statement on additives in gasoline/petrol and Diesel fuel", 2002. <https://www.aecc.eu>
- [10] F. Haaß and H. Fuess, "Structural Characterization of Automotive Catalysts," *Advanced Engineering Materials*, vol. 7, no. 10, pp. 899–913, Oct. 2005.
- [11] M. J. Wernke, "Diesel Exhaust," in *Encyclopedia of Toxicology*, Elsevier, 2014, pp. 111–114.
- [12] A. Russell and W. S. Epling, "Diesel Oxidation Catalysts," *Catalysis Reviews*, vol. 53, no. 4, pp. 337–423, Oct. 2011.
- [13] Y. Y. Yao and J. T. Kummer, "A study of high temperature treated supported metal oxide catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 46, no. 3, pp. 388–401, 1977.
- [14] A. Winkler, D. Ferri, and M. Aguirre, "The influence of chemical and thermal aging on the catalytic activity of a monolithic diesel oxidation catalyst," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 93, no. 1–2, pp. 177–184, Nov. 2009.
- [15] R. M. Heck and R. J. Farrauto, "Automobile exhaust catalysts," *Applied Catalysis A: General*, vol. 221, no. 1, pp. 443–457, 2001.
- [16] P. Gélín and M. Primet, "Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 39, no. 1, pp. 1–37, 2002.
- [17] R. Burch, D.J. Crittle, M.J. Hayes, "C-H bond activation in hydrocarbon oxidation on heterogeneous catalysts", *Catalysis Today*, vol. 47, pp. 229-234, 1999.
- [18] P. Degobert, "Automobile et Pollution", Editions technip, 1992.
- [19] J.C Summer, W.B. Williamson, J.A. Scaparo, "The role of durability and evaluation conditions on the performance of Pt/Rh automotive catalysts", *SAE Technical Paper*, no 900495, 1990.
- [20] A. Laachir *et al.*, "Reduction of CeO₂ by hydrogen. Magnetic susceptibility and Fourier-transform infrared, ultraviolet and X-ray photoelectron spectroscopy measurements," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 87, no. 10, pp. 1601–1609, 1991.
- [21] C. Binet, M. Daturi, J. C. Lavalley, "IR study of polycrystalline ceria properties in oxydised and reduced states", *Catal. Tod.*, vol. 50, pp. 207-225, 1999.
- [22] J. P. Cuif, G. Blanchard, O. Touret, M. Marczl, E. Quéméré, *SAE Technical Paper*, no 969106, 1996.

- [23] J.-P. Cuif, G. Blanchard, O. Touret, A. Seigneurin, M. Marzi, and E. Quéméré, "(Ce, Zr) O₂ solid solutions for three-way catalysts," *SAE Technical Paper*, 1997.
- [24] J. Andersson, M. Antonsson, L. Eurenus, E. Olsson, and M. Skoglundh, "Deactivation of diesel oxidation catalysts: Vehicle- and synthetic aging correlations," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 72, no. 1–2, pp. 71–81, Mar. 2007.
- [25] M. H. Wiebenga *et al.*, "Deactivation mechanisms of Pt/Pd-based diesel oxidation catalysts," *Catalysis Today*, vol. 184, no. 1, pp. 197–204, Apr. 2012.
- [26] X. Cheng and X. T. Bi, "A review of recent advances in selective catalytic NO_x reduction reactor technologies," *Particuology*, vol. 16, pp. 1–18, Oct. 2014.
- [27] V. Praveena and M. L. J. Martin, "A review on various after treatment techniques to reduce NO_x emissions in a CI engine," *Journal of the Energy Institute*, Jun. 2017.
- [28] A. Sultana, M. Sasaki, K. Suzuki, and H. Hamada, "Tuning the NO_x conversion of Cu-Fe/ZSM-5 catalyst in NH₃-SCR," *Catalysis Communications*, vol. 41, pp. 21–25, Nov. 2013.
- [29] J. Wang, H. Chen, Z. Hu, M. Yao, and Y. Li, "A Review on the Pd-Based Three-Way Catalyst," *Catalysis Reviews*, vol. 57, no. 1, pp. 79–144, Jan. 2015.
- [30] R. Burch, "Knowledge and Know-How in Emission Control for Mobile Applications", *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, vol. 46, no 3-4, pp. 271-333, 2004.
- [31] S. Barbusse, G. Plassat, "Les particules de combustion automobile et leurs dispositifs d'élimination", ADEME, 2005.
- [32] L. Gagnepain, G. Plassat, "Peugeot 607 équipés de filtres à particules", ADEME, 2005.
- [33] R. Ramdas, E. Nowicka, R. Jenkins, D. Sellick, C. Davies, and S. Golunski, "Using real particulate matter to evaluate combustion catalysts for direct regeneration of diesel soot filters," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 176–177, pp. 436–443, Oct. 2015.
- [34] S. Wagloehner and S. Kureti, "Study on the mechanism of the oxidation of soot on Fe₂O₃ catalyst," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 125, pp. 158–165, Aug. 2012.
- [35] S. Liu, X. Wu, D. Weng, M. Li, and J. Fan, "Sulfation of Pt/Al₂O₃ catalyst for soot oxidation: High utilization of NO₂ and oxidation of surface oxygenated complexes," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 138–139, pp. 199–211, Jul. 2013.
- [36] M. V. Twigg, A. J. J. Wilkins, and N. S. Will, *Emission control*. Google Patents, 2001.
- [37] A. Serve, "Couches catalytiques conductrices ioniques pour filtre à particules autorégénérant", sous la direction de P. Vernoux, Lyon 1, 2016.
- [38] I. Chorkendorff and J. W. Niemantsverdriet, *Concepts of modern catalysis and kinetics*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [39] A. Trovarelli, Ed., *Catalysis by ceria and related materials*, Reprinted. London: Imperial College Press, 2005.
- [40] A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Boaro, and G. Dolcetti, "The utilization of ceria in industrial catalysis," *Catalysis today*, vol. 50, no. 2, pp. 353–367, 1999.
- [41] V. Perrichon, A. Laachir, S. Abouarnadasse, O. Touret, and G. Blanchard, "Thermal stability of a high surface area ceria under reducing atmosphere," *Applied Catalysis A: General*, vol. 129, no. 1, pp. 69–82, 1995.
- [42] G. Colon, M. Pijolat, F. Valdivieso, H. Vidal, J. Kaspar, E. Finocchio, M. Daturi, J.C. Lavalley, R.T. Baker, S. Bernal, "Surface and structural characterization of Ce_xZr_{1-x}O₂ mixed oxides as potential three-way catalyst promoters", *Faraday Transactions*, vol. 24, 1998.
- [43] T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, and P. Fornasiero, "Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂-Based Materials," *Chemical Reviews*, vol. 116, no. 10, pp. 5987–6041, May 2016.

- [44] R. Wang and M. Fang, "Improved low-temperature reducibility in ceria zirconiananoparticles by redox treatment," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 5, pp. 1770–1773, 2012.
- [45] A. M. Hernández-Giménez, L. P. dos S. Xavier, and A. Bueno-López, "Improving ceria-zirconia soot combustion catalysts by neodymium doping," *Applied Catalysis A: General*, vol. 462–463, pp. 100–106, Jul. 2013.
- [46] Y. Madier, "Etude de la mobilité et du stockage de l'oxygène par échange isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ sur des catalyseurs de postcombustion à base d'oxydes de terres rares", sous la direction de Daniel Duprez, Poitiers, 1999.
- [47] B. Zhao, G. Li, C. Ge, Q. Wang, and R. Zhou, "Preparation of $\text{Ce}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}\text{O}_2$ mixed oxides as supports of improved Pd-only three-way catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 96, no. 3–4, pp. 338–349, Jun. 2010.
- [48] C. Janvier, M. Pijolat, F. Valdivieso, M. Soustelle, C. Zing, "Thermal stability of $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ solid solution powders", *Journal of European Ceramic Society*, vol. 18, pp. 1331–1337, 1998.
- [49] G. Colon, F. Valdivieso, M. Pijolat, R. T. Baker, J. J. Calvino, and S. Bernal, "Textural and phase stability of $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ mixed oxides under high temperature oxidising conditions," *Catalysis Today*, vol. 50, no. 2, pp. 271–284, 1999.
- [50] B. Zhao, Q. Wang, G. Li, and R. Zhou, "Effect of rare earth (La, Nd, Pr, Sm and Y) on the performance of Pd/ $\text{Ce}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}\text{MO}_{2-\delta}$ three-way catalysts," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 1, no. 3, pp. 534–543, Sep. 2013.
- [51] Q. Wang, G. Li, B. Zhao, M. Shen, and R. Zhou, "The effect of La doping on the structure of $\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$ and the catalytic performance of its supported Pd-only three-way catalyst," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 101, no. 1–2, pp. 150–159, Nov. 2010.
- [52] S. Bensaid *et al.*, "Catalytic Oxidation of CO and Soot over Ce-Zr-Pr Mixed Oxides Synthesized in a Multi-Inlet Vortex Reactor: Effect of Structural Defects on the Catalytic Activity," *Nanoscale Research Letters*, vol. 11, no. 1, Dec. 2016.
- [53] D. H. Prasad *et al.*, "Structural Characterization and Catalytic Activity of $\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.25}\text{RE}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ Nanocrystalline Powders Synthesized by the Glycine-Nitrate Process," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 5, pp. 3467–3476, Feb. 2012.
- [54] E. Aneggi, M. Boaro, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, and A. Trovarelli, "Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 408–412, pp. 1096–1102, Feb. 2006.
- [55] J. Marrero-Jerez, S. Larrondo, E. Rodríguez-Castellón, and P. Núñez, "TPR, XRD and XPS characterisation of ceria-based materials synthesized by freeze-drying precursor method," *Ceramics International*, vol. 40, no. 5, pp. 6807–6814, Jun. 2014.
- [56] M. Daturi *et al.*, "Reduction of High Surface Area $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ Mixed Oxides," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, no. 39, pp. 9186–9194, Oct. 2000.
- [57] J. Kašpar, P. Fornasiero, and M. Graziani, "Use of CeO_2 based oxides in the three-way catalysis," *Catalysis Today*, vol. 50, no. 2, pp. 285–298, 1999.
- [58] E. Mamontov, R. Brezny, M. Koranne, and T. Egami, "Nanoscale heterogeneities and oxygen storage capacity of $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 47, pp. 13007–13014, 2003.
- [59] Thèse de J. Abel, "Corrélations compositions chimiques-structures d'oxydes mixtes (Ce/Zr) à base de $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ et propriétés de réductibilité", sous la direction d'A. Demourgues, Bordeaux 1, 2011.
- [60] R. B. Von Dreele, L. Eyring, A. L. Bowman, and J. L. Yarnell, "Refinement of the crystal structure of Pr_7O_{12} by powder neutron diffraction," *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, vol. 31, no. 4, pp. 971–974, 1975.

- [61] L. Eyring, "The binary rare earth oxides," *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, vol. 3, pp. 337–399, 1979.
- [62] J. Zhang, R. B. Von Dreele, and L. Eyring, "Structures in the Oxygen-Deficient Fluorite-Related R_nO_{2n-2} Homologous Series: $Pr_{12}O_{22}$," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 122, no. 1, pp. 53–58, 1996.
- [63] J. Abel *et al.*, "Oxygen non-stoichiometry phenomena in $Pr_{1-x}Zr_xO_{2-y}$ compounds ($0.02 < x < 0.5$)," *Dalton Trans.*, vol. 43, no. 40, pp. 15183–15191, Sep. 2014.
- [64] X. Wu *et al.*, "Structure and oxygen storage capacity of Pr/Nd doped CeO_2-ZrO_2 mixed oxides," *Solid State Sciences*, vol. 9, no. 7, pp. 636–643, Jul. 2007.
- [65] S. Rossignol, C. Descorme, C. Kappenstein, and D. Duprez, "Synthesis, structure and catalytic properties of Zr–Ce–Pr–O mixed oxides," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 11, no. 10, pp. 2587–2592, 2001.
- [66] X. Yang, L. Yang, S. Lin, and R. Zhou, "Investigation on properties of Pd/CeO₂–ZrO₂–Pr₂O₃ catalysts with different Ce/Zr molar ratios and its application for automotive emission control," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 285, pp. 182–189, Mar. 2015.
- [67] J. Mikulova, S. Rossignol, F. Gérard, D. Mesnard, C. Kappenstein, and D. Duprez, "Properties of cerium–zirconium mixed oxides partially substituted by neodymium: Comparison with Zr–Ce–Pr–O ternary oxides," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 179, no. 8, pp. 2511–2520, Aug. 2006.
- [68] W. Wang, P. Lin, Y. Fu, and G. Cao, "Redox properties and catalytic behavior of praseodymium-modified (Ce-Zr)O₂ solid solutions in three-way catalysts," *Catalysis Letters*, vol. 82, no. 1, pp. 19–27, 2002.
- [69] D. Fagg, V. Kharton, A. Shaula, I. Marozau, and J. Frade, "Mixed conductivity, thermal expansion, and oxygen permeability of Ce(Pr,Zr)O₂," *Solid State Ionics*, vol. 176, no. 19–22, pp. 1723–1730, Jun. 2005.
- [70] D. P. Fagg, J. R. Frade, V. V. Kharton, and I. P. Marozau, "The defect chemistry of Ce(Pr, Zr)O_{2-δ}," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 179, no. 5, pp. 1469–1477, May 2006.
- [71] "Electron-hole-conduction-in-Pr-doped-Ce(Gd)O_{2-δ} by faradaic efficiency and emf-measurements 2001 *Electrochimica Acta*.
- [72] J. J. Kim, S. R. Bishop, N. J. Thompson, D. Chen, and H. L. Tuller, "Investigation of Nonstoichiometry in Oxide Thin Films by Simultaneous *in Situ* Optical Absorption and Chemical Capacitance Measurements: Pr-Doped Ceria, a Case Study," *Chemistry of Materials*, vol. 26, no. 3, pp. 1374–1379, Feb. 2014.
- [73] K. B. Sravan Kumar and P. A. Deshpande, "On Identification of Labile Oxygen in Ceria-Based Solid Solutions: Which Oxygen Leaves the Lattice?," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 16, pp. 8692–8702, Apr. 2015.
- [74] T. Andana, M. Piumetti, S. Bensaid, N. Russo, D. Fino, and R. Pirone, "CO and Soot Oxidation over Ce-Zr-Pr Oxide Catalysts," *Nanoscale Research Letters*, vol. 11, no. 1, Dec. 2016.
- [75] M. Piumetti, T. Andana, S. Bensaid, D. Fino, N. Russo, and R. Pirone, "Ceria-based nanomaterials as catalysts for CO oxidation and soot combustion: Effect of Zr-Pr doping and structural properties on the catalytic activity," *AIChE Journal*, vol. 63, no. 1, pp. 216–225, Jan. 2017.
- [76] Z. Wu, M. Li, and S. H. Overbury, "On the structure dependence of CO oxidation over CeO₂ nanocrystals with well-defined surface planes," *Journal of Catalysis*, vol. 285, no. 1, pp. 61–73, Jan. 2012.
- [77] P. M. Heynderickx, J. W. Thybaut, H. Poelman, D. Poelman, and G. B. Marin, "The total oxidation of propane over supported Cu and Ce oxides: A comparison of single and binary metal oxides," *Journal of Catalysis*, vol. 272, no. 1, pp. 109–120, May 2010.

- [78] S. Zhao and R. J. Gorte, "A comparison of ceria and Sm-doped ceria for hydrocarbon oxidation reactions," *Applied Catalysis A: General*, vol. 277, no. 1–2, pp. 129–136, Dec. 2004.
- [79] M. Fernández-García *et al.*, "Role of the state of the metal component on the light-off performance of Pd-based three-way catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 221, no. 2, pp. 594–600, Jan. 2004.
- [80] A. Iglesias-Juez, A. Martínez-Arias, M. A. Newton, S. G. Fiddy, and M. Fernández-García, "Redox behaviour of Pd-based TWCs under dynamic conditions: analysis using dispersive XAS and mass spectrometry," *Chemical Communications*, no. 32, p. 4092, 2005.
- [81] A. Iglesias-Juez, A. Kubacka, M. Fernández-García, M. Di Michiel, and M. A. Newton, "Nanoparticulate Pd Supported Catalysts: Size-Dependent Formation of Pd(I)/Pd(0) and Their Role in CO Elimination," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, no. 12, pp. 4484–4489, Mar. 2011.
- [82] T. Maillot, C. Solleau, J. Barbier, and D. Duprez, "Oxidation of carbon monoxide, propene, propane and methane over a Pd/Al₂O₃ catalyst. Effect of the chemical state of Pd," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 14, no. 1–2, pp. 85–95, 1997.
- [83] D. Lopez-Gonzalez *et al.*, "Effect of the Reduction Step on the Catalytic Performance of Pd–CeMO₂ Based Catalysts (M = Gd, Zr) for Propane Combustion," *Topics in Catalysis*, vol. 59, no. 17–18, pp. 1638–1650, Oct. 2016.
- [84] T. P. Senftle, A. C. T. van Duin, and M. J. Janik, "Methane Activation at the Pd/CeO₂ Interface," *ACS Catalysis*, vol. 7, no. 1, pp. 327–332, Jan. 2017.
- [85] R. V. Gulyaev, T. Y. Kardash, S. E. Malykhin, O. A. Stonkus, A. S. Ivanova, and A. I. Boronin, "The local structure of Pd_xCe_{1-x}O_{2-x-δ} solid solutions," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 26, pp. 13523–13539, 2014.
- [86] T. P. Senftle, A. C. T. van Duin, and M. J. Janik, "Role of Site Stability in Methane Activation on Pd_xCe_{1-x}O_δ Surfaces," *ACS Catalysis*, vol. 5, no. 10, pp. 6187–6199, Oct. 2015.
- [87] T. Bunluesin, R.J. Gorte, G.W. Graham, "Studies of the water-gas-shift reaction on ceria-supported Pt, Pd and Rh: implications for oxygen-storage properties", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 15, pp. 107-114, 1998.
- [88] M. Cargnello *et al.*, "Control of metal nanocrystal size reveals metal-support interface role for ceria catalysts," *Science*, vol. 341, no. 6147, pp. 771–773, 2013.
- [89] Z. Hu, "Effect of Ceria Crystal Plane on the Physicochemical and Catalytic Properties of Pd/Ceria for CO and Propane Oxidation," *ACS Catalysis*, pp. 2265–2279, 2016.
- [90] E. Aneggi, J. Llorca, M. Boaro, and A. Trovarelli, "Surface-structure sensitivity of CO oxidation over polycrystalline ceria powders," *Journal of Catalysis*, vol. 234, no. 1, pp. 88–95, Aug. 2005.
- [91] T. Engel and G. Ertl, "A molecular beam investigation of the catalytic oxidation of CO on Pd (111)," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 69, no. 3, p. 1267, 1978.
- [92] Y.-F. Y. Yao, "Oxidation of alkanes over noble metal catalysts," *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, vol. 19, no. 3, pp. 293–298, 1980.

**Chapitre II : Corrélation composition
chimique / état de valence du Pr et
influence sur la réductibilité et les
propriétés de transport**

Introduction

Dans ce chapitre, sur la base de l'analyse fine des compositions et des paramètres structuraux d'oxydes mixtes à base de cérium, zirconium et praséodyme, il s'agira de mieux appréhender les propriétés de réductibilité mais également de transport associées notamment à l'état de valence mixte $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$. Les propriétés catalytiques et de mobilité de l'oxygène font l'objet du chapitre suivant.

Chaque composition d'oxydes complexes a été obtenue à partir de synthèses par co-précipitation en milieu basique suivies de recuits à l'air à haute température. Leur pureté phasique, tout comme le paramètre de maille, la taille moyenne des cristallites (analyse par DRX), leur surface spécifique ainsi que l'homogénéité cationique (analyse par STEM-EDX), ont été évalués dans une première étape. Si le cérium reste à l'état tétravalent dans ce réseau fluorine sous air, le praséodyme peut quant à lui adopter un état de valence mixte $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ dans ces conditions thermodynamiques, et cela avant toute réduction sous Ar/H_2 . L'état de valence du praséodyme s'avère être une donnée majeure de notre étude, mais elle fait souvent défaut dans la bibliographie. Ainsi, une double analyse mettant en œuvre des mesures de susceptibilité magnétique à basse température sous atmosphère neutre corrélées à l'analyse thermogravimétrique sous Ar/H_2 jusqu'à la réduction complète en Pr^{3+} et partielle en Ce^{3+} , permettra d'accéder à la proportion $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ au sein de ces nouvelles compositions obtenues après calcination à l'air et avant tout test catalytique. Le taux de lacunes d'oxygène sera déduit de ce rapport par une simple équation d'électroneutralité.

En s'appuyant sur ces compositions précises et sur l'analyse thermogravimétrique, nous avons tenté d'évaluer dans cette série de phases quel serait l'environnement du tétraèdre d'oxygène le plus labile en se réduisant à l'air ou à basse température sous Ar/H_2 , à partir d'une simple approche statistique. Il s'agira par la suite en considérant le diagramme ternaire $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-PrO}_x$ de noter les différentes entités tétraédriques OM_4 au sein d'oxydes ternaires correspondant à des lacunes d'oxygène ordonnées au sein des surstructures de type fluorine (pyrochlore). Puis, il conviendra de suivre l'évolution de ces environnements tétraédriques d'oxygène les plus labiles en fonction du taux de Ce, Pr et Zr en tenant compte à la fois de ce calcul statistique et de l'analyse thermogravimétrique.

Finalement, des mesures de propriétés de transport (mobilité et concentration des porteurs de charges) permettront de mieux rendre compte de l'évolution du taux de $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ dans cette

série de composés. En effet, ce taux varie également à l'air en fonction de la température et probablement au cours du temps ce qui constitue une difficulté majeure de cette étude. Enfin, une méthode d'échange isotopique, réalisée sur des pastilles frittées à 1400 °C à l'air, en mode statique, nous permettra en relevant le profil SIMS (spectroscopie de masse d'ions secondaires) d'analyser les concentrations en ^{18}O en surface et en volume. Sur le composé $\text{Ce}_{0.45}\text{Zr}_{0.1}\text{Pr}_{0.45}\text{O}_{2-x}$ qui possède la meilleure conductivité totale dans cette série, nous tenterons d'évaluer le coefficient de diffusion de l'oxygène à différentes températures. Cela se fera à partir de mesures de relaxation de conductivité réalisées à différentes températures et pressions partielles d'oxygène, sur une pastille frittée.

I. Synthèse

La voie de synthèse mise en œuvre lors de ces travaux pour obtenir des oxydes à base de cérium, zirconium et praséodyme est la co-précipitation en milieu basique à température ambiante [1]. Les précurseurs utilisés sont des nitrates de cérium, zirconium et praséodyme. Les oxydes seront notés CZPX, C pour Ce, Z pour Zr, P pour praséodyme et X sera la teneur atomique de Pr.

Les caractéristiques du nitrate de cérium sont : 29,5 %m. de CeO_2 ; $d = 1,715$; pureté = 99,99%, où d est la densité de la solution de nitrate.

Les spécificités de l'oxynitrate de zirconium sont : 18,7 %m. de ZrO_2 ; $d = 1,421$; pureté = 99,99%

Les caractéristiques du nitrate de praséodyme sont : 29,7 %m. de Pr_6O_{11} ; $d = 1,765$; pureté = 99,99%

Ces nitrates sont mélangés dans un bécher dans les proportions stœchiométriques relatives à l'oxyde visé et de l'eau distillée est ajoutée afin d'obtenir une concentration en oxyde d'environ 100g/L.

Cette solution est ajoutée goutte à goutte via une burette graduée dans une solution d'ammoniaque sous agitation et dont le pH initial est de l'ordre de 12 (figure II-1). Dans ces conditions de pH, nous nous assurons de la précipitation de l'hydroxyde ou de l'oxyhydroxyde mixte (lié à l'oxydation partielle des terres rares trivalentes en solution) et ce pH ne doit pas être inférieur à 10 compte tenu des domaines de précipitation des hydroxydes mixtes (diagramme de Pourbaix). Si tel est le cas, de l'ammoniaque concentrée est ajoutée goutte à goutte afin de ne pas trop changer la concentration en oxyde.

Le mûrissement de l'oxyde s'opère alors pendant 4 h, toujours sous agitation et à température ambiante. La suite de la synthèse a ensuite été optimisée pour les besoins de notre étude. Le précipité ainsi obtenu est lavé par centrifugation : tout d'abord, 6 lavages à l'ammoniaque (M/100) sont réalisés, suivis de 2 lavages à l'éthanol. Le précipité lavé est placé sur un bain de sable à 50°C durant une nuit entière afin d'assurer un séchage le moins violent possible.

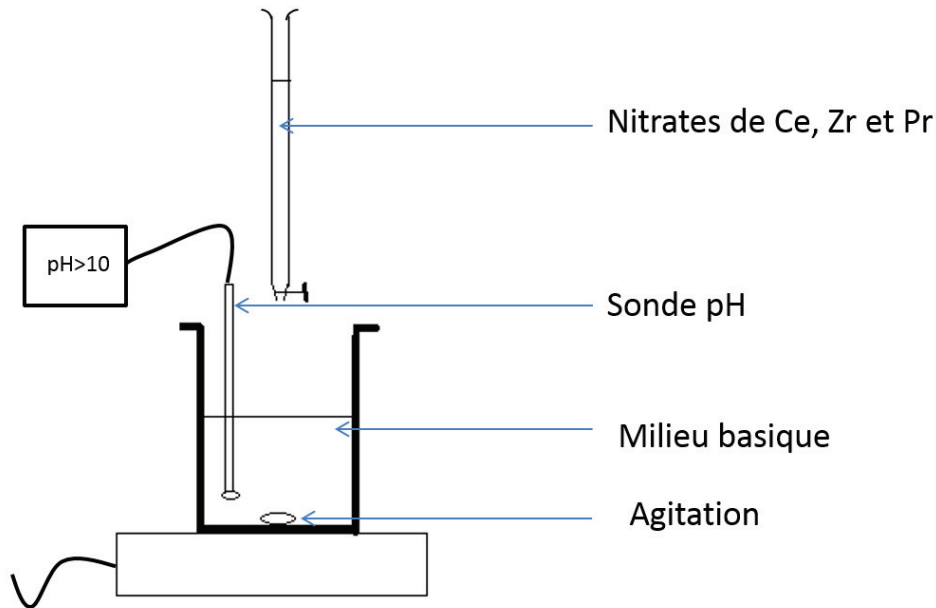


Figure II-1 Montage pour la synthèse d'oxyde de $Ce_{1-x-y}Zr_xPr_yO_{2-z}$ par co-précipitation

La poudre ainsi obtenue est enfin broyée manuellement à l'aide d'un mortier en agate. Une partie de la poudre est calcinée sous air à 700°C pendant 12 h (rampe en température de 2°C/min) afin d'obtenir l'oxyde final. Un recuit à 1400°C sera également effectué selon le même protocole afin d'étudier la stabilité thermique de la phase. L'autre partie de la poudre est conservée en vue de la préparation de pastilles qui seront frittées jusqu'à 1400°C et qui seront nécessaires aux mesures des propriétés de transport.

II. Caractérisations structurales, texturales et homogénéité cationique

Dans ce chapitre, nous allons caractériser des oxydes dont les teneurs en cérium, zirconium et praséodyme seront variables afin de juger de l'influence de chacun de ces éléments. Un oxyde témoin ne contenant pas de praséodyme servira de composé de référence pour mieux sonder l'influence du praséodyme. Les compositions visées calcinées à 700°C sous air, ainsi que leurs

codes d'appellation et leurs compositions réelles déduites par analyse ICP-OES ('Inductively Coupled Plasma', obtenues après minéralisation à 200°C pendant 15 minutes de 10 mg de chaque oxyde dans 20 mL d'HCl concentré et 80 mL d'eau distillée) sont reportés dans le tableau suivant.

Tableau II-1 Composition cible, composition réelle et code d'appellation de chaque oxyde $Ce_{1-x-y}Zr_xPr_yO_{2-z}$.

Composition cible	Code	% at. Ce	% at. Zr	% at. Pr	Composition réelle
$Ce_{0,33}Zr_{0,33}Pr_{0,33}O_{2-x}$	CZP33	34(1)	32(1)	34(1)	$Ce_{0,34}Zr_{0,32}Pr_{0,34}O_{2-x}$
$Ce_{0,80}Zr_{0,20}O_{2-x}$	CZ	80(1)	20(1)	-	$Ce_{0,80}Zr_{0,20}O_{2-x}$
$Ce_{0,8}Zr_{0,1}Pr_{0,1}O_{2-x}$	CZP10	80(1)	10(1)	10(1)	$Ce_{0,8}Zr_{0,1}Pr_{0,1}O_{2-x}$
$Ce_{0,6}Zr_{0,1}Pr_{0,3}O_{2-x}$	CZP30	60(1)	10(1)	30(1)	$Ce_{0,6}Zr_{0,1}Pr_{0,3}O_{2-x}$
$Ce_{0,45}Zr_{0,1}Pr_{0,45}O_{2-x}$	CZP45	44(1)	10(1)	46(1)	$Ce_{0,44}Zr_{0,1}Pr_{0,46}O_{2-x}$

Les composés analysés en ICP montrent une très bonne corrélation entre la composition cible et la composition réelle, ce qui valide le protocole de synthèse par co-précipitation (tableau II-1).

Afin de caractériser la ou les phase(s) en présence au sein des produits synthétisés, la diffraction des rayons X (DRX) sur poudre a été utilisée. L'appareil est un diffractomètre PANalytical X'pert MPD en géométrie Bragg-Brentano θ - θ , équipé d'un monochromateur arrière en graphite et d'une anticathode de cuivre. Sa tension de travail est de 40 kV pour une intensité de 40 mA. Les analyses sont effectuées à température ambiante pour des angles de diffraction compris entre 8° et 80° avec un pas de 0,02° et un temps de comptage de 60 secondes. Les valeurs des radiations K_{α_1} et K_{α_2} de l'anticathode de cuivre sont respectivement 1,54056 Å et 1,54539 Å (valeur moyenne $\lambda = 1,5418$ Å).

Les diffractogrammes des rayons X des produits calcinés sous air à 700°C et 1400°C sont présentés dans les figures II-2 et II-3. Dans les figures suivantes, nous classerons les diagrammes correspondant selon la teneur décroissante en Zr (de 0,33 % at. à 0,1) car, parmi les 3 cations, l'ion Zr^{4+} possède le plus faible rayon ionique en coordinence 8 et va donc contribuer à réduire plus nettement le paramètre de maille. Pour une même teneur en Zr, les diffractogrammes seront présentés par taux de praséodyme croissant de façon à mieux apprécier les variations du paramètre de maille et des tailles de cristallites avec les teneurs en cations.

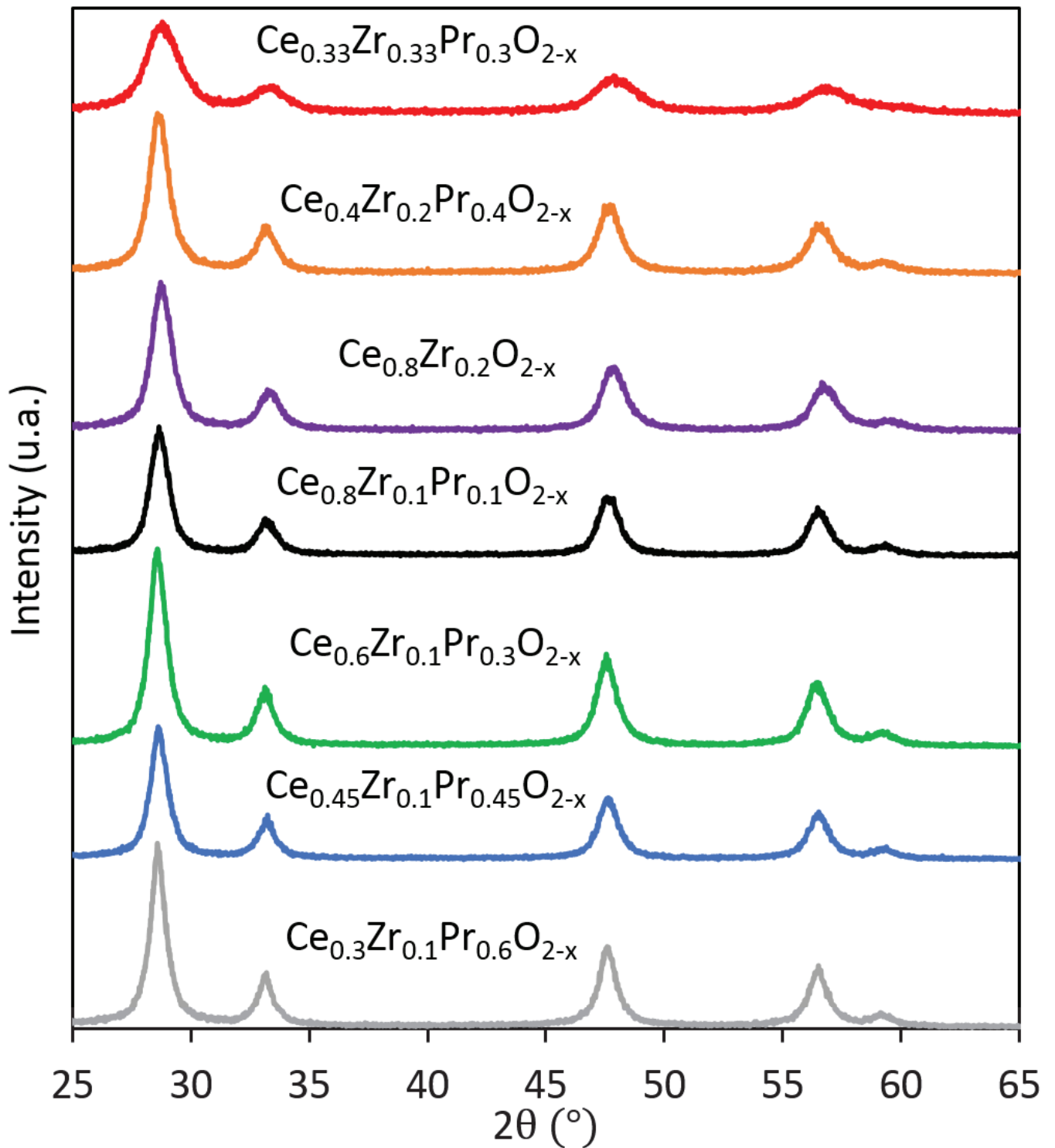


Figure II-2 Diffractogrammes des rayons X des poudres de $\text{Ce}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-z}$ calcinées à 700°C sous air.

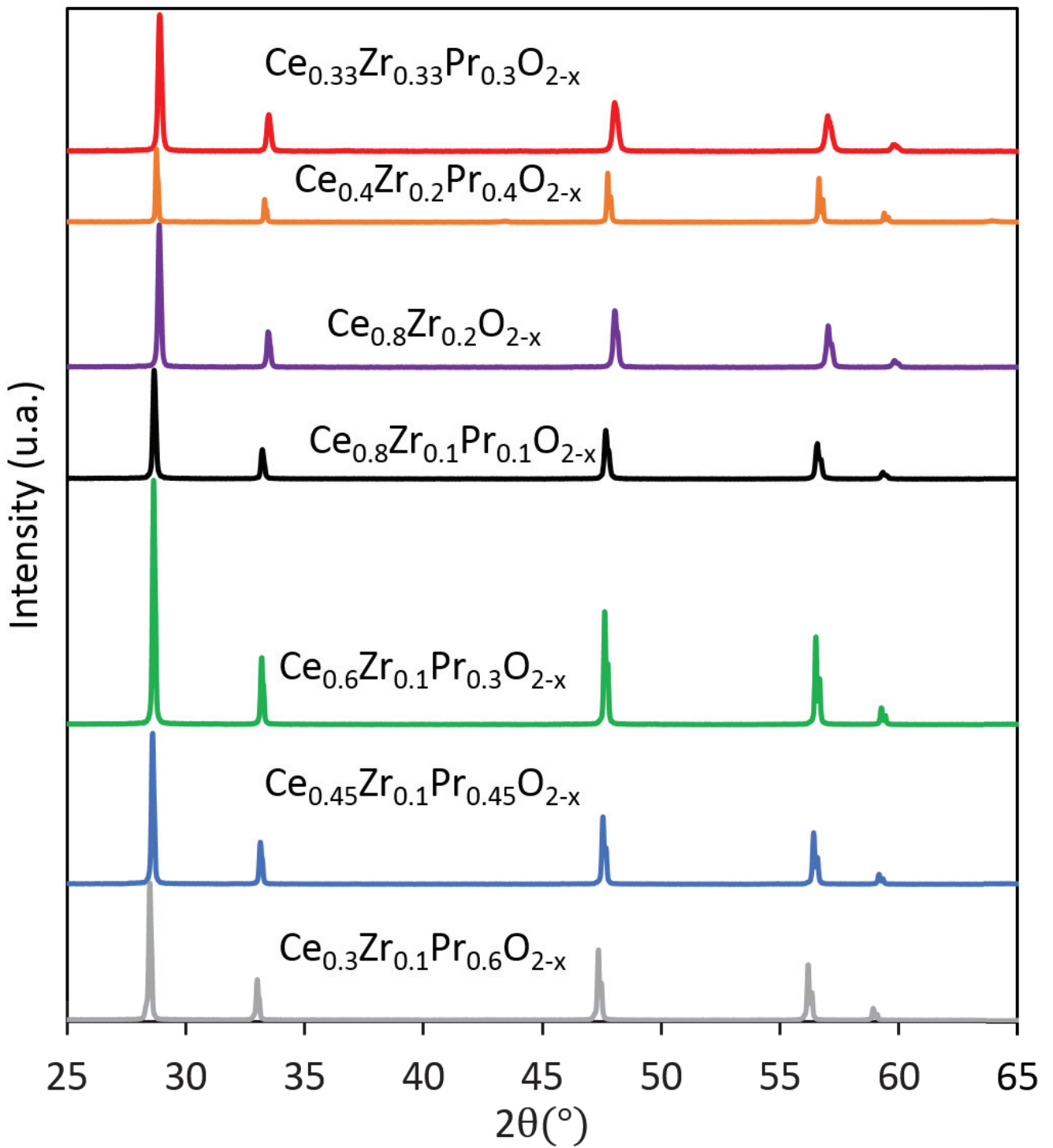


Figure II-3 Diffractogrammes des rayons X des poudres de $\text{Ce}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-z}$ calcinées à 1400°C sous air.

Tous les diagrammes correspondant aux produits calcinés à 700°C sous air sont caractéristiques d'une seule phase qui cristallise dans une structure cubique de type fluorine et de groupe d'espace Fm-3m comme en témoignent les affinements de profil de raie (Figure II.4). Les raies des diffractogrammes sont larges et traduisent que les domaines de cohérence ou les tailles de cristallites demeurent faibles autour de la dizaine de nm. A l'issue des recuits à 1400°C, les composés restent monophasés et caractéristiques d'une structure fluorine. Les raies fines sont caractéristiques d'une excellente cristallisation avec des tailles de cristallites plus élevées et il faut noter le dédoublement des raies aux grands angles dû aux radiations $K_{\alpha 2}$ de l'anticathode de cuivre.

Les paramètres de maille et les tailles de cristallites ont été déterminés à l'aide du logiciel FullProf par des affinements du profil des raies de diffraction des RX utilisant la fonction de Thompson-Cox-Hastings. Les résultats de ces affinements sont présentés dans le tableau II-2. Deux diffractogrammes affinés sont présentés aux figures II-4 et II-5.

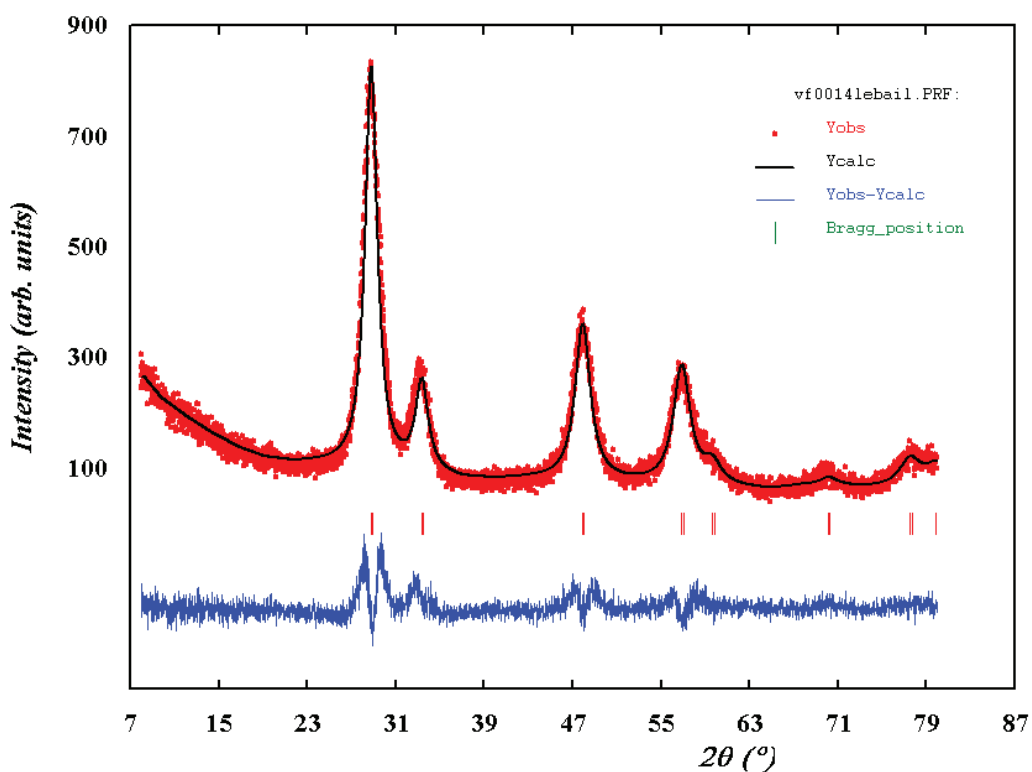


Figure II-4 Affinement du profil des raies de diffraction de rayons X du composé CZP33 calciné à 700°C.

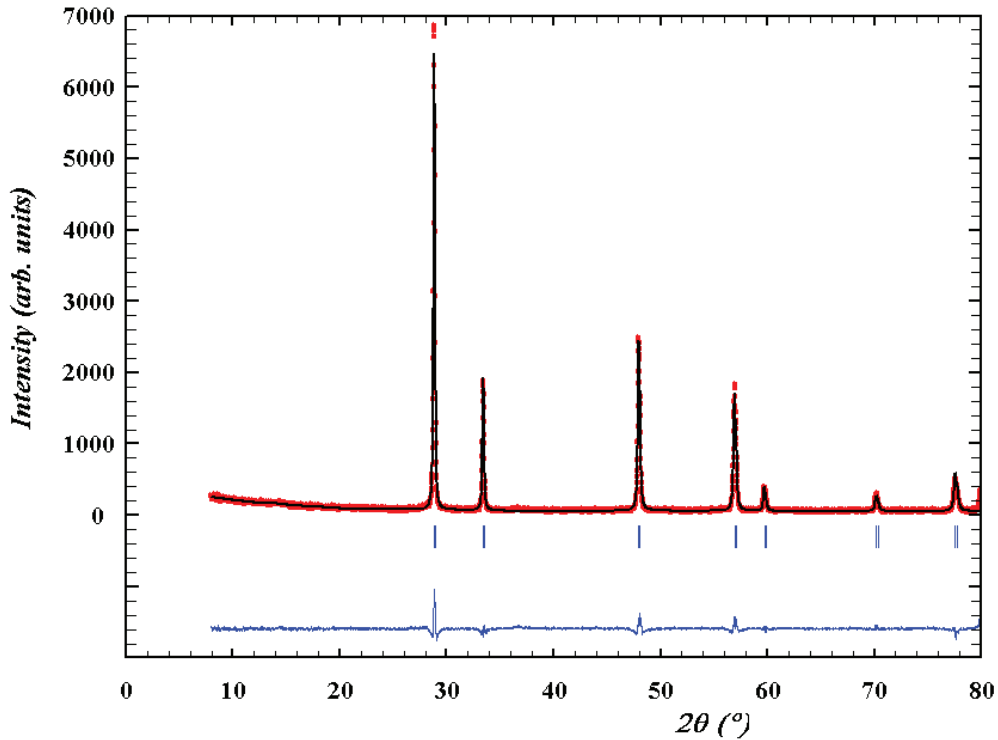


Figure II-5 Affinement du profil des raies de diffraction des rayons X du composé CZP33 calciné à 1400°C.

Tableau II-2 Caractéristiques structurales et texturales des oxydes $Ce_{1-x}Zr_xPr_yO_{2-z}$ calcinés à 700°C et 1400°C sous air.

Composition	Name	Lattice parameter (Å)	Lattice parameter at 1400°C (Å)	Cristallites size (nm)	Specific area (m ² /g)	Pore size (nm)	Pore volume (cm ³ /g)
$Ce_{0.33}Zr_{0.33}Pr_{0.33}O_{2-x}$	CZP33	5.366(3)	5.3593(3)	5(1)	65(1)	2-3 ; 9-20	0.21
$Ce_{0.80}Zr_{0.20}O_{2-x}$	CZ	5.372(2)	5.3539(2)	11(1)	84(1)	2-3 ; 10-20	0.28
$Ce_{0.40}Zr_{0.20}Pr_{0.40}O_{2-x}$	CZP40	5.394(2)	5.3916(2)	8(1)	34(1)	-	-
$Ce_{0.8}Zr_{0.1}Pr_{0.1}O_{2-x}$	CZP10	5.404(1)	5.3941(1)	9(1)	84(1)	2-3 ; 8-20	0.24
$Ce_{0.6}Zr_{0.1}Pr_{0.3}O_{2-x}$	CZP30	5.406(2)	5.3998(1)	9(1)	52(1)	2-3 ; 10-20	0.24
$Ce_{0.45}Zr_{0.1}Pr_{0.45}O_{2-x}$	CZP45	5.404(1)	5.4069(2)	9(1)	47(1)	2-3 ; 10-20	0.21
$Ce_{0.3}Zr_{0.1}Pr_{0.6}O_{2-x}$	CZP60	5.402(2)	5.4274(3)	8(1)	41(1)	-	-

Dans une cérine CeO_2 , où 100% des ions cérium sont à l'état tétravalent et en coordinence 8, le paramètre de maille est de 5,41 Å [2]. Les ions Zr^{4+} en coordinence 8 possèdent un rayon ionique de 0,84 Å et celui des ions O^{2-} en coordinence tétraédrique est d'environ 1,40 Å. Les ions Ce^{4+} et Pr^{4+} en coordinence 8 ont un rayon ionique quasi identique autour de 0,98 Å (du fait de la contraction lanthanidique, les rayons ioniques de Pr^{4+} et de Pr^{3+} sont respectivement très légèrement inférieurs à ceux de Ce^{4+} et Ce^{3+}) alors que ceux des ions Ce^{3+} et Pr^{3+} sont voisins de 1,13 Å. De ce fait, la très faible taille des ions Zr^{4+} peut être compensée par la présence d'ions plus volumineux que Ce^{4+} , tel que Pr^{3+} , de façon à conserver un paramètre de

maille voisin de 5,40 Å. Néanmoins, le paramètre de maille diminue systématiquement avec l'augmentation de la teneur en zirconium :

$$a(\text{CZP10}) = 5,404 \text{ \AA} > a(\text{CZP40}) = 5,394 \text{ \AA} > a(\text{CZP33}) = 5,366 \text{ \AA}$$

La taille comparable des rayons ioniques du Ce^{4+} et Pr^{4+} , respectivement égaux à 0,99 Å et 0,97 Å, explique les très faibles différences entre les paramètres de maille des composés contenant 10% at. de zirconium malgré la présence éventuelle d'ions Pr^{3+} stabilisant ainsi des lacunes d'oxygène au sein du réseau fluorine. Compte tenu de cette remarque, il semblerait légitime que le paramètre de maille de l'oxyde CZP33 soit significativement plus faible que celui de CZ. Or, ils sont quasiment égaux. On peut donc supposer que le composé CZP33 contient une quantité de Pr^{3+} non négligeable sous air à température ambiante. La même remarque peut être faite entre CZ et CZP40, qui contiennent le même taux de zirconium. Le paramètre de maille de CZP40 étant plus élevé que celui de CZ, on peut s'attendre à une quantité importante de Pr^{3+} au sein de CZP40.

Concernant les paramètres de maille déterminés à partir des diffractogrammes de RX des composés calcinés à 1400°C, on note une diminution systématique du paramètre de maille de tous les composés sauf pour les oxydes CZP45 et surtout CZP60, qui contient la plus forte teneur en Pr. Pour CZP60, on peut associer cette augmentation à une augmentation notable du taux de Pr^{3+} après un recuit à très hautes températures sous air [3]. Pour le composé CZP45, l'absence d'évolution du paramètre de maille pourrait traduire une néanmoins faible variation du taux de Pr^{3+} avec la température de recuit associée à une diffusion des cations (réorganisation cationique) comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre. Pour les autres composés, la diminution du paramètre de maille s'explique principalement par une réorganisation cationique (diffusion des cations à hautes températures) sans une évolution significative de l'état de valence du Pr. Enfin, pour le composé référence CZ sans Pr, on remarque une diminution plus conséquente du paramètre de maille avec la température de recuit, ce qui traduit ces phénomènes de diffusion et de réorganisation cationique. Dans les autres composés contenant du Pr, ce dernier effet se conjugue probablement avec l'évolution de l'état de valence du Pr avec la température de recuit.

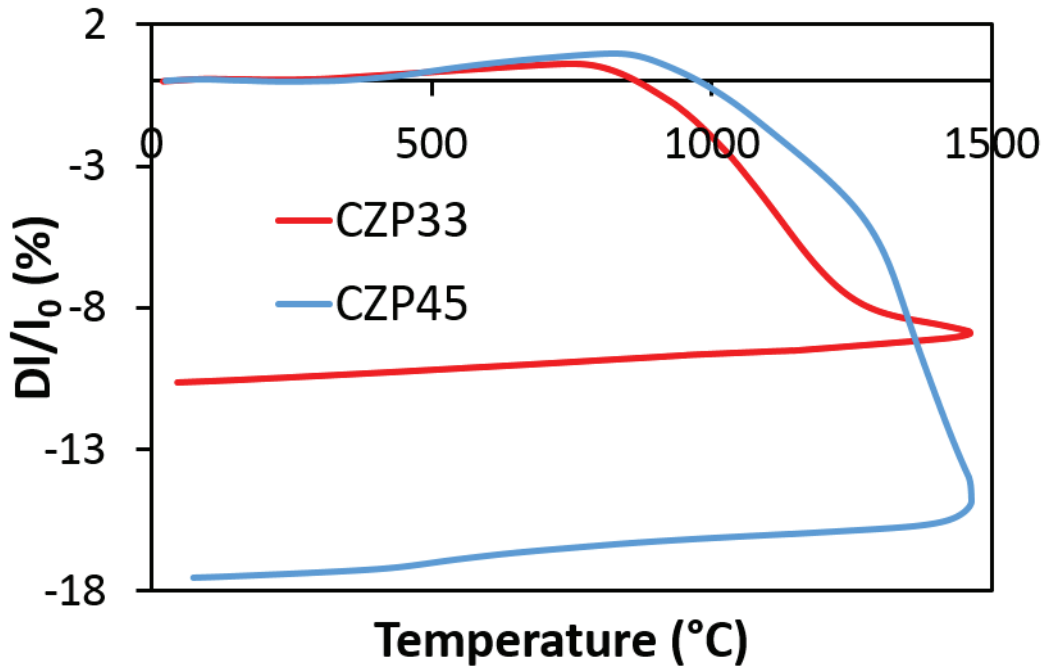


Figure II-6 Courbes de dilatométrie de CZP33 et CZP45 sous air. Rampe de température : 5°C/min.

Les courbes de dilatométrie de la figure II-6, obtenues grâce à l'utilisation d'un appareil NETZSCH DIL 402 C, présentent le retrait des pastilles des oxydes CZP33 et CZP45. Ces pastilles ont été pressées uniaxialement à partir de poudres calcinées à 700°C. Les courbes montrent clairement une expansion thermique sous air à partir de 400°C, respectivement jusqu'à 800°C et 1000°C. Ceci est cohérent avec une réduction du Pr^{4+} en Pr^{3+} en partie responsable du changement du paramètre de maille des composés à hautes températures. Au-delà de 800°C, le retrait est caractéristique du frittage des pastilles.

Il est également important de souligner que notre protocole de synthèse a permis de produire des oxydes constitués de cristallites de taille inférieure ou égale à 10 nm. Le composé CZP33 riche en Zr, qui possède le diffractogramme avec les largeurs à mi-hauteur les plus importantes, contient les plus petites cristallites (5 nm). Ces faibles tailles de cristallites laissent supposer que les surfaces spécifiques sont importantes.

Afin de vérifier ce dernier point, les surfaces spécifiques de ces composés ont été mesurées par adsorption de N_2 à -196°C suite à un dégazage préalable à 300°C d'une nuit (méthode BET) sur un appareil Tristar de chez Micromeritics et sont présentées dans le tableau II-2. Il est clair que le taux de praséodyme présent dans les oxydes mixtes influe sur la surface spécifique. En effet, une augmentation de ce taux contribue à réduire la surface spécifique de façon significative, la surface du composé CZP45 étant de $47\text{ m}^2/\text{g}$ alors que celle de l'oxyde CZP10

est de $84 \text{ m}^2/\text{g}$. Néanmoins, tous les matériaux présentent une surface spécifique acceptable, c'est-à-dire suffisante pour faire l'objet d'une étude en catalyse [4] [5].

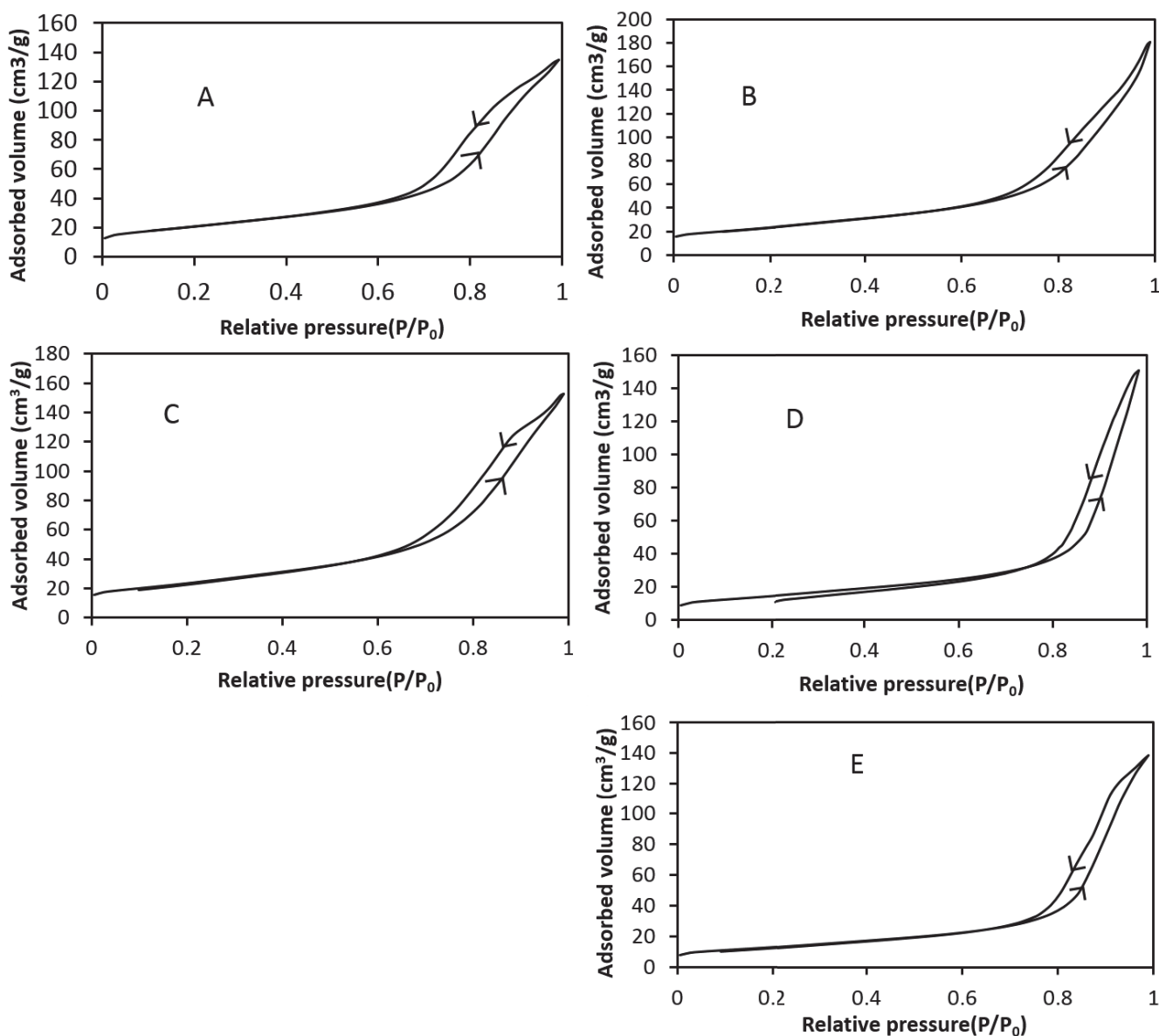


Figure II-7 Isothermes d'adsorption/désorption de CZP33=A, CZ=B, CZP10=C, CZP30=D et CZP45 = E, calcinés à 700°C sous air.

Les isothermes de physisorption obtenues pour ces différents oxydes et tracées à la figure II-7 sont toutes de type IV et sont donc caractéristiques de matériaux mésoporeux. Aux faibles pressions relatives d'équilibre, la quantité de diazote adsorbée augmente faiblement avec la pression relative, signe d'une adsorption multimoléculaire. Puis, à des plus fortes pressions, la quantité de gaz adsorbée augmente fortement, ce qui est dû à une condensation capillaire du diazote dans les mésopores. Cette dernière n'étant pas réversible lors de la désorption, on peut

ainsi observer une hystérésis. De plus, la boucle d'hystérésis présente des branches d'adsorption et désorption parallèles et proches de la verticale, signe d'une distribution étroite des mésopores.

Comme le montre la figure II-8, chaque oxyde présente une double distribution de la taille des pores : une partie est constituée de pores très petits dont la taille est comprise entre 2 et 3 nm de diamètre et une autre partie composés de pores plus larges, dont le diamètre est compris entre 8 et 20 nm. Les graphes de cette figure sont exceptionnellement classés par oxydes contenant une quantité de Pr croissante, car il est remarquable de constater que la contribution des plus petits pores diminue avec l'incorporation de Pr.

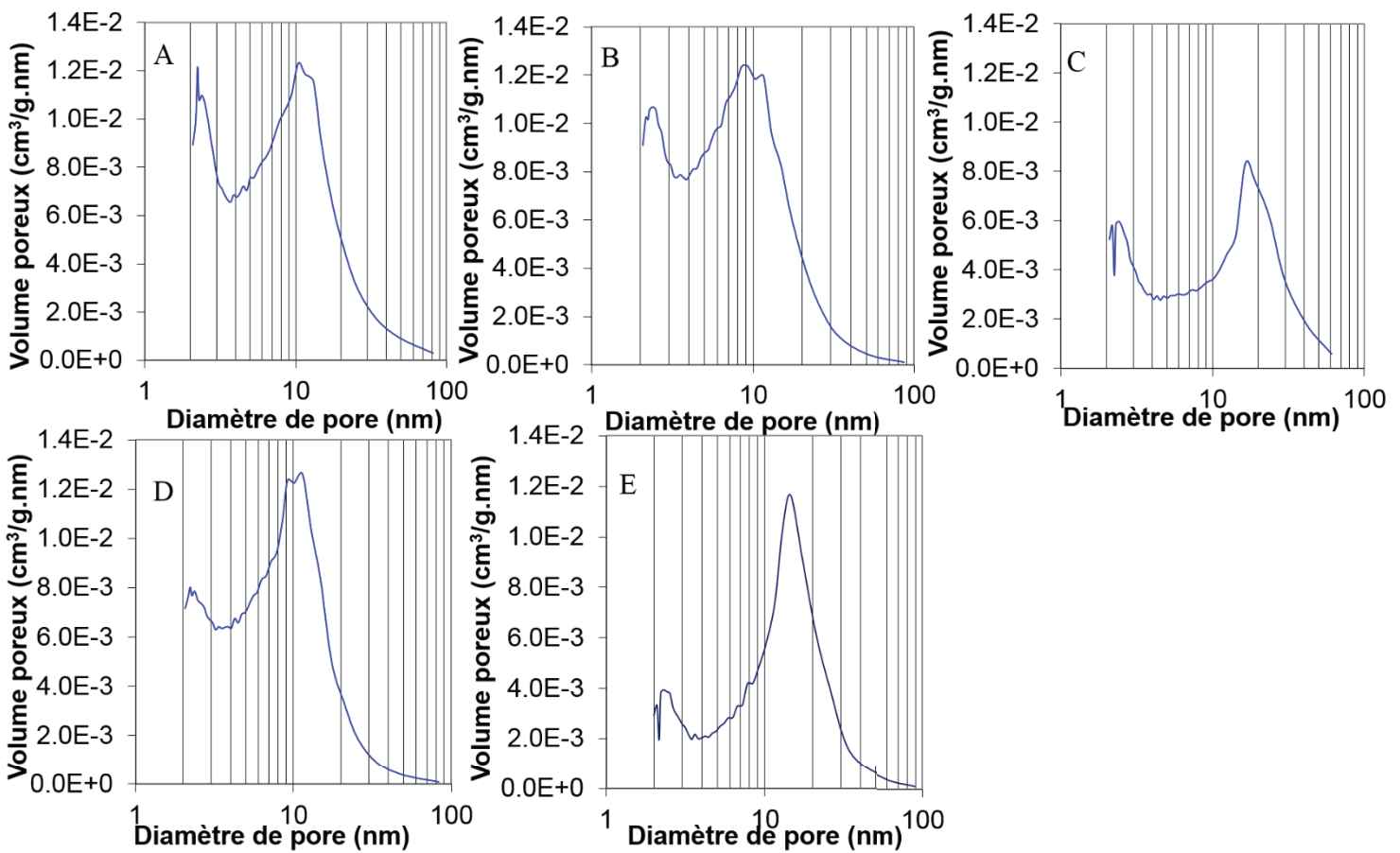


Figure II-8 Distribution en taille des pores des oxydes A = CZ, B = CZP10, C = CZP30, D = CZP33 et E = CZP45 calcinés à 700°C sous air.

Par ailleurs, en considérant des particules sphériques et non poreuses en première approximation, la relation suivante reliant la taille des cristallites et la surface spécifique notée SA (Surface Area) peut s'appliquer :

$$SA = 3/(\rho.r) \tag{1}$$

Chapitre II : Corrélation composition chimique / état de valence du Pr et influence sur la réductibilité et les propriétés de transport

où ρ représente la densité théorique et r le rayon d'une cristallite (taille mesurée par diffraction des RX, tableau II-2). On peut ainsi comparer ces surfaces spécifiques théoriques aux surfaces spécifiques mesurées. Ces dernières sont répertoriées dans le tableau II-3 et montrent de fortes disparités selon les compositions. Les composés CZ, ne contenant pas de Pr, et CZP10, contenant 10% at. de Pr, possèdent une surface spécifique théorique très proche de celle mesurée par la méthode BET. L'hypothèse de cristallites de forme sphérique est alors acceptable. Cependant, pour les autres compositions qui contiennent un plus fort taux de Pr, la morphologie des particules et surtout l'état d'agrégations semblent très différents. Une agrégation des particules pourrait ainsi expliquer la disparition des pores de petites tailles ou pourrait rendre ces derniers inaccessibles.

Tableau II-3 Densité, rayon des cristallites et surfaces spécifiques calculée dans l'approximation sphérique et mesurée par méthode BET pour chaque oxyde complexe $Ce_{1-x-y}Zr_xPr_yO_{2-z}$ calciné à 700°C sous air.

Oxide	ρ (g/cm ³)	r (nm)	SA (approximation sphérique) (m ² /g)	SA (BET) (m ² /g)
CZP33	6.66	2.5	180	65
CZ	6.95	5.5	78	84
CZP40	6.89	4	109	34
CZP10	7.06	4.5	94	84
CZP30	7.06	4.5	94	52
CZP45	7.04	4.5	94	47
CZP60	6.97	4	108	41

Les matériaux synthétisés étant monophasés, possédant des surfaces spécifiques convenables et étant constitués de cristallites de petites tailles, il est également intéressant de vérifier leur homogénéité cationique. Pour ce faire, des mesures STEM-EDX (Scanning Transmission Electron Microscopy – Energy Dispersive X-Ray) ont été réalisées à l'aide d'un microscope JEOL 2200FS. Cette analyse permet d'établir des cartographies d'éléments chimiques (sonde de 1,5 nm) sur une zone prédéfinie, chaque élément étant représenté dans une couleur spécifique. En superposant les cartographies des différents éléments, il est possible de juger de la relative homogénéité ou hétérogénéité cationique.

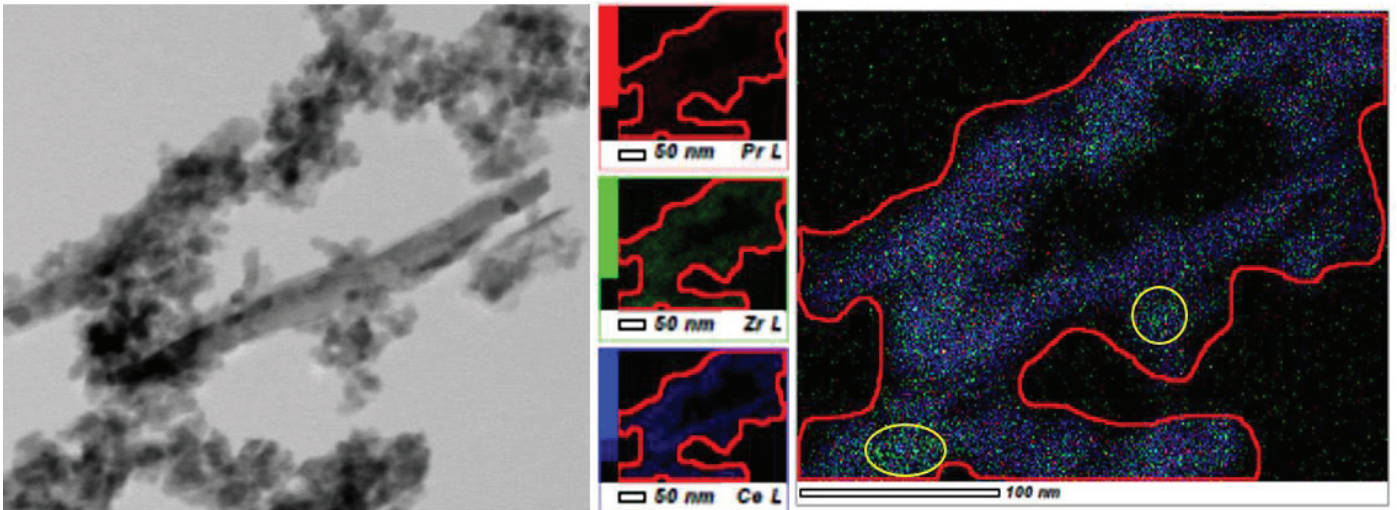


Figure II-9 Analyse STEM et cartographie EDX de CZP10 (gauche= photographie; droite = cartographies élémentaires EDX).

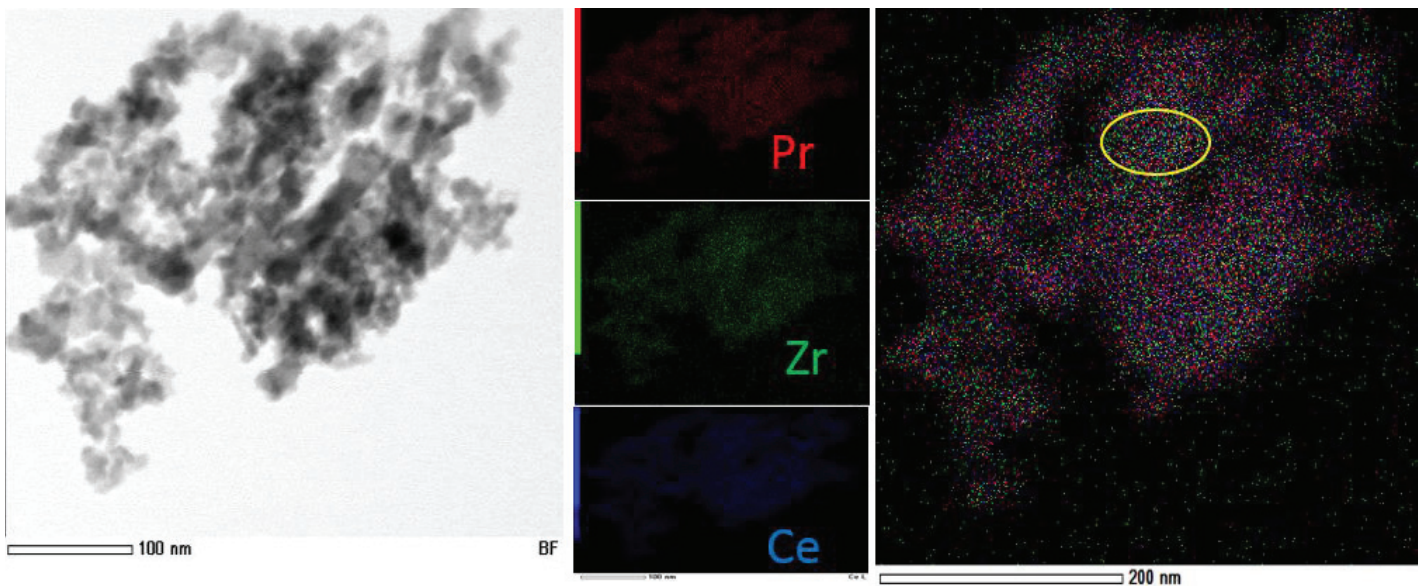


Figure II-10 Analyse STEM et cartographie EDX de CZP45 (gauche= photographie; droite = cartographies élémentaires EDX).

Les figures II-9 et II-10 présentant les cartographies élémentaires de Ce, Zr et Pr des composés CZP10 et CZP45, témoignent d'une bonne homogénéité cationique, même si certaines zones de très faibles dimensions (ordre de grandeur) semblent mettre en avant un excès de Zr (zones plus vertes entourées en jaune).

III. Etat de valence du Pr au sein des oxydes $Ce_{1-x-y}Zr_xPr_yO_{2-z}$

III.1. Détermination de l'état de valence du Pr à partir de mesures de susceptibilité magnétique.

Les caractéristiques structurales et texturales des oxydes de formules $Ce_{1-x-y}Zr_xPr_yO_{2-z}$ ayant fait l'objet de la section précédente, nous aborderons ici un point essentiel de notre étude, à savoir la connaissance du ratio Pr^{4+}/Pr^{3+} . Il va se traduire au sein du réseau fluorine par la stabilisation de lacunes d'oxygène et donc par la connaissance précise de la composition chimique de chaque oxyde que nous pourrions tenter de corréler avec les performances catalytiques. L'identification précise de ces compositions va nous permettre de justifier la différence de réductibilité et d'émettre une hypothèse quant à l'environnement d'oxygène impacté lors d'une réduction à haute température à l'air ou à faible température sous Ar/H₂. Enfin, les rapports variables de Pr^{4+}/Pr^{3+} associés à des teneurs différentes en lacunes d'oxygène devraient se traduire par des variations de la mobilité d'oxygène et de la conductivité totale des composés.

La configuration électronique des ions $Ce^{4+} (4f^0)/Ce^{3+} (4f^1)$ et $Pr^{4+} (4f^1)/Pr^{3+} (4f^2)$ rend légitime la mesure de la susceptibilité magnétique ('dosage magnétique') du fait de la présence d'électrons célibataires associés à des moments magnétiques effectifs différents ($\mu_{eff}(Ce^{4+}) = 0 \mu_B$; $\mu_{eff}(Ce^{3+}) = \mu_{eff}(Pr^{4+}) = 2,54 \mu_B$; $\mu_{eff}(Pr^{3+}) = 3,58 \mu_B$).

III.1.1. Mesures de la susceptibilité magnétique par magnétométrie à échantillon vibrant

La mesure de la susceptibilité magnétique des oxydes complexes à base de Pr (mesure en volume) a été menée via l'utilisation d'un magnétomètre à échantillon vibrant MicroSense EZ7 à l'ICMCB. Les mesures d'aimantation M ont été effectuées sur une masse m de 40 à 50 mg de poudre. Le champ H appliqué est fixé à 18 kOe au cours de la mesure alors que la température T varie de 125K à 400K à une vitesse de 10°K/min. Le refroidissement de l'échantillon à des valeurs de températures inférieures à celle de l'ambiante est assuré par un flux d'azote liquide. La relation $M = \chi \times H$ permet de déterminer la valeur de la susceptibilité magnétique χ . Cette dernière résulte de la somme de deux contributions : la susceptibilité paramagnétique χ_{para} , résultant de la présence des ions $Pr^{4+} (4f^1)$, $Pr^{3+} (4f^2)$ et $Ce^{3+} (4f^1)$ ainsi que la susceptibilité diamagnétique χ_{dia} . La valeur χ_{dia} est négative, de valeur absolue faible et liée au mouvement

des différents noyaux présents dans le composé. Elle est également indépendante de la température, ce qui permet de la corriger facilement de la susceptibilité mesurée. Les susceptibilités étant des grandeurs additives, on a ainsi $\chi_{\text{mesurée}} = \chi_{\text{para}} + \chi_{\text{dia}}$. On en déduit donc :

$$\chi_{\text{para}} = \frac{M}{H} \times \frac{M_{\text{composé}}}{m} - \chi_{\text{dia}} \quad (2)$$

$$\chi_{\text{dia}} = \%at_{\text{Ce}^{4+}} \times \chi_{\text{dia}}(\text{Ce}^{4+}) + \%at_{\text{Zr}^{4+}} \times \chi_{\text{dia}}(\text{Zr}^{4+}) + \%at_{\text{O}^{2-}} \times \chi_{\text{dia}}(\text{O}^{2-}) + \%at_{\text{Pr}^{4+}} \times \chi_{\text{dia}}(\text{Pr}^{4+}) \\ + \%at_{\text{Pr}^{3+}} \times \chi_{\text{dia}}(\text{Pr}^{3+})$$

Avec $\chi_{\text{dia}}(\text{Ce}^{4+}) = \chi_{\text{dia}}(\text{Pr}^{4+}) = \chi_{\text{dia}}(\text{Pr}^{3+}) = -20.10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$;

$\chi_{\text{dia}}(\text{Zr}^{4+}) = -21.10^{-6} \text{ uem(CGS)/mol}$; $\chi_{\text{dia}}(\text{O}^{2-}) = -12.10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$;

$M_{\text{composé}}$ la masse molaire de l'échantillon étudié (g/mol), m la masse de l'échantillon (g), H le champ appliqué (Oe) et M l'aimantation mesurée (emu).

La figure II-11 montre que l'inverse de la susceptibilité paramagnétique molaire (par mol de Pr) est une fonction linéaire de la température et suit donc une loi de type Curie-Weiss, dont la relation est donnée par :

$$\chi_{\text{M}} = \frac{C}{T + \theta_p} \quad (\text{en uem(CGS)/mol}) \quad (3)$$

Avec :

- θ_p un paramètre phénoménologique dont l'unité est le Kelvin et qui représente les interactions d'échange ($\theta_p = J/k$ où J est l'intégrale d'échange et k la constante de Boltzmann).
- C la constante de Curie par mole d'espèces paramagnétiques.
- T la température en Kelvin.

Le moment magnétique effectif μ_{eff} peut ensuite être déduit de la relation liant le moment magnétique effectif et la constante de Curie (via la susceptibilité magnétique molaire) :

$$\mu_{\text{eff}}^2 = \frac{3k\chi T}{N_A \beta^2 \mu_0} \quad (4)$$

Avec β le magnéton de Bohr, N_A le nombre d'Avogadro, k la constante de Boltzmann et μ_0 la perméabilité du vide.

On en déduit ensuite :

Chapitre II : Corrélation composition chimique / état de valence du Pr et influence sur la réductibilité et les propriétés de transport

$$\mu_{eff}^2 = \frac{3kC}{N_A \beta^2 \mu_0} \quad (5)$$

Or, dans le système CGS,

$$\frac{3k}{N_A \beta^2 \mu_0} \approx 8$$

Soit

$$\mu_{eff} = 2,82\sqrt{C} \quad (6)$$

Afin de faire le lien entre la susceptibilité magnétique, la structure électronique et les nombres quantiques, Langevin [6] a introduit le moment magnétique effectif tel que :

$$\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)} \text{ avec } g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L-1)}{2J(J+1)} \quad (7)$$

Avec g le rapport gyromagnétique, L le moment orbitaire, S le moment de spin et J le couplage spin-orbite, eux-mêmes définis par les relations suivantes pour un ion contenant N électrons célibataires :

$$L = \sum_{i=1}^N l_i \quad S = \sum_{i=1}^N s_i \quad \text{Et } |L - S| < J < |L + S| \quad (8)$$

Pour les terres rares et dans notre cas Pr^{4+} , Pr^{3+} et Ce^{3+} , le moment orbitaire est important du fait de la présence d'un ou deux électrons célibataires dans le niveau 4f.

Grâce à la mesure de la susceptibilité magnétique, il est donc possible de déduire le nombre d'électrons non appariés et finalement d'obtenir l'état d'oxydation du métal et sa configuration électronique.

Le terme spectroscopique de ces ions est exprimé par $^{2S+1}L_J$. On en déduit le tableau suivant :

Tableau II- 4 Configurations électroniques et termes spectroscopiques des éléments magnétiques.

Ion	Configuration électronique	L	S	J	g	μ_{eff} (β /mole)	Terme spectroscopique
Ce^{3+}	4f ¹	3	1/2	5/2	6/7	2,54	$^2F_{5/2}$
Pr^{4+}	4f ¹	3	1/2	5/2	6/7	2,54	$^2F_{5/2}$
Pr^{3+}	4f ²	5	1	4	4/5	3,58	3H_4

Le choix de ces valeurs de J est imposé par les règles de Hund. En effet, la couche externe de ces cations étant moins qu'à demi remplies, ceci implique que $J = J_{min.} = L-S$. On en déduit enfin les constantes de Curie correspondantes :

$$C (Pr^{4+}) = C (Ce^{3+}) = 0,80 \text{ uem.CGS/K} \text{ et } C (Pr^{3+}) = 1,60 \text{ uem CGS/K.}$$

Du fait de l'additivité des constantes de Curie, il est impossible de différencier par magnétisme les ions Ce^{3+} des ions Pr^{4+} , tous deux de configurations électroniques $4f^1$, dans un oxyde de formule $Ce_{1-x-y}Zr_xPr_yO_{2-z}$. Etant données les conditions expérimentales ($T < 400K$) et la température élevée de réduction du cérium 4+ sous air [7], on ne considérera dans l'étude suivante qu'un mélange Pr^{4+}/Pr^{3+} en faisant l'hypothèse d'un taux de Ce^{4+} de 100%. De ce fait, nous ne travaillerons qu'avec des constantes de Curie par mole de praséodyme.

En continuant sur l'exemple de la figure II-11, il apparait distinctement que le coefficient directeur de la droite $1/\chi_M = f(T)$ permet de déduire la valeur de la constante de Curie et ainsi de connaître le ratio Pr^{4+}/Pr^{3+} . L'ordonnée à l'origine permettra d'extraire θ_p [8] [9] [10] [11].

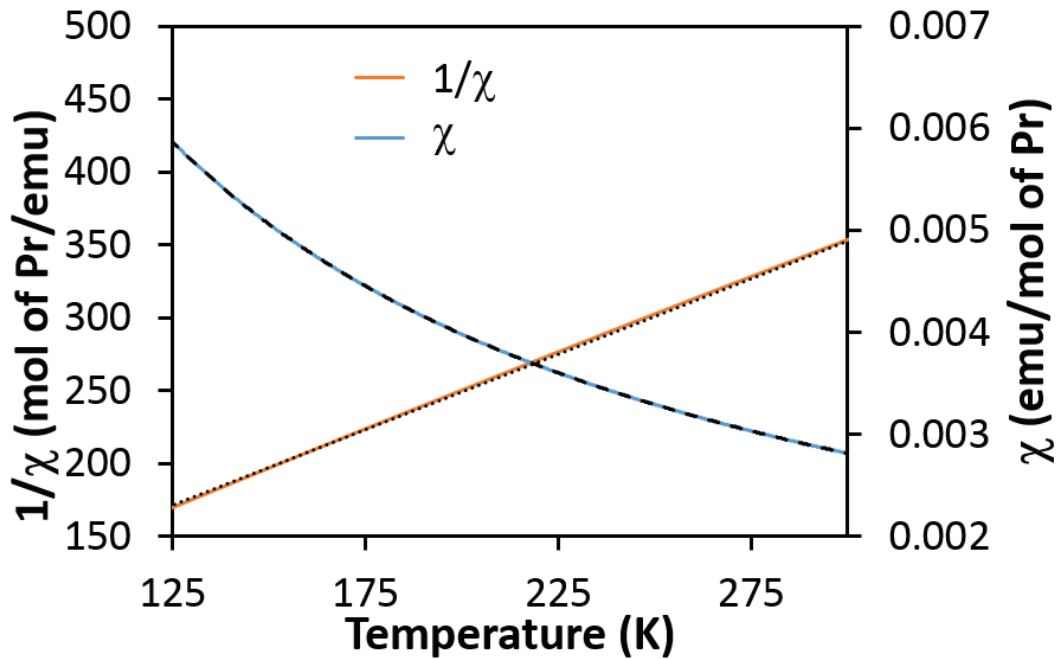


Figure II-11 Susceptibilité magnétique χ , inverse de la susceptibilité $1/\chi$ et loi de Curie-Weiss ($1/\chi = (T + \theta_p)/C$) appliquée à $Ce_{0.45}Zr_{0.1}Pr_{0.45}O_{2-x}$ et mesurée sous un champ magnétique de 18000 Oe.

La figure II-12 présente l'inverse de la susceptibilité molaire pour 6 compositions différentes calcinées à 700°C sous air et le tableau II-5 présente les valeurs de constante de Curie par mol de Pr, donc les taux Pr^{4+}/Pr^{3+} correspondants et les valeurs de θ_p .

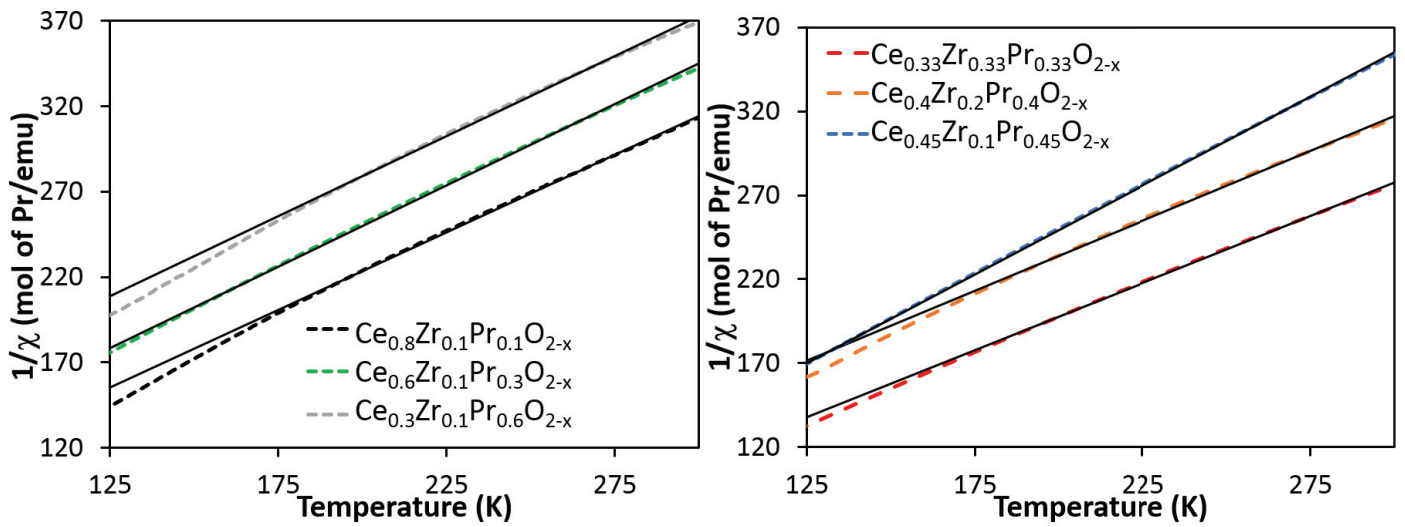


Figure II-12 Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour les oxydes $Ce_{1-x-y}Zr_xPr_yO_{2-z}$ ($Zr = 0.1\%$ at. , à gauche ; et à taux de Zr avec un ratio molaire Ce/Pr constant à droite) calcinés à $700^\circ C$ sous air.

III.1.2. Discussion du choix de la loi de Curie-Weiss et analyse des résultats

A la vue des courbes représentant l'inverse de la susceptibilité magnétique présentées en figure II-12 et notamment d'après leur courbure visible surtout à basse température, il apparaît important de préciser le domaine de température sur lequel a été appliqué la loi de Curie-Weiss : 170K-300K. Un domaine de linéarité émerge en effet dans cette gamme de température. En-dessous de ce domaine, une forte courbure se manifeste où la loi de Curie-Weiss n'est plus respectée. En effet, cette dernière suppose que l'énergie du terme fondamental est très séparée des termes excités. Cette simplification n'est pas toujours vérifiée et de ce fait le calcul de la susceptibilité nécessite de prendre en compte en plus du terme fondamental les termes excités dont l'énergie n'est pas beaucoup plus élevée (cas du paramagnétisme de Van Vleck). La prise en compte de ces termes revient à ajouter une contribution indépendante de la température notée N_α à la susceptibilité magnétique :

$$\chi_M = \frac{C}{T + \theta_p} + N_\alpha \quad (9)$$

N_α est généralement de l'ordre de 1.10^{-4} uem CGS.

Cette expression dérivée de celle de Curie-Weiss a été testée dans le cas de ces oxydes mixtes à base de Pr. Il se traduit par un affinement de moindre qualité et un nivellement des valeurs autour de 100% de Pr^{4+} qui s'avèrera contradictoire avec les analyses thermogravimétriques que nous discuterons par la suite. Il est donc très important de s'assurer de cette variation

linéaire de type Curie-Weiss dans un domaine de température bien précis en accédant à une deuxième mesure complémentaire, l'analyse thermogravimétrique sous Ar/H_2 qui va nous permettre de quantifier le taux d'espèces réduites Pr^{4+} et Ce^{4+} en partant de la formule chimique issu du 'dosage magnétique'.

A la lecture des trois premières colonnes du tableau II-5, l'effet du zirconium sur le ratio Pr^{4+}/Pr^{3+} est facilement identifiable. Plus un oxyde mixte contient de Zr, plus il est riche en Pr^{3+} . Ce point est d'ailleurs en bon accord avec l'analyse DRX discutée au paragraphe précédent. Cette tendance peut s'expliquer par le fait que Zr^{4+} est polarisant du fait de son plus faible rayon ionique et de sa forte charge. Il va donc stabiliser plus facilement autour de lui des éléments polarisables et de taille plus conséquente par un simple effet antagoniste. Du fait de son rayon ionique élevé, autour de $1,12\text{\AA}$ et d'une charge effective plus faible que celle du Ce^{4+} , Pr^{3+} est donc l'élément le plus polarisable et apparaît ainsi en plus grande quantité lorsque le taux de Zr augmente au sein de l'oxyde. Le composé CZP33 contenant 33% at. de zirconium contient ainsi 56% de Pr^{3+} contre 38% pour le composé CZP10, ne contenant que 10% at. de zirconium. Cette tendance est en parfait accord avec les résultats obtenus dans la thèse de Jonathan Abel [1] à propos de la solution solide $Pr_{1-x}Zr_xO_{2-y}$, présentés dans le chapitre I et qui montrent notamment que le composé $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_2$ (noté CP sur la figure II-13) possède 100% de Pr^{4+} après un recuit sous air.

Tableau II-5 Constantes de Curie, ratios Pr^{4+}/Pr^{3+} et θ_p déduits (des mesures magnétiques entre 170 et 300 K) des oxydes $Ce_{1-x-y}Zr_xPr_yO_{2-z}$ calcinés à 700°C sous air.

Compositions	$Ce_{0,33}Zr_{0,33}Pr_{0,33}O_{2-x}$	$Ce_{0,4}Zr_{0,2}Pr_{0,4}O_{2-x}$	$Ce_{0,8}Zr_{0,1}Pr_{0,1}O_{2-x}$	$Ce_{0,6}Zr_{0,1}Pr_{0,3}O_{2-x}$	$Ce_{0,45}Zr_{0,1}Pr_{0,45}O_{2-x}$	$Ce_{0,3}Zr_{0,1}Pr_{0,6}O_{2-x}$
Curie constant	1.250	1.200	1.099	1.078	0.959	1.067
Θ_p (K)	47	81	46	61	40	98
Pr^{4+} (%)	44(1)	51(1)	62(1)	66(1)	81(1)	67(1)
Pr^{3+} (%)	56(1)	49(1)	38(1)	34(1)	19(1)	33(1)
x	0.1	0.1	0.02	0.05	0.04	0.1

Dans l'optique d'évaluer les performances de ces matériaux en catalyse dans le cadre de la dépollution automobile, des matériaux présentant différents taux de Pr^{4+} sont ainsi souhaités (avec des basicités différentes [12] [13]). Ils vont notamment contribuer à l'oxydation du CO et des hydrocarbures imbrûlés à une température plus basse [14], compte tenu de la forte énergie d'ionisation de cet ion terre rare. Voilà pourquoi un taux de Zr voisin de 0,1 est conservé pour une partie des oxydes étudiés. Pour ces derniers, on constate qu'une augmentation du taux de praséodyme au détriment du cérium n'entraîne pas d'augmentation significative du ratio Pr^{4+}/Pr^{3+} . En effet, les composés CZP10, CZP30 et CZP60 contiennent respectivement 10% at.,

Chapitre II : Corrélation composition chimique / état de valence du Pr et influence sur la réductibilité et les propriétés de transport

30% at. et 60% at. de praséodyme et possèdent des taux de Pr^{4+} respectifs de 62%, 66% et 67%. Ces ratios sont extrêmement proches ou égaux au ratio de 66% de Pr^{4+} présent dans Pr_6O_{11} , oxyde cristallisant également dans une structure cubique de type fluorine [15]. Toutefois, pour le composé CZP45 contenant 45% at. de Pr et toujours 10% at de Zr, le résultat obtenu ne suit pas la même tendance que précédemment. Le ratio de Pr^{4+} s'avère beaucoup plus élevé et vaut 81%. Cette valeur considérable pourrait être la conséquence de la composition de l'oxyde, contenant autant de praséodyme que de cérium et sera discuté ultérieurement. Cette dernière caractéristique pourrait peut-être permettre de stabiliser un taux de Pr^{4+} remarquablement important. Afin de rendre compte de l'évolution du ratio $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$, nous avons tracé le diagramme ternaire de la figure II-13, qui met bien en valeur le taux de Pr^{4+} très élevé.

Les valeurs positives de θ_p , globalement du même ordre de grandeur, traduisent des interactions antiferromagnétiques (couplage $\text{Pr}^{4+}-\text{Pr}^{4+}$, $\text{Pr}^{4+}-\text{Pr}^{3+}$ et $\text{Pr}^{3+}-\text{Pr}^{3+}$) d'autant plus fortes (intégrale d'échange J) que cette valeur est importante. Elles traduisent également une distribution des ions Pr^{3+} et Pr^{4+} au sein du réseau fluorine (enchaînement d'environnements cubiques par les arêtes). Toutefois selon cette série de composés, il est impossible d'établir des corrélations entre la valeur de θ_p et le ratio $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ probablement lié au caractère désordonné des cations ou à la distribution aléatoire de ces ions au sein du réseau fluorine.

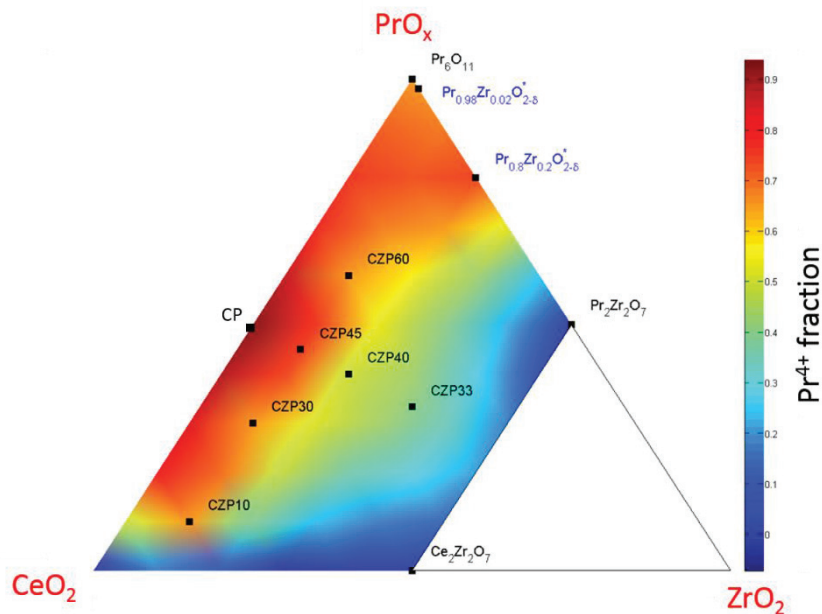


Figure II-13 Evolution du taux $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ en fonction de la composition de l'oxyde dans le diagramme ternaire $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-PrO}_x$ à température ambiante et sous air après une calcination à 700°C .

III.2. Mesures du taux d'espèces réductibles par analyse thermogravimétrique sous Ar/H₂ et analyse du phénomène de réductibilité

Afin d'analyser l'évolution de la composition chimique en fonction de la température suite à un phénomène de réduction, les analyses thermogravimétriques sous Ar/H₂ vont s'avérer primordiales. Le dihydrogène gazeux va interagir avec les atomes d'oxygène du réseau pour former des molécules d'eau, provoquant une perte de masse du matériau. On peut écrire le bilan de cette réaction à l'aide de la notation de Kröger-Vink :



Comme pour les mesures de susceptibilités magnétiques, les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur des produits calcinés sous air à 700°C à l'aide d'un appareil Setaram SETSYS Evo. Pour chaque produit, environ 50 mg de poudre ont été exposés à un flux d'Ar/H₂ 5% avec un débit de 50 mL/min entre 30°C et 900°C et avec une vitesse de 5°C/min.

La figure II-14 présente les courbes d'évolution de pertes de masse et leurs dérivés en fonction de la température (graphe du haut pour les composés contenant 20 ou 33% at. de zirconium et graphe du bas pour ceux contenant 10% at. de zirconium). Les pertes de masse aux faibles températures (< 300°C) sont dues à l'élimination de molécules d'eau et de carbonates adsorbées à la surface des poudres. Au-delà de cette température, la réduction des matériaux peut s'opérer. La réduction se déroule par « vagues ». Difficilement visibles en regardant la perte de masse, elles se distinguent mieux grâce aux tracés des dérivés sous forme de pics de 'résonance', dont le minimum correspond au point d'inflexion sur la courbe de perte de masse correspondante. Pour les composés à forts taux de zirconium et contenant du praséodyme (CZP40 et CZP33), deux vagues de réduction principales sont visibles entre 300°C et 600°C. Pour ceux contenant 10% at. de Zr et un fort taux de praséodyme (CZP30, CZP45 et CZP60), une (deux pour CZP60) réduction(s) principale(s) a (ont) lieu entre 300°C et 500°C et une réduction moins importante opère à plus hautes températures.

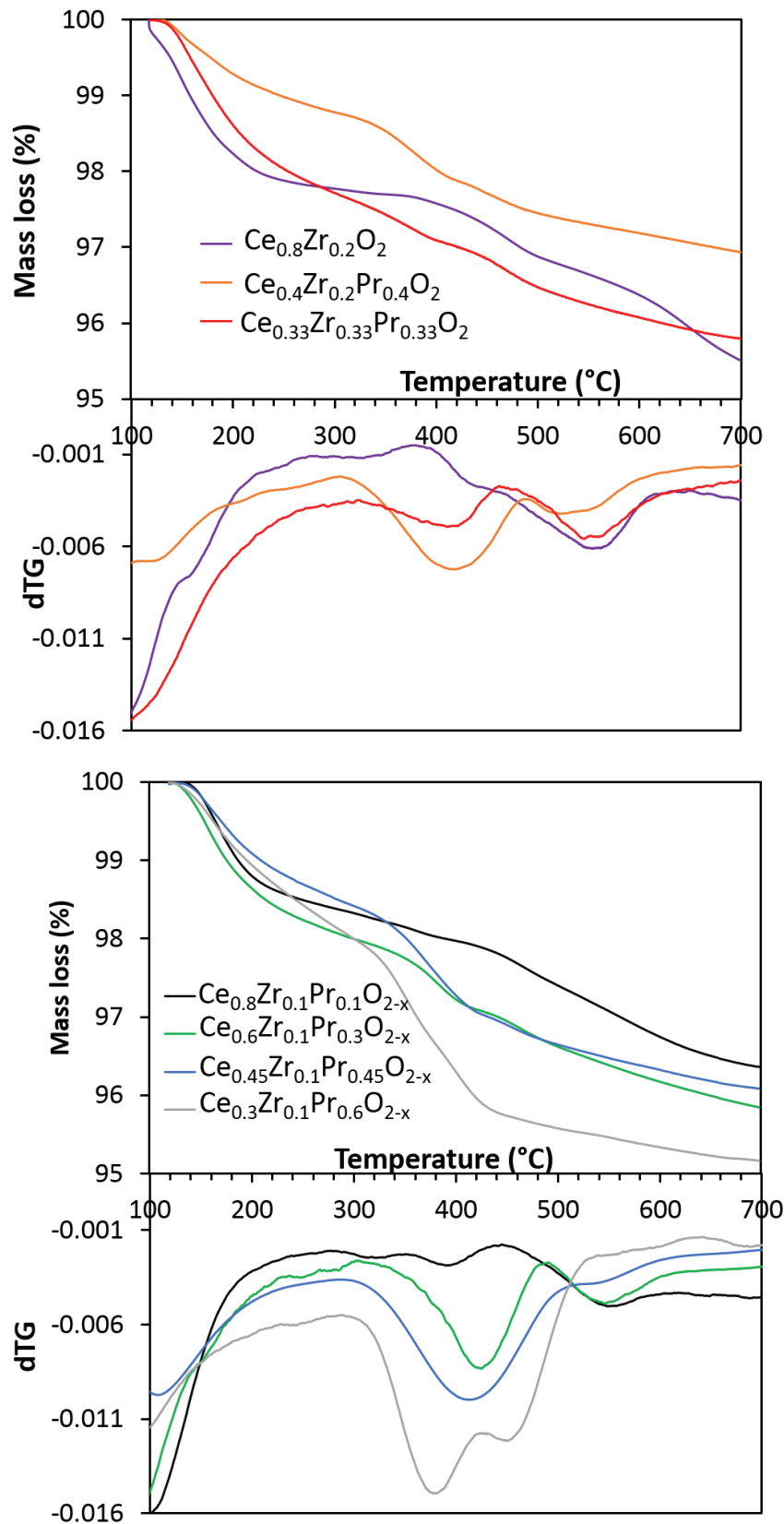


Figure II-14 Courbes d'analyses thermogravimétriques (ATG) et dérivée première des courbes obtenues pour les oxydes $\text{Ce}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-z}$ calcinés à 700°C sous air et réduits sous $\text{Ar}/5\% \text{H}_2$. Rampe de température = 5°C/min. Débit total = 50 cm³/min.

Tableau II- 6 Pertes de masse, variation du taux d'oxygène ΔO au sein du réseau MO_{2-x} et ratio TR^{4+}/TR^{3+} (avec $TR = Pr$ ou Ce) des oxydes $Ce_{1-x-y}Zr_xPr_yO_{2-z}$ calcinés à 700°C et réduits sous Ar/H_2 5%.

Oxide	Initial Pr^{4+}/Pr^{3+} ratio	T range (°C)	$\Delta m/m$ (%)	ΔO	Pr^{4+}/Pr^{3+}	Ce^{4+}/Ce^{3+}
CZP33	44/56	320-470	-0.6	0.06	10/90	100/0
		470-700	-0.9	0.08	0/100	60/40
		700-900	-0.4	0.04	0/100	37/63
CZ	-	380-500	-0.4	0.04	-	90/10
		500-700	-0.8	0.09	-	69/31
		700-900	-0.6	0.06	-	53/47
CZP40	51/49	305-490	-0.9	0.09	3/97	100/0
		490-700	-0.6	0.06	0/100	73/27
		700-900	-0.4	0.04	0/100	56/44
CZP10	62/38	310-460	-0.4	0.04	0/100	99/1
		460-700	-1.0	0.1	0/100	73/27
		700-900	-0.6	0.06	0/100	57/43
CZP30	66/34	305-490	-0.9	0.1	1/99	100/0
		490-700	-0.8	0.08	0/100	73/27
		700-900	-0.5	0.05	0/100	56/44
CZP45	81/19	300-520	-1.5	0.16	11/89	100/0
		520-700	-0.5	0.05	0/100	88/13
		700-900	-0.4	0.04	0/100	72/29
CZP60	67/33	290-430	-1.6	0.16	14/86	100/0
		430-540	-0.9	0.09	0/100	69/31
		540-700	-0.3	0.03	0/100	52/48
		700-900	-0.3	0.03	0/100	30/70

Le récapitulatif des pertes de masse, changement de stœchiométrie et évolution des ratios de terres rares TR^{4+}/TR^{3+} , selon les gammes de températures considérées sont reportées dans le tableau II-6. Pour chaque composé, les données sont fournies lors de la première réduction ($300\text{ °C} < T < 500\text{ °C}$), puis jusqu'à 700 °C et enfin jusqu'à 900 °C . A ce stade de l'étude, il est important de préciser qu'ici les ΔO et pourcentage de terres rares réduits sont déduits des pertes de masse issues des courbes d'ATG « brutes » et non des courbes dérivées dTG. Les phénomènes de réduction n'ont donc pas été déconvolués sur ces dernières courbes dérivées et ce traitement interviendra dans le paragraphe II-4 qui suit cette partie. Concernant le composé CZP60, deux étapes de réduction ont lieu aux basses températures et sont répertoriées dans le tableau II-6. Ainsi, à titre d'exemple et afin de bien comprendre le tableau II-6, le composé CZP33 ($Ce_{0,33}Zr_{0,33}Pr_{0,33}O_{2-\Delta O}$), comprenant initialement 44% de Pr^{4+} , a subi une perte de masse de 0,6% associé à une variation de la stœchiométrie en oxygène ΔO de 0,06 lors de la première réduction ayant lieu entre 320 °C et 470 °C . La stœchiométrie de CZP33 avant ATG est $Ce_{0,33}Zr_{0,33}Pr_{0,3}O_{1,91}$ et devient donc $Ce_{0,33}Zr_{0,33}Pr_{0,33}O_{1,85}$ à 470 °C sous 5% H_2/Ar . A cette température et dans ces conditions réductrices, 10% du praséodyme est encore au degré d'oxydation 4+ en faisant l'hypothèse que la réduction du Ce commence après la réduction totale du Pr [1]. Par contre à 700 °C , tous les ions Pr sont à l'état trivalent et la réduction du Ce^{4+} en Ce^{3+} débute. A 900 °C , 63% du cérium est à l'état trivalent. A cette température, la stœchiométrie de CZP33 est enfin $Ce_{0,33}Zr_{0,33}Pr_{0,33}O_{1,73}$.

Un fait notable peut être tiré de l'exploitation de ce tableau. En effet, en considérant CZP40, CZP10 et CZP30, on se rend compte que la perte de masse issue de la première étape de la réduction (en-dessous de 470 °C) correspond à la réduction de la quasi-totalité du Pr^{4+} initialement présent (et déduit du magnétisme). Ce fait a conforté le choix du domaine d'exploitation des mesures magnétiques (entre 170 et 300 K) et met les deux analyses en bon accord. Cela confirme également le phénomène observé lors de la thèse de Jonathan Abel, qui a montré que sur des composés $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-z}$, le praséodyme était toujours le premier élément à être réduit et que le cérium ne se réduisait qu'après la réduction totale du praséodyme. L'hypothèse est donc validée pour ces trois composés. Dans le cas particulier de $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-x}$, il a même été observé que 100% du Pr^{4+} initialement présent se réduisait en Pr^{3+} et que le cérium n'est jamais réduit dans ces conditions de température et de pressions partielles d'oxygène (3% H_2/Ar) [1]. Pour les composés CZP45 et CZP60, au moins 11% du Pr reste sous forme Pr^{4+} après la première étape de réduction. Leur forte teneur en praséodyme pourrait expliquer cette

observation, sachant que ces deux oxydes sont également les plus réductibles lors de la première étape de réduction avec une perte relative d'oxygène égale à $\Delta O = 0,16$. Une réduction du Ce avant la fin de la réduction totale du Pr n'est donc pas exclue pour les oxydes CZP33, CZP45 et CZP60. Ce point sera discuté lors de l'analyse TPR au chapitre III. Le seul composé ne contenant pas de praséodyme, labélisé CZ, commence à se réduire à plus haute température (380 °C) que les autres composés (voir figure II-14) et seulement 5% de cérium se réduit lors de la première phase de réduction entre 380 °C et 455 °C, ce qui est dû au fait que l'énergie d'ionisation du Pr est plus forte que celle du Ce.

Par conséquent, on en déduit que l'introduction de Pr dans des structures de type $Ce_{1-x}Zr_xO_{2-z}$ améliore considérablement la réductibilité pour des températures inférieures à 500 °C.

En étudiant la réductibilité de $Ce_{1-x-y}Zr_xPr_yO_{2-z}$ à taux de Zr constant de 0,1, nous pouvons constater que la réductibilité croît avec l'augmentation du taux de praséodyme, aussi bien à faible température (< 500 °C) que sur l'ensemble du domaine de température (de 300 à 900 °C). En prenant en compte le pourcentage d'oxygène libéré au sein du réseau fluorine suite à la calcination à l'air à 700 °C (calculé à partir des mesures de susceptibilité magnétique, tableau II-5), et en l'additionnant à celui lié à la première réduction aux basses températures sous 5% H_2 (< 470 °C) (tableau II-7), la classification suivante, traduisant la labilité des atomes d'oxygène ou la capacité du matériau à déstocker les atomes d'oxygène, peut être proposée :

$$CZP10 (\%O = 3) < CZP30 (\%O = 8) < CZP45 (\%O = 10,5) < CZP60 (\%O = 13)$$

De même, la réductibilité totale (de l'ambiante jusqu'à 800 °C) des composés suit le même classement (d'après le tableau II-7) :

$$CZP10 (\%O = 11) < CZP30 (\%O = 14,5) < CZP45 (\%O = 15) < CZP60 (\%O = 20,5)$$

Chapitre II : Corrélation composition chimique / état de valence du Pr et influence sur la réductibilité et les propriétés de transport

Tableau II- 7 Variation du taux d'oxygène ΔO au sein du réseau MO_{2-x} et pourcentage d'oxygène quittant le réseau fluorine lors de l'ATG sous Ar/H_2 5% des oxydes $Ce_{1-x-y}Zr_xPr_yO_{2-z}$ calcinés sous air à 700°C.

Oxides	ΔO	%O (= $\Delta O/2*100$)	Total %O
CZP33	ΔO initial 0.09	4.5	13.5
	0.06 (320-470°C)	3	
	0.08 (470-700°C)	4	
	0.04 (700-900°C)	2	
CZ	ΔO initial 0	0	9.5
	0.04 (380-500°C)	2	
	0.09 (500-700°C)	4.5	
	0.06 (700-900°C)	3	
CZP40	ΔO initial 0.1	5	14.5
	0.09 (305-490°C)	4.5	
	0.06 (490-700°C)	3	
	0.04 (700-900°C)	2	
CZP10	ΔO initial 0.02	1	11
	0.04 (310-460°C)	2	
	0.1 (460-700°C)	5	
	0.06 (700-900°C)	3	
CZP30	ΔO initial 0.06	3	14.5
	0.1 (305-490°C)	5	
	0.08 (490-700°C)	4	
	0.05 (700-900°C)	2.5	
CZP45	ΔO initial 0.05	2.5	15
	0.16 (300-520°C)	8	
	0.05 (520-700°C)	2.5	
	0.04 (700-900°C)	2	
CZP60	ΔO initial 0.1	5	20.5
	0.16 (290-430°C)	8	
	0.09 (430-540°C)	4.5	
	0.03 (540-700°C)	1.5	
	0.03 (700-900°C)	1.5	

La majorité des ions Pr^{4+} dosés par mesure de susceptibilité magnétique est réduite lors d'une première étape entre 300 °C et 500 °C environ, ce qui confirme la pertinence des mesures magnétiques. Cela est clairement illustré par la figure II-15. Seul le composé CZP45, oxyde contenant le plus fort ratio de Pr^{4+} (81%) à température ambiante, subit une réduction du Pr^{4+} au-delà de 500 °C (seulement environ 10% des ions Pr^{4+} restant) accompagnée de celle des ions Ce^{4+} . Pour les composés CZ et CZP40 contenant tous les deux 20 % at. en Zr, le pourcentage de cérium réductible lors de la deuxième vague jusqu'à 700 °C est quasi identique (30% environ) (voir tableau II-6). Lorsque le taux de Zr croît (CZP33), ce taux de Ce^{4+} réductible augmente [16] [17], ce qui démontre l'influence du Zr qui permet d'accroître sa réductibilité indépendamment de celle des ions Pr^{4+} en perturbant l'environnement local des ions Ce^{4+} . Pour des teneurs en Ce et Pr identiques mais en réduisant le taux de Zr (comparaison entre CZP40 et CZP45), les deux phénomènes de réduction attribuables respectivement au Pr puis au Ce sont bien différenciés et le cérium devient d'autant moins réductible jusqu'à 700 °C que le taux de Zr est faible [16] [17]. Le composé CZP60 riche en Pr montre quant à lui un comportement des plus singuliers avec deux phénomènes de réduction à basse température. L'un entre 300° C et 450 °C, où environ 90% des ions Pr^{4+} est réduit et le suivant entre 450 °C et 550 °C environ qui contribue à la réduction des 10% de Pr^{4+} restant et de 30% de Ce^{4+} (tableau II-6). Cette situation demeure originale dans cette série de composés pour cette gamme de température. Il est également à noter qu'à teneur en Zr constant (par exemple 10% at. sur le tableau II-6), la première réduction s'initie à une température d'autant plus basse que le taux de Pr est élevé, ce qui confirme qu'en présence de Ce et Zr, les ions Pr^{4+} au sein du réseau fluorine sont d'autant plus instables que le taux de Pr est conséquent. Finalement, c'est bien l'accroissement du taux de Zr et surtout de Pr qui va permettre d'accroître le taux de Ce^{4+} réductible à basse température en perturbant notablement l'environnement local de ce dernier.

Dans la figure II-15 ci-dessous, nous avons déduit des mesures d'ATG les variations thermiques des teneurs en Pr^{4+} et Pr^{3+} qui interviennent donc à basse température en première approximation si on considère que les ions Ce^{4+} ne sont jamais réduits avant les ions Pr^{4+} ; ce qui ne semble pas être le cas de l'oxyde riche en Pr CZP60. Il est intéressant de constater que dans cette approximation, la meilleure stabilité thermique des ions Pr^{4+} est obtenue pour l'oxyde à faible taux de Zr ($Zr = 0,1$) avec un rapport $Ce/Pr = 1$ équimolaire (CZP45). Dans la série des équimolaires ($Ce/Pr=1$), cette stabilité thermique diminue clairement avec le taux de Zr ($CZP33 < CZP40 < CZP45$). Enfin pour les composés à teneur en Zr constante et égale à 0,1, la stabilité thermique des ions Pr^{4+} semble diminuer quand le taux de Ce augmente sauf pour le

composé CZP60 où il est important de rappeler qu'il n'est pas exclu que du Ce^{4+} soit réduit à basse température avant la réduction totale du Pr. Ce point clé sera repris au chapitre III lors des analyses TPR.

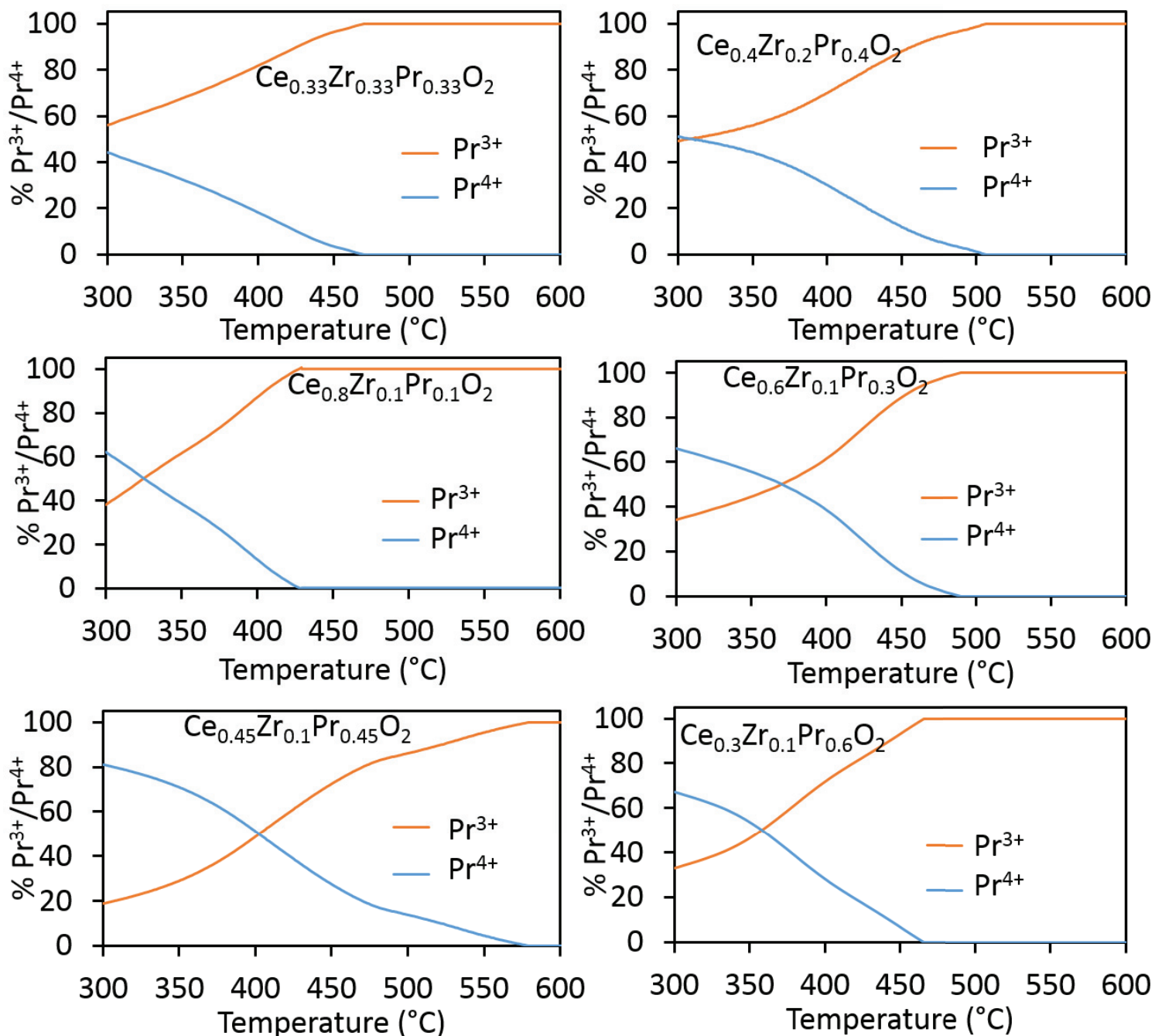


Figure II-15 Evolution du ratio $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ au sein des oxydes $\text{Ce}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-z}$ en fonction de la température sous Ar/H_2 5% déduites des analyses thermogravimétriques.

IV. Modèle statistique en vue d'évaluer les environnements locaux des oxygènes les plus labiles au sein des oxydes $Ce_{1-x-y}Zr_xPr_yO_{2-z}$ et corrélation composition-environnements locaux de l'oxygène/ propriétés de réductibilité

Au cours du chapitre suivant, une partie importante de l'étude visera à relier les propriétés de réductibilité et de transport à l'efficacité catalytique pour l'oxydation du propane. Ainsi afin de mieux appréhender à la fois les phénomènes de réductibilité mais également la mobilité ionique de l'oxygène, il paraît judicieux de se concentrer sur l'étude de l'environnement local de l'oxygène dans les composés de formule générale $Ce_{1-x-y}Zr_xPr_yO_{2-z}$. En effet, la mobilité de l'oxygène au sein de la structure va être directement induite par l'environnement de ce dernier.

On se propose donc dans un premier temps, par l'intermédiaire d'un calcul purement statistique, de s'intéresser à l'environnement local de l'oxygène le plus labile dans la structure de $Ce_{1-x-y}Zr_xPr_yO_{2-z}$, à savoir celui qui est impacté lors de la réduction du praséodyme au degré d'oxydation 4+. Ce calcul s'inspire de la loi binomiale : cette loi de probabilité discrète est décrite par deux paramètres : n le nombre d'expériences réalisées et p la probabilité de succès. Pour chaque expérience, appelée épreuve de Bernoulli, une variable aléatoire qui prend la valeur 1 lors d'un succès et la valeur 0 dans le cas contraire est utilisée. Dans notre cas, nous nous intéressons donc aux probabilités pour que l'oxygène, dans son site tétraédrique, soit entouré d'un nombre entier de Ce, Zr et/ou Pr selon la composition de l'oxyde considéré. Nous nous plaçons donc dans le cadre d'une loi multinomiale.

Dans la structure fluorine idéale de formule MO_2 telle celle présentée en figure II-16, l'oxygène se trouve positionné dans 100% des sites tétraédriques et possède donc 4 proches voisins parmi le cérium, le praséodyme et/ou le zirconium.

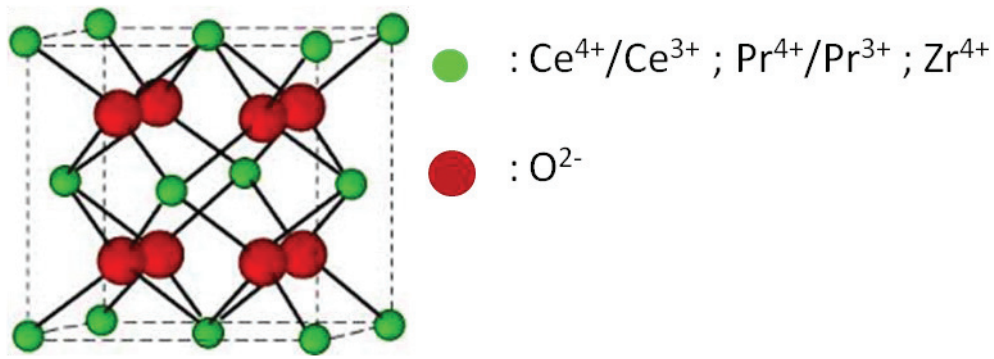


Figure II-16 Structure fluorine au sein de laquelle cristallisent les oxydes $Ce_{1-x-y}Zr_xPr_yO_{2-z}$. Soient a, b et c les pourcentages atomiques respectifs de Ce, Pr et Zr dans $Ce_{1-x-y}Zr_xPr_yO_{2-z}$. La probabilité P que l'oxygène soit entouré de 4 proches voisins vaut 1 car il est positionné dans 100% des sites tétraédriques. Chaque probabilité d'avoir l'environnement d'un oxygène va s'écrire comme un terme de la somme suivante (en considérant la variable $A = (a + b)$ pour la teneur en terre rare et c pour la teneur en Zr) sur la base d'une loi binomiale:

$$P = 1 = \sum_{n=0}^4 \binom{4}{n} A^n c^{4-n}, \text{ avec } n \text{ un entier positif.}$$

$$\text{Soit } P = \binom{4}{0} A^0 c^4 + \binom{4}{1} A^1 c^3 + \binom{4}{2} A^2 c^2 + \binom{4}{3} A^3 c^1 + \binom{4}{4} A^4 c^0$$

Puis, en développant la somme et notamment en remplaçant A par (a+b), une somme de quinze termes va être obtenue dont chacun représentera la probabilité d'un environnement différent de l'oxygène. Tous ces termes sont relevés dans le tableau II-8.

Tableau II- 8 Probabilités d'environnements locaux de l'oxygène pour les oxydes de type $Ce_aZr_bPr_cO_2$ déduits des calculs de la loi multinomiale.

$Ce_aZr_bPr_cO_2$	0 Ce	1 Ce	2 Ce	3 Ce	4 Ce
0 Pr	b^4	$4b^3a$	$6a^2b^2$	$4a^3b$	a^4
1 Pr	$4b^3c$	$12b^2ac$	$12a^2bc$	$4a^3c$	-
2 Pr	$6b^2c^2$	$12c^2ab$	$6a^2c^2$	-	-
3 Pr	$4c^3b$	$4c^3a$	-	-	-
4 Pr	c^4	-	-	-	-

Par exemple, la probabilité que l'oxygène soit entouré de 1 atome de Ce, 1 atome de Pr et 2 atomes de Zr est égale à $12b^2ac$ (deuxième ligne et deuxième colonne du tableau).

IV. Modèle statistique en vue d'évaluer les environnements locaux des oxygènes les plus labiles au sein des oxydes $Ce_{1-x-y}Zr_xPr_yO_{2-z}$ et corrélation composition-environnements locaux de l'oxygène/ propriétés de réductibilité

Tableau II- 9 Probabilités d'environnements locaux de l'oxygène pour les oxydes de formulation $Ce_{1-x-y}Zr_xPr_yO_{2-z}$ déduits d'une loi multinomiale.

CZP33	0 Ce	1 Ce	2 Ce	3 Ce	4 Ce
0 Pr	1.23	4.95	7.4	4.95	1.23
1 Pr	4.95	14.8	14.8	4.95	-
2 Pr	7.4	14.8	7.4	-	-
3 Pr	4.95	4.95	-	-	-
4 Pr	1.23	-	-	-	-
CZ	0 Ce	1 Ce	2 Ce	3 Ce	4 Ce
	0.16	2.56	15.36	40.96	40.96
CZP40	0 Ce	1 Ce	2 Ce	3 Ce	4 Ce
0 Pr	0.16	1.28	3.84	5.12	2.56
1 Pr	1.28	7.68	15.36	10.24	-
2 Pr	3.84	15.36	15.36	-	-
3 Pr	5.12	10.24	-	-	-
4 Pr	2.56	-	-	-	-
CZP10	0 Ce	1 Ce	2 Ce	3 Ce	4 Ce
0 Pr	0.01	0.3	3.8	20.45	40.95
1 Pr	0.3	0.94	7.65	20.45	-
2 Pr	0.06	0.94	3.8	-	-
3 Pr	0.04	0.3	-	-	-
4 Pr	0.01	-	-	-	-
CZP30	0 Ce	1 Ce	2 Ce	3 Ce	4 Ce
0 Pr	0.01	0.24	2.16	8.64	12.96
1 Pr	0.12	2.16	12.96	25.92	-
2 Pr	0.54	6.48	19.44	-	-
3 Pr	1.08	6.48	-	-	-
4 Pr	0.81	-	-	-	-
CZP45	0 Ce	1 Ce	2 Ce	3 Ce	4 Ce
0 Pr	0.01	0.19	1.2	3.65	4.1
1 Pr	0.19	2.43	10.94	16.4	-
2 Pr	1.2	10.94	24.6	-	-
3 Pr	3.65	16.4	-	-	-
4 Pr	4.1	-	-	-	-
CZP60	0 Ce	1 Ce	2 Ce	3 Ce	4 Ce
0 Pr	0.01	0.12	0.5	1.08	0.81
1 Pr	0.24	2.16	6.48	6.48	-
2 Pr	2.16	12.96	19.44	-	-
3 Pr	8.68	25.92	-	-	-
4 Pr	12.96	-	-	-	-

Toutes les probabilités d'environnements de l'oxygène, exprimées en pourcentage et calculés à partir des formules du tableau II-8, sont ainsi présentées dans le tableau II-9 pour les oxydes de formulation $Ce_{1-x-y}Zr_xPr_yO_{2-z}$. Par exemple, dans la deuxième ligne et la deuxième colonne de

la partie de tableau réservée au composé CZP33, cette case signifie que 14,8% des oxygènes du composé CZP33 sont statistiquement entourés d'un atome de praséodyme, d'un atome de cérium, et donc de deux atomes de zirconium. On remarque aussi que 14,8% des oxygènes s'entourent de deux atomes de cérium, un de praséodyme et un de zirconium, ou encore de deux atomes de praséodyme, un de cérium et un de zirconium, étant donné que les 3 cations ont le même poids statistique ou la même teneur.

Dans une première approche, nous allons rechercher si les taux d'oxygène quittant le réseau après recuit à l'air à 700 °C et lors des différentes vagues de réduction en ATG à des températures inférieures à 600 °C (voir tableau II-7) correspondent à certains pourcentages d'environnements de l'oxygène identifié de façon purement statistique. Nous allons ici supposer que la première vague de réduction est associée au même environnement d'oxygène labile que celui impacté lors de la calcination sous air à 700 °C pendant la synthèse des oxydes (réduction partielle $\text{Pr}^{4+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$ lors de cette calcination à l'air). Contrairement au paragraphe précédent uniquement dédié à l'ATG, nous avons ici déconvolué les phénomènes de réduction (par des fonctions de type gaussien) à partir des courbes dérivés (dTG) (voir figure II-17). Nous voudrions ainsi montrer que certains environnements préférentiels de l'oxygène sont touchés en liaison avec la composition de l'oxyde durant la montée en température. La déconvolution s'avère ainsi nécessaire puisque nous voulons attribuer chaque mécanisme de réduction à un environnement de l'oxygène préférentiel.

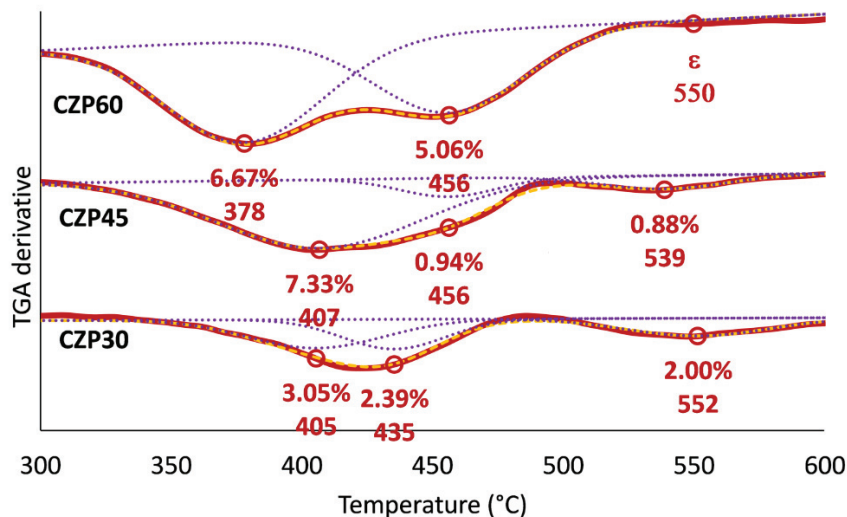
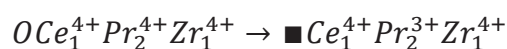


Figure II-17 Déconvolution des mécanismes de réduction à partir des courbes dérivés d'ATG (sous Ar/H₂ 5%) pour les composés CZP30, CZP45 et CZP60. Les pourcentages d'oxygène perdus (ramenés à une formulation générique MO₂ qui suit la loi binomiale) et les températures associées aux différentes contributions sont précisés sur les graphes en rouge.

IV. Modèle statistique en vue d'évaluer les environnements locaux des oxygènes les plus labiles au sein des oxydes $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ et corrélation composition-environnements locaux de l'oxygène/ propriétés de réductibilité

Par exemple, dans le cas du composé CZP30 après une réduction sous Ar/H₂ 5% à 415 °C, de ce dernier initialement recuit à 700°C sous air, 5,5% (2,48 % + 3,05 %) des atomes d'oxygène (tableau II-10) ont quitté le réseau de la structure (en partant d'un produit hypothétique contenant 100% de terres rares au degré d'oxydation +4). En parcourant les probabilités d'environnements réservées au composé CZP30 dans le tableau II-9, il est à noter que 6,48% des atomes d'oxygène sont statistiquement entourés soit de deux atomes de Pr, un de Ce et un de Zr (Pr₂CeZr), soit de deux atomes de Ce, un de Pr et un de Zr (PrCe₂Zr). Il est donc possible d'émettre l'hypothèse que l'oxygène quittant le réseau lors de la réduction du praséodyme se trouve dans l'un des deux environnements précédemment énoncés, puisque ces deux pourcentages d'atomes d'oxygène sont proches. Puis, lors de la deuxième étape de réduction, centrée à 435 °C, 2,4% des oxygènes du composé ont quitté la solution solide. Ce pourcentage est proche des 2,16% du tableau II-7, ce qui pourrait être dû à la perte de l'oxygène correspondant aux environnements PrCeZr₂ ou Ce₂Zr₂. En poursuivant ce même raisonnement sur les autres oxydes, on peut construire le tableau II-10, qui met en regard les taux d'oxygène quittant le réseau lors de la réduction du praséodyme avec un ou plusieurs environnements de l'oxygène dont la teneur issue du calcul statistique s'approche le plus du taux mesuré par ATG. En scrutant attentivement le tableau II-9, il est à remarquer que pour CZP33, plusieurs environnements correspondent statistiquement au taux d'oxygène libéré à chaque étape de réduction et présenté dans la première colonne du tableau II-10. Nous reviendrons sur ce composé, ainsi que sur l'oxyde CZP40 à la fin de cette étude.

En réitérant dans un premier temps cette méthode aux autres oxydes contenant 10% de Zr (tableau II-10), nous pouvons constater qu'un environnement d'oxygène est commun à tous les composés pour la première vague de réduction : Pr₂CeZr. Cet environnement est tout à fait cohérent avec le fait que le Pr est l'élément le plus réductible et serait réduit lors de cette première vague de réduction. Il faut rappeler que des calculs DFT ont montré qu'au sein d'oxydes de cérium partiellement substitué Ce_{1-x}Pd_xO_{2-x}, les ions Pd²⁺ qui participent au processus redox seraient stabilisés au voisinage de lacunes d'oxygène (cf. chapitre I, III.3.4.) [18]. Ainsi, nous pouvons écrire la réaction relative à la réduction de l'oxygène concerné :



De même, lors de la deuxième vague de réduction, dont la température médiane est comprise entre 435 et 456 °C (sauf pour CZP10 qui ne subit pas de réduction sur cette gamme de

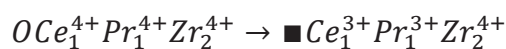
Chapitre II : Corrélation composition chimique / état de valence du Pr et influence sur la réductibilité et les propriétés de transport

température compte tenu probablement de la trop faible quantité de Pr), un second type d'environnements contenant à chaque fois un atome de Pr se distingue : PrCe₂Zr ou PrCeZr₂. Ces deux environnements sont cohérents car ils rendent compte d'un appauvrissement en Pr⁴⁺ dû au fait qu'il a été réduit lors de la première vague de réduction.

Tableau II-10 Pourcentage d'oxygène du réseau impacté par la réduction (ATG sous Ar/H₂ 5%) selon les domaines de températures et identification des environnements qui peuvent être affectés par la réduction d'après le calcul statistique.

	Initial oxygen non stoichiometry	Domain 1 \bar{T} in °C and oxygen loss (%)		Domain 2 \bar{T} in °C and oxygen loss (%)		Domain 3 \bar{T} in °C and oxygen loss (%)	
CZP10	0.85%	387	0.68%	-		544	1.98%
Possible environment		0.96% Pr ₂ CeZr / PrCeZr ₂				3.84% Ce ₂ Zr ₂ / Pr ₂ Ce ₂	
CZP30	2.48%	405	3.05%	435	2.39%	552	2.00%
Possible environment		6.48% Pr ₂ CeZr / CePr ₃		2.16% PrCeZr ₂ / Ce ₂ Zr ₂		2.16% PrCeZr ₂ / Ce ₂ Zr ₂	
CZP45	2.15%	407	7.33%	456	0.94%	539	0.88%
Possible environment		10.94% Pr ₂ CeZr / PrCe ₂ Zr		2.43% PrCeZr ₂		1.22% Ce ₂ Zr ₂ / Pr ₂ Zr ₂	
CZP60	5.00%	378	6.67%	456	5.06%	550	ε
Possible environment		12.96% Pr ₂ CeZr / Pr ₄		6.48% PrCe ₂ Zr / PrCe ₃		0.12% CeZr ₃ ; 0.54% Ce ₂ Zr ₂	
CZ	0%	-		459	0.34%	547	1.29%
Possible environment				2.56% CeZr ₃			
CZP40	4.90%	401	3.93%	440	0.81%	536	2.37%
Possible environment		H1 : 10.24% Pr ₃ Ce / Ce ₃ Pr H2 : 15.36% Pr ₂ CeZr		1.28% PrZr ₃ / CeZr ₃		3.84% Ce ₂ Zr ₂	
CZP33	4.67%	376	1.54%	417	1.04%	556	4.06%
Possible environment		7.41% Pr ₂ Zr ₂		H1 : 1.23% Pr ₄ / Ce ₄ H2 : 4.94% CeZr ₃ / PrZr ₃		4.94% Ce ₃ Zr	

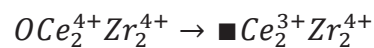
Ils peuvent aussi faire état du début de la réduction du cérium, comme le montre l'écriture des réactions relatives à la création de lacunes d'oxygène propre à ces deux environnements :



IV. Modèle statistique en vue d'évaluer les environnements locaux des oxygènes les plus labiles au sein des oxydes $Ce_{1-x-y}Zr_xPr_yO_{2-z}$ et corrélation composition-environnements locaux de l'oxygène/ propriétés de réductibilité

Etant donné que la création d'une lacune d'oxygène contribue à la stabilisation de deux ions trivalents, on peut aussi supposer qu'un autre cation Pr^{3+} plus loin de la lacune d'oxygène apparaisse sans considérer la réduction du Ce^{4+} dans cette deuxième étape de réduction. Ainsi, au terme de cette étape de réduction, nous pouvons en déduire soit que la totalité du Pr est au degré d'oxydation $3+$, ainsi qu'une petite partie du Ce, soit qu'un (faible) pourcentage de Pr est encore stabilisé au degré $4+$ et que la réduction du Ce a déjà débuté.

Enfin, toujours pour ces 4 compositions ($Zr \text{ at.}\% = 10$), la troisième étape de réduction, centrée pour des températures comprises entre 536 et 556 °C, est associée à un seul (comme pour la première étape) et dernier environnement : Ce_2Zr_2 . Ce troisième mécanisme est en parfaite cohérence avec les précédents, puisque désormais uniquement du cérium est réduit, selon la réaction suivante :



Quoique de prime abord cette étude statistique paraisse simpliste, elle permet néanmoins d'identifier des domaines de réduction cohérents entre les différents composés, car les températures moyennes de chaque domaine sont très proches pour tous les composés ; elle rend compte du fait que le praséodyme se réduit à des températures plus faibles que le cérium, puis que du Pr et du Ce se réduisent dans une même étape et qu'enfin seulement du Ce se réduit lorsque le Pr est totalement réduit ou lorsqu'un certain taux de Pr^{4+} est stabilisé. Enfin, il est intéressant de noter qu'à chaque fois au moins un atome de Zr est présent dans l'environnement le plus labile de chaque zone de réduction. Cette présence paraît logique étant donné que l'ion Zr^{4+} est le plus polarisant des éléments présents et par effet de liaison antagoniste, il facilite la stabilisation d'éléments plus polarisables tels que Pr^{3+} et Ce^{3+} .

Ce résultat est également conforté en analysant la stabilisation et l'ordonnement des lacunes d'oxygène corrélées à la réductibilité des composés ternaires (en présence de Zr) qui adoptent une surstructure du réseau de type fluorine. Ces composés sont les suivants :

- $Pr_2Zr_2O_7$ de structure pyrochlore (figure II-18) qui stabilise 12,5% de lacunes d'oxygène dès sa synthèse à 1200 °C sous air [1].
- $Ce_2Zr_2O_7$ également de structure pyrochlore (figure II-18) qui contient 12,5% de lacunes d'oxygène mais s'obtient après réduction sous Ar/H_2 à 900 °C de la phase $Ce_2Zr_2O_8$ [19] [20].

Pyrochlore $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 / \text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Fd-3m),
Pr(Ce)/Zr ordonnés dans les sites 16d/16c

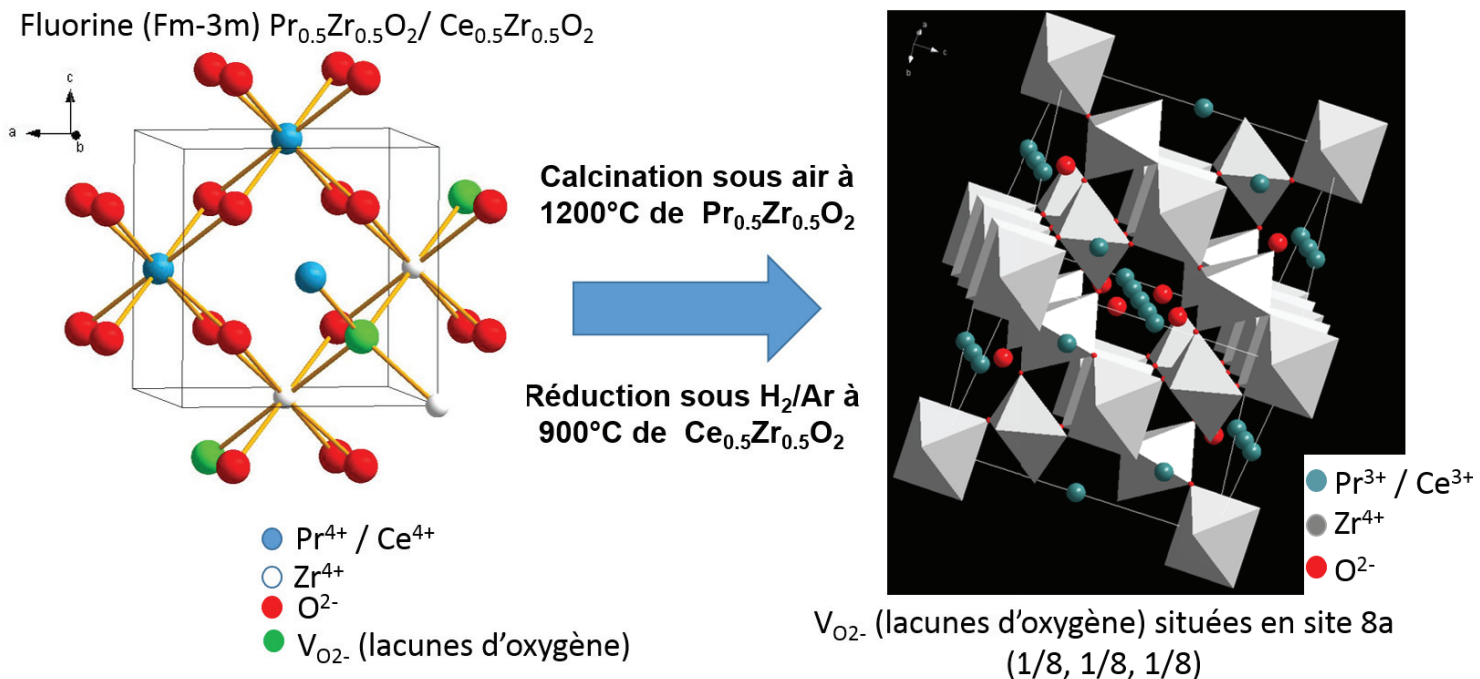


Figure II-18 la phase pyrochlore (Fd-3m), surstructure dérivant de la fluorine (Fm-3m). On peut noter sur la figure de gauche que les lacunes d'oxygène en vert sont entourées de trois ions Zr^{4+} en blanc et d'une terre rare tétravalente en bleu.

Pour ces deux compositions d'oxydes $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, les deux environnements tétraédriques de l'oxygène stabilisant les lacunes d'oxygène qui s'ordonnent (ce que nous qualifions d'environnement de l'oxygène le plus labile), correspondent respectivement à $\blacksquare\text{PrZr}_3$ et $\blacksquare\text{CeZr}_3$. A partir de cette simple description structurale, les ions Zr^{4+} se retrouvent proches voisins des oxygènes les plus labiles, comme nous l'avons constaté lors de notre approche statistique.

Par ailleurs, dans le cas du composé CZ, exempt de Pr et qui est très peu réduit à basse température, en sommant les pourcentages d'O quittant le réseau pour les deux domaines de réduction (< 600 °C), nous obtenons 1,63%. Ce pourcentage est proche de celui de 2,56% (tableau II-10) traduisant que l'environnement le plus labile de l'oxygène pour ce composé est CeZr_3 , comme pour les composés référence de type pyrochlore.

Concernant les composés CZP40 et CZP33, contenant davantage d'ions Zr^{4+} , la tendance ne semble pas la même que dans le cas des composés possédant 10% de Zr. Néanmoins, afin d'identifier une évolution cohérente avec la composition, il aurait fallu synthétiser et

IV. Modèle statistique en vue d'évaluer les environnements locaux des oxygènes les plus labiles au sein des oxydes $Ce_{1-x-y}Zr_xPr_yO_{2-z}$ et corrélation composition-environnements locaux de l'oxygène/propriétés de réductibilité

caractériser plusieurs autres oxydes contenant 20 et 33% de Zr. Pour CZP40 à partir de la première vague de réduction (3,93 %) et en additionnant le taux de lacunes d'oxygène à l'issue du recuit à l'air à 700 °C (4,90 %), on obtient 8,83% d'oxygène éliminé du réseau. Dans une première hypothèse où nous essayons de faire coïncider au mieux les pourcentages d'oxygène quittant le réseau avec la statistique, cela nous amène à considérer les environnements Pr_3Ce et Ce_3Pr (10,24%). Ces sites ne suivent pas la même logique que dans le cas des oxydes avec $Zr = 0,1$, à savoir d'avoir au moins un atome de Pr et de Zr dans son proche environnement. Cependant, en prenant en compte le domaine de température pour cette première réduction (autour de 400°C), il n'est pas inconcevable de considérer ces deux environnements, puisque dans le cas d'un composé $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-x}$ (évoqué au chapitre I) où 100% du Pr se retrouve au degré 3+ après réduction centrée autour de 410 °C (entre 300 °C et 550 °C), l'environnement de l'oxygène le plus labile fait forcément intervenir des atomes de Ce et de Pr. Une deuxième hypothèse nous amène à considérer comme auparavant un environnement de type Pr_2CeZr (15,36% d'après le calcul statistique) où seulement une fraction des environnements serait dès lors consommé. Ainsi, un enrichissement en Zr aura pour effet de limiter la stabilisation de lacunes d'oxygène dans ce site Pr_2CeZr et par voie de conséquence la réduction des ions Pr^{4+} autour de cet environnement oxygéné. Néanmoins, au paragraphe précédent (III.2.), nous avons souligné que sur la ligne de l'équimolaire $Ce/Pr = 1$, la stabilité thermique des ions Pr^{4+} diminuait avec l'augmentation du taux de Zr dans l'hypothèse où tous les ions Pr^{4+} sont réduits avant les ions Ce^{4+} . Ce point sera rediscuté dans le chapitre 3 quand nous évoquerons les analyses TPR. Le deuxième domaine de température centré sur 440°C et où 0,81% des oxygènes quittent le réseau, nous permet de corréliser cette perte à celui d'un oxygène dans l'un des environnements suivants : $PrZr_3$ ou $CeZr_3$ (1,28 % d'après le calcul statistique). Comme dans le cas des composés précédemment étudiés, la présence d'atomes de Zr est à noter en accord avec les oxydes complexes contenant 10% de Zr. Puis le dernier domaine de température étudié centré à 537°C est cohérent avec un mécanisme de réduction impliquant l'environnement Ce_2Zr_2 autour de l'oxygène, comme c'était le cas pour les composés contenant 10% de Zr.

Enfin, le premier domaine de réduction centré à 377°C pour le composé CZP33 nous amène à choisir (4,67% après recuit à 700°C puis 1,54% à l'issue de la première phase de réduction, soit 6,21 % au total), parmi les environnements présents, celui qui correspond au pourcentage le plus proche de 6,21 %, soit 7,41% (tableau II-10) pour le premier mécanisme de réduction. L'environnement Pr_2Zr_2 est celui qui convient le mieux puisque c'est le seul où les atomes de

Pr et de Zr sont présents simultanément. Le deuxième mécanisme de réduction impacte quant à lui 1,04% des oxygènes du réseau. Ces derniers peuvent donc être liés soit à un environnement Pr_4 ou Ce_4 (Zr_4 n'est ici pas considéré car nous supposons que l'oxygène quittant le réseau aboutit à la réduction d'un élément dans sa sphère de coordination) puisque le calcul statistique rend compte d'un taux de 1,23%. Une deuxième hypothèse serait encore de choisir un environnement plus représentatif (à 4,94%) et qui ne serait que partiellement consommé. Cela nous permettrait de choisir soit CeZr_3 soit PrZr_3 , comme dans le cas de CZP40. Le dernier mécanisme de réduction affecte 4,06% des oxygènes du réseau, ce qui pourrait être dû au départ des oxygènes dont l'environnement est Ce_3Zr , qui fait état de la présence de Ce et Zr, comme pour l'intégralité des composés (d'après le calcul statistique, il représente un pourcentage de 4,94%).

Il est tout de même très intéressant de noter l'évolution globale de ces environnements où tout d'abord seul le Pr serait touché par la réduction, puis Pr et Ce, et enfin seulement Ce, toujours en présence de Zr polarisant dans le proche environnement de l'oxygène labile. Cela semble aller à l'encontre de l'hypothèse émise lors de l'étude de l'ATG où nous avons supposé que le Pr se réduisait entièrement avant que la réduction du Ce ne débute. Ainsi dans la première étape de réduction, tous les ions Pr^{4+} autour du défaut ou de la lacune d'oxygène seraient réduits alors que dans la deuxième partie de la réduction, les ions Ce^{4+} et les ions Pr^{4+} pourraient être réduits simultanément laissant supposer que la réduction des ions Ce^{4+} opèrent en présence de Pr^{4+} . Pour la troisième vague de réduction, il semble clair que seul le cérium serait réduit.

Il conviendrait donc d'appuyer ce raisonnement sur la base d'un calcul de dynamique moléculaire justifiant de la labilité de tels ou tels environnements.

V. Corrélation composition/structure/propriétés de transport

Dans cette partie, la composition chimique des oxydes et notamment le ratio $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$, qui comme nous venons de le voir varie fortement dans cette série de composés, seront corrélés à la conductivité totale ainsi qu'au coefficient Seebeck. La conductivité totale est proportionnelle à la concentration en porteurs de charges et à la mobilité de ces porteurs alors que le coefficient Seebeck est sensible à la nature et à la concentration en porteurs de charges. Un diagramme de bandes schématique permettra de mieux appréhender l'évolution de ces propriétés de transport. Avec les propriétés de réductibilité, nous avons mis en évidence les états de valences mixtes $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ et $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ stabilisant les lacunes d'oxygène. Nous avons également montré

qu'autour de ces lacunes, une grande versatilité d'environnements semble possible. Cette disparité de sites va à son tour conditionner les propriétés de réductibilité ainsi que les propriétés de transport électronique, qui vont eux-mêmes assister la mobilité de l'oxygène. Ce point sera discuté dans le chapitre III avec les performances en catalyse d'oxydation.

V.1. Mesure de la conductivité totale par la méthode des quatre pointes

La conductivité totale a été mesurée par la méthode des quatre pointes. La conductivité n'étant hélas pas encore mesurable sur poudre, cette technique nécessite l'utilisation de pastilles denses. Pour cela, de la poudre issue de la co-précipitation est directement pressée à l'aide d'une presse uniaxiale après le séchage au bain de sable. La pastille obtenue est ensuite recuite sous air selon le protocole suivant (figure II-19) :

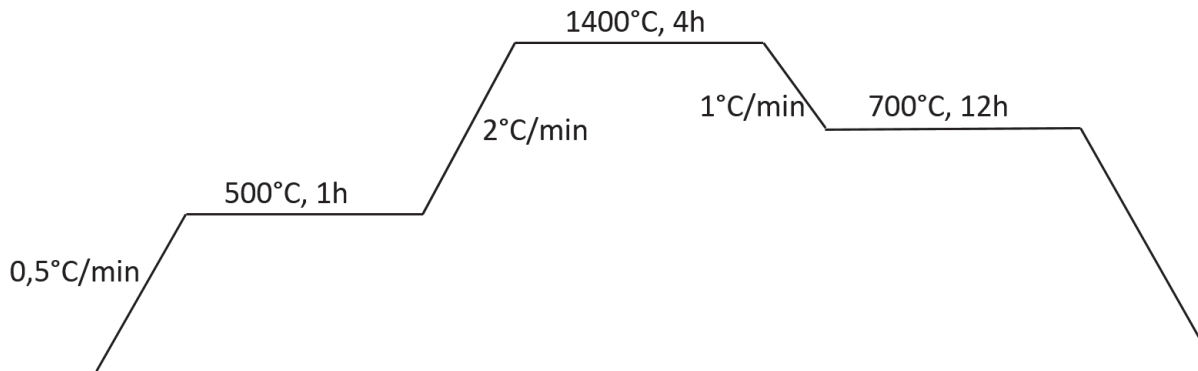


Figure II-19 Protocole de recuit d'une pastille de $Ce_{1-x-y}Zr_xPr_zO_{2-z}$.

Une faible rampe de température est nécessaire entre la température ambiante et 500 °C afin d'éliminer en douceur les nitrates résiduels pour ne pas induire de contraintes dans le matériau qui pourraient le fragiliser. Une étape de recuit à 1400 °C permet de fritter convenablement la pastille. Enfin, pour obtenir un matériau ayant une stœchiométrie la plus proche possible du composé sous forme de poudre calciné à 700 °C, un plateau à 700 °C est maintenu pendant douze heures. Il convient de souligner qu'aucune analyse du ratio Pr^{4+}/Pr^{3+} par dosage magnétique n'a été réalisé dans ces oxydes complexes obtenus sous forme de pastille. Nous montrerons par la suite à partir de mesures d'ATG sous air et sous Ar/H_2 qu'un taux plus faible d'ions Pr^{4+} semble présent au sein de l'oxyde CZP45 lorsqu'il est sous forme de pastille frittée.

Dans le but d'obtenir une mesure quatre pointes la plus précise possible, il est d'usage d'utiliser des pastilles dont la densité est strictement supérieure à 90%. La densité des pastilles est donnée par la formule suivante :

Chapitre II : Corrélation composition chimique / état de valence du Pr et influence sur la réductibilité et les propriétés de transport

$$d = \frac{\rho_{\text{expérimentale}}}{\rho_{\text{théorique}}} \quad (13)$$

Avec

$$\rho_{\text{théorique}} = \frac{Z \times M}{N_A V_{\text{maille}}} \quad (14)$$

-Z est le nombre de groupement formulaire par maille (4 pour une structure cubique de type fluorine).

-M la masse molaire de l'oxyde considéré,

- N_A le nombre d'Avogadro

- V_{maille} le volume de la maille.

$\rho_{\text{expérimentale}}$ peut être calculée de deux façons différentes :

-Géométriquement :

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (15)$$

où m est la masse de la pastille et V son volume. Cette mesure est la moins précise car elle ne tient pas compte de la porosité de la pastille.

-Par pycnométrie hydrostatique :

Cette mesure utilise le principe de la poussée d'Archimède : « Tout corps plongé dans un liquide subit de la part de celui-ci une force verticale dirigée vers le haut égale au poids du volume de liquide déplacé »

La densité de l'échantillon est ainsi reliée aux masses sèche et immergée de ce dernier dans un liquide de densité connue. Il vient ainsi :

$$\rho = \frac{m_s}{m_s - m_{im}} \times \rho' \quad (16)$$

Avec

ρ' la densité de l'eau distillée (1,00 à température ambiante)

m_s la masse de la pastille sèche

m_{im} la masse de la pastille immergée dans l'eau distillée

Une fois l'obtention de pastilles dont la densité dépasse 90%, la conductivité électrique peut enfin être mesurée. Un courant I est appliqué entre deux points de la pastille. Une tension est

alors mesurée entre deux autres points compris entre les deux premiers (cf. figure II-20). A l'aide d'une loi d'Ohm, la résistivité électrique peut être déduite : $\rho = R \frac{S}{l}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$) (avec R la résistance, S la surface de la pastille et l la distance entre les électrodes internes). La conductivité totale σ est facilement obtenue, car $\sigma = 1/\rho$ ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$).

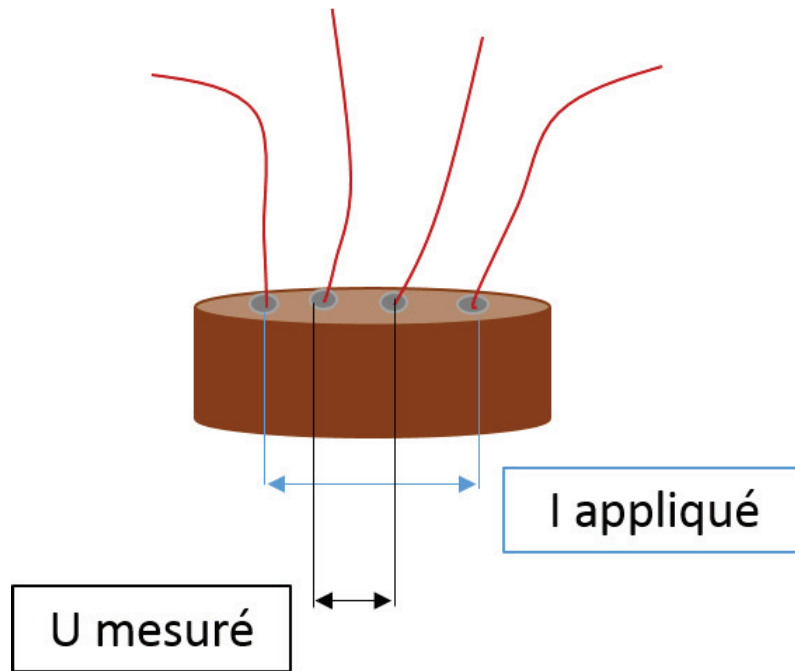


Figure II-20 Schéma de montage d'une mesure de conductivité par la méthode des 4 points. Les tracés des conductivités électriques mesurées sous air sont présentés sur la figure II-21 et les valeurs à 300 °C, 500 °C et 700 °C sont relevées dans le tableau II-11.

Tableau II- 11 Valeurs de conductivités totales à 300°C, 500°C et 700°C sous air mesurées sur des pastilles frittées à 1400°C.

Oxide	Conductivity at 300K (S/cm)	Conductivity at 500K (S/cm)	Conductivity at 700K (S/cm)
CZ	-	$5 \cdot 10^{-8}$	$2.3 \cdot 10^{-7}$
CZP10	$1 \cdot 10^{-9}$	$6.6 \cdot 10^{-7}$	$2.6 \cdot 10^{-5}$
CZP30	$3 \cdot 10^{-7}$	$8.8 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$
CZP45	$3 \cdot 10^{-6}$	$9.3 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$

Le caractère isolant du composé CZ dont la conductivité n'est pas mesurable à 300 °C, se distingue tout d'abord. De même, les conductivités extrêmement faibles du composé CZP10 traduisent également un caractère quasi-isolant.

Au contraire, les oxydes CZP30 et surtout CZP45, contenant davantage de Pr avec un état de valence mixte $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$, possèdent des conductivités respectives de $8,8 \cdot 10^{-5}$ S/cm et $9,3 \cdot 10^{-4}$ S/cm à 500°C et constituent donc des conducteurs électroniques acceptables [21] [22]. C'est donc bien la teneur en Pr qui est à l'origine de ces phénomènes de conduction (état de valence mixte $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$), probablement liés à un saut d'électrons ('hopping') engageant des orbitales localisées 4f (Pr) ou plus étendues comme les orbitales 5d du Pr [23]. La conduction électrique étant un phénomène thermiquement activé, elle peut être exprimée à l'aide d'une loi d'Arrhenius :

$$\sigma = A \times e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (17)$$

Ainsi, le tracé de $\log(\sigma) = f(1000/T)$ présenté à la figure II-21 permet de distinguer deux comportements liés à deux types de conduction différentes. En effet, une rupture de pente est visible à 770K (soit $1,3 \text{ K}^{-1}$ en unité $1000/T$ sur le graphique de la figure II-21), soit aux environs de 500°C . La pente des courbes associées aux composés CZP30 et CZP45 à basses températures ($<500^\circ\text{C}$) donne l'énergie d'activation pour le premier mode de conduction et vaut 0,38 eV. Pour les hautes températures, l'énergie d'activation associée au second mode de conduction électrique vaut 0,17 eV. Cette baisse significative de l'énergie d'activation laisse présager un changement de la nature des porteurs de charge dans une gamme de température autour de 500°C .

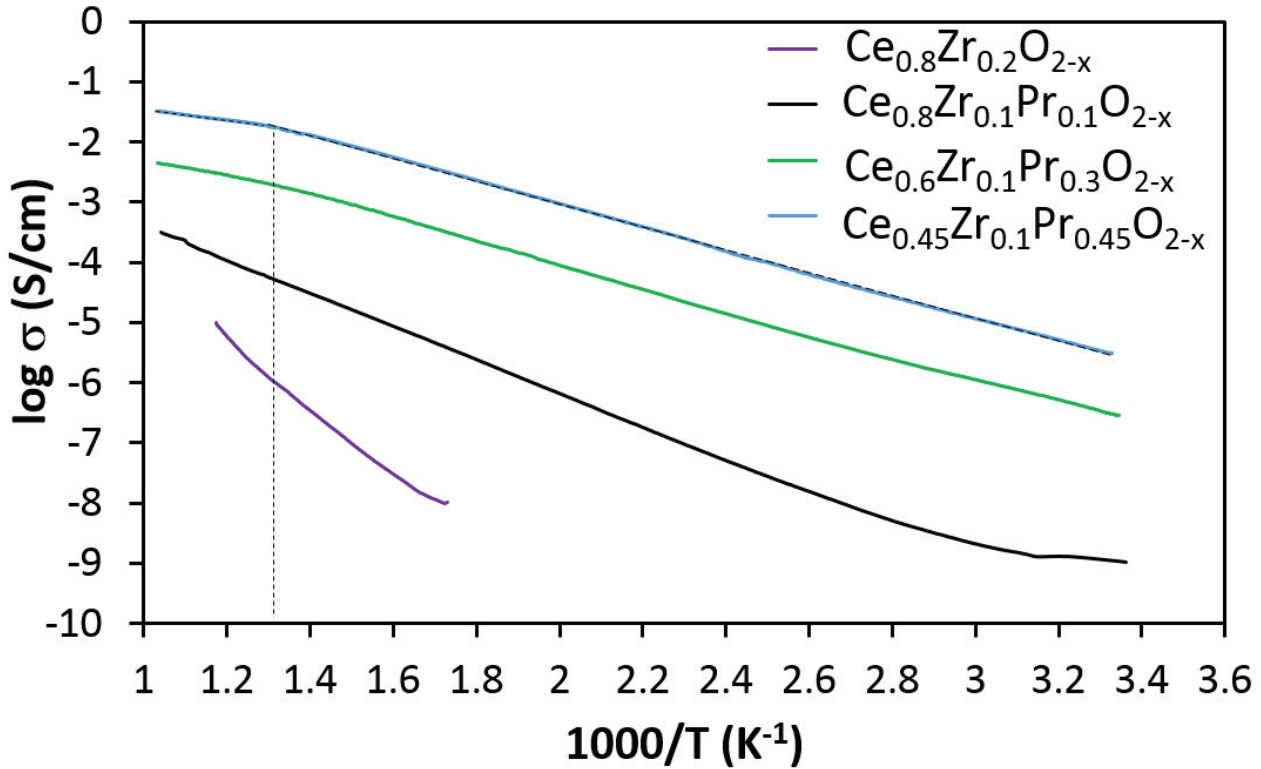


Figure II-21 Evolution du logarithme (décimal) de la conductivité totale en fonction de l'inverse de la température pour une série d'oxydes complexe à base de Pr. Le pointillé permet de préciser la rupture de pente pour les oxydes complexes CZP30 et CZP45.

V.2. Détermination de la nature des porteurs de charge par mesure de coefficient Seebeck

Une mesure de coefficient Seebeck en fonction de la température va nous renseigner sur la nature des porteurs de charge, électrons ou trous. A partir d'une pastille densifiée à 1400 °C et chauffée selon un gradient de température, des thermocouples mesurent la différence de potentiel et de température entre deux points de la pastille. Cela permet ainsi de calculer un coefficient Seebeck $\alpha = \frac{\Delta V}{\Delta T}$ ($\mu\text{V/K}$). Cette mesure a été effectuée sous air. Le coefficient Seebeck est sensible à la concentration en porteurs de charge. Lorsqu'il est négatif, cela traduit une conduction par des électrons (e^-) et lorsqu'il est positif, ce sont des trous (h^+) qui assurent le phénomène de conduction.

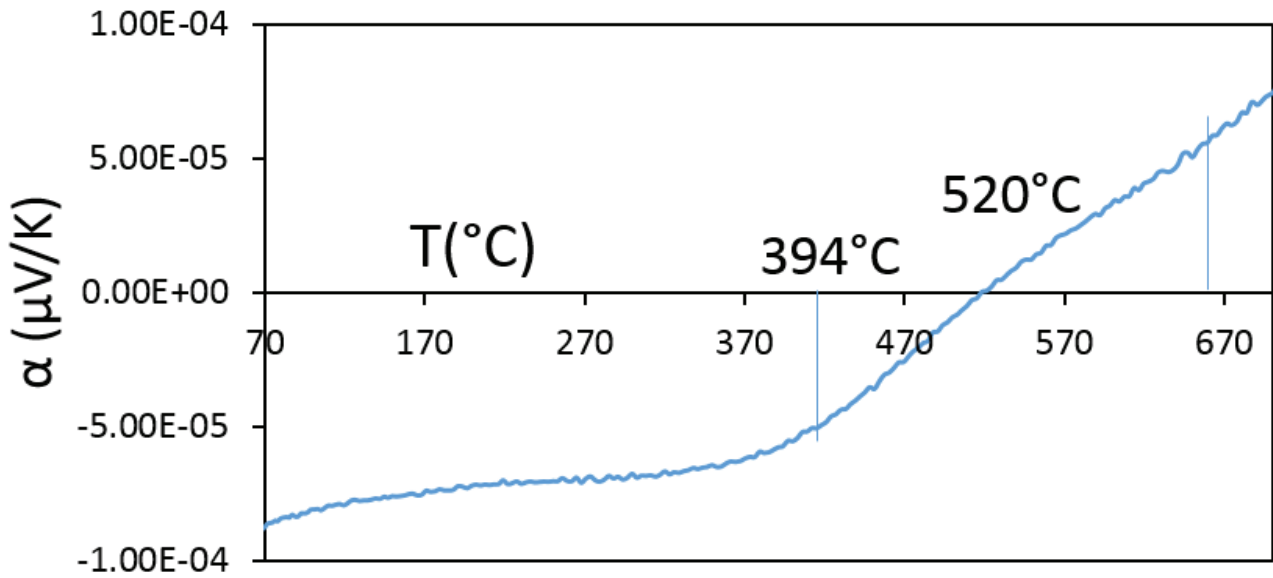


Figure II-22 Mesure du coefficient Seebeck sous air en fonction de la température sur une pastille du composé CZP45 frittée à 1400°C sous air.

La figure II-22 présente l'évolution thermique du coefficient Seebeck mesuré sur une pastille frittée du composé CZP45 (calcination à 1400°C à l'air). Aux faibles températures, α est négatif : le composé a donc le comportement d'un semi-conducteur de type n. Dans cette gamme de température, nous pouvons supposer en première approximation que le taux d'ions Pr^{4+} est majoritaire, sachant que le dosage magnétique conclut à la présence de 81% d'ions Pr^{4+} dans le composé CZP45 calciné à l'air à 700 °C. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement après analyse thermogravimétrique de la pastille frittée à 1400°C. A basse température, les électrons 4f des ions Pr^{3+} ($4f^2$) en dessous de la bande de conduction (5d) devraient donc être responsables du phénomène de conduction en passant de l'orbitale 4f à l'orbitale 5d (bande de conduction) avec des sauts d'électrons ('hopping') engageant les ions Pr^{4+} et Pr^{3+} (équilibre de transfert de charges : $\text{Pr}^{4+} + \text{Pr}^{3+} \leftrightarrow \text{Pr}^{3+} + \text{Pr}^{4+}$). Peu avant 400°C, le coefficient Seebeck se met à croître légèrement, traduisant une augmentation de la concentration des porteurs de charge (la valeur absolue du coefficient Seebeck ou pouvoir thermoélectrique est inversement proportionnel à la densité de porteurs de charges). En d'autres termes, la densité électronique, liée au taux de Pr^{3+} est en train de croître ou encore le composé a subi un début de réduction à l'air dès 400 °C.

A 520 °C, le coefficient Seebeck est nul : un changement de la nature des porteurs de charge s'opère donc. Ceci est en parfaite cohérence avec le changement de pente de la courbe $\log(\sigma) = f(1000/T)$ à la figure II 21. Au-delà de 520 °C, α devient positif. Les électrons du Pr^{3+} ne

sont plus responsables de la conduction électronique. En effet, à cette température, il est légitime de penser que les ions Pr^{4+} se sont en grande partie réduits et sont devenus minoritaire par rapport au Pr^{3+} . La conduction serait ainsi assurée par le transfert de trous de la bande 2p de l'oxygène (bande valence) vers la bande 4f du Pr^{4+} légèrement au-dessus de cette bande de valence. A 520 °C environ sous air, le composé CZP45 devrait donc contenir 50% de Pr^{4+} et 50% de Pr^{3+} . De la même façon que pour le phénomène de conduction engageant des électrons, l'équilibre de transfert de charges peut désormais s'écrire : $\text{Pr}^{4+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Pr}^{3+} + \text{O}^-$. Dans le cas de ce dernier mécanisme, les trous des orbitales 2p de l'oxygène sont aussi responsables de la conduction. Lorsque la température augmente, le taux de Pr^{4+} diminue encore (car la réduction du matériau se poursuit) et la densité de trous décroît, ce qui se traduit par une augmentation du coefficient Seebeck.

Ainsi, nous venons de voir que la conduction à basse température est due au saut des électrons qui implique les orbitales 4f et 5d des terres rares. Ce phénomène peut se décrire via le transfert de charge $\text{Pr}^{4+} + \text{Pr}^{3+} \leftrightarrow \text{Pr}^{3+} + \text{Pr}^{4+}$ et son énergie d'activation associée à ce mécanisme de saut est de 0,38 eV. Alors qu'à plus haute température (au-delà de 520 °C), ce sont les trous des orbitales 2p de l'oxygène qui interagissent avec les orbitales 4f localisées des ions Pr^{4+} en s'engageant également dans un équilibre de transfert de charges : $\text{Pr}^{4+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Pr}^{3+} + \text{O}^-$. Ce transfert de charges implique cette fois-ci des espèces O^- particulièrement mobiles, ce qui peut expliquer que l'énergie d'activation liée à la conduction soit réduite de moitié (0,17 eV). Ce point sera rediscuté dans la partie III où nous aborderons la mobilité de l'oxygène au sein de ces réseaux à base de Pr.

On peut donc déduire de ces caractérisations, un schéma de bande pour le composé CZP45 représenté à la figure II-23 [24].

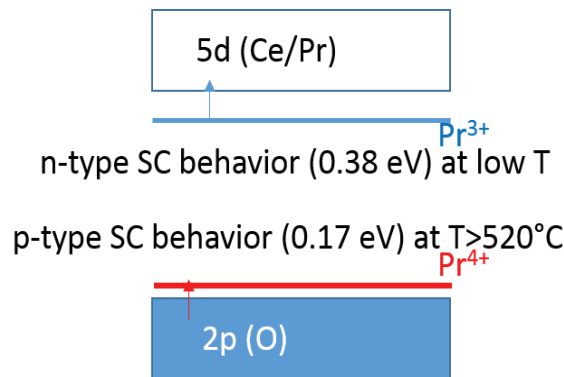


Figure II-23 Diagramme de bandes schématisé, impliquant les orbitales 2p de l'oxygène, 4f du praséodyme et 5d du cérium et praséodyme relatives au composé CZP45 et illustrant les propriétés semiconductrices de cet oxyde complexe.

Afin de confirmer l'évolution des taux de $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ à l'air en fonction de la température, une analyse thermogravimétrique sous air a été réalisée, avec une rampe de température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, de la température ambiante jusqu'à 800°C , sur une pastille frittée sous air à 1400°C du composé le plus conducteur : CZP45 (figure II-24). A partir de la perte de masse observée vers 400°C , il est possible de remonter à une perte d'oxygène qui traduit une variation de l'état de valence du Pr. Ce point est en accord avec la mesure du pouvoir thermoélectrique. Ainsi, si à 520°C le composé contient 50% de Pr^{4+} , conformément à la mesure du coefficient Seebeck ou au changement de pente dans la mesure de conductivité, l'analyse thermogravimétrique (figure II-24) montre que le composé contient 61% de Pr^{4+} à 394°C et 36% à 800°C . De plus, il est important de souligner qu'au terme de cette analyse thermogravimétrique et de retour à la température ambiante, le composé se ré-oxyde spontanément. Il retrouve ainsi son état initial avec environ 60% d'ions Pr^{4+} . Il convient néanmoins de mentionner que cette dernière valeur de 60% est bien inférieure à celle déterminée par dosage magnétique (81%) pour la poudre du composé CZP45 calciné à 700°C à l'air.

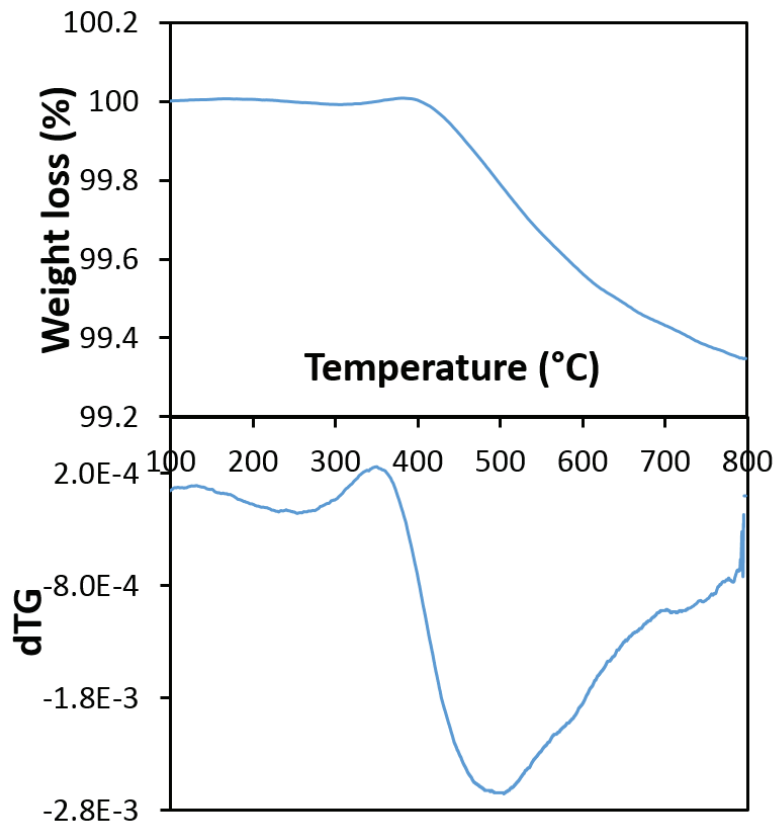


Figure II-24 Courbe d'analyse thermogravimétrique (ATG) et dérivée première de la courbe obtenue pour une pastille de CZP45 calcinés à 1400°C sous air et réduite sous air. Rampe de température = $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Débit total = $50\text{ cm}^3/\text{min}$.

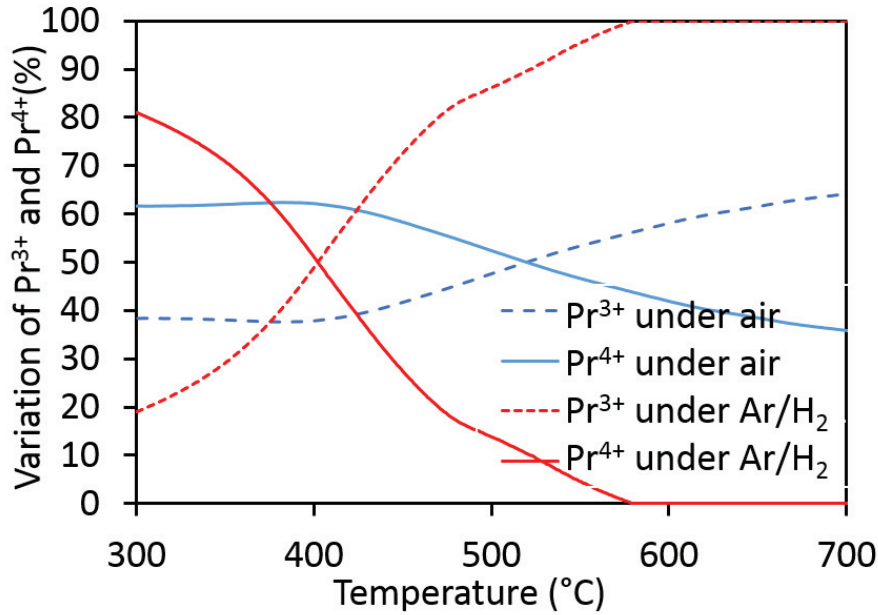


Figure II-25 Evolution du ratio $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ au sein d'une pastille de CZP45 réduite lors de l'ATG sous air et sous Ar/H_2 .

En conséquence, nous avons représenté les variations du ratio $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ déduites des analyses thermogravimétriques à l'air (Figure II-25) de la pastille frittée de CZP45 et également sous Ar/H_2 de la poudre calcinée à 700 °C du même composé (paragraphe IV.). Ainsi, outre le fait que le produit pastillé et calciné à 1400 °C possèdent un taux de Pr^{4+} plus faible que la poudre calcinée à 700 °C, on constate également un décalage à la réduction sous air (démarrage à 400 °C contre 300 °C sous Ar/H_2).

Les propriétés remarquables de réductibilité et de transport du composé CZP45 sont de très bon augure pour l'oxydation de polluants adaptée à la catalyse automobile mais également vis-à-vis de la mobilité ionique de l'oxygène. Il est également remarquable qu'après plusieurs cycles en température la mesure de coefficient Seebeck est quasi-réversible, tout comme la conductivité. Ainsi à une température et à une pression partielle d'oxygène données, la conductivité totale tout comme le pouvoir thermoélectrique varient dans une gamme tout à fait acceptable. Cela fait de ce matériau un potentiel capteur d'oxygène pouvant être utilisé par exemple dans des processus d'oxydation catalytique dans des conditions riche ou pauvre en oxygène.

V.3. Evaluation de la conductivité ionique de l'oxygène dans le réseau

Afin de comprendre et corréler l'activité catalytique de surface (chapitre III) avec les caractéristiques précédemment étudiées des oxydes, l'étude de la mobilité ionique dans le solide s'avère très intéressante pour savoir si les propriétés propres au réseau peuvent elles aussi avoir un impact sur l'activité catalytique.

Plusieurs techniques sont fréquemment employées lorsqu'il s'agit de caractériser la conductivité ionique d'un solide. La spectroscopie d'impédance complexe est probablement la plus usuelle. Cependant, elle n'est pas applicable dans le cas de l'étude de conducteurs mixtes (électronique + ionique), et donc probablement pas adaptée à l'étude de ces composés. En effet, il serait très difficile voire impossible de distinguer les deux contributions électronique et ionique. Afin de déterminer la conductivité ionique, deux autres méthodes peuvent être mises en œuvre : l'échange isotopique $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ couplée à l'analyse par spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS), et la relaxation de conductivité.

V.3.1 Echange isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ couplé SIMS

Il s'agit de faire diffuser un isotope de l'oxygène (^{18}O) dans le réseau cristallin, à haute température et pendant un temps contrôlé. Le matériau sera ainsi mis en contact d'une atmosphère gazeuse fortement enrichie en ^{18}O . Le relevé par SIMS du profil de diffusion de l'isotope en fonction de la profondeur d'analyse sera paramétré (voir plus loin) de façon à déterminer les deux paramètres qui gouvernent le processus : le coefficient d'échange de surface, noté k^* (* étant relatif au traceur ^{18}O), et le coefficient de diffusion D^* . La conductivité ionique du matériau peut être directement déduite de la mesure de ce dernier.

La méthode d'échange isotopique + SIMS se nomme IEDP (Isotopic Exchange Depth Profile)[25] [26] [27].

Pour réaliser l'échange, des pastilles densifiées à 1400 °C et dont la compacité est au moins supérieure à 90% ont été utilisées. Il est à noter que l'obtention d'une densité maximale est impérative pour ces mesures. Dans le cas de nos matériaux, l'obtention de ces compacités s'est révélée assez délicate. Par ailleurs, un soin particulier a été accordé au polissage des pastilles. Des papiers abrasifs de granulométrie décroissante ont été employés jusqu'à l'utilisation d'une solution diamantée, conduisant à obtenir une granulométrie de l'ordre du quart de micromètre. L'échange isotopique entre ^{16}O et ^{18}O a ensuite été réalisé à l'aide du montage décrit à la figure II-26. La pastille est tout d'abord équilibrée thermodynamiquement sous ^{16}O à la température et pression partielle d'oxygène qui seront utilisés lors de l'échange, ce pendant une durée dix fois supérieure à celle de l'échange, afin de fixer la stœchiométrie en oxygène. La pastille est ensuite trempée à température ambiante, puis chauffée à nouveau dans les mêmes conditions, mais cette fois-ci sous ^{18}O : l'échange isotopique a donc lieu. La pastille est à nouveau trempée en température, coupée en deux perpendiculairement aux surfaces polies et enrobée dans un

alliage conducteur, la face coupée visible (voir figure II-28). Un dernier polissage est réalisé sur cette face.

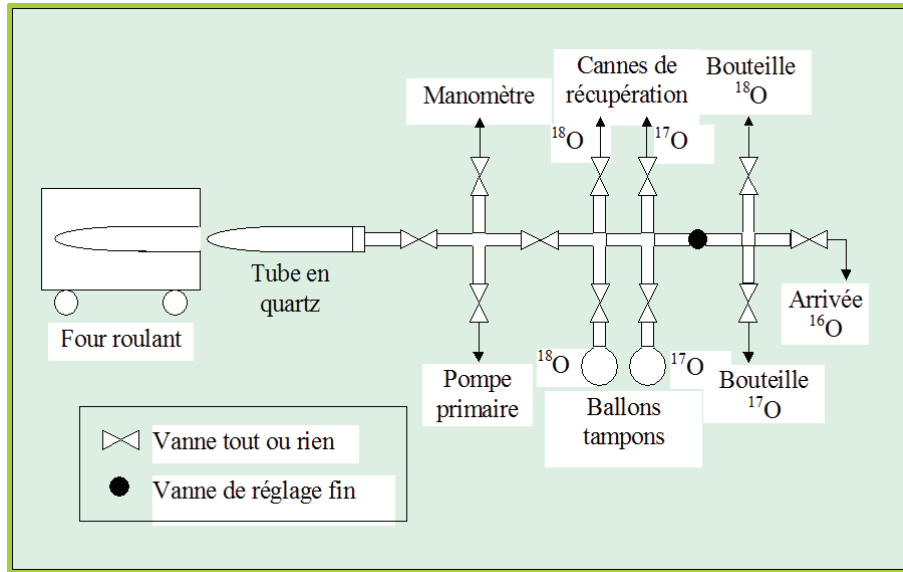


Figure II-26 Montage employé pour réaliser l'échange isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ à haute température.

Par SIMS, il est possible de déterminer les profils de diffusion de l'oxygène 18 depuis la surface vers le cœur de la pastille (donc dans la hauteur de la pastille), c'est-à-dire l'évolution du rapport dit normalisé $^{18}\text{O}/(^{16}\text{O}+^{18}\text{O})$ en fonction de la distance d'analyse. A cet effet, un faisceau d'ions Cs^+ est bombardé sur la pastille, produisant des ions secondaires caractéristiques de chacun des éléments constitutifs du matériau. Ceux-ci sont recueillis et comptabilisés grâce au spectromètre de masse. Deux modes d'analyse principaux peuvent être utilisés :

- le « balayage en ligne » qui permet de relever les profils de diffusion d' ^{18}O sur toute l'épaisseur de la pastille, en analysant donc la surface sectionnée de la pastille, avec un pas variable de quelques microns (figure II-27).
- le « depth-profile », grâce auquel la pastille est directement creusée perpendiculairement à sa surface (surface originelle de la pastille) afin de relever le profil d'oxygène 18. Dans ce second cas, le relevé est extrêmement précis, mais long et limité à quelques microns (un temps d'érosion est traduit en profondeur d'analyse, selon $2000 \text{ s} \sim 2 \mu\text{m}$). On comprend ainsi aisément que la première méthode est adaptée aux diffusions profondes alors que la seconde est utilisée pour les faibles profondeurs de diffusion.

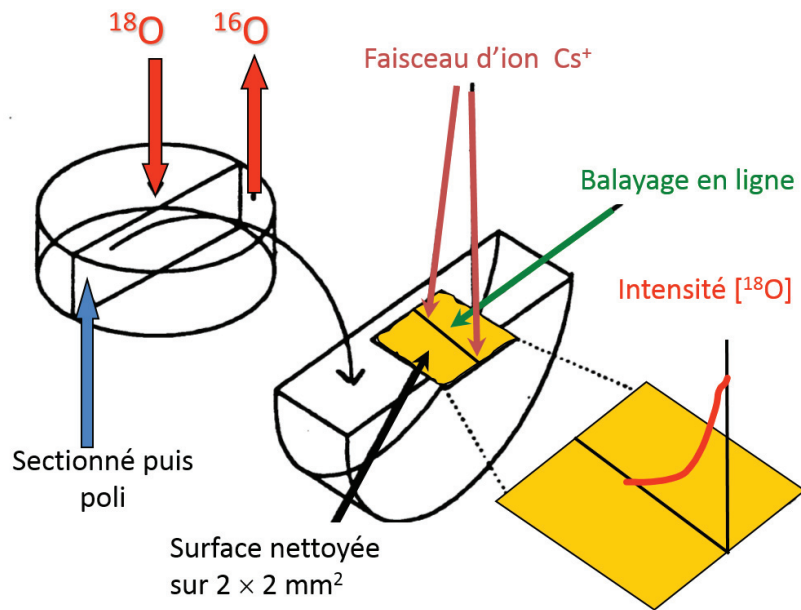


Figure II-27 Description de l'analyse SIMS sur pastille densifiée.

Les profils de diffusion de l'oxygène peuvent être paramétrés à l'aide de la solution d'une équation issue de la deuxième loi de Fick appliquée à un milieu semi-infini. Cette solution a été proposée par Crank [28]:

$$[^{18}\text{O}] = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D^*t}}\right) - \exp\left(\frac{k^*}{D^*}x + \frac{k^{*2}}{D^*}t\right) \operatorname{erfc}\left\{\left(\frac{x}{2\sqrt{D^*t}}\right) + \left(\frac{k^*}{D^*}\sqrt{D^*t}\right)\right\} + A \cdot \exp\left(-Zx^{\frac{6}{5}}\right) \quad (18)$$

- x est la distance d'analyse (μm , par rapport au bord de la tranche ou la surface de la pastille selon le mode d'analyse)

- t le temps d'échange (s)

- D^* et k^* les coefficients de diffusion isotopique de l'oxygène (cm^2/s) et d'échange de surface (cm/s), respectivement

- A et Z sont des paramètres qui caractérisent la diffusion intergranulaire

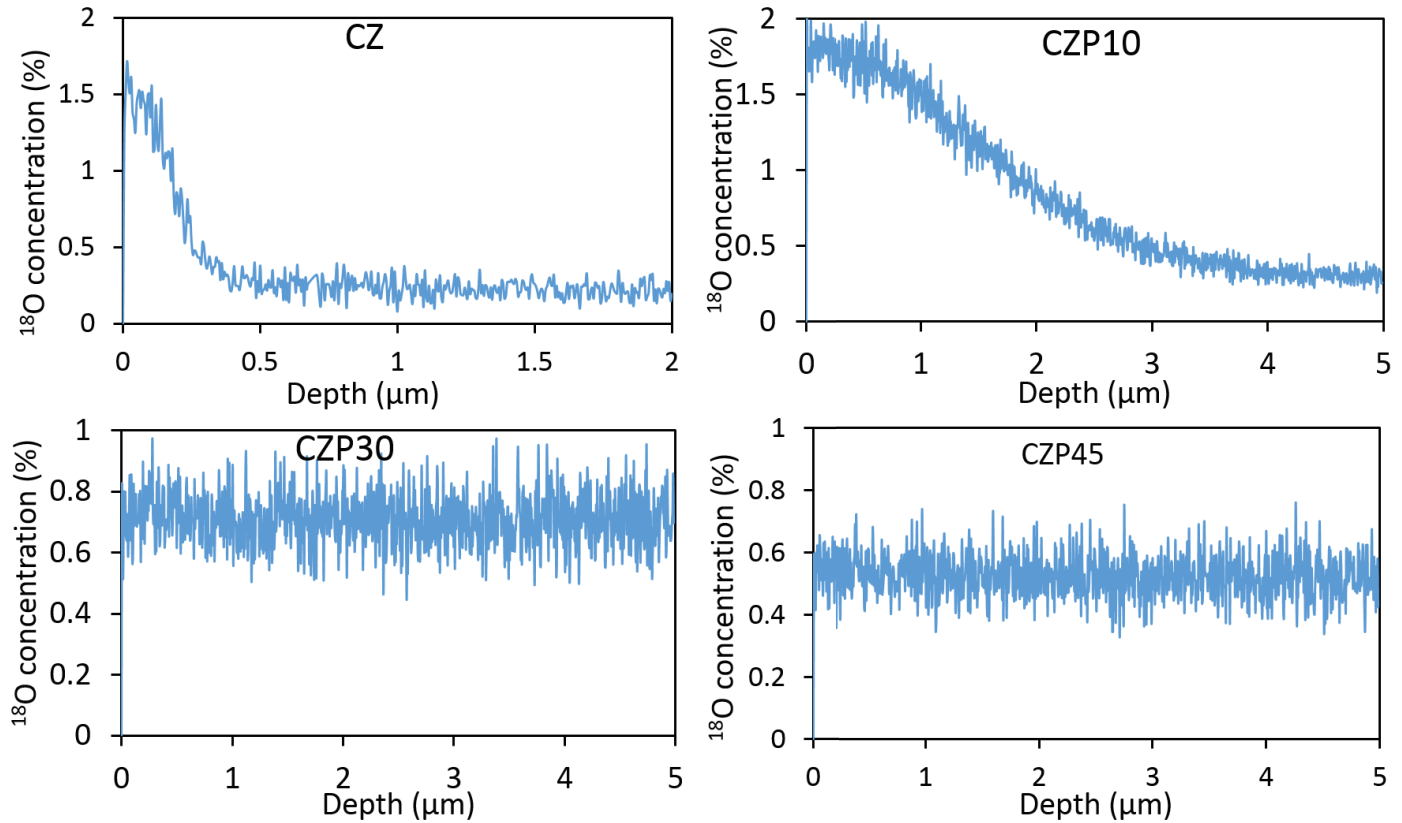


Figure II-28 Profils d'oxygène 18 relevés par SIMS (méthode 'depth-profile') sur différentes pastilles de compositions CZP, après un échange isotopique à 400°C pendant 1 h.

Dans la première partie de l'étude, nous avons choisi de comparer des résultats obtenus sur les quatre compositions les plus importantes de ce travail, à savoir CZ, CZP10, CZP30 et CZP45, échangés dans les mêmes conditions (à 400 °C pendant 1 h). Par ailleurs, n'ayant aucun a priori sur les profondeurs de diffusion attendues, la méthode de « depth profile », plus simple à mettre en œuvre, a été choisie. La figure II-28 rassemble les résultats en montrant des différences notables : le profil relevé pour le composé CZ montre que l'oxygène 18 n'a diffusé que sur un quart de micron environ, indiquant que la diffusion ionique est très faible. Ce résultat est en bonne cohérence avec les mesures de propriétés de transport précédentes :

- d'une part la mobilité de l'oxygène est très inférieure à celle des autres composés.
- d'autre part, la conductivité totale mesurée sur CZ étant très faible (par exemple valant $5 \cdot 10^{-8}$ S/cm à 500 °C, voir figure II-21), sa conductivité ionique ne peut être qu'encore plus faible (la conductivité totale étant la somme des contributions électronique et ionique).

Le profil de diffusion relevé sur la pastille du composé CZP10 montre une diffusion légèrement supérieure (3-4 microns). A la fin du profil, comme pour le matériau CZ, la concentration en ^{18}O diminue jusqu'à atteindre une concentration de 0,2 %. Cette valeur correspond à

l'abondance isotopique naturelle de l'isotope, confirmant qu'au-delà de la distance d'analyse correspondante l'oxygène ne diffuse plus.

Les relevés du même type sur CZP30 et CZP45 ont une allure différente de celle des deux autres : dans ce cas, l'oxygène 18 a diffusé sur une profondeur supérieure à 5 μm et aucun profil exploitable n'apparaît. Cette méthode n'est donc pas adaptée pour ces matériaux, mais on peut tout de même conclure que la conductivité ionique des composés CZP30 et CZP45 est nettement supérieure à celle de CZP10. Pour rappel, nous avons déjà constaté que la conductivité totale de ces deux composés est nettement supérieure à celle de CZP10 (voir figure II-21). Constaté une diffusion de l'oxygène plus profonde est donc un résultat cohérent.

Les profils de diffusion relevés sur CZ et CZP10 ont été affinés (figure II-29), et les résultats rassemblés dans le tableau II-12.

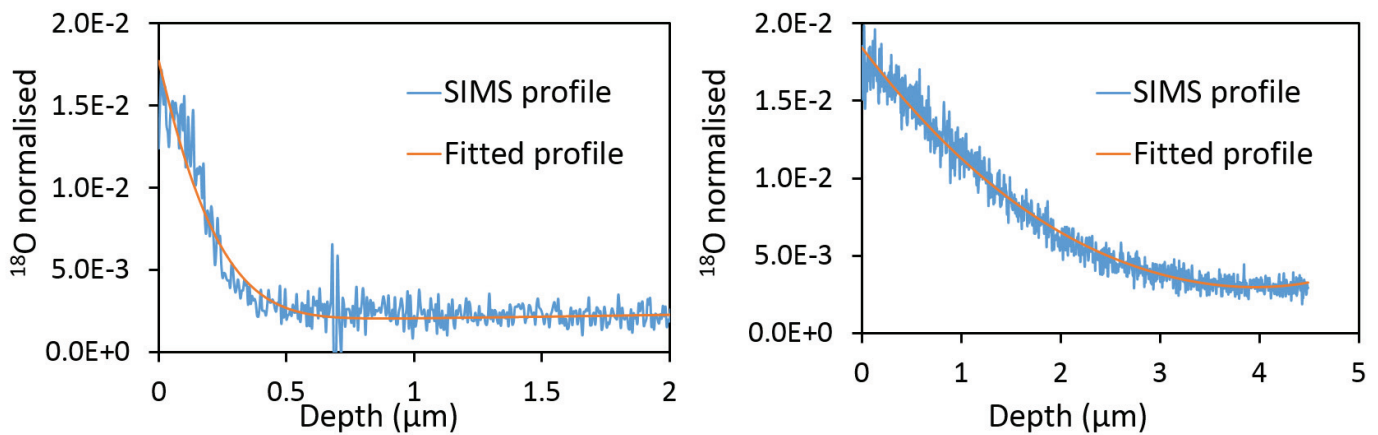


Figure II-29 Profils de concentration normalisée en oxygène 18 après échange isotopique d'une heure à 400 °C relevés sur des pastilles densifiées des composés CZ (gauche) et CZP10 (droite).

Tableau II- 12 Coefficients D^* et k à 400 °C déterminés pour les composés CZ et CZP10.

Composé	D^* ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)	Incertitude sur D^* ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)	k ($\text{cm}.\text{s}^{-1}$)	Incertitude sur k ($\text{cm}.\text{s}^{-1}$)
CZ	$1,2.10^{-13}$	2.10^{-14}	$8,4.10^{-11}$	7.10^{-12}
CZP10	1.010^{-11}	2.10^{-12}	9.10^{-10}	1.10^{-10}

Le coefficient de diffusion D^* du composé CZ est de $1,2.10^{-13} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, ce qui en fait un très mauvais conducteur ionique. Même si le coefficient D^* de l'oxyde CZP10 est cent fois

supérieur à celui du composé CZ, il reste néanmoins très faible (en comparaison avec les autres compositions voir tableau II-13). De même, les coefficients d'échange k^* sont également faibles et, comme pour D^* , celui correspondant au composé CZP10 est supérieur à celui relatif à de l'oxyde complexe CZ.

Afin de pouvoir relever le profil de diffusion sur une pastille du composé CZP45 sur une profondeur plus importante, la méthode du balayage en ligne a été employée. A cet effet, un échange isotopique à 500 °C pendant 30 minutes a été appliqué. Le résultat est présenté à la figure II-30 et il est tout à fait surprenant. Un profil attendu et exploitable montrerait une concentration minimale en oxygène 18 au centre de la pastille (signe d'une diffusion progressive) et une concentration maximale aux extrémités de cette dernière. Ici, le profil est « inversé » : la concentration en oxygène 18 est maximale en profondeur et minimale aux extrémités de la pastille. Cette forme de profil étant inhabituelle, nous avons reproduit les mesures à différents endroits de l'échantillon et sur deux appareillages différents : les données sont reproductibles.

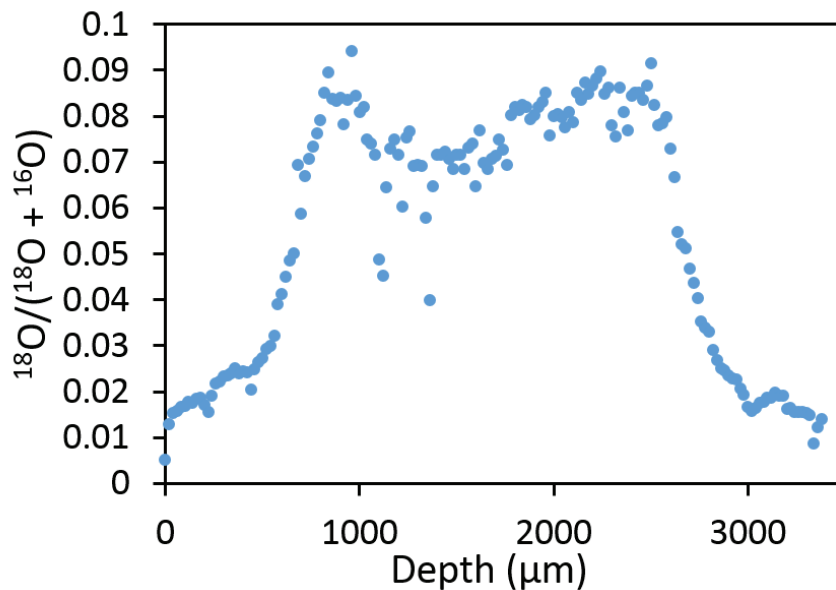


Figure II-30 Profil de concentration normalisée en oxygène 18 relevé par SIMS (méthode 'line-scan') après un échange isotopique à 500 °C pendant 30 minutes. Composé = CZP45. Même si la concentration maximale en ^{18}O est faible ($< 10\%$), elle est 50 fois supérieure à l'abondance isotopique naturelle et notre expérience met donc clairement en évidence que le composé CZP45 est un excellent conducteur ionique, puisque l'oxygène 18 a traversé l'intégralité de l'épaisseur de la pastille, soit plus de 3000 μm en 30 minutes. Il faut cependant garder à l'esprit que ces céramiques ont été très difficiles à densifier (des compacités idéales de 95 % n'ont jamais été atteintes, mais sont au moins supérieures à 90%), et qu'ainsi la présence

de quelques fissures est imaginable. Cependant, si l'oxygène avait, au moins partiellement, diffusé au travers de fissures au lieu de diffuser via le réseau, des amplitudes de concentration en ^{18}O bien supérieures auraient assurément été observées. La présence de pores fermés peut cependant expliquer les amplitudes observées de l'ordre de 2 à 3 %.

Un autre point d'étonnement est une concentration faible (mais non nulle, environ 10 fois supérieure à l'abondance naturelle) aux extrémités de la zone d'analyse. Une hypothèse qui mériterait vérification est la suivante ; associée au fait qu'un mois s'est déroulé entre l'échange isotopique et la mesure du profil et en supposant que le coefficient de diffusion de l'oxyde CZP45 à température ambiante soit non nul (par exemple de l'ordre de 10^{-10} - 10^{-12} $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$), il serait possible d'expliquer ce phénomène en considérant une étape de « rétro-diffusion » partielle (de quelques microns ou dizaines de microns) d' ^{18}O depuis le cœur de la pastille vers la surface tel qu'observé. Nous reviendrons sur ce point un peu plus loin dans la discussion.

Il est donc acquis que l'oxyde CZP45 est un très bon conducteur ionique de l'oxygène dès 400 °C, mais aucune autre conclusion ne peut être donnée à ce stade.

Etant données les difficultés expérimentales ici relevées pour mettre en œuvre la technique IEDP sur les pastilles de type CZP, nous nous sommes tournés vers des mesures de relaxation de conductivité électronique, qui offrent les deux avantages suivants : l'obtention de compacités très élevées n'est pas absolument impérative, et par ailleurs une seule pastille est suffisante pour obtenir plusieurs points de données pour une même composition.

V.3.2. Relaxation de conductivité électronique

Nous devons là encore utiliser des pastilles de fortes compacités (mais des porosités ouvertes, correspondant à une compacité totale inférieure à 94 %, sont tolérées). On mesure en continu par la méthode des quatre pointes la conductivité totale du matériau sous air, avant de modifier brusquement l'atmosphère environnante. La nouvelle atmosphère utilisée ici est de l'argon. Le passage de l'air à l'argon va brutalement modifier le potentiel chimique de l'oxygène (changement de pression partielle de l'oxygène). Ainsi, la conductivité totale va elle aussi varier et tendre vers une nouvelle valeur, qui correspond à l'état d'équilibre du matériau sous argon.

Cette variation constitue un état transitoire qui est associé au retour à l'équilibre de la concentration en oxygène du matériau. La conductivité totale, donc la conductivité électronique et ionique, change lors du passage d'une atmosphère à l'autre, mais le retour à l'équilibre est

quant à lui uniquement associé au changement de la stœchiométrie en oxygène et donc limité par la conduction ionique.

Ainsi, au travers d'une mesure de conductivité totale on détermine des paramètres relatifs à la conduction ionique. Par exemple, plus le retour à l'équilibre entre les deux atmosphères est rapide, plus la diffusion ionique de l'oxygène va être importante. Dans ce cas la forme du profil se rapprochera de celle d'une fonction créneau.

La figure II-31 présente l'évolution des courbes de relaxation de conductivité totale d'une pastille du composé CZP45 pour quatre températures : 400, 500, 600 et 700 °C.

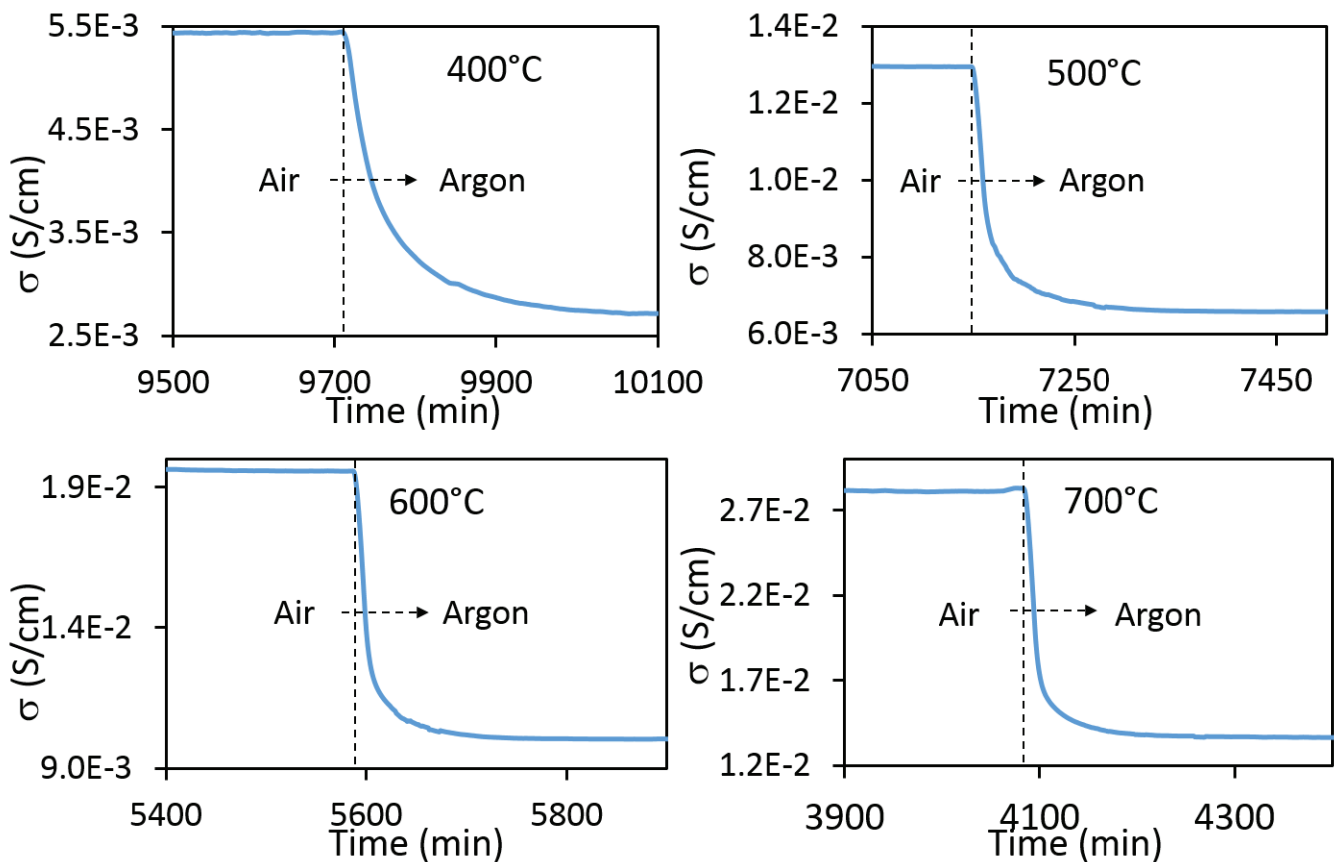


Figure II-31 Evolution de la conductivité totale lors d'un changement d'atmosphère (air à argon) à 400, 500, 600 et 700 °C. Composé étudié : CZP45.

Nous remarquons dans un premier temps que, comme attendu, la conductivité totale diminue entre air et argon, du fait de la réduction du taux de Pr^{4+} qui va s'accompagner du changement de la nature et de la concentration des porteurs de charges (voir mesure de coefficient Seebeck). Le profil de relaxation obéit comme celui de diffusion de l'oxygène à la seconde loi de Fick (équation (18) paragraphe V.3.1.), si bien que le processus est gouverné à la fois par le phénomène d'échange de surface et de diffusion en volume), ainsi nous pouvons parler « d'activation » du phénomène de relaxation de conductivité au moment du changement

d'atmosphère. Pour le mettre en évidence, nous avons relevé les pentes des courbes de conductivité au moment de l'initiation de la relaxation ($t = t_r$) (passage sous argon). Il s'est agi de calculer la dérivée première de la conductivité par rapport au temps, conduisant au tracé de la figure II-32, qui montre l'évolution du logarithme de la dérivée première de la conductivité au moment de la relaxation de conductivité. On s'aperçoit ainsi que l'activation de la relaxation de conductivité augmente significativement entre 400 °C et 500 °C, puis avec une plus faible amplitude entre 500 °C et 700 °C. Ce résultat pourrait laisser penser à l'existence de deux régimes d'activation de la relaxation de conductivité, éventuellement en lien avec plusieurs espèces d'oxygène responsables de la conduction, mais pour conclure en ce sens d'autres points de mesure intermédiaires seraient nécessaires et notamment en considérant plusieurs valeurs de pressions partielles d'oxygène.

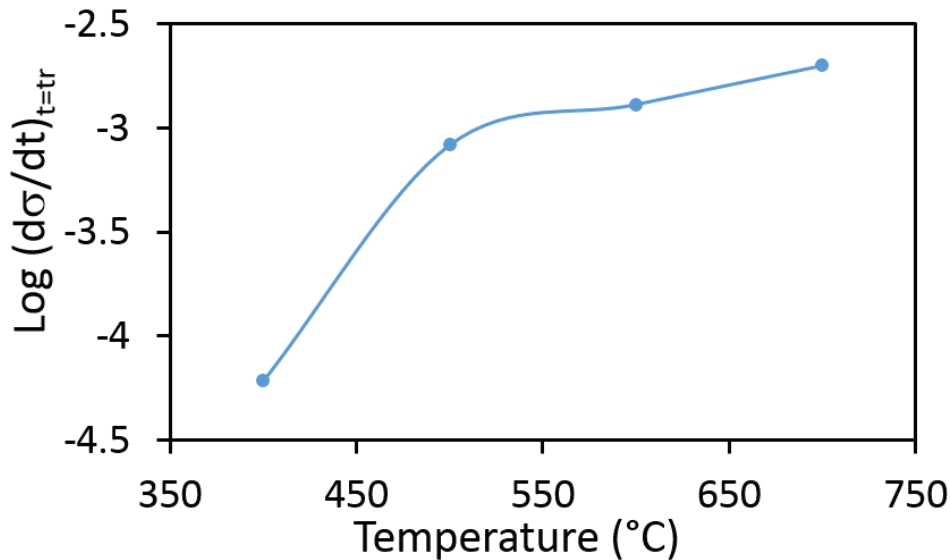


Figure II-32 Evolution du log (dσ/dt) lors de la relaxation de conductivité en fonction de la température. Composé étudié : CZP45.

Coefficient de diffusion et coefficient d'échange de surface chimiques :

Les profils de relaxation enregistrés à 400 °C et 700 °C sont reportés à la figure II-33, à titre de comparaison. Ils sont tracés sous la forme :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{\sigma_t - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} \quad (19)$$

Où σ_t , σ_0 et σ_∞ représentent respectivement la conductivité à l'instant t , à $t = 0$ et à un temps infini.

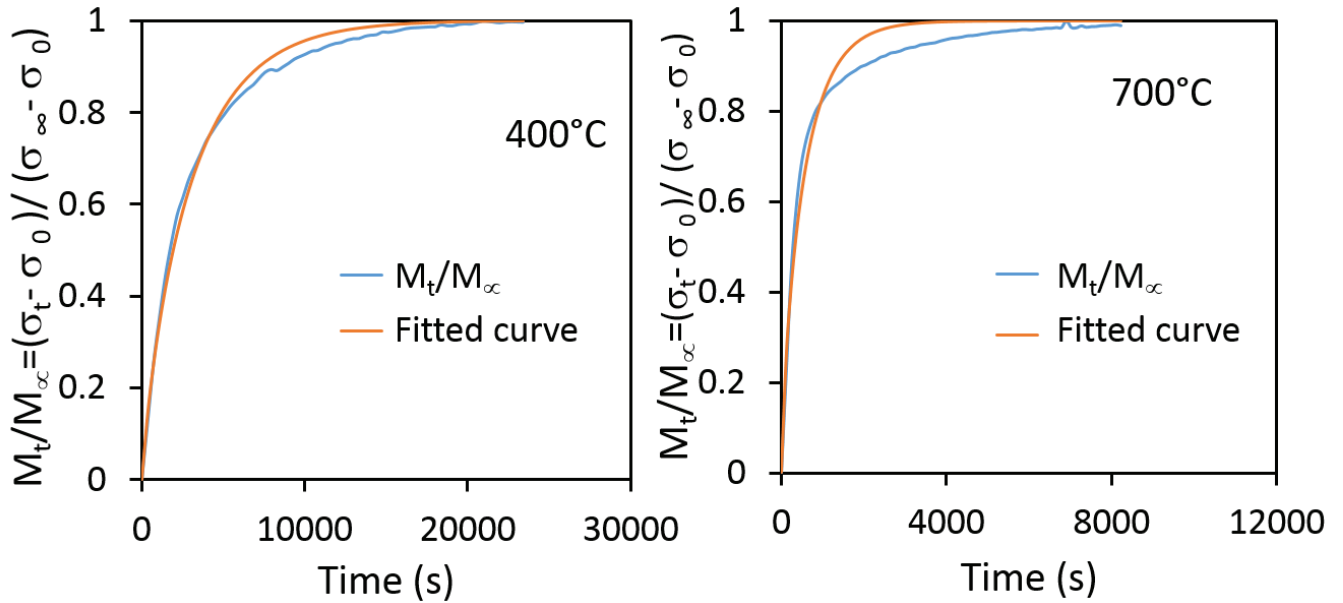


Figure II-33 Profils de relaxation de conductivité expérimentaux et paramétrés, pour le composé CZP45, mesures effectuées à 400 °C et 700 °C.

Comme dans le cas des profils de diffusion d'¹⁸O précédents, ces courbes peuvent être paramétrées à l'aide d'une solution proposée par Crank, issue de la seconde loi de Fick. Un premier constat visuel permet de conclure qu'à température limitée (400 °C) le paramétrage des données rend bien compte de la courbe expérimentale, ce qui est moins le cas à haute température (700 °C). La raison est d'ordre expérimentale, à savoir que l'échelon de pression partielle d'oxygène appliqué (10^{-1} (air) $\sim 10^{-5}$ (argon)) est probablement un peu trop élevé, avec la conséquence que le matériau, excellent conducteur ionique, est assez fortement « perturbé » à haute température par un tel changement lors de son évolution vers le nouvel équilibre. Il eut été plus favorable d'employer un échelon plus faible, et des essais en ce sens sont en cours. Néanmoins, une bonne estimation d'un ordre de grandeur des coefficients D_{chem} et k_{chem} est possible aux deux températures. Les résultats des affinements sont reportés dans le tableau II-13 ci-après :

Tableau II-13 Coefficients D_{chem} , D^* et k_{chem} à 400 °C et 700 °C pour le composé CZP45 comparés à des composés issus de la littérature [30].

Composé	D_{chem} à 400°C/700°C (cm^2/s)	k_{chem} à 400°C/700°C (cm/s)	γ	D^* à 400°C/700°C (cm^2/s)
CZP45	$2,5 \cdot 10^{-6} / 9,7 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-5} / 2,8 \cdot 10^{-4}$	130	$1,9 \cdot 10^{-8} / 7,5 \cdot 10^{-8}$
$\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-x}$ [30]	-	-	-	$2 \cdot 10^{-10} / 4 \cdot 10^{-8}$
$\text{Y}_{0,81}\text{Zr}_{0,19}\text{O}_{2-x}$ [30]	-	-	-	- / $2 \cdot 10^{-8}$

La comparaison des coefficients de diffusion chimique (D_{chem}) et des coefficients de diffusion isotopique (D^*) est possible en introduisant le facteur thermodynamique γ donné par la relation [29]:

$$D^* = \frac{D_{chem}}{\gamma} \text{ et } \gamma = \frac{1}{2RT} \frac{\partial \mu_{O_2}}{\partial \ln(C_O)} = \frac{1}{2} \frac{\partial \ln(p_{O_2})}{\partial \ln(C_O)} \quad (20)$$

Où C_0 est la concentration en oxygène dans le matériau. Celle-ci a été déterminée sous air et sous argon en fonction de la température par ATG, conduisant à estimer $\gamma \sim 130$. Le calcul correspondant de D^* pour $T = 400$ et 700 °C est reporté au tableau II-13.

Ces résultats montrent que le composé CZP45 est un excellent conducteur ionique, et ce dès 400°C [30]. Les deux paramètres D_{chem} et k_{chem} augmentent notablement entre 400 et 700 °C (d'un facteur 4 pour D_{chem} , d'un facteur 10 pour k_{chem}). Ce résultat n'est pas incompatible avec l'hypothèse précédemment formulée d'un changement d'espèce responsable du transport des ions à haute température, bien au contraire, mais il ne peut ici en apporter une preuve formelle. A 700 °C, le coefficient de diffusion D^* du matériau CZP45 est du même ordre de grandeur que les matériaux de référence. Cependant, la grosse différence avec ces composés est que le coefficient de diffusion isotopique de CZP45 reste très élevé à basse température, alors qu'il est environ 100 fois moindre chez les autres composés (en extrapolant les données).

V.3.3. Discussion

Deux types de mesures ont donc ici été mises en œuvre, conduisant à la détermination indépendante de deux coefficients de diffusion de l'oxygène, D^* et D_{chem} , reliés par l'équation (17).

Rappelons qu'aucune valeur de D^* n'a pu être déterminée expérimentalement par la méthode IEDP. Cependant, si l'on considère l'hypothèse de rétro diffusion d' ^{18}O qui pourrait s'opérer à température ambiante (Figure II-30), il est possible de déterminer un ordre de grandeur des coefficients D^* et k^* à 20 °C à partir des deux profils qui apparaissent à chaque extrémité de la courbe de la figure II-30. Un zoom sur l'une des deux extrémités est présenté à la figure II-34. Même s'il existe une certaine dispersion des données expérimentales et un nombre de points limités, le paramétrage de la courbe par la loi de Crank avec un coefficient de régression raisonnable a été possible, conduisant aux valeurs : $D^* \sim 4.10^{-10} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ et $k^* \sim 5.10^{-10} \text{ cm}.\text{s}^{-1}$.

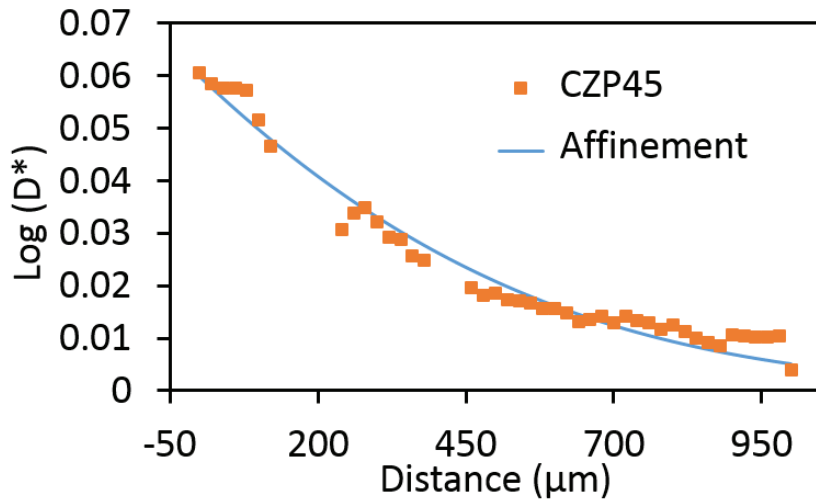


Figure II-34 Profil de « rétro-diffusion » d' ^{18}O depuis le cœur de la pastille vers la surface, préalablement échangée à 500 °C , après un maintien à 20 °C pendant un mois.

Ces valeurs demeurent élevées, en particulier supérieures aux valeurs des coefficients de diffusion et d'échange à température ambiante qui peuvent être extrapolées, à partir de mesures IEDP hautes températures effectuées sur les meilleurs matériaux de cathode SOFC [25].

Par ailleurs, nous avons reporté à la figure II-35 l'évolution de $\log(D^*) = f(1000/T)$ pour les trois mesures effectuées dans le cadre de ce travail via les deux méthodes. Même si des points de mesures supplémentaires seraient nécessaires (en particulier vers $200\text{--}300\text{ °C}$), cette étude permet d'avoir une très bonne estimation de la diffusion ionique dans l'oxyde CZP45, et ce dans une large gamme de température.

Ce matériau est donc en particulier un très bon conducteur dans le domaine basse température.

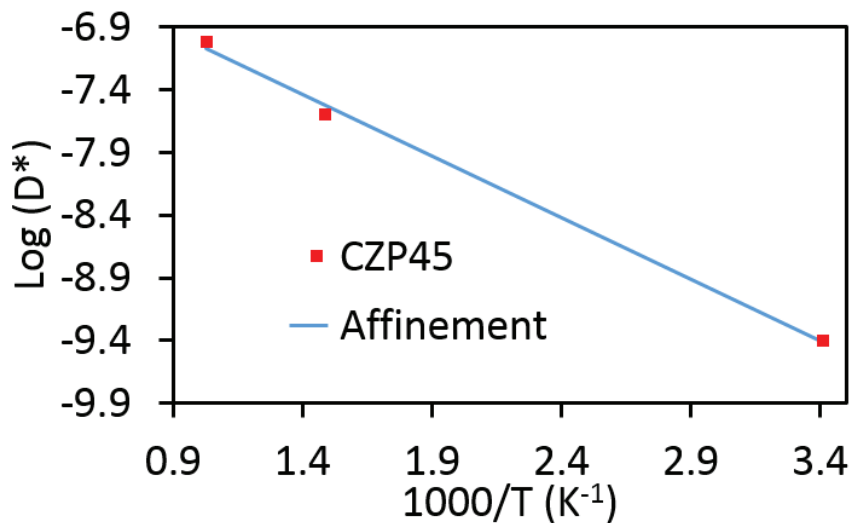


Figure II-35 Evolution du coefficient de diffusion ionique D^* de CZP45 en fonction de la température.

Par ailleurs, il convient de souligner qu'au-delà de $T = 500\text{ °C}$, un changement de la nature de porteurs (avec des trous comme porteurs majoritaires) a été noté à partir de l'évolution thermique de la conductivité totale et du pouvoir thermoélectrique (voir fin du chapitre II). L'équilibre de transfert de charges $\text{Pr}^{4+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Pr}^{3+} + \text{O}^-$ qui s'établit à hautes températures, pourrait rendre compte de l'existence d'espèces oxygénées plus mobiles stabilisant des trous dans les orbitales 2p.

Dans la partie suivante, nous allons tenter de mieux appréhender les propriétés catalytiques vis-à-vis de l'oxydation du propane des oxydes synthétisés. Nous allons pour cela nous appuyer sur la connaissance des compositions et notamment du taux de Pr^{4+} , des phénomènes de réductibilités mis en jeu associant des environnements locaux de l'oxygène labile et enfin des propriétés de transport (conductivité électronique et mobilité ionique). Quelle que soit la température, la mobilité de l'oxygène va assister les phénomènes de réduction des ions de terres rares lors des réactions catalytiques, et notamment du Pr à plus basse température. La mobilité de l'oxygène va également assister les équilibres de transfert de charges (électrons ou trous) impliquant les orbitales (4f, 5d) des terres rares et 2p de l'oxygène.

VI. Conclusion

Ce deuxième chapitre a permis de parfaire nos connaissances vis-à-vis des phases de formulation $\text{Ce}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-z}$ en analysant dans un premier temps leur pureté phasique et leur stabilité thermique au travers des paramètres structuraux et texturaux. Dans un deuxième temps, l'état de valence du praséodyme et sa répercussion sur la réductibilité des composés ainsi que sur les propriétés de conduction électrique constituent la clé de voute de ce chapitre.

Nous avons tout d'abord vu que la synthèse de ces composés par co-précipitation en milieu basique permet d'obtenir une phase unique qui cristallise dans une structure cubique (Fm-3m) suite à des recuits à 700 °C et à 1400 °C sous air. L'évolution du paramètre de maille des composés calcinés à 700 °C est cohérente avec leur composition et est notamment gouvernée par la teneur en Zr^{4+} (rayon ionique le plus faible) et en Pr^{3+} (rayon ionique le plus élevé). Le paramètre de maille des composés calcinés à 1400 °C suggère une réorganisation cationique couplée à une réduction partielle du Pr^{4+} en Pr^{3+} . L'analyse texturale de ces matériaux a mis en évidence des composés mésoporeux avec des surfaces spécifiques acceptables pour une future étude en catalyse.

Le point clé de ce chapitre concerne notamment l'étude de la valence du praséodyme en corrélation avec les propriétés chimiques et physiques de ces compositions. En effet, grâce à cette évaluation, il va être possible de mieux appréhender la réductibilité de ces composés en liaison avec l'environnement préférentiel de l'oxygène le plus labile mais également les propriétés de transport (mobilité électronique (trous) et ionique). Ces propriétés nous permettront également de mieux apprécier les différences d'activités catalytiques présentées dans le chapitre suivant. Autrement dit, la connaissance de la valence du praséodyme va conditionner un nombre considérable de propriétés intéressantes pour notre étude. Il faut noter par ailleurs que c'est l'une des caractéristiques les moins mentionnées dans la littérature dès lors que l'on scrute des oxydes complexes à base de Pr pour leurs propriétés catalytiques.

Ainsi, la détermination du ratio $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ au sein de ces oxydes complexes a été réalisée par dosage magnétique en appliquant la loi de Curie-Weiss entre 170 K et 300 K sous air. La teneur en Zr influence nettement le taux de Pr^{4+} au sein des composés. En effet, le fort pouvoir polarisant de Zr^{4+} favorise la stabilisation d'ions plus polarisables autour de lui, tel que Pr^{3+} par simple effet de liaison antagoniste. Ainsi, les taux de Pr^{4+} les plus élevés ont été mesurés pour la plus faible teneur en Zr (10% at.), de l'ordre de 66% comme dans Pr_6O_{11} et de 81% pour le composé $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,1}\text{Pr}_{0,45}\text{O}_{2-x}$.

L'étude de la réductibilité des matériaux par analyse thermogravimétrique sous Ar/H_2 (5%) a montré plusieurs phénomènes associés à la présence de Pr^{4+} et de Ce^{4+} mais également d'environnements cationiques/anioniques différents. Pour les composés $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Pr}_{0,1}\text{O}_{2-x}$, $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,1}\text{Pr}_{0,3}\text{O}_{2-x}$ et $\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,2}\text{Pr}_{0,4}\text{O}_{2-x}$, la première vague de réduction correspond exactement à la réduction du Pr^{4+} (dosé par mesures magnétiques), si on considère que cette terre rare tétravalente est entièrement réduite avant la réduction du Ce^{4+} . Ces résultats sont en parfait accord avec ceux issus de la thèse de Jonathan Abel à propos notamment de la réductibilité des phases $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-z}$ et $\text{Pr}_{1-y}\text{Ce}_y\text{O}_{2-z}$ présentés dans le chapitre I. Nous avons également montré que la teneur en Pr était le principal paramètre influençant la réductibilité des oxydes complexes. En effet, pour $\text{Zr} = 0,1$, la réductibilité à faible température et totale est d'autant plus forte que la teneur en Pr est élevée. Le composé $\text{Ce}_{0,3}\text{Zr}_{0,1}\text{Pr}_{0,6}\text{O}_{2-x}$, le plus réductible, montre le comportement le plus original, avec deux vagues de réduction à faible température et un taux de Ce^{4+} réduit le plus élevé de cette série avant 700 °C (50% environ).

La mise en évidence de ces différents comportements lors de la réduction des oxydes complexes nous a conduit à nous intéresser à l'environnement local de l'oxygène (site tétraédrique) quittant le réseau lors d'un recuit à l'air et à basse température (< 600 °C) sous Ar/H_2 (oxygène le plus

labile). En s'appuyant simplement sur un calcul statistique dérivé d'une loi binomiale, nous avons tout d'abord calculé tous les taux associés à différents environnements de l'oxygène puis identifié les teneurs qui correspondent aux taux d'oxygène échangés lors de la réduction partielle. Grâce à quelques considérations chimiques et structurales, notamment à l'identification des environnements des lacunes d'oxygène ordonnées au sein de surstructures du réseau fluorine (pyrochlore : environnements OZr_3Pr et OZr_3Ce), nous avons mis en lumière une évolution cohérente de ces sites OM_4 les plus labiles en prenant en compte la réductibilité et la composition de chaque oxyde complexe dans le diagramme ternaire $CeO_{2-x}-ZrO_2-PrO_x$. Ainsi sur la première phase de réductibilité à basse température, nous avons pu identifier des environnements contenant systématiquement des atomes de Pr et de Zr dans les cas étudiés sauf un, le composé CZP40. Pour ce dernier, une des deux hypothèses tendrait vers un environnement d'oxygène labile ne contenant que du Pr et du Ce comme dans $Pr_{0,5}Ce_{0,5}O_{2-x}$ réductible dans la même gamme de température. Ainsi les oxydes les plus réductibles $Ce_{0,45}Zr_{0,1}Pr_{0,45}O_{2-x}$ et $Ce_{0,3}Zr_{0,1}Pr_{0,6}O_{2-x}$ se sont vus attribués pour cette première phase de réduction, autour de 400°C voire en dessous, les sites les plus labiles $OZrCePr_2$, contenant un atome de Zr, le plus polarisant, favorable à la stabilisation d'ions plus polarisable comme Pr^{3+} , cet environnement apparaissant systématiquement pour toutes les compositions étudiées contenant 10% atomique de Zr. La présence de deux atomes de Pr pour l'environnement le plus labile au sein de ces composés de formulation $Ce_{1-x}Zr_{0,1}Pr_yO_{2-z}$, conduit à stabiliser autour d'une lacune d'oxygène, deux ions Pr^{3+} . A plus haute température autour de 550 °C, on toucherait des environnements d'atomes d'oxygène labiles contenant systématiquement des atomes de Ce et de Zr quelle que soit la composition. Enfin, dans l'étape intermédiaire vers 450 °C, la situation est plus complexe avec la présence de Zr, de Pr et de Ce dans la plupart des sites identifiés nous conduisant à considérer la réduction simultanée du Pr^{4+} et du Ce^{4+} dans cette gamme de température.

Enfin, la dernière partie de cette étude était focalisée sur les propriétés de transport. L'évolution thermique du coefficient Seebeck corrélée à l'évolution thermique de la conductivité totale a permis de mettre en évidence deux phénomènes de conduction pour le composé $Ce_{0,45}Zr_{0,1}Pr_{0,45}O_{2-x}$. A basse température, les électrons des ions Pr^{3+} ($4f^2$) sont responsables de la conduction, par un mécanisme de transfert de charges ($Pr^{3+} + Pr^{4+} \rightarrow Pr^{4+} + Pr^{3+}$) ou de hopping d'électrons, engageant les électrons de l'orbitale 4f vers l'orbitale 5d (bande de conduction). A haute température, ce sont les trous des bandes 2p de l'oxygène qui assurent la

conduction, par un mécanisme de transfert de charges ($O^{2-} + Pr^{4+} \rightarrow O^{-} + Pr^{3+}$ correspondant également à un transfert d'électrons des orbitales 2p de l'oxygène vers les niveaux 4f des ions Pr^{4+} (4f¹)).

Les différentes expérimentations mises en œuvre pour évaluer le coefficient de diffusion de l'oxygène, à savoir l'IEDP et la relaxation d'impédance nous ont permis de confirmer l'excellente mobilité de l'oxygène du composé CZP45. Difficile à caractériser en IEDP, une analyse dite de « rétro-diffusion » a tout de même prouvé que sa mobilité ionique à faible température est très importante. Cette dernière a été corrélée à la relaxation de conductivité, qui a montré la très bonne conductivité ionique de l'oxyde CZP45 à haute température, et également à basse température, comme en IEDP, par extrapolation des résultats.

Ainsi, l'étude de la mobilité ionique de l'oxygène associée aux propriétés d'oxydation du propane présentée dans le chapitre suivant nous permettra de bien appréhender le rôle de la composition, de la réductibilité de l'environnement supposé de l'oxygène le plus labile et enfin des propriétés de transport vis-à-vis de l'activité de ces matériaux en catalyse.

Références :

- [1] J. Abel, “Corrélations compositions chimiques-structures d'oxydes mixtes (Ce/Zr) à base de $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ et propriétés de réductibilité”, sous la direction d'A. Demourgues, Bordeaux 1, 2011.
- [2] A. Trovarelli, Ed., *Catalysis by ceria and related materials*, Reprinted. London: Imperial College Press, 2005.
- [3] V. V. Kharton and F. M. B. Marques, “Interfacial effects in electrochemical cells for oxygen ionic conduction measurements: I. The emf method,” *Solid State Ion.*, vol. 140, no. 3, pp. 381–394, 2001.
- [4] S. Bensaid *et al.*, “Catalytic Oxidation of CO and Soot over Ce-Zr-Pr Mixed Oxides Synthesized in a Multi-Inlet Vortex Reactor: Effect of Structural Defects on the Catalytic Activity,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11, no. 1, Dec. 2016.
- [5] T. Andana, M. Piumetti, S. Bensaid, N. Russo, D. Fino, and R. Pirone, “CO and Soot Oxidation over Ce-Zr-Pr Oxide Catalysts,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11, no. 1, Dec. 2016.
- [6] P. Langevin, “Sur la théorie du magnétisme,” *J Phys Theor Appl*, vol. 4, no. 1, pp. 678–693, 1905.
- [7] J. Marrero-Jerez, S. Larrondo, E. Rodríguez-Castellón, and P. Núñez, “TPR, XRD and XPS characterisation of ceria-based materials synthesized by freeze-drying precursor method,” *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 5, pp. 6807–6814, Jun. 2014.
- [8] J. Hernández-Velasco, “Unusual magnetic behaviour in Sr_2PrO_4 ,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 310, no. 2, pp. 1669–1671, Mar. 2007.
- [9] M. C. Hatnean *et al.*, “Single crystal growth, structure and magnetic properties of $\text{Pr}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ pyrochlore,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 29, no. 7, p. 75902, Feb. 2017.
- [10] S. H. Porter *et al.*, “Structural and magnetic properties of RTiNO_2 (R=Ce, Pr, Nd) perovskite nitride oxides,” *J. Solid State Chem.*, vol. 226, pp. 279–285, Mar. 2015.
- [11] M. Ciomaga Hatnean, C. Decorse, M. R. Lees, O. A. Petrenko, D. S. Keeble, and G. Balakrishnan, “Structural and magnetic properties of single-crystals of the geometrically frustrated zirconium pyrochlore, $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$,” *Mater. Res. Express*, vol. 1, no. 2, p. 26109, May 2014.
- [12] F. Colinot, “Caractérisation par Spectroscopie infra-rouge Operando des espèces adsorbées et réactionnelles en catalyse d'oxydation”, sous la direction de M. Daturi, Université de Caen, 2010.
- [13] A. Lahougue, “Etude de nouveaux systèmes catalytiques de type piège à NO_x à base de terres rares”, sous la direction de M. Daturi, Université de Caen, 2008.
- [14] M. Piumetti, T. Andana, S. Bensaid, D. Fino, N. Russo, and R. Pirone, “Ceria-based nanomaterials as catalysts for CO oxidation and soot combustion: Effect of Zr-Pr doping and structural properties on the catalytic activity,” *AIChE J.*, vol. 63, no. 1, pp. 216–225, Jan. 2017.
- [15] Y. Borchert, P. Sonström, M. Wilhelm, H. Borchert, and M. Bäumer, “Nanostructured Praseodymium Oxide: Preparation, Structure, and Catalytic Properties,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 8, pp. 3054–3063, Feb. 2008.
- [16] M. Y. Sinev, G. W. Graham, L. P. Haack, and M. Shelef, “Kinetic and structural studies of oxygen availability of the mixed oxides $\text{Pr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y$ (M = Ce, Zr),” *J. Mater. Res.*, vol. 11, no. 8, pp. 1960–1971, Aug. 1996.
- [17] M. Ozawa, “Role of cerium–zirconium mixed oxides as catalysts for car pollution: A short review,” *J. Alloys Compd.*, vol. 275, pp. 886–890, 1998.

-
- [18] K. B. Sravan Kumar and P. A. Deshpande, "On Identification of Labile Oxygen in Ceria-Based Solid Solutions: Which Oxygen Leaves the Lattice?," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 16, pp. 8692–8702, Apr. 2015.
- [19] T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, and P. Fornasiero, "Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂-Based Materials," *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 10, pp. 5987–6041, May 2016.
- [20] I. Alessandri *et al.*, "Structural investigation of Ce₂Zr₂O₈ after redox treatments which lead to low temperature reduction," *Top. Catal.*, vol. 41, no. 1–4, pp. 35–42, Dec. 2006.
- [21] D. Fagg, V. Kharton, A. Shaula, I. Marozau, and J. Frade, "Mixed conductivity, thermal expansion, and oxygen permeability of Ce(Pr,Zr)O," *Solid State Ion.*, vol. 176, no. 19–22, pp. 1723–1730, Jun. 2005.
- [22] V.V. Kharton, A.P. Viskup, F.M. Figueiredo, E.N. Naumovich, A.A. Yaremchenko, F.M.B. Marques, "electron-hole conduction in Pr doped Ce(Gd)O_{2-δ} by faradaic efficiency and emf measurements," *Electrochimica Acta*, vol. 46, pp. 2879-2889, 2001.
- [23] H. B. Lal and K. Gaur, "Electrical conduction in non-metallic rare-earth solids," *J. Mater. Sci.*, vol. 23, no. 3, pp. 919–923, 1988.
- [24] J. J. Kim, S. R. Bishop, N. J. Thompson, D. Chen, and H. L. Tuller, "Investigation of Nonstoichiometry in Oxide Thin Films by Simultaneous *in Situ* Optical Absorption and Chemical Capacitance Measurements: Pr-Doped Ceria, a Case Study," *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 3, pp. 1374–1379, Feb. 2014.
- [25] G. Kim, S. Wang, A. J. Jacobson, L. Reimus, P. Brodersen, and C. A. Mims, "Rapid oxygen ion diffusion and surface exchange kinetics in PrBaCo₂O_{5+x} with a perovskite related structure and ordered A cations," *J. Mater. Chem.*, vol. 17, no. 24, p. 2500, 2007.
- [26] A. Tarancón, S. J. Skinner, R. J. Chater, F. Hernández-Ramírez, and J. A. Kilner, "Layered perovskites as promising cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells," *J. Mater. Chem.*, vol. 17, no. 30, p. 3175, 2007.
- [27] J.-M. Bassat *et al.*, "Oxygen isotopic exchange: A useful tool for characterizing oxygen conducting oxides," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 289, no. 1, pp. 84–89, Aug. 2005.
- [28] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, 2. ed., Reprint. Oxford: Clarendon Press, 1976.
- [29] A.J. Burggraaf, "Berichte des bunsengesellschaft für Physikalische Chemie", 2nd edition Verlag Chemie, 1998.
- [30] J. A. Kilner, "Fast oxygen transport in acceptor doped oxides," *Solid State Ion.*, vol. 129, no. 1, pp. 13–23, 2000.

**Chapitre III : Corrélation
composition chimique /mobilité de
l'oxygène et activité catalytique pour
l'oxydation du propane**

Introduction

Après avoir caractérisé les oxydes de formulation $Ce_{1-x-y}Zr_xPr_yO_{2-z}$ en reliant composition chimique et structure aux propriétés de réductibilité et de transport électronique, nous allons nous intéresser dans la première partie de ce nouveau chapitre à la mobilité de l'oxygène au sein de ces réseaux. Dans un second temps, toutes ces caractéristiques des matériaux à base de praséodyme, ainsi mises en lumière, seront corrélées aux propriétés catalytiques d'oxydation (en régime riche et à la stœchiométrie) en considérant l'oxyde seul.

Etant donné que les surfaces spécifiques de ces oxydes complexes à base de Pr sont supérieures ou égale à $40 \text{ m}^2/\text{g}$ avec des tailles de cristallites voisines de 10 nm ($r = 5 \text{ nm}$, approximation sphérique), une première approximation permet de considérer que le pourcentage d'atomes de surface est d'environ 60 % ($\sim K/r$, $K \sim 3$). Dans ces conditions, les échanges entre surface et volume mettant en jeu des équilibres redox ou des transferts de charges, illustrés au chapitre II, ou encore la mobilité de l'oxygène, présentée dans ce chapitre, vont jouer un rôle clef vis-à-vis des propriétés catalytiques.

Ainsi, après un bref rappel concernant les oxydes synthétisés, une analyse de surface par XPS réalisée dans des conditions plutôt réductrices (vide secondaire), va nous renseigner sur l'état de valence des ions terres rares dans cette série de composés. Les mesures en TPR (réduction programmée en température) seront comparées aux analyses thermogravimétriques réalisées dans des conditions réductrices et présentées au chapitre II. Elles vont nous permettre de mieux appréhender les propriétés de réductibilité en tentant notamment de différencier les phénomènes de surface et de volume.

Deux méthodes d'échange isotopique ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) de l'oxygène de surface, réalisées sur des poudres calcinées à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ à l'air, seront mises en œuvre en mode statique puis dynamique pour déterminer notamment des vitesses d'échange de l'oxygène.

La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude de l'oxydation du propane dans deux régimes différents : à la stœchiométrie, c'est-à-dire dans des conditions de catalyse trois voies (moteur essence) et en régime 'lean-burn', soit un régime pauvre en carburant donc riche en oxygène, s'apparentant à un fonctionnement Diesel. Dès lors, toutes les caractéristiques mises en exergue au chapitre II et dans la première partie du chapitre III seront prises en considération pour mieux définir le catalyseur d'oxydation idéal.

Finalement, l'oxyde $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,1}\text{Pr}_{0,45}\text{O}_{2-x}$ qui dispose d'un taux conséquent de praséodyme, du plus fort ratio $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ et d'une conductivité totale importante, sera comparé à des produits industriels tels que l'alumine γ ou l'oxyde $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ en présence d'un métal précieux : le palladium (1 %). Ce point fera l'objet du dernier chapitre de cette thèse.

I. Rappels sur les compositions, structures et propriétés texturales

Les oxydes, synthétisés par co-précipitation de nitrates à pH basique et calcinés sous air à 700 °C, cristallisent tous dans une maille cubique de type fluorine dont le groupe d'espace est Fm-3m. Parmi les oxydes présentés au chapitre précédent, certains d'entre eux ont été sélectionnés pour l'étude qui va suivre. Leurs diffractogrammes de rayons X sont présentés à nouveau sur la figure III-1. Toujours en guise de rappel, les tailles de cristallites, les paramètres de maille (700 °C et 1400 °C) et les surfaces spécifiques de ces oxydes complexes qui vont être caractérisés du point de vue de la mobilité de l'oxygène et des propriétés catalytiques dans ce chapitre, ont été reportés au tableau III-1.

Les surfaces spécifiques de ces matériaux, comprises entre 41 m^2/g et 84 m^2/g justifient tout à fait une étude en catalyse.

Tableau III-1 Caractéristiques structurales et texturales des oxydes $\text{Ce}_{1-x-y}\text{Pr}_x\text{Zr}_y\text{O}_{2-z}$ calcinés à 700 °C sous air.

Composition	Nom	Paramètre de maille (Å)	Paramètre de maille à 1400°C (Å)	Taille des cristallites (nm)	Surface spécifique (m^2/g)	Taille des pores (nm)	Volume poreux (cm^3/g)
$\text{Ce}_{0,33}\text{Zr}_{0,33}\text{Pr}_{0,33}\text{O}_{2-x}$	CZP33	5.366(3)	5.3593(3)	5(1)	65(1)	2-3 ; 9-20	0.21
$\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{O}_{2-x}$	CZ	5.372(2)	5.3539(2)	11(1)	84(1)	2-3 ; 10-20	0.28
$\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Pr}_{0,1}\text{O}_{2-x}$	CZP10	5.404(1)	5.3941(1)	9(1)	84(1)	2-3 ; 8-20	0.24
$\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,1}\text{Pr}_{0,3}\text{O}_{2-x}$	CZP30	5.406(2)	5.3998(1)	9(1)	52(1)	2-3 ; 10-20	0.24
$\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,1}\text{Pr}_{0,45}\text{O}_{2-x}$	CZP45	5.404(1)	5.4069(2)	9(1)	47(1)	2-3 ; 10-20	0.21
$\text{Ce}_{0,3}\text{Zr}_{0,1}\text{Pr}_{0,6}\text{O}_{2-x}$	CZP60	5.402(2)	5.4274(3)	8(1)	41(1)	-	-

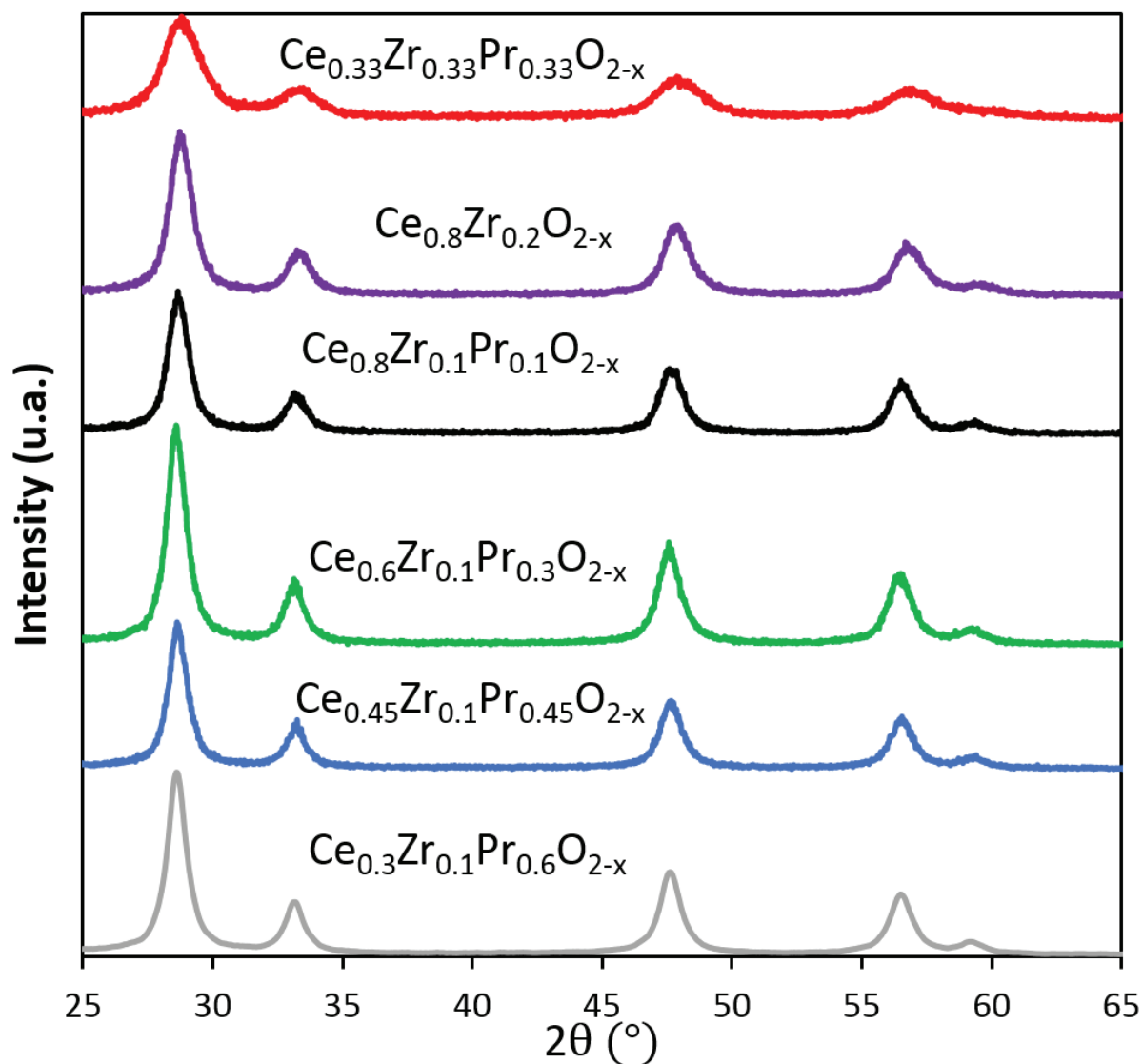


Figure III-1 Diffractogrammes des rayons X des composés $Ce_{1-x-y}Zr_xPr_yO_{2-z}$ calcinés sous air.

II. Etats de valence des ions terres rares (Ce/Pr) en surface des oxydes caractérisés par XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

Une analyse des états de valence des ions terres rares en surface par XPS est nécessaire. La spectroscopie des photoélectrons X a donc été utilisée. L'appareil est un spectromètre ThermoFischer Scientific K-ALPHA et les mesures ont été réalisées dans des conditions d'ultra vide. Des rayons X monochromatiques provenant d'une source d'aluminium ($E = 1486,6$ eV) ont été utilisés. L'utilisation d'un canon à électrons sur les échantillons a permis de compenser les effets de charge.

II. Etats de valence des ions terres rares (Ce/Pr) en surface des oxydes caractérisés par XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X permet de déterminer l'énergie de liaison des photoélectrons provenant des niveaux de cœur des éléments. L'énergie de liaison d'un électron k correspond à la différence d'énergie entre un état final ionisé noté E_k^f à $N-1$ électrons et un état initial neutre noté E_k^i à N électrons. Ainsi, on a :

$$E_l(k) = E_k^f(N-1) - E_k^i(N) \quad (1)$$

Cette énergie étant caractéristique d'un élément, elle permet donc d'identifier les éléments présents en surface d'un solide.

Ainsi, lorsqu'un photon X entre en collision avec l'échantillon avec une énergie $h\nu$, un électron de cœur de ce dernier est émis : ce principe est la photoémission, illustré ci-dessous :

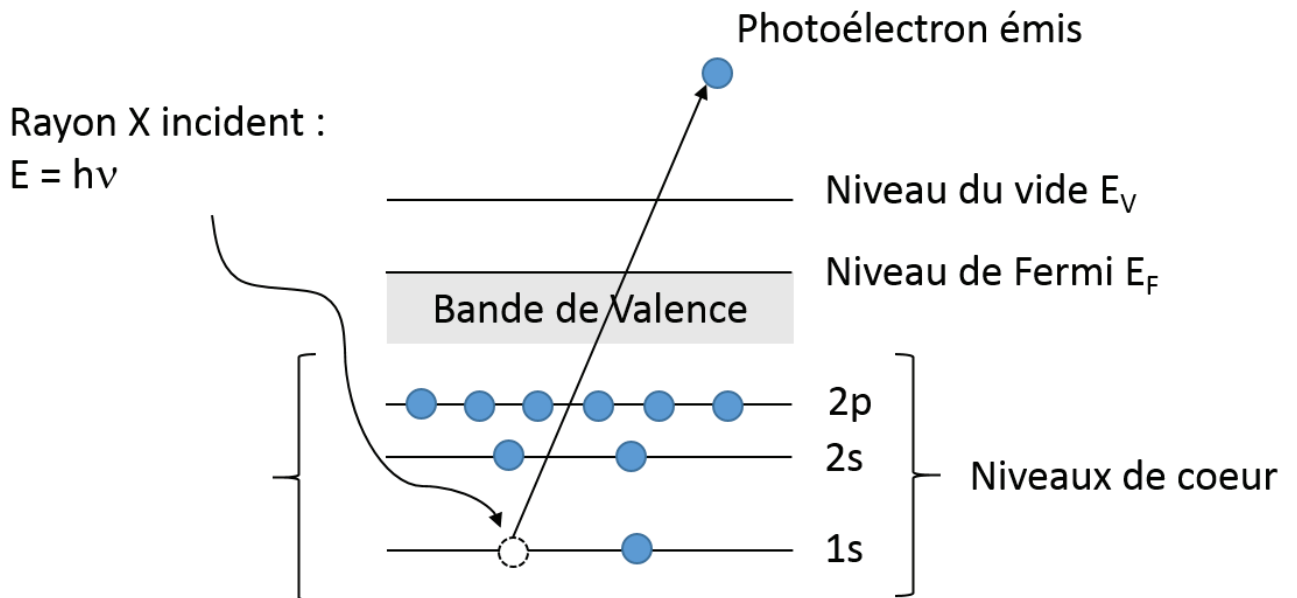


Figure III-2 Principe de la photoémission d'un électron après absorption d'un rayon X. La conservation de l'énergie impose donc :

$$h\nu = E_c + E_l \quad (2)$$

Avec :

$h\nu$ l'énergie du rayon X incident

E_c l'énergie cinétique du photoélectron émis

E_l l'énergie de liaison de l'électron dans l'atome

Les photoélectrons émis vont enfin être récoltés et filtrés par un analyseur selon leur énergie cinétique. Leur énergie de liaison pourra donc être déduite.

Chapitre III : Corrélation composition chimique /mobilité de l'oxygène et activité catalytique pour l'oxydation du propane

Chaque énergie de liaison va être reportée sur un graphe sous forme de pics ou de multiplets de pics. Tous les spectres qui seront présentés ont été référencés par rapport à l'énergie de liaison d'un électron 1s du carbone, fixée à 285 eV, puis chaque spectre sera traité à l'aide du logiciel Advantage. Tous les spectres présentés sont issus de surfaces « nettoyées » après un décapage de 30 secondes, afin de se débarrasser d'éventuels produits adsorbés en surface et donc améliorer la qualité des spectres.

Les spectres dans la gamme des énergies de liaison du cérium sont présentés en figure III-3 et font état de la présence des deux degrés d'oxydation du cérium. Le doublet principal du Ce^{4+} est composé de deux multiplets u et v correspondant aux états $3d_{3/2}$ et $3d_{5/2}$ respectivement. Six pics correspondent aux trois paires de doublets (u/v , u''/v'' et u'''/v''') associant les états 3d du Ce^{4+} et des trous dans les bandes 2p de l'oxygène (état d'hybridation lié à un transfert de charges Ce^{4+}/O^{2-}). Le doublet situé aux plus hautes énergies de liaison u'''/v''' , à environ 916,3 eV/897,7 eV, est associé à l'état final $Ce\ 3d^9\ 4f^0\ O\ 2p^6$. La différence en énergie associée aux deux états $J = 5/2$ et $3/2$ (couplage spin-orbite) pour un ion Ce^{4+} est d'environ 18,6 eV. Dans les composés à base de cérium, le pic u''' est caractéristique de la présence de Ce^{4+} [1] [2]. Quant aux états de plus faibles énergies de liaison, c'est-à-dire u/v et u''/v'' situés respectivement environ à 900,5 eV/882,1 eV et 907,0 eV/888,0 eV, ils sont respectivement le résultat des états finaux $Ce\ 3d^9\ 4f^2\ O\ 2p^4$ et $Ce\ 3d^9\ 4f^1\ O\ 2p^5$. Par ailleurs le rapport d'intensité des pics u'''/v''' , u''/v'' , u'/v' , u/v et u^0/v^0 doit être conservé autour de 1/2 environ. On peut néanmoins remarquer que la désomation des spectres dans le cas des composés CZ et CZP10 (spectres B et C) nous a conduit à considérer un rapport d'intensité des pics u''/v'' proche de 1.

Les deux derniers doublets u^0/v^0 et u'/v' sont l'expression de la présence de Ce^{3+} . Situés aux environs de 899,1 eV/880,7 eV et 903,5 eV/885,5 eV, ils sont la signature des états finaux $Ce\ 3d^9\ 4f^2\ O\ 2p^5$ et $Ce\ 3d^9\ 4f^1\ O\ 2p^6$ respectivement. La différence en énergie associée aux deux états $J = 5/2$ et $3/2$ (couplage spin-orbite) pour un ion Ce^{3+} est d'environ 18,2 eV.

II. Etats de valence des ions terres rares (Ce/Pr) en surface des oxydes caractérisés par XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

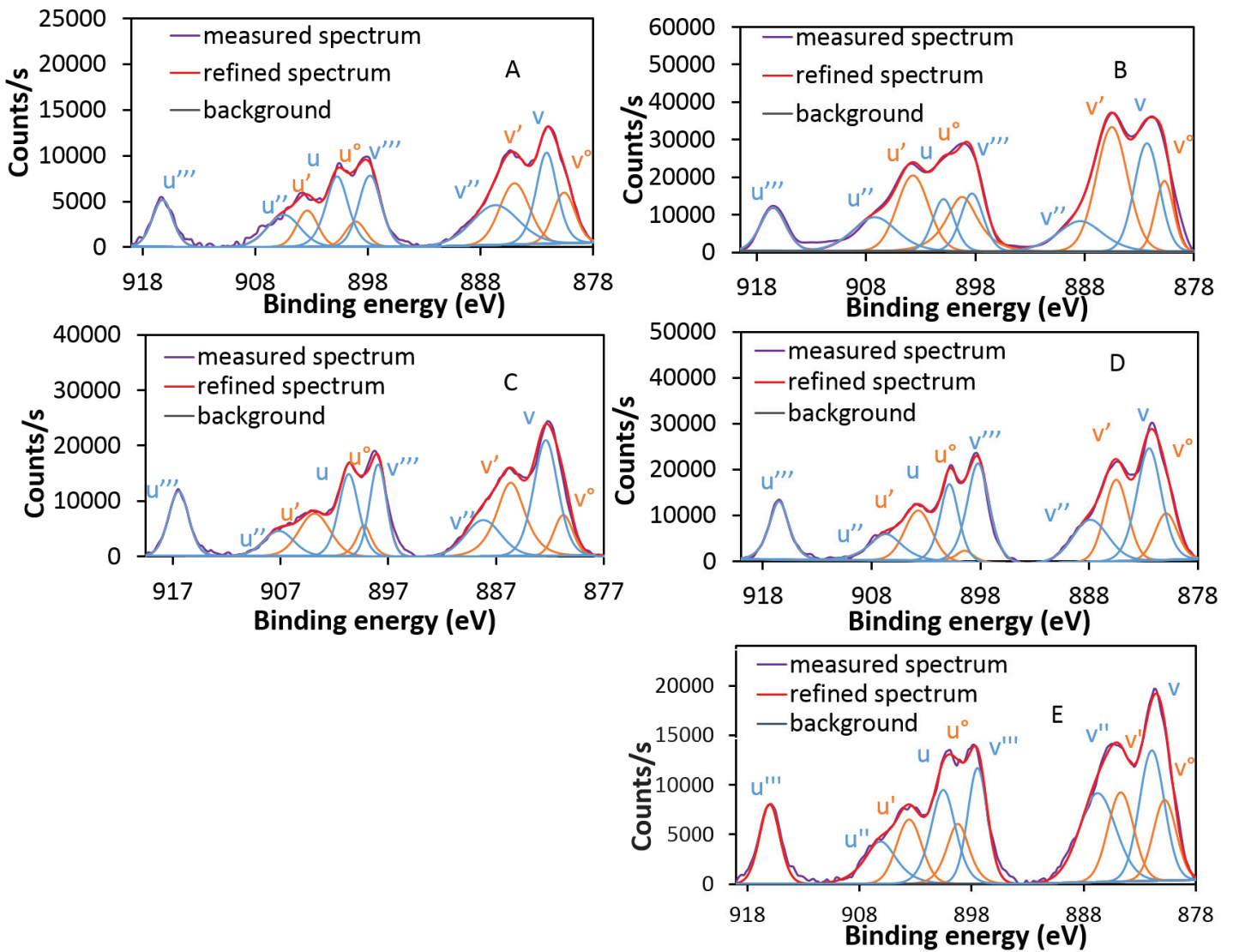


Figure III-3 Spectres XPS Ce 3d des oxydes $Ce_{1-x-y}Pr_xZr_yO_{2-z}$. Temps de décapage = 30 secondes. A, B, C, D, E = CZP33, CZ, CZP10, CZP30 et CZP45.

Les spectres dans la gamme des énergies de liaison du praséodyme sont présentés à la figure III-4. La signature du Pr^{3+} semble uniquement visible [3] [4]. Le doublet m'/n' est le plus intense ($954,0 \text{ eV} = 3d_{3/2} / 932,0 \text{ eV} = 3d_{5/2}$) et correspond aux états finaux $Pr 3d^9 4f^2 O 2p^6$ alors que comme pour l'ion Ce^{3+} , m^0/n^0 est un doublet satellite ($949,0 \text{ eV} = 3d_{3/2} / 929,0 \text{ eV} = 3d_{5/2}$) correspondant aux états finaux $Pr 3d^9 4f^3 O 2p^5$.

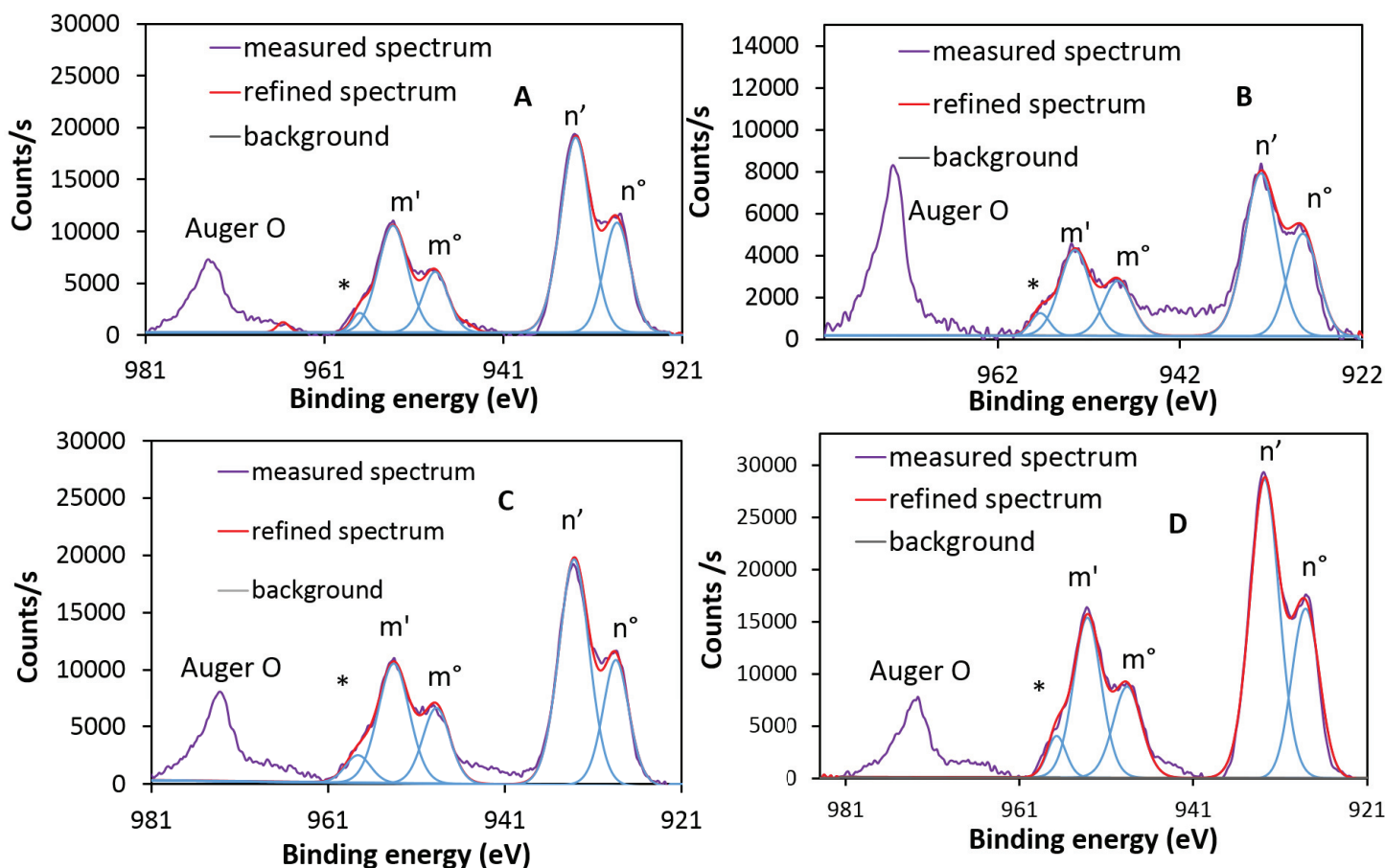


Figure III-4 Spectres XPS Pr 3d des oxydes $Ce_{1-x-y}Pr_xZr_yO_{2-z}$. Temps de nettoyage chimique = 30 secondes. A, B, C, D = CZP33, CZP10, CZP30 et CZP45.

A plus haute énergie, on distingue un épaulement noté « * » à gauche du pic m' à la figure III-4 qui pourrait être associé à la présence d'une faible quantité d'ion Pr^{4+} en comparaison aux zones du spectre relatif au Ce^{4+} . Le pic à plus haute énergie dont l'intensité (environ 8000 coups) n' évolue pas avec la composition (contrairement au pic u'' dans le cas du Ce^{4+}) semble être dû presque exclusivement à des électrons Auger de l'oxygène [5]. A basse énergie, le rapport des intensités des raies n°/n' comparé à v°/v' ou v/v'' dans le cas du cérium montrent que nous sommes en présence très majoritairement d'ion Pr^{3+} dans le cas du praséodyme.

A partir de ces spectres, on peut également quantifier le ratio $Ce^{3+}/(Ce^{3+} + Ce^{4+})$ et $Pr^{3+}/(Pr^{3+} + Pr^{4+})$ grâce aux aires des différents pics. Les ratios sont présentés dans le tableau III-2. On remarque que le ratio $Ce^{3+}/(Ce^{3+} + Ce^{4+})$ est d'environ 33 % pour tous les oxydes contenant du praséodyme et vaut 50 % pour l'oxyde CZ. Une grande quantité de Ce^{3+} est donc présente en surface.

II. Etats de valence des ions terres rares (Ce/Pr) en surface des oxydes caractérisés par XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

Ainsi, quasiment tout le praséodyme serait au degré +III et au moins 33% du cérium se trouverait au degré +III en surface dans ces oxydes mixtes et dans les conditions d'analyse de l'XPS (vide secondaire). Il ne semble pas possible d'observer le praséodyme sous forme +IV dans ces conditions en surface de ces composés.

Tableau III-2 Etat de valence du Ce/Pr évalué par XPS pour les oxydes $Ce_{1-x-y}Pr_xZr_yO_{2-z}$ calcinés à 700 °C.

Samples	Etching time (secs)	$Ce^{3+} / (Ce^{3+} + Ce^{4+})$	$Pr^{3+} / (Pr^{3+} + Pr^{4+})$
CZ	30	50%	-
CZP10	30	31%	100%
CZP30	30	34%	100%
CZP33	30	31%	100%
CZP45	30	33%	100%

Tableau III-3 Constantes de Curie et ratios Pr^{4+}/Pr^{3+} au sein des oxydes $Ce_{1-x-y}Zr_xPr_yO_{2-z}$ calcinés à 700 °C.

Compositions	$Ce_{0.33}Zr_{0.33}Pr_{0.33}O_{2-x}$	$Ce_{0.8}Zr_{0.1}Pr_{0.1}O_{2-x}$	$Ce_{0.6}Zr_{0.1}Pr_{0.3}O_{2-x}$	$Ce_{0.45}Zr_{0.1}Pr_{0.45}O_{2-x}$
Curie constant	1.250	1.099	1.078	0.959
Θ_p (K)	47	46	61	40
Pr^{4+} (%)	44(1)	62(1)	66(1)	81(1)
Pr^{3+} (%)	56(1)	38(1)	34(1)	19(1)

Les tableaux III-2 et III-3 présentant les états de valence de Ce/Pr évalués par XPS (états de surface dans des conditions de vide secondaire, ratio Ce^{4+}/Ce^{3+} variable et Pr^{3+}) et par mesures magnétiques (Ce^{4+} et ratio Pr^{4+}/Pr^{3+} variable évalué sous N_2) montrent clairement des différences qui semblent explicables compte tenu des conditions d'analyse. On constate néanmoins pour ces compositions de surface spécifique conséquente, que quel que soit le taux de Pr, la teneur en Ce^{3+} identifiée par XPS est toujours voisine de 33 % alors qu'en l'absence de Pr, ce taux augmente jusqu'à 50 % dans la phase $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$.

III. Evaluation de la réductibilité par TPR (Réduction Programmée en Température) et de la mobilité de l'oxygène (régimes dynamique et statique) par échange isotopique dans quelques oxydes complexes à base de Pr

L'analyse des phénomènes de réductibilité à partir de réductions programmées en température (TPR) est complémentaire des analyses thermogravimétriques sous Ar/H₂ présentées au chapitre II. En effet, la mesure de la consommation d'H₂ évaluée par TPR nous donnera directement le taux d'espèces réductibles (Pr⁴⁺/Ce⁴⁺) associé à une température. Par ailleurs les réductions de surface peuvent également se distinguer à plus basses températures que les réductions en volume.

De plus, la réduction d'un ion terre rare (Pr ou Ce) induit également la création de lacunes d'oxygène qui permet le déplacement des ions oxygène. Ce déplacement va évoluer en fonction de la température. Il sera donc intéressant d'étudier la mobilité ionique des différents oxydes à base de Pr dans des conditions statique et dynamique pour juger de l'impact sur les propriétés de réductibilité d'une part et sur la catalyse d'oxydation d'autre part.

III.1. Etude de la réductibilité de quelques oxydes complexes à base de Pr par TPR

La réduction programmée en température (TPR) a été effectuée sur 300 mg de poudre calcinée sous air à 700 °C. La poudre est placée dans un réacteur en U en quartz avec un fritté. En guise de pré-traitement, 100 mL/min d'O₂ est envoyé sur le support, chauffé à 400 °C, le tout pendant une heure. Le refroidissement du réacteur s'opère sous flux d'oxygène pour éviter toute réduction de l'oxyde. Une fois le réacteur à température ambiante, l'oxygène est purgé par un flux d'hélium (à 100 mL/min), puis la réduction peut commencer : 1 % d'hydrogène dans l'hélium est introduit et un chauffage du réacteur avec une rampe de 10 °C/min est appliqué. Le protocole est décrit sur la figure suivante :

III. Evaluation de la réductibilité par TPR (Réduction Programmée en Température) et de la mobilité de l'oxygène (régimes dynamique et statique) par échange isotopique dans quelques oxydes complexes à base de Pr

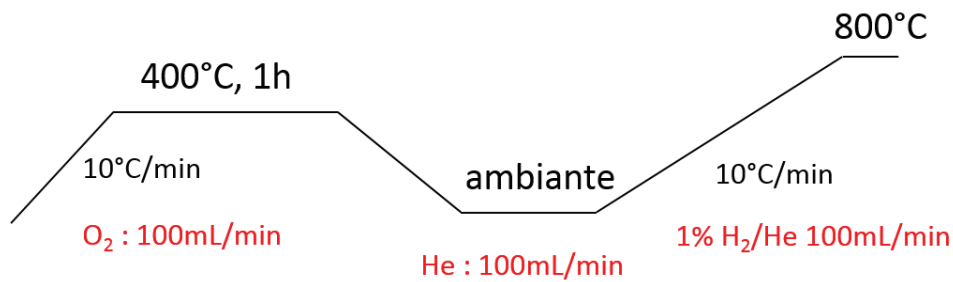


Figure III-5 Protocole de réduction programmée en température.

L'appareil utilisé est équipé d'un spectromètre de masse quadrupolaire IPC 400 de la marque Inficon afin de suivre l'évolution des quantités d'hydrogène, d'eau et d'oxygène. Le suivi de la consommation d' H_2 sur les compositions d'oxydes CZ, CZP10, CZP33, CZP45 et CZP60 en fonction de la température est reporté sur la figure III-6.

Le profil de la consommation d' H_2 par le composé CZ montre le début de la réduction du solide peu après 350 °C. Un pic très intense à 600 °C est facilement visible, mais on peut déduire la présence d'un autre pic de réduction dans le pied du premier, vers 420 °C. La contribution à basse température est caractéristique d'une réduction du cérium IV en surface de l'oxyde [6] [7]. La consommation totale d'hydrogène entre 350 °C et 750 °C est égale à 497 $\mu\text{mol/g}$ de $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{2-x}$ et correspond donc à 20 % de Ce^{4+} réduit, ce qui semble plus faible que les pourcentages identifiés dans la littérature pour cette composition d'oxydes qui sont d'au moins 40 % de Ce^{4+} réduit [8] [9].

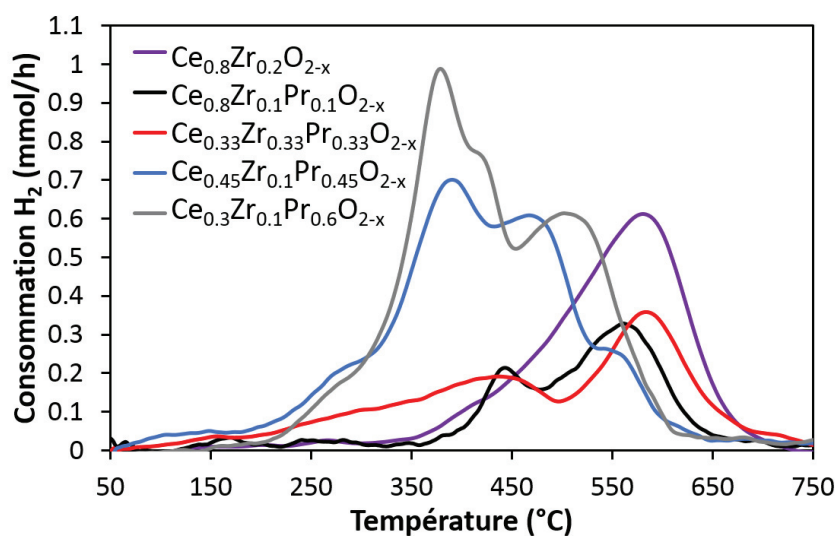


Figure III-6 Profils H_2 -TPR des oxydes $\text{Ce}_{1-x-y}\text{Pr}_x\text{Zr}_y\text{O}_{2-z}$. Conditions expérimentales : 1 % H_2 /1 %Ar/He. Rampe de température = 10 °C/min. Débit total = 100 cm^3/min . (Chaque formule est associée à sa nomenclature de type CZPX rappelée dans le tableau III-1).

Chapitre III : Corrélation composition chimique /mobilité de l'oxygène et activité catalytique pour l'oxydation du propane

Lorsque du praséodyme est introduit dans la structure, en considérant donc le cas du composé CZP10, la réduction de l'oxyde s'effectue elle aussi peu après 350 °C mais clairement en 2 étapes [10]. On distingue en effet deux pics cette fois-ci, un à 440 °C et l'autre à 560 °C que l'on retrouve sur les courbes d'ATG présentées au chapitre II. On pourrait ainsi penser que le premier pic de réduction serait dû à la réduction du cérium de surface comme pour le composé CZ exempt de Pr, mais nous l'avions attribué à la réduction du praséodyme dans le chapitre précédent. En effet, les analyses ATG étaient cohérentes avec une réduction de la totalité du Pr^{4+} entre 310 °C et 460 °C (voir tableau II-6) pour cette composition. De plus, des mesures TPR réalisées lors de la thèse de J. Abel avaient déjà montrées que lors d'une réduction d'oxyde de type $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-y}$, les ions Pr^{4+} étaient réduits dans une première étape à basse température (à partir de 300-350 °C) puis les ions Ce^{4+} à des températures supérieures à 450 °C [11]. La consommation d'hydrogène aux faibles températures (< 500 °C) du composé CZP10 est légèrement supérieure à celle du composé CZ mais par contre c'est le contraire à plus haute température. Ainsi, la réductibilité totale du composé CZ est supérieure à celle de l'oxyde CZP10, qui est de 345 $\mu\text{mol/g}$. La présence de Pr, si elle contribue à accroître légèrement la réductibilité à basse température, stabilise d'autant plus les ions Ce^{4+} en limitant la réduction de ces derniers.

Concernant le composé CZP33, le début de la réduction a lieu à beaucoup plus basses températures, vers 250 °C. La température de début de réduction est dans ce cas assez difficile à estimer, car la ligne de base était de mauvaise qualité. Cependant, on discerne bien les deux pics de réduction à 440 °C et à plus hautes températures vers 610 °C, légèrement décalés par rapport à l'oxyde CZP10 contenant moins de Pr et de Zr mais plus de Ce. La consommation totale d'hydrogène est la même que celle de l'oxyde CZ. Par contre, sa réductibilité aux basses températures est beaucoup plus élevée. C'est donc conjointement l'accroissement du taux de Pr et de Zr qui contribue à augmenter la réductibilité à basse température en accord avec l'analyse thermogravimétrique présentée au chapitre II. La présence d'ions Zr^{4+} plus polarisants permet d'accroître le taux d'ions Pr^{3+} plus polarisables par simple effet de liaisons antagonistes, tout en maintenant un taux suffisant d'ion Pr^{4+} , plus réactifs ou plus réductibles à basse température.

Ensuite, le composé CZP45 apparaît comme encore plus réductible, aussi bien aux basses températures qu'aux hautes températures avec une consommation totale d'hydrogène de 1007 $\mu\text{mol/g}$ d'oxyde. Sa réduction débute peu avant 250 °C et on peut remarquer quatre pics de réduction à 270 °C, 380 °C, 490 °C et 550 °C alors qu'au niveau de la courbe dérivée de l'ATG,

III. Evaluation de la réductibilité par TPR (Réduction Programmée en Température) et de la mobilité de l'oxygène (régimes dynamique et statique) par échange isotopique dans quelques oxydes complexes à base de Pr

on distinguait un pic très large entre 300 °C et 500 °C, centré vers 400 °C puis une réduction moins intense au-dessus de 500 °C. Ainsi cette analyse TPR permet de mieux mettre en évidence les différents phénomènes de réduction. A très basse température, on pourrait considérer qu'il s'agit des ions Pr^{4+} de surface. Dès la fin de ce premier phénomène, soit à partir d'environ 300 °C jusqu'aux alentours de 520 °C (presque à l'identique de l'ATG), des ions Pr^{4+} relatifs à deux sites bien différenciés ou encore deux environnements différents pour l'oxygène labile au sein du réseau fluorine pourraient être affectés. Dans le chapitre II, nous les avons attribués aux sites OCePr_2Zr (~400 °C avec la réduction complète des ions Pr^{4+} de ce site) et OCePrZr_2 (~450 °C) à partir de la confrontation avec une loi binomiale. Au-delà de $T = 520$ °C, le pic observé serait associé à la réduction des ions Ce^{4+} (site de l'oxygène labile OCe_2Zr_2 d'après la loi binomiale et à la réduction simultanée des ions Pr^{4+} et Ce^{4+}) et confirmerait ainsi l'analyse thermogravimétrique qui détecte 12% de Ce^{3+} si on considère que 100% des ions Pr^{4+} ont été réduits jusqu'à $T=700^\circ\text{C}$ (hypothèse H1). Une autre hypothèse (H2) serait qu'à l'issue des analyses TPR et sur la base également des analyses thermogravimétriques, les ratios finaux $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+} = 11/89$ et $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} = 93/7$ seraient stabilisés au sein de l'oxyde CZP45, mettant en évidence une valence mixte pour les deux terres rares qui pourrait être liée à l'établissement d'équilibres de transfert de charges comme présenté à la fin du chapitre II. Les Tableaux III-4 et III-5 qui rassemblent les valeurs de ΔO (taux d'oxygène échangé) déduites des analyses TPR aux différentes températures confirment globalement cette tendance.

Enfin, pour le composé CZP60, nous constatons comme dans le cas de l'ATG, qu'il est l'oxyde le plus réductible (consommation totale d'hydrogène de 1567 $\mu\text{mol/g}$ d'oxyde) et que sa réductibilité à basse température (<450 °C) surpasse sans équivoque celle de tous les autres composés. Comme pour l'oxyde CZP45, quatre pics de réduction sont identifiés : à 270°C et 380°C pour les deux premiers pics (comme dans le cas de CZP45) puis à 410°C et 510°C, c'est-à-dire à des températures plus faibles que pour les deux dernières contributions liées au composé CZP45. Là encore, on peut donc associer ces pics de réduction par température croissante à la réduction du Pr^{4+} de surface, puis à du Pr^{4+} du réseau, voire à un début de réduction du Ce^{4+} autour de deux environnements différents de l'oxygène le plus labile jusqu'à 450 °C (respectivement OPr_2CeZr et OPrCe_2Zr à plus haute température d'après la loi binomiale présentée au chapitre II) et au-delà à du Ce^{4+} du réseau autour du site OCe_2Zr_2 comme pour tous les composés contenant 10% atomique de Zr. Comme pour le composé CZP45, deux

Chapitre III : Corrélation composition chimique /mobilité de l'oxygène et activité catalytique pour l'oxydation du propane

hypothèses pour la composition CZP60 au terme de l'analyse TPR doivent être proposées. La première en considérant que tous les ions Pr^{4+} ont été réduits nous conduirait à stabiliser également un état de valence mixte $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} = 54/46$ alors que la deuxième hypothèse suppose qu'une faible proportion de Pr reste à l'état tétravalent avec les ratios suivants $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+} = 7/93$ et $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} = 30/60$. Dans les deux cas, ces résultats sont en accord avec l'analyse thermogravimétrique et sont compilés dans les tableaux III-4 et III-5. Enfin au terme de mesures TPR, les deux hypothèses peuvent être également avancées dans le cas des composés CZP33 (H1 : $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+} = 0/100$ et $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} = 94/6$ ou H2 : $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+} = 26/74$ et $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} = 76/24$) et CZP10 (H1 : $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+} = 0/100$ et $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} = 92/8$ ou H2 : $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+} = 22/78$ et $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} = 90/10$) présentées précédemment.

Il est intéressant de noter que si l'on considère les taux de Pr^{4+} et Ce^{4+} issus de l'hypothèse H2, en allant vers un enrichissement en Pr et un taux de Zr constant ($\text{Zr} = 0,1$), le taux de Ce^{4+} augmente et celui de Pr^{4+} diminue. Cela irait dans le sens qu'avec un fort taux de Pr, les oxydes stabiliseraient très peu de Pr^{4+} . Par contre, en se plaçant sur la ligne de l'équimolaire $\text{Ce}/\text{Pr}=1$, lors d'un enrichissement en Zr (passage de CZP45 à CZP33), les taux de Pr^{4+} et Ce^{4+} au terme de cette réduction se trouvent augmentés en considérant l'hypothèse H2. La présence d'un fort taux de Zr faciliterait donc les transferts de charge entre le cérium et le praséodyme.

Le tableau III-4 présente les quantités de dihydrogène consommées pendant la réduction programmée en température, les écarts à la stœchiométrie en oxygène correspondant et donc les ratios de terres rares réduites. Ces valeurs sont comparées avec celle obtenues dans le chapitre précédent d'après l'analyse thermogravimétrique sous Ar/H_2 . Les deux expériences sont en accord, puisqu'elles montrent bien l'augmentation de la réductibilité des composés lorsque la quantité de praséodyme augmente (surtout aux faibles températures). On constate cependant que les quantités de terres rares réduites sont moindres lors de l'analyse TPR. En effet, les conditions des mesures TPR semblent de façon générale moins réductrices que celles mises œuvre lors de l'analyse thermogravimétrique. 1 % de dihydrogène est dilué dans un gaz neutre lors des TPR contre 5 % en ATG.

III. Evaluation de la réductibilité par TPR (Réduction Programmée en Température) et de la mobilité de l'oxygène (régimes dynamique et statique) par échange isotopique dans quelques oxydes complexes à base de Pr

Tableau III-4 Pertes de masse, ΔO , ratios Pr^{4+}/Pr^{3+} et Ce^{4+}/Ce^{3+} déduits des mesures ATG et TPR.

Oxide	Initial Pr^{4+}/Pr^{3+} ratio	TGA					H ₂ -TPR			
		T range (°C)	$\Delta m/m$ (%)	ΔO	Pr^{4+}/Pr^{3+}	Ce^{4+}/Ce^{3+}	H ₂ consumption ($\mu\text{mol H}_2/\text{g}$)	ΔO	Pr^{4+}/Pr^{3+}	Ce^{4+}/Ce^{3+}
CZP33	44/56	320-470	-0.6	0.06	10/90	100/0	497	0.07	H1 : 0/100	H1 : 94/6
		470-700	-0.9	0.08	0/100	60/40			H2 : 26/74	H2 : 76/24
		700-900	-0.4	0.04	0/100	37/63	-			
CZ	-	380-500	-0.4	0.04	-	90/10	497	0.08	-	80/20
		500-700	-0.8	0.09	-	69/31				
		700-900	-0.6	0.06	-	53/47	-			
CZP40	51/49	305-490	-0.9	0.09	3/97	100/0	-			
		490-700	-0.6	0.06	0/100	73/27				
		700-900	-0.4	0.04	0/100	56/44				
CZP10	62/38	310-460	-0.4	0.04	0/100	99/1	345	0.06	H1 : 0/100	H2 : 92/8
		460-700	-1.0	0.1	0/100	73/27			H2 : 22/78	H2 : 90/10
		700-900	-0.6	0.06	0/100	57/43	-			
CZP30	66/34	305-490	-0.9	0.1	1/99	100/0	-			
		490-700	-0.8	0.08	0/100	73/27				
		700-900	-0.5	0.05	0/100	56/44				
CZP45	81/19	300-520	-1.5	0.16	11/89	100/0	1007	0.17	H1 : 4/96	H1 : 100/0
		520-700	-0.5	0.05	0/100	88/12			H2 : 11/89	H2 : 93/7
		700-900	-0.4	0.04	0/100	72/29	-			
CZP60	67/33	290-430	-1.6	0.16	14/86	100/0	1597	0.27	H1 : 0/100	H1 : 54/46
		430-540	-0.9	0.09	0/100	69/31			H2 : 7/93	H2 : 30/60
		540-700	-0.3	0.03	0/100	52/48	-			
		700-900	-0.3	0.03	0/100	30/70				

Tableau III-5 Température des pics de réduction et leur taux d'oxygène échangé ΔO correspondant issus des mesures TPR.

Oxide	T1 (°C) / ΔO	T2 (°C) / ΔO	T3 (°C) / ΔO	T4 (°C) / ΔO
CZP33	-	320 / 0.02	440 / 0.01	580 / 0.05
CZ	-	-	435 / 0.01	575 / 0.07
CZP10	-	-	450 / 0.02	560 / 0.04
CZP45	280 / 0.02	370 / 0.07	470 / 0.06	560 / 0.02
CZP60	280 / 0.02	370 / 0.1	410 / 0.06	510 / 0.09

Les pourcentages d'oxygène quittant le réseau lors de la mesure TPR ont été reportés au tableau III-5 en intégrant chaque pic de réduction. Ces résultats ont été obtenus après déconvolution des pics (allure gaussienne) sur le logiciel Origin. En considérant que le pic de réduction à plus

Chapitre III : Corrélation composition chimique /mobilité de l'oxygène et activité catalytique pour l'oxydation du propane

faibles températures est attribué à des phénomènes de surface, on remarque que tous les oxydes possèdent une réductibilité de surface comparable et que ce phénomène a lieu à d'autant plus basses températures que la teneur en Pr est forte au sein de ces oxydes complexes. Par ailleurs il convient de souligner que le taux d'oxygène échangé en surface dans cette série reste du même ordre de grandeur malgré des surfaces spécifiques qui varient entre 84 m²/g (CZ et CZP10) et 41 m²/g (CZP60).

III.2. Etude de la mobilité ionique de l'oxygène par échange isotopique en régime statique et dynamique

III.2.1. Echange isotopique en régime statique réalisé sur les poudres d'oxydes calcinés à 700 °C

Ces travaux ont été menés en collaboration avec Nicolas Bion, chargé de recherches au CNRS au sein de l'IC2M Poitiers.

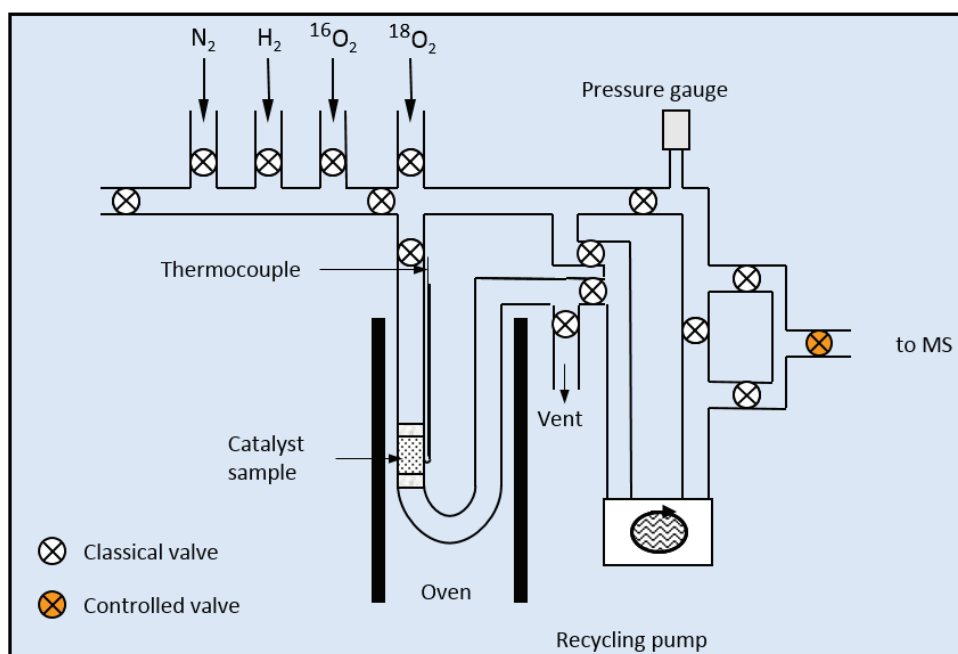


Figure III-7 Schéma du montage pour la réalisation de l'échange de l'oxygène isotopique statique sur poudres calcinées à 700 °C sous air.

La mobilité de l'oxygène a été caractérisée grâce à la vitesse d'échange de l'oxygène lors d'un échange isotopique entre O¹⁸ gazeux et O¹⁶ de surface de l'oxyde. Ces mesures ont été effectuées en circuit fermé dans un réacteur en U en quartz, relié à un spectromètre de masse, comme présenté à la figure III-7 [12]. La pompe de recyclage a été utilisée pour éviter tout effet

III. Evaluation de la réductibilité par TPR (Réduction Programmée en Température) et de la mobilité de l'oxygène (régimes dynamique et statique) par échange isotopique dans quelques oxydes complexes à base de Pr

de diffusion dans la phase gaz, qui pourrait avoir une incidence sur les pressions partielles mesurées au spectromètre de masse.

Pour réaliser l'échange, environ 25 mg de poudre de chaque oxyde ont été pesées et insérées dans le réacteur en U entre deux bouchons de laine de quartz. L'échantillon a ensuite subi un pré-traitement : il a été chauffé jusqu'à 500 °C pendant une heure sous ^{16}O avec une rampe de température de 10 °C/min. Cette étape a pour but de saturer le matériau en ^{16}O . L'oxygène 16 a ensuite été évacué sous vide primaire, avant d'envoyer l'oxygène 18 afin de procéder à l'échange isotopique. Ces étapes sont résumées dans la figure III-8 suivante :

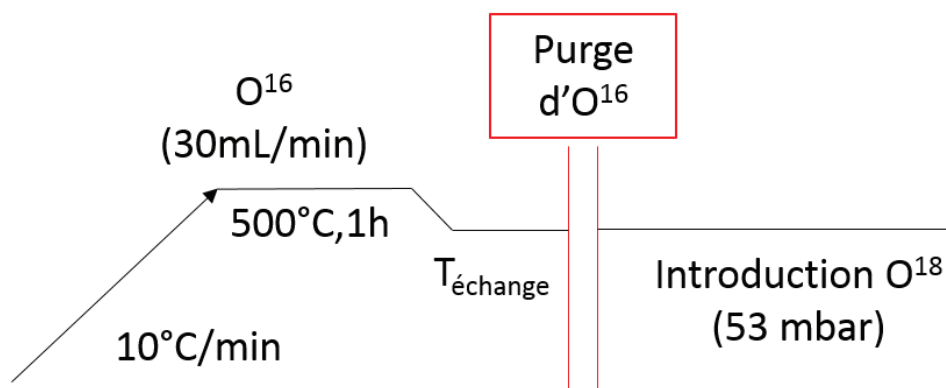


Figure III-8 Protocole de l'échange isotopique statique sur poudres calcinées à 700 °C.

A partir de l'introduction de l' ^{18}O dans le circuit, l'échange isotopique va commencer. L'échange se déroule en trois étapes (Figure III-9) [13]:

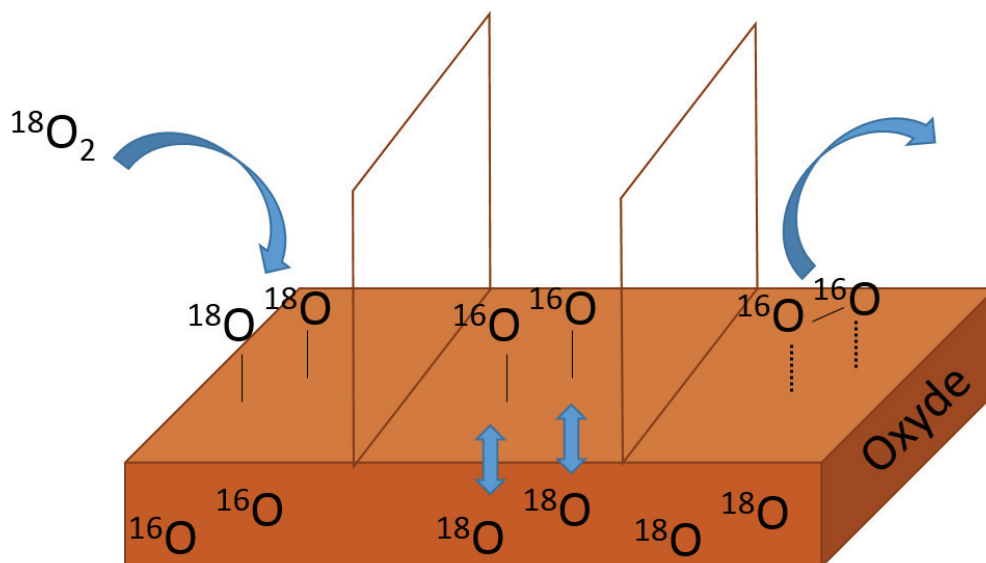


Figure III-9 Illustration des différentes étapes ayant lieu lors de l'échange de l'oxygène à la surface d'un oxyde.

Chapitre III : Corrélation composition chimique /mobilité de l'oxygène et activité catalytique pour l'oxydation du propane

-La première étape consiste en l'adsorption de la molécule d' $^{18}\text{O}_2$ sur le support oxyde, suivie de la dissociation de cette dernière.

-Chaque atome alors fraîchement adsorbé va être échangé avec un oxygène du matériau (^{16}O) présent en surface ou dans le matériau.

-Les atomes échangés sont ensuite désorbés.

Afin de quantifier la vitesse d'échange de l'oxygène entre la phase gaz et le catalyseur, il va être nécessaire de suivre l'évolution de la quantité d'oxygène 18 présente dans la phase gaz. En effet, la mesure se faisant sous oxygène 18 pur, contrôler sa quantité en phase gaz revient à connaître la quantité d'oxygène 18 échangé avec le matériau. La fraction d'oxygène 18 est donnée par :

$$\alpha_{g,t} = \frac{0,5 \times P_{34,t} + P_{36,t}}{P_{32,t} + P_{34,t} + P_{36,t}} \quad (3)$$

Le suivi de ce coefficient permet également de vérifier qu'une fuite importante n'a pas lieu.

A partir d'une loi des gaz parfaits, on peut connaître N_g le nombre total d'atomes d'oxygène 18 dans la phase gaz à $t = 0$, lorsqu'aucun échange n'a encore eu lieu :

$$N_g = \frac{2N_A P T}{R} \left(\frac{V_r}{T_r} + \frac{V_c}{T_c} \right) \text{ (atomes)} \quad (4)$$

Avec:

N_A le nombre d'Avogadro

R la constant des gaz parfaits

P et T la pression et la température

V_r le volume chauffé du montage et T_r sa température

V_c le volume non chauffé du montage et T_c sa température

On en déduit aisément N_e le nombre d'atomes d'oxygène 18 échangés avec le catalyseur:

$$N_e = N_g(1 - \alpha_{g,t}) \text{ (atoms/g)} \quad (5)$$

On peut finalement calculer V_e la vitesse d'échange de l'oxygène entre la phase gaz et le catalyseur :

III. Evaluation de la réductibilité par TPR (Réduction Programmée en Température) et de la mobilité de l'oxygène (régimes dynamique et statique) par échange isotopique dans quelques oxydes complexes à base de Pr

$$V_e = \frac{dNe}{dt} = -Ng \frac{d\alpha_{g,t}}{dt} \quad (\text{atoms/g/s}) \quad (6)$$

Afin de juger d'un échange de surface, on calculera V_e à $t \sim 0$ s.

Dans cette partie, des mesures ont été effectuées uniquement sur les composés CZ, CZP10, CZP30 et CZP45. Pour chacun d'entre eux, la vitesse d'échange a été calculée à deux ou trois températures différentes. Les courbes d'évolution du nombre d'atomes d'oxygène 18 échangés par m^2 en fonction du temps et de la température sont présentées sur la figure III-10.

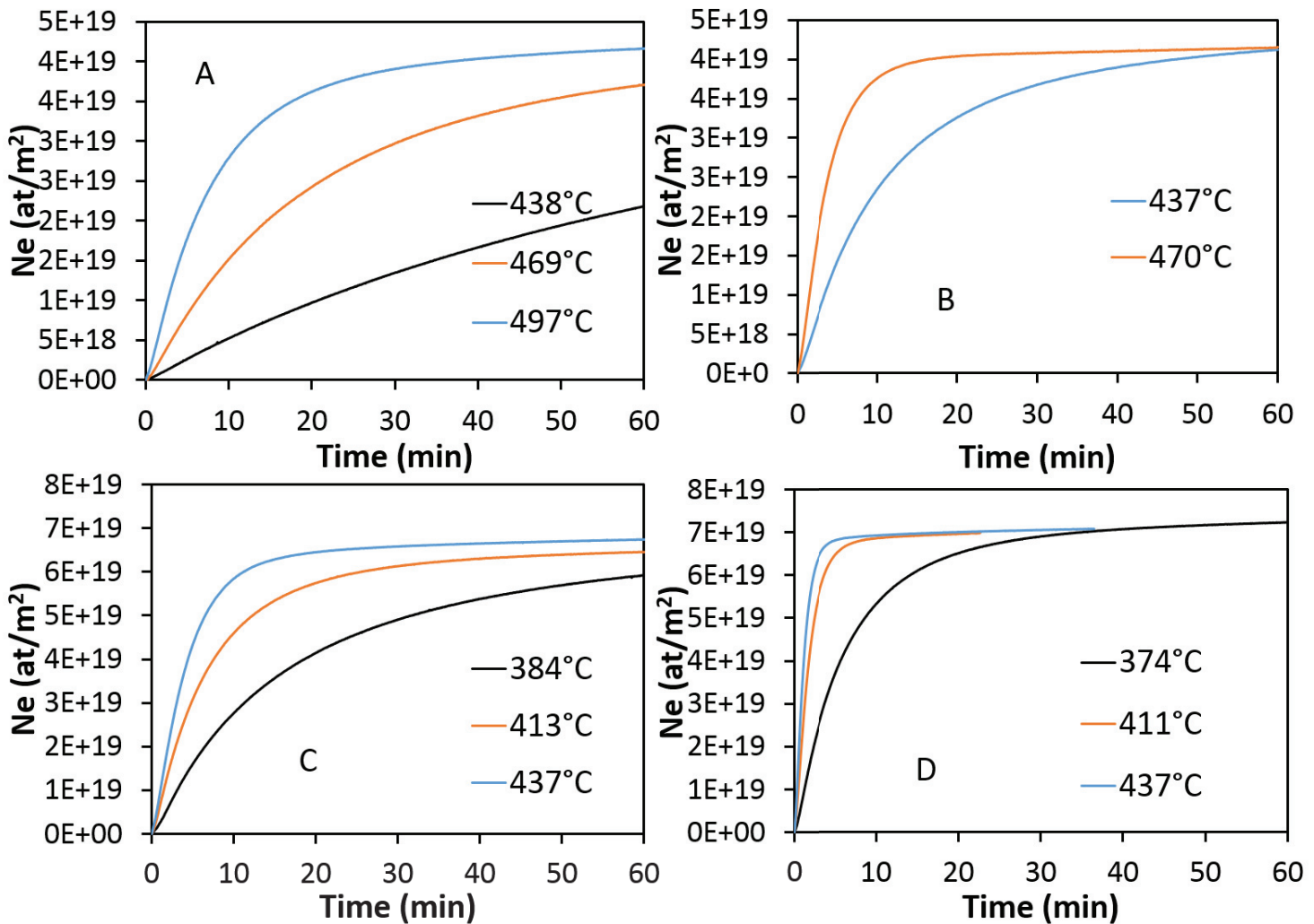


Figure III-10 Evolution du nombre d'oxygènes 18 échangés avec les oxydes CZ=A, CZP10=B, CZP30=C, CZP45 = D sous forme de poudre, en fonction du temps et pour différentes températures d'échange.

Les courbes du composé CZ sont classiques d'un oxyde qui échange peu d'oxygènes avec la phase gaz. A 438 °C, après 10 minutes d'échange, seuls $5 \cdot 10^{18}$ atomes d'oxygène 18 ont été échangés, alors que pour les autres oxydes le nombre d'oxygènes 18 échangés est au moins 10 fois plus élevé. Ce fait est d'autant plus notable que le composé CZ possède la plus grande

Chapitre III : Corrélation composition chimique /mobilité de l'oxygène et activité catalytique pour l'oxydation du propane

surface spécifique ($84 \text{ m}^2/\text{g}$, comme la phase CZP10). En augmentant la température d'échange, le nombre d'atomes d'oxygène ^{18}O échangé croît très logiquement. N_e tend donc vers une valeur limite, qui traduit un équilibre entre les ^{18}O et les ^{16}O en surface de l'oxyde. Cette valeur est atteinte quelle que soit la température d'échange, mais d'autant plus rapidement que la température d'échange est élevée.

La température d'échange la plus faible appliquée au composé CZ est également la plus élevée pour CZP10, CZP30 et CZP45, signe d'un échange beaucoup plus rapide sur les oxydes contenant du praséodyme. On constate alors que plus le matériau contient de Pr, plus l'équilibre d'échange est atteint rapidement.

En se concentrant sur l'échange d'oxygène ayant lieu entre le composé CZP45 et la phase gaz, on remarque que l'équilibre d'échange est atteint en 30 minutes à $374 \text{ }^\circ\text{C}$ et en moins de 10 minutes à $411 \text{ }^\circ\text{C}$ et $437 \text{ }^\circ\text{C}$. On note donc bien la facilité avec laquelle s'établit l'équilibre d'échange grâce à la figure III-11, qui permet de suivre la concentration de chaque isotope du dioxygène en fonction de la température pour l'oxyde complexe CZP45 (rampe de température : $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$).

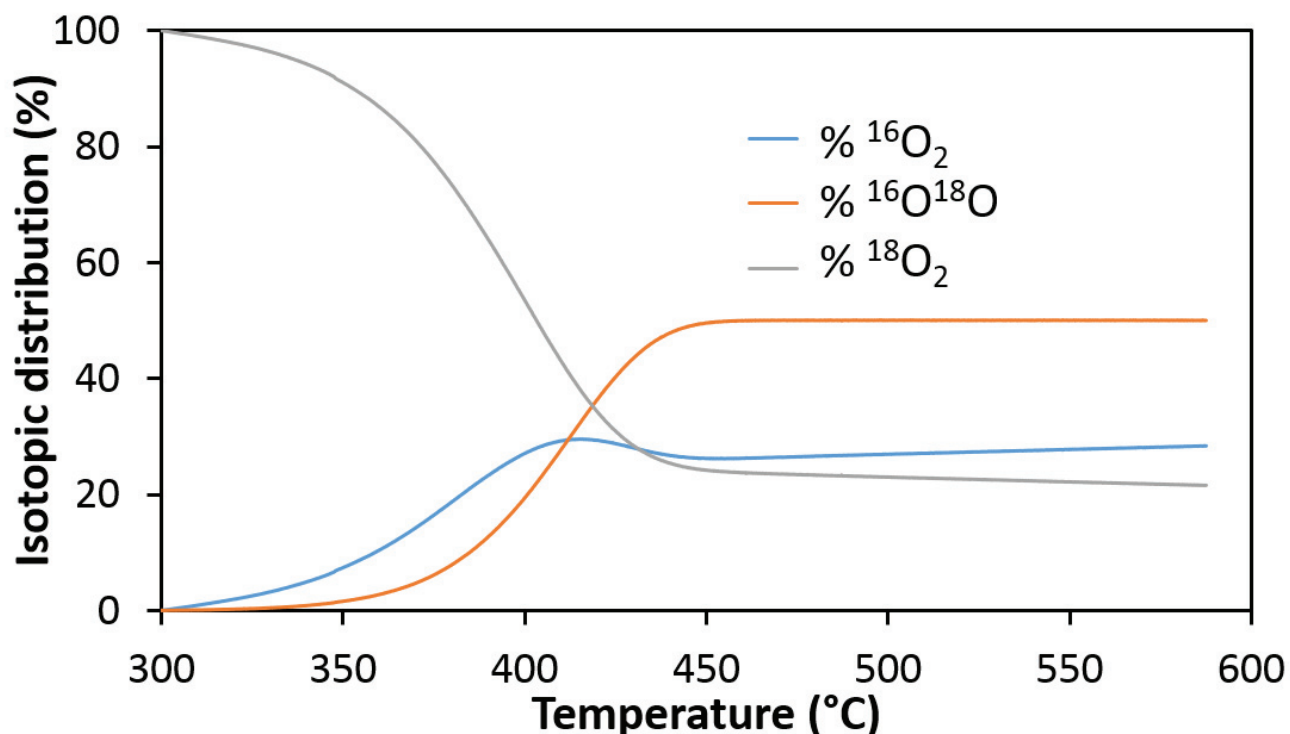


Figure III-11 Distribution des dioxygènes isotopiques en fonction de la température lors d'un échange isotopique statique sur le composé CZP45. Rampe de température = $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

III. Evaluation de la réductibilité par TPR (Réduction Programmée en Température) et de la mobilité de l'oxygène (régimes dynamique et statique) par échange isotopique dans quelques oxydes complexes à base de Pr

A 450 °C, l'équilibre est totalement établi. A 411 °C et à 437 °C, il est quasiment établi. D'après ce graphe, on voit que la température à laquelle il conviendrait de se placer pour bien caractériser l'échange de l'oxygène 18 entre la phase gaz et le support se situe entre 350 °C et 380 °C, car cette gamme de température correspond au commencement de l'échange.

Néanmoins, afin de pouvoir comparer tous les oxydes entre eux, nous choisirons la température de 437 °C, car à une température inférieure, l'échange sur le composé CZ n'aurait pas lieu.

Nous avons vu plus haut que la vitesse d'échange de l'oxygène 18 (V_e) s'obtenait très facilement à partir de N_e , la quantité d'atomes d'oxygène 18 échangée. En effet, il suffit de calculer la dérivée de cette dernière. Graphiquement, comparer les vitesses d'échange V_e en surface de chaque oxyde revient à comparer leurs tangentes à l'origine. Ces dernières sont relevées dans le tableau III-6 ainsi que le nombre d'atomes échangés par m^2 , N_e et les pourcentages d'oxygènes 18 échangés.

Tableau III-6 Vitesse d'échange de l'oxygène, nombre d'atomes d'oxygène échangés et pourcentage d'oxygène échangé entre la phase gaz et un solide $Ce_{1-x-y}Zr_xPr_yO_{2-z}$ lors d'un échange isotopique statique de l'oxygène.

Oxide	V_e (atoms/ m^2 /s) at 437°C at $t \sim 0$ sec	N_e (atoms/ m^2) at 437°C after 10 mins	Exchanged oxygen from the oxide at 437°C after 10 mins (%)
CZ	$9.7 \cdot 10^{15}$ (438°C) ; $2.9 \cdot 10^{16}$ (469°C) ; $6.8 \cdot 10^{16}$ (497°C)	$5.2 \cdot 10^{18}$	6
CZP10	$5.3 \cdot 10^{16}$ (438°C) ; $1.3 \cdot 10^{17}$ (470°C)	$2.4 \cdot 10^{19}$	28
CZP30	$5.6 \cdot 10^{16}$ (384°C) ; $1.2 \cdot 10^{17}$ (416°C) ; $1.8 \cdot 10^{17}$ (438°C)	$5.8 \cdot 10^{19}$	42
CZP45	$1.5 \cdot 10^{17}$ (374°C) ; $4.3 \cdot 10^{17}$ (411°C) ; $6.4 \cdot 10^{17}$ (438°C)	$7 \cdot 10^{19}$	47

Ces résultats montrent notamment que l'oxygène 18 de la phase gaz s'échange 60 fois plus vite sur le composé CZP45 ($6 \cdot 10^{17}$ at./ m^2 /s) que sur le composé CZ à 437 °C ($9,7 \cdot 10^{15}$ at./ m^2 /s). On remarque également qu'à 374 °C, l'oxygène 18 s'échange plus rapidement sur le composé CZP45 (environ 15 fois plus vite) qu'à 497 °C sur le composé CZ.

Il est clair que le taux de praséodyme présent dans les oxydes influence, voire gouverne la vitesse d'échange de l'oxygène 18 entre la phase gaz et le matériau. On peut ainsi classer les vitesses d'échange comme suit :

$$V_e (CZ) < V_e (CZP10) < V_e (CZP30) < V_e (CZP45)$$

Ce classement suit exactement le taux de Pr introduit dans la structure fluorine.

Chapitre III : Corrélation composition chimique /mobilité de l'oxygène et activité catalytique pour l'oxydation du propane

Comme nous l'avons déjà montré lors de l'étude de la réductibilité au chapitre II, la composition de l'oxyde complexe permet de contrôler le taux d'ions Pr^{4+} qui conditionne la réductibilité du composé et finalement son taux de lacune d'oxygène. En fonction des teneurs en Pr^{4+} , évaluées par les mesures de susceptibilité magnétique, la concentration x en lacunes d'oxygène au sein des composés calcinés à 700 °C (en partant de 2 moles d'oxygène pour chaque composé avec une formule générale MO_{2-x}), peut-être déduite :

$$x(\text{CZ}) = 0 < x(\text{CZP10}) = 0,02 < x(\text{CZP45}) = 0,04 < x(\text{CZP30}) = 0,05$$

Ces concentrations en lacunes d'oxygène x qui demeurent néanmoins assez faibles ne semblent pas influencer sur l'évolution de la mobilité de l'oxygène.

D'après les analyses thermogravimétriques sous Ar/H_2 5 %, à 437 °C (voir chapitre II), la quantité d'oxygène échangé ΔO suit le classement suivant:

$$\Delta\text{O}(\text{CZ}) = 0,02 < \Delta\text{O}(\text{CZP10}) = 0,03 < \Delta\text{O}(\text{CZP30}) = 0,07 < \Delta\text{O}(\text{CZP45}) = 0,10$$

La quantité d'oxygène labile lors de cette étape de réduction et donc le taux de Pr^{4+} initial doit donc directement influencer la vitesse d'échange de l'oxygène en surface. Cependant, les analyses thermogravimétriques ont été effectuées dans des conditions réductrices, la stœchiométrie de chaque oxyde est donc différente sous oxygène comme en témoigne les analyses thermogravimétriques réalisées à l'air sur le composé CZP45 (voir fin chapitre II). De plus, les analyses thermogravimétriques rendent compte d'une réduction dans tout le volume et on ne peut donc pas estimer la stœchiométrie de l'oxyde en surface. On peut néanmoins supposer que l'écart à la stœchiométrie suit la même tendance en surface et au sein du réseau.

En considérant en première approximation des cristallites de forme sphérique, avec des tailles voisines de 10 nm associées à une surface spécifique d'environ 60 m^2/g , le taux d'atomes d'oxygène en surface varie autour de 60% (loi générale : % atomes en volume = $100(1-K/r)$ où r est le rayon de la particule et K une constante proche de 3). Les phénomènes d'échange ne pourraient concerner dès lors que les oxygènes de surface. Les atomes d'oxygène présents dans le réseau pourraient être également mis à contribution et la quantité d'oxygène 18 échangée à 437 °C après 10 minutes d'échange conserve la même évolution selon le taux de Pr présent, de Pr^{4+} initial et donc de lacunes d'oxygène disponibles. Durant cette période, seulement $5,2 \cdot 10^{18}$ atomes d'oxygène 18 ont été échangés pour le composé CZ, ce qui correspond à 6% des oxygènes disponibles dans tout le réseau fluorine. Concernant le composé CZP45, $7,10^{19}$

III. Evaluation de la réductibilité par TPR (Réduction Programmée en Température) et de la mobilité de l'oxygène (régimes dynamique et statique) par échange isotopique dans quelques oxydes complexes à base de Pr

atomes d'oxygène 18 ont été échangés en surface à 437 °C, ce qui correspond à 47 % des atomes d'oxygène disponibles dans le réseau fluorine. La différence de mobilité et de conduction ionique de l'oxygène est donc considérable entre ces deux matériaux et parmi tous les oxydes étudiés, le composé CZP45 est celui présentant la mobilité de l'oxygène la plus accrue.

III.2.2. Echange isotopique de l'oxygène en mode dynamique réalisé sur les poudres d'oxydes calcinés à 700 °C.

L'échange isotopique en mode statique réalisé à l'IC2M Poitiers a permis de caractériser la mobilité ionique des oxygènes en surface via leur vitesse d'échange. Nous avons également mis en œuvre une méthode de mesures en mode dynamique à l'IRCELYON.

Le principe fondamental reste le même et vise à mesurer la vitesse d'échange de surface de l'oxygène entre la phase gaz et le solide via un marqueur : l'oxygène 18. Le montage est très similaire à celui décrit sur la figure III-7 du paragraphe précédent. Cette fois-ci, il n'y a pas de recirculation des gaz : les gaz arrivant dans le réacteur en quartz en U sont analysés par un spectromètre de masse et ne sont pas réutilisés, ce qui permet de mettre en contact l'oxyde avec toujours le même mélange gazeux contenant la même concentration d'oxygène 18.

Cette technique implique donc un volume de gaz utilisé beaucoup plus important. Il ne sera donc pas possible de travailler avec un flux composé de 100 % d'oxygène 18, comme c'était le cas en statique. Nous fixerons donc la concentration d'oxygène 18 à 1 % dans l'hélium, le débit global de 100 mL/min sera quant à lui conservé. La concentration d'oxygène utilisée est donc similaire à celle mise en œuvre lors des tests catalytiques en condition stœchiométrique. Le protocole de l'expérimentation est présenté à la figure III-12. Un pré-traitement sous oxygène 16 à 500 °C précède à nouveau l'échange. La température de l'échange est de 437 °C, température à laquelle tous les supports avaient été comparés lors de l'échange statique. Une purge à l'hélium a lieu pendant 10 min avant de réaliser l'échange. Ce prétraitement est considéré comme moins réducteur que le passage sous vide primaire utilisé pour les mesures en statique.

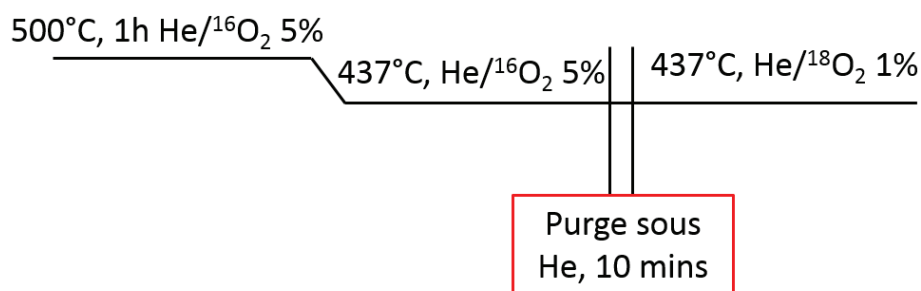


Figure III-12 Protocole de l'échange isotopique dynamique de l'oxygène.

L'échange s'opère sur 100 mg d'un mélange support/SiC préparé dans un ratio massique de 1/3. Le SiC, inerte, permet de diluer des faibles quantités de catalyseur afin d'obtenir un lit de poudre suffisamment épais dans le réacteur, ce qui évite tout passage préférentiel du mélange gazeux.

Le suivi de la concentration des différents isotopes du dioxygène lors d'un échange sur le composé CZP45 permet de tracer la figure III-13.

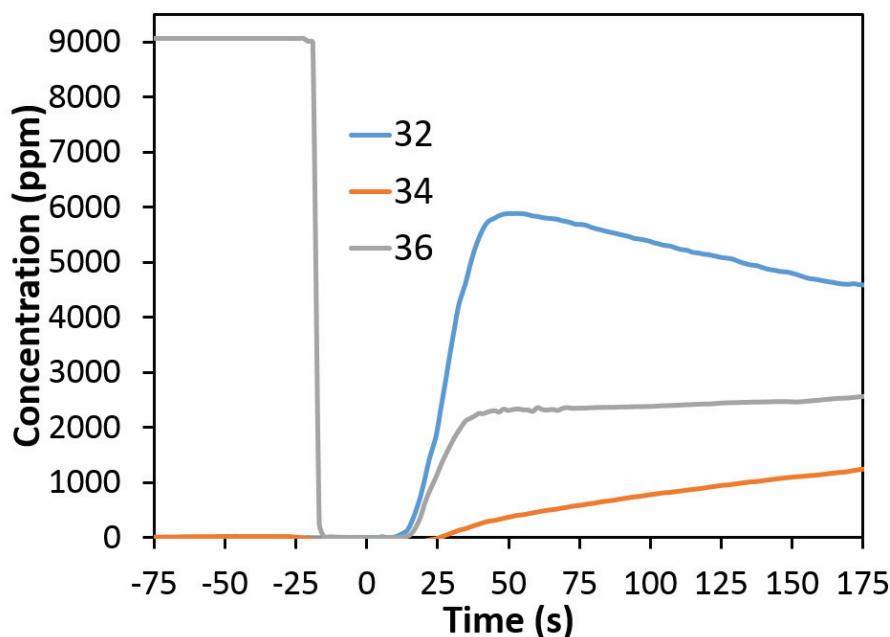
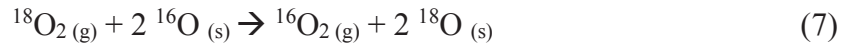


Figure III-13 Evolution initiale de la concentration en dioxygène isotopique pendant l'échange dynamique sur le composé CZP45 à 437 °C après un pré-traitement sous ¹⁶O₂ à 500 °C. A t = 0 s, le mélange 1% ¹⁸O₂ dans l'hélium est introduit sur le catalyseur.

L'échange débute à t = 0 s. Les temps négatifs sont représentatifs du moment de la purge et de la mesure du niveau d'oxygène 18 en dehors du réacteur (1%).

III. Evaluation de la réductibilité par TPR (Réduction Programmée en Température) et de la mobilité de l'oxygène (régimes dynamique et statique) par échange isotopique dans quelques oxydes complexes à base de Pr

Au début de l'échange, on discerne clairement le niveau d'oxygène 16 qui augmente fortement, caractéristique d'un homoéchange, entre la phase gaz ($^{18}\text{O}_2(\text{g})$) et les oxygènes chimisorbés en surface de l'oxyde :

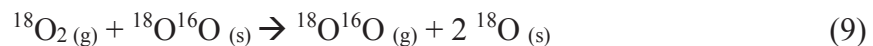


Où $\text{O}(\text{g})$ et $\text{O}(\text{s})$ sont respectivement un atome d'oxygène de la phase gaz et du solide.

La concentration d'oxygène 18 dans le flux correspond à la quantité d'oxygène qui n'est pas échangée avec le solide. Quelques secondes après cette forte augmentation du dioxygène 32, on observe l'apparition de $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. Ce dernier dioxygène est quant à lui la preuve d'un hétéroéchange :



Après quelques secondes sous flux d'oxygène 18, la concentration d'oxygène 18 au sein du solide augmente dans le temps et donc d'autres réactions peuvent avoir lieu dont :



La figure III-13 est également caractéristique d'un oxyde possédant une grande mobilité de l'oxygène. En effet, la consommation initiale d'oxygène 36 est stable pendant environ 100 secondes. Néanmoins, elle augmente ensuite progressivement signifiant que la vitesse d'échange diminue. De la même manière, la production d'oxygène 32 diminue pour devenir pratiquement nulle après 30 minutes d'échange. Cette chute de la vitesse d'échange est liée à la disponibilité des oxygènes 16 en surface du matériau. Au début de l'échange, la surface de l'oxyde contient un réservoir d'oxygène 16 chimisorbé qui est échangé durant les 100 premières secondes environ (après le début de l'échange). Par la suite, la teneur en oxygène 16 de surface va dépendre de la mobilité de ces oxygènes pour se déplacer des couches inférieures jusqu'en surface.

Les évolutions de ces concentrations pour l'oxyde CZ sont reportées sur la figure III-14.

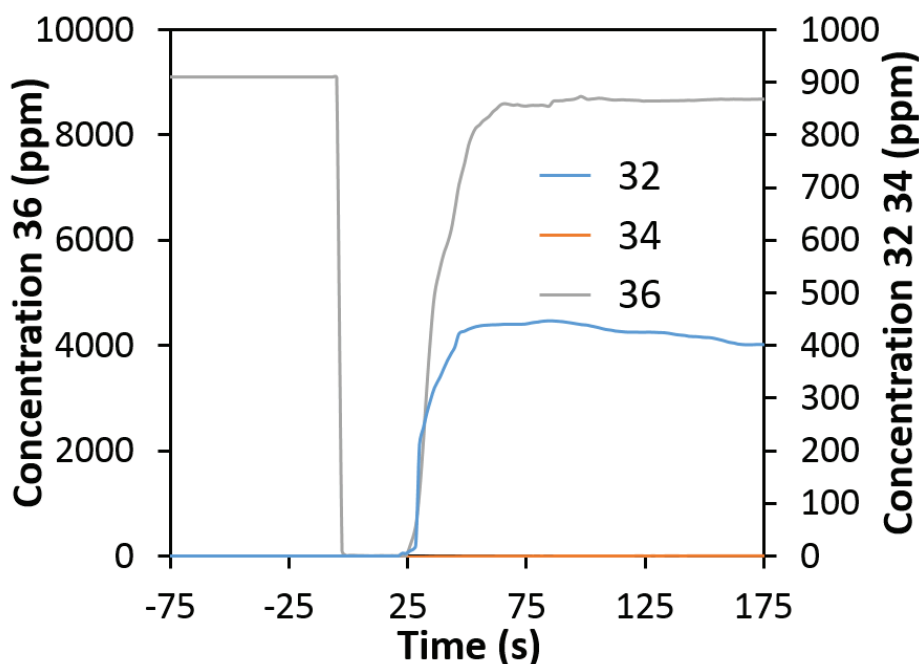


Figure III-14 Evolution initiale des concentrations en dioxygène isotopique pendant l'échange dynamique à 437°C sur le composé CZ après un pré-traitement sous $^{16}\text{O}_2$ à 500°C. A $t = 0\text{s}$, l'échange isotopique commence.

Cette figure permet notamment de voir que la mobilité ionique de l'oxygène est bien moindre pour cet oxyde que pour le composé CZP45 (figure III-13) en accord avec les mesures d'échange en mode statique. En effet cette fois-ci, il n'y a pas production de dioxygène $\text{O}^{16}\text{O}^{18}$ mais une faible consommation de l'oxygène marqué $^{18}\text{O}_2$. Comme pour le composé CZP45, la quantité d' $\text{O}^{16}\text{O}^{16}$ est stable pendant les 100 premières secondes environ, période durant laquelle les oxygènes 16 chimisorbés en surface sont échangés. Ensuite, la quantité d' $\text{O}^{16}\text{O}^{16}$ diminue en lien avec la mobilité des oxygènes des couches inférieures qui vont migrer vers la surface. L'évolution de l'isotopomère 36 devrait suivre la tendance inverse à celle du 32 compte tenu de l'absence de l'isotope 34, ce qui est le cas. Pendant les 100 premières secondes qui suivent l'échange, la quantité d' $\text{O}^{18}\text{O}^{18}$ consommée est stable, avant de remonter progressivement vers la quantité d'oxygène 18 injectée au bout de 28 minutes.

La quantité d'oxygène 18 échangée peut donc être calculée à partir de la disparition de l'oxygène O^{18} . A chaque instant t , on a donc :

$$[^{18}\text{O}_{\text{échangé}}]_t = 2*[^{36}\text{O}_e]_t - 2*[^{36}\text{O}_s]_t - [^{34}\text{O}_s]_t \text{ (ppm)} \quad (10)$$

Avec

$[^{36}\text{O}_e]_t$ la quantité d' $^{18}\text{O}_2$ en entrée du réacteur

III. Evaluation de la réductibilité par TPR (Réduction Programmée en Température) et de la mobilité de l'oxygène (régimes dynamique et statique) par échange isotopique dans quelques oxydes complexes à base de Pr

$[^{36}\text{O}_s]_t$ la quantité d' $^{18}\text{O}_2$ en sortie du réacteur

$[^{34}\text{O}_s]_t$ la quantité d' $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ en sortie du réacteur

La vitesse d'échange de l'oxygène 18 entre la phase gaz et le solide est donc :

$$V_e = \frac{[\text{O}_{\text{échangé}}^{18}]_t \times D \times T(\text{reaction}) \times N_a}{10^6 \times V_m \times 273 \times m \times \text{SSA}} \quad (\text{atomes/m}^2/\text{s}) \quad (11)$$

Avec :

D le débit envoyé dans le réacteur (L/s)

T (réaction) en K

N_a le nombre d'Avogadro (mol^{-1})

V_m le volume molaire à 273 K et 1 atm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$)

m la masse d'échantillon (g)

et SSA la surface spécifique de l'échantillon (m^2/g)

Les valeurs de V_e obtenues pour cet échange dynamique sont relevées dans le tableau III-7 dans la colonne notée 'dynamic V_e ' et sont comparées aux valeurs obtenues lors de l'échange statique. Ces vitesses initiales sont mesurées lorsque les niveaux d'isotopomères 32 et 36 sont stables (les deux premières minutes de l'échange). Ainsi, c'est bien la vitesse d'échange des oxygènes de surface préalablement adsorbés qui est mesurée. Il est intéressant de préciser que la vitesse de production d'oxygène 16 (obtenue en remplaçant $[\text{O}_{\text{échangé}}^{18}]_t$ par $[\text{O}_{\text{produit}}^{16}]_t = 2 \cdot [^{32}\text{O}_s]_t + [^{34}\text{O}_s]_t$ dans la formule (11)) pour les oxydes CZ et CZP45 sont les mêmes que les vitesses d'échange d' ^{18}O .

Cette vitesse d'échange en mode statique traduit la capacité de l'oxygène de surface de l'oxyde CZP45 à se déplacer et à se réorganiser. Le premier constat est que les vitesses d'échange mesurées en mode dynamique sont du même ordre de grandeur que celles mesurées en mode statique à l'IC2M Poitiers. Les valeurs d'échange de l'oxygène sur le composé CZ sont très proches dans les deux expériences : $7,0 \cdot 10^{15}$ atomes/ m^2/s échangés en mode dynamique contre $9,7 \cdot 10^{15}$ atomes/ m^2/s échangés en mode statique. La plus faible concentration en d' ^{18}O utilisée en mode dynamique est sans doute à l'origine de la plus faible valeur de vitesse d'échange. Les écarts de valeurs entre les deux expériences sont plus élevés pour le composé

Chapitre III : Corrélation composition chimique /mobilité de l'oxygène et activité catalytique pour l'oxydation du propane

CZP45 mais sont également logiques compte-tenu de la plus faible pression partielle d'oxygène 18. Ainsi, l'échange en mode dynamique et en mode statique semblent mettre en jeu les mêmes étapes limitantes pour des matériaux dont la vitesse d'échange est faible. En mode statique, les échanges d'oxygène sont gouvernés par des phénomènes thermodynamiques de relaxation, de réorganisation des oxygènes de surface pour atteindre un état d'équilibre ; alors qu'en mode dynamique, ce sont les aspects cinétiques d'échange entre la phase gaz et la surface de l'oxyde qui devraient être limitants et notamment la concentration des oxygènes disponibles en surface. Pour un matériau qui présente une faible mobilité de l'oxygène comme l'oxyde CZ, on peut imaginer que les effets cinétiques d'échange d'oxygène entre la phase gaz et la surface du matériau seraient dès lors prépondérants, donnant ainsi des vitesses d'échange quasi-identiques en régime statique ou dynamique.

Le composé CZP45 reste toujours l'oxyde où l'oxygène de surface est le plus mobile avec une vitesse d'échange de l'oxygène mesurée à $3,0 \cdot 10^{17}$ atomes/m²/s. Si cette valeur reste du même ordre de grandeur que celle mesurée lors de l'échange statique, elle correspond environ à la moitié de la valeur évaluée pendant l'échange statique. La concentration en ¹⁸O¹⁸O n'est cependant pas limitante car l'oxygène isotopique n'est jamais totalement consommé. Il est probable que les différents prétraitements entre les deux séries de mesure conduisent à des états de surface et un état redox de l'oxyde distincts.

Tableau III-7 Comparaison des vitesses d'échange de l'oxygène en statique et en dynamique à 437 °C sur les oxydes $Ce_{1-x-y}Pr_xZr_yO_{2-z}$.

Oxide	BET area (m ² /g)	Static Ve (atoms/m ² /s) at 437°C at t ~ 0 sec	Dynamic Ve (atoms/m ² /s) at 437°C at t ~ 0 sec
CZ	84	$9.7 \cdot 10^{15}$	$7.0 \cdot 10^{15}$
CZP10	84	$5.3 \cdot 10^{16}$	-
CZP30	52	$1.8 \cdot 10^{17}$	-
CZP45	47	$6.4 \cdot 10^{17}$	$3.0 \cdot 10^{17}$

IV. Etude de l'activité catalytique des oxydes à base de Pr pour l'oxydation du propane en régime lean-burn (riche en oxygène) et à la stœchiométrie

Cette partie est dédiée à l'étude de l'activité catalytique pour l'oxydation du propane sur les supports $Ce_{1-x-y}Zr_xPr_yO_{2-z}$. Cette étude a été réalisée sur les oxydes calcinés à 700 °C à l'air et sous forme de poudre. Le principe consiste à envoyer un mélange gazeux connu au contact de chaque oxyde et suivre l'évolution de la constitution de ce mélange en fonction de la température. Le mélange est régulé à l'aide de débitmètres massiques Brooks. Le flux gazeux passe ensuite à travers le réacteur contenant le catalyseur chauffé par un four. L'oxydation du propane est étudiée en fonction de la température. Le mélange gazeux en sortie de réacteur est analysé par un micro chromatographe (SRA 3000) (figure III-15).

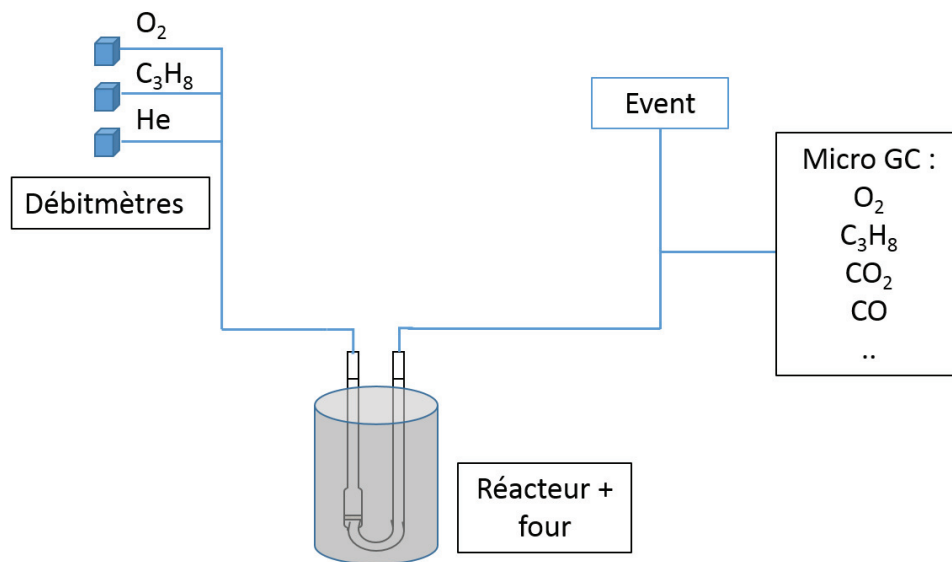


Figure III-15 Schéma du montage utilisé pour réaliser l'oxydation du propane.

La performance catalytique est estimée à partir de la conversion du propane. Cette dernière est définie comme suit :

$$\text{conversion } C_3H_8(\%) = \frac{(C_3H_8 \text{ in} - C_3H_8 \text{ out})}{C_3H_8 \text{ in}} \times 100 \quad (12)$$

Pour chaque expérience, 200 mg de poudre seront utilisés. On comparera ainsi tous les supports à vitesse volumique horaire (VVH) constante. La VVH correspond au ratio du volume de catalyseur utilisé sur le débit total gazeux. Travailler à VVH constante permet donc de s'assurer

Chapitre III : Corrélation composition chimique /mobilité de l'oxygène et activité catalytique pour l'oxydation du propane

que le temps de séjour du mélange au contact de support est le même pour tous les supports. Ici, elle vaut : $VVH = 48500 \text{ h}^{-1}$.

L'oxydation du propane a été étudiée pour deux régimes différents. Le premier est dit « stœchiométrique », contenant 2000 ppm de propane ainsi que la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation du propane, c'est-à-dire 1 % d'oxygène. L'écriture de l'équation d'oxydation totale du propane justifie les proportions de ce mélange :



Ce régime est caractéristique de la catalyse trois voies qui intervient dans le traitement des gaz d'échappement des moteurs à essence. Le second régime est appelé « lean-burn », caractéristique de l'oxydation des gaz d'échappement issus d'un moteur diesel. C'est un régime pauvre en carburant, donc riche en oxygène. Nous utiliserons 13% d'oxygène pour oxyder 2000 ppm de propane.

Concernant les deux régimes d'oxydation, la balance carbone est de 0% ($\pm 3\%$), ce qui signifie qu'il n'y a pas de dépôt de carbone (cokage) sur le catalyseur. De plus dans ces deux régimes, il y a également production de sous-produits issus de l'oxydation du propane : le CO (uniquement à la stœchiométrie, sélectivité maximale = 1%) et le propène (sélectivité maximale = 5%). Le propène peut être issu de la déshydrogénation du propane ($\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2$). A la stœchiométrie, le CO peut être issu de l'oxydation incomplète du propène ($\text{C}_3\text{H}_6 + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow 3 \text{CO} + 3 \text{H}_2$) puisque le CO n'est produit qu'après l'apparition du propène.

Dans les deux cas, le débit total sera de 6,4 L/h et le gaz porteur est de l'hélium. Deux cycles d'oxydation se succèdent afin de vérifier la stabilité du catalyseur. Le mélange réactionnel est envoyé sur le catalyseur chauffé de l'ambiante jusqu'à 700 °C avec une rampe de 2 °C/min. La température de 700 °C est maintenue une heure pour s'assurer de la stabilité thermique des performances catalytiques. Lors du deuxième cycle d'oxydation, le plateau à 700 °C ne dure que 10 minutes. Le protocole de l'oxydation du propane est présenté à la figure III-16.

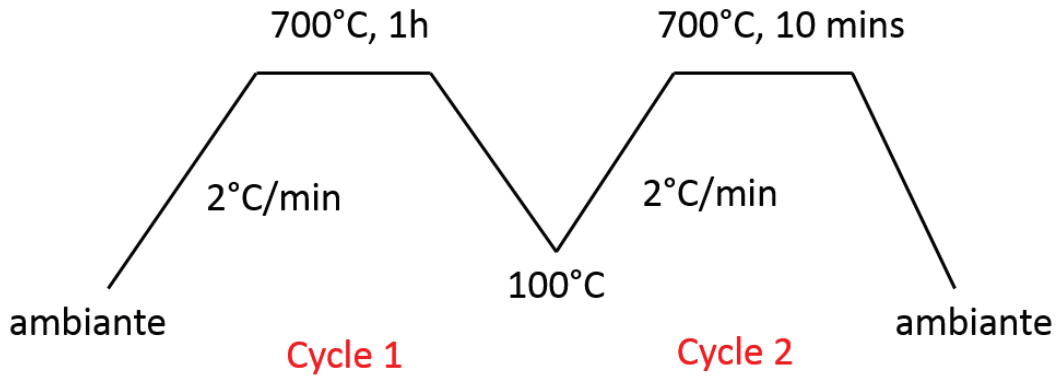


Figure III-16 Cycles thermiques suivis lors de l'oxydation du propane.

IV.1. Oxydation du propane à la stœchiométrie

Dans les conditions de catalyse trois voies (2000 ppm de propane et 1 % d'oxygène), les résultats de l'oxydation du propane à l'issu du premier cycle sont présentés sur la figure III-17.

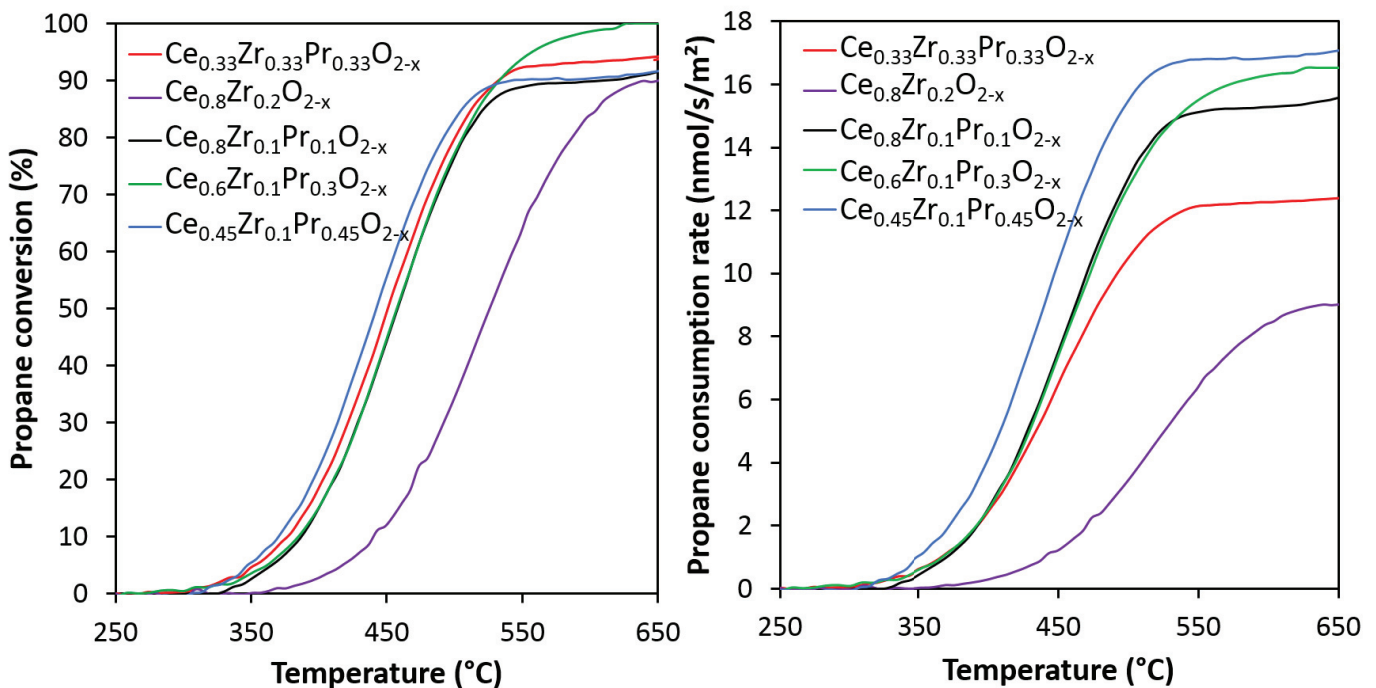


Figure III-17 Variation de la conversion du propane et de la vitesse intrinsèque de consommation du propane en fonction de la température. Mélange réactionnel : 2000 ppm de propane et 1 % O₂. Catalyseurs = Ce_{1-x-y}Pr_xZr_yO_{2-z}. Rampe de température = 2 °C/min. Débit total = 6,4 L/h. (Nomenclature des oxydes rappelée au tableau III-1)

Le graphe de gauche montre les courbes de conversion du propane en fonction de la température. L'incorporation de Pr promeut l'oxydation du propane, puisque sur le composé CZ l'oxydation du propane débute peu après 350 °C alors que sur les oxydes ternaires, elle commence vers 300 °C. La même conclusion a été tirée dans la littérature pour l'oxydation de

Chapitre III : Corrélation composition chimique /mobilité de l'oxygène et activité catalytique pour l'oxydation du propane

CO [10] [14]. Un indicateur fréquemment utilisé pour comparer les performances catalytiques des catalyseurs est la T10, température pour laquelle 10 % du propane est oxydé. Ici, d'après les valeurs de T10 présentées dans le tableau III-8, on peut classer les oxydes selon leur efficacité comme suit :

$$\text{CZP45} > \text{CZP33} > \text{CZP30} \sim \text{CZP10} \gg \text{CZ}$$

On constate que plus l'oxyde contient du Pr et plus il est efficace. Néanmoins, les écarts d'efficacité sont relativement faibles, hormis pour le composé CZ dont l'efficacité est bien moindre. Dans ces conditions stœchiométriques, plutôt réductrices, comme montré par l'analyse XPS, le Pr est sans doute majoritairement à l'état trivalent quelle que soit la composition de l'oxyde et peut expliquer ainsi ces activités similaires.

Tableau III-8 Valeurs des T10 des oxydes $\text{Ce}_{1-x-y}\text{Pr}_x\text{Zr}_y\text{O}_{2-z}$ lors de l'oxydation du propane à la stœchiométrie.

Oxyde	Surface spécifique (m ² /g)	T10 (°C)
CZP33	65	377
CZ	84	440
CZP10	84	384
CZP30	52	385
CZP45	47	372

On remarque également sur ce même graphe de gauche de la figure III-17 que les conversions du propane n'atteignent jamais 100 %. Ceci est uniquement dû au fait que le mélange est en légère sous-stœchiométrie en oxygène. Dans le cas du composé CZP30, la quantité d'oxygène a été adaptée et une conversion de 100 % du propane est alors atteinte.

La figure III-18 montre la bonne stabilité des performances catalytiques de l'oxyde CZP30 lors de l'oxydation du propane, car les deux cycles d'oxydation sont parfaitement superposés. La même observation a été confirmée sur les autres supports. Cela suggère également que l'état rédox de l'oxyde est le même entre les deux cycles successifs. Une réduction des terres rares a lieu lors de la montée en température au contact du mélange réactionnel suivie d'une réoxydation lors du refroidissement.

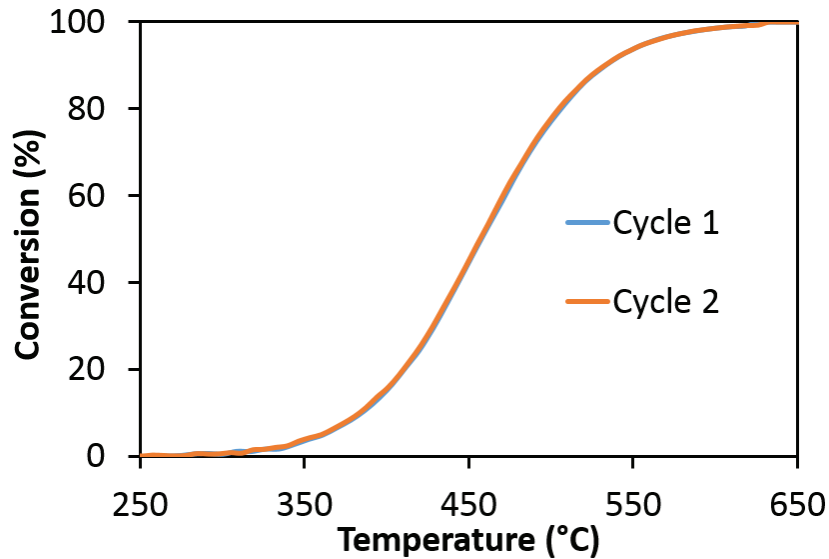


Figure III-18 Variation de la conversion du propane en fonction de la température au cours des deux cycles d'oxydation successifs en régime stœchiométrique sur le composé CZP30.

Afin de comparer plus rigoureusement l'efficacité des oxydes, il convient de tracer la vitesse intrinsèque de consommation du propane (Figure III-17 de droite) par unité de surface. Les supports ayant des surfaces spécifiques différentes, on s'affranchit ainsi des écarts d'efficacité catalytique dus à la différence de surface spécifique.

Comme précédemment, le composé CZ reste l'oxyde le moins efficace malgré sa surface spécifique élevée. Le composé CZP45 reste l'oxyde le plus efficace et cela se voit plus nettement que sur les courbes de conversion. Les autres oxydes sont d'une efficacité intermédiaire et similaire, malgré les différences de compositions. Le nouveau classement est ainsi établi :



Des différences beaucoup plus marquées sont observables concernant les vitesses intrinsèques d'oxydation à hautes températures. Cependant, à des températures au-delà de 20 % de conversion, le régime chimique n'est plus assuré. Des facteurs comme l'exothermicité de la réaction et la diffusion gouvernent alors l'oxydation du propane et les différences d'activités catalytiques ne peuvent plus être attribuées au catalyseur.

Néanmoins, pour la vitesse de consommation du propane dans ces conditions, l'oxyde CZP45 semble se démarquer des autres supports. Il est important de souligner que ce composé se différencie des autres par un taux d'ions Pr^{4+} beaucoup plus élevé de l'ordre de 80 %, ce qui lui permettrait de conserver une quantité plus importante de Pr^{4+} que les autres oxydes. Il possède

également une conductivité électronique, une mobilité ionique de l'oxygène ainsi qu'une réductibilité bien supérieures à celles des autres supports.

L'étape limitante de l'oxydation du propane étant la rupture de la liaison C-H [15] sous l'action de l'oxygène, cela laisse supposer que l'apport en oxygène à la surface du catalyseur va être la clé d'une bonne oxydation du propane. La bonne conductivité et notamment la bonne mobilité de l'oxygène à la surface de l'oxyde CZP45 pourrait donc expliquer un approvisionnement rapide en oxygène pour pouvoir réaliser l'oxydation du propane à plus basse température. Cette meilleure mobilité étant pilotée par une oxydo-réduction du praséodyme à plus basses températures, le besoin d'avoir un matériau très réductible à basses températures semble nécessaire. Ce point sera discuté à nouveau lors de l'étude cinétique.

Cependant, malgré des teneurs en Pr différentes entre les oxydes CZP10 et CZP30 ainsi que des mobilités ioniques de l'oxygène variables (vitesse d'échange de l'oxygène en régime statique), aucune différence notable d'activité catalytique n'a été mesurée.

IV.2. Oxydation du propane en régime 'lean-burn'

Une deuxième étude sur l'oxydation du propane a été menée avec les oxydes $Ce_{1-x-y}Zr_xPr_yO_{2-z}$ en régime « lean-burn », avec un mélange contenant 13 % d'oxygène et 2000 ppm de propane. Dans ce type de mélange oxydant, la présence de cations Pr^{4+} est très probable.

La figure III-19 présente les courbes de conversion et de vitesses intrinsèques de consommation du propane en fonction de la température. En se concentrant d'abord sur le graphe de gauche, il est remarquable de constater que l'oxydation du propane se fait à plus basses températures qu'en régime trois voies. Un décalage global de 50 °C vers les plus faibles températures est observé, ce qui montre que ces oxydes sont plus efficaces dans une atmosphère contenant beaucoup d'oxygène. La cinétique de combustion du propane augmente donc avec la pression partielle en oxygène, confirmant le rôle clé de l'approvisionnement en oxygène et du degré d'oxydation des cations Ce et Pr.

IV. Etude de l'activité catalytique des oxydes à base de Pr pour l'oxydation du propane en régime lean-burn (riche en oxygène) et à la stœchiométrie

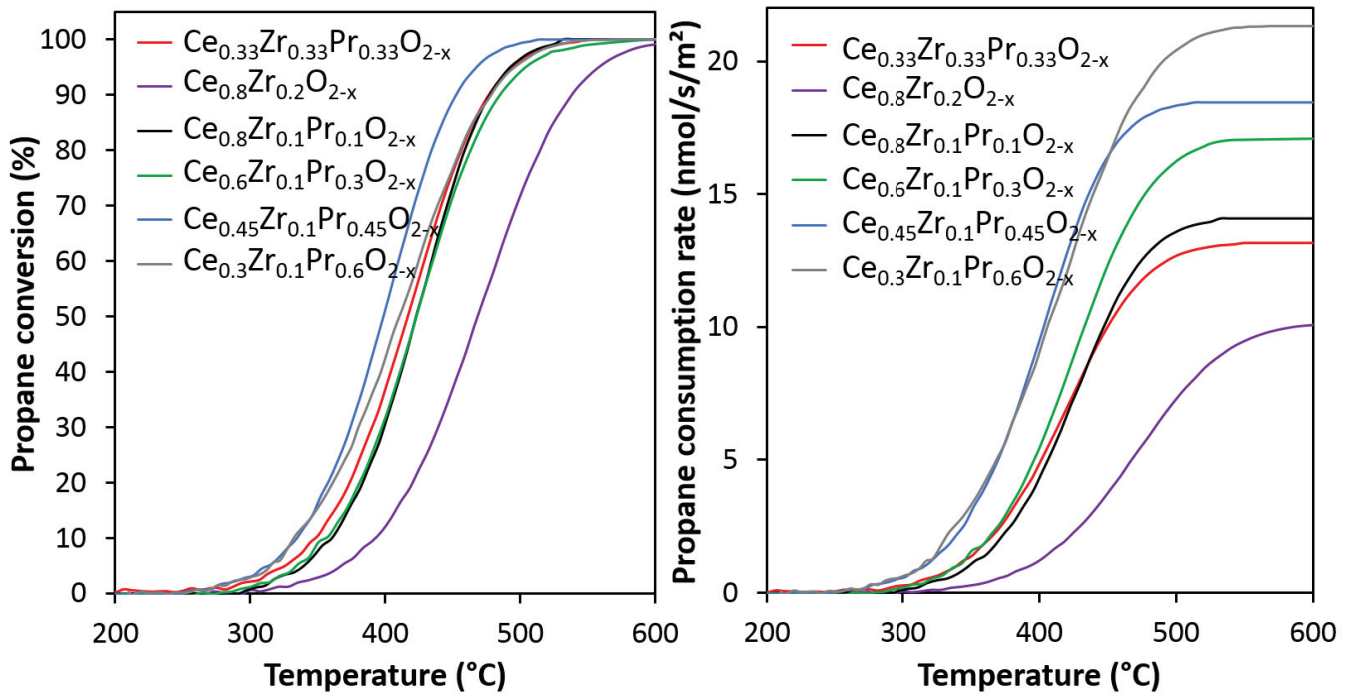


Figure III-19 Variation de la conversion du propane et de la vitesse de consommation du propane en fonction de la température. Mélange réactionnel en régime ‘lean-burn’: 2000 ppm propane et 13 % O₂. Catalyseurs = Ce_{1-x-y}Zr_xPr_yO_{2-z} (Rappel nomenclature des oxydes au tableau III-1). Rampe de température = 2 °C/min. Débit total = 6,4 L/h.

La comparaison des valeurs des T10, présentées dans le tableau III-9, amène au même classement qu’en régime stœchiométrique :

$$\text{CZP45} = \text{CZP60} > \text{CZP33} > \text{CZP30} \sim \text{CZP10} \gg \text{CZ}$$

Tableau III- 9 Principaux résultats obtenus sur les oxydes Ce_{1-x-y}Pr_xZr_yO_{2-z} à la stœchiométrie C₃H₈/O₂ : 2000 ppm/1 % (*) et en régime ‘lean-burn’ : 2000 ppm/13 % lors de l’oxydation du propane.

Oxide	BET area (m ² /g)	T10 (°C) (stoichiometry)	T10 (°C) (lean-burn)
CZP33	65	377	345
CZ	84	440	401
CZP10	50	384	359
CZP30	52	385	356
CZP45	47	372	333
CZP60	41	-	333

Chapitre III : Corrélation composition chimique /mobilité de l'oxygène et activité catalytique pour l'oxydation du propane

On constate aussi d'après le tableau III-9 que les différences d'activités catalytiques sont accentuées en régime 'lean'. La différence de T10 mesurée entre les oxydes CZP45 et CZP33 est de respectivement 5 et 12°C à la stœchiométrie et en régime Diesel. De même entre CZP33 et CZP10 la différence de T10 passe de 7 °C à 14 °C entre 1% et 13% d'O₂ dans le mélange réactionnel. Par contre, l'écart entre les performances de l'oxyde CZ et le meilleur CZP (CZP45) reste stable avec une différence des valeurs de T10 de 39°C, malgré un vraisemblable changement du rapport Pr⁴⁺/Pr³⁺ dans CZP45 entre les 2 mélanges réactionnels.

De même qu'à la stœchiométrie, en régime riche en oxygène les performances catalytiques des oxydes restent stables lors de deux cycles d'oxydation successifs. La figure III-20 l'illustre pour le composé CZP30, mais cela est également le cas pour les autres supports. Ce qui signifie donc qu'il n'y a pas d'évolution de l'état de surface (redox) entre les 2 cycles.

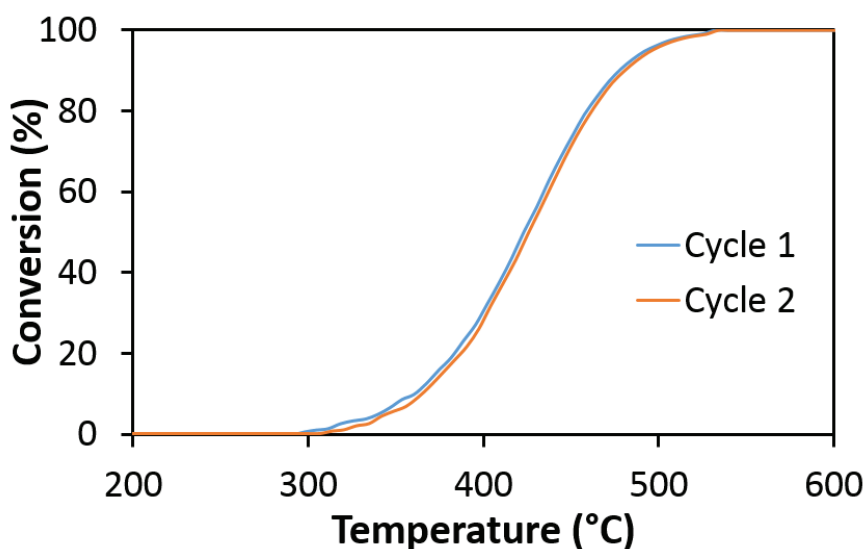


Figure III-20 Variation de la conversion du propane en fonction de la température. Mélange réactionnel: 2000 ppm propane et 13 % O₂. Rampe de température = 2 °C/min. Débit total = 6,4 L/h. Catalyseur : CZP30.

Par ailleurs, comme en régime stœchiométrique, l'évolution thermique de la vitesse de consommation du propane dans le cas du support CZP45 tout comme pour l'oxyde CZP60 qui présente de surcroît la meilleure réductibilité, se démarque clairement de celles des autres compositions. Outre la meilleure mobilité de l'oxygène que présente l'oxyde CZP45, l'effet d'un taux important d'ions Pr⁴⁺ semble effectivement plus influant dans ces conditions. Ainsi la composition et notamment le taux de Pr⁴⁺, l'environnement local de l'oxygène le plus labile et les propriétés de réductibilité ou encore les propriétés de transport (conductivité électronique et mobilité de l'oxygène) doivent expliquer ces différences. En régime plus oxydant, les

IV. Etude de l'activité catalytique des oxydes à base de Pr pour l'oxydation du propane en régime lean-burn (riche en oxygène) et à la stœchiométrie

différences d'activités sont exacerbées entre les oxydes CZP et nous tenterons de mieux discerner l'influence de chacun de ces paramètres sur la base d'une étude cinétique présentée ci-après. Etant donné la meilleure réductibilité du composé CZP60 malgré un plus faible ratio $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ que dans le cas de l'oxyde CZP45 mais une concentration molaire en ion Pr^{4+} légèrement plus importante (compte tenu d'un taux de Pr plus élevé par rapport à l'oxyde CZP45, concentration molaire de 0,40 Pr^{4+} pour CZP60 et 0,36 Pr^{4+} pour CZP45), on aurait ainsi pu s'attendre à ce qu'il présente des performances catalytiques supérieures à celles du support CZP45. Or, ils possèdent tous les deux la même activité catalytique. Cela pourrait être attribué au fait que l'oxyde CZP60 possède également une plus forte concentration en ions Pr^{3+} (concentration molaire de 0,20 Pr^{3+} pour CZP60 et 0,09 Pr^{3+} pour CZP45) et par conséquent une trop forte concentration en lacunes d'oxygène limitant éventuellement la mobilité de ces dernières (CZP60 = $\text{Ce}_{0,3}\text{Zr}_{0,1}\text{Pr}_{0,6}\text{O}_{1,9}$ et CZP45 = $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,1}\text{Pr}_{0,45}\text{O}_{1,96}$). En effet, ces deux propriétés sont étroitement liées, la présence de lacunes favorisant la mobilité de l'oxygène jusqu'à un certain taux, au-delà duquel des phénomènes de répulsion électrostatique freinent la mobilité ionique.

IV.3. Etude cinétique de l'oxydation du propane catalysée par les oxydes CZP

Une étude cinétique a également été menée afin d'identifier les paramètres régissant l'oxydation du propane.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés au calcul de l'énergie d'activation (E_A) pour cette réaction, c'est-à-dire à l'énergie nécessaire à apporter au système pour que la combustion du propane débute. Pour ce faire, il suffit de mesurer la vitesse de consommation du propane à différentes températures inférieures ou proches de la valeur T10 afin de se placer en régime chimique. La combustion du propane étant un phénomène thermiquement activé, la vitesse de réaction v suit une loi d'Arrhenius qui s'écrit comme suit :

$$v = K \times e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (14)$$

où K est un facteur pré-exponentiel et R la constante des gaz parfaits.

Chapitre III : Corrélation composition chimique /mobilité de l'oxygène et activité catalytique pour l'oxydation du propane

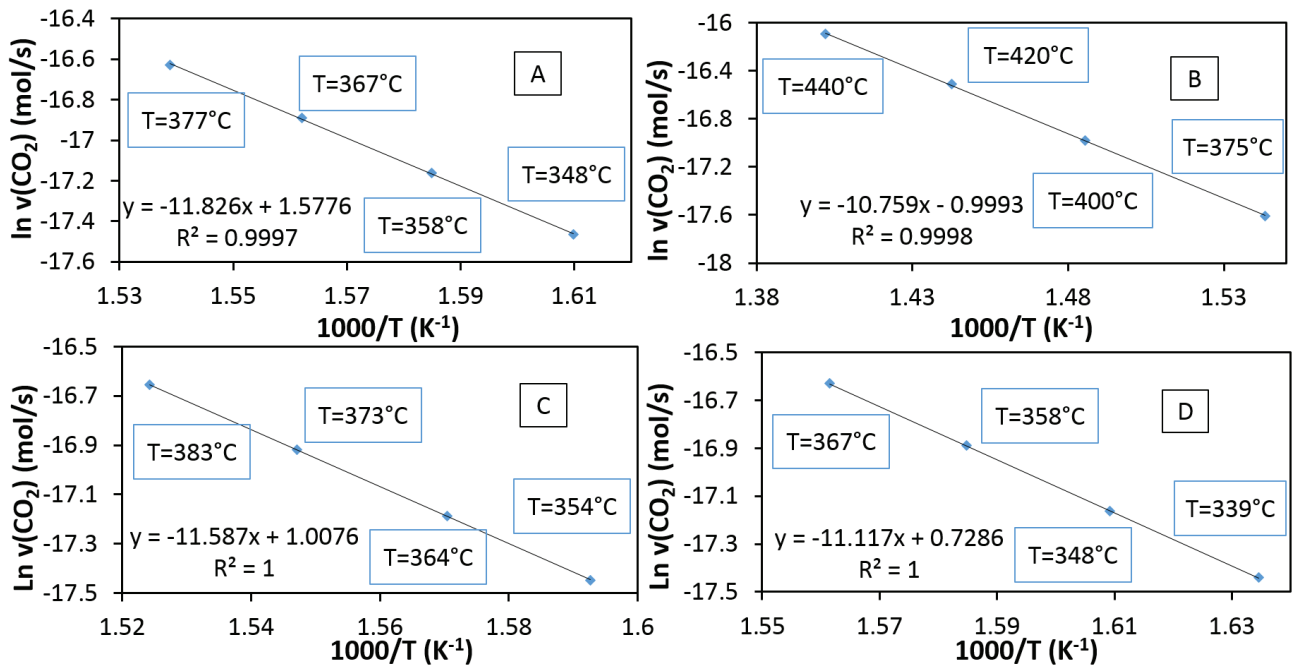


Figure III-21 Diagramme d'Arrhenius de la vitesse de production de CO₂ en fonction de la température. Régime stœchiométrique : C₃H₈/O₂ : 2000 ppm / 1%. A = CZP33, B = CZ, C = CZP10 et D = CZP45.

En traçant $\ln(v_{CO_2}) = f(1000/T)$, on obtient ainsi une droite telle que celles présentées sur la figure III-21, dont la pente permet d'extraire l'énergie d'activation apparente de la réaction. Ces énergies en régime stœchiométrique sont relevées dans le tableau III-10 et sont toutes du même ordre de grandeur, comprises entre 89 kJ/mole pour les composés CZ et 98 kJ/mole pour CZP33, ce qui laisse supposer que l'étape limitante de l'oxydation du propane est similaire pour tous les supports (rupture d'une liaison C-H). Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs d'énergie d'activation de la littérature (entre 70 et 125 kJ/mole) [16] [17].

Il est aussi important de caractériser l'adsorption des réactifs sur les supports via leurs ordres apparents de réaction. L'équation régissant la vitesse de réaction r et liée aux pressions partielles des réactifs est donnée par :

$$r = k \times P_{O_2}^\alpha \times P_{C_3H_8}^\beta \quad (15)$$

avec k la constante de la réaction, α et β les ordres de réaction respectifs de l'oxygène et du propane et P_{O_2} et $P_{C_3H_8}$ respectivement les pressions partielles d'oxygène et de propane. Les évolutions des vitesses d'oxydation du propane en fonction respectivement de la pression en oxygène et en propane sont tracées sur la figure III-22 et montrent une augmentation de la vitesse d'oxydation lorsque la pression de l'un des réactifs augmente.

IV. Etude de l'activité catalytique des oxydes à base de Pr pour l'oxydation du propane en régime lean-burn (riche en oxygène) et à la stœchiométrie

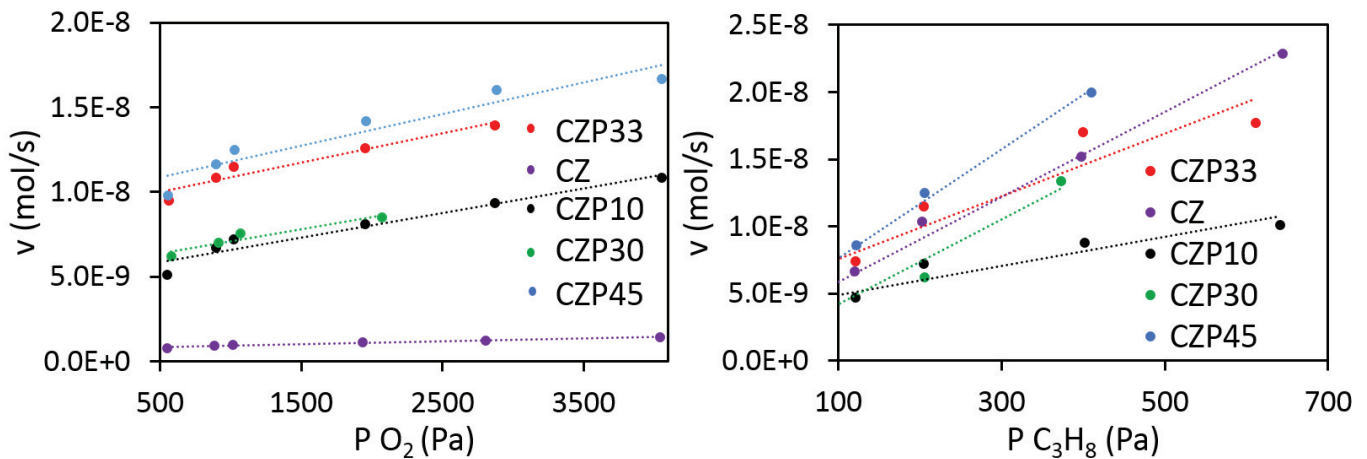


Figure III-22 Tracés de $v = f(P(O_2))$ (gauche) et $v = f(P(C_3H_8))$ (droite) pour les oxydes $Ce_{1-x}Pr_xZr_yO_{2-z}$. $T = 355^\circ C$ pour CZP10, CZP30 et CZP45. $T = 360^\circ C$ pour CZP33 et $T = 400^\circ C$ pour CZ. $P_{C_3H_8} = 202 Pa$ (gauche) et $P_{O_2} = 1010 Pa$ (droite).

Pour accéder à un ordre de réaction, celui du propane par exemple, il convient de se placer à une température, à une pression partielle d'oxygène donnée et à un débit total de gaz constant. Seule la pression partielle de propane varie. On va ainsi relever la vitesse de réaction pour différents points de fonctionnement. La précédente équation va donc se simplifier pour donner:

$$r = k_{app} \times P_{C_3H_8}^\beta \quad (16)$$

β peut ainsi être déduit en traçant $\log r = f(\log P_{C_3H_8})$ (figure III-23), dont β sera la pente.

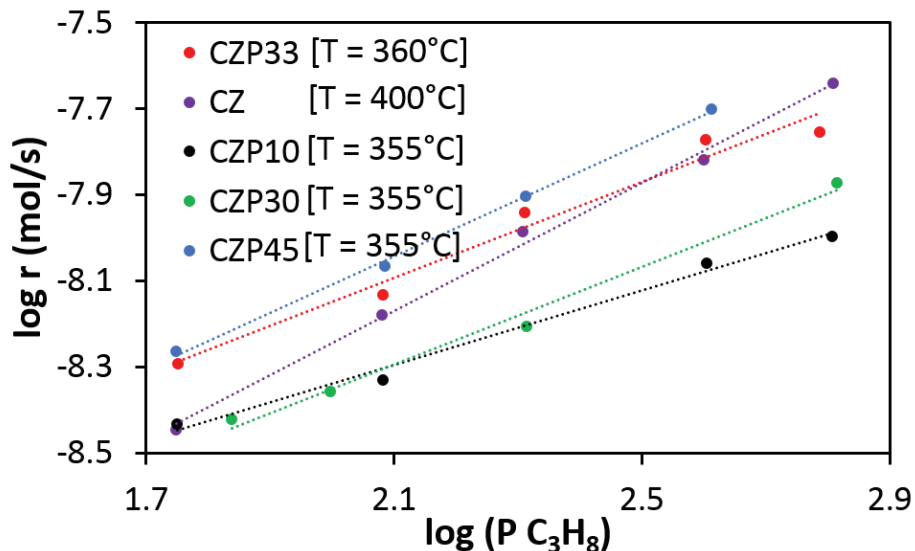


Figure III-23 Tracés de $\log (r) = f(\log (C_3H_8))$ pour la détermination graphique des ordres de réaction relatifs au propane pour les oxydes $Ce_{1-x}Pr_xZr_yO_{2-z}$. $T < T_{10}$. $P_{O_2} = 10000 ppm$.

Puis, en fixant la pression partielle de propane et en faisant varier celle d'oxygène, on peut extraire l'ordre apparent de réaction relatif à l'oxygène (α) de la même manière.

Chapitre III : Corrélation composition chimique /mobilité de l'oxygène et activité catalytique pour l'oxydation du propane

Discussion sur le mécanisme d'oxydation :

Les ordres apparents de réaction relatifs à l'oxygène et au propane, relevés dans le tableau III-10, ont été mesurés dans des conditions voisinant la stœchiométrie. Il faut tout d'abord remarquer que tous ces ordres de réactions sont positifs, ce qui présume d'une absence de compétition d'adsorption entre les deux réactifs et donc la présence d'au moins deux sites d'adsorption distincts. On remarque ensuite que les ordres de réaction relatifs à l'oxygène sont tous du même ordre de grandeur, indiquant que l'incorporation de Pr ne modifie pas le mécanisme d'adsorption de l'oxygène et son site d'adsorption qui d'après la littérature, est constitué par les lacunes d'oxygènes de surface [19] [14]. L'ordre de réaction apparent en propane est toujours supérieur à celui de l'oxygène quel que soit l'oxyde. Ce résultat démontre que l'activation du propane reste l'étape limitante dans tous les cas. A iso-teneur en Ce (80% at.), la substitution d'une partie du Zr par du Pr permet d'abaisser considérablement l'ordre de réaction en propane qui chute de 0,75 à 0,43. Ce résultat montre que l'incorporation de Pr promeut l'activation du propane. D'après la TPR, la réductibilité de CZP10 est inférieure à celle de CZ, l'insertion de Pr stabilisant le cérium au degré d'oxydation +4. En outre, l'ordre de réaction en propane croît avec la teneur en Pr passant de 0,43 à 0,66 entre les composés CZP10 et CZP45, se rapprochant de celui évalué pour l'oxyde CZ (0,75) ne contenant pas de Pr. Par conséquent, la promotion de l'activation du propane n'est pas directement liée à la teneur en Pr dans l'oxyde mais vraisemblablement aux concentrations de surface cumulées en Ce^{4+} , Pr^{4+} et lacunes d'oxygène. Nous faisons l'hypothèse que le propane s'adsorbe via la rupture d'une liaison C-H sur un site acide de Lewis qui pourrait être les cations stabilisés de Pr^{4+} et Ce^{4+} en conjonction ou non avec une lacune d'oxygène. Les dérivés hydrocarbonés adsorbés sont ensuite progressivement oxydés par les oxygènes présents à la surface du catalyseur sur les lacunes d'oxygène. La mobilité de l'oxygène en surface ainsi que la concentration en lacunes d'oxygène vont donc influencer sur cette étape d'oxydation des espèces carbonées adsorbées. L'étape limitante de cette oxydation reste néanmoins la rupture de la première liaison C-H. L'énergie d'activation varie entre 88 et 98 kJ/mole sans doute en fonction de la concentration de surface en Ce^{4+} et Pr^{4+} . En régime 'lean', la concentration de Ce^{4+} et Pr^{4+} est sans doute beaucoup plus élevée qu'en régime stœchiométrique ce qui explique les meilleures performances. On peut également considérer d'après l'analyse de la réductibilité et de l'environnement local de l'oxygène le plus labile pour l'oxyde CZP45 (chapitre II), que ces ions Pr^{4+} de surface pourraient se trouver au voisinage d'une lacune d'oxygène également

IV. Etude de l'activité catalytique des oxydes à base de Pr pour l'oxydation du propane en régime lean-burn (riche en oxygène) et à la stœchiométrie

considérée comme un acide de Lewis (sites de l'oxygène labile OZrPr_2Ce et OZr_2PrCe identifiés à basse température selon la loi binomiale, chapitre II). La surface de CZP45 permettrait de combiner, notamment en milieu oxydant, la présence de sites acides de Lewis (Ce^{4+} et Pr^{4+}) et une concentration plus ou moins importante de lacunes d'oxygène permettant l'adsorption et la mobilité de l'oxygène.

Tableau III- 10 Principaux résultats de l'étude de l'oxydation du propane (à la stœchiométrie et en régime 'lean-burn') et de l'étude cinétique sur les oxydes $\text{Ce}_{1-x-y}\text{Pr}_x\text{Zr}_y\text{O}_{2-z}$.

Oxyde	S_{BET} (m^2/g)	T10 ($^{\circ}\text{C}$) (stœchiométrie)	T10 ($^{\circ}\text{C}$) (lean-burn)	E_a (kJ/mol)	Ordre de réaction O_2	Ordre de réaction propane
CZP33	65	377	345	98	0,22	0,56
CZ	84	440	401	88	0,27	0,75
CZP10	84	384	359	96	0,34	0,43
CZP30	52	385	356	99	0,25	0,57
CZP45	47	372	333	92	0,26	0,66

IV.4. Discussion de l'impact des caractéristiques du catalyseur sur son activité catalytique

L'étude de l'oxydation du propane dans des conditions différentes a mis en évidence une évolution importante d'activité catalytique : tous les oxydes conduisent à une oxydation du propane à plus basses températures en régime 'lean-burn', donc en excès d'oxygène, et les différences d'activités catalytiques entre les différents supports sont également exacerbées dans ce régime.

Il a été vu d'après le chapitre II que la composition d'un oxyde $\text{Ce}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-z}$ conditionne le taux de $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$. Nous avons également montré que de ce taux découlent les propriétés de réductibilité, de transport et notamment de mobilité de l'oxygène. Notamment, plus un oxyde contient du Pr^{4+} , plus il est réductible et plus sa mobilité de l'oxygène est grande. L'oxyde CZP45, contenant 45 % de Pr (et de Ce) pour 10 % de Zr est le composé ayant la plus forte concentration en Pr^{4+} , la meilleure réductibilité et notamment à basse température, la plus forte conductivité totale et la meilleure mobilité de l'oxygène (parmi les oxydes testés en catalyse). Il est également l'oxyde le plus performant pour l'oxydation du propane en régime stœchiométrique et 'lean-burn'.

Chapitre III : Corrélation composition chimique /mobilité de l'oxygène et activité catalytique pour l'oxydation du propane

L'oxydation totale du propane a été étudiée d'un point de vue mécanistique et un mécanisme (Mars-Van Krevelen) a été proposé pour cette réaction sur la cérine [15] [20] [21] [16]. Les étapes considérées comme étant cinétiquement déterminantes, donc qui conditionnent la vitesse de réaction de l'oxydation du propane, peuvent être :

- liées à l'adsorption de l'oxygène sur le catalyseur ainsi qu'à la diffusion de l'oxygène de surface vers le réseau et inversement. Ainsi, il est clair qu'un oxyde possédant une bonne mobilité de l'oxygène en disposant de lacunes d'oxygène (acide de Lewis) accélèrera la vitesse de ces étapes.

- liées au propane. Ce sont des étapes où le propane est « attaqué » par un atome d'oxygène. La disponibilité et la vitesse d'apport de l'oxygène qui dépend aussi de la réductibilité des terres rares tétravalentes, va donc être primordiale pour ces étapes. Le transfert électronique ($\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}/\text{O}^{2-}$) est également important dans cette étape puisqu'il va assister la mobilité des oxygènes.

Finalement, il apparaît que la quasi-totalité des étapes cinétiquement déterminantes sont gouvernées par la disponibilité et la mobilité de l'oxygène. Mais elles sont également gouvernées par le taux d'ions Pr^{4+} ou Ce^{4+} réductibles, les transferts électroniques via les orbitales (4f/5d) des terres rares tétravalentes et trivalentes ainsi que les transferts électroniques via les orbitales 2p de l'oxygène assistant la mobilité de ce dernier. Cela laisse ainsi supposer que le facteur déterminant pour obtenir un catalyseur efficace est la quantité d'ions Pr^{4+} et de Ce^{4+} accessible en surface et dans le réseau. Ces ions Pr^{4+} seront donc aisément réductibles. Les lacunes issues de leur réduction pouvant se trouver en surface, elles participent ainsi à l'adsorption de l'oxygène gazeux qui va donc s'échanger facilement entre la surface et le réseau si la mobilité de ce dernier est conséquente. L'accessibilité ou la disponibilité de ces oxygènes va donc dépendre de leur mobilité mais également de la concentration en lacunes d'oxygène [19] [17].

La différence d'activité catalytique entre les composés CZP10, CZP30 et CZP33 n'est cependant pas marquée dans les deux régimes étudiés, alors que la phase CZP30 possède trois fois plus de praséodyme que l'oxyde CZP10 avec un taux d'ions Pr^{4+} quasi-identique (62 % contre 66 % pour la phase CZP30). La mobilité de l'oxygène évaluée pour l'oxyde CZP30 est supérieure à celle de la phase CZP10 et le composé CZP30 dispose donc théoriquement d'un meilleur apport d'oxygène, mais il possède moins de sites Ce^{4+} et peu de sites Pr^{4+} . Leur

IV. Etude de l'activité catalytique des oxydes à base de Pr pour l'oxydation du propane en régime lean-burn (riche en oxygène) et à la stœchiométrie

différence de mobilité ionique n'est certainement pas assez forte pour provoquer une différence notable d'activité catalytique. L'oxyde CZP30 possède une meilleure mobilité ionique d'après l'échange isotopique en régime statique ($1,8 \cdot 10^{17}$ atomes/m²/s contre $5,3 \cdot 10^{16}$ atomes/m²/s pour CZP10). De ce fait, le taux de lacunes nécessaires pour l'accessibilité de l'oxygène et qui est entretenu par la réduction continue des ions Pr⁴⁺ à basse température (en dessous de 500 °C environ) doit tendre vers une même valeur. Dans le cas de l'oxyde CZP33, le taux d'ions Pr⁴⁺ est plus faible et voisin de 40 % (il possède également moins de sites Ce⁴⁺ que CZP10 et CZP30) et malgré tout la cinétique de transformation du propane demeure similaire à celle des composés CZP10 et CZP30. On peut donc émettre l'hypothèse que l'accessibilité des oxygènes via le taux de lacunes associé à leur mobilité ainsi qu'à la concentration en site 4+ en surface demeure très proche pour ces trois oxydes. La mobilité de l'oxygène est également intimement liée à l'environnement de l'oxygène labile étudié dans le chapitre précédent. Dans le cas des phases CZP10 ou CZP30 où la réductibilité tout comme la mobilité de l'oxygène demeurent moindre, nous en avons conclu que les environnements de l'oxygène les plus labiles ne contenaient que du praséodyme, du cérium et du zirconium. Pour l'oxyde CZP33, concernant l'oxygène le plus labile, il s'agirait d'environnements contenant systématiquement du zirconium, du praséodyme ou du cérium. Par contre, pour les matériaux CZP45 et CZP60 qui disposent de la meilleure réductibilité et pour la phase CZP45, de la meilleure mobilité de l'oxygène, les environnements identifiés pour l'oxygène le plus labile contiendraient systématiquement les deux terres rares et du zirconium comme pour CZP10 et CZP30 mais avec une quantité plus importante d'ions Pr⁴⁺. Cela faciliterait ainsi les transferts électroniques impliquant ces ions terres rares via l'oxygène.

En effet le composé CZP45 possède une meilleure mobilité de l'oxygène et un meilleur coefficient de diffusion de l'oxygène que tous les autres oxydes : $6,4 \cdot 10^{17}$ atomes/m²/s en régime statique et $3,0 \cdot 10^{17}$ atomes/m²/s en régime dynamique. Cette amélioration notable des propriétés catalytiques pourrait s'expliquer, outre par le taux très important de 81% de Pr⁴⁺ stabilisé dans cet oxyde, par le fait que le cérium et le praséodyme soient présents en même quantité. Ainsi le transfert de charge $Ce^{4+} + Pr^{3+} \rightarrow Ce^{3+} + Pr^{4+}$ assisterait la mobilité de l'oxygène.

La vitesse intrinsèque d'oxydation du propane semble donc directement liée à la mobilité de l'oxygène et donc à la composition chimique en prenant notamment en compte le taux d'ions Pr⁴⁺, mais également le taux Ce⁴⁺/Pr⁴⁺.

En régime 'lean-burn', l'atmosphère est en excès d'oxygène. De ce fait, pour le composé CZP45, l'activité catalytique associée à la stabilisation d'un taux anormalement élevé d'ions Pr^{4+} est étroitement liée à deux facteurs : l'évolution du taux de lacunes d'oxygène avec la température et la mobilité de l'oxygène. En régime stœchiométrique, plus réducteur, les différences d'activité catalytique entre les oxydes complexes s'annihilent, dans la mesure où la quasi-totalité des ions Pr^{4+} seraient réduits en surface. Cela induirait donc un taux de lacunes d'oxygène conséquent limitant la mobilité de ce dernier.

V. Etude de l'oxyde CZP45 dans des conditions imposées par un moteur Diesel

Etant donné l'activité catalytique des différents oxydes $\text{Ce}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-z}$, l'oxyde CZP45 dispose de meilleures performances notamment en régime lean-burn. Le chapitre précédent avait également permis de montrer que cet oxyde contenait la plus forte concentration en ions Pr^{4+} à température ambiante, présentait la meilleure réductibilité à basses températures, la plus forte mobilité de l'oxygène de surface et dans le réseau fluorine et enfin les propriétés de transport électronique les plus remarquables.

Ainsi l'oxyde complexe CZP45 a subi un test dans les conditions les plus proches de celles d'un échappement Diesel réel. Le support a été exposé à un mélange gazeux contenant 150 ppm de NO, 150 ppm de C_3H_8 , 500 ppm de CO, 13 % d' O_2 , 10 % d' H_2O , le tout dans l'hélium pour un débit total de 10 L/h ($\text{VVH} = 76300 \text{ h}^{-1}$). Ce mélange permet donc de simuler un échappement diesel beaucoup plus proche de la réalité que celui utilisé dans la partie précédente. Une étude de la stabilité thermique a également été menée afin de comparer les performances du catalyseur avant et après un plateau à 800 °C de 35 heures sous mélange réactionnel.

200 mg de catalyseur sont utilisés. Le traitement thermique est le suivant : une rampe de température de 2 °C/min de 100 °C sous He, température à partir de laquelle le mélange réactionnel est introduit (afin d'éviter la condensation de l'eau dans le réacteur) jusqu'à 800 °C, suivi par un palier de 35 h à 800 °C et d'une descente (2°C/min) en température. Une comparaison des performances catalytiques (oxydation du propane et du CO et réactivité vis-à-vis des NO_x) avant et après le plateau à 800 °C a pu être effectuée en comparant les conversions entre la montée et la descente de température. La surface spécifique de l'oxyde a été mesurée après cette séquence. En effet, CZP45 n'a été initialement calciné qu'à 700 °C.

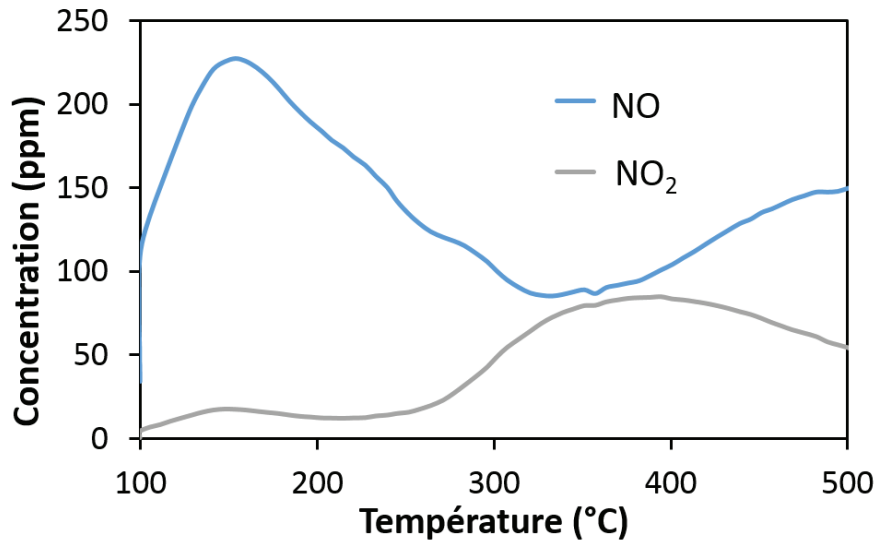


Figure III-24 Evolution du stockage des NO_x en fonction de la température. Mélange réactionnel : 150 ppm NO, 150 ppm C₃H₈, 500 ppm CO, 13 % O₂, 10 % H₂O, débit total = 10 L/h. Rampe de température = 2 °C/min. Oxyde = CZP45.

La figure III-24 présente l'évolution des concentrations en NO et NO₂ en fonction de la température. Le NO peut être stocké sur la cérine sans être oxydé en NO₂ à basse température, dans notre cas dès l'injection des gaz à 100°C. Le NO s'adsorbe à la surface du catalyseur sur les cations Ce⁴⁺ en interaction avec un groupement hydroxyle [22] pour être transformé en nitrite NO₂⁻. Les nitrites étant peu stables, ils sont ensuite déstockés sous forme de NO. Nous observons, en effet un pic d'émission de NO à 150 °C sur la figure III-24 qui doit correspondre à la désorption des nitrites. La deuxième étape se déroule à plus hautes températures, entre 150 °C et 300 °C, gamme dans laquelle le NO est oxydé en NO₂ qui est partiellement stocké sous forme de nitrates NO₃⁻, plus stables que les nitrites. La baisse des émissions de NO₂ au-delà 400 °C est due à l'équilibre thermodynamique.

Les performances du catalyseur vis-à-vis de l'oxydation du CO font état d'un catalyseur très efficace, puisque 50% du CO est oxydé à 125°C à l'état frais (montée en température), et ce sans la présence de métal précieux. La vitesse d'oxydation du propane sur CZP45 vaut respectivement $2,6 \cdot 10^{-10}$ mole/s/m² et $5 \cdot 10^{-9}$ mole/s/m² à 330°C (T10) et 360°C (T50). Lors de l'oxydation du propane seul en régime 'lean-burn' (figure III-19), la vitesse d'oxydation du propane valait respectivement $1,8 \cdot 10^{-9}$ mole/s/m² et $3,8 \cdot 10^{-9}$ mole/s/m² aux mêmes températures. La cinétique d'oxydation du propane est donc ralentie sans doute par la présence de vapeur d'eau. Une légère baisse des performances catalytiques est observée entre la montée et la descente en température (figure III-25) liée au plateau à 800 °C. Mesurée après cette séquence de mesure, la surface spécifique baisse de 38 %, passant de 47 à 29 m²/g, ce qui est

une perte relativement faible, démontrant la bonne résistance thermique du matériau [23] [24]. Cette perte de surface spécifique de 38 % n'implique pas une forte désactivation. Pour la combustion du propane, la différence de T10 et T50 entre la montée et la descente de température est respectivement de 14 et 20°C. Pour l'oxydation du CO, qui a lieu à plus basse température, la désactivation est encore plus faible ($\Delta T_{50} = 6^\circ\text{C}$ et $\Delta T_{30} = 12^\circ\text{C}$, tableau III-11).

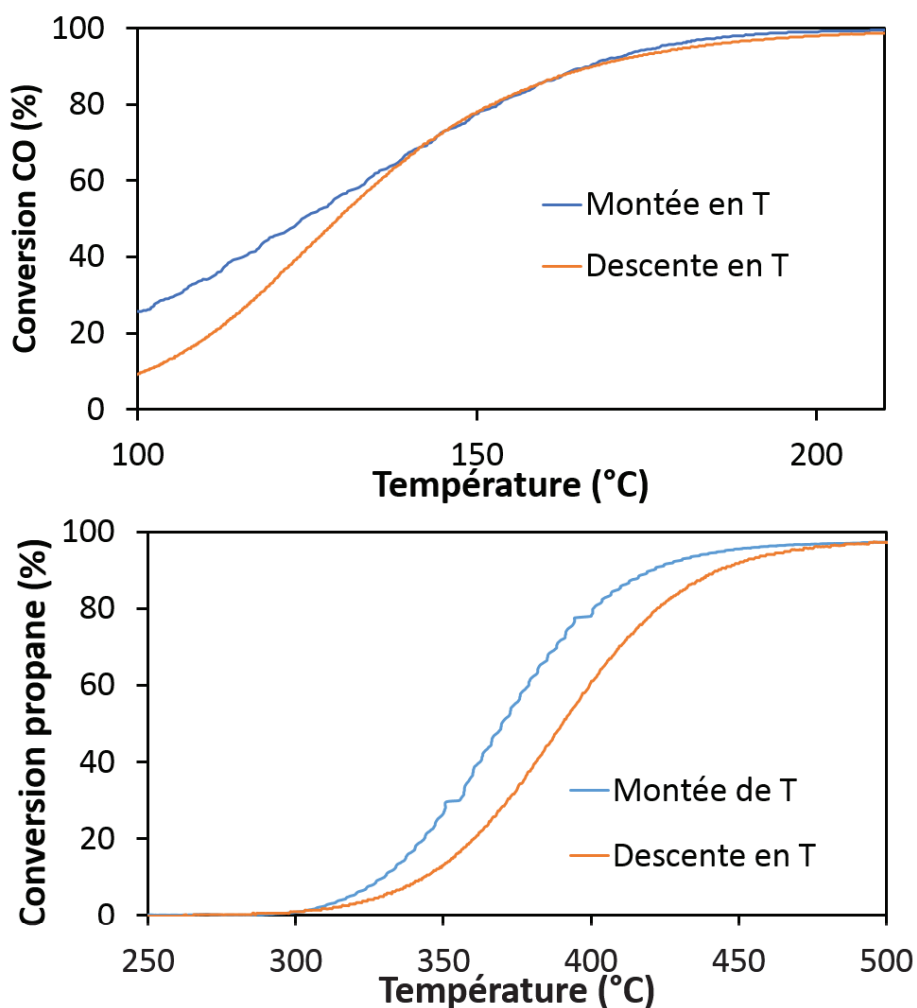


Figure III-25 Conversion du propane et du CO en fonction de la température. Mélange réactionnel : 150 ppm NO, 150 ppm C₃H₈, 500 ppm CO, 13 % O₂, 10 % H₂O, débit total = 10 L/h. Rampe de température = 2 °C/min. Oxyde = CZP45.

Cela prouve une fois de plus que l'oxyde CZP45 présente d'excellentes propriétés catalytiques pour des réactions en catalyse de dépollution automobile et notamment en régime lean-burn.

Tableau III-11 Comparaison de l'activité catalytique et de la surface spécifique de CZP45 avant et après un traitement hydrothermal (35 h à 800 °C, 10 % O₂). Mélange réactionnel : 150 ppm NO, 150 ppm C₃H₈, 500 ppm CO, 13 % O₂, 10 % H₂O, débit total = 10 L/h. Rampe de température = 2 °C/min.

T30 CO increase (°C)	T30 CO decrease (°C)	T10 C ₃ H ₈ increase (°C)	T10 C ₃ H ₈ decrease (°C)	T50 C ₃ H ₈ increase (°C)	T50 C ₃ H ₈ decrease (°C)	SBET fresh (m ² /g)	SBET aged (m ² /g)
106	118	330	344	370	390	47	29

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons sélectionné certains des composés présentés lors du chapitre précédent afin tout d'abord de mieux appréhender leur réductibilité à partir de l'analyse TPR, mais également d'analyser les états de valence des terres rares en surface des oxydes par XPS et enfin d'évaluer la mobilité de l'oxygène. Toutes ces caractéristiques, reliées les unes aux autres, vont nous permettre dans la dernière partie du chapitre de mieux appréhender les propriétés catalytiques de ces oxydes complexes à base de Pr en considérant la réaction d'oxydation du propane dans deux régimes différents.

L'étude XPS a tout d'abord mis en évidence la présence à la fois de Ce⁴⁺ et de Ce³⁺ en surface des oxydes grâce à l'identification des trois et deux doublets respectivement relatifs à Ce⁴⁺ et Ce³⁺. L'évaluation du ratio Ce⁴⁺/Ce³⁺ a montré que pour les oxydes complexes contenant du Pr, 33 % environ de Ce³⁺, sont stabilisés en surface. L'état trivalent du cérium n'ayant pas été détecté par dosage magnétique (chapitre II), on explique sa présence par les conditions d'ultravide mises en œuvre lors de l'analyse XPS. Ce ratio est de l'ordre de 50 % pour le composé CZ, ne contenant pas de Pr. Le praséodyme a lui aussi été identifié en surface grâce notamment à deux doublets caractéristiques du Pr³⁺. Toutefois, une faible quantité de Pr⁴⁺ en surface ne peut être exclue. Cependant, il est conclu que le Pr³⁺ est largement majoritaire en surface dans ces conditions d'analyse.

La réduction en température programmée a permis de compléter les informations obtenues par ATG présentées au chapitre II. Il a été montré une fois de plus que l'insertion de Pr augmente la réductibilité des oxydes à basse température et qu'elle conduit à une réduction de surface à plus basses températures, plus conséquente, et avec en plus des domaines de réduction bien spécifiques et mieux définis que dans le cadre de l'analyse thermogravimétrique, notamment pour l'oxyde CZP45 (Ce_{0,45}Zr_{0,1}Pr_{0,45}O_{2-x}). Alors qu'on devine deux pics de réduction pour le composé CZ (Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂), ils sont clairement identifiables pour les oxydes CZP10

Chapitre III : Corrélation composition chimique /mobilité de l'oxygène et activité catalytique pour l'oxydation du propane

($\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Pr}_{0,1}\text{O}_{2-x}$) et CZP33 ($\text{Ce}_{0,33}\text{Zr}_{0,33}\text{Pr}_{0,33}\text{O}_{2-x}$), dont le premier a été assimilé à la réduction du Pr^{4+} , grâce à l'étude ATG et au dosage magnétique. Pour le composé CZ, le premier pic est donc dû au phénomène de réduction de surface des ions Ce^{4+} . Les composés CZP45 ($\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,1}\text{Pr}_{0,45}\text{O}_{2-x}$) et CZP60 ($\text{Ce}_{0,3}\text{Zr}_{0,1}\text{Pr}_{0,6}\text{O}_{2-x}$) sont clairement les plus réductibles, aussi bien à basse qu'à haute température. Quatre pics de réduction se distinguent et ont été attribués par température croissante à la réduction du Pr^{4+} en surface, puis à des ions Pr^{4+} relatifs à deux environnements différents de l'oxygène labile discutés au chapitre II, et enfin majoritairement aux ions Ce^{4+} du réseau. Les conditions des analyses TPR étant moins réductrices, cela expliquerait que les quantités de terres rares tétravalentes réduites soient moindres qu'en ATG pour tous les oxydes. Enfin pour ces deux derniers oxydes complexes, il est important de souligner l'hypothèse de la stabilisation d'un état de valence mixte pour les deux terres rares en fin de réduction, fruit de l'établissement d'équilibres de transfert de charges, explicités au chapitre II.

Deux techniques d'échange isotopique de l'oxygène 18 ont été mises en œuvre. L'une, dite « statique », a permis de montrer la très faible mobilité de l'oxygène pour le composé CZ ($\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$). Pour les oxydes contenant du praséodyme, la vitesse d'échange de l'oxygène est au minimum 5 fois plus forte, pour le composé CZP10 ($\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Pr}_{0,1}\text{O}_{2-x}$), et 60 fois plus élevée pour l'oxyde CZP45 ($\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,1}\text{Pr}_{0,45}\text{O}_{2-x}$), composé dont la mobilité de l'oxygène est la plus exacerbée. Le matériau CZP30 ($\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,1}\text{Pr}_{0,3}\text{O}_{2-x}$), dont la réductibilité (chapitre II) et la conductivité électronique sont proches de celle du composé CZP45, possède une mobilité de l'oxygène proche de celle de ce dernier. Plus le composé contient de Pr, plus sa mobilité ionique est importante. De plus, cette dernière semble aussi contrôlée par le taux d'ions Pr^{3+} et donc de lacunes d'oxygène stabilisés au sein des composés. L'autre technique d'échange, dite « dynamique », a permis de mesurer, dans des conditions proches de celles des mesures de performances catalytiques, des vitesses d'échange initiales de l'oxygène 40 fois plus importante pour le composé CZP45 ($\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,1}\text{Pr}_{0,45}\text{O}_{2-x}$) par rapport à l'oxyde CZ ($\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$).

Ayant désormais acquis des bases fondamentales sur ces composés, nous nous sommes intéressés à leur comportement en catalyse d'oxydation du propane. Deux régimes s'apparentant à des régimes de motorisation essence (stœchiométrie) et Diesel ('lean-burn') ont été testés. La présence de Pr au sein des oxydes a permis de diminuer la température du début de l'oxydation du propane d'environ 50 °C par rapport au composé CZ ($\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$) à la stœchiométrie. Cependant, hormis l'oxyde CZP45 ($\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,1}\text{Pr}_{0,45}\text{O}_{2-x}$) qui s'avère être le plus

efficace, les autres matériaux contenant du Pr possèdent la même activité catalytique. En régime 'lean-burn' (excès d'oxygène), l'oxydation du propane se produit à plus basse température et les différences d'activité catalytique sont plus marquées, même si les oxydes CZP10 ($\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Pr}_{0,1}\text{O}_{2-x}$), CZP30 ($\text{Ce}_{0,60}\text{Zr}_{0,1}\text{Pr}_{0,30}\text{O}_{2-x}$), et CZP33 ($\text{Ce}_{0,33}\text{Zr}_{0,33}\text{Pr}_{0,33}\text{O}_{2-x}$) présentent des propriétés catalytiques très proches. L'activité catalytique serait dès lors gouvernée par le taux de Pr^{4+} et de Ce^{4+} et leur association avec les lacunes d'oxygène dues à la présence de Pr^{3+} , intrinsèques à la composition de l'oxyde. En effet, de ce taux découle les autres caractéristiques de ces oxydes, liées aux performances catalytiques pour cette réaction, telles que la réductibilité ou la mobilité de l'oxygène. Outre la rupture de la liaison C-H, les étapes importantes de l'oxydation du propane étant principalement gouvernées par la disponibilité et la mobilité de l'oxygène, il est nécessaire de disposer d'environnements de l'oxygène suffisamment labile associant les deux terres rares et un atome de Zr. Voilà pourquoi le composé CZP45, dont les propriétés surpassent celles des autres oxydes, dispose de la meilleure activité catalytique. Même si les composés CZP10, CZP30 et CZP33 possèdent des mobilités ioniques différentes, leur activité catalytique est la même. En effet, ils possèdent cependant des teneurs en Ce^{4+} et Pr^{4+} (sites acides où se déroule l'activation du propane) elles aussi différentes. Les effets dus aux cations 4+ de surface et aux lacunes d'oxygène (mobilité oxygène) s'équilibrent donc pour ces trois composés. Finalement, une quantité importante de sites $\text{Ce}^{4+}/\text{Pr}^{4+}$, où a lieu l'étape limitante d'activation du propane, réductibles à basse température afin d'avoir une forte concentration de lacunes d'oxygène (et donc une bonne mobilité de l'oxygène), serait donc nécessaire pour obtenir un catalyseur efficace.

Le composé CZP45 s'étant démarqué des autres oxydes lors des études présentées aux chapitres II et III, nous testerons dans le dernier chapitre de ces travaux de thèse, des oxydes supportés par du palladium afin de conclure sur l'intérêt des matériaux à base de praséodyme pour des applications en dépollution automobile. Le composé CZP45 imprégné de Pd sera donc confronté à des catalyseurs référence dans le domaine de la catalyse trois voies et de la catalyse d'oxydation Diesel. Pour cela, des analyses de réductibilité par TPR, de l'interaction Pd/support par MET environnemental et enfin des mesures de l'activité catalytique pour l'oxydation du CO et du propane à la stœchiométrie et en régime riche en oxygène ('lean-burn') seront effectuées.

Références :

- [1] M. Romeo, K. Bak, J. El Fallah, F. Le Normand, and L. Hilaire, "XPS study of the reduction of cerium dioxide," *Surface and Interface Analysis*, vol. 20, no. 6, pp. 508–512, 1993.
- [2] E. Bêche, P. Charvin, D. Perarnau, S. Abanades, and G. Flamant, "Ce 3d XPS investigation of cerium oxides and mixed cerium oxide (CexTiyOz)," *Surface and Interface Analysis*, vol. 40, no. 3–4, pp. 264–267, Mar. 2008.
- [3] H. Ogasawara, A. Kotani, R. Potze, G. A. Sawatzky, and B. T. Thole, "Praseodymium 3d-and 4d-core photoemission spectra of Pr₂O₃," *Physical Review B*, vol. 44, no. 11, p. 5465, 1991.
- [4] K. B. Sravan Kumar and P. A. Deshpande, "On Identification of Labile Oxygen in Ceria-Based Solid Solutions: Which Oxygen Leaves the Lattice?," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 16, pp. 8692–8702, Apr. 2015.
- [5] P. Boryło *et al.*, "Structure and properties of Al₂O₃ thin films deposited by ALD process," *Vacuum*, vol. 131, pp. 319–326, Sep. 2016.
- [6] J. Marrero-Jerez, S. Larrondo, E. Rodríguez-Castellón, and P. Núñez, "TPR, XRD and XPS characterisation of ceria-based materials synthesized by freeze-drying precursor method," *Ceramics International*, vol. 40, no. 5, pp. 6807–6814, Jun. 2014.
- [7] A. Trovarelli, "Nanophase fluorite-structured CeO₂-ZrO₂ catalysts prepared by high-energy mechanical milling," *Journal of Catalysis*, vol. 169, pp. 490-502, 1997.
- [8] D. R. Sellick *et al.*, "Influence of the preparation method on the activity of ceria zirconia mixed oxides for naphthalene total oxidation," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 132–133, pp. 98–106, Mar. 2013.
- [9] B. de Rivas, R. López-Fonseca, C. Sampedro, and J. I. Gutiérrez-Ortiz, "Catalytic behaviour of thermally aged Ce/Zr mixed oxides for the purification of chlorinated VOC-containing gas streams," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 90, no. 3–4, pp. 545–555, Aug. 2009.
- [10] M. Piumetti, T. Andana, S. Bensaid, D. Fino, N. Russo, and R. Pirone, "Ceria-based nanomaterials as catalysts for CO oxidation and soot combustion: Effect of Zr-Pr doping and structural properties on the catalytic activity," *AIChE Journal*, vol. 63, no. 1, pp. 216–225, Jan. 2017.
- [11] J. Abel, "Corrélations compositions chimiques-structures d'oxydes mixtes (Ce/Zr) à base de Pr⁴⁺/Pr³⁺ et propriétés de réductibilité", sous la direction d'A. Demourgues, Bordeaux 1, 2011.
- [12] S. Ojala, N. Bion, S. Rijo Gomes, R. L. Keiski, and D. Duprez, "Isotopic Oxygen Exchange over Pd/Al₂O₃ Catalyst: Study on C¹⁸O₂ and ¹⁸O₂ Exchange," *ChemCatChem*, vol. 2, no. 5, pp. 527–533, May 2010.
- [13] D. Duprez, "Oxygen and Hydrogen Surface Mobility in Supported Metal Catalysts. Study by ¹⁸O/¹⁶O and ²H/¹H Exchange," *Catalytic science series*, vol. 4, p. 133, 2006.
- [14] T. Andana, M. Piumetti, S. Bensaid, N. Russo, D. Fino, and R. Pirone, "CO and Soot Oxidation over Ce-Zr-Pr Oxide Catalysts," *Nanoscale Research Letters*, vol. 11, no. 1, Dec. 2016.
- [15] V. Balcaen, H. Poelman, D. Poelman, and G. B. Marin, "Kinetic modeling of the total oxidation of propane over Cu- and Ce-based catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 283, no. 1, pp. 75–88, Oct. 2011.
- [16] S. Zhao and R. J. Gorte, "A comparison of ceria and Sm-doped ceria for hydrocarbon oxidation reactions," *Applied Catalysis A: General*, vol. 277, no. 1–2, pp. 129–136, Dec. 2004.
- [17] P. M. Heynderickx, J. W. Thybaut, H. Poelman, D. Poelman, and G. B. Marin, "The total oxidation of propane over supported Cu and Ce oxides: A comparison of single and binary metal oxides," *Journal of Catalysis*, vol. 272, no. 1, pp. 109–120, May 2010.
- [18] M. A. Vannice, *Kinetics of catalytic reactions*. New York, NY: Springer, 2005.

-
- [19] S. Bensaid *et al.*, “Catalytic Oxidation of CO and Soot over Ce-Zr-Pr Mixed Oxides Synthesized in a Multi-Inlet Vortex Reactor: Effect of Structural Defects on the Catalytic Activity,” *Nanoscale Research Letters*, vol. 11, no. 1, Dec. 2016.
- [20] R. Burch, D.J. Crittle, M.J. Hayes, “C-H bond activation in hydrocarbon oxidation on heterogeneous catalysts”, *Catalysis Today*, vol. 47, pp. 229-234, 1999.
- [21] V. R. Choudhary and V. H. Rane, “Acidity/basicity of rare-earth oxides and their catalytic activity in oxidative coupling of methane to C2-hydrocarbons,” *Journal of Catalysis*, vol. 130, no. 2, pp. 411–422, 1991.
- [22] I. Atribak, B. Azambre, A. Bueno López, and A. García-García, “Effect of NOx adsorption/desorption over ceria-zirconia catalysts on the catalytic combustion of model soot,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 92, no. 1–2, pp. 126–137, Oct. 2009.
- [23] I. Heo, M. H. Wiebenga, J. R. Gaudet, I.-S. Nam, W. Li, and C. H. Kim, “Ultra low temperature CO and HC oxidation over Cu-based mixed oxides for future automotive applications,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 160–161, pp. 365–373, Nov. 2014.
- [24] H. Li *et al.*, “Soot combustion over $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ and CeO_2/Fe_2O_3 catalysts: Roles of solid solution and interfacial interactions in the mixed oxides,” *Applied Surface Science*, vol. 390, pp. 513–525, Dec. 2016.

**Chapitre IV- Activité catalytique des
cérines partiellement substituées et
imprégnées par du Pd**

Introduction

Comme nous venons de le voir au cours des deux chapitres précédents, le composé CZP45 s'est à chaque reprise démarqué des autres supports en manifestant des propriétés de réduction, de conductivité et de catalyse exacerbées par rapport aux autres oxydes complexes CZP testés. Nous nous proposons donc dans ce chapitre d'étudier les performances catalytiques de cet oxyde imprégné par du Pd et de les confronter à celles des catalyseurs de référence pour la catalyse d'oxydation Diesel d'une part et la catalyse trois voies d'autre part. Les catalyseurs de référence choisis sont Pd/La- γ -Al₂O₃ pour la catalyse de dépollution Diesel (DOC) et Pd/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_{2-x} pour la catalyse de dépollution des échappements des moteurs à essence. Cette composition Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_{2-x} possède la meilleure OSC (cf. chapitre I) [1]. Tous les catalyseurs ont été imprégnés 1,2% m. de Pd. Les réactions que nous avons choisies d'étudier sont l'oxydation du propane en condition de catalyse Diesel ainsi que l'oxydation combinée du CO et du propane dans un régime stœchiométrique (essence).

Après une comparaison des caractéristiques structurales, la réductibilité des catalyseurs à température ambiante et jusqu'à 300°C ainsi que la dispersion du Pd (chimisorption du CO) sur les différents supports ont été étudiées. La microscopie électronique en transmission environnementale a été mise en œuvre pour tenter de caractériser la taille et la morphologie des nanoparticules de Pd après différents traitements redox. Les différences de réductibilité, ainsi que la dispersion du Pd sur chaque support, seront des points clés pour expliquer les activités catalytiques pour l'oxydation du CO et du propane en régime stœchiométrique.

L'oxydation du propane en milieu oxydant a été réalisée sur Pd/CZP45 et sur un catalyseur de référence Pd-La/ γ -Al₂O₃. Une étude cinétique a permis de discuter des mécanismes réactionnels en lien avec la littérature.

L'oxydation simultanée de CO et propane à la stœchiométrie viendra clore ce chapitre. Nous concluons également quant à l'apport que pourrait amener le support CZP45 pour la catalyse d'oxydation.

I. Préparation des catalyseurs

La synthèse des catalyseurs se fait à partir de 5 g d'oxyde sous forme de poudre et de nitrates de Pd (Sigma-Aldrich, pureté = 99,999%). Les supports imprégnés sont donc :

- Le composé CZP45 tel qu'il a été synthétisé dans le chapitre I (calcination à 700 °C).
- Une alumine γ dopée par du lanthane (4% at.), fournie par Solvay (MI-386) et dont la surface spécifique est de 176 m²/g après une calcination à 500 °C. Elle sera notée « Al » par la suite.
- Un oxyde $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_{2-x}$ également fourni par Solvay et dont la surface spécifique est de 102 m²/g. Nous noterons par la suite cet oxyde « CZ50 ».

Ainsi, 5 g de chacun des oxydes sont pesés et versés dans un ballon monocol de 500 mL. 250 mL d'eau distillée sont ensuite ajoutés, ainsi que la quantité de nitrate de Pd nécessaire à l'imprégnation pour obtenir 1,2% en masse de Pd sur le support (figure IV-1). La solution obtenue est vigoureusement mélangée via un rotavapeur, puis chauffée à 90 °C afin d'évaporer l'eau. La poudre obtenue est ensuite séchée pendant une nuit dans une étuve chauffée à 100 °C avant de subir une calcination finale à 700°C pendant 12 h sous air.

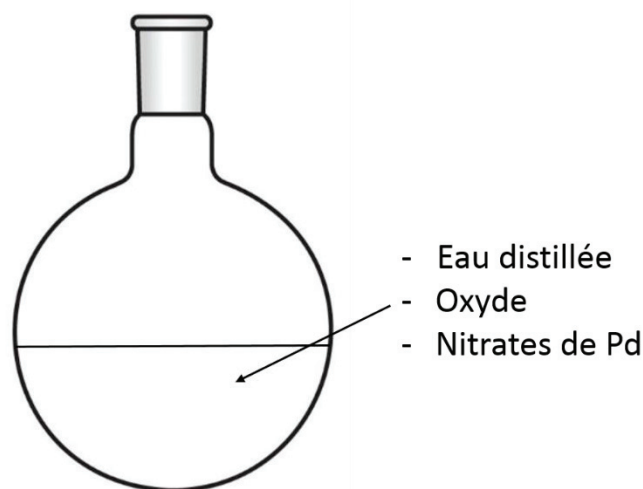


Figure IV-1 Ballon monocol contenant les produits nécessaires à l'imprégnation de Pd sur chacun des différents oxydes.

Des analyses chimiques par ICP ont été effectuées sur les trois catalyseurs synthétisés et sont présentées dans le tableau IV-1.

Tableau IV-1 Concentration massique du Pd mesurée par ICP sur les supports industriels (*) et sur le composé CZP45.

Catalyseur	% Pd par ICP
Pd-Al*	1,16
Pd-CZ50*	1,25
Pd-CZP45	1,29

Les pourcentages massiques de Pd sont très proches de la concentration visée (1,2 %). Pour Pd-CZ50 et Pd-CZP45, le taux de Pd imprégné est légèrement plus important.

II. Caractérisations structurales, texturales, propriétés de réductibilité et dispersion du palladium

II.1. Caractérisations structurales et texturales des catalyseurs

Les diffractogrammes des rayons X des matériaux calcinés sous air à 700 °C sont présentés sur la figure IV-2.

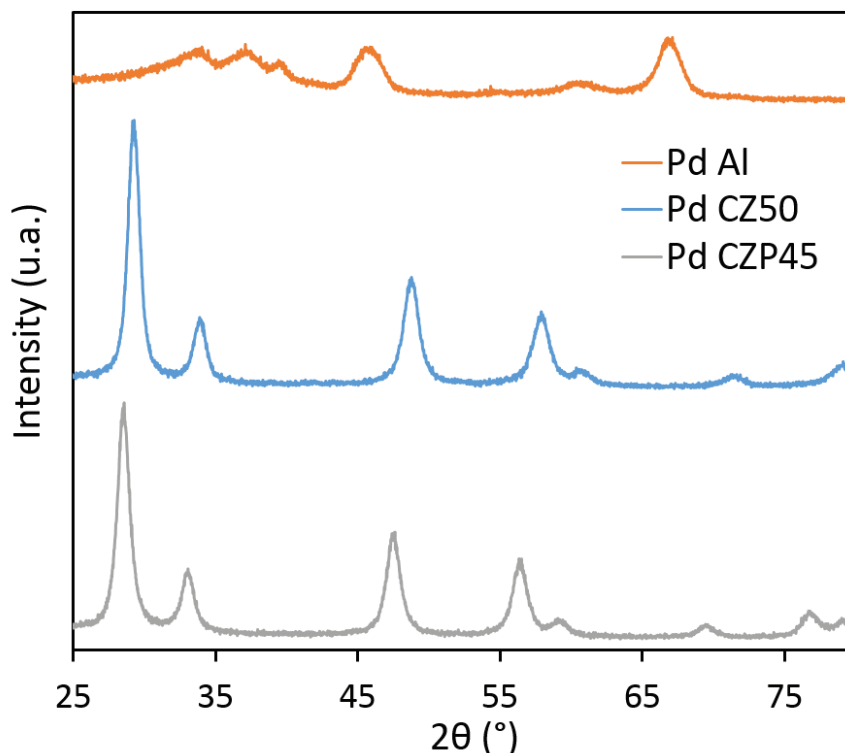


Figure IV-2 Diffractogrammes des RXs pour les catalyseurs après une calcination de 12 h sous air à 700 °C.

Il faut tout d'abord remarquer que le Pd n'est pas visible sur les diffractogrammes. Par conséquent, malgré une calcination de 12 h à 700 °C, les domaines de cohérences des

nanoparticules de Pd sont suffisamment faibles pour ne pas être détectées en DRX. Les structures mises en évidence sont donc celles des supports oxydes. Le catalyseur Pd-Al cristallise dans une structure cubique de type spinelle (groupe d'espace : Fd-3m), alors que les deux autres matériaux adoptent une structure elle aussi cubique mais de type fluorine Fm-3m.

Dans le cas du catalyseur Pd-CZP45, les diffractogrammes RX du support seul et du matériau imprégné sont parfaitement superposables, ce qui indique que l'imprégnation n'a pas modifié la structure du support et notamment le paramètre de maille. L'imprégnation n'a donc certainement pas modifié non plus le taux de Pr^{4+} dans l'oxyde.

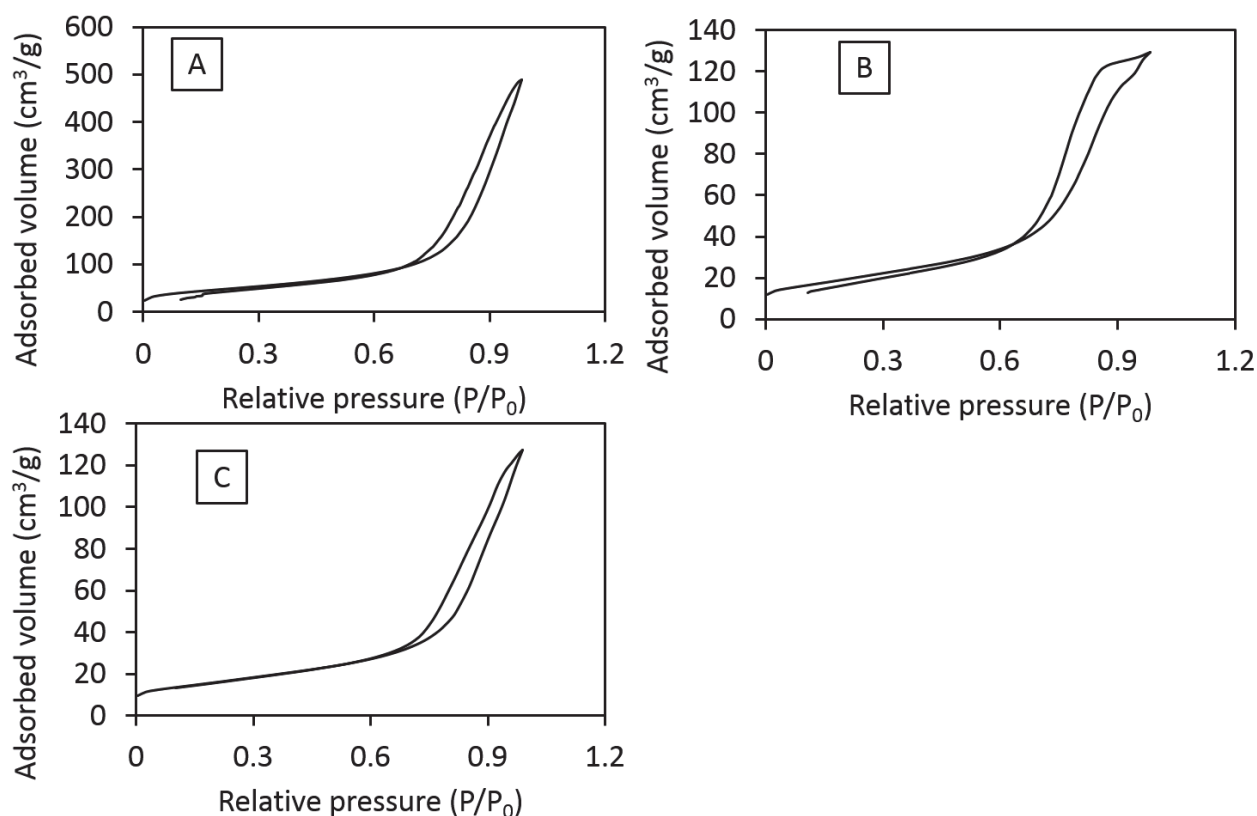


Figure IV-3 Isothermes d'adsorption/désorption d'azote sur Pd-Al = A, Pd-CZ50 = B, Pd-CZP45 = C, catalyseurs calcinés à 700 °C sous air.

La figure IV-3 représente les isothermes d'adsorption/désorption des catalyseurs qui sont caractéristiques de matériaux mésoporeux, comme l'étaient ceux des oxydes étudiés lors du chapitre II. On remarque toujours la présence d'une hystérésis, signe d'une condensation capillaire non réversible et dont le parallélisme des branches fait état d'une distribution étroite des mésopores pour le catalyseur Pd-Al. Pour les catalyseurs Pd-CZ50 et Pd-CZP45, une double distribution des pores est à noter, dont l'une est composée de pores très étroits (de 2-3 nm de diamètre), et la seconde de pores plus larges (6-20 nm de diamètre). Dans le cas de CZP45,

l'imprégnation n'a pas changé la distribution en taille des pores du support (voir tableau II-2). La quantité de diazote adsorbée sur le composé Pd-Al est largement supérieure à celle adsorbée par les autres catalyseurs. Cela prouve ainsi que sa porosité est nettement supérieure aux autres. Le tableau IV-2 confirme bien la porosité très importante de Pd-Al, ce matériau possédant la plus forte surface spécifique. Cette dernière est légèrement inférieure à celle mesurée après une calcination à 500°C (176 m²/g), démontrant la stabilité thermique de cette alumine à 700 °C sous air. La surface spécifique de Pd-CZ50 est 40% supérieure à celle de Pd-CZP45. Néanmoins, la calcination à 700 °C a engendré un frittage important du support CZ50 puisque sa surface spécifique est passée de 102 à 69 m²/g.

Tableau IV-2 Caractéristiques texturales des oxydes imprégnés de Pd et calcinés à 700 °C sous air.

	Pd-Al	Pd-CZ50	Pd-CZP45
S _{BET} (m ² /g)	168	69	42
Taille des pores (nm)	6-20	2-3 ; 6-20	2-3 ; 10-20
Volume poreux (cm ³ /g)	0,75	0,21	0,19

II.2. Détermination de la dispersion du palladium

Afin de déterminer le taux de Pd accessible et donc réellement susceptible d'être actif pour la catalyse d'oxydation, nous avons réalisé des expériences de chimisorption du CO. L'appareil utilisé est un Micromeritics 3 FLEX. La dispersion du Pd est estimée en adsorbant du CO à la surface du catalyseur. Le catalyseur est tout d'abord réduit sous H₂ pendant une heure à 300 °C. Puis, toujours à 300 °C, une désorption sous vide a lieu pendant 3 h afin de nettoyer la surface du catalyseur de toutes les molécules d'eau ou carbonates qui pourraient être adsorbées sur le catalyseur et fausser la mesure de chimisorption. Enfin, l'adsorption du CO s'opère à 35°C pour le catalyseur Pd-Al et à -78 °C sur les deux catalyseurs à base de cérium. Cette température très basse est choisie pour éviter la réduction des oxydes à base de cérium, zirconium et praséodyme par le CO. Deux isothermes de physisorption successifs sont réalisées en augmentant progressivement la pression partielle de CO jusqu'à 40 000 Pa. Au cours de la première isotherme, la quantité de CO adsorbée correspond à la quantité de CO chimisorbée fortement liée (liaison chimique avec Pd⁰) ainsi qu'à la teneur en CO physisorbée, faiblement liée (ces courbes sont numérotées avec un « 1 » à côté du nom du catalyseur sur la figure IV-4). Suite à

cette première isotherme, l'échantillon est dégazé sous vide à la même température, ce qui a pour effet de désorber le CO physisorbé. Lors de la seconde isotherme, nous suivons seulement la quantité de CO physisorbée sur le catalyseur (ces courbes sont numérotées avec un « 2 » à côté du nom du catalyseur sur la figure IV-4). Par conséquent, la quantité de CO chimisorbée est obtenue par différence des deux isothermes. Les résultats de la chimisorption de CO sont présentés dans le tableau IV-3 et la figure IV-4. Sur cette figure, les deux isothermes du catalyseur Pd-Al sont parfaitement parallèles et la quantité de CO adsorbée n'augmente que très peu en augmentant la pression de CO. La différence entre les deux isothermes (quantité de CO chimisorbée) est donc constante en fonction de la pression de CO. Au contraire, pour les deux catalyseurs à base de cérium, la différence entre les deux isothermes n'est pas constante. Une forte augmentation de la quantité de CO chimisorbée a notamment lieu au début de la première isotherme, sans doute à cause de la carbonatation de surface de ces oxydes à base de terres rares. En outre, la quantité de CO adsorbée croît avec la pression signe d'une pénétration difficile dans les pores, ces deux oxydes possédant une fraction de pores de taille inférieure à 3 nm. Les dispersions pour ces deux catalyseurs ont donc été calculées au moment où la différence entre les deux isothermes devient constante, c'est-à-dire entre 3000 et 40 000 Pa. L'évolution des surfaces spécifiques avant et après catalyse sera discutée ultérieurement lors de l'étude catalytique (Tableau IV-3).

Tableau IV-3 Quantités de CO chimisorbée à 35 °C sur le catalyseur Pd-Al et à -78 °C sur les catalyseurs Pd-CZ50 et Pd-CZP45 et dispersions du CO correspondante.

	Pd-Al	Pd-CZ50	Pd-CZP45
S_{BET} (m ² /g) avant catalyse	168	69	42
S_{BET} (m ² /g) après catalyse	133	69	40
Dispersion (%)	33	53	34
Quantité CO adsorbée (cm ³ /g)	0,8	1,5	1,0

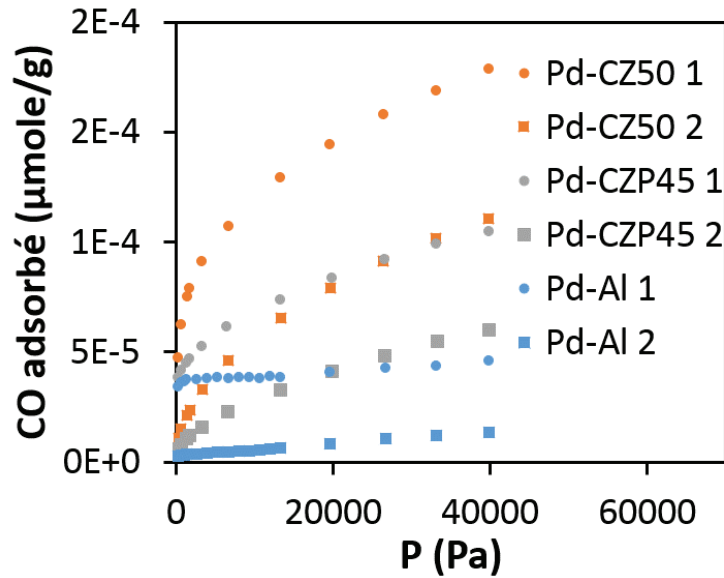


Figure IV-4 Isothermes d'adsorption du CO (notées 1 et 2) à 35 °C sur le catalyseur Pd-Al et à -78 °C sur les catalyseurs Pd-CZ50 et Pd-CZP45.

En considérant une stœchiométrie de 1 ($\text{CO}/\text{Pd}^\circ$), la chimisorption de CO montre que 53% du Pd est accessible sur le catalyseur Pd-CZ50 contre seulement 33% pour le composé Pd-Al ou 34% pour le catalyseur Pd-CZP45. Malgré une surface spécifique beaucoup plus élevée, le catalyseur supporté sur alumine présente une dispersion en Pd similaire à celle de Pd-CZP45 et bien inférieure à celle de Pd-CZ50. La calcination à 700 °C pendant 12 heures a sans doute entraîné un frittage plus important des nanoparticules de Pd sur l'alumine que sur les oxydes à base de cérium, en bon accord avec la littérature [2]. Ces résultats semblent également indiquer qu'après la calcination à 700°C, la dispersion du Pd est plus importante sur CZ50 que sur CZP45. Cette différence peut s'expliquer en partie par la plus grande surface spécifique de CZ50. De plus, nous avons considéré dans nos calculs un ratio $\text{CO}/\text{Pd}^\circ = 1$, c'est-à-dire que nous avons fait l'hypothèse d'une chimisorption linéaire du CO sur Pd° , ce qui semble être le cas pour Pd-CZ50 étant donné la valeur importante de dispersion. Cependant, pour le catalyseur Pd-CZP45 dont le catalyseur contient seulement 10% de Zr, il se peut que le CO s'adsorbe également de manière pontée (ratio $\text{CO}/\text{Pd}^\circ = \frac{1}{2}$ si le CO est entièrement chimisorbé de façon pontée). Ce dernier point entrainerait donc une sous-estimation de la dispersion du Pd sur le support CZP45. En effet, une plus grande quantité de Zr favoriserait une chimisorption linéaire [3].

II.3. Etude de la réductibilité des catalyseurs

Le palladium a une forte répercussion sur la température de réduction des catalyseurs car il permet d'activer l'adsorption de l'hydrogène [4]. Pour étudier la réductibilité des trois catalyseurs, nous avons effectué une réduction programmée en température sous H₂, avec le même appareillage que celui décrit dans le chapitre III. Un protocole similaire a été utilisé, mais avec cette fois-ci un mélange gazeux de 5% H₂ dans l'hélium (figure IV-5). 300 mg de poudre ont été utilisées pour chacun des catalyseurs Pd-CZ50 et Pd-CZP45 et 150 mg pour le catalyseur Pd-Al. Un prétraitement sous oxygène pur à 400°C pendant une heure précède la réduction. Il a pour but de décarbonater la surface des échantillons et d'oxyder le catalyseur, notamment le Pd. La réduction se fait en deux étapes : tout d'abord, la consommation d'H₂ est suivie à température ambiante, puis lors d'une rampe en température de 10°C/min jusqu'à 300 °C.

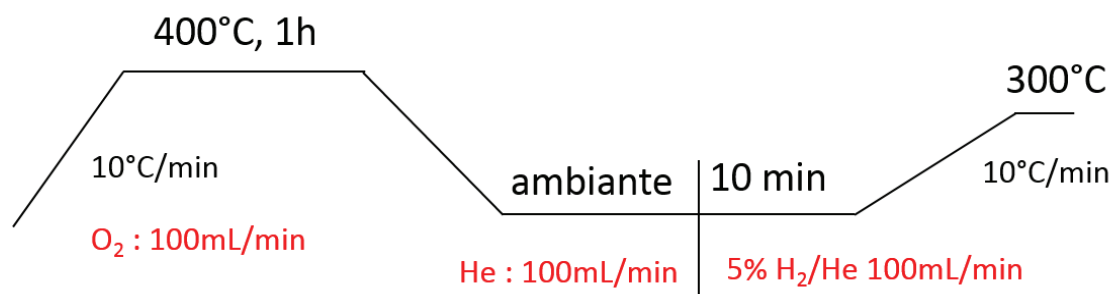


Figure IV- 5 Protocole de réduction programmée en température.

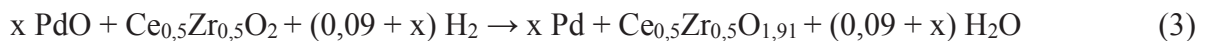
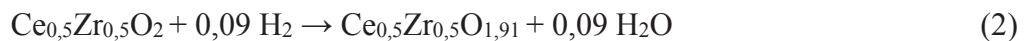
Les profils TPR sont présentés sur la figure IV-6 et sont totalement différents de ceux obtenus sur les oxydes non imprégnés. En effet, ici la consommation d'hydrogène n'est relevée que pour des faibles températures, inférieures à 300 °C [5] [6]. Comme décrit dans le chapitre I, les oxydes de Pd se réduisent à basse température et permettent également de réduire le support environnant les nanoparticules de Pd réduites. Une fois réduit, le Pd métallique adsorbe facilement l'hydrogène qui diffuse en surface du support (spillover d'hydrogène). Dans le cas de ces catalyseurs, deux hypothèses seront faites :

- H1 = tout le Pd se réduit.
- H2 = seulement le Pd accessible au gaz se réduit.

Le spectre TPR du catalyseur Pd-Al montre une consommation d'hydrogène à l'ambiante en bon accord avec la littérature [7] [3] [8]. La quantité d'hydrogène consommée correspond à la réduction de PdO en Pd. La consommation d'hydrogène est légèrement plus élevée que 100% du Pd effectivement présent (tableau IV-4) et donc largement supérieure à la teneur en Pd

accessible. Ceci peut être attribué à la formation d'hydrure de Pd, PdH_x [9]. Nous pouvons donc considérer que 100% du PdO se réduit à température ambiante. Sur les catalyseurs Pd-CZ50 et Pd-CZP45, la consommation d'hydrogène est quatre fois plus importante que sur Pd-Al (tableau IV-4), ce qui démontre que l'oxyde de Pd mais aussi une partie du support sont réduits dès la température ambiante. Il s'agirait de la réduction de PdO sous forme Pd⁰ suivie de celle du support avoisinant les nanoparticules de Pd [4] (comme présenté sur la figure I-25) [3] [10]. Sur Pd/CZ50, seul le cation Ce⁴⁺ est réductible alors que dans Pd/CZP45, les cations Pr⁴⁺ peuvent également se réduire en Pr³⁺. La proportion d'espèces réductibles dans CZP45 est donc presque deux fois plus importante que dans CZ50. Sur ces deux catalyseurs, la majeure partie de la réduction s'opère à température ambiante, en accord avec la littérature [4], comme le montre le tableau IV-4. Connaissant la quantité de Pd réduit (hypothèses H1 et H2) ainsi que la quantité d'hydrogène consommé, nous pouvons ainsi évaluer le pourcentage de terres rares tétravalentes effectivement réduites à température ambiante. D'après le chapitre II, le support CZP45 contient initialement sous air à l'ambiante 81% de Pr⁴⁺. Concernant le catalyseur Pd-CZ50, tous les cations cérium sont au degré d'oxydation +4 au début de la TPR. Nous avons également considéré que les cations Pr⁴⁺ dans Pd-CZP45 se réduisent avant les cations Ce⁴⁺.

La consommation d'hydrogène est reliée à la réduction de PdO et des cations Ce⁴⁺ et Pr⁴⁺ par les réactions suivantes :



$$\text{Où } x = \frac{D_{\text{Pd}} \times \%(\text{Pd}) \times m(\text{support})}{M(\text{Pd})}$$

Avec x le nombre de moles accessibles de Pd dans le catalyseur, D_{Pd} la dispersion du Pd (%), %(Pd) le pourcentage massique de Pd imprégné, m(support) la masse d'échantillon (g), et M(Pd) la masse molaire du Pd (g/mol). La stœchiométrie initiale de CZP45 est due à la présence de 19 % de Pr³⁺ suite à sa calcination à 700°C (voir chapitre II).

Au bout de 10 min sous H₂ à température ambiante (figure IV-6A), 24 % (H1) ou 20% (H2) du Ce⁴⁺ de Pd-CZ50 et 25% (H1) ou 20,5% (H2) des terres rares (donc 31 % Pr⁴⁺ réduit +19 %

Pr^{3+} initial = 50% ou 22 % Pr^{4+} réduit + 19 % Pr^{3+} initial = 41 % de Pr^{4+} au final) de Pd-CZP45 ont été réduits à l'ambiante. En émettant l'hypothèse que les cations Pr^{4+} et Ce^{4+} se réduisent à température ambiante car en contact avec l'hydrogène adsorbé par le Pd, ces résultats indiquent que, en fonction de l'hypothèse de calcul, 24 % (ou 20%) du Ce de CZ50 est en interaction avec le Pd (au voisinage du Pd) pour 31 % (ou 22%) des ions Pr^{4+} de CZP45. En considérant l'hypothèse de calcul H2 et une mole d'oxyde, environ 0,1 mole de cations réductibles (Ce^{4+} ou Pr^{4+}) ont été réduits sur les deux catalyseurs. Ce résultat semble indiquer une réductibilité très similaire à température ambiante des deux catalyseurs à base d'oxyde de terres rares. La cinétique de réduction à température ambiante est comparée sur la figure IV-6A. Durant la première centaine de seconde, Pd/CZP45 se réduit plus sans doute parce que les cations Pr^{4+} sont plus facilement réductibles que les cations Ce^{4+} .

Tableau IV-4 Consommation d' H_2 durant la TPR et quantités correspondantes de Pd et terres rares réduites.

Catalyseur	Consommation H_2 ($\mu\text{mol H}_2/\text{g}$) (ambiante)	Consommation H_2 ($\mu\text{mol H}_2/\text{g}$) (montée en T)	Quantité totale Pd ($\mu\text{mol}/\text{g}$) H1/H2	Consommation totale H_2 ($\mu\text{mol H}_2/\text{g}$)	Taux initial x de lacunes d'oxygène (CZ(P)O_{2-x})	Taux final x de lacunes d'oxygène après TPR (CZ(P)O_{2-x}) H1/H2
Pd-Al	120	-	109 / 36	120	-	-
Pd-CZ50	500	290	117 / 63	790	0	0,1 / 0,09
Pd-CZP45	515	315	121 / 41	831	0,04	0,16 / 0,14
Pd-GDC [3]	-	-	-	227	0,1	0,13 / 0,12
Pd/ CeO_2 -R [4]	-	-	-	438	0	0,08 / 0,07

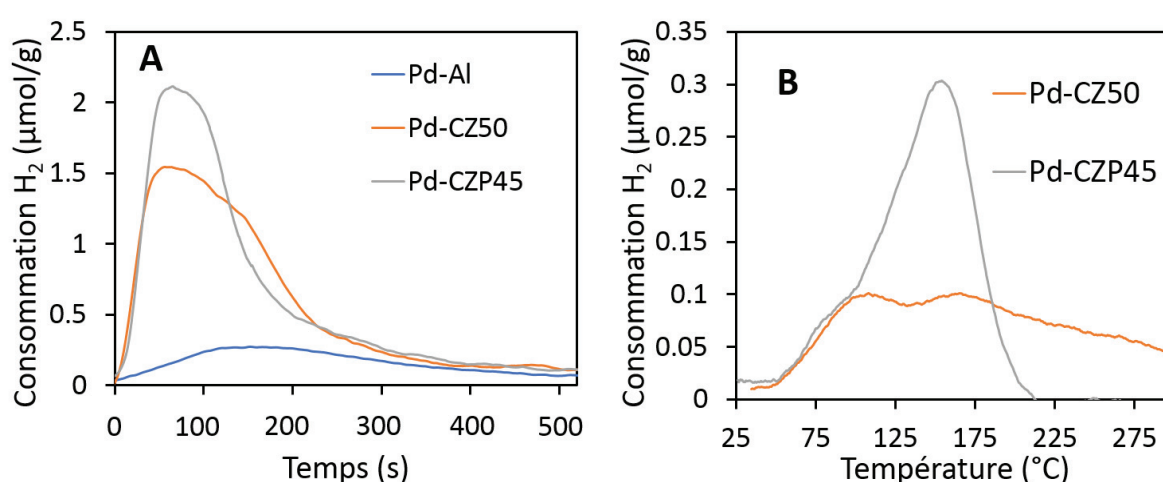


Figure IV-6 Profils des expériences H_2 -TPR sur les catalyseurs imprégnés au Pd à température ambiante (gauche) et évolution en fonction de la température (droite). Conditions expérimentales : 5 % H_2 /He. Rampe de température = 10 °C/min. Débit total = 100 cm^3/min .

Lors de la montée en température (figure IV-6B), 290 μmoles de H_2 sont consommées jusqu'à 300°C par le catalyseur Pd-CZ50 contre 315 μmoles jusqu'à 225°C pour Pd-CZP45 (tableau IV-4). Le Pd ayant été entièrement réduit à l'ambiante, cette consommation d'hydrogène est associée à la réduction de Ce^{4+} et/ou Pr^{4+} . Le pic de consommation d'hydrogène est plus intense et étroit sur Pd-CZP45 confirmant que Pr^{4+} se réduit plus tôt que Ce^{4+} . Le calcul montre que 16% du Ce^{4+} de Pd-CZ50 et 11% des terres rares (donc 22% du Pr^{4+}) de Pd-CZP45 sont réduits durant cette montée en température. Les profils relevés pendant cette montée en température sont en accord avec ceux de la littérature [4] [5] [6].

Finalement, sur l'ensemble de la TPR (10 min sous H_2 à température ambiante et montée en température jusqu'à 300°C), les consommations totales d'hydrogène sont très proches, confirmant une réductibilité similaire entre les catalyseurs Pd-CZ50 et Pd-CZP45. A l'issue de la TPR, la proportion de Ce^{3+} dans CZ50 est estimée à 40 % (H1) ou 36% (H2) alors que celle de Pr^{3+} dans CZP45 atteint 72% (H1) (ou 63% H2) dans CZP45. Les deux hypothèses de calcul aboutissent à des réductibilités similaires. L'hypothèse 2 est la plus probable puisque le spillover d'hydrogène ne peut s'effectuer que sur du Pd présent en surface de l'oxyde.

Ainsi, les réductibilités de Pd-CZ50 et Pd-CZP45 sont très proches, malgré une quantité de cations réductibles environ deux fois plus importante pour Pd-CZP45. Il faut enfin rajouter que les phénomènes de réduction opèrent à plus basse température pour le catalyseur Pd/CZP45 lors de la deuxième partie de la TPR (montée en T), car le Pr est plus réductible que le Ce.

III. Observations par microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) a été utilisée pour observer la morphologie et la taille des nanoparticules de Pd. Le catalyseur Pd-Al a été observé à l'aide d'un microscope JEOL 2010 (filament de LaB6) à partir de catalyseurs sous forme de poudre, broyés dans l'éthanol et déposés sur des grilles de cuivre recouvertes d'un film de carbone. Le catalyseur observé a été préalablement réduit sous hydrogène à 300°C. La figure IV-7 présente ainsi des images MET prises pour le catalyseur Pd-Al. L'alumine γ et le Pd sont facilement discernables, la première sous forme de longs bâtonnets sur lesquels se trouvent des nanoparticules sphériques de Pd, dont le diamètre semble être autour de 7 nm.

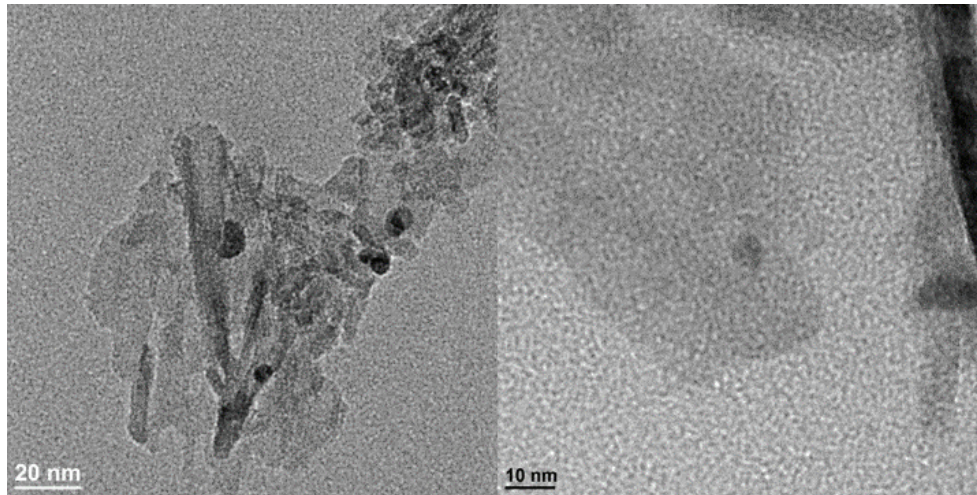


Figure IV-7 Images MET de nanoparticules de Pd supportées sur alumine γ .

Des images MET du catalyseur Pd-CZP45 ont également été prises et sont présentées en figure IV-8. Cependant il n'a pas été possible de distinguer les nanoparticules de Pd supportées sur l'oxyde CZP45. Le contraste de diffraction de cet oxyde complexe rend difficile l'observation du Pd et l'oxyde de Pd [3]. De plus, le Pd peut également migrer dans les premières couches du support pour former une solution solide $\text{Pd}_x(\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,10}\text{Pr}_{0,45})_{1-x}\text{O}_{2-z}$ [4], ce qui rend son observation encore plus délicate.

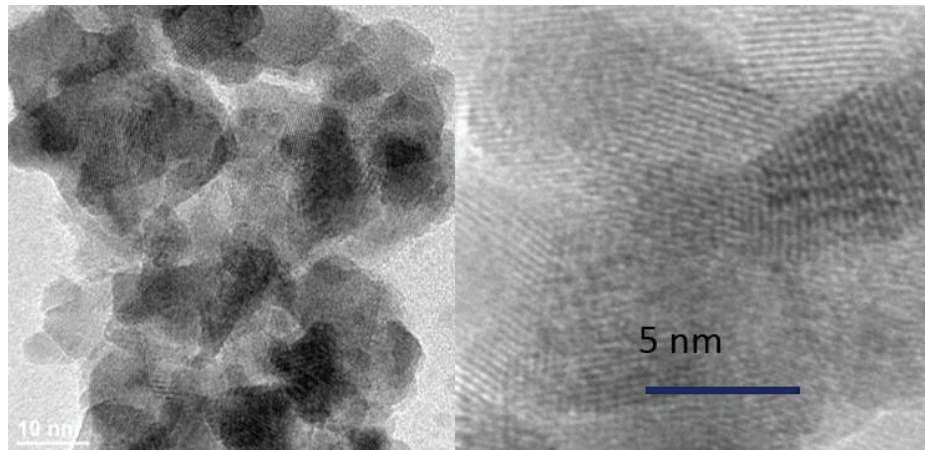


Figure IV-8 Images MET de nanoparticules de Pd supportées sur l'oxyde CZP45.

Afin d'accroître la résolution des observations, le microscope électronique environnemental à transmission (METET) du centre Lyonnais de microscopie (CLYM) a été utilisé. Il s'agit d'un microscope TITAN (80-300 kV) de FEI, équipé d'un correcteur d'aberration d'images et d'un analyseur EDX (energy-dispersive X-Ray analyser). Cet appareil permet de faire des mesures *in-situ* sous atmosphère contrôlée (20 mbar de gaz maximum et une température maximale de 1300 °C). La résolution maximale en mode TEM est de 0,085 nm et de 0,13 nm en mode balayage (STEM = Scanning Transmission Electron Microscopy). Après avoir prétraité les

catalyseurs sous H_2 pendant 1 h à 300 °C, ces derniers sont broyés et dispersés dans l'éthanol avant d'être déposés sur un nano-chip ST de 30 nm d'épaisseur (DENS solutions) équipé d'un film en SiN_x . Ce type de porte-échantillon permet une observation jusqu'à 1300°C et une vitesse de chauffe de 200°C/s. Les échantillons ont tout d'abord été observés sous vide à température ambiante, puis ont fait l'objet d'un cyclage redox (O_2 et H_2) pour étudier l'évolution de la taille et de la morphologie des nanoparticules de Pd. Deux échantillons, à savoir Pd-Al et Pd-CZP45, ont été observés. Les séquences d'observation sont présentées sur la figure IV-9.

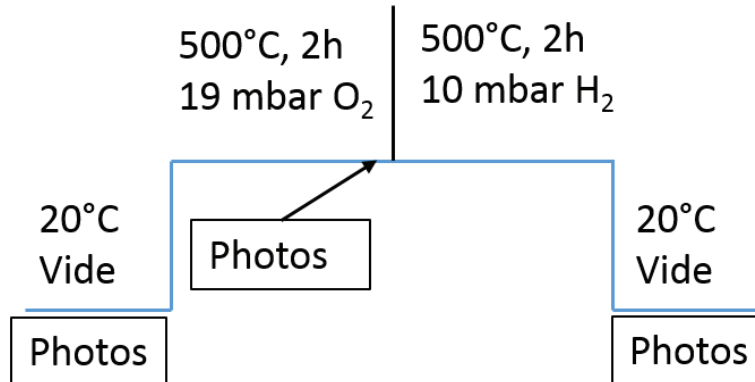


Figure IV-9 Protocole d'observation des catalyseurs en mode TEM.

III.1. Observations au METET du catalyseur Pd-Al

Huit zones de l'échantillon ont été observées au cours d'un cyclage redox en mode STEM (contraste de numéro atomique) pour bénéficier d'un meilleur contraste entre le métal et son support. La distribution en taille des nanoparticules (NPs) de Pd a été réalisée en mesurant la taille de toutes les NPs observées. Cependant, seules les images des zones 1 et 2 (Figure IV-10 et IV-11) sont présentées dans ce manuscrit. Les images des zones 1 et 2 (Figure IV-10A et IV-11A) présentent le catalyseur Pd-Al sous vide à température ambiante après le pré-traitement réducteur (1 h sous H_2 à 300 °C) initial. On distingue aisément les nanoparticules de Pd qui apparaissent plus claires que le support en alumine γ . Leur forme est sphérique pour certaines et plus allongées pour d'autres. Ce dernier cas est typique d'un phénomène de frittage entre plusieurs particules (figure IV-10 A), qui a eu lieu lors de la calcination du catalyseur à 700 °C.

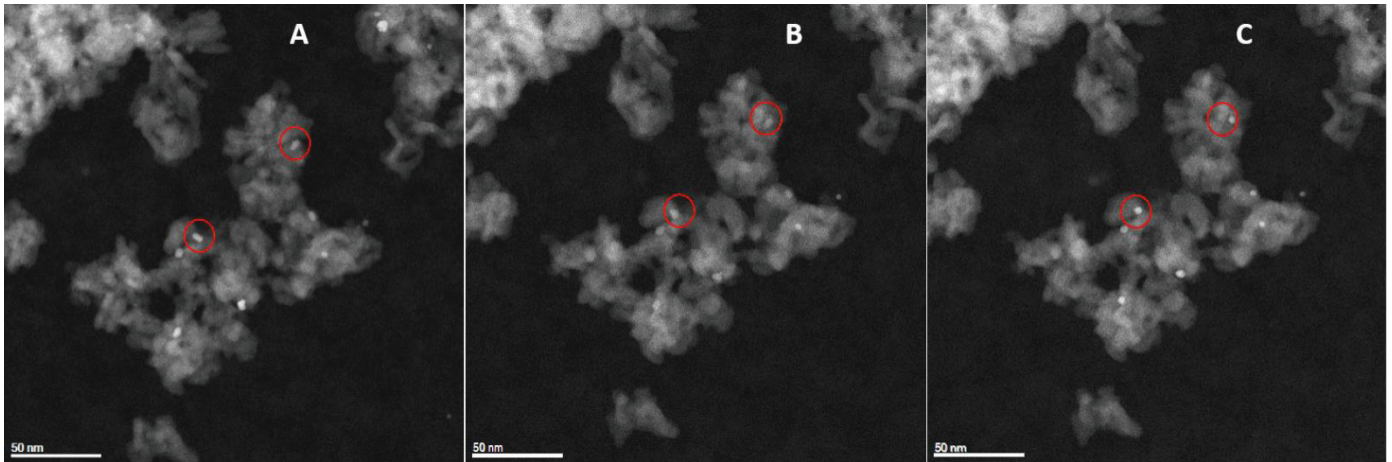


Figure IV-10 Observation de la zone 1 du catalyseur Pd-Al : (A) sous vide à l'ambiante ; (B) sous O₂ 19 mbar d'O₂ à 500 °C après 2 h de plateau ; (C) sous vide à l'ambiante après un passage de 2 h sous 10 mbar d'H₂ à 500 °C et un refroidissement sous vide.

La figure IV-10 présente la zone 1 au cours des cyclages redox effectués à 500 °C (sous O₂ à 500 °C et après le cycle redox à l'ambiante sous vide). Suite au passage sous O₂, il est clair que certaines particules ont soit changé de forme, soit subi une rotation (voir cercles rouges entre figures IV-10A et IV-10B). Certaines particules ont également migré (différence entre figures IV-10B et IV-10C, cercle rouge du haut).

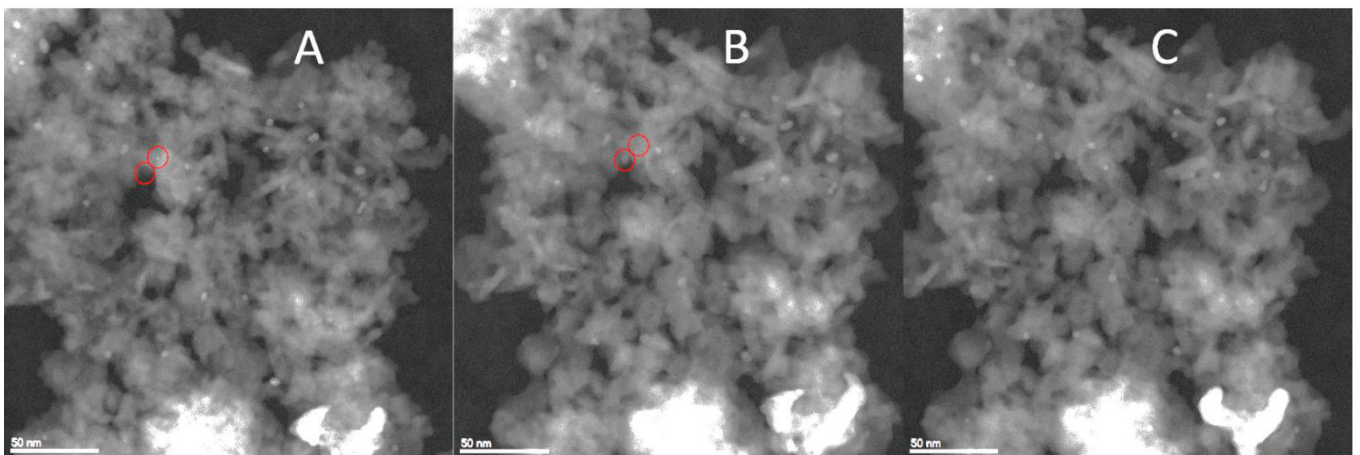


Figure IV-11 Observation de la zone 2 du catalyseur Pd-Al : (A) sous vide à l'ambiante après le pré-traitement réducteur (300 °C pendant 1 h sous H₂) ; (B) sous 19 mbar d'O₂ à 500 °C après 2 h d'exposition ; (C) sous vide à l'ambiante après un passage de 2 h sous 19 mbar d'O₂ et 2 h sous 10 mbar d'H₂ à 500°C.

L'observation de la zone 2 suite au cyclage redox (figure IV-11) amène aux mêmes conclusions que pour la zone 1. Les cercles rouges (figure A et B) montrent notamment une particule présente dans le cercle du haut et aucune dans celui du bas sur la figure A alors que sur la figure B, aucune particule n'est présente dans le cercle du haut et une est observable dans le cercle du bas. Cette particule a donc certainement migré. De plus, sur les deux zones visibles, les

particules de Pd semblent légèrement plus petites après le cyclage redox (comparaison figures IV-10B/IV-11B avec les figures IV-10C/IV-11C).

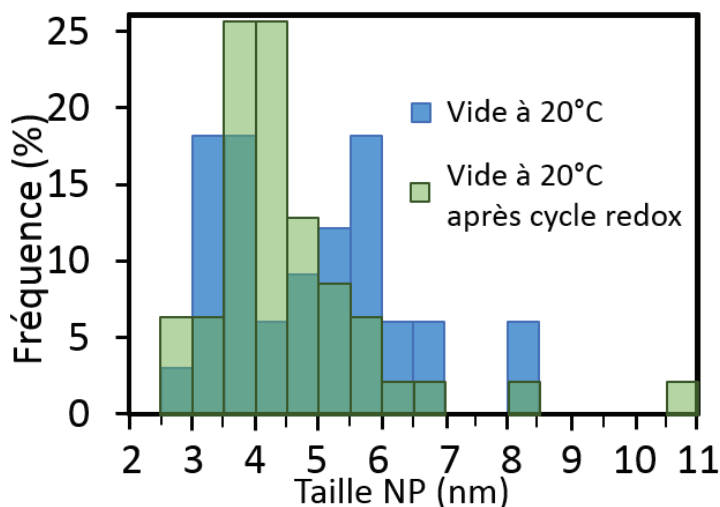


Figure IV- 12 Distribution en tailles de NPs de Pd sous vide après pré-traitement réducteur : taille moyenne = 4,8 nm ; sous vide après 2 h sous H₂ à 500 °C : taille moyenne = 4,5 nm.

L'évolution de la taille moyenne des particules, basée néanmoins sur un nombre limité de nanoparticules (40 NPs), évolue peu (figure IV-12). La distribution en taille des particules de Pd reste centrée autour de 5 nm et 80% des particules possèdent une taille comprise entre 3 et 6 nm. Nous pouvons tout de même constater qu'après le cycle redox, la proportion de petites particules (entre 3,5 et 4,5 nm) augmente, ce qui est cohérent avec une re-dispersion du Pd.

Une étude en mode TEM à haute résolution a également été menée sur ce catalyseur. La figure IV-13 confirme que les nanoparticules de Pd sont métalliques. En effet, l'indexation du diffractogramme (FFT en encart de la figure IV-13) nous a permis d'identifier du Pd métallique : avec les plans (200), dont la distance interréticulaire est d'environ 2,0 Å alors que pour les plans (11-1) ou (1-11) cette valeur est d'environ 2,2 Å. L'indexation des plans a été réalisée selon le fichier JCPDS-03-065-6174. Cette image a été capturée sous vide à température ambiante suite à la préparation de l'échantillon (après une réduction sous H₂ à 300°C pendant 1 h).

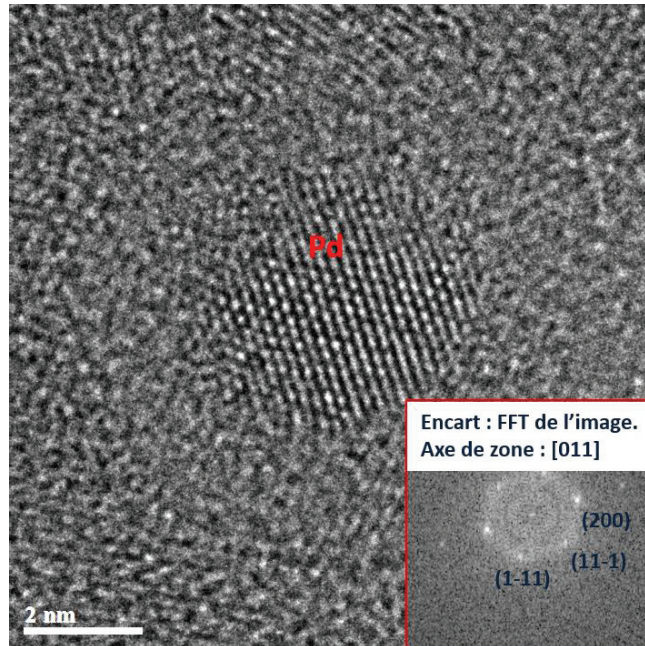


Figure IV-13 Image METE in-situ du catalyseur Pd-Al observé à l'ambiante sous vide.

A partir de la mesure de dispersion par chimisorption de CO nous avons calculé la taille moyenne des particules de Pd (équation 5). Cette formule, valable pour des particules sphériques, aboutit à une taille moyenne de 3,4 nm, légèrement plus faible que celle observée en microscopie. Cette différence s'explique sans doute par la présence de nanoparticules non sphériques issues du frittage.

$$d_{Pd} = \frac{6 \times C_a \times M}{\rho \times N_A \times D_{Pd}} \quad (5)$$

Où :

- d_{Pd} est le diamètre des NPs (m)

- C_a la concentration d'atomes de métal en surface ($1,27 \cdot 10^{19}$ at./m² [11])

- M la masse molaire de Pd (g/mol)

- ρ la masse volumique ($12,02 \cdot 10^6$ g/m³)

- N_A le nombre d'Avogadro (mol⁻¹)

- D_{Pd} la dispersion du Pd (%)

III.2. Observations au METE du catalyseur Pd-CZP45

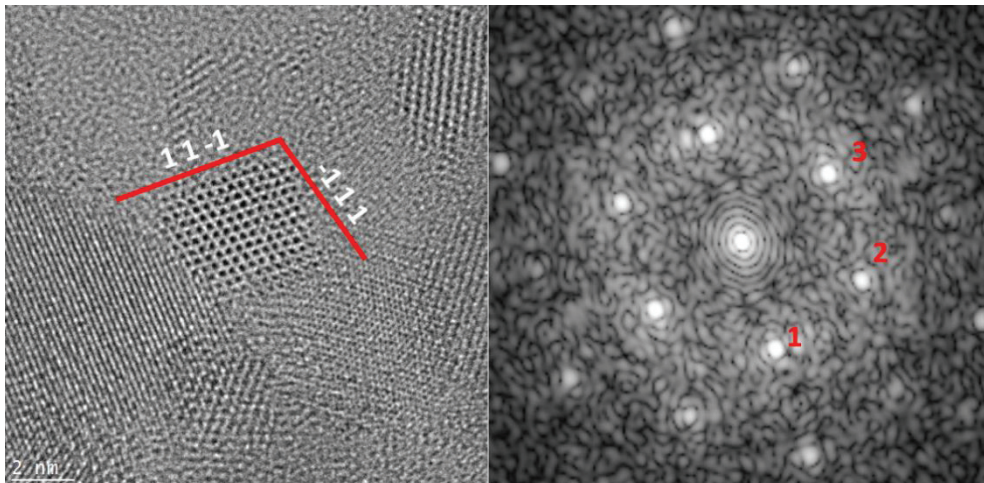


Figure IV-14 Observation d'une cristallite de CZP45 sous vide à température ambiante (gauche) et d'une image de son réseau réciproque (droite).

L'observation au METET en mode STEM du catalyseur Pd-CZP45 n'a pas permis de distinguer des particules de Pd dans les mêmes conditions que dans le paragraphe précédent avec l'alumine γ supportée. La figure IV-14 montre une image TEM d'une cristallite de CZP45 obtenue à température ambiante et sous vide. L'indexation du diffractogramme de la cristallite a permis d'identifier les plans (11-1) (1 sur la figure IV-14 droite), (020) (2 sur la figure IV-14 droite) et (-111) (3 sur la figure IV-14 droite) dont les distances interréticulaires, respectivement de 3,1 Å, 2,7 Å et 3,1 Å sont caractéristiques de l'oxyde CZP45.

Cependant, une analyse élémentaire *in-situ* (EDX) a confirmé la présence du Pd dans le catalyseur. Le métal est probablement très finement dispersé sous forme de clusters ou de rafts (plans d'atomes) ou en solution solide dans les premières couches atomiques de l'oxyde conduisant à la formulation $Ce_{1-x-y-z}Zr_xPr_yPd_zO_{2-d}$ [12]. Sa présence sous forme de PdO est également possible, mais il est difficile de la distinguer [3]. Pour observer le Pd, nous avons dû cette fois-ci nous placer dans des conditions plus extrêmes en température. Une séquence d'observation a été réalisée au cours de laquelle le catalyseur est observé sous 10 mbar d' H_2 depuis l'ambiante jusqu'à 1000°C. Les prochaines figures montrent donc des images du catalyseur Pd-CZP45 capturées à des températures croissantes sous hydrogène, permettant ainsi d'observer l'évolution de la taille des cristallites du support (donc un éventuel frittage) ainsi que celle des NPs de Pd.

A des températures inférieures à 700 °C et sous hydrogène, aucun frittage de CZP45 n'est visible et le Pd n'est pas observable. La figure IV-15 montre le catalyseur observé sous flux

d'hydrogène à 700 °C et 850 °C. Dans ces deux cas, le Pd n'est pas observable et la taille moyenne des cristallites du support CZP45 est de 7 nm. Cette mesure est cohérente avec les tailles de cristallites mesurées par affinement Le Bail des spectres DRX et montre que le frittage du support n'a pas encore lieu à 850 °C sous H₂, démontrant la bonne stabilité thermique de l'oxyde CZP45.

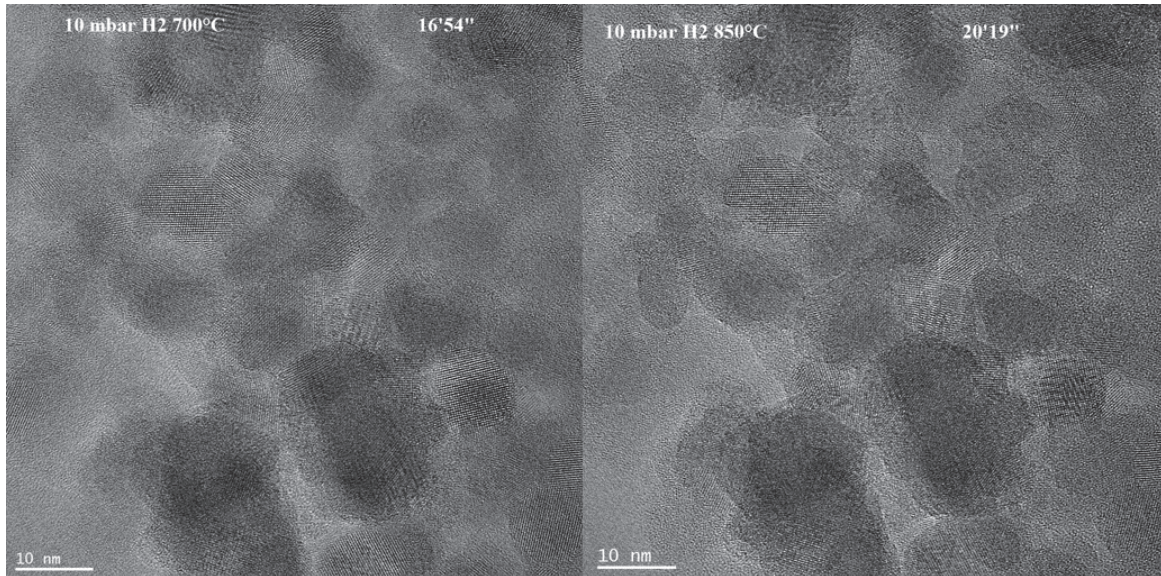


Figure IV-15 Observation en mode TEM du catalyseur Pd-CZP45 sous 10 mbar d'hydrogène à 700 °C (gauche) et 850 °C (droite).

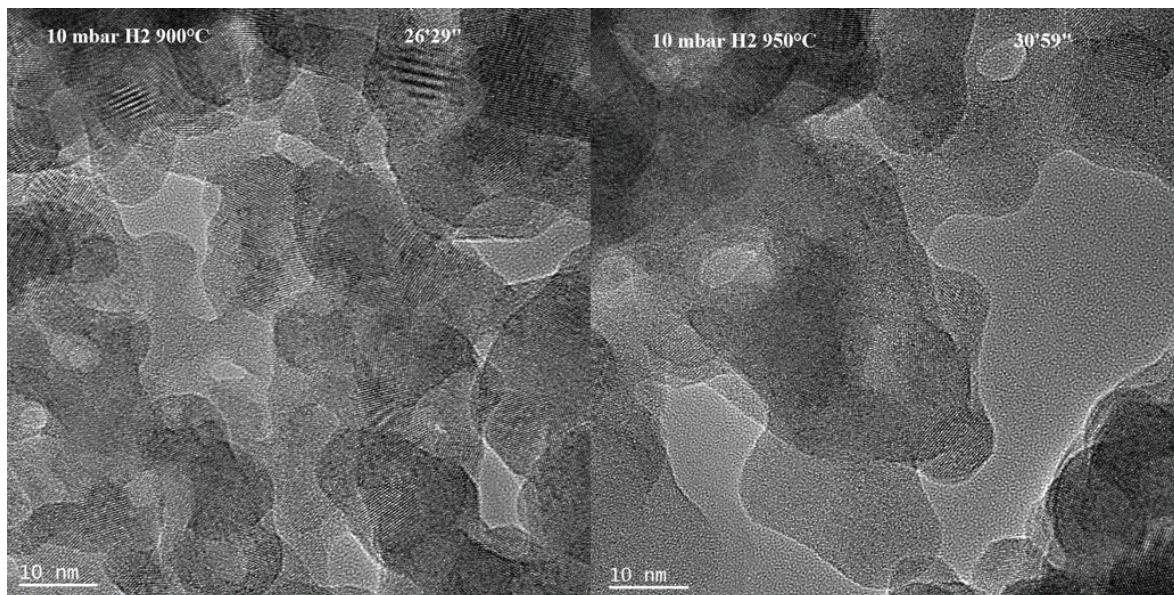


Figure IV-16 Observation en mode TEM du catalyseur Pd-CZP45 sous 10 mbar d'hydrogène à 900 °C (gauche) et 950 °C (droite).

Sur la figure IV-16, il est clair que le frittage du support est initié à partir de 900 °C sous H₂. La taille moyenne des particules du support passe de 7 à 9 nm. Puis à 950 °C sous H₂, le frittage

est encore plus visible. La taille des particules du support est difficile à mesurer, mais leur taille est nettement supérieure à 10 nm. Cependant, il n'est toujours pas possible d'observer le Pd.

A partir de 1000 °C sous H₂, le Pd devient visible sur le support CZP45 (figure IV-17) au bout de quelques minutes d'exposition. La taille des nanoparticules de Pd est en moyenne de 7 nm. La structure métallique du Pd a été vérifiée en utilisant la FFT de l'image encadrée sur la figure IV-18, ce qui a permis d'identifier les plans (111) (1 sur la figure IV-18 droite), (11-1) (2 sur la figure IV-18 droite) et (00-2) (3 sur la figure IV-18 droite) dont les distances interréticulaires, respectivement de 2,2 Å, 2,2 Å et 2 Å sont caractéristiques du Pd métallique (fiche JCPDS 03-065-6174).

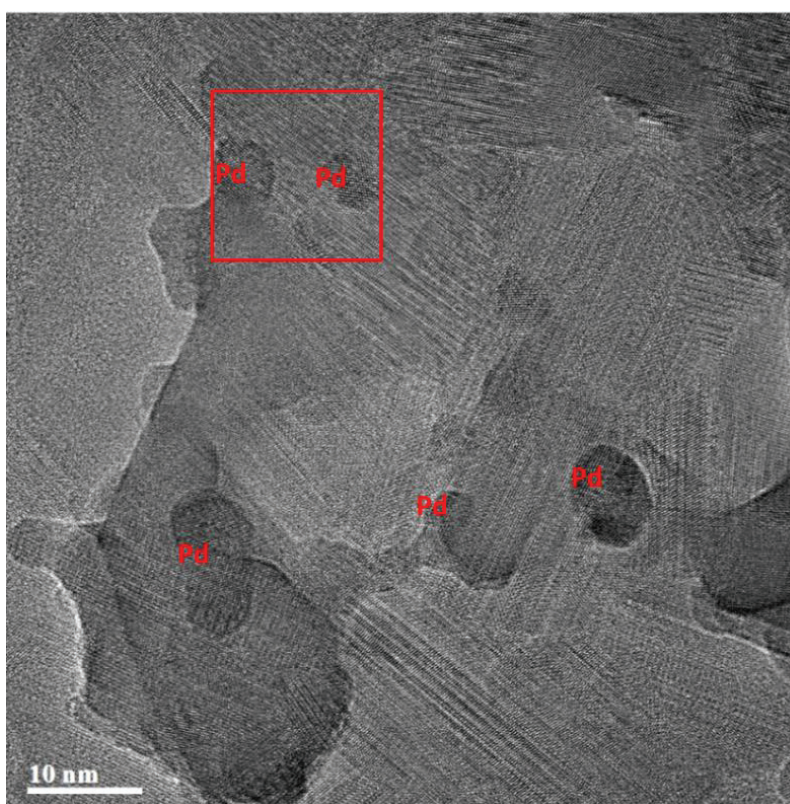


Figure IV-17 Observation du catalyseur Pd-CZP45 à 1000 °C, 10 mbar H₂.

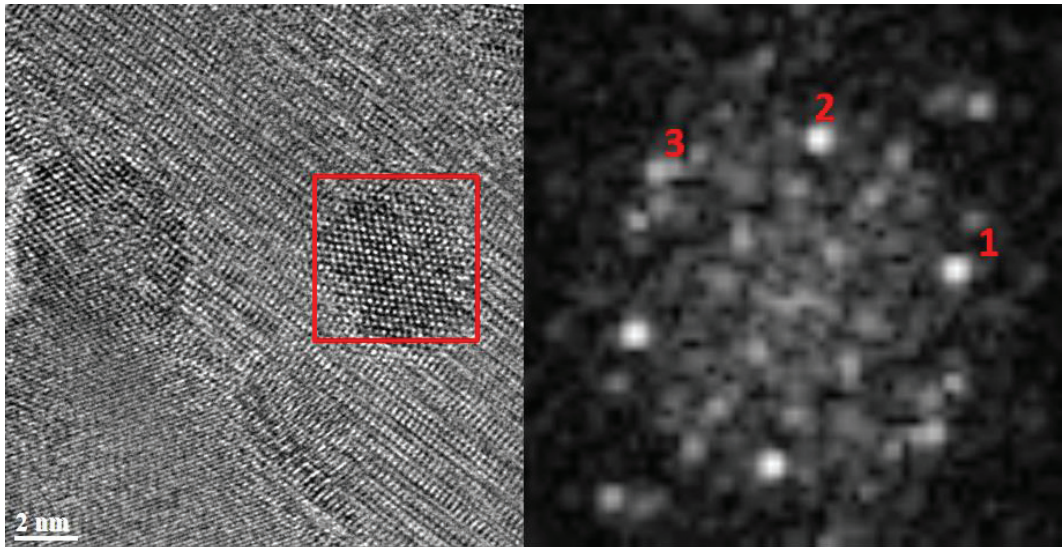


Figure IV-18 Particule de Pd isolée sur le support CZP45 (gauche) et sa transformée de Fourier (droite). A 1000 °C sous 10 mbar de H₂.

A 1000°C, la taille moyenne des NPs de Pd est de 7 nm, ce qui correspond à une dispersion de 16% d'après l'équation (5). Ce résultat démontre la très grande stabilité thermique sous H₂ des NPs de Pd sur le support CZP45. Celle-ci est certainement due à une forte interaction avec ce dernier. Nous pouvons émettre l'hypothèse qu'après la calcination initiale à 700°C, le Pd se trouve soit sous forme d'une solution solide dans les premières couches atomiques de CZP45, soit sous forme de petits amas de Pd et/ou PdO stabilisés en surface. La chimisorption de CO réalisée après réduction du catalyseur donne une valeur relativement faible de la dispersion du Pd (34%). Par conséquent, il est probable qu'une partie du Pd soit sous forme de solution solide dans le support CZP45 même après une réduction à 300°C sous H₂ et donc inaccessible au gaz.

IV. Mesures des activités catalytiques

Suite à cette étude structurale/texturale et à l'investigation des propriétés de réductibilité, il va être intéressant de comparer l'activité catalytique du catalyseur Pd-CZP45, dont nous avons synthétisé le support oxyde et réalisé l'imprégnation, avec deux supports industriels que nous avons également imprégné et qui sont des composés de référence pour d'une part la catalyse trois-voies (Pd-CZ50) et d'autre part la catalyse d'oxydation Diesel (Pd-Al).

Pour cela, nous avons testé ces catalyseurs pour l'oxydation du propane en régime oxydant c'est-à-dire dans des conditions Diesel, et pour l'oxydation simultanée du CO et du propane à la stœchiométrie, donc dans des conditions essence. Le dispositif décrit lors du chapitre III (figure III-15) a été utilisé, avec toujours 200 mg de catalyseur et un débit gazeux total de 6,6 L/h, régulé à l'aide des débitmètres massiques Brooks. Le mélange gazeux en sortie du réacteur

est analysé par un micro-chromatographe (SRA 3000). Cependant, le protocole de test a été adapté pour la présence de Pd sur les catalyseurs. En effet, une étape de réduction à 300°C sous H₂ pur a été réalisée pendant une heure, suivie de deux cycles d'oxydation successifs notés C1 et C2 sous mélange réactionnel jusqu'à 500 °C avec une rampe de 2°C/min (Figure IV-19). Un premier plateau lié à C1 a lieu pour une durée de 1 h tandis que le second lié à C2 ne dure que 30 min. Puis, pour juger de la réversibilité de l'activité catalytique, une deuxième réduction du catalyseur, identique à la première, a été réalisée. Elle est suivie d'un troisième et dernier cycle d'oxydation C3 jusqu'à 500 °C. Tous ces cycles sont décrits dans la figure IV-19.

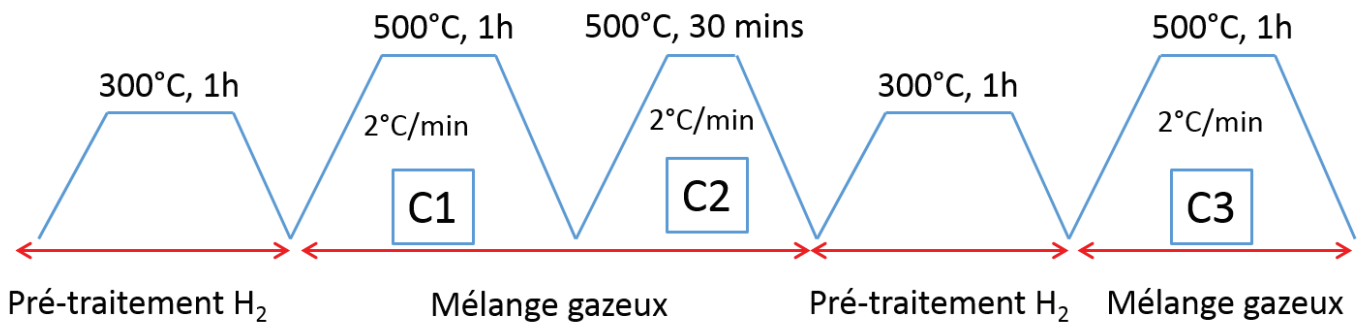


Figure IV-19 Procotole de test des performances catalytiques des catalyseurs à base de Pd. Les performances catalytiques sont déterminées à partir des conversions du propane et du CO, définies comme suit :

$$\text{conversion } C_3H_8(\%) = \frac{(C_3H_8_{in} - C_3H_8_{out})}{C_3H_8_{in}} \times 100 \quad (6)$$

$$\text{conversion } CO(\%) = \frac{(CO_{in} - CO_{out})}{CO_{in}} \times 100 \quad (7)$$

Les sélectivités en CO₂ sont de 100%. Ainsi, la balance carbone est nulle (0%, ± 4%).

La vitesse d'oxydation du propane ainsi que les TOFs, sont calculées ainsi :

$$v_{C_3H_8}(\text{mol. s}^{-1} \cdot \text{g(Pd accessible)}) = \frac{D \times 298 \times X \times conv}{V_m \times 273 \times 10^6 \times 100 \times m \times \%Pd \times d} \quad (8)$$

$$TOF_{C_3H_8} = \frac{v_{C_3H_8}(\text{mol. s}^{-1})}{\text{moles de Pd accessible (mol)}} [s^{-1}] \quad (9)$$

Avec D le débit du mélange gazeux (L/s), X la concentration initiale en propane (ppm), conv la conversion de propane (%), V_m le volume d'une mole de gaz à 273 K et 1 atm en considérant les gaz parfaits (22,4 L/mol), m la masse de catalyseur (g), %Pd le pourcentage massique de Pd imprégné sur le catalyseur et d la dispersion du Pd (%).

Le TOF ('Turn-over Frequency') permet, dans des conditions données, de quantifier l'activité catalytique pour un site actif par unité de temps (nombre de moles de C₃H₈ oxydées par atome de Pd accessible par seconde).

IV.1. Etude cinétique de l'oxydation du propane

Une étude cinétique préliminaire de l'oxydation du propane a été menée afin d'étudier le mécanisme d'oxydation du propane sur un support imprégné de Pd. Les catalyseurs Pd-CZP45 ainsi que Pd-CZ (Pd-Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_{2-x}), dont nous avons décrit les supports au chapitre II et III, ont été utilisés. L'énergie d'activation de l'oxydation du propane en condition pauvre (13% O₂ / 2000 ppm C₃H₈) a dans un premier temps été évaluée, à partir des courbes des vitesses catalytiques en fonction de la température en dessous de 10% de conversion (T = [180-245°C]), gamme au sein de laquelle la réaction est supposée être en régime chimique. Puis, nous avons déterminé les ordres de réaction des réactifs (O₂ et propane) en faisant varier la pression d'un réactif en gardant l'autre constante à température constante (T < T₁₀, 230 °C), c'est-à-dire exactement de la même manière que lors de l'étude cinétique sur supports seuls (chapitre III). Les résultats sont reportés dans le tableau IV-5. Les gammes de pressions d'O₂ et C₃H₈ utilisées sont : P_{O₂} = [2,7 ; 13 %] pour P_{C₃H₈} = 2000 ppm et P_{C₃H₈} = [2000 ; 6600 ppm] pour P_{O₂} = 13%.

Tableau IV-5 Energies d'activation et ordres de réaction des catalyseurs Pd-CZ et Pd-CZP45 pour la combustion du propane [4].

Oxyde	Ea (kJ/mol)	Ordre réaction en O ₂	Ordre réaction en propane	Ref
Pd-CZP45	59	0,35	0,48	Thèse
Pd-CZ	49	0,19	0,79	Thèse
1% Pd / CeO ₂ -R	58	-	-	[4]
1% Pd / CeO ₂ -C	54	-	-	[4]
1% Pd / CeO ₂ -O	49	-	-	[4]

Les énergies d'activation sont comprises entre 50 et 60 kJ/mol, alors qu'elles étaient de l'ordre de 90-100 kJ/mol sur les supports seuls. Ceci montre donc que le Pd promeut considérablement la réaction en abaissant de manière significative l'énergie d'activation. Comme nous le verrons par la suite, les températures d'amorçage (T₁₀) sont en effet abaissées d'environ 90 °C. Ces énergies d'activation sont du même ordre de grandeur que celles décrites dans la littérature par Hu et al. [4] (tableau IV-5, conditions : 0,2% C₃H₈ + 2% O₂/Ar, T = [289 ; 320°C]) pour les catalyseurs notés 1%Pd/CeO₂-R, 1%Pd/CeO₂-C et 1%Pd/CeO₂-O. Il s'agit de catalyseurs dont

les supports cérine possèdent des morphologies différentes : nano-bâtonnets (R = 'rod'), nanocubes (C) et octaèdres (O). Ils ont été obtenus par des traitements hydrothermaux différents.

Les ordres de réaction en oxygène et en propane sont positifs, comme dans le cas des supports seuls. Il n'y a donc pas de compétition d'adsorption entre les deux réactifs, ce qui laisse supposer qu'il y a un site d'adsorption pour chaque réactif. Le chapitre 3 reporte la même étude cinétique sur CZ et CZP45 sans Pd.

D'après la littérature, le propane s'adsorbe sur le Pd qui permet la rupture de la première liaison C-H. La forme PdO serait la plus active pour réaliser cette étape cinétiquement déterminante [4] [13]. La microscopie ne nous a pas permis d'affirmer la présence de PdO sur CZP45, néanmoins nous suspectons l'existence d'un mélange Pd⁰/PdO [3] [14] même après réduction sous hydrogène. La présence de ce mélange, alors que le catalyseur a subi une réduction, pourrait être due au fait de la grande mobilité de l'oxygène/réductibilité du support CZP45, qui stabiliserait une partie du Pd sous forme oxyde. Les fragments (CH₂ et CH₃) du propane migrent ensuite vers l'interface Pd/CZP45 où ils sont oxydés par des oxygènes provenant du support en carboxylates, eux-mêmes finalement oxydés en CO₂. Dans le cas de notre matériau, dont la mobilité de l'oxygène est forte et qui présenterait un mélange Pd⁰/PdO après réduction [3], on peut supposer que le mécanisme est de type Mars-Van Krevelen. L'oxygène du support viendrait à l'interface Pd/CZP45 et serait responsable de l'oxydation. L'oxygène de la phase gaz ré-oxyderait donc en continu le support. Les données cinétiques obtenues sont donc en accord avec ce mécanisme d'oxydation du propane.

Les ordres de réaction en propane sont plus élevés que ceux en oxygène, ce qui confirme que l'étape limitante est bien liée à l'activation du propane. L'ordre de réaction relatif au propane est plus grand sur Pd-CZ que sur Pd-CZP45 ce qui pourrait signifier qu'il y a plus de sites d'adsorption pour le propane sur ce dernier catalyseur. Par ailleurs nous avons montré au chapitre III que l'ordre de réaction relatif au propane pour l'oxyde seul CZP45 (0,66) demeurerait légèrement plus faible que celui obtenu pour l'oxyde CZ (0,75) qui présente une surface spécifique plus élevée que l'oxyde CZP45. Nous avons attribué l'augmentation de cet ordre de réaction au taux d'ions tétravalents présents dans l'oxyde et donc à la diminution du taux de lacunes d'oxygène au sein du réseau de type fluorine. Ainsi, la baisse significative de cet ordre de réaction de 0,66 à 0,48 pour l'oxyde CZP45 supporté pourrait être un argument prouvant l'incorporation d'ions Pd²⁺ dans le réseau de l'oxyde CZP45 de type fluorine, mais principalement en surface et générant ainsi un taux de lacunes d'oxygène conséquent. On peut

aussi considérer qu'une faible quantité de Pd contribue à réduire partiellement les ions Pr^{4+} , générant ainsi une légère augmentation du taux de lacunes d'oxygène au sein du catalyseur.

IV.2. Catalyse d'oxydation du propane en régime oxydant (conditions Diesel)

L'activité catalytique du catalyseur développé dans ce travail de thèse, Pd-CZP45, a été comparée à celle d'un catalyseur de référence DOC à savoir Pd/Al. Le mélange gazeux utilisé pour l'oxydation du propane en régime oxydant est constitué de 2000 ppm de propane et de 13% d'oxygène, dilués dans l'hélium pour un débit total de 6,6 L/h. La quantité de catalyseur utilisée est de 200 mg pour Pd-CZP45 et Pd-Al. La VVH (Vitesse Volumique Horaire) est de 48500 h^{-1} dans le cas du catalyseur Pd-CZP45 et seulement 17300 h^{-1} dans le cas du catalyseur Pd-Al, qui possède une masse volumique apparente plus faible. Nous avons donc ici utilisé des VVH différentes afin de travailler avec la même masse de Pd accessible puisque la dispersion du Pd sur les deux supports est du même ordre de grandeur (tableau IV-4).

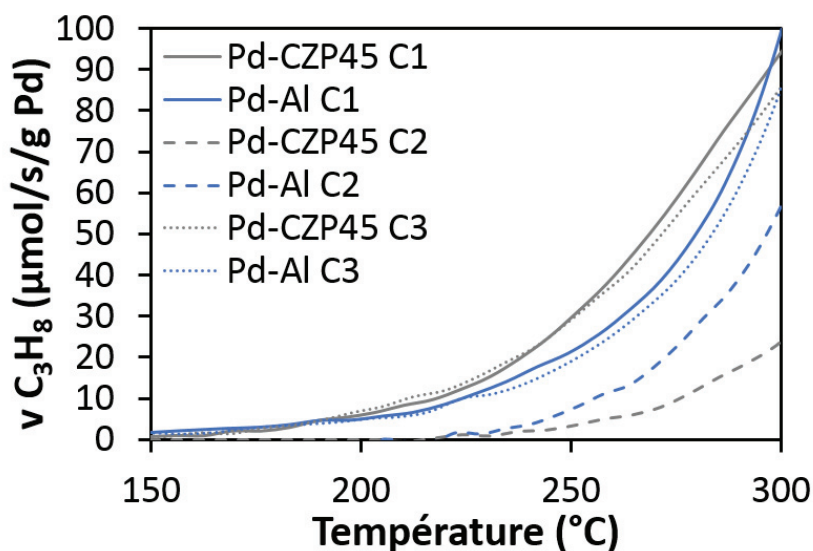


Figure IV-20 Variation de la vitesse de consommation du propane en fonction de la température. Mélange réactionnel en régime 'lean-burn': 2000 ppm propane et 13 % O_2 . Catalyseurs = Pd-CZP45 et Pd-Al. Rampe de température = $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Débit total = 6,6 L/h.

Les résultats de l'oxydation du propane sont présentés en figure IV-20. Les vitesses sont exprimées en μmole de propane oxydé par seconde et par gramme de Pd accessible. De plus, pour une meilleure appréciation des différentes activités catalytiques dans la gamme d'amorçage des réactions, nous avons tracé les vitesses dans une gamme de températures inférieures à $300 \text{ }^\circ\text{C}$, correspondant à 15% de conversion pour le cycle 2 de Pd-CZP45, 20%

pour le cycle 2 de Pd-Al et environ 50% de conversion pour les cycles 1 et 3 des deux catalyseurs.

Lors du premier cycle d'oxydation suivant le pré-traitement réducteur à 300 °C, le catalyseur Pd-CZP45 présente une activité catalytique légèrement supérieure à celle de Pd-Al au-dessus de 200 °C. Les 20% de conversion du propane sont atteints à 259 °C pour le catalyseur Pd-CZP45 au lieu de 279 °C pour le catalyseur de référence. Cependant, au-dessus de 290 °C, l'activité catalytique de Pd-Al devient supérieure à celle de Pd-CZP45. A la fin de la première montée en température, les deux catalyseurs ont été maintenus une heure à 500°C au cours de laquelle la conversion du propane est totale. Lors du deuxième cycle (seconde montée en température), l'activité catalytique des deux catalyseurs est plus faible que lors de la première montée. Une désactivation des deux catalyseurs a donc eu lieu au cours du premier cycle. En comparant les valeurs de T10 (température à 10% de conversion), la désactivation est de 25 °C pour Pd-Al alors qu'elle est beaucoup plus forte, 55 °C pour Pd-CZP45. Le catalyseur de référence devient donc plus efficace que Pd-CZP45. A l'issue de la seconde montée en température, les deux catalyseurs ont été maintenus 30 minutes à 500 °C puis refroidis jusqu'à 300 °C pour être à nouveau réduits pendant une 1 h sous H₂ pur, puis une troisième montée en température est enregistrée. L'activité catalytique des deux catalyseurs lors de ce troisième cycle est très proche de celle du premier cycle. Par conséquent, une étape de réduction permet de restaurer les performances catalytiques. La désactivation observée n'est donc pas liée à un processus de frittage des NPs de Pd mais à un phénomène réversible.

D'après plusieurs études récentes [3], la désactivation de catalyseurs à base de Pd supportés sur une cérine dopée serait liée à la formation d'une solution solide en milieu oxydant ou légèrement oxydant, de type Pd_xCe_{1-x-y-z}Zr_yPr_zO_{2-d} dans notre cas, dans laquelle le Pd n'est pas actif pour la catalyse d'oxydation car n'étant plus accessible au gaz. Une étape de réduction permet de réactiver le catalyseur sans doute en réduisant la solution solide et en générant des particules de Pd⁰/PdO [3] [15] actives pour l'oxydation du propane et notamment pour la rupture de la première liaison C-H (étape limitante de l'oxydation) [4]. Le catalyseur Pd-Al subit quant à lui une plus faible désactivation, car l'alumine n'est pas un support réductible. De ce fait, le Pd⁰ stabilisé sur l'alumine, comme observé au METE, reste actif au cours des 3 cycles. Il subit néanmoins une faible désactivation entre le premier et le second cycle. Cette désactivation n'a pas été observée par D. Lopez-Gonzalez et coll. [3] sur un catalyseur de type Pd/alumine lors de cycles successifs similaires en combustion du propane.

Tableau IV-6 Calcul des TOFs lors du cycle C1 de l'oxydation du propane.

Catalyseur	Mélange gazeux	Température de réaction (°C)	TOF x 10 ³ (s ⁻¹)	Ref.
Pd-Al	2000 ppm C ₃ H ₈ / 13 % O ₂	250 / 300 / 320	2,22 / 11,6 / 19	Thèse
Pd-CZP45	2000 ppm C ₃ H ₈ / 13 % O ₂	250 / 300 / 320	3,31 / 10,1 / 13,0	Thèse
0,5%Pd / (5%La- Al ₂ O ₃)	2000 ppm C ₃ H ₈ / 1,5 % O ₂	320	24	[13]
5%Pd / Al ₂ O ₃	2500 ppm C ₃ H ₈ / 3% O ₂	300	17	[16]

Nous avons également calculé les valeurs des TOF à 250 300 et 320 °C. Elles sont relevées dans le tableau IV-6, uniquement pour le cycle d'oxydation C1, car pour C2, la dispersion du Pd change (au moins pour Pd-CZP45) et n'est pas connue.

Les résultats de ce tableau nous permettent de confirmer la meilleure activité catalytique du catalyseur Pd-CZP45 sur le catalyseur Pd-Al, pour des faibles températures (< 300 °C). La meilleure performance du catalyseur Pd-CZP45 lors du cycle C1 pourrait s'expliquer par la présence de clusters de Pd⁰/PdO [3] finement dispersés alors que le catalyseur Pd-Al contient essentiellement des NPs de Pd⁰ de 5 nm de diamètre. A partir de 300°C, les catalyseurs supportés sur alumine sont plus actifs que Pd-CZP45 comme le confirment des études de la littérature [13] [16]. Les valeurs des TOF mesurés à 320 °C sont très similaires à celui de notre catalyseur Pd-Al.

Finalement, le catalyseur Pd-CZP45 s'est avéré être légèrement plus efficace que le catalyseur référence à basse température en conditions Diesel, prouvant ainsi la pertinence du choix du support CZP45 synthétisé par nos soins. Cependant, cet apport semble assez faible pour justifier un remplacement au sein des dispositifs actuels de dépollution Diesel, un tel support étant beaucoup plus onéreux que l'alumine. De plus, Pd/CZP45 présente une désactivation importante en milieu oxydant qui pourrait être liée à la formation d'une solution solide entre le Pd et le support. Cette dernière a néanmoins l'avantage d'augmenter la résistance thermique du catalyseur en évitant un frittage excessif du Pd, comme démontré lors des observations au METET.

IV.3. Catalyse d'oxydation du propane et du CO à la stœchiométrie (conditions essence)

Le catalyseur Pd/CZP45 a été ensuite comparé à un catalyseur de référence pour la catalyse trois-voies essence à savoir Pd-CZ50. La comparaison a été effectuée dans un mélange stœchiométrique contenant du propane et du monoxyde de carbone. Le catalyseur supporté sur alumine a été testé dans les mêmes conditions pour avoir une référence sur un support non réductible.

IV.3.1. Performances catalytiques pour l'oxydation du CO et du propane

Le mélange gazeux utilisé pour l'oxydation du propane et du CO à la stœchiométrie se compose de 4990 ppm de CO, 660 ppm de propane et de 5850 ppm d'oxygène, dilués dans l'hélium pour un débit total de 6,6 L/h. La quantité de catalyseur utilisée est de 200 mg pour Pd-CZP45 et 70 mg pour Pd-Al afin que les performances soient comparées à VVH constante valant 48500 h⁻¹. Les densités volumiques apparentes de ces deux catalyseurs sont respectivement de 1,4.10⁶ et 5.10⁵ g/m³, ce qui a été vérifié expérimentalement. Les résultats de l'oxydation du propane et du CO sont présentés sur les figures IV-21 à IV-23. Le protocole de test des performances catalytiques est celui présenté en figure IV-19.

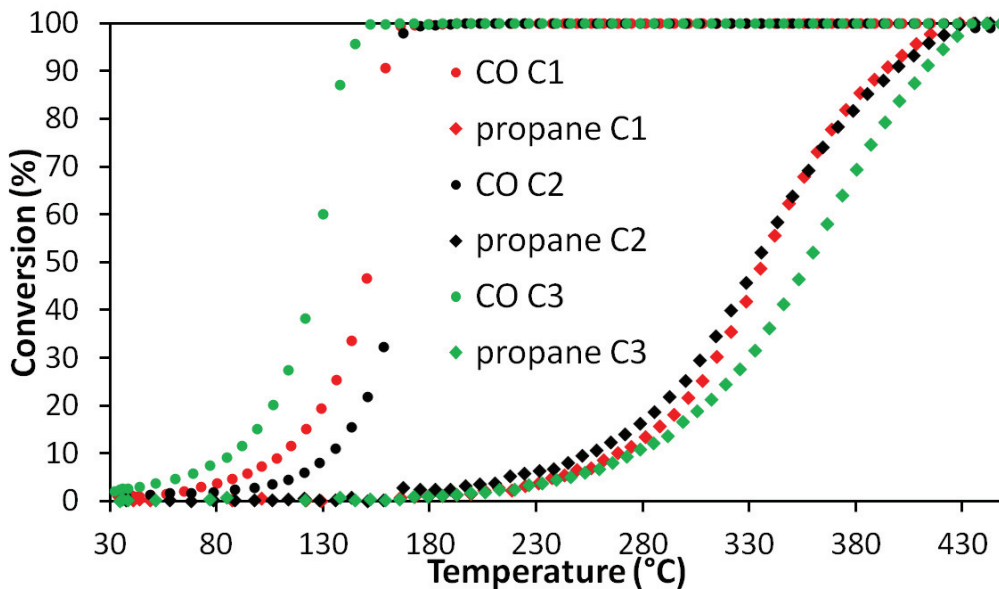


Figure IV-21 Variation de la conversion du propane et du CO en fonction de la température. Mélange réactionnel à la stœchiométrie : 4990 ppm de CO, 660 ppm de propane et de 5850 ppm d'oxygène. Catalyseur = Pd-Al. Rampe de température = 2 °C/min. Débit total = 6,6 L/h. La figure IV-21 expose la conversion du CO (à plus basse température) et du propane du catalyseur Pd-Al lors des trois cycles d'oxydation successifs. Concernant l'oxydation du CO,

une légère désactivation est observée entre le premier et le second cycle. Par contre, une étape de réduction réactive le catalyseur qui montre des performances supérieures au premier cycle (tableau IV-7). Concernant l'activité liée au propane, les performances sont très stables entre le premier et le second cycle mais diminuent après la seconde réduction (cycle C3). La différence entre les valeurs des T20 et T50 (températures à 20 et 50% de conversion) entre les cycles 1 et 3 sont ainsi respectivement de 10 et 29 °C (tableau IV-8). Une dispersion plus faible (donc des plus grosses particules) favorise l'oxydation du propane (stabilisation de PdO) [4]. Il semble donc que la seconde réduction à 300 °C permette de re-disperser le Pd à l'état métallique, promouvant ainsi l'oxydation du CO et inhibant la combustion du propane. Une très légère redispersion du Pd a en effet été décelée à l'aide du METET après un cycle rédox (O₂/H₂) à 500 °C.

Les valeurs des T20 et T50 relatives à la conversion du CO et du propane sont présentées respectivement dans les tableaux IV-7 et IV-8. Les valeurs relatives au catalyseur Pd-Al ne sont pas écrites de la même couleur que celles relatives aux catalyseurs à base de Ce, car des quantités différentes de catalyseurs (donc de Pd) ont été utilisées. Les valeurs de T20 et T50 ne peuvent pas être directement comparées.

Tableau IV-7 Valeurs de T20, T50 et ΔT relatives à l'oxydation du CO lors des trois cycles d'oxydation. Catalyseurs = Pd-Al, Pd-CZ50 et Pd-CZP45.

Catalyseur	T20 C1 (°C)	T50 C1 (°C)	T20 C2 (°C)	T50 C2 (°C)	T20 C3 (°C)	T50 C3 (°C)	ΔT20 (C1-C2) (°C)	ΔT50 (C1-C2) (°C)	ΔT20 (C1-C3) (°C)	ΔT50 (C1-C3) (°C)
Pd-Al	130	150	135	155	106	125	-5	-5	24	25
Pd-CZ50	32	50	95	110	60	75	-63	-60	-28	-25
Pd-CZP45	64	78	98	110	73	88	-34	-32	-9	-10

Tableau IV-8 T20, T50 et ΔT relatifs à l'oxydation du propane lors des trois cycles d'oxydation. Catalyseurs = Pd-Al, Pd-CZ50 et Pd-CZP45.

Catalyseur	T20 C1 (°C)	T50 C1 (°C)	T20 C2 (°C)	T50 C2 (°C)	T20 C3 (°C)	T50 C3 (°C)	ΔT20 (C1-C2) (°C)	ΔT50 (C1-C2) (°C)	ΔT20 (C1-C3) (°C)	ΔT50 (C1-C3) (°C)
Pd-Al	305	331	295	331	315	360	10	0	-10	-29
Pd-CZ50	240	290	238	279	250	282	2	11	-10	8
Pd-CZP45	246	283	246	285	250	284	0	-2	-4	-1

L'évolution de l'activité catalytique pour l'oxydation du CO et du propane sur le catalyseur Pd-CZ50 est représentée sur la figure IV-22.

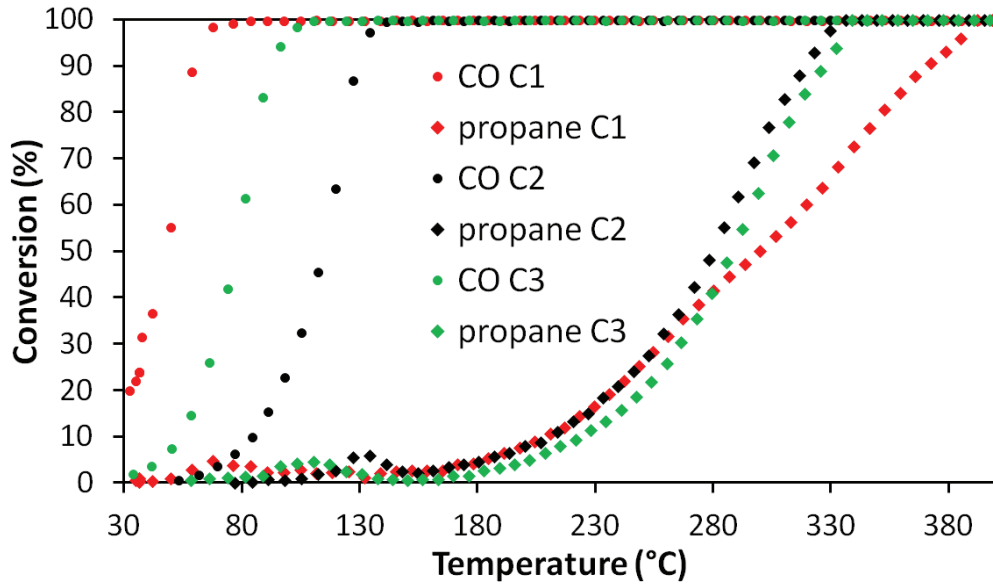


Figure IV-22 Variation de la conversion du propane et du CO en fonction de la température. Mélange réactionnel à la stœchiométrie : 4990 ppm de CO, 660 ppm de propane et de 5850 ppm d'oxygène. Catalyseur = Pd-CZ50. Rampe de température = 2 °C/min. Débit total = 6,6 L/h.

Le deuxième cycle après le pré-traitement réducteur (C2) montre une forte désactivation pour l'oxydation du CO, de 60 °C à 20% de conversion (tableau IV-7). La même désactivation est observée pour T50. Après la deuxième réduction, une réactivation du catalyseur a lieu, mais l'efficacité du cycle C1 n'est pas entièrement restaurée. Ces variations de performances catalytiques sont souvent attribuées à des changements de la structure de l'interface métal/support, tel qu'un changement de taille des particules de Pd [10]. Les expériences de TPR ont bien montré (figure IV-6) que le catalyseur Pd/CZ50 se réduit à basse température. Après un traitement sous H₂ d'une heure à 300 °C, environ 40 % des cations Ce⁴⁺ sont réduits en Ce³⁺ et les nanoparticules de Pd sont finement dispersées à l'état métallique (dispersion égale à 53%). L'oxydation du CO est limitée par l'approvisionnement en oxygène à l'interface Pd/CZ50 [4] et est donc dépendante de la surface d'interaction entre le Pd et l'oxyde ainsi que de la mobilité des oxygènes dans CZ50. La réduction de la cérine-zircone entraîne la formation de lacunes d'oxygènes dans le matériau qui vont permettre d'augmenter à la fois la mobilité des oxygènes et la capacité de l'oxyde à adsorber l'oxygène. Cet état réduit de la cérine-zircone est donc favorable à l'oxydation du CO. Au cours de la première montée en température, une partie des oxygènes de la phase gaz est sans doute utilisée pour ré-oxyder les cations Ce³⁺, diminuant ainsi la concentration en lacunes d'oxygène de CZ50. Cette ré-oxydation du support pourrait expliquer la forte désactivation pour l'oxydation du CO observée entre les deux premiers cycles. Une seconde réduction sous hydrogène permet de régénérer partiellement le catalyseur en

réduisant à nouveau le support. Par contre, il est possible que le plateau à 500 °C sous mélange réactionnel ait entraîné un léger frittage des NPs de Pd bien que la surface spécifique soit inchangée (tableau IV-3).

Concernant l'oxydation du propane, comme pour Pd-Al, les performances catalytiques sont similaires au cours des cycles. Nous pouvons également remarquer une légère conversion du propane à basse température sur une plage étroite, probablement liée à un échauffement local du catalyseur au moment de l'oxydation totale du CO. Une légère baisse de 11 °C de la valeur de T50 a lieu entre C1 et C2 (tableau IV-8). Même si elle est faible, elle va dans le sens d'une augmentation de la taille des NPs de Pd favorable à la combustion du propane. Une désactivation des performances semblent se produire au-delà de 280 °C au cours du premier cycle. Elle pourrait être liée à la ré-oxydation du support qui viendrait consommer de l'oxygène en compétition avec l'oxydation du propane.

Dans l'étude menée à IRCELYON [3] sur Pd/GDC et Pd/CZ, une désactivation de l'activité catalytique pour l'oxydation du propane dans des conditions stœchiométriques a été observée entre les deux premiers cycles, désactivation expliquée par la formation de la phase $Pd_xCe_{1-x}O_2$. Nous avons mis en avant cette même hypothèse pour les conditions oxydantes (figure IV-20). En condition stœchiométrique, nous n'observons pas une telle désactivation. Néanmoins, le mélange réactionnel utilisé pour notre étude est différent de celui de la référence [3] qui ne contenait que du propane. L'ajout de CO en quantité importante (4990 ppm) augmente le caractère réducteur du mélange, ce qui semble empêcher l'oxydation du Pd et son insertion au sein du support, comme cela a été montré par Hu et coll. [4] à l'aide d'une analyse DRIFT.

Enfin, l'activité catalytique pour l'oxydation du CO et du propane sur le catalyseur Pd-CZP45 est présentée sur la figure IV-23. Concernant l'oxydation du CO, nous observons à nouveau une désactivation entre C1 et C2, puis une réactivation partielle pour C3. Ici, la seule différence avec le catalyseur Pd-CZ50 réside dans le fait que la réactivation est plus importante. En effet, comme le montre le tableau IV-7, la valeur de ΔT_{20} relative à l'oxydation du CO est de -34°C entre C1 et C2 alors qu'elle est de -63°C pour le catalyseur Pd-CZ50. De la même manière, les valeurs de ΔT_{20} et ΔT_{50} entre C1 et C3 sont de -10°C contre environ -30°C dans le cas du catalyseur Pd-CZ50.

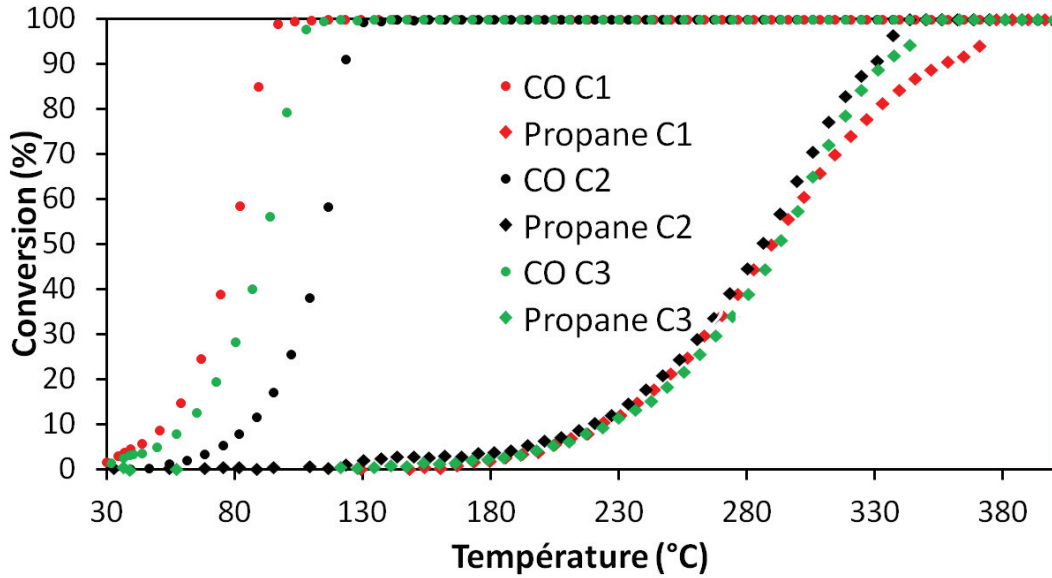


Figure IV-23 Variation de la conversion du propane et du CO en fonction de la température. Mélange réactionnel à la stœchiométrie : 4990 ppm de CO, 660 ppm de propane et de 5850 ppm d'oxygène. Catalyseur = Pd-CZP45. Rampe de température = 2 °C/min. Débit total = 6,6 L/h.

D'après les TPR (figure IV-6), suite à une réduction sous H₂ à l'ambiante et jusqu'à 300 °C, 63% du Pr est à l'état réduit (hypothèse H2) dans l'oxyde CZP45 supporté, augmentant la concentration en lacunes d'oxygène du support et par conséquent sa capacité à adsorber et conduire l'oxygène alors que 36% seulement de cérium (hypothèse H2) se trouve à l'état réduit dans CZ50 supporté. Comme pour Pd-CZ50, la réoxydation partielle du support au cours des cycles thermiques pourrait expliquer la désactivation. Le mélange gazeux étant plutôt réducteur (malgré la présence d'O₂), cette réoxydation n'est que partielle. D'autre part, il a été montré dans le chapitre II que CZP45 contient des cations Pr³⁺ même après une oxydation à 700 °C. Par conséquent, contrairement à CZ50, CZP45 possède toujours des lacunes d'oxygènes après réoxydation et donc une mobilité des oxygènes plus importante. La réversibilité partielle des performances après une seconde réduction pourrait être due à un léger frittage du Pd, qui serait moins important sur Pd-CZP45 que sur Pd-CZ50.

Concernant la combustion du propane, les performances sont stables au cours des 3 cycles. Ce résultat confirme notre hypothèse selon laquelle le frittage des NPs de Pd au cours des cycles thermiques est plus important sur CZ50 que sur CZP45. Il n'y a cette fois-ci pas eu d'échauffement local du catalyseur lorsque les 100% de conversion du CO ont été atteints. La conductibilité thermique de ce catalyseur est sans doute plus élevée que celle de Pd-CZ50.

IV.3.2. Discussion

Afin de comparer les activités catalytiques, nous avons tracé les vitesses d'oxydation du CO et du propane par masse de Pd accessible (étant donné que les masses de catalyseur sont différentes). Seules les données du cycle C1 ont été utilisées, car la dispersion du Pd a sans doute varié au cours de cycles surtout sur Pd-Al et Pd-CZ50. Ces vitesses sont relevées sur la figure IV-24 permettant de dresser le classement des catalyseurs du plus au moins efficace à basse température :

- Pour l'oxydation du CO : Pd-CZ50 > Pd-CZP45 > Pd-Al ($T < 80\text{ °C}$)
- Pour l'oxydation du propane, Pd-CZP45 ~ Pd-Al >~ Pd-CZ50 ($T > 250\text{ °C}$)

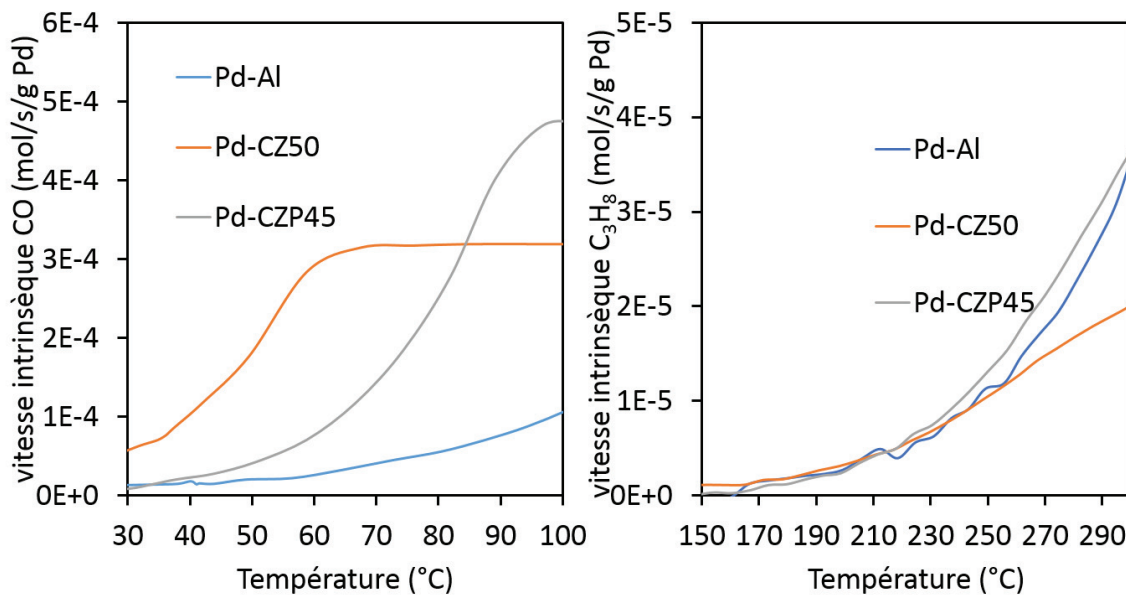


Figure IV-24 Vitesses d'oxydation du CO (gauche) et du propane (droite) par g Pd accessible. Mélange gazeux : 4990 ppm de CO, 660 ppm de propane et 5850 ppm d'oxygène. Rampe : 2°C/min.

Les vitesses d'oxydation et les TOF mesurés à 50°C et 80°C (pour le CO) et 300°C (pour le propane) sont présentés dans le tableau IV-9.

Tableau IV-9 Vitesses et TOF relatifs aux oxydation de CO et propane en régime TWC [4] [18].

Catalyseur	v_{CO} (mol/s/g Pd) à 50 °C	$10^3 \times TOF_{CO}$ (s^{-1}) (50°C/80°C)	$v_{C_3H_8}$ (mol/s/g Pd) à 300 °C	$10^3 \times TOF_{C_3H_8}$ (s^{-1}) (300 °C)	Référence
Pd-Al	$2,0 \cdot 10^{-5}$	2/-	$3,7 \cdot 10^{-5}$	3,9	Thèse
Pd-CZ50	$1,8 \cdot 10^{-4}$	19/34	$2,0 \cdot 10^{-5}$	2,1	Thèse
Pd-CZP45	$4,5 \cdot 10^{-5}$	4,5/30	$3,8 \cdot 10^{-5}$	4,0	Thèse
1% Pd/CeO ₂ -R	$2,1 \cdot 10^{-4}$	40	-	0,7	[4]
1% Pd/CeO ₂ -C	$2,0 \cdot 10^{-5}$	6	-	2,6	[4]
1% Pd/CeO ₂ -O	$3,0 \cdot 10^{-6}$	1	-	35,2	[4]
(Pd/Pt/Ni)-CeO ₂ (3,5 nm)	-	-/34	-	-	[18]
(Pd/Pt/Ni)-CeO ₂ (3,8 nm)	-	-/30	-	-	[18]

Comme le confirme le tableau IV-9 (vitesse d'oxydation et TOF), suite à une réduction initiale sous H₂ à 300 °C pendant 1 h, le catalyseur Pd-CZ50 (catalyseur de référence en TWC) est le plus efficace en dessous de 80 °C. La bonne réductibilité du catalyseur Pd-CZ50 et sa meilleure dispersion en Pd justifient cette forte activité catalytique vis-à-vis du CO comparée à celle de Pd-CZP45. Ainsi, la mobilité de l'oxygène du réseau des catalyseurs supportés sur des oxydes à base de cérium constitue un facteur clé de l'oxydation du CO à basse température [17] [18] [19], puisque son approvisionnement constitue l'étape limitante de la réaction (mécanisme MVK sur Pd-CeO₂). On peut alors justement se demander si la mobilité de l'oxygène au sein du support CZ50 est supérieure à celle de l'oxyde CZP45. Nous avons montré au chapitre II que la présence de Pr avait un impact considérable sur la mobilité de l'oxygène mais également sur la conductivité électronique. On pourrait donc supposer que l'oxyde CZP45 présente la meilleure mobilité associée à une meilleure réductibilité à basse température. Dès lors c'est la dispersion du Pd sur une surface spécifique plus conséquente dans l'oxyde CZ50 qui serait à l'origine d'une meilleure activité catalytique vis-à-vis du CO pour ce dernier.

Concernant Pd-Al, l'étape limitante décrite dans la littérature est la réaction de surface entre CO et O adsorbés sur le Pd métallique [2] (mécanisme de Langmuir-Hinshelwood). Un autre facteur largement utilisé pour expliquer l'oxydation du CO à basse température est le contrôle de la taille des nanoparticules de Pd [18]. Malheureusement, ce point n'a pas pu être vérifié car le Pd a été observé uniquement sur le catalyseur Pd-Al. On peut cependant émettre l'hypothèse que la taille des particules est très petite sur les catalyseurs à base de cérium. Pour nous aider à

vérifier ce point, nous nous sommes appuyés sur le travail de Cargnello et coll. [18] que nous avons décrit dans le chapitre I. Cette étude a montré que l'activité catalytique pour l'oxydation du CO (pour des catalyseurs métal/cérine) dépend du nombre d'atomes métalliques présents à l'interface entre le support, le métal et le gaz (figure I-30). Cela permet, pour n'importe quel métal (Ni, Pt et Pd), de relier le TOF (à 80 °C) au diamètre des particules selon une loi polynomiale. L'activité catalytique pour l'oxydation du CO dépend donc du nombre d'atomes de métal précieux (donc de la taille de la particule de métal) à l'interface métal / cérine / gaz. A partir de cette étude, nous avons voulu vérifier si les TOFs que nous avons mesurés correspondent à des tailles de particules de Pd cohérentes avec les mesures de chimisorption en utilisant la relation (5) (III.1. de ce chapitre). Les valeurs des TOFs mesurées à 80 °C de $3,4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ pour Pd-CZ50 et $3 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ pour Pd-CZP45 aboutissent à des diamètres de particules de Pd de l'ordre de 2 nm (vraisemblablement inférieurs à 2 nm) d'après l'étude de Cargnello. Ce diamètre est cohérent avec une dispersion du Pd supérieure à 50%, ce qui est le cas pour Pd-CZ50 (53%), mais pas pour Pd-CZP45 (34%, ce qui équivaut d'après la relation (5) à un diamètre de particules de 3,4 nm). Ce résultat confirme néanmoins que le Pd est très finement dispersé sur les supports à base cérium, ce qui peut expliquer le fait qu'il n'ait pas été observé sur CZP45 au METET, ainsi que beaucoup d'atomes de Pd se trouvent en contact avec le support.

Les valeurs des TOFs et des vitesses d'oxydation relatives à l'oxydation du propane très proches vont dans le sens de tailles des particules similaires. Comme évoqué précédemment, nous soupçonnons plutôt ici un contrôle du ratio Pd°/PdO différent entre les catalyseurs Pd-CZ50 et Pd-CZP45. Les TOFs mesurés au cours de notre étude sont également du même ordre de grandeur que ceux relevés dans l'étude du Hu et al. [4] pour les catalyseurs Pd-CeO₂-C et Pd-CeO₂-O, qui ont étudié la réactivité de différents plans de la cérine. Par contre, Pd-CeO₂-R possède une bien meilleure activité catalytique que nos catalyseurs. En effet, la morphologie de bâtonnets de cérine permettent d'exposer les plans (110) et (100), les plus réductibles et donc les plus actifs pour l'oxydation du CO [4]. Ce point démontre à nouveau que la réductibilité de la cérine est un paramètre clé dans la cinétique d'oxydation du CO. Il est également intéressant de remarquer que ce dernier catalyseur associe une très bonne réductibilité ainsi qu'une excellente dispersion du Pd (58%). Ces deux points expliquent d'autant mieux son excellente activité catalytique vis-à-vis du CO.

IV.3.3. Conclusion

Nous venons de voir à travers cette étude sur l'oxydation du CO et du propane en régime stœchiométrique, c'est-à-dire dans un régime de type catalyseur trois voies, que le catalyseur Pd-Al est moins efficace pour l'oxydation du CO que les catalyseurs supportés sur CZ50 et CZP45. L'alumine ne possédant pas de propriétés redox, l'activité de Pd-Al est limitée par la compétition d'adsorption entre l'oxygène et le CO sur les NPs de Pd. Dans le cas des supports à base de cérium, l'oxygène est fourni par l'oxyde. Par conséquent, les propriétés d'adsorption et de mobilité de l'oxygène de CZ50 et CZP45 sont des paramètres essentiels. Leur réductibilité influe directement sur leur propriété de conduction de l'oxygène en modifiant leur concentration en lacune d'oxygène, cette dernière variant au cours des cycles thermiques. Nous avons observé que le catalyseur Pd-CZ50 est plus efficace pour l'oxydation du CO, car possédant une meilleure dispersion du Pd que Pd-CZP45 pour une réductibilité similaire. Cependant, les performances catalytiques au cours des cycles thermiques de Pd-CZP45 sont plus stables que celles de Pd-CZ50. Deux hypothèses ont été avancées pour expliquer cette meilleure stabilité : une plus faible tendance au frittage en raison d'une dispersion initiale plus faible et des propriétés de conduction de l'oxygène moins sensibles aux cycles thermiques. En effet, l'oxyde CZP45 contient initialement des cations Pr^{3+} (cf. chap II) et possède donc des lacunes d'oxygène même en milieu oxydant contrairement au composé CZ50.

Les performances catalytiques pour la combustion du propane des trois catalyseurs sont assez similaires et stables au cours des cycles thermiques. La désactivation observée en milieu oxydant sur Pd-CZP45 n'a pas lieu en condition stœchiométrique. La combustion du propane est limitée par l'activation du propane sur le Pd, cette étape ne semble pas être modifiée par la nature du support dans les conditions de notre étude. L'oxydation du CO se produisant en amont, il est probable que tout le Pd accessible ait été réduit par le CO lorsque le propane commence à être activé. La formation d'une solution solide de type $\text{Pd}_x\text{Ce}_{1-x-y-z}\text{Zr}_y\text{Pr}_z\text{O}_{2-d}$ à l'origine de la désactivation en milieu oxydant est probablement dépendante de la présence de PdO.

V. Conclusion

Ce dernier chapitre avait pour vocation de confronter trois catalyseurs imprégnés de Pd (1,2% m.). Parmi eux, nous avons considéré les catalyseurs de référence pour la catalyse d'oxydation Diesel et la catalyse trois voies, à savoir Pd/La- γ Al₂O₃ (Pd-Al) et Pd/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_{2-x} (Pd-CZ50). Le dernier catalyseur étudié est constitué du support CZP45, que nous avons caractérisé lors des deux précédents chapitres. Cet oxyde que nous avons synthétisé possède les meilleures propriétés de réductibilité, de mobilité de l'oxygène et la meilleure activité pour l'oxydation du propane (sur support seul), notamment en régime oxydant (Diesel).

Une étude de chimisorption du CO a permis d'établir que la dispersion du Pd sur le support CZ50 est plus importante (53%) que sur CZP45 et Al (34% et 33%). Les propriétés de réductibilité étudiées en TPR ont montré que Pd-CZ50 et Pd-CZP45 présentent une réductibilité similaire mais avec un taux de Pr⁴⁺ actifs à basse température bien supérieur à celui du Ce⁴⁺ réductible dans Pd-CZ50. Pour tous les catalyseurs, l'intégralité du Pd se réduit à température ambiante. Cependant, sur les supports à base de cérium, un spillover de l'hydrogène opère et réduit le support à proximité du Pd. Environ 36% du Ce est ainsi réduit sur CZ50 alors que 63% du Pr est réduit sur CZP45.

La microscopie électronique en transmission environnementale a permis d'identifier le Pd sous forme métal sur le support alumine, ainsi que d'observer que ces particules ne subissent pas de changements significatifs de leur taille et de leur morphologie lors d'un cycle redox (O₂/H₂) à 500 °C. Cependant, il semble tout de même qu'après le cyclage redox la proportion des petites particules soit plus forte. Sur le catalyseur Pd-CZP45, le Pd n'a pu être observé qu'à partir de 1000 °C sous atmosphère réductrice (10 mbar H₂). Un frittage du support dans ces conditions est initié à partir de 900 °C. Ainsi, la stabilité thermique des nanoparticules de Pd sur CZP45 est très importante puisque leur taille reste petite, proche de 7 nm, à 1000 °C sous H₂.

Dans une deuxième partie, l'activité catalytique des catalyseurs a été étudiée dans des conditions pauvres (13% O₂ / 2000 ppm C₃H₈) puis à la stœchiométrie (4990 ppm CO, 660 ppm C₃H₈ et 850 ppm O₂). Tout d'abord, une étude cinétique a été réalisée afin de discuter du mécanisme d'oxydation du propane en régime pauvre. L'énergie d'activation de l'oxydation du propane est comprise entre 50 et 60 kJ/mol, en bon accord avec la littérature. Les ordres de réaction en oxygène et en propane sont tous positifs, laissant supposer la présence d'un site d'adsorption différent pour chaque réactif. Un mécanisme de type MVK est également envisagé, du fait de la grande mobilité en oxygène du support CZP45. Puis, l'étude de

l'oxydation du propane en régime oxydant a été réalisée sur Pd/CZP45 et Pd-Al. Le catalyseur entièrement synthétisé par nos soins est plus efficace à basse température suite à un pré-traitement réducteur, ce que nous expliquons par la présence de clusters dispersés de PdO/Pd⁰ et à sa capacité à adsorber et conduire l'oxygène notamment à l'état réduit. Enfin, l'oxydation simultanée de CO et propane à la stœchiométrie a montré que le catalyseur Pd-Al est le moins actif pour l'oxydation du CO sur alumine, cette dernière ne présentant pas de propriétés redox. Le catalyseur le plus performant pour l'oxydation du CO est Pd-CZ50 en dessous de 80 °C, malgré une réductibilité similaire à celle de Pd-CZP45 et des particules de Pd finement dispersées (dont le diamètre est de l'ordre de 2 nm). Cependant, la présence initiale de Pr³⁺ pour Pd-CZP45 lui permettant de stabiliser des lacunes d'oxygène en milieu oxydant expliquerait sa plus faible désactivation au cours des cycles. Les performances catalytiques pour la combustion du propane des trois catalyseurs sont assez similaires et stables au cours des cycles thermiques. Elles semblent indiquer néanmoins un frittage des nanoparticules de Pd plus important sur CZ50 que sur CZP45.

La même étude réalisée sur des supports imprégnés plus faiblement en Pd pourrait permettre d'accentuer l'apport du Pr au niveau de l'activité catalytique, notamment pour l'oxydation du CO.

Références :

- [1] E. Aneggi, M. Boaro, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, and A. Trovarelli, "Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis," *J. Alloys Compd.*, vol. 408–412, pp. 1096–1102, Feb. 2006.
- [2] J. Wang, H. Chen, Z. Hu, M. Yao, and Y. Li, "A Review on the Pd-Based Three-Way Catalyst," *Catal. Rev.*, vol. 57, no. 1, pp. 79–144, Jan. 2015.
- [3] D. Lopez-Gonzalez *et al.*, "Effect of the Reduction Step on the Catalytic Performance of Pd–CeMO₂ Based Catalysts (M = Gd, Zr) for Propane Combustion," *Top. Catal.*, vol. 59, no. 17–18, pp. 1638–1650, Oct. 2016.
- [4] Z. Hu, "Effect of Ceria Crystal Plane on the Physicochemical and Catalytic Properties of Pd/Ceria for CO and Propane Oxidation," *ACS Catalysis*, pp. 2265–2279, 2016.
- [5] R. Ran, H. Zhang, X. Wu, J. Fan, and D. Weng, "Structure and oxygen storage capacity of Pd/Pr/CeO₂-ZrO₂ catalyst: effects of impregnated praseodymia," *J. Rare Earths*, vol. 32, no. 2, pp. 108–116, Feb. 2014.
- [6] X. Yang, L. Yang, S. Lin, and R. Zhou, "Investigation on properties of Pd/CeO₂-ZrO₂-Pr₂O₃ catalysts with different Ce/Zr molar ratios and its application for automotive emission control," *J. Hazard. Mater.*, vol. 285, pp. 182–189, Mar. 2015.
- [7] J. B. Miller and M. Malatpure, "Pd catalysts for total oxidation of methane: Support effects," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 495, pp. 54–62, Apr. 2015.
- [8] A. Bernardini *et al.*, "Direct synthesis of H₂O₂ over Pd supported on rare earths promoted zirconia," *Catal. Today*, vol. 256, pp. 294–301, Nov. 2015.
- [9] F. A. Lewis, "The hydrides of palladium and palladium alloys," *Platin. Met. Rev.*, vol. 4, no. 4, pp. 132–137, 1960.
- [10] Y. Cao, R. Ran, X. Wu, B. Zhao, J. Wan, and D. Weng, "Comparative study of ageing condition effects on Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ and Pd/Al₂O₃ catalysts: Catalytic activity, palladium nanoparticle structure and Pd-support interaction," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 457, pp. 52–61, Apr. 2013.
- [11] D. Roth, P. Gélin, A. Kaddouri, E. Garbowski, M. Primet, and E. Tena, "Oxidation behaviour and catalytic properties of Pd/Al₂O₃ catalysts in the total oxidation of methane," *Catal. Today*, vol. 112, no. 1–4, pp. 134–138, Mar. 2006.
- [12] T. P. Senftle, A. C. T. van Duin, and M. J. Janik, "Methane Activation at the Pd/CeO₂ Interface," *ACS Catal.*, vol. 7, no. 1, pp. 327–332, Jan. 2017.
- [13] J.-Y. Luo *et al.*, "One-step synthesis of nanostructured Pd-doped mixed oxides MO_x-CeO₂ (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu) for efficient CO and C₃H₈ total oxidation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 87, no. 1–2, pp. 92–103, Mar. 2009.
- [14] M. Fernández-García *et al.*, "Role of the state of the metal component on the light-off performance of Pd-based three-way catalysts," *J. Catal.*, vol. 221, no. 2, pp. 594–600, Jan. 2004.
- [15] H. Xiong, K. Lester, T. Ressler, R. Schlögl, L. F. Allard, and A. K. Datye, "Metastable Pd ↔ PdO Structures During High Temperature Methane Oxidation," *Catal. Lett.*, vol. 147, no. 5, pp. 1095–1103, May 2017.
- [16] Y. Yazawa, H. Yoshida, N. Takagi, S. Komai, A. Satsuma, and T. Hattori, "Acid strength of support materials as a factor controlling oxidation state of palladium catalyst for propane combustion," *J. Catal.*, vol. 187, no. 1, pp. 15–23, 1999.
- [17] A. Satsuma, K. Osaki, M. Yanagihara, J. Ohyama, and K. Shimizu, "Activity controlling factors for low-temperature oxidation of CO over supported Pd catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 132–133, pp. 511–518, Mar. 2013.
- [18] M. Cargnello *et al.*, "Control of metal nanocrystal size reveals metal-support interface role for ceria catalysts," *Science*, vol. 341, no. 6147, pp. 771–773, 2013.

- [19] E. Aneggi, J. Llorca, M. Boaro, and A. Trovarelli, “Surface-structure sensitivity of CO oxidation over polycrystalline ceria powders,” *J. Catal.*, vol. 234, no. 1, pp. 88–95, Aug. 2005.

Conclusion générale

Ces travaux de thèse ont été consacrés à l'étude d'oxydes de formulation $Ce_{1-x-y}Zr_xPr_yO_{2-z}$ dans le but de comprendre leur fonctionnement pour la catalyse d'oxydation et donc d'améliorer leurs performances en ajustant leurs propriétés liées à leur composition et structure, et notamment la mobilité de l'oxygène. Nous avons tout d'abord synthétisé par co-précipitation des solutions solides $Ce_{1-x-y}Zr_xPr_yO_{2-z}$ avec un taux de Ce compris entre 33 et 80%, un taux de Zr compris entre 10 et 33% et un taux de Pr compris entre 10 et 60%. Un composé de référence $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ (CZ) a également été synthétisé pour évaluer l'impact du Pr. Tous ces composés sont purs après des recuits effectués à 700°C jusqu'à 1400°C sous air et cristallisent dans une structure cubique de type fluorine (Fm-3m). De plus, ils possèdent des surfaces spécifiques supérieures ou égales à 35 m²/g et sont donc compatibles pour une utilisation en catalyse d'oxydation.

La détermination de l'état de valence du Pr, très peu documentée dans la littérature sur ce type de composés dédiés à la catalyse d'oxydation, a constitué un point majeur de l'étude, car il a permis de discuter des différences de propriétés physiques et chimiques entre les oxydes complexes. Ainsi, les mesures magnétiques effectuées sur les composés calcinés à 700°C sous air en appliquant la loi de Curie-Weiss entre 170K et 300K font état d'un taux de Pr⁴⁺ compris entre 44% ($Ce_{0,33}Zr_{0,33}Pr_{0,33}O_{1,9}$) et 66% ($Ce_{0,8}Zr_{0,1}Pr_{0,1}O_{1,98}$, $Ce_{0,6}Zr_{0,1}Pr_{0,3}O_{1,95}$ et $Ce_{0,3}Zr_{0,1}Pr_{0,6}O_{1,9}$) pour la plupart des oxydes caractérisés dans cette étude. Il est intéressant de remarquer que ce dernier taux est également celui présent au sein de la phase Pr₆O₁₁. Le composé $Ce_{0,45}Zr_{0,1}Pr_{0,45}O_{1,96}$ (CZP45) présente quant à lui un taux de Pr⁴⁺ encore plus élevé et valant 81%. Ainsi, une forte quantité de Zr⁴⁺, de par son fort pouvoir polarisant, favorise la stabilisation d'ions plus polarisables autour de lui, comme Pr³⁺, par effet de liaison antagoniste.

L'étude de la réductibilité par analyse thermogravimétrique (ATG) sous Ar/H₂ (5%) a permis dans un premier temps de montrer que dans le cas de certains composés ($Ce_{0,8}Zr_{0,1}Pr_{0,1}O_{2-x}$, $Ce_{0,6}Zr_{0,1}Pr_{0,3}O_{2-x}$ et $Ce_{0,4}Zr_{0,2}Pr_{0,4}O_{2-x}$), la réduction du Pr⁴⁺ se fait en intégralité lors d'une première vague de réduction, avant que la réduction du Ce⁴⁺ n'ait lieu. Dans un second temps, nous avons montré que la teneur en Pr était le principal paramètre influençant la réductibilité des oxydes complexes. Notamment, pour Zr = 0,1, la réductibilité totale et à faible température sont d'autant plus fortes que la teneur en Pr, et donc la quantité de Pr⁴⁺, est élevée. De plus, les

composés à base de Pr sont plus réductibles à basse température ($< 500^\circ\text{C}$) que le composé de référence.

Ces différents comportements vis-à-vis de la réduction nous ont poussés à nous intéresser à l'environnement local de l'oxygène le plus labile impacté lors d'un recuit sous air et à basse température ($< 600^\circ\text{C}$) sous Ar/H₂. A partir d'un simple calcul statistique dérivé d'une loi binomiale et grâce à quelques considérations chimiques et structurales, nous avons mis en évidence trois domaines de températures où différents environnements locaux pour l'oxygène le plus labile peuvent être distingués. Ainsi à plus basse température autour de 400°C , pour les oxydes ne contenant que 10% atomique de Zr, c'est systématiquement l'environnement OCeZrPr₂ qui serait impacté avec la réduction des deux ions Pr⁴⁺ proches voisins autour de la lacune d'oxygène ainsi formée. Pour les autres oxydes plus riches en Zr, la situation est plus complexe mais il semble que l'on retrouve du Pr et du Zr, plus polarisant, dans le proche environnement de cet oxygène labile. A la plus haute température autour de 550°C , c'est l'environnement OCe₂Zr₂ (Ce₃Zr dans le cas de la phase contenant 33% atomique de Zr, CZP33) qui semble prédominé alors qu'à température intermédiaire vers 450°C , il faut noter la présence de un, voire deux ou trois atomes de Zr dans la sphère de coordination de cet oxygène labile accompagné d'ions Ce⁴⁺ et Pr⁴⁺ réductibles.

L'étude des propriétés de transport a permis de mettre un peu plus en lumière la contribution du Pr pour l'obtention d'oxydes intéressants pour la catalyse d'oxydation mettant en jeu les oxygènes du support. Ainsi, dans le cas du composé Ce_{0,45}Zr_{0,1}Pr_{0,45}O_{2-x} (CZP45), l'évolution thermique du coefficient Seebeck corrélée à celle de la conductivité totale a permis de montrer qu'à basse température ($< 520^\circ\text{C}$), les électrons des ions Pr³⁺ (4f²) sont responsables de la conduction par un mécanisme de transfert de charges (Pr³⁺ + Pr⁴⁺ → Pr⁴⁺ + Pr³⁺) ou de saut d'électrons, engageant les électrons de l'orbitale 4f vers l'orbitale 5d (bande de conduction). A plus haute température, ce sont les trous des bandes 2p de l'oxygène qui assurent la conduction, par un mécanisme de transfert de charges (O²⁻ + Pr⁴⁺ → O⁻ + Pr³⁺ correspondant également à un transfert d'électrons des orbitales 2p de l'oxygène vers les niveaux 4f des ions Pr⁴⁺ (4f¹)). Nous avons également montré que la conductivité totale de ces semi-conducteurs de type n ou p mesurée à l'air entre la température ambiante et T=800 °C environ augmente dans cette série avec le taux de Pr. De plus, les différentes expérimentations mises en œuvre pour évaluer le coefficient de diffusion de l'oxygène (IEDP et relaxation d'impédance) nous ont permis de confirmer l'excellente mobilité de l'oxygène au sein du composé CZP45 (Ce_{0,45}Zr_{0,1}Pr_{0,45}O_{1,96}) dont le coefficient de diffusion D* a été estimé à partir de deux techniques différentes à 2.10^{-8}

cm^2/s et $7,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 400°C et 700°C respectivement contre $2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 700°C pour l'un des meilleurs conducteurs ioniques de l'oxygène comme la zircone yttrée $\text{Zr}_{0.81}\text{Y}_{0.19}\text{O}_{1.90}$.

Au cours du chapitre III, une gamme plus restreinte de composés a été utilisée et caractérisée dans le but de relier les propriétés des supports à leur activité catalytique pour l'oxydation totale du propane. Une étude des cations présents en surface des oxydes par XPS a tout d'abord révélé la présence de Ce^{4+} , Ce^{3+} , Zr^{4+} et de Pr^{3+} sur les oxydes de type $\text{Ce}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-z}$. Il n'est pas exclu que du Pr^{4+} puisse être présent en surface des composés, cependant les conditions d'ultravide utilisées rendent les cations Pr^{3+} largement majoritaires en surface et expliquent la présence de Ce^{3+} , non détecté par dosage magnétique.

La réduction programmée en température (1% H_2/He), complémentaire des analyses thermogravimétriques, confirme également la meilleure réductibilité des oxydes contenant du Pr à basse température. Elle précise notamment que la réduction de la surface des oxydes à base de Pr a lieu à plus basses températures et présente des domaines de réduction mieux définis que lors des ATG. Alors que les deux pics de réduction du composé $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ ont été attribués par température croissante à une réduction des cations Ce^{4+} de surface puis du réseau, les quatre pics de réduction distincts pour $\text{Ce}_{0.45}\text{Zr}_{0.1}\text{Pr}_{0.45}\text{O}_{2-x}$ (CZP45) ont quant à eux été attribués par température croissante à la réduction du Pr^{4+} en surface, puis à des ions Pr^{4+} relatifs à deux environnements locaux de l'oxygène labile différents (OCeZrPr_2 et OCeZr_2Pr selon l'analyse de la loi binomiale), suivis des autres ions Ce^{4+} du réseau. Toutefois, il ne faut pas exclure que la réduction des ions Ce^{4+} puisse opérer avant que tous les ions Pr^{4+} soient réduits dans la mesure où à basse température autour de 450°C , des taux conséquents d'ions Ce^{3+} peuvent être détectés après réduction notamment pour la composition CZP60 ($\text{Ce}_{0.30}\text{Zr}_{0.1}\text{Pr}_{0.60}\text{O}_{1.90}$). En effet, l'environnement local de l'oxygène le plus labile dans ce domaine température ne contiendrait pas assez d'ions Pr^{4+} (OCeZr_2Pr selon l'analyse de la loi binomiale), les ions Ce^{4+} disponibles reprenant dès lors le relais dans le mécanisme de réduction.

Deux techniques d'échange isotopique de l'oxygène 18 ont été mises en œuvre. L'une, dite « statique », a permis de montrer la très faible mobilité de l'oxygène pour le composé $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ et la forte mobilité ionique de $\text{Ce}_{0.45}\text{Zr}_{0.1}\text{Pr}_{0.45}\text{O}_{2-x}$, 60 fois plus forte que celle de l'oxyde référence. La mobilité de l'oxygène semble donc contrôlée par le taux de Pr et de Pr^{4+} , puisque les compositions intermédiaires contenant moins de Pr possèdent des mobilités ioniques intermédiaires. La seconde technique d'échange, dite « dynamique », plus proche des conditions de catalyse, a permis de confirmer la très bonne vitesse d'échange de l'oxygène de surface du composé $\text{Ce}_{0.45}\text{Zr}_{0.1}\text{Pr}_{0.45}\text{O}_{2-x}$ par rapport à l'oxyde $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$.

Nous nous sommes ensuite intéressés au comportement de ces oxydes en catalyse d'oxydation du propane selon deux types de conditions : stœchiométrique (type véhicules essence) et pauvre (ou 'lean-burn', typique des véhicules Diesel). L'insertion de Pr au sein des oxydes a mené à une diminution de la température du début de l'oxydation du propane d'environ 50 °C par rapport au composé référence à la stœchiométrie. En régime pauvre (excès d'oxygène), l'oxydation du propane se produit à encore plus basse température et les différences d'activité catalytique sont plus marquées, même si les compositions intermédiaires présentent des propriétés catalytiques très proches. L'oxyde $\text{Ce}_{0.45}\text{Zr}_{0.1}\text{Pr}_{0.45}\text{O}_{2-x}$ s'avère à chaque fois être le plus efficace. L'étape cinétiquement limitante est l'activation du propane via la rupture d'une liaison C-H sur un site acide de Lewis comme les cations stabilisés Pr^{4+} et Ce^{4+} en conjonction ou non avec une lacune d'oxygène dont la concentration augmente avec la teneur en Pr^{3+} . Les dérivés hydrocarbonés adsorbés sont ensuite progressivement oxydés par les oxygènes présents à la surface du catalyseur sur les lacunes d'oxygène. La mobilité de l'oxygène en surface ainsi que la concentration en lacunes d'oxygène vont donc influencer sur cette étape d'oxydation des espèces carbonées adsorbées. Le composé CZP45 possédant très probablement la concentration de surface la plus élevée en Pr^{4+} ainsi qu'une très grande mobilité de surface des oxygènes, il dispose dès lors de la meilleure activité catalytique vis-à-vis du propane notamment en régime 'lean-burn', riche en oxygène.

Lors du dernier chapitre, nous avons finalement confronté deux catalyseurs de référence pour la catalyse d'oxydation Diesel et la catalyse trois voies, à savoir Pd/La- γ Al_2O_3 (Pd-Al) et Pd- $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{2-x}$ (Pd-CZ50), avec le meilleur de nos catalyseurs, Pd- $\text{Ce}_{0.45}\text{Zr}_{0.1}\text{Pr}_{0.45}\text{O}_{2-x}$ (Pd-CZP45). Tous ces catalyseurs contiennent 1,2% en masse de Pd.

Malgré une dispersion du Pd, mesurée par chimisorption de CO, plus importante sur le support CZ50 (50%) que sur CZP45 et Al (34% et 33%), les propriétés de réductibilité à basse température (<300°C) de Pd-CZP45 sont similaires à celles de Pd-CZ50. Pour tous les catalyseurs, l'intégralité du Pd se réduit à température ambiante. Sur les supports à base de cérium, un spillover de l'hydrogène s'opère et réduit le support à proximité du Pd. Environ 40% du Ce et plus de 60% du Pr sont réduits sur CZ50 et CZP45.

La microscopie électronique en transmission environnementale a permis d'identifier le Pd sous forme métallique sur le support alumine sans observer de changement significatif de la taille des particules lors d'un cyclage redox (O_2/H_2) à 500°C, même si la proportion de petites particules (< 5 nm) semble légèrement plus élevée après la séquence redox. Sur le catalyseur

Pd/CZP45, le Pd n'a pu être observé qu'à partir de 1000°C sous atmosphère réductrice (10 mbar H₂), sous forme de particules de 7 nm de diamètre, démontrant ainsi la grande stabilité thermique du Pd sur CZP45 liée à une interaction forte.

L'activité catalytique de ces catalyseurs a été évaluée dans des conditions pauvres (13% O₂ / 2000 ppm C₃H₈) puis à la stœchiométrie (4990 ppm CO, 660 ppm C₃H₈ et 850 ppm O₂) après une étape initiale de réduction et lors de séquences thermiques successives jusqu'à 500°C. Une étude cinétique a confirmé un mécanisme de type Mars et Van Krevelen (MVK) sur les supports à base de cérium incluant une étape limitante liée à l'activation du propane sur le Pd et le rôle prépondérant des oxygènes de l'oxyde. En régime oxydant, le catalyseur synthétisé par nos soins Pd-CZP45 est plus efficace que Pd-Al à basse température suite à un pré-traitement réducteur, ce que nous expliquons par la présence de clusters finement dispersés de solution solide (CZP45) Pd²⁺/Pd⁰ et à sa capacité à adsorber et conduire l'oxygène notamment à l'état réduit. Enfin, l'oxydation simultanée de CO et du propane à la stœchiométrie a montré que le catalyseur Pd-Al est le moins actif pour l'oxydation du CO sur alumine γ , ne présentant pas de propriétés redox, ce qui explique d'ailleurs pourquoi ce catalyseur n'est pas utilisé en catalyse trois-voies. Le catalyseur le plus performant pour l'oxydation du CO est Pd-CZ50 en dessous de 80°C, malgré une réductibilité similaire à celle de Pd-CZP45 et des particules de Pd finement dispersées (dont le diamètre est de l'ordre de 2 nm). Cependant, la présence initiale de Pr³⁺ pour Pd-CZP45 lui permettant de stabiliser des lacunes d'oxygène en milieu oxydant expliquerait sa plus faible désactivation au cours des cycles thermiques. Les performances catalytiques pour la combustion du propane des trois catalyseurs sont assez similaires et stables au cours des cycles thermiques. Elles semblent indiquer néanmoins un frittage des nanoparticules de Pd plus important sur CZ50 que sur CZP45. Les supports oxydes formulés à partir de Pr présentant ainsi des propriétés très intéressantes pour la catalyse automobile, il convient d'aller encore plus loin dans l'étude de ces phases pour savoir si l'incorporation de Pr dans les supports peut se justifier industriellement. Dans cette perspective, le projet CORAL ('Nouveaux matériaux pour le stockage de l'oxygène, l'oxydation et la réduction en catalyse de dépollution automobile') récemment financé par l'Agence Nationale de la Recherche a pour vocation, entre autres, d'affiner encore plus les taux de Pr, de Zr et de Ce au sein de phases de type Ce_{1-x-y}Zr_xPr_yO_{2-z} ainsi que d'optimiser la quantité de Pd pour une utilisation en catalyse d'oxydation Diesel. Ce projet collaboratif entre plusieurs partenaires académiques : l'ICMCBordeaux, l'IRCELYON, le LCS-ENSICAen et l'IC2M Poitiers, permettra de conclure quant à l'application de ces composés en catalyse de dépollution automobile.

