



HAL
open science

Étude des propriétés dynamiques du catalyseur Pt/CeO₂

Géraldine Ferré

► **To cite this version:**

Géraldine Ferré. Étude des propriétés dynamiques du catalyseur Pt/CeO₂. Catalyse. Université de Lyon, 2019. Français. NNT: 2019LYSE1323 . tel-03092283

HAL Id: tel-03092283

<https://theses.hal.science/tel-03092283>

Submitted on 2 Jan 2021

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 : xxx



THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de

L'Université Claude Bernard Lyon 1

École Doctorale N°ED206

(École Doctorale de Chimie de Lyon)

Spécialité de doctorat : Chimie

Discipline : Catalyse

Soutenue publiquement le 16/12/2019, par :

Géraldine Ferré

Étude des propriétés dynamiques du catalyseur Pt/CeO₂

Devant le jury composé de :

EPRON, Florence
GIROIR-FENDLER, Anne,
GRANGER, Pascal
LACARRIERE, Antoine
LORIDANT, Stéphane
Vernoux, Philippe

Directrice de recherche
Professeure
Professeur
Ingénieur de recherche
Directeur de recherche
Directeur de recherche

IC2MP
Université de Lyon 1
Université de Lille
SOLVAY
IRCELYON
IRCELYON

Rapporteuse
Examinatrice
Rapporteur
Examinateur
Directeur de thèse
Directeur de thèse

UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

M. le Professeur Frédéric FLEURY

Président du Conseil Académique

M. le Professeur Hamda BEN HADID

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur Didier REVEL

Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire

M. le Professeur Philippe CHEVALIER

Vice-président de la Commission Recherche

M. Fabrice VALLÉE

Directrice Générale des Services

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 DÉPARTEMENTS 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

École Supérieure de Chimie Physique Électronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur C. VITON

École Supérieure du Professorat et de l'Éducation

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. N. LEBOISN

Remerciements

Remerciements

Résumé

La réglementation européenne contre les émissions de gaz polluants émises par les véhicules est de plus en plus restrictive. Un des points d'amélioration des systèmes de dépollution actuels porte l'activité à basse température afin d'abattre la pollution émise lors des démarrages à froid. Ces travaux de thèse ont pour but de comprendre l'évolution d'un catalyseur Pt/CeO₂ au cours de cycles redox pour ainsi augmenter ses performances pour l'oxydation de CO, C₃H₆ et NO notamment à basse température. L'activation la plus prometteuse pour l'oxydation du CO à basse température est la combinaison d'une réduction à 250 °C et d'une oxydation à température ambiante. La microscopie électronique à transmission a permis d'observer différents types de nanostructure du platine (particules 3D, rafts, atomes isolés) en fonction de la température du cycle redox. L'ensemble des caractérisations (Raman, TEM, TPR, chimisorption de CO, XANES, XPS) indique que le site actif pour l'oxydation du CO à basse température est constitué d'une monocouche de Pt (raft), incluant des cations Pt²⁺. Pour l'oxydation du propène et du NO de plus grosses particules (>2 nm) sont nécessaires pour de meilleures performances. La dynamique de formation et de redispersion des particules de platine d'un catalyseur Pt/CeO₂ sous l'impact de séquences redox permet de construire des sites actifs pour l'oxydation du CO à basse température.

Résumé

Abstract

European regulation against cars' pollution is more and more tough. Car's constructors have to develop new solutions to limit the impact on the population. One possible improvement for the actual depollution systems is to start the catalysis at low temperature to reduce the pollution from cold start. The major objective of this thesis' research has been to understand the evolution of the catalyst Pt/CeO₂ during several REDOX cycles in order to improve the oxidation performances of CO, C₃H₆ and NO at low temperature. To simulate NOXTRAP conditions, gas pulses of rich and lean atmosphere have improved catalytic performances for CO oxidation. *In situ* characterization aren't compatible with these kind of activation. Therefore, REDOX sequences have been established with 1 h under reductive atmosphere and 1 h under oxidative atmosphere. Three kind of configurations for the Pt atoms have been observed by MET after these kind of sequences in function of the temperature: 3D Nps, raft and single atoms. By using various characterization technics: Raman, TPS, CO chemisorption, XANES, XPS, the results demonstrate that the most effective site come from the probable cluster Pt₈O₁₄. In this configuration the platinum is in Pt²⁺ electronic stat with Pt-O-Pt bonds. On this kind of particles, Mars-Van Krevlen mechanism isn't applicable for CO oxidation. For NO and propene bigger particles are needed for improve performances. The dynamics of formation and dispersion of the particles led to the build of optimum dispersity for the reactions of oxidation and the use of REDOX of activation leads successfully to the formation of active Pt/CeO₂ catalyst.

Abstract

Sommaire

Sommaire

Introduction

Il y a près d'un siècle, l'automobile a révolutionné le monde du transport. Les déplacements individuels mais aussi le transport de marchandise sont devenus indispensables à notre société. Malgré la baisse des ventes de véhicules neufs en Europe et aux États-Unis, le marché est tiré vers le haut par l'Inde, la Chine et les pays en voie de développement. Ces trois dernières années, il s'est vendu plus de 90 millions de véhicules légers. Ceci conduit la taille du parc automobile mondial vers le milliard de véhicules.

L'augmentation du nombre de véhicules entraîne un problème de pollution, principalement dans et autour des agglomérations. Les pouvoirs publics européens ont mis en place des normes pour obliger les constructeurs à équiper leurs véhicules de système de dépollution. C'est ainsi que les catalyseurs ont été mis en place à partir des années 80. Le but est d'éliminer les gaz toxiques et les particules de suie. Depuis 2011, le filtre à particules est devenu obligatoire pour tous les véhicules Diesel en Europe.

Les défis actuels des constructeurs portent sur la dépollution lors des démarrages à froid, c'est-à-dire pour de faibles températures dans la ligne d'échappement tout en limitant l'utilisation de métaux précieux. De plus, les catalyseurs doivent être de plus en plus résistants au vieillissement et aux poisons. L'étude présentée dans ce document a été financée par un projet binational entre l'Agence Nationale de la Recherche Française et son homologue Allemand, le Ministère Fédérale Allemand des Affaires Économique et Énergétique. Réalisée entièrement à l'IRCELYON, elle s'inscrit en collaboration étroite avec deux sociétés actrices du domaine, SOLVAY et UMICORE, ainsi que deux laboratoires d'excellence : le KIT (Institut de Technologie de Karlsruhe) et le TUD (Université de Technologie de Darmstadt). Le projet commun ORCA (Oxydation Reduction Catalyst for Advanced Diesel Vehicles) a pour but de comprendre et développer des nouveaux catalyseurs actif à basse température pour l'oxydation et la réduction des polluants issus des gaz d'échappement des moteurs Diesel.

L'étude présentée dans ce document présente une partie des résultats obtenus à l'IRCELYON dans le cadre de ce projet.

Le chapitre bibliographique fait le point sur les polluants et les normes, les différents systèmes actuels de dépollution automobile, les grandes familles de catalyseurs actuellement

utilisés. Un regard plus particulier est porté sur le catalyseur Pt/CeO₂ qui rentre dans la composition des catalyseurs d'oxydation Diesel. Dans le cadre de cette thèse, un catalyseur modèle de Pt/CeO₂ a été synthétisé afin d'étudier ses propriétés dynamiques sous l'impact de séquences REDOX pouvant être appliquées aux motorisations Diesel.

Une des solutions pour limiter la quantité de métaux nobles dans le catalyseur est d'augmenter leur dispersion à la surface du support. Une piste de recherche est la stabilisation d'atomes isolés, par exemple de platine à la surface de la cérine, permettant d'atteindre une dispersion proche de 100%. Cette étude cherche à suivre et à comprendre les propriétés dynamiques d'un catalyseur Pt/CeO₂ initialement composé principalement d'atomes isolés de Pt au cours de cycles REDOX à différentes températures, conditions rencontrées dans l'échappement de moteurs Diesel.

Le chapitre 2 fait le point sur l'ensemble des techniques mises en œuvre pour synthétiser, tester et caractériser ce catalyseur. Des séquences REDOX à 500 °C, 250 °C et à température ambiante ont été utilisées pour pré-conditionner le catalyseur avant la mesure de ses performances catalytiques. De plus, la structure, la texture, la réductibilité, les propriétés de surface du catalyseur ont été caractérisées à la suite de différentes séquences REDOX. Une attention particulière a été portée sur la nanostructure et le degré d'oxydation des particules de Pt sur la cérine. Toutes les compétences des experts de chaque technique utilisée (DRX, TPR, spectroscopie Raman, chimisorption de CO, microscopie électronique à transmission, XPS, XANES) ont été mobilisées pour adapter à chaque équipement un protocole le plus proche de celui des mesures des performances catalytiques.

L'activité catalytique du catalyseur Pt/CeO₂ pour l'oxydation du monoxyde de carbone, du propène et du monoxyde d'azote dans un mélange gazeux complexe simulant un échappement Diesel est présentée dans le chapitre 3. L'impact des différentes séquences REDOX sur l'activité catalytique pour l'oxydation de ces trois polluants a été étudié.

Le chapitre 4 a pour but de présenter l'ensemble des caractérisations effectuées sur le catalyseur Pt/CeO₂. L'évolution structurale, texturale a été tout d'abord appréhendée, puis les modifications électroniques du catalyseur et enfin la modification nano-structurale des particules de platine. L'ensemble des résultats a finalement été discuté pour comprendre les propriétés

dynamiques du catalyseur Pt/CeO₂ afin d'optimiser ses performances catalytiques, notamment pour l'oxydation du monoxyde de carbone à basse température.

Chapitre 1: Étude bibliographique

1.1.1 Les polluants

Chapitre 1 : Étude bibliographique.....	21
1.I La pollution automobile.....	25
1.I.1 Les polluants	25
1.I.2 Les normes.....	26
1.II Système de post-traitement Diesel.....	30
1.II.1 Composition gaz d'échappement Diesel	30
1.II.2 Élimination du CO et des hydrocarbures (DOC).....	31
1.II.3 Élimination des NO _x	32
1.II.3.1 Réduction Catalytique Sélective (SCR)	32
1.II.3.2 Piège à NO _x	33
1.II.3.2.1 Période pauvre en réducteur (piégeage des NO _x)	34
1.II.3.2.2 Mécanisme de déstockage/ réduction	38
1.II.3.2.3 Inconvénients du système NO _x TRAP	40
1.II.3.3 L'adsorption passive de NO _x (PNA : Passive NO _x Adsorber)	41
1.II.4 Élimination des particules.....	43
1.III La cérine comme catalyseur pour la dépollution automobile.....	44
1.III.1 Propriétés de la cérine et impact des dopants	44
1.III.1.1 La structure	44
1.III.1.2 La réductibilité	49
1.III.1.3 La conductivité électronique et ionique	51
1.III.2 Couple Pt/CeO ₂	52
1.III.2.1 Interactions Pt/CeO ₂	52
1.III.2.2 Réactivité	56
1.III.2.2.1 Oxydation de CO	56
1.III.2.2.2 Oxydation du propène (C ₃ H ₆).....	62
1.IV Objectifs de la thèse	63

1.1 La pollution automobile

1.1.1 Les polluants

Dans les années 1900, près de 80 000 chevaux sont dans les rues de Paris et la ville souffre d'une énorme pollution aux crottins de cheval. L'arrivée de l'automobile a permis de réduire drastiquement cette pollution. Un siècle après, le parc automobile français compte plus de 34 millions de véhicules. Une pollution en chassant une autre, les gaz émis lors de la combustion incomplète du carburant ont des conséquences de santé publique. Ces gaz contiennent, pour un véhicule Diesel, 0,2 v% de polluant, principalement des hydrocarbures insaturés (HC, 0,008v%), du monoxyde de carbone (CO, 0,008v%), des oxydes d'azote (NO_x, 0,17v%) et des particules de taille variable (0,002v%) [1, p. 194]. Des polluants minoritaires comme le dioxyde de soufre et l'hydrogène sulfuré sont aussi présents. Ces molécules peuvent se transformer par des réactions photochimiques en polluants secondaires comme l'ozone [2].

Les HC sont liés aux défauts locaux du mélange carburant/air dans le moteur. Très souvent le carburant subit une légère réduction et le rapport H/C augmente. Le méthane (CH₄), le propane (C₃H₈), le propène (C₃H₆) et de nombreuses autres molécules composent les HC ainsi que les Composés Organiques Volatiles (COV) [3]. Certains composés peuvent avoir des conséquences graves sur la santé comme des troubles du système nerveux, cardiaque, rénal...[1]

Le monoxyde de carbone (CO) résulte lui aussi d'une combustion incomplète des hydrocarbures [3]. Ce gaz incolore, inodore, et non irritant n'est pas détectable par l'homme. En remplaçant l'oxygène dans le sang, il entraîne tout d'abord des céphalées, des vertiges, des nausées pour des teneurs dans l'air de l'ordre 500 ppm et peut être fatal après plusieurs heures d'exposition. Pour des concentrations plus élevées, l'inhalation de CO entraîne rapidement l'apparition de paralysie entraînant un coma. Au-delà de 12 000 ppm une exposition de trois minutes conduit à un arrêt de l'ensemble des fonctions vitales.

Les oxydes d'azote (NO_x) regroupent le monoxyde d'azote (NO), le dioxyde d'azote (NO₂), le protoxyde d'azote (N₂O) et le pentoxyde d'azote (N₂O₅), NO et NO₂ étant majoritaires. Ils sont issus de l'oxydation de l'azote dans le moteur [1]. Ces gaz sont, d'une part, des agents chimiques responsables de la formation des pluies acides et de brouillards de pollution au-dessus des villes et, d'autre part, ont un effet nocif pour l'homme. Le monoxyde d'azote (NO) représente 80 à 90% des émissions à la sortie du moteur mais il se convertit en NO₂ par réaction photochimique dans la

stratosphère. La toxicité de NO est faible mais il est irritant pour les muqueuses. Le dioxyde d'azote est, quant à lui, responsable de problèmes respiratoires comme l'asthme, les infections respiratoires telles que les bronchites ou l'asthme [3]. S'il n'existe pas de seuil sous lequel il n'est pas nuisible, une exposition à une forte concentration est dangereuse.

Les particules de suie sont des composés chimiques complexes. Issus de la combustion incomplète du carburant, les hydrocarbures imbrulés cristallisent sous forme de sphérules [1]. Ces dernières s'agglomèrent pour former des particules carbonées de plusieurs tailles sur lesquelles une phase est adsorbée. Elle est constituée d'une partie soluble d'hydrocarbures et une partie insoluble (sulfates et dérivés soufrés). Les particules dans l'air sont classées en fonction de leur taille sous les appellations PM₁₀, PM_{2,5} pour respectivement des tailles de particules inférieures à 10 µm et 2,5 µm. Les PM_{2,5} sont considérées comme particules fines et sont insédimentables. Les particules de taille supérieure à 10 µm sont filtrées par le nez et la bouche. Les PM₁₀ et PM_{2,5} pénètrent respectivement jusque dans les bronches et les alvéoles pulmonaires. Elles augmentent le risque d'infection respiratoire chez les personnes sensibles. Il faut noter que les particules ultrafines (PM₁) peuvent passer la barrière alvéo-capillaire. Une fois dans le corps humain, les particules se déposent dans les différents organes. Une synergie peut être observée entre les PM₁ et d'autres composés comme les allergènes. En effet, ces derniers peuvent s'adsorber sur les particules et ainsi pénétrer plus facilement l'organisme.

1.1.2 Les normes

Pour limiter les problèmes sanitaires et environnementaux liés aux gaz d'échappement les pouvoirs publics européens ont mis en place depuis les années 80 des normes « Euro » [4]. Elles fixent les niveaux d'émissions maximales de polluants dans les gaz d'échappement des véhicules neufs. Ces normes prennent en compte les particularités de la motorisation du véhicule, diesel ou essence. Ces différences sont principalement liées au mode d'injection du carburant et des gaz d'échappement qui en résultent. Si les teneurs admises des émissions ont drastiquement chuté, la durabilité des systèmes de dépollution a elle aussi été allongée de 80 000 à 160 000 km d'utilisation. Le Tableau 1 récapitule les principales modifications entre les différentes normes pour les véhicules particuliers légers.

1.1.2 Les normes

Tableau 1: Normes européennes des émissions engendrées par les véhicules diesel et essence.

	Normes	Année d'application	Monoxyde de carbone (CO) (mg/km)	Hydrocarbures totaux (THC) (mg/km)	Oxyde d'azote (NOx) (mg/km)	Masse combinée (TCH + NOx) (mg/km)	Masse de particules (PM) (mg/km)	Nombre de particules/km
<i>Diesel</i>	Euro 1	1992	2720			970	140	
	Euro 2b	1996	1000			700	80	
	Euro 3	2000	640		500	560	50	
	Euro 4	2005	500		250	300	25	
	Euro 5	2009	500		180	230	5	
	Euro 5+	2011	500		180	230	4,5	6.10 ¹¹
	Euro 6b	2015	500		80	170	4,5	6.10 ¹¹
<i>Essence</i>	Euro 1	1992	2720			970		
	Euro 2b	1996	2200			500		
	Euro 3	2000	2300	200	150			
	Euro 4	2005	1000	100	80			
	Euro 5	2009	1000	100	60		5	
	Euro 5+	2011	1000	100	60		4,5	
	Euro 6b	2015	1000	100	60		4,5	6.10 ¹¹

Concernant le moteur Diesel, les polluants légiférés sont le monoxyde de carbone, les oxydes d'azote, les hydrocarbures et les particules. Une diminution de 82% a été appliquée progressivement entre Euro 1 et Euro 4 sur les émissions de CO. Le niveau de particules en masse a chuté de 97% entre Euro 1 et Euro 5. Les oxydes d'azote n'ont pas été réglementés avant la norme Euro 3, en 2000. Une réduction de 84% a été appliquée sur les NOx entre Euro 3 et Euro 6b. La combinaison des Hydrocarbures Totaux (THC) et des NOx a subi une restriction de 82%. La diminution des particules est de 96% en masse entre Euro 1 et Euro 5+. La réglementation sur les particules a effet sur leur masse, ce qui a pour principal effet principalement d'éliminer les grosses

particules. Ainsi elles sont, depuis 2009 (Euro 5), régulées en nombre pour également limiter les particules fines et ultrafines.

Concernant le moteur essence, les polluants réglementés sont les mêmes. La réglementation a permis de faire diminuer les émissions de CO de 63%, celle des THC de 50%, des NO_x de 60%. Les particules sont régulées en masse depuis Euro 5 de la même manière que la motorisation Diesel et en nombre depuis Euro 6b.

Pour la lutte contre le changement climatique, la communauté européenne s'est engagée lors du protocole de Kyoto (1997) à stabiliser les émissions de CO₂. En 2016, la moyenne européenne de CO₂ émis est de 118 g/km, soit -0,8% par rapport à 2015. Un règlement impose, d'ici 2020, un objectif de 95 g de CO₂/km en moyenne sur l'ensemble des véhicules d'un constructeur. L'objectif à l'horizon 2025 se trouve dans une fourchette de 68 à 78 g/km. Un système de Bonus/Malus est appliqué depuis fin 2007 pour inciter les acheteurs de véhicules neufs (et loueurs longue durée) à opter pour des systèmes moins émetteurs de CO₂.

Pour déterminer leurs émissions et leurs consommations, les véhicules sont soumis à des procédures de tests réglementées. Le cycle d'homologation permet de mesurer la composition des gaz d'échappement d'un véhicule placé sur un banc à rouleau qui permet de simuler les conditions de roulage. Le conducteur réalise des accélérations, des décélérations et des paliers de vitesse en suivant un protocole normalisé. En Europe, le cycle NEDC (New European Driving Cycle), est entré en vigueur en 1973. Il simule 4 cycles de conduite urbaine et un cycle de conduite extra-urbaine. Depuis 2017, dans le but de mieux reproduire les conditions réelles de conduite et d'harmoniser au niveau mondial les tests d'émissions, le test WLTC (Worldwide harmonized Light vehicles Test Cycles) a remplacé le cycle précédent. Il comporte 4 parties de simulation de conduite dites, *basse, moyenne, haute, très haute*.

La Figure 1 présente les cycles NEDC et WLTC. Les principales différences du nouveau cycle par rapport à l'ancien sont [5]:

- le temps d'analyse (+ 10 minutes) et par conséquent le nombre de kilomètre parcouru (x2),
- l'augmentation du temps de conduite non urbaine,
- l'augmentation de la vitesse moyenne (de 34 à 46,5 km/h) et de la vitesse maximale (de 120 à 131 km/h),

1.1.2 Les normes

- la prise en compte de l'impact en CO₂ et de certaines particularités pouvant influencer sur la consommation (comme le rapport moteur),
- la température de mesure (fixée à 23 °C).

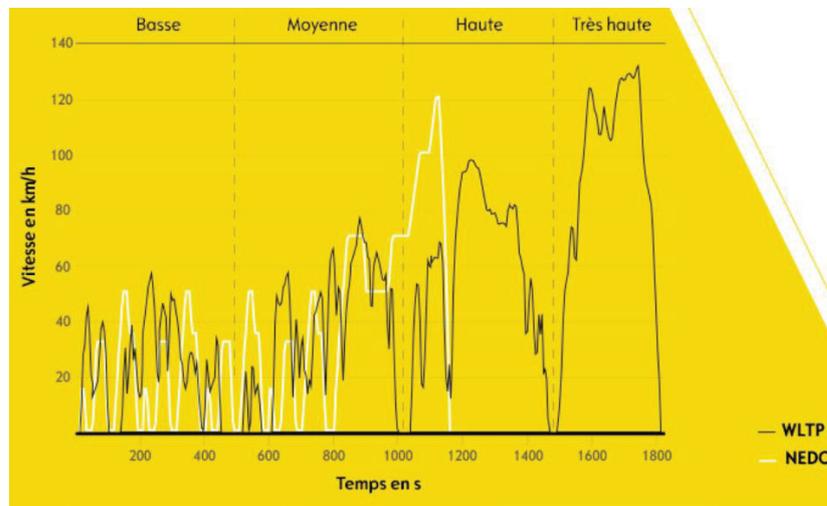


Figure 0-1 : Comparaison des cycles d'homologation NECD (blanc) et WLTP (noir) [6].

De plus, le cycle WLTP comprend un test supplémentaire *Real Driving Emission* (RDE)[7]. Dans ce test, le véhicule est équipé d'un système portable de mesure des émissions comprenant un analyseur de gaz portable, d'un GPS et d'un système d'acquisition. Ce test permet de confronter les résultats obtenus sur banc à rouleau afin de détecter un éventuel programme falsifiant les données des tests d'homologation.

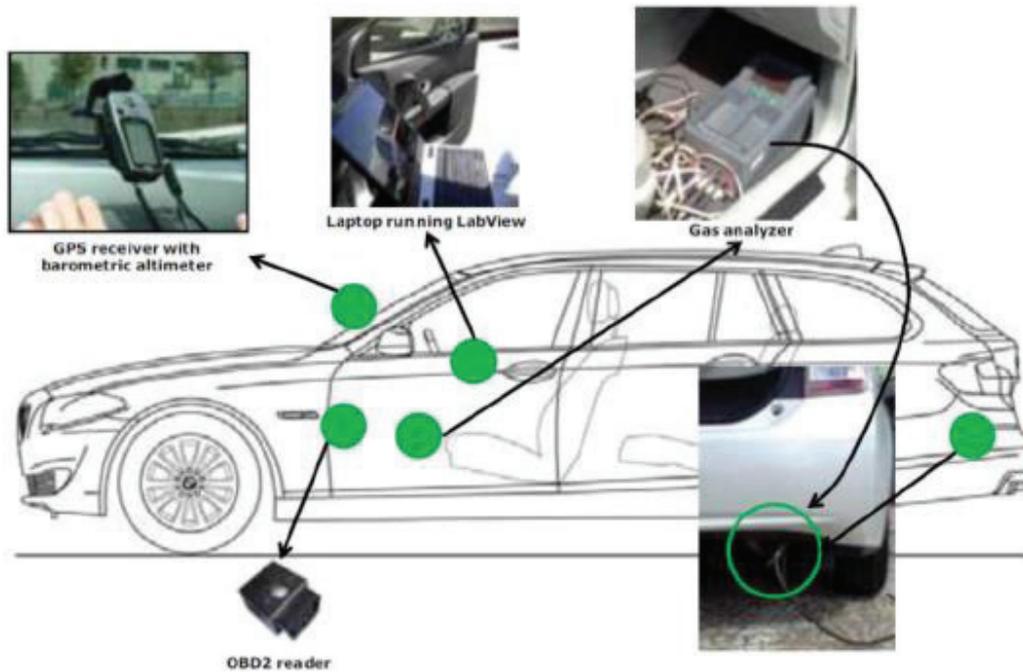


Figure 0-2 : Principaux équipements du système de mesure pour la norme RDE.[7]

1.II Système de post-traitement Diesel

1.II.1 Composition gaz d'échappement Diesel

Les gaz issus du moteur sont caractérisés par le rapport comburant/carburant dans la chambre de combustion. Ce rapport permet de différencier deux conditions du mélange. La richesse est déterminée par un rapport compris entre 0,70 et 0,85, ce qui correspond à un large excès d'oxygène [8]. Le mélange dit « pauvre » correspond à un manque de combustibles par rapport à l'excès de comburant.

Comme présenté lors de la partie I, la combustion du carburant est imparfaite et elle entraîne la formation de polluants. La composition d'un échappement Diesel est donnée dans le Tableau 2. La température dans l'échappement Diesel varie en fonction du régime moteur et donc des portions routières empruntées. Dans un cycle autoroutier, la température moyenne est de 345 °C et seulement de 230 °C dans un cycle urbain [9]. Une faible température des gaz entraîne une faible activité des catalyseurs de dépollution et donc une augmentation des émissions de polluants.

1.II.2 Élimination du CO et des hydrocarbures (DOC)

Tableau 2: Composition d'un échappement à la sortie d'un moteur Diesel.

Composé	Proportion
CO ₂	2 à 12%
H ₂ O	2 à 12 %
O ₂	3 à 17%
NO _x	50 à 1000 ppm
HC	20 à 300 ppm
CO	10 à 500 ppm
Particules	50 à 400 mg/m ³
SO ₂	10 à 30 ppm
N ₂ O	≈ 3 ppm

1.II.2 Élimination du CO et des hydrocarbures (DOC)

Le Catalyseur d'Oxydation Diesel (DOC : Diesel Oxidation Catalyst) est utilisé depuis la fin des années 80 dans les véhicules particuliers. Ses principales fonctions sont l'oxydation de CO et des HC. Le catalyseur permet aussi l'oxydation de NO en NO₂, de la partie organique soluble des particules (SOF) et des hydrocarbures polycycliques aromatiques (PAHs) mais aussi de créer un exotherme pour la régénération du Filtre À Particules (FAP) [10], [11].

Les principales réactions d'oxydation sont les suivantes :



Le catalyseur DOC est déposé sous forme d'une couche poreuse (washcoat) sur les parois des canaux d'un monolithe en cordiérite en forme de nid d'abeille. Ce matériau permet une bonne tenue mécanique, principalement à haute température (>1000 °C), et une bonne adhésion du *washcoat*. Il est composé d'un oxyde support d'une grande surface spécifique sur lequel des métaux sont supportés [12]. Il est principalement composé d'alumine (γ - Al₂O₃) mais il peut aussi contenir de la silice (SiO₂) ou des zéolithes. Le principal problème de l'alumine gamma est sa mauvaise résistance au vieillissement thermique. L'oxyde de zirconium (ZrO₂) est aussi étudié pour sa plus grande surface spécifique [10].

Les métaux principalement utilisés sont le platine (Pt), le palladium (Pd) et le rhodium (Rh). Pour réduire le coût du catalyseur, des métaux de transition ont été testés comme le nickel (Ni) ou le cuivre (Cu). Ces métaux sont moins stables thermiquement et ne sont donc pas commercialisés [13].



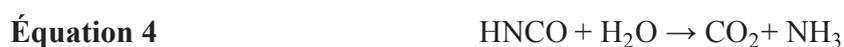
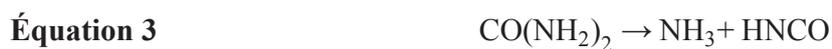
Figure 0-3 : Monolithe en cordiérite en structure de nid d'abeille.

Dans la ligne d'échappement, la température varie entre 100 et 550 °C et diminue avec l'éloignement du moteur [14]. La position du DOC est donc importante. Pour une bonne efficacité catalytique, la température doit généralement être supérieure à 200 °C.

1.II.3 Élimination des NO_x

1.II.3.1 Réduction Catalytique Sélective (SCR)

La réduction catalytique sélective consiste à réduire les oxydes d'azote en ajoutant un réducteur dans les gaz d'échappement oxydants. Plusieurs types de réducteur peuvent être utilisés : ammoniac, urée, HC, alcools... L'ammoniac étant instable dans le temps, le système commercial actuel AdBlue® est à base d'urée (précurseur d'ammoniac) et d'eau, respectivement 33 et 67 %. Ce mélange se trouve dans un réservoir séparé et il est injecté dans l'échappement. Il se passe alors une réaction de décomposition de l'urée en 2 étapes :



1.II.3 Élimination des NOx

L'ammoniac ainsi produit permet de réduire sélectivement les NO_x en milieu oxydant par les réactions suivantes :



Cette méthode permet de réduire 90% des émissions de NO_x lorsque la température de l'échappement est entre 200 et 400°C. Les catalyseurs utilisés pour la SCR sont principalement à base d'oxyde de titane (Ti), de tungstène (W), de vanadium (V) et de zéolithes échangées au fer ou au cuivre [15]–[17].

Cependant, cette méthode se révèle incompatible avec des températures inférieures à 200 °C (démarrage à froid). En effet, la décomposition de l'urée n'est plus totale en dessous de 180 °C et il se forme un polymère à base d'urée (-HNCOX-)_n. Ce polymère se dépose sur toutes les surfaces de l'échappement entraînant des pertes d'efficacité des catalyseurs. Ce polymère se décompose autour de 450 °C [18].

1.II.3.2 Piège à NOx

Un autre système pour la réduction des oxydes d'azote est le piège à NO_x autrement appelé Lean NO_xTRAP (LNT) ou encore NO_x Storage Catalyst (NSC). Ce principe a été développé dans les années 90 par Toyota [19], [20]. Actuellement, le piège à NO_x est couplé avec le DOC avant le système de SCR. Il présente ainsi l'avantage de participer à la réduction des émissions de NO_x lors d'un démarrage à froid et de générer du NH₃ lors des phases réductrices de régénération [21].

Ce système fonctionne en deux étapes qui sont représentées sur la Figure 0-4. Tout d'abord, le catalyseur adsorbe les oxydes d'azote en milieu oxydant jusqu'à saturation de la surface du catalyseur. Cette étape de piégeage dure quelques minutes. Puis, un pulse riche en réducteur (CO, H₂, HC) de quelques secondes est généré par le moteur pour déstocker et réduire les NO_x en azote et ainsi régénérer la surface. Le cycle peut être décomposé en 5 étapes [22] :

- 1- l'oxydation de NO en NO₂,
- 2- l'adsorption de NO et NO₂ sur la surface sous forme de nitrites et nitrates respectivement,

- 3- l'évolution du caractère réducteur de la phase gaz lors du passage en conditions riches,
- 4- la décomposition des nitrites et des nitrates en NOx,
- 5- la réduction des NOx en N₂ sur les sites métalliques.

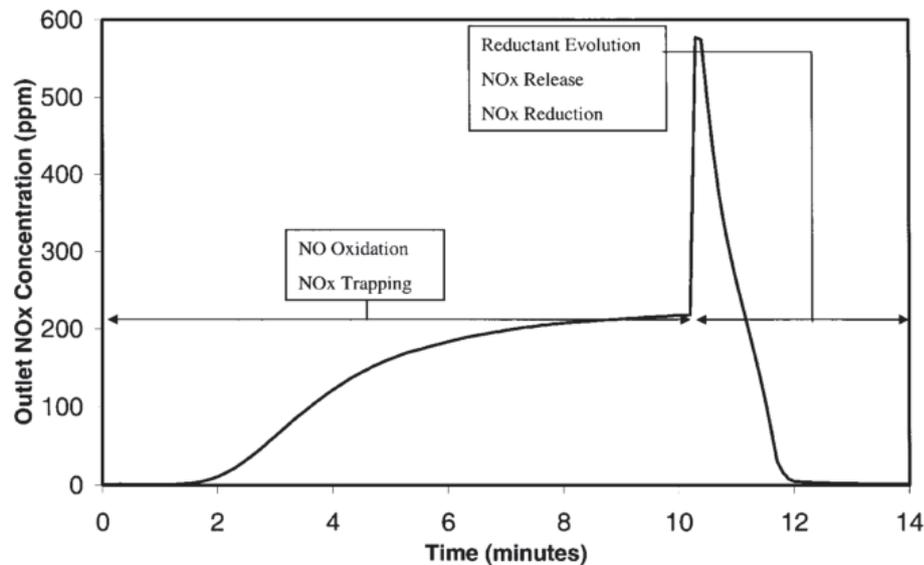


Figure 0-4: Représentation de l'évolution de la concentration en NOx lors d'un cycle LNT [22].

Ces opérations catalytiques nécessitent une combinaison entre des sites métalliques pour l'adsorption et l'oxydation de NO, des sites basiques pour le stockage de NO₂ et des propriétés d'oxydo-réduction pour l'ensemble des étapes. Les principaux matériaux commercialisés sont composés d'un monolithe en cordiérite imprégné d'une phase active contenant plusieurs métaux nobles (Pt, Pd, Rh) supportés sur de l'alumine enrichie avec un adsorbant comme les oxydes de baryum et de cérium [10], [23]. La plupart des travaux étudient le système Pt/BaO/Al₂O₃ [24], [25]. Il peut aussi être dopé avec d'autres éléments basiques comme des alcalins, alcalino-terreux et des terres rares [26].

1.II.3.2.1 Période pauvre en réducteur (piégeage des NOx)

Lors de la période pauvre, le mélange réactionnel est très oxydant. Il est alors impossible de réduire les NOx, ils sont alors stockés sur le catalyseur pendant plusieurs minutes. Olsson et al. ont mis en évidence trois principales étapes cinétiques [27]. Elles peuvent être généralisées par :

1.II.3 Élimination des NOX

- l'adsorption/ désorption d'espèces oxygène sur le métal
- l'adsorption et l'oxydation de NO par le métal
- le stockage des NO_x sur BaO/Al₂O₃

Le monoxyde d'azote s'adsorbe sous forme de nitrites et nitrates selon les réactions suivantes :



Le dioxyde d'azote s'adsorbe par les réactions :



Les espèces O* peuvent être créées par la dissociation de O₂ sur Pt [22].

Il a été montré que l'acidité de NO₂ permet une adsorption plus efficace par rapport à celle de NO. Cependant, la conversion de NO en NO₂ est régie par la thermodynamique (Figure 0-5). À basse température, NO₂ est majoritaire mais la conversion est limitée par la cinétique de la réaction. Le métal en période pauvre permet de convertir NO en NO₂ [28]. Parmi les métaux précieux testés, principalement Pt, Rh et Pd, le plus efficace pour l'oxydation de NO est le Pt [22]. La taille des particules de métal et son support ont aussi un impact sur la cinétique. Des particules de Pt, de taille entre 2 et 4 nm avec un maximum d'atome de platine sur les terrasses, permettent d'obtenir la meilleure fréquence de renouvellement (Turnover Frequency : TOF) des molécules de NO [29]. Cependant, la formation d'oxyde de platine, principalement PtO, est un facteur limitant pour la conversion de NO [30].

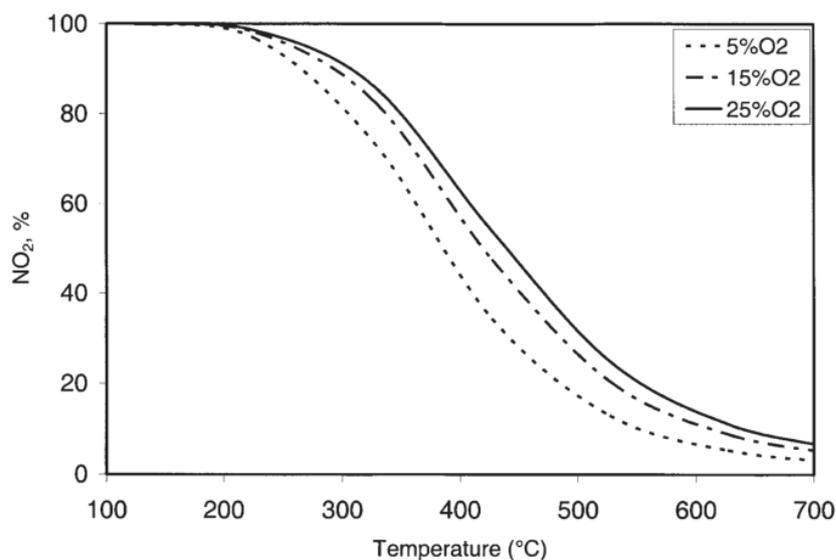


Figure 0-5: Équilibre thermodynamique NO/NO₂ en fonction de la température pour 250 ppm de NO_x avec 5, 15 et 25% d'O₂ et un complément de N₂ [22].

L'ajout d'oxyde de baryum sur le support est très fréquent, principalement pour sa forte basicité. L'adsorption de NO₂ en présence d'oxygène se fait principalement sous forme de nitrates [31] alors qu'en présence de NO/O₂, la formation de nitrites est préférentielle et celle de nitrate est lente [31], [32]. La capacité de stockage est liée au nombre de sites accessibles mais aussi à la proximité entre la fonction d'oxydation de NO et la fonction de stockage [33]. La répartition des particules de Pt près de BaO est nécessaire pour bénéficier du spillover du NO₂ à la surface de l'oxyde [27]. Néanmoins, l'oxyde de baryum peut former des hydroxydes et des carbonates à sa surface par adsorption de H₂O et CO₂ présents dans le milieu réactionnel [22].

L'ajout d'oxyde de cérium à un catalyseur Ba-Pt/Al₂O₃ permet, d'une part, d'augmenter légèrement la conversion de NO en NO₂ mais aussi d'augmenter la capacité de stockage des NO_x [24]. Le principal avantage de la cérium par rapport à l'oxyde de baryum est sa capacité de stockage à basse température [34], [35]. Ji et coll. [25] ont montré que la cérium permettait la formation de nitrates de cérium à 200 °C contrairement à l'oxyde de baryum. Par contre, il n'y a pas d'effet positif de la cérium à une température supérieure à 400 °C. Corbos et al. ont montré qu'à 400 °C les capacités d'adsorption sont liées à la basicité globale du matériau, mais n'ont pas expliqué les capacités de stockage de l'oxyde de cérium à 200 °C [35].

1.II.3 Élimination des NOX

Plusieurs études ont montré l'impact de la substitution partielle du cérium par du zirconium (Zr) [36]–[40] sur la capacité de stockage de la cérine. Daturi et al. ont montré une augmentation de 175 % de la conversion de NO par l'ajout de 25% de Zr dans la cérine [36]. De plus, la sélectivité en N₂ est fortement augmentée avec plus de 90% de NO transformé en N₂. Le zirconium permet une plus grande mobilité des espèces oxygène dans l'oxyde ainsi que la création de lacunes d'oxygène qui sont capables d'adsorber NO. Dans cette étude les auteurs n'observent pas de formation de N₂O, contrairement au catalyseur avec du platine supporté.

L'ajout d'autres dopants que le zirconium, principalement des terres rares, dans la cérine permet d'augmenter également ses performances en stockage des NOx notamment le praséodyme (Pr) [41]. En effet, la haute réductibilité de Pr⁴⁺ en Pr³⁺, liée à la mobilité de l'oxygène dans le réseau cristallin, permet une augmentation de la capacité d'oxydation du NO pendant la période pauvre. De plus, l'ajout de Pr permet de créer des lacunes d'oxygène (□) dans la structure. Elles sont utiles pour le stockage des NOx, comme le montre les équations ci-dessous [42].



De plus, l'ajout de praséodyme permet de diminuer la force des liaisons des NOx adsorbés. Cela entraîne une augmentation de 10 à 15% de la conversion des NOx lors de conditions de test pauvre-riche par rapport à la cérine pure [41].

Les capacités de stockage des matériaux sont altérées par les compétitions thermodynamiques sur les sites d'adsorption avec d'autres gaz tel que l'eau, CO₂, CO [22], [35], [43]. L'ajout d'eau à 300 °C dans le flux entraîne une diminution de 16% des capacités d'adsorption sur Pt/Ba/Al₂O₃. De plus, la présence de CO₂ diminue de 45% la capacité de stockage d'un catalyseur Pt/K/Al₂O₃ [22]. La cérine a une plus faible sensibilité au CO₂ à faible température que l'oxyde de baryum [35]. La présence de monoxyde de carbone dans le mélange gazeux altère également l'adsorption des NOx. En effet, CO peut réagir avec NO₂ comme décrit dans l'équation ci-dessous [43]. Le propène n'a pas d'impact direct sur le stockage mais il peut inhiber la réaction de CO avec NO₂.



La pression partielle en oxygène est aussi un facteur important. La capacité de stockage des NOx augmente avec la concentration en O₂. En effet, l'oxydation de NO en NO₂ et la formation de nitrates sont ainsi favorisées.

Le système NOxTRAP est très sensible au vieillissement. Matsumoto montre une baisse de 28% de la conversion des NOx après une utilisation sur véhicule pendant 100 000 km [9]. Le principal problème soulevé dans cette étude est la contamination par le soufre du catalyseur, ce qui a aussi été démontré dans d'autres études [35], [44]. Le soufre de manière générale s'adsorbe sur le catalyseur et bloque les sites d'adsorption et de réaction. Pour régénérer la phase active il est nécessaire de réaliser un procédé dit DeSOx à une température supérieure à 600 °C en milieu réducteur [22], [35]. Il a aussi été montré que le vieillissement de BaO/Al₂O₃ entraîne la formation d'une phase BaAl₂O₄ qui réduit considérablement la capacité de stockage des NOx [16].

1.II.3.2.2 Mécanisme de déstockage/ réduction

Comme décrit dans la partie précédente, les NOx sont stockés sur la surface du catalyseur jusqu'à saturation. Il est alors nécessaire de régénérer le catalyseur et de réduire les NOx en N₂. Le cycle riche en réducteur est amorcé par une post-injection de carburant dans la ligne d'échappement. Il se forme alors un front de réduction riche en HC, CO et H₂. La richesse est suffisamment importante pour consommer l'oxygène dans le gaz et dans la plupart des cas, celui adsorbé sur le catalyseur. Cette étape dure généralement quelques secondes.

L'hydrogène est le réducteur le plus efficace à basse température par rapport à CO ou aux hydrocarbures [45], [46]. À haute température (>350 °C) les activités sont comparables pour les deux premiers réducteurs. Choi et al. font l'hypothèse d'un empoisonnement des sites Pt par CO à basse température (200 °C) [46].

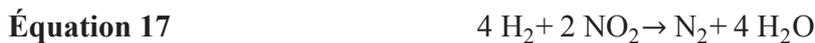
Le pulse réducteur entraîne aussi une forte augmentation de la température à cause de l'exothermicité des réactions d'oxydation. Une hausse de 150 °C a été observée [22] ce qui favorise la désorption des NOx. Le deuxième facteur est le changement d'environnement. Dans un milieu sans oxygène, la stabilité des nitrates est extrêmement réduite avec la possibilité de réduire les nitrates en nitrites qui sont encore moins stables. Cependant, la réduction des NOx (émis par la décomposition des nitrates) en N₂ n'est pas forcément complète et des NOx résiduels peuvent être analysés dans le flux.

1.II.3 Élimination des NOx

Trois hypothèses sont envisagées pour décrire la réduction des NOx lors des pulses riches sur un système Pt/Ba/Al₂O₃ [22] :

- Dans le premier modèle, les oxydes de platine sont tout d'abord réduits par le réducteur. Les NOx sont alors réduits sur les particules de Pt réduites. Pour avoir une activité élevée, la taille des particules doit être grande pour limiter la réoxydation du Pt et permettre la dissociation de la liaison N-O
- Le second modèle propose une réaction directe entre les NOx et le réducteur (réduction catalytique sélective des NOx par l'hydrogène, le monoxyde de carbone ou les hydrocarbures). Les réactions sont différentes pour chaque réducteur :

- Pour H₂ :



- Pour CO :

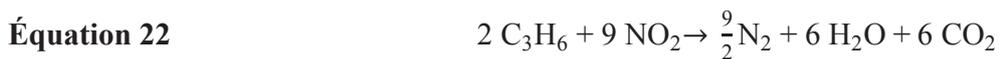


Cependant, le CO peut aussi réagir selon la réaction de water-gaz-shift (WGS) :



La réaction de WGS peut avoir lieu sur le métal précieux mais aussi sur le support [22]. Il est connu que la cérine est un matériau qui favorise cette réaction.

- Pour le propène qui est utilisé dans la littérature comme HC modèle pour les réactions de réduction des NOx:



- Le troisième modèle implique la réduction des nitrates adsorbés sur le matériau de stockage.

Les nitrates formés en surface de BaO migrent progressivement dans l'oxyde pour former Ba(NO₃)₂. Ces derniers sont plus difficiles à réduire. L'ajout de la cérine dans un système Pt/Ba/Al₂O₃ diminue la formation de cette phase et donc la température de désorption [25].

1.II.3.2.3 Inconvénients du système NOxTRAP

Comme évoqué précédemment, le système NOxTRAP est très sensible au vieillissement. Les principales problématiques liées aux catalyseurs de piège à NOx sont l’empoisonnement par le soufre et la dégradation thermique.

La dégradation thermique est liée au frittage des nanoparticules métalliques et des cristallites du support. Elle entraîne une baisse de la dispersion métallique et de la surface spécifique du catalyseur. En outre, dans le cas des système Pt/Ba/Al₂O₃, une modification chimique de la phase active en une phase non active peut avoir lieu [47]. Il a été montré que le vieillissement thermique à des températures supérieure à 600 °C de BaO/Al₂O₃ entraîne la formation d’une phase BaAl₂O₄ [22]. L’oxyde de baryum peut également se transformer en BaSO₄ lors d’un traitement thermique en présence de soufre. Ces deux phases diminuent fortement la capacité d’adsorption des NOx [48]. La cérine présente l’avantage de former la phase BaCeO₃ qui ne permet pas la formation de BaAl₂O₄ et se régénère à plus basse température [44].

Beaucoup d’études portent sur le frittage à hautes températures des métaux supportés. Trois mécanismes principaux existent : la migration des cristallites, la migration des atomes et le transport en phase vapeur. Les deux premiers sont schématisés sur la Figure 0-6. La migration de l’ensemble de la cristallite jusqu’à collision et coalescence est représentée sur la partie B. Sur la partie A, il s’agit de la migration atomique. Dans ce modèle, la cristallite se redisperse en atomes qui vont migrer et coalescer avec une cristallite plus grosse et plus stable. Enfin à très haute température, certains oxydes de métaux se volatilisent et condensent pour former de plus grosses particules [47], [49].

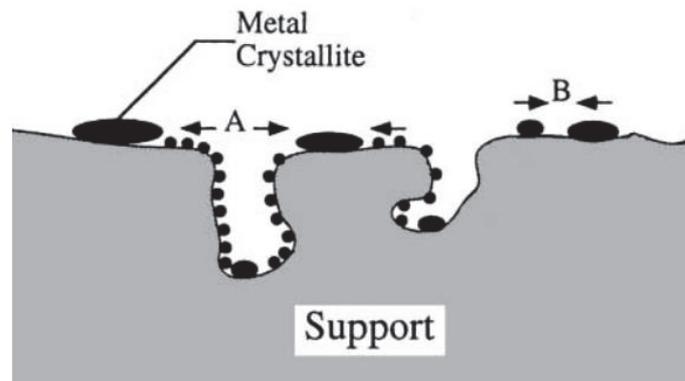


Figure 0-6 : Modèles d'augmentation de la taille des particules métalliques, en A : la migration atomique, en B : la migration des cristallites [47].

Le vieillissement thermique sous flux oxydant a un impact sévère sur les performances de catalyseurs NOxTRAP [50]. La désactivation est principalement liée au frittage des particules de Pt. Comme vu précédemment, l'oxydation de NO a lieu sur les terrasses et le TOF diminue pour des particules supérieures à 4 nm [29]. En effet, au-delà de cette taille de particule la quantité d'atome de platine disponible pour la réaction est plus faible.

1.II.3.3 L'adsorption passive de NOx (PNA : Passive NOx Adsorber)

Comme décrit dans le paragraphe 1.II.3.1, le système SCR-NH₃ est le plus utilisé pour l'abatement des émissions de NOx des véhicules Diesel. Le principal défi scientifique et industriel est la réduction des oxydes d'azote à basse température. Lors des premières minutes de fonctionnement du moteur, les températures dans la ligne d'échappement ne sont pas suffisamment élevées pour permettre l'utilisation du système SCR à l'ammoniac. Il est donc nécessaire d'ajouter à cette technique un second procédé pour l'abatement des NOx lors des démarrages à froid, comme l'adsorption passive des NOx. Ce procédé consiste à ajouter dans la formulation du DOC un matériau actif pour le stockage des NOx à basse température. Le principe est de stocker les oxydes d'azote à basse température et de les désorber lorsque la température de l'échappement atteint 200 °C. À cette température, le système SCR, placé en aval, peut prendre le relais sur la dépollution des NOx. Les matériaux les plus étudiés contiennent du Pd supporté sur des oxydes mixtes à base de cérium ou des zéolithes [51].

Ji et al. [51] ont étudié la capacité de stockage des NO_x entre 80 et 160 °C de catalyseurs à base de Pt et de Pd supportés sur cérine-zircone. Le mélange réactionnel utilisé contenait 5% O₂, 5% CO₂, 3.5% H₂O et 300 ppm NO. L'impact de la variation de la proportion de Zr/Ce dans la solution solide ainsi que la nature et la teneur en métaux nobles sur la capacité de stockage et de desorption des NO_x a été analysé. Le Pt augmente la capacité de stockage car plus actif que le Pd pour l'oxydation de NO. Cependant le Pd permet de stocker majoritairement des nitrites qui sont moins stables que les nitrates et désorbent donc à plus basse température (< 350 °C). L'incorporation de zirconium dans la cérine améliore la mobilité des oxygènes ce qui entraîne la mobilité des lacunes d'oxygène. Ces dernières sont le site d'adsorption des NO_x. Le catalyseur le plus performant contient 0.5% Pd et 0.5% Pt en masse dispersé sur Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂ [51].

Les zéolithes imprégnées par du Pd sont aussi des matériaux étudiés pour le stockage des NO_x à basse température [52]. La Figure 0-7 est issue d'une étude de Chen et al.. Ils comparent les capacités de stockage de NO à 100 °C dans un mélange réactionnel représentatif d'un échappement Diesel de différentes zéolithes échangées par du Pd avec un catalyseur Pd/CeO₂. La Figure 0-7 montre que les systèmes Pd/zéolithes sont capables de stocker NO à 100 °C et présentent une capacité de stockage bien plus élevée que celle de Pd/CeO₂. La structure de la zéolithe joue un rôle important sur les propriétés d'adsorption et de désorption. En effet, la désorption est inversement proportionnel à l'ouverture des pores [53]. Lee et al. [54] ont étudié l'impact du rapport Si/Al et Pd/Al dans ZSM-5 sur ces propriétés de stockage de NO à 120 °C dans un mélange réactionnel contenant 10% O₂, 5% H₂O et 100 ppm de NO. Les résultats montrent un fort impact de la concentration en Al sur les interactions entre le Pd et ZSM-5 et sur la capacité de stockage de NO. Le catalyseur le plus performant contient 2% en masse de Pd et un rapport Si/Al de 30. Les cations isolés Pd²⁺ stabilisés par deux Al semblent être les sites actifs pour adsorber NO [54].

1.II.4 Élimination des particules

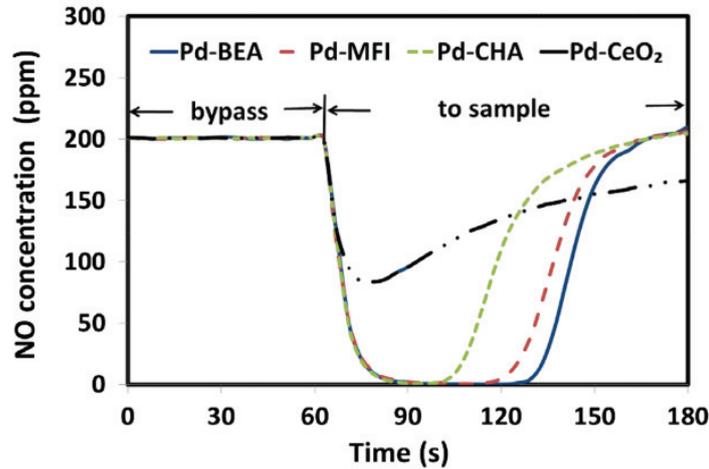


Figure 0-7 : Comparaison de l'adsorption de NO à 100 °C sur Pd-zéolithe et Pd-cérine [52]. Mélange réactionnel : 200 ppm NO, 200 ppm CO, 50 ppm n-C₁₀H₂₂, 12 % O₂, 5 % CO₂ et 5 % H₂O

1.II.4 Élimination des particules

Le Filtre À Particules (FAP) a été introduit par le groupe PSA Peugeot Citroën en 2000. Le FAP est devenu obligatoire en France en 2011. Il s'est progressivement étendu à tous les véhicules Diesel pour respecter la réglementation Euro 6.

Le filtre à particules est un monolithe en céramique (Figure 0-8). Les parois sont poreuses et les canaux sont bouchés alternativement soit à l'entrée soit à la sortie. Le FAP fonctionne en deux phases : la filtration et la régénération. Tout d'abord, le flux chargé en particules entre par un canal non bouché à l'entrée. Il traverse ensuite la paroi et ressort par un canal non bouché à la sortie. Les particules s'accumulent sur les parois des canaux entrants. En s'accumulant, la filtration est améliorée mais la perte de charge aux bornes du FAP augmente. Cela entraîne une diminution du rendement moteur qui se traduit par une augmentation de la consommation en carburant. Le filtre doit donc être régénéré périodiquement en brûlant les suies accumulées. Malheureusement, la combustion des suies, composées d'un noyau en carbone, n'a lieu qu'à partir de 650 °C en présence d'oxygène, température jamais atteinte dans un échappement Diesel. Par conséquent, les constructeurs ont mis en place plusieurs stratégies pour régénérer le FAP. La régénération passive a lieu continuellement par combustion des particules à l'aide du NO₂ produit dans le DOC [4]. Ce système peut être catalysé par l'ajout d'un catalyseur à base de Pt dans le FAP. La régénération active, quant à elle, est réalisée par une post-injection de carburant. En s'oxydant dans le DOC, elle

va permettre de rapidement élever la température dans la ligne d'échappement jusqu'à atteindre 650 °C dans le FAP. Cette température permet ainsi la combustion des suies.

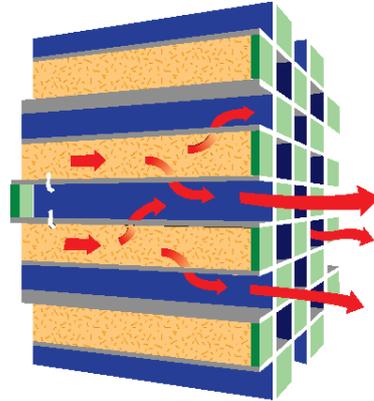


Figure 0-8 : Schéma de principe d'un filtre à particules.

1.III La cérine comme catalyseur pour la dépollution automobile

En 1976, Ford est le premier constructeur à montrer l'effet de stockage et de relargage de l'oxygène dans la cérine. Cette capacité liée à la création et l'annihilation de lacunes d'oxygène est totalement réversible. Cette propriété est utile pour l'oxydation du CO et des hydrocarbures ainsi que la réduction du NO dans les catalyseurs trois voies en dépollution des moteurs essence.

1.III.1 Propriétés de la cérine et impact des dopants

1.III.1.1 La structure

Le cérium est un élément de la famille des lanthanides qui peut prendre des états d'oxydation +3 et +4. La cérine de formule CeO_2 est cristallisée dans la structure cubique face centrée (FCC), son groupe d'espace est $Fm\bar{3}m$. Chaque cation de cérine est lié à 8 atomes d'oxygène tandis qu'un anion d'oxygène est au centre d'un tétraèdre à quatre cations Ce^{4+} . La structure autrement appelée fluorite (comme celle de CaF_2), est présentée Figure 0-9.

La réduction progressive de CeO_2 s'accompagne de la création de lacunes d'oxygène qui modifient la maille cristallographique. Pour les compositions intermédiaires CeO_x avec $2 \geq x > 1,5$, la structure FCC est conservée [55]. La forme la plus réduite de la cérine est Ce_2O_3 de structure hexagonale de groupe d'espace $P\bar{3}m1$.

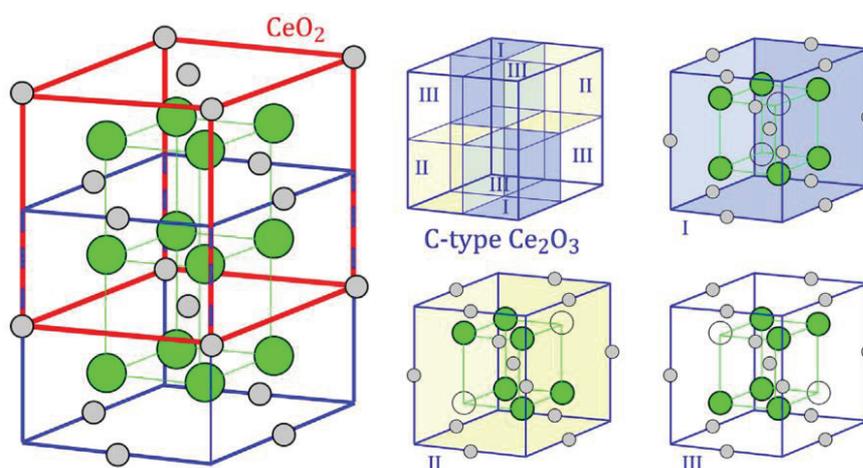


Figure 0-9 : Structures de CeO₂ à gauche et Ce₂O₃ à droite, O en vert, Ce en gris et lacune d'oxygène en ronds non remplis [56].

La Figure 0-10 présente à gauche le diffractogramme d'un échantillon 1% Pt/CeO₂ [56]. Les principaux pics entre 25 et 60° correspondent à la diffraction des plans cristallins (111), (200), (220) et (311) de CeO₂. Le platine est présent dans une phase cristalline métallique correspondant aux particules présentes à la surface de CeO₂. Le platine métallique a une structure cubique du groupe d'espace Fm-3m. Les pics les plus intenses sont à 39.8° et 46.3° et correspondent respectivement aux plans (111) et (200).

La Figure 0-10 (droite) présente l'évolution du paramètre de maille de la cérine en fonction de la température lors d'un traitement réducteur sous hydrogène [57]. Celui-ci peut être calculé par la méthode de Rietveld. Cette modification du paramètre de maille est liée d'une part à la dilatation thermique de la cérine et d'autre part à la réduction des cations Ce⁴⁺ en Ce³⁺. Le coefficient de dilatation thermique est déterminé lors d'une montée en température sous air. Il est calculé selon l'Équation 23 et vaut 1,56 K⁻¹ pour la cérine [58].

Équation 23
$$a = a_0 (1 + \alpha_T T)$$

Avec : a = le paramètre de maille à la température T (K), a_0 = le paramètre de maille à 0 K. α_T = le coefficient d'expansion thermique.

D'autre part, la réduction des cations Ce^{4+} en Ce^{3+} entraîne une augmentation de la maille de la cérine en raison de l'augmentation de leur taille (de 0,097 à 0,114 nm).

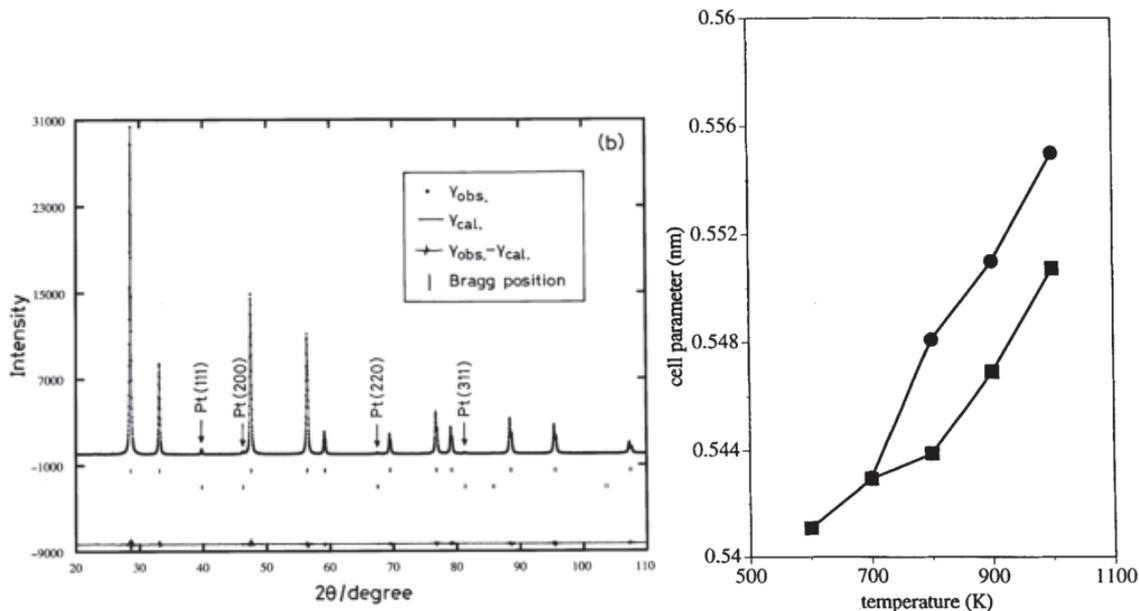


Figure 0-10 : À gauche : diffractogramme d'un catalyseur 1% Pt/CeO₂. À droite : variation du paramètre de maille de la cérine en fonction de la température pour deux cérines différentes [57], [59].

L'ajout de Zr dans la cérine crée une solution solide dont la structure cristallographique dépend du taux de dopage [60]. En effet, la taille des cations Zr^{4+} est plus faible que celle des Ce^{4+} (0,084 contre 0,097 nm) ce qui entraîne des évolutions structurales. Le Tableau 3 regroupe l'ensemble des phases cristallines présentes pour l'ensemble de la gamme du mélange $Ce_{1-x}Zr_xO_2$.

Tableau 3: Classification des phases de la solution solide $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ [60].

Composition (% mol Ce)	Phase	Groupe d'espace
0-10	Monoclinique (m)	$P2_1/c$
10-30	Tétraonale (t)	$P4_2/nmc$
30-65	Tétraonale (t')	$P4_2/nmc$
65-80	Tétraonale (t'')	$P4_2/nmc$
80-100	Cubique (c)	$Fm3m$

1.III.1 Propriétés de la cérine et impact des dopants

Les cations praséodyme ont des tailles similaires à celle du cérium, respectivement 0,096 et 0,113 nm pour Pr^{4+} et Pr^{3+} . Singh et al. ont étudié la structure d'une solution solide $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ avec $x = 0,90$ et $0,75$ [61]. Celle-ci est de type fluorite pour les deux compositions avec un paramètre de maille respectivement de 5,4307 et 5,4461 Å. L'augmentation du paramètre de maille est liée à la présence de cations Pr^{3+} dans les solutions solides même sous atmosphère oxydante.

La spectroscopie Raman est sensible aux défauts structuraux de la cérine. La Figure 0-11 (haut) présente les spectres d'une cérine contenant des défauts et l'autre peu. La bande principale de la cérine à 462 cm^{-1} correspond au mode de vibration F_{2g} de la structure fluorite et peut être attribuée à des elongations $\nu(\text{Ce-O})$ [62]. Dans la cérine contenant peu de défauts, cette bande est la plus intense (spectre bleu). La bande à 560 cm^{-1} indique la présence d'un grand nombre de défauts dans la deuxième cérine (spectre rouge) [63], [64]. Elle est constituée de deux composantes D1 et D2 autour de 540 cm^{-1} et une autre à 600 cm^{-1} . Elles correspondent respectivement aux défauts induits par la présence de lacunes d'oxygène avec une symétrie différente de celle du groupe O_h et des défauts sans lacune d'oxygène avec une symétrie O_h . Les bandes entre 250 et 280 cm^{-1} sont attribuées aux défauts de surface de la cérine [65].

Pour un catalyseur $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ de structure tétragonale (avec $0,4 < x < 0,6$), cinq bandes sont observées (138, 256, 312, 474 et 630 cm^{-1}) qui correspondent aux modes actifs en Raman (A_{1g} , $2B_{1g}$ et $3E_g$) [66]. Le dopage entraîne un décalage systématique de la bande F_{2g} vers les plus bas nombres d'onde [64], [67] lié à l'augmentation du paramètre de maille de la cérine. La Figure 0-11 (bas) présente les spectres Raman d'un catalyseur $\text{Ce}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{O}_2$. Westermann et al. ont montré que la bande à 567 cm^{-1} correspond à des défauts particuliers contenant des cations Pr^{4+} et donnant lieu à un effet de résonance [68]. À l'état réduit, ce défaut disparaît ce qui permet l'observation des bandes de défauts D1 et D2 impliquant des cations Pr^{3+} .

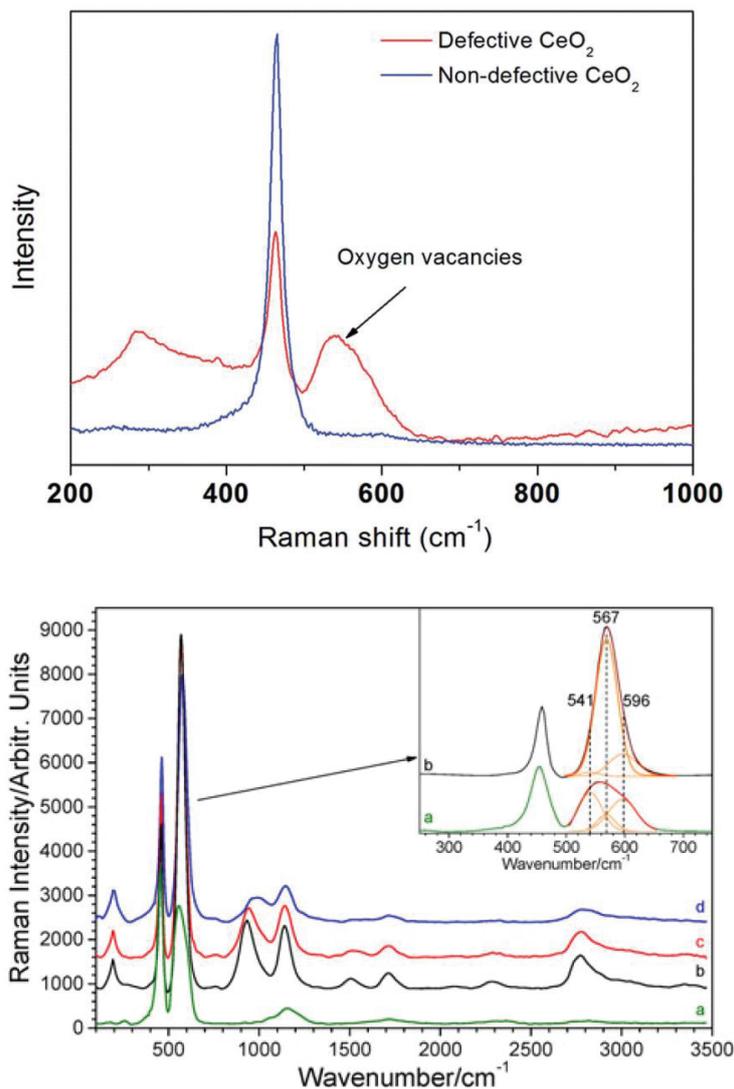


Figure 0-11 : En haut : spectres Raman de deux céries dont une présente des défauts structuraux, en bas : spectres Raman de cériine dopée à l'oxyde de praséodyme à l'état réduit (a) et après oxydation (b : 77 K, c : 163 K, d : 298 K ($\lambda = 514$ nm)) [63], [68].

Les espèces adsorbées peuvent aussi être détectées en Raman, en particulier les carbonates (CO_3^{2-}) à 1052 cm^{-1} (mode de vibration ν_1), les espèces peroxy (O_2^{2-}) vers $840\text{-}860 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{O-O})$), les superoxy (O_2^-) vers 1125 cm^{-1} ($\nu(\text{O-O})$) et les groupements hydroxyle entre 3680 et 3740 cm^{-1} ($\nu(\text{O-H})$) [62].

L'ajout de platine sur la cériine entraîne l'apparition de deux bandes à 550 cm^{-1} et 675 cm^{-1} . Elles sont attribuées aux vibrations d'espèces PtO_x en interaction avec la cériine

respectivement $\nu(\text{Pt-O-Ce})$ et $\nu(\text{Pt=O})$ [69]. La variation du degré d'oxydation du platine modifie fortement l'intensité de la bande.

1.III.1.2 La réductibilité

La réductibilité d'un matériau peut être mesurée par Réduction en Température Programmée (Temperature Programmed Reduction: TPR). La TPR est réalisée par réduction de l'échantillon par un flux réducteur, le plus souvent du dihydrogène. Le tracé de la consommation en fonction de la température permet de déterminer la ou les température(s) de réduction. Le calcul de la consommation globale donne accès au taux de réduction de l'échantillon.

La température de réduction peut varier en fonction la surface spécifique de l'échantillon, comme le montre l'étude de Giordano et al. (Figure 0-12) [70]. Pour une faible surface spécifique, un seul pic de réduction est observé à 820 °C [57]. Cette consommation à haute température correspond à la réduction en masse de la cérine. La réduction à haute température est limitée par la diffusion des lacunes d'oxygène dans le matériau. À plus basse température, 350-550 °C, le pic de réduction correspond à la réduction de la surface de la cérine. L'Équation 24 montre la réaction de réduction.

Équation 24

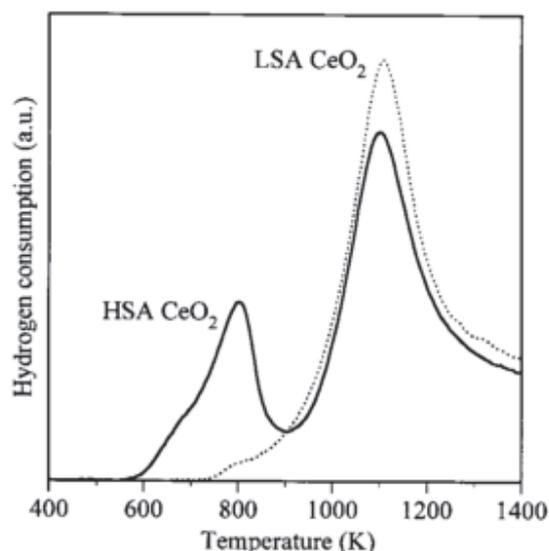


Figure 0-12: Courbes TPR d'une cérine à faible surface spécifique (LSA – 3 m²/g) et d'une autre cérine à haute surface spécifique (HSA – 44 m²/g) [70].

L'ajout de substituant peut améliorer la réductibilité de la cérine. La Figure 0-13 présente la consommation d' H_2 en fonction de la température pour deux supports : CeO_2 et $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ [71]. Les cations Zr^{4+} ne sont pas réductibles. Néanmoins, ils permettent d'augmenter sensiblement la mobilité des anions oxygène de la solution solide et donc la réductibilité de la cérine [72]. L'augmentation du pic peut suggérer que la réduction de la surface et du volume du catalyseur se produit en même temps. Une modification des pics de consommation d' H_2 est observée lors d'une seconde TPR suivant une étape de réoxydation sous O_2 à 424 °C sur $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$. Celle-ci démontre une activation des propriétés de réductibilité de la cérine-zircone après une première réduction. De plus, la liaison Zr-O entraîne une meilleure affinité avec l'eau que la liaison Ce-O. Cela rend le processus d'hydroxylation de la surface plus facile. L'élimination des groupes OH au cours de la TPR génère des acides de Lewis forts qui jouent un rôle important dans l'activation de H_2 [73].

La consommation d' H_2 est modifiée par l'ajout de métal. En effet, il entraîne un décalage important du pic de réduction de la surface vers les basses températures [71], [74]. L'ajout de métal permet de dissocier le dihydrogène et de former des espèces $H\bullet$ qui seront mobiles à la surface de la cérine. De plus, la réduction du métal entraîne un pic à basse température, parfois indissociable de la réduction de la cérine surfacique. À haute température, la réduction de la cérine n'est pas modifiée par la présence d'un métal.

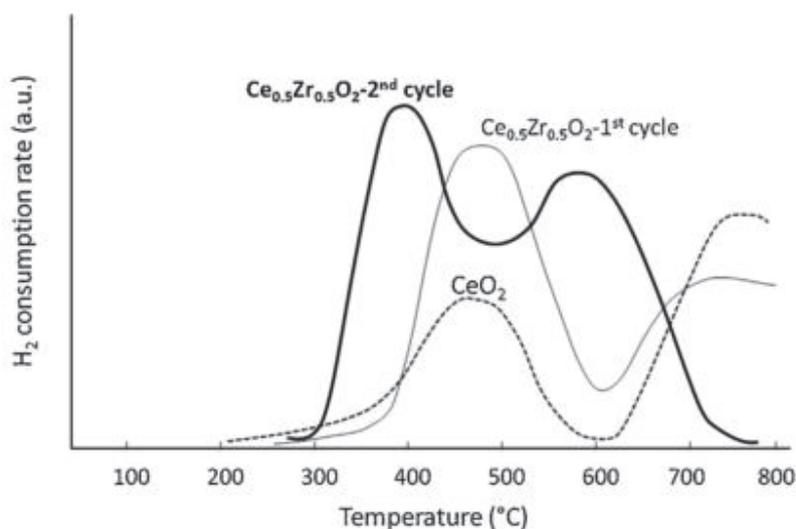


Figure 0-13 : Courbes TPR- H_2 pour CeO_2 et $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ [71].

1.III.1 Propriétés de la cérine et impact des dopants

La Figure 0-14 présente les deux modes de consommation d' H_2 les plus probables [75] sur un catalyseur Pt/CeO₂. Tout d'abord, sur la première ligne, H_2 (ou CO) réduit deux cations Ce^{4+} en Ce^{3+} (en gras) en suivant la réaction de l'Équation 24 (formation d' H_2O). La lacune d'oxygène formée peut alors adsorber et dissocier une molécule d'eau tout en maintenant le degré d'oxydation +III de la cérine. L'autre voie (2nd ligne) propose que le platine métallique puisse dissocier H_2 . Les espèces H^* sont mobiles à la surface de la cérine et peuvent former des groupements OH sur les oxygènes pontés. La formation des OH entraîne la réduction des Ce^{4+} les plus proches.

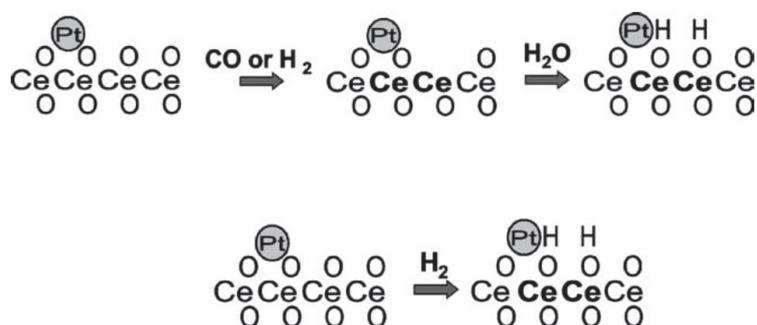


Figure 0-14 : Schéma de principe de la réduction. Sur la première ligne, réduction de la cérine par élimination d'un oxygène. Sur la seconde ligne, dissociation du dihydrogène sur Pt⁰ [75].

1.III.1.3 La conductivité électronique et ionique

La structure de la cérine peut supporter l'insertion de dopants et la réduction. Ces défauts peuvent entraîner une grande mobilité des électrons. Selon sa composition et l'atmosphère environnante, la cérine peut être un semi-conducteur de type n (électron), p (trou électronique) et conducteur ionique par les anions oxygène. La résistance à la frontière des grains dépend de ses propriétés texturales (granulométrie, porosité) et de la nature des dopants et impuretés [76]. La conductivité électronique de la cérine réduite à 1000 °C est inférieure à 3% de la conductivité totale à une P_{O_2} de 10^{-6} atm [60]. De plus les changements de taille des grains ne limitent pas la vitesse de migration des électrons [77]. À 800 °C, la mobilité des électron-trous est d'environ 10^{-5} cm².Vs⁻¹ pour des pressions partielles d'oxygène élevées. Alors que celle des électrons atteint $6,1.10^{-3}$ cm².Vs⁻¹ pour de faibles pressions partielles d'oxygène [78].

La conductivité ionique et électronique varie en fonction de la pression partielle en oxygène. Sous air, la conductivité ionique est plus faible que la conductivité électronique dans la

cérine pure. Le maximum de conductivité ionique est estimé à $7 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour $\text{CeO}_{1,9}$ à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ [77]. Une baisse de la pression partielle en oxygène entraîne une augmentation de la concentration en lacunes d'oxygène qui permettent la mobilité des anions au détriment de la mobilité électronique [79]. Dans sa thèse, V. Frizon montre que le coefficient de diffusion D^* de l'oxygène dans un composé $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,20}\text{O}_2$ est 100 fois moins élevé que dans $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,1}\text{Pr}_{0,45}\text{O}_2$ à basse température [80, pp. 116–141].

1.III.2 Couple Pt/CeO₂

1.III.2.1 Interactions Pt/CeO₂

Le platine représente 0,003 ppb de la couche terrestre. Cela fait de lui un élément rare et donc onéreux, environ 24 000 €/tonne. Or, pour la catalyse, seule la surface exposée au gaz est active. Les atomes au cœur de la particule sont « perdus » pour l'adsorption de molécules. Néanmoins ils sont nécessaires pour stabiliser certaines structures et états électroniques. Pour limiter le prix d'un catalyseur il est nécessaire de limiter la quantité de métal noble. Une des solutions est d'augmenter la dispersion du métal sur le support. Cela revient à diminuer la taille des particules de platine. Un concept actuellement très étudié est la dispersion atomique du métal sur le support. Cela permet à chaque atome d'être accessible pour la réaction. D'autre part, les catalyseurs de dépollution automobile sont souvent exposés à des températures supérieures à $800 \text{ }^\circ\text{C}$, en particulier lors de la régénération du FAP. Il est donc nécessaire de limiter le frittage lors des traitements thermiques à haute température.

Le catalyseur platine sur cérine est utilisé pour diverses réactions comme l'hydrogénation, la réaction de water-gaz-shift et les réactions d'oxydation. La réaction d'oxydation de CO est une réaction modèle très utilisée dans la littérature pour étudier l'impact de différents paramètres comme la taille des particules, l'impact du support... Il est admis que le platine métallique est la phase active. Les meilleurs TOF sont obtenus pour des particules de 2 à 7 nm sur différents supports (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2). Contrairement à Al_2O_3 et SiO_2 , CeO_2 est réductible ce qui peut conduire à une oxydation des métaux comme le platine [59]. Le couple Pt/CeO₂ est aussi très connu pour ses fortes interactions métal-support (SMSI : Strong Metal-Support Interaction) qui lui confèrent des propriétés particulières [60]. En outre, l'ajout de platine sur CeO₂ améliore sa stabilité thermique [81].

La taille des particules de platine est importante pour le transfert de charge du métal vers le support. En effet, Lykhach et al. ont montré que pour des particules contenant 50 atomes de platine, le transfert de charge est maximal [82]. Ce transfert est limité pour des particules plus grosses. Il est partiellement supprimé pour les particules plus petites par les défauts de nucléation.

À hautes températures (800 °C), les oxydes de platine sont volatiles. L'alumine, n'ayant pas de fortes interactions avec le platine, ne permet pas de retenir le PtO₂ volatiles à 800 °C [83]. Jones et al. ont mélangé mécaniquement un catalyseur Pt/Al₂O₃ avec de la cérine avant de procéder à un vieillissement thermique à 800 °C dans l'air. L'oxyde de platine se volatilise puis est stabilisé sur la surface de la cérine. La Figure 0-15-A illustre l'expérience de vieillissement avec et sans cérine. Différentes morphologies de cérine ont été testées : cube, bâtonnet, et polyèdre. D'un point de vue catalytique (Figure 0-15-B), les cubes de cérine sont les moins actifs que les deux autres morphologies car ils présentent moins de défauts structuraux. D'après cette étude, les cations Pt²⁺ sont stabilisés sur les marches des plans (111) de la cérine. Plus récemment, l'étude de Lee et al. montre que des liaisons Pt-O-Ce se créent sur les défauts de la cérine [81].

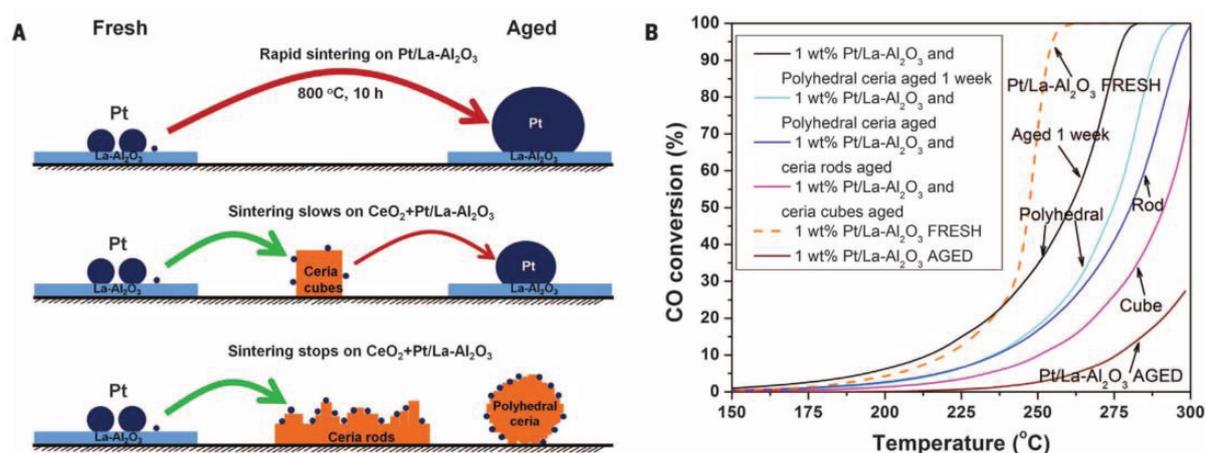


Figure 0-15 : A – Illustration de la mobilité des particules de platine à 800 °C et leur capture sur la cérine limitant ainsi leur frittage. B – Conversion de CO pour différents catalyseurs Pt supporté (1,9% CO / 1.2% O₂/He, VVHM =160 - 230 L.h⁻¹.gcatalyseur) [83].

Ces résultats ont été confirmés par une étude de Bruix et al. qui combine calculs théoriques et expérimentations [84]. Les calculs DFT (density-functional theory) ont permis de déterminer l'environnement chimique des cations Pt isolés en surface de la cérine. Ils résideraient dans des poches surfaciques d'oxygène. La Figure 0-16 présente l'environnement proposé de l'atome isolé.

Contrairement à l'étude précédente, Bruix et al. suggèrent la nanofacette {100} comme le plan dans lequel s'ancrent les cations Pt^{2+} . Wang et al. ont étudié les énergies de liaison du Pt sur les face (110) et (100) de la cérine [85]. Ils déterminent que les cations Pt^{2+} sont stabilisés par l'oxygène du réseau aussi bien pour les plans (110) et (100). De plus, la formation de Pt^{2+} isolé est limitée par le nombre de sites {100} disponibles sur la surface de la cérine [86].

Dans la littérature, l'environnement chimique du platine isolé sur la cérine est très discuté tout comme la possibilité d'une solution solide en volume ou surfacique entre le Pt et la cérine de type $Ce_{1-x}Pt_xO_2$. Dans leurs études, Bera et al. synthétisent un catalyseur 1% Pt/CeO₂ par combustion à environ 1000 °C [59], [87]. Cette synthèse aboutit à la formation d'une solution solide $Ce_{1-x}Pt_xO_{2-\delta}$ dans les premières couches atomiques de surface. Les atomes de Ce sont substitués par des atomes de Pt. Les caractérisations XPS et EXAFS montrent la formation de liaisons $-\square - Pt^{2+} - O - Ce^{4+}$, dont la lacune d'oxygène est créée par l'incorporation du platine dans le réseau. Le degré d'oxydation du platine est principalement +II pour les cations dispersés [59], [81], [83]. La coexistence de Pt^{2+} et Pt^{4+} est aussi déterminé dans un même catalyseur par XPS [86]. Le premier se trouve en surface du catalyseur, alors que le Pt^{4+} est dans le volume.

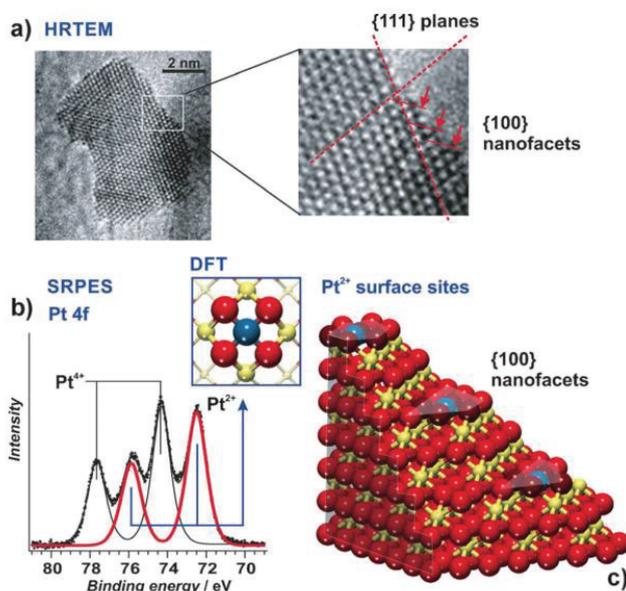


Figure 0-16 : A – Image TEM Haute Résolution d'un catalyseur Pt/CeO₂, les flèches indiquent les nanofacettes {100}, B – Spectre SRPES (Synchrotron Radiation Photoelectron Spectroscopy) du niveau Pt-4f, C – modèle théorique qui illustre l'incorporation de Pt^{2+} dans les nanofacettes {100} [84].

D'après les calculs théoriques, les atomes isolés sont suffisamment stables pour ne pas migrer dans la cérine ou former des particules même lors d'un traitement à haute température [84]. Plusieurs études montrent que les liaisons surfaciques ne sont pas forcément stables. Deux modèles s'affrontent : la migration dans le volume de la surface et le frittage des atomes de Pt entre eux. Cette migration est expliquée par la mobilité des anions oxygène du réseau à haute température qui créent des défauts structuraux dans lesquels se place le platine. Au contraire, Jones et al. n'estiment pas possible la substitution de la cérine par le platine [83]. D'une part, les rayons ioniques de Pt²⁺ (0,6 Å) et Pt⁴⁺ (0,625 Å) sont nettement plus petits que ceux des cations Ce⁴⁺ (0,97 Å) [88]. D'autre part, les cations Pt²⁺ ont une coordination de six avec les anions oxygène alors que les cations Ce⁴⁺ ont une coordination de huit.

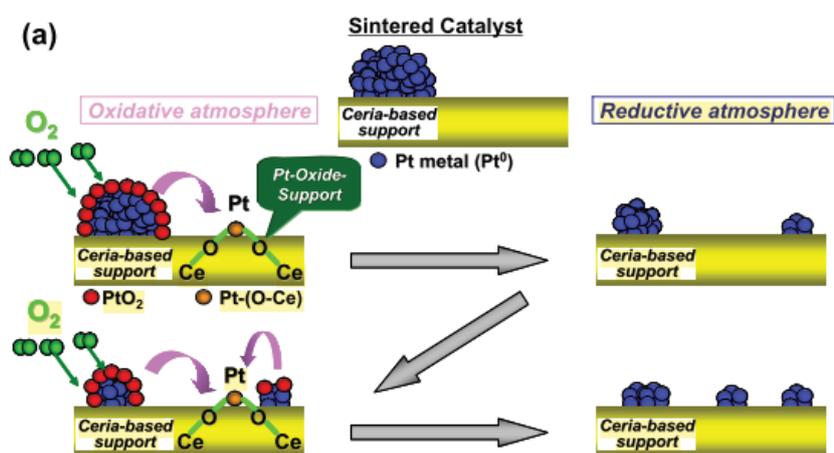


Figure 0-17 : Schéma de principe du phénomène de frittage et de la redispersion [89].

Le frittage des clusters de Pt entre eux est aussi une possibilité. En milieu réducteur, l'ion Pt²⁺ est déstabilisé par la réduction de la cérine ce qui entraîne sa réduction et la formation de particules de Pt⁰ [84]. Plusieurs études ont étudié l'impact de cycles REDOX typiques du fonctionnement des catalyseurs de stockage et réduction de NO_x sur des catalyseurs à base de cérine. La modification rapide de la richesse du gaz entraîne une reconstruction dynamique des clusters de Pt [89]–[91]. En période pauvre, l'oxygène s'adsorbe sur les particules métalliques et forme une couche d'oxyde de platine, majoritairement PtO [92]. Ces oxydes de platine se décomposent pour former des cations isolés mobiles qui sont capturés par la cérine par la création de liaisons Pt-O-Ce. Lors du passage en atmosphère riche, des particules de platine métallique se reconstruisent de par la coupure des liaisons Pt-O-Ce. Cependant, la taille et la morphologie des

clusters de Pt ainsi formés vont dépendre des conditions opératoires des cycles REDOX. La multiplication de ces cycles tend à une stabilisation de la morphologie des clusters de Pt. La Figure 0-17 représente le schéma de l'effet de réarrangement d'un catalyseur Pt/CeO₂ sous l'effet de séquences REDOX. Il est difficile de redisperser le platine sur de l'alumine [90]. Ainsi, la redispersion est sensible à la température, à la pression partielle d'oxygène, à la nature du réducteur et du support.

1.III.2.2 Réactivité

1.III.2.2.1 Oxydation de CO

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour l'oxydation de CO. Sur un catalyseur Pt/CeO₂, le mécanisme de Mars-Van Krevelen a été proposé [93]. C'est une réaction modèle qui se décompose en 3 étapes élémentaires définies par :

- La chimisorption de CO sur les atomes de platine métalliques de surface pour former la liaison Pt-CO (Équation 25),
- L'adsorption et la dissociation d'O₂ (Équation 26) sur la cérine,
- La migration du CO adsorbé à l'interface Pt-CeO₂ et sa réaction avec les espèces oxygènes de surface (Équation 27) de la cérine,



Avec [] les lacunes d'oxygène et [O] oxygène dans une lacune.

Les auteurs démontrent que la réaction est cinétiquement indépendante des pressions partielles de CO et d'O₂.

Le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood est aussi applicable lorsque le Pt est supporté sur un support non réductible comme l'alumine [28]. Dans ce cas, O₂ est adsorbé et dissocié sur la particule métallique et il réagit avec CO adsorbé [94].

Le Tableau 4 présente quelques résultats de la conversion de CO sur différents catalyseurs. Plusieurs paramètres ont été étudiés : tout d'abord la morphologie de la cérine et son impact sur la stabilisation des cations isolés de Pt. La taille des particules de platine est aussi un facteur

déterminant pour la conversion de CO. Ensuite, l'état de réduction du catalyseur a été analysé, d'une part, avec un prétraitement simple et, d'autre part, avec des cycles réducteur/oxydant déterminant l'impact du réducteur. Finalement, l'impact de la présence de H₂O dans la réaction d'oxydation du CO a été approfondi. Cependant, il est difficile de comparer deux études entre elles car les catalyseurs ont des propriétés différentes. De plus, les conditions opératoires peuvent varier comme la vitesse volumique horaire (VVH) et la composition du mélange réactionnel.

Néanmoins pour conclure, l'oxydation de CO dépend fortement de la morphologie de la cérine [95]. Les cérines de structure « bâtonnets » et « cubes » ont une majorité de plan {110} et {100}. Ces plans possèdent une mobilité de l'oxygène supérieure aux plans {111} (octaédrique). Cette mobilité est directement liée aux défauts structuraux de ces plans. L'activité catalytique de CO est donc plus importante pour les cérines présentant les plans {110} et {100}. Jones et al. ont observé que la cérine polyédrique est plus réactive par rapport aux bâtonnets et aux cubes, comme présenté sur la Figure 0-15-B [83]. En effet, cette structure permet de stabiliser les atomes de platine lors du vieillissement thermique sur les marches de la cérine.

Références	Catalyseurs	% CO	VVHM (L.h ⁻¹ .g _{catalyseur})	Paramètre étudié	T20 (°C)
Wu et al. [95]	CeO ₂	2	50	Morphologie CeO ₂ : Bâtonnets	260
				Morphologie CeO ₂ : Cubes	310
				Morphologie CeO ₂ : Octaédres	410
Jones et al. [83]	1% Pt/La-Al ₂ O ₃ frais	1,9	160	-	237
	1% Pt/La-Al ₂ O ₃ vieilli			-	290
	1% Pt/La-Al ₂ O ₃ + CeO ₂ cube vieilli			Morphologie CeO ₂ : Cubes	270
	1% Pt/La-Al ₂ O ₃ + CeO ₂ bâtonnets - vieilli			Morphologie CeO ₂ : Bâtonnets	255
	1% Pt/La-Al ₂ O ₃ + CeO ₂ Polyédrique - vieilli 1% Pt/La-Al ₂ O ₃ + CeO ₂ Polyédrique - vieilli une semaine			Morphologie CeO ₂ : Polyèdre Morphologie CeO ₂ : Polyèdre	250 237
Hansen et al. [29]	Pt/Al ₂ O ₃	0,02	1860	Taille particules Pt : 1,3 nm	75
				Taille particules Pt : 1,6 nm	63
				Taille particules Pt : 2,7 nm	50
				Taille particules Pt : 4,5 nm	85
Casapu et al. [96]	Pt/Al ₂ O ₃	0,1	600	Taille particules Pt : 1,1 nm	130
				Taille particules Pt : 1,8 nm	125
				Taille particules Pt : 2,2 nm	105
Gatla et al. [97]	2,5 % Pt/CeO ₂	0,6	50	Taille particules Pt : 6 nm	120
				Frais	180
Gänzler et al. [91]	0,8 % Pt/3,8 % CeO ₂ /Al ₂ O ₃	0,1	600	Réduit à 300 °C sous 5% H ₂	< 50
				Sous mélange oxydant	190
				Oxydant/réducteur avec C ₃ H ₆	160
				Oxydant/réducteur avec H ₂	140
Wang et al. [85]	0,22 % Pt/CeO ₂	1	20	Oxydant/réducteur avec CO	120
				-	130
				Avec 4000 Pa d'eau	70

Tableau 4 : Comparaison de la température à 20% de conversion de CO (T20) pour différents catalyseurs.

1.III.2 Couple Pt/CeO₂

L'oxydation catalytique dépend aussi fortement du platine et en particulier de la taille des particules. Plusieurs études sur Pt/Al₂O₃ ont mis en évidence un meilleur TOF pour des particules entre 1,6 et 3,2 nm voire jusqu'à 5 nm [29], [96]. Au-dessus de 7 nm, il y a une perte des atomes disponibles à cause de la faible dispersion. Au-dessous de 1,6 nm, l'interaction Pt-CO est très forte. La réaction est limitée par la forte interaction entre le CO et le métal. Sur la cérine, la taille optimale est comprise entre 2 et 3 nm [98]. Dans cette gamme de taille, les particules ont une plus grande proportion d'atomes de Pt sur les terrasses et sur les bords [29], [81], [98]. Or ces sites sont les plus actifs pour l'oxydation de CO.

Sur un catalyseur Au/CeO₂, Lohrenscheit et Hess ont mis en évidence que l'interface entre les particules d'or et la cérine est le site de réaction entre le CO adsorbé sur l'or et l'O₂ adsorbé dans une lacune [99] de surface de la cérine (Figure 0-18). Tout d'abord, les atomes d'oxygène adsorbés dans un défaut de la cérine sont consommés à l'interface avec la particule d'or. Ensuite, les oxygènes du réseau sont consommés en créant des lacunes d'oxygène. Enfin, ces dernières sont comblées par l'adsorption de l'O₂ de la phase gaz.

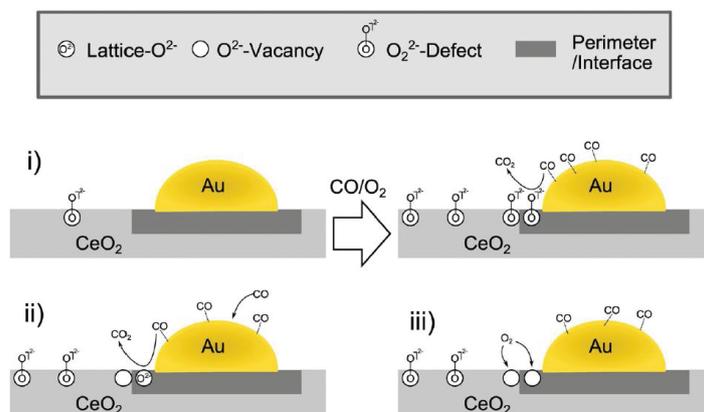


Figure 0-18 : Mécanisme proposé pour l'oxydation de CO par Au/CeO₂ à température ambiante [99].

Cargnello et al. ont fait varier la taille des nanoparticules de différents métaux (Ni, Pd et Pt) dispersés sur la cérine afin de déterminer les sites actifs pour l'oxydation de CO [100]. Les auteurs ont calculé la fraction des atomes situés en surface, dans les coins et à la périphérie de clusters supportés sur la cérine en fonction de la taille des clusters (entre 1 et 20 nm). La Figure 0-19 compare la variation de la fraction des différentes localisations des atomes avec celle du TOF mesuré pour l'oxydation de CO à 80 °C en fonction du diamètre d des particules. Les résultats

montrent une variation du TOF en $d^{-2.3}$, exposant intermédiaire de celui calculé pour l'évolution des atomes de coin (-2.6) et périphériques (-1.9). Ces résultats montrent donc que les sites actifs pour l'oxydation du CO à basses températures sont positionnés à l'interface métal/cérine.

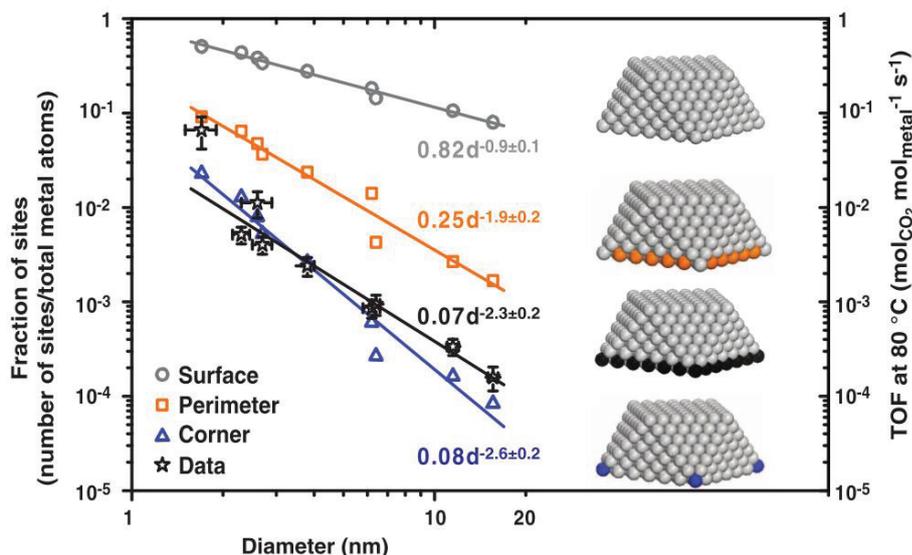


Figure 0-19 : Évolution de la fraction des atomes métalliques (Ni, Pt, Pd) localisés en surface, périphérie et dans les coins ainsi que du TOF pour l'oxydation du CO à 80 °C en fonction du diamètre des particules [100].

Plusieurs études discutent l'état d'oxydation du platine le plus efficace pour l'oxydation du CO. Gatla et coll. montrent qu'une réduction sous H₂ ou CO diminue de plus de 130 °C la température T₂₀ (20% de conversion) d'un catalyseur Pt/CeO₂ et permet une oxydation du CO dès la température ambiante [97]. Les analyses XANES et EXAFS ont permis de déterminer les structures du catalyseur à l'état frais et à l'état réduit (Figure 0-20). À l'état frais, les particules sont aplaties à la surface du catalyseur. À l'état réduit, une structure à 4 atomes de platine avec une liaison Pt-O de 2,10 Å est déterminée. Le platine n'est pas entièrement réduit dans cette structure.

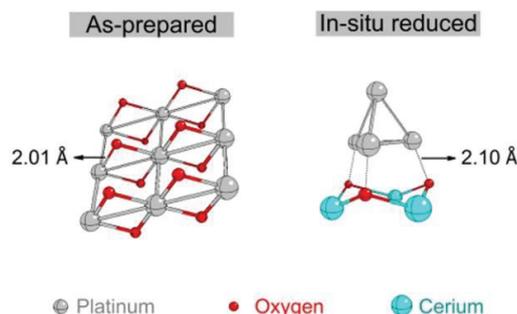


Figure 0-20 : Modèles proposés des structures des nanoparticules de platine à l'état frais et à l'état réduit [97].

Dans le cadre du projet ANR ORCA dans lequel s'inscrit cette thèse, Gänzler et al. ont étudié l'impact de cycles REDOX sur des catalyseurs à base de Pt/CeO₂ [90], [91]. Ces cycles sont basés d'une part sur le fonctionnement d'un catalyseur NO_xTRAP et d'autre part, sur les fondements du réarrangement dynamique du platine sur la cériine, comme expliqué précédemment dans la partie 1.III.2.1. L'alternance entre un milieu oxydant et réducteur permet respectivement de disperser et de construire les particules métalliques. Dans ces études, la séquence REDOX est une succession de 10 cycles de 90 s sous un mélange pauvre et de 30 s sous un mélange riche (CO, H₂, C₃H₆) à 150, 250 et 350 °C. Les auteurs observent une augmentation de la conversion de CO après les cycles REDOX liée à une optimisation de la taille des clusters de Pt. De plus, les performances sont directement liées à la nature du réducteur utilisé lors des pulses riches: CO > H₂ > C₃H₆. Ils concluent qu'une réduction contrôlée permet d'ajuster la dispersion du platine pour une meilleure réactivité.

Lee et al. ont déterminé sur alumine et sur cériine que Pt²⁺ n'est pas actif pour l'oxydation de CO, en particulier à basse température contrairement au Pt⁰ [81]. Au contraire, Bera et al. ont montré que les cations Pt²⁺ peuvent adsorber CO et qu'il peut réagir avec l'oxygène adsorbé et dissocié dans la lacune créée par la liaison Pt-O-Ce [59]. Cela permet alors une grande réactivité et ce même à basse température. La formation d'une solution solide Pt-O-Ce entraîne l'accélération de l'oxydation de CO [93]. Ces deux études diffèrent aussi sur les comparaisons des capacités d'oxydation des catalyseurs Pt/CeO₂ et Pt/Al₂O₃. Pour Lee et al., le catalyseur à base de cériine est moins actif que celui à base d'alumine au contraire des conclusions de Bera et al. [81], [87]. Lee et al. estiment que le mécanisme de Mars-Van Krevelen n'est pas valable pour les catalyseurs

dispersés sans proposer un autre mécanisme. De plus, l'augmentation de la concentration de CO dans le flux permet de saturer les sites de faible énergie d'activation. Alors les molécules de CO ont plus de chance d'être adsorbées sur les sites dont l'énergie d'activation est supérieure, comme les terrasses des particules de platine [81]. Dans ce cas, la dispersion du platine sur le catalyseur joue un rôle très important.

Sur un catalyseur Pt/CeO₂ dont la dispersion du platine est atomique, la conversion de CO est remarquablement améliorée par la présence d'eau dans le flux [85]. Les analyses DFT montrent que l'eau affecte le mécanisme de Mars-Van Krevelen. En effet, il a été montré que l'eau adsorbé à la surface d'un catalyseur Pt/CeO₂ se dissocie sur le platine ou à l'interface Pt/CeO₂. Ils forment ainsi des hydroxydes [101]. Ceux-ci réagissent avec le CO adsorbé donnant un intermédiaire carboxyle pour finalement donner du CO₂ et de l'eau.

1.III.2.2.2 Oxydation du propène (C₃H₆)

Cette réaction est moins étudiée dans la littérature que l'oxydation de CO. L'oxydation du propène suit le mécanisme de Mars-Van Krevelen sur Pt/CeO₂ comme décrit pour l'oxydation de CO (page 56) [93]. Néanmoins, l'oxydation de C₃H₆ peut donner des produits intermédiaires [102]. En absence d'oxygène dans le flux, Wang et Makkee ont montré que, dans un premier temps, la formation de CO₂ et d'H₂O est liée à la consommation des oxygènes de surface. Dans une deuxième phase, la conversion du propène chute car les oxygènes de la surface ne sont plus disponibles. Il se forme alors de l'H₂, du CO et éventuellement du coke. Dans une troisième phase, la diffusion des anions oxygène du volume de la cérine devient effective ce qui permet d'augmenter la conversion du propène et donc la production de CO et H₂ alors qu'il n'y a plus de formation de CO₂ et H₂O. Dans un quatrième temps, la conversion du propène est totale mais la production de CO chute. Les oxygènes du réseau sont de moins en moins disponibles ce qui entraîne une déshydrogénation du propène dont les produits sont majoritairement H₂ et du coke. Dans une cinquième et dernière phase, le coke recouvre l'ensemble de l'oxyde et la dégradation de C₃H₆ n'est plus possible. De plus, CO est un inhibiteur pour l'oxydation du C₃H₆ qui engendre la formation de différents intermédiaires comme l'éthylène, le formaldéhyde et l'acétate [103]. Ces intermédiaires peuvent expliquer les fluctuations de la conversion de CO en fonction de la température même dans un mélange oxydant [104], [105].

Comme pour l'oxydation de CO, Hansen et al. ont déterminé la taille optimale des particules de Pt sur alumine [29]. Il détermine que l'intervalle de taille de 2 à 4 nm correspond à l'optimum du TOF ce qui implique le meilleur ratio d'atome de platine par terrasse. Le prétraitement du catalyseur Pt/CeO₂ influe également sur la conversion de propène. Une réduction (à 550 °C sous 4% H₂/N₂ pendant 10 min) permet de diminuer le T₅₀ d'une vingtaine de degré pour l'oxydation de CO et celle du propène par rapport à un prétraitement oxydant (à 550 °C sous 10% O₂/N₂ pendant 10 min) [105].

1.IV Objectifs de la thèse

L'étude bibliographique a montré que le principal problème pour la dépollution automobile est l'activité à basse température aussi bien pour la réduction de NO_x que pour l'oxydation de CO et des HC. Le couple Pt/CeO₂ est un catalyseur prometteur pour une utilisation comme DOC/NO_xTRAP. D'une part, la cérine est un meilleur matériau de stockage de NO_x à basse température par rapport à l'oxyde de baryum. D'autre part, Pt/CeO₂ est un catalyseur favorable à l'oxydation de CO et des HC à basse température. Grâce à l'interaction entre le platine et la cérine, les cycles REDOX permettent d'optimiser l'interface Pt-CeO₂ pour l'ensemble des réactions.

C'est dans ce contexte que le projet ANR ORCA (Oxydation Reduction Catalyst for Advanced Diesel Vehicules) a été initié. Il regroupe trois instituts de recherches (IRCELYON, KIT : Institut de Technologie de Karlsruhe, TUD : Université de Technologie de Darmstadt) et deux entreprises (SOLVAY, UMICORE). Des recherches préliminaires ont montré un phénomène d'activation après une séquence de pulses REDOX d'un catalyseur Pt/CeO₂. L'objectif du projet est de mieux comprendre la réorganisation dynamique de l'interface Pt/CeO₂ sous l'effet de séquences REDOX.

La première contribution de cette étude a été de déterminer l'impact de cycles REDOX sur les propriétés catalytiques d'un catalyseur Pt/CeO₂ sur les conversions de CO, C₃H₆ et NO. Dans le chapitre 3, je me suis limitée à l'étude d'un catalyseur Pt/CeO₂ modèle. Les cycles REDOX sont des simulations d'un cycle de fonctionnement d'un NO_xTRAP. C'est-à-dire une alternance de période pauvre et de période riche.

Ensuite, dans le chapitre 4, des protocoles expérimentaux ont été mis au point pour suivre l'évolution des propriétés physico-chimiques de Pt/CeO₂ par différentes techniques de caractérisation et sur différents niveaux d'étude. Ces protocoles ont pour objectif de s'adapter au mieux à chaque technique de caractérisation. En outre, l'impact des cycles REDOX sur les modifications structurales et de réductibilité à l'échelle macrométrique ont été mesurés par des analyses DRX *in situ* et par TPR. À l'échelle micrométrique, la modification des interactions Pt/CeO₂ a été étudiée par des mesures *in situ* de spectrométrie Raman et par adsorption de molécules sondes. Enfin à l'échelle nanométrique, la morphologie et la localisation des particules de platine à la surface de la cérine ont été étudiées au cours des cycles REDOX.

Références

- [1] G. P. Merker, C. Schwarz, and R. Teichmann, *Combustion Engines Development*. 2012.
- [2] “Organisation Mondiale de la Santé.” [Online]. Available: [http://www.who.int/fr/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](http://www.who.int/fr/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health).
- [3] “Airparif.asso.fr.” [Online]. Available: <http://www.airparif.asso.fr/pollution/differents-polluants>.
- [4] A. Walker, “Future Challenges and Incoming Solutions in Emission Control for Heavy Duty Diesel Vehicles,” *Top. Catal.*, vol. 59, no. 8–9, pp. 695–707, 2016.
- [5] “European Automobile Manufacturers’ Association.” [Online]. Available: <http://wltpfacts.eu/from-nedc-to-wltp-change/>.
- [6] “OPEL.” [Online]. Available: <https://www.opel.fr/tools/wltp.html>.
- [7] R. A. Varela, G. Duarte, P. Baptista, L. Sousa, and P. Mendoza Villafuerte, “Comparison of Data Analysis Methods for European Real Driving Emissions Regulation,” *SAE Int. J. Engines*, 2017.
- [8] J.-P. Wauquier, *Raffinage du pétrole. Tome 1. Pétrole brut. Produit pétroliers. Schémas de fabrication*, TECHNIP. 1998.
- [9] H. Lüders, P. Stommel, and R. Backes, “Applications for the Regeneration of Diesel Particulate Traps by Combining Different Regeneration Systems,” in *SAE Technical Paper*, 1997, no. 970470.
- [10] A. SASSI, E. ROHART, and G. BELOT, “Post-traitement des émissions polluantes des moteurs thermiques à combustion interne Moteurs à allumage commandé,” *Tech. l’ingénieur*, vol. 33, 2011.
- [11] C. Kurien and A. K. Srivastava, “Active regeneration of Diesel Particulate Filter using microwave energy for exhaust emission control,” *Intell. Commun. Control Devices. Adv. Intell. Syst. Comput.*, vol. 624, pp. 1233–1241, 2018.
- [12] E. S. J. Lox, “Automotive Exhaust Treatment,” *Handb. Heterog. Catal.*, pp. 2274–2345, 2004.
- [13] Y. F. Yu Yao and J. T. Kummer, “A Study of of High Temperature Treated Metal Oxide Catalysts,” *J. Catal.*, vol. 46, pp. 388–401, 1977.
- [14] F. Haaß and H. Fuess, “Structural Characterization of Automotive Catalysts,” *Adv. Energeering Mater.*, vol. 7, no. 10, pp. 899–913, 2005.
- [15] C. Ciardelli, I. Nova, E. Tronconi, D. Chatterjee, B. Bandl-Konrad, M. Weibel, and B. Krutzsch, “Reactivity of NO/NO₂-NH₃ SCR system for diesel exhaust aftertreatment: Identification of the reaction network as a function of temperature and NO₂ feed content,” *Appl. Catal. B*, vol. 70, pp. 80–90, 2007.
- [16] I. Malpartida, O. Marie, P. Bazin, M. Daturi, and X. Jeandel, “The NO/NO_x ratio effect on the NH₃-SCR efficiency of a commercial automotive Fe-zeolite catalyst studied by operando

- IR-MS,” *Appl. Catal. B*, vol. 113–114, pp. 52–60, 2012.
- [17] L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, G. Toledo, D. Robba, G. Busca, and P. Forzatti, “Chemical, structural and mechanistic aspects on NO_x SCR over commercial and model oxide catalysts,” *Catal. Today*, vol. 42, pp. 101–116, 1998.
- [18] G. (PSA) Crehan, “Procédé d’injection d’urée à basse température,” EP2122133B1, 2008.
- [19] N. Takahashi, H. Shinjoh, T. Iijima, T. Suzuki, K. Yamazaki, K. Yokota, H. Suzuki, N. Miyoshi, S. Matsumoto, T. Tanizawa, T. Tanaka, S. Tateishi, and K. Kasahara, “The new concept 3-way catalyst for automotive lean-burn engine: NO_x storage and reduction catalyst,” *Catal. Today*, vol. 27, pp. 63–69, 1996.
- [20] S. Matsumoto, “DeNO_x catalyst for automotive lean-burn engine,” *Catal. Today*, vol. 29, pp. 43–45, 1996.
- [21] T. Johnson, “Vehicular Emissions in Review,” *SAE Int. J. Engines*, vol. 9, 2016.
- [22] W. S. Epling, L. E. Campbell, A. Yezerets, N. W. Currier, and J. E. Parks, “Overview of the fundamental reactions and degradation mechanisms of NO_x storage/reduction catalysts,” *Catal. Rev.*, vol. 46, no. 2, pp. 163–245, 2004.
- [23] J. R. Theis, “An assessment of Pt and Pd model catalysts for low temperature NO_x adsorption,” *Catal. Today*, vol. 267, pp. 93–109, 2016.
- [24] B. Pereda-Ayo, U. De La Torre, M. P. González-Marcos, and J. R. González-Velasco, “Influence of ceria loading on the NO_x storage and reduction performance of model Pt-Ba/Al₂O₃ NSR catalyst,” *Catal. Today*, vol. 241, pp. 133–142, 2015.
- [25] Y. Ji, T. J. Toops, J. A. Pihl, and M. Crocker, “NO_x storage and reduction in model lean NO_x trap catalysts studied by in situ DRIFTS,” *Appl. Catal. B*, vol. 91, pp. 329–338, 2009.
- [26] J. Y. Luo, W. S. Epling, G. Qi, and W. Li, “Low temperature ceria-based lean NO_x traps,” *Catal. Letters*, vol. 142, pp. 946–958, 2012.
- [27] L. Olsson, H. Persson, E. Fridell, M. Skoglundh, and B. Andersson, “A Kinetic Study of NO Oxidation and NO_x Storage on Pt/Al₂O₃ and Pt/BaO/Al₂O₃,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, pp. 6895–6906, 2001.
- [28] A. Russell and W. S. Epling, “Diesel oxidation catalysts,” *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, vol. 53, pp. 337–423, 2011.
- [29] T. K. Hansen, M. Høj, B. B. Hansen, T. V. W. Janssens, and A. D. Jensen, “The Effect of Pt Particle Size on the Oxidation of CO, C₃H₆, and NO Over Pt/Al₂O₃ for Diesel Exhaust Aftertreatment,” *Top. Catal.*, vol. 60, pp. 1333–1344, 2017.
- [30] L. Olsson and E. Fridell, “The Influence of Pt Oxide Formation and Pt Dispersion on the Reactions NO₂ ⇌ NO + 1/2 O₂ over Pt/Al₂O₃ and Pt/BaO/Al₂O₃,” *J. Catal.*, vol. 210, pp. 340–353, 2002.
- [31] M. O. Symalla, A. Drochner, H. Vogel, S. Philipp, U. Göbel, and W. Müller, “IR-study of formation of nitrite and nitrate during NO_x-adsorption on NSR-catalysts-compounds CeO₂

- and BaO/CeO₂,” *Top. Catal.*, vol. 42–43, pp. 199–202, 2007.
- [32] S. Philipp, A. Drochner, J. Kunert, H. Vogel, J. Theis, and E. S. Lox, “Investigation of NO adsorption and NO/O₂ co-adsorption on NO_x -storage-components by DRIFT-spectroscopy,” *Top. Catal.*, vol. 30/31, pp. 235–238, 2004.
- [33] M. Machida, M. Uto, D. Kurogi, and T. Kijima, “MnO_x-CeO₂ binary oxides for catalytic NO_x sorption at low temperatures. Sorptive removal of NO_x,” *Chem. Mater.*, vol. 12, pp. 3158–3164, 2000.
- [34] E. Rohart, V. Bellière-Baca, K. Yokota, V. Harlé, and C. Pitois, “Rare earths based oxides as alternative materials to Ba in NO_x-trap catalysts,” *Top. Catal.*, vol. 42–43, pp. 71–75, 2007.
- [35] E. C. Corbos, S. Elbouazzaoui, X. Courtois, N. Bion, P. Marecot, and D. Duprez, “NO_x storage capacity, SO₂ resistance and regeneration of Pt/(Ba)/CeZr model catalysts for NO_x-trap system,” *Top. Catal.*, vol. 42–43, pp. 9–13, 2007.
- [36] M. Daturi, N. Bion, J. Saussey, J.-C. Lavalley, C. Hedouin, T. Seguelong, and G. Blanchard, “Evidence of a lacunar mechanism for deNO_x activity in ceria-based catalysts,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 3, pp. 252–255, 2001.
- [37] B. Azambre, L. Zenboury, F. Delacroix, and J. V. Weber, “Adsorption of NO and NO₂ on ceria-zirconia of composition Ce_{0.69}Zr_{0.31}O₂: A DRIFTS study,” *Catal. Today*, vol. 137, pp. 278–282, 2008.
- [38] R. Matarrese, S. Morandi, L. Castoldi, P. Villa, and L. Lietti, “Removal of NO_x and soot over Ce/Zr/K/Me (Me = Fe, Pt, Ru, Au) oxide catalysts,” *Appl. Catal. B*, vol. 201, pp. 318–330, 2017.
- [39] I. Atribak, B. Azambre, A. Bueno López, and A. García-García, “Effect of NO_x adsorption/desorption over ceria-zirconia catalysts on the catalytic combustion of model soot,” *Appl. Catal. B*, vol. 92, pp. 126–137, 2009.
- [40] B. Azambre, L. Zenboury, A. Koch, and J. V. Weber, “Adsorption and desorption of NO_x on Commercial Ceria-Zirconia (Ce_xZr_{1-x}O₂) Mixed Oxides : A combined TGA, TPD-MS, and DRIFTS study,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, pp. 13287–13299, 2009.
- [41] V. Rico-Pérez, A. Bueno-López, D. J. Kim, Y. Ji, and M. Crocker, “Pt/Ce_xPr_{1-x}O₂ (x=1 or 0.9) NO_x storage–reduction (NSR) catalysts,” *Appl. Catal. B*, vol. 163, pp. 313–322, 2015.
- [42] S. Jones, Y. Ji, A. Bueno-Lopez, Y. Song, and M. Crocker, “CeO₂-M₂O₃ Passive NO_x Adsorbers for Cold Start Applications,” *Emiss. Control Sci. Technol.*, vol. 3, pp. 59–72, 2017.
- [43] S. Erkkfeldt, E. Jobson, and M. Larsson, “The effect of carbon monoxide and hydrocarbons on NO_x storage at low temperature,” *Top. Catal.*, vol. 16/17, no. 1–4, pp. 127–131, 2001.
- [44] X. Wang, J. Mi, W. Wen, Z. Chen, L. Jiang, and R. Wang, “Influence of Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ loading on the sulfur poisoning and regenerability of Pt/Ba/Al₂O₃-Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ in NO_x removal by hydrogen,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 75, pp. 41–46, 2016.
- [45] P. Kočí, F. Plát, J. Štěpánek, Š. Bártová, M. Marek, M. Kubíček, V. Schmeißer, D.

- Chatterjee, and M. Weibel, “Global kinetic model for the regeneration of NO_x storage catalyst with CO, H₂ and C₃H₆ in the presence of CO₂ and H₂O,” *Catal. Today*, vol. 147S, pp. S257–S264, 2009.
- [46] J. S. Choi, W. P. Partridge, and C. S. Daw, “Spatially resolved in situ measurements of transient species breakthrough during cyclic, low-temperature regeneration of a monolithic Pt/K/Al₂O₃ NO_x storage-reduction catalyst,” *Appl. Catal. A*, vol. 293, pp. 24–40, 2005.
- [47] C. H. Bartholomew, “Mechanisms of catalyst deactivation,” *Appl. Catal. A*, vol. 212, pp. 17–60, 2001.
- [48] S. Elbouazzaoui, X. Courtois, P. Marecot, and D. Duprez, “Characterisation by TPR, XRD and NO_x storage capacity measurements of the ageing by thermal treatment and SO₂ poisoning of Pt/Ba/Al NO_x-trap model catalyst,” *Top. Catal.*, vol. 30/31, no. 1–4, pp. 493–496, 2004.
- [49] P. N. Plessow and F. Abild-Pedersen, “Sintering of Pt Nanoparticles via Volatile PtO₂: Simulation and Comparison with Experiments,” *ACS Catal.*, vol. 6, pp. 7098–7108, 2016.
- [50] K. M. Adams and G. W. Graham, “Impact of redox conditions on thermal deactivation of NO_x traps for diesel,” *Appl. Catal. B*, vol. 80, pp. 343–352, 2008.
- [51] Y. Ji, D. Xu, S. Bai, U. Graham, M. Crocker, B. Chen, C. Shi, D. Harris, D. Scapens, and J. Darab, “Pt- and Pd-promoted CeO₂-ZrO₂ for passive NO_x adsorber applications,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, pp. 111–125, 2017.
- [52] H.-Y. Chen, J. E. Collier, D. Liu, L. Mantarosie, D. Durán-Martín, V. Novák, R. R. Rajaram, and D. Thompsett, “Low Temperature NO Storage of Zeolite Supported Pd for Low Temperature Diesel Engine Emission Control,” *Catal. Letters*, vol. 146, pp. 1706–1711, 2016.
- [53] Y. Zheng, L. Kovarik, M. H. Engelhard, Y. Wang, Y. Wang, F. Gao, and J. Szanyi, “Low-Temperature Pd/Zeolite Passive NO_x Adsorbers: Structure, Performance, and Adsorption Chemistry,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 29, pp. 15793–15803, 2017.
- [54] J. Lee, Y. S. Ryou, S. J. Cho, H. Lee, C. H. Kim, and D. H. Kim, “Investigation of the active sites and optimum Pd/Al of Pd/ZSM–5 passive NO adsorbers for the cold-start application: Evidence of isolated-Pd species obtained after a high-temperature thermal treatment,” *Appl. Catal. B*, vol. 226, pp. 71–82, 2018.
- [55] D. R. Mullins, “The surface chemistry of cerium oxide,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 70, pp. 42–85, 2015.
- [56] E. Aneggi, M. Boaro, S. Colussi, C. de Leitenburg, and A. Trovarelli, *Chapter 289 - Ceria-Based Materials in Catalysis: Historical Perspective and Future Trends*, 1st ed., vol. 50. Elsevier B.V., 2016.
- [57] A. Trovarelli, “Catalytic Properties of Ceria and CeO₂ - Containing Materials,” *Catal. Rev.*, vol. 38, no. 4, pp. 439–520, 1996.
- [58] S. Rossignol, F. Gérard, D. Mesnard, C. Kappenstein, and D. Duprez, “Structural changes of Ce-Pr-O oxides in hydrogen: a study by in situ X-ray diffraction and Raman

- spectroscopy,” *J. Mater. Chem.*, vol. 13, pp. 3017–3020, 2003.
- [59] P. Bera, K. R. Priolkar, A. Gayen, P. R. Sarode, M. S. Hegde, S. Emura, R. Kumashiro, V. Jayaram, and G. N. Subbanna, “Ionic dispersion of Pt over CeO₂ by the combustion method: Structural investigation by XRD, TEM, XPS, and EXAFS,” *Chem. Mater.*, vol. 15, pp. 2049–2060, 2003.
- [60] A. Trovarelli, *Catalysis by Ceria and Related Materials*. 2002.
- [61] P. Singh and M. S. Hegde, “Controlled synthesis of nanocrystalline CeO₂ and Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} (M=Zr, Y, Ti, Pr and Fe) solid solutions by the hydrothermal method: Structure and oxygen storage capacity,” *J. Solid State Chem.*, vol. 181, pp. 3248–3256, 2008.
- [62] M. Daniel and S. Loricant, “Probing reoxidation sites by in situ Raman spectroscopy: Differences between reduced CeO₂ and Pt/CeO₂,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 43, pp. 1312–1319, 2012.
- [63] F. Liang, Y. Yu, W. Zhou, X. Xu, and Z. Zhu, “Highly defective CeO₂ as a promoter for efficient and stable water oxidation,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, pp. 634–640, 2015.
- [64] K. Ahn, D. S. Yoo, D. H. Prasad, H. W. Lee, Y. C. Chung, and J. H. Lee, “Role of multivalent Pr in the formation and migration of oxygen vacancy in Pr-doped ceria: Experimental and first-principles investigations,” *Chem. Mater.*, vol. 24, pp. 4261–4267, 2012.
- [65] A. Filtschew, K. Hofmann, and C. Hess, “Ceria and Its Defect Structure: New Insights from a Combined Spectroscopic Approach,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, pp. 6694–6703, 2016.
- [66] R. Si, Y. W. Zhang, L. M. Wang, S. J. Li, B. X. Lin, W. S. Chu, Z. Y. Wu, and C. H. Yan, “Enhanced thermal stability and oxygen storage capacity for Ce_xZr_{1-x}O₂ (x=0.4-0.6) solid solutions by hydrothermally homogenous doping of trivalent rare earths,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pp. 787–794, 2007.
- [67] E. Poggio-Fraccari, B. Irigoyen, G. Baronetti, and F. Mariño, “Ce-Pr mixed oxides as active supports for Water-gas Shift reaction: Experimental and density functional theory characterization,” *Appl. Catal. A*, vol. 485, pp. 123–132, 2014.
- [68] A. Westermann, C. Geantet, P. Vernoux, and S. Loricant, “Defects band enhanced by resonance Raman effect in praseodymium doped CeO₂,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 47, no. 10, pp. 1276–1279, 2016.
- [69] W. Lin, A. A. Herzing, C. J. Kiely, and I. E. Wachs, “Probing metal-support interactions under oxidizing and reducing conditions: In situ raman and infrared spectroscopic and scanning transmission electron microscopic-X-ray energy-dispersive spectroscopic investigation of supported platinum catalysts,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pp. 5942–5951, 2008.
- [70] F. Giordano, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, and M. Giona, “A Model for the Temperature-Programmed Reduction of Low and High Surface Area Ceria,” *J. Catal.*, vol. 193, pp. 273–282, 2000.
- [71] G. Lafaye, J. Barbier, and D. Duprez, “Impact of cerium-based support oxides in catalytic

- wet air oxidation: Conflicting role of redox and acid-base properties,” *Catal. Today*, vol. 253, pp. 89–98, 2015.
- [72] P. Fornasiero, R. Dimonte, G. R. R. Rao, J. Kaspar, S. Meriani, A. Trovarelli, and M. Graziani, “Rh-loaded CeO₂-ZrO₂ solid-solutions as highly efficient oxygen exchangers: dependence of the reduction behavior and the oxygen storage capacity on the structural-properties,” *Journal of Catalysis*, vol. 151, no. 1. pp. 168–177, 1995.
- [73] P. Fornasiero, G. Balducci, R. Di Monte, J. Kašpar, V. Sergo, G. Gubitosa, A. Ferrero, and M. Graziani, “Modification of the redox behaviour of CeO₂ induced by structural doping with ZrO₂,” *J. Catal.*, vol. 164, no. 1, pp. 173–183, 1996.
- [74] C. De Leitenburg, A. Trovarelli, and J. Kašpar, “A Temperature-Programmed and Transient Kinetic Study of CO₂ Activation and Methanation over CeO₂ Supported Noble Metals,” *J. Catal.*, vol. 166, pp. 98–107, 1997.
- [75] G. Jacobs, U. M. Graham, E. Chenu, P. M. Patterson, A. Dozier, and B. H. Davis, “Low-temperature water-gas shift: Impact of Pt promoter loading on the partial reduction of ceria and consequences for catalyst design,” *J. Catal.*, vol. 229, pp. 499–512, 2005.
- [76] M. Mogensen, T. Lindegard, and U. R. Hansen, “Physical Properties of Mixed Conductor Solid Oxide Fuel Cell Anodes of Doped CeO₂,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, no. 8, pp. 2122–2128, 1994.
- [77] M. Mogensen, N. M. Sammes, and G. A. Tompsett, “Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria,” *Solid State Ionics*, vol. 129, pp. 63–94, 2000.
- [78] M. A. Panhans and R. N. Blumenthal, “A thermodynamic and electrical conductivity study of nonstoichiometric cerium dioxide,” *Solid State Ionics*, vol. 60, pp. 279–298, 1993.
- [79] D. P. Fagg, J. R. Frade, V. V. Kharton, and I. P. Marozau, “The defect chemistry of Ce(Pr, Zr)O_{2-δ},” *J. Solid State Chem.*, vol. 179, pp. 1469–1477, 2006.
- [80] V. Frizon, “Corrélation composition chimique - structure - propriétés de l’oxygène/catalyse d’oxydation au sein d’oxydes à base de cérium, zirconium et de praséodyme,” 2018.
- [81] J. Lee, Y. Ryou, J. Kim, X. Chan, T. J. Kim, and D. H. Kim, “Influence of the Defect Concentration of Ceria on the Pt Dispersion and the CO Oxidation Activity of Pt/CeO₂,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, pp. 4972–4983, 2018.
- [82] Y. Lykhach, S. M. Kozlov, T. Skála, A. Tovt, V. Stetsovych, N. Tsud, F. Dvořák, V. Johánek, A. Neitzel, J. Mysliveček, S. Fabris, V. Matolín, K. M. Neyman, and J. Libuda, “Counting electrons on supported nanoparticles,” *Nat. Mater.*, vol. 15, pp. 284–288, 2016.
- [83] J. Jones, H. Xiong, A. T. DeLaRiva, E. J. Peterson, H. Pham, S. R. Challa, G. Qi, S. Oh, M. H. Wiebenga, X. I. Pereira Hernandez, Y. Wang, and A. K. Datye, “Thermally stable single-atom platinum-on-ceria catalysts via atom trapping,” *Science*, vol. 353, no. 6295, pp. 150–154, 2016.
- [84] A. Bruix, Y. Lykhach, I. Matolinova, A. Neitzel, T. Skala, N. Tsud, M. Vorokhta, V. Stetsovych, K. Sevicikova, J. Mysliveček, R. Fiala, M. Vaclavu, K. C. Prince, S. Bruyere, V. Potin, F. Illas, V. Matolin, J. Libuda, and K. M. Neyman, “Maximum noble-metal

- efficiency in catalytic materials: Atomically dispersed surface platinum,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 53, no. 39, pp. 10525–10530, 2014.
- [85] C. Wang, X. K. Gu, H. Yan, Y. Lin, J. Li, D. Liu, W. X. Li, and J. Lu, “Water-Mediated Mars-Van Krevelen Mechanism for CO Oxidation on Ceria-Supported Single-Atom Pt₁ Catalyst,” *ACS Catal.*, vol. 7, no. 1, pp. 887–891, 2017.
- [86] Y. Lykhach, A. Bruix, S. Fabris, V. Potin, I. Matolínová, V. Matolín, J. Libuda, and K. M. Neyman, “Oxide-based nanomaterials for fuel cell catalysis: the interplay between supported single Pt atoms and particles,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 7, no. 19, pp. 4315–4345, 2017.
- [87] P. Bera, K. C. Patil, V. Jayaram, G. N. Subbanna, and M. S. Hegde, “Ionic Dispersion of Pt and Pd on CeO₂ by Combustion Method : Effect of Metal – Ceria Interaction on Catalytic Activities for NO Reduction and CO and Hydrocarbon Oxidation,” *J. Catal.*, vol. 196, pp. 293–301, 2000.
- [88] R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides,” *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 32, pp. 751–767, 1976.
- [89] Y. Nagai, K. Dohmae, Y. Ikeda, N. Takagi, T. Tanabe, N. Hara, G. Guilera, S. Pascarelli, M. A. Newton, O. Kuno, H. Jiang, H. Shinjoh, and S. Matsumoto, “In situ redispersion of platinum autoexhaust catalysts: An on-line approach to increasing catalyst lifetimes?,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 47, pp. 9303–9306, 2008.
- [90] A. M. Gänzler, M. Casapu, P. Vernoux, S. Loridant, F. J. Cadete Santos Aires, T. Epicier, B. Betz, R. Hoyer, and J. D. Grunwaldt, “Tuning the Structure of Platinum Particles on Ceria In Situ for Enhancing the Catalytic Performance of Exhaust Gas Catalysts,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 56, pp. 13078–13082, 2017.
- [91] A. Gänzler, M. Casapu, F. Maurer, H. Störmer, D. Gerthsen, G. Ferré, P. Vernoux, B. Bornmann, R. Frahm, V. Murzin, M. Nachtegaal, M. Votsmeier, and J.-D. Grunwaldt, “Tuning the Pt/CeO₂ Interface by In Situ Variation of the Pt Particle Size,” *ACS Catal.*, no. 8, pp. 4800–4811, 2018.
- [92] L. Nie, D. Mei, H. Xiong, B. Peng, Z. Ren, X. Isidro, P. Hernandez, A. Delariva, M. Wang, M. H. Engelhard, L. Kovarik, A. K. Datye, and Y. Wang, “Activation of surface lattice oxygen in single-atom Pt/CeO₂ for low-temperature CO oxidation,” *Science*, vol. 358, pp. 1419–1423, 2017.
- [93] H.-H. Liu, Y. Wang, A.-P. Jia, S.-Y. Wang, M.-F. Luo, and J.-Q. Lu, “Oxygen vacancy promoted CO oxidation over Pt/CeO₂ catalysts: A reaction at Pt–CeO₂ interface,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 314, pp. 725–734, 2014.
- [94] C. T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, and J. Segner, “A molecular beam study of the catalytic oxidation of CO on a Pt(111) surface,” *J. Chem. Phys.*, vol. 73, pp. 5862–5873, 1980.
- [95] Z. Wu, M. Li, and S. H. Overbury, “On the structure dependence of CO oxidation over CeO₂ nanocrystals with well-defined surface planes,” *J. Catal.*, vol. 285, pp. 61–73, 2012.
- [96] M. Casapu, A. Fischer, A. M. Gänzler, R. Popescu, M. Crone, D. Gerthsen, M. Türk, and J. D. Grunwaldt, “Origin of the Normal and Inverse Hysteresis Behavior during CO Oxidation

- over Pt/Al₂O₃,” *ACS Catal.*, vol. 7, pp. 343–355, 2017.
- [97] S. Gatla, D. Aubert, G. Agostini, O. Mathon, S. Pascarelli, T. Lunkenbein, M. G. Willinger, and H. Kaper, “Room-Temperature CO Oxidation Catalyst: Low-Temperature Metal–Support Interaction between Platinum Nanoparticles and Nanosized Ceria,” *ACS Catal.*, vol. 6, pp. 6151–6155, 2016.
- [98] A. Boubnov, S. Dahl, E. Johnson, A. P. Molina, S. B. Simonsen, F. M. Cano, S. Helveg, L. J. Lemus-Yegres, and J. D. Grunwaldt, “Structure-activity relationships of Pt/Al₂O₃ catalysts for CO and NO oxidation at diesel exhaust conditions,” *Appl. Catal. B*, vol. 126, pp. 315–325, 2012.
- [99] M. Lohrenscheit and C. Hess, “Direct Evidence for the Participation of Oxygen Vacancies in the Oxidation of Carbon Monoxide over Ceria-Supported Gold Catalysts by using Operando Raman Spectroscopy,” *ChemCatChem*, vol. 8, pp. 523–526, 2016.
- [100] M. Cargnello, V. V. T. Doan-nguyen, T. R. Gordon, R. E. Diaz, E. A. Stach, R. J. Gorte, P. Fornasiero, and C. B. Murray, “Control of Metal Nanocrystal Size Reveals Metal-Support Interface Role for Ceria Catalysts,” *Science*, vol. 341, pp. 771–774, 2013.
- [101] Y. Lykhach, V. Johánek, H. A. Aleksandrov, S. M. Kozlov, M. Happel, T. Skála, P. S. Petkov, N. Tsud, G. N. Vayssilov, K. C. Prince, K. M. Neyman, V. Matolín, and J. Libuda, “Water chemistry on model ceria and Pt/ceria catalysts,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, pp. 12103–12113, 2012.
- [102] Y. Wang and M. Makkee, “Fundamental understanding of the Di-Air system (an alternative NO_x abatement technology). I: The difference in reductant pre-treatment of ceria,” *Appl. Catal. B*, vol. 223, pp. 125–133, 2018.
- [103] M. J. Hazlett and W. S. Epling, “Spatially resolving CO and C₃H₆ oxidation reactions in a Pt/Al₂O₃ model oxidation catalyst,” *Catal. Today*, vol. 267, pp. 157–166, 2016.
- [104] A. Buzková Arvajová, J. Březina, R. Pečinka, and P. Kočí, “Modeling of two-step CO oxidation light-off on Pt/γ-Al₂O₃ in the presence of C₃H₆ and NO_x,” *Appl. Catal. B*, vol. 233, pp. 167–174, 2018.
- [105] A. Törnroona, M. Skoglundh, P. Thormählen, E. Fridell, and E. Jobson, “Low temperature catalytic activity of cobalt oxide and ceria promoted Pt and Pd: -influence of pretreatment and gas composition,” *Appl. Catal. B*, vol. 14, pp. 131–145, 1997.

**Partie expérimentale : de la préparation aux mesures des
activités catalytiques**

Chapitre 2:	Partie expérimentale : de la préparation aux mesures des activités catalytiques	73
2.I	<i>Préparation des catalyseurs</i>	77
2.I.1	Imprégnation des supports.....	77
2.I.2	Vieillessement des catalyseurs	77
2.II	<i>Banc de mesures des activités catalytiques.....</i>	77
2.II.1	Mesures des activités catalytiques	80
2.II.2	Capacité de stockage et de désorption des oxydes d'azote	86
2.III	<i>Caractérisations des catalyseurs</i>	87
2.III.1	Analyse chimique.....	87
2.III.2	Analyse texturale	87
2.III.3	La réduction et la réoxydation	88
2.III.4	Diffraction des Rayons X en chambre chauffante (DRX).....	91
2.III.5	Spectroscopie Raman	92
2.III.6	Microscopie électronique environnementale en transmission	94
2.III.7	Chimisorption de CO.....	95
2.III.8	Spectroscopie Infrarouge en Transmission <i>in situ</i>	95
2.III.9	XPS	99
2.III.10	X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES).....	100
2.IV	<i>Références:</i>	105

1.V Préparation des catalyseurs

Dans le cadre du projet ANR ORCA, les supports provenant de Solvay Special Chem Company sont des cérines pures et des cérines partiellement substituées soit par du zirconium (Zr), soit par du praséodyme (Pr). Tous les supports reçus ont été calcinés à 500 °C sous air synthétique pendant 4 h.

1.V.1 Imprégnation des supports

Les supports sont imprégnés par voie sèche de la façon suivante. Le précurseur de platine est le tétraamine platine(II) nitrate (TAPN), de formule $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, dont la pureté est de 99,995%. Il est dissous dans un volume d'eau (V). Ce volume correspond au volume poreux (V_p) de la masse (m) de l'échantillon. Il a été estimé à partir de l'équation suivante.

Équation 0-1
$$V = V_p \cdot m$$

La solution est alors ajoutée lentement au catalyseur sous agitation et en cassant avec une spatule les agrégats qui se forment. Une fois la solution totalement ajoutée, le catalyseur est laissé une nuit à température ambiante sous air ambiant. Les agrégats formés sont à nouveau cassés avec une spatule avant un séchage dans une étuve sous air ambiant à 100 °C. Enfin une calcination, à 500 °C pendant 4 h sous un débit de 10 L/h d'air synthétique, est réalisée dans un réacteur à flux traversé. Les catalyseurs sont alors nommés Pt/CeO₂ frais, Pt/CZ frais, Pt/CP.

1.V.2 Vieillissement des catalyseurs

Une masse de 5 g de catalyseur est vieillie dans un réacteur cylindrique en quartz équipé d'un fritté poreux. Le réacteur est placé dans un four à 800 °C pendant 16 h sous 10% d'O₂ et 10% d'H₂O dans He à 10 L/h. La VVH est alors de 2100 h⁻¹.

1.VI Banc de mesures des activités catalytiques

Le banc de test est composé de quatre parties présentées sur la Figure 0-1. La première (1) contient le four dans lequel se place le réacteur en U. Celui-ci est en quartz et contient un fritté de porosité 3 dont le diamètre interne est de 1 cm. Un doigt de gant au-dessus du fritté permet de placer le thermocouple de mesure, celui de régulation est directement dans le four au niveau du lit catalytique.

Deux voies indépendantes permettent de faire deux mélanges gazeux différents. La partie 2 correspond à la préparation du mélange réactionnel, dit de **réaction**. Elle se compose de 5 lignes de gaz : He (100%), O₂ (100%), C₃H₆ (8000 ppm/He), NO (8000 ppm/He) et CO (0,5 % dans He). La composition est choisie pour simuler celle d'un échappement de moteurs Diesel. Chaque ligne est équipée de vannes d'arrêt, d'un manodétendeur, d'un clapet anti-retour et d'un filtre 1 µm. Les débits de chaque ligne de gaz sont régulés à l'aide de débitmètres massiques Brooks (5850TR). Tous les flux, hormis celui du NO, peuvent passer dans un saturateur d'eau placé dans un bain thermostaté dont la régulation de la température permet de générer une pression de vapeur saturante. Par exemple, pour obtenir 10% d'eau dans un flux, la température du bain est réglée à 46 °C. L'ensemble des lignes après le saturateur sont chauffées à une température supérieure à celle de régulation. La partie 3 correspond aux gaz permettant le **prétraitement du catalyseur**. Elle se compose également de 5 lignes : He (100%), O₂ (100%, et 5% dans He), CO (2% dans He), H₂ (100%) et d'une ligne permettant la connexion d'un mélange étalon pour la calibration des appareils d'analyse. Tous les gaz utilisés ont une pureté minimale de 99.95%.

Les deux voies de **réaction** et de **prétraitement** se rejoignent sur un ensemble de 3 vannes 4 voies dénommées V1, V2 et V3. Elles permettent de sélectionner les gaz allant au réacteur, aux analyseurs et d'isoler le réacteur. La position de la vanne V1 dans le temps peut être pilotée par ordinateur. Cette vanne a donc été utilisée pour exposer le catalyseur à des pulses REDOX.

La partie 4 correspond à la ligne d'analyse. Elle comprend tout d'abord un piège à eau à effet Peltier (M&C – Cooler ECP) régulé à +2 °C qui permet de piéger la vapeur d'eau par condensation. Les gaz sont ensuite analysés par un micro-chromatographe (µGC SRA 3000) qui prélève une partie du flux dans un té à l'aide d'une pompe. Une première voie équipée d'une colonne en tamis moléculaire (MS5A – 14 m) permet de séparer O₂, N₂ et le CO. Cette voie est équipée d'une colonne de backflush qui permet de protéger le tamis des grosses molécules qui pourraient polluer la colonne. Une deuxième voie contenant une colonne (PLOTQ – 8 m) permet de séparer CO₂ et C₃H₆. La limite de détection est de 10 ppm avec une incertitude de +/- 5 % Les gaz sont analysés par un détecteur TCD. Enfin, les gaz passent au travers d'un analyseur en ligne équipé de 3 cellules infra-rouge pour la détection respective de CO (0 – 5 000 ppm), CO₂ (0 – 10 000 ppm), NO (0 – 1 500 ppm) et N₂O (0 – 1 000 ppm) ainsi que d'une cellule UV pour NO₂

1.VI.1 Mesures des activités catalytiques

Tout d'abord définissons les termes utilisés pour l'ensemble des tests catalytiques :

- Mélange **Pauvre (P)** : il correspond à une simulation de la composition des gaz en sortie d'un moteur Diesel (hors suies). Il est composé dans cette étude de : 10% O₂, 10% H₂O, 1000 ppm CO, 500 ppm C₃H₆, et 500 ppm NO_x (l'équilibre thermodynamique favorable à l'oxydation de NO à température ambiante engendre une production de NO₂ dans les canalisations de l'ordre de 50 ppm) dans l'hélium.
- Mélange **Riche (R)** : il correspond à une composition modèle d'une phase riche lors des séquences de régénération d'un catalyseur NO_xTRAP : 2% CO dans l'hélium.
- **Light-Off (LO)** : il correspond à une rampe de température programmée au cours de laquelle est suivie l'évolution des concentrations des réactifs et des produits issus du mélange **Pauvre**.
- **Pulses Pauvre/Riche (P/R)** : la séquence de pulses P/R simule le fonctionnement d'un système NO_xTRAP. C'est une alternance de brefs cycles REDOX constitués de 90 s sous mélange P et 30 s sous mélange R pendant 1 h. La séquence commence avec un pulse R et termine avec un pulse P.

1.VI.1.1 Protocole de mesure de l'impact de pulses Pauvre/Riche sur l'activité catalytique

Une masse **m** de catalyseur, environ 200 mg, est placée dans le réacteur. L'ensemble des tests est réalisé avec un débit total de 10 NL/h.

La vitesse volumique horaire (VVH) est un paramètre qui représente le temps de contact entre le catalyseur et le gaz (Équation 0-2). Il est aussi possible d'exprimer la vitesse volumique horaire massique (VVHM - Équation 0-3). Ces deux paramètres sont présentés numériquement dans le Tableau 5.

$$\text{Équation 0-2} \quad \text{VVH (h}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Débit volumétrique total (L.h}^{-1}\text{)}}{\text{Volume du catalyseur (L)}}$$

$$\text{Équation 0-3} \quad \text{VVHM (L.h}^{-1}\text{.g}_{\text{catalyseur}}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Débit volumétrique total (L.h}^{-1}\text{)}}{\text{Masse du catalyseur (g)}}$$

Pour s'affranchir des effets exothermiques des réactions d'oxydation et obtenir une température homogène du lit catalytique, le catalyseur a été, pour certains tests, mélangé avec du

carbure de silicium (SiC). Les deux solides sont tamisés séparément entre 100 et 200 μm . Ils sont ensuite placés dans un mélangeur avec deux billes en zircone et mélangés à une fréquence de 5 s^{-1} pendant 5 min. Une masse de 150 mg du mélange contenant 13,7 mg de catalyseur, est alors utilisée.

Tableau 5 : Paramètres permettant le calcul de la VVH et de la VVHM

Catalyseur	Pur	Dilué
Masse Pt/CeO ₂ (mg)	200	13,7
Dimension lit catalytique : Hauteur - Diamètre (mm)	2,0 – 11	1,1 – 11
Débit (NL/h)	10	10
VVH (h ⁻¹)	50 000	96 000
VVHM (L.h ⁻¹ .g _{catalyseur} ⁻¹)	50	730

Les tests catalytiques qui seront présentés dans ce mémoire se décomposent en 5 étapes représentées sur la Figure 0-2 qui sont :

1. le prétraitement du catalyseur,
2. le premier light-off (LO – Pret),
3. les pulses Pauvre/Riche (P/R),
4. le refroidissement,
5. le second light-off (LO – P/R).

Le prétraitement du catalyseur est nécessaire pour désorber les espèces de la surface (comme l'eau et les carbonates) et pour stabiliser le catalyseur, notamment la morphologie du platine ainsi que le degré d'oxydation du platine et de la cérine à un état de référence. Pour chacun des essais, un lot de catalyseur frais a systématiquement été utilisé afin de partir du même état de référence. Le prétraitement utilisé est une montée en température à $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ de la température ambiante à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ sous mélange P, sachant qu'à partir de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ l'eau est ajouté au mélange. À $500 \text{ }^\circ\text{C}$, un palier de 1 h est réalisé avant un refroidissement d'environ $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ sous

mélange P et stabilisé pendant 1 h. Ce prétraitement sera par la suite nommé : **Pret – P**. Le **LO – Pret** est ensuite réalisé. Il s’agit d’un light-off entre 60 à 500 °C dont la rampe de température est de 2 °C/min suivi de 1 h de stabilisation à 500 °C, le tout sous mélange P. Le catalyseur est ensuite refroidi jusqu’à 250 °C pour la phase de pulses toujours sous mélange P. À la fin de cette série de pulses P/R, le catalyseur est exposé au mélange P et refroidi jusqu’à 60 °C. Un second light-off, identique au premier, est ensuite enregistré qui sera noté nommé **LO – P/R**. Après 1 h de stabilisation à 500 °C, le catalyseur est refroidi en ouvrant le four sous mélange P jusqu’à 60 °C puis sous He jusqu’à la température ambiante.

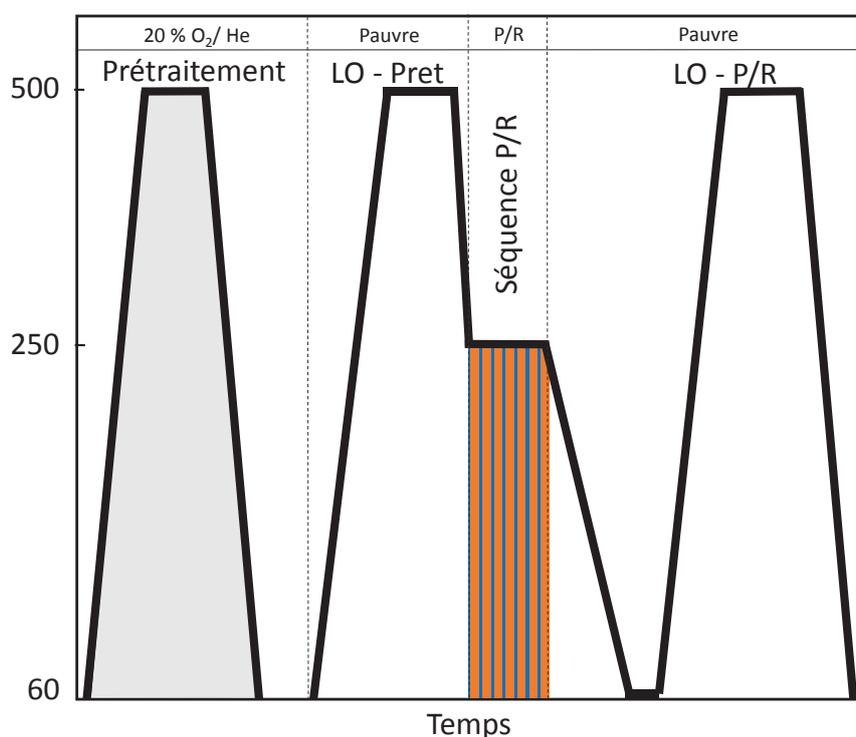


Figure 0-2 : Protocole des tests catalytiques incluant des pulses P/R.

L’évolution des concentrations des réactifs (CO, C₃H₆, NO) et des produits gazeux (NO₂, CO₂, N₂O) est suivie lors des deux light-off. À partir de ces données, les conversions de CO et C₃H₆ ont été calculées (Équation 0-4 et Équation 0-5). L’Équation 0-6 permet de calculer le rendement en NO₂. Enfin le bilan carbone et azote sont deux indicateurs de la qualité de l’analyse de l’ensemble des composés.

Équation 0-4
$$\text{Conversion CO (\%)} = \frac{[\text{CO}]_{\text{initial}} - [\text{CO}]_t}{[\text{CO}]_{\text{initial}}} \times 100$$

Équation 0-5 Conversion C₃H₆ (%) = $\frac{[C_3H_6]_{initial} - [C_3H_6]_t}{[C_3H_6]_{initial}} \times 100$

Équation 0-6 Rendement NO₂ (%) = $\frac{[NO_2]_t - [NO_2]_{initial}}{[NO_2]_{initial} + [NO]_{initial}} \times 100$

Équation 0-7 Balance C (%) = $\frac{[CO]_t + 3 \times [C_3H_6]_t + [CO_2]_t}{[CO]_{initial} + 3 \times [C_3H_6]_{initial} + [CO_2]_{initial}} \times 100$

Équation 0-8 Balance N (%) = $\frac{[NO]_t + [NO_2]_t + 2 \times [N_2O]_t + 2[N_2]_t}{[NO]_{initial} + [NO_2]_{initial} + 2 \times [N_2O]_{initial} + 2[N_2]_{initial}} \times 100$

Avec [X]_t : Concentration du composé X à l'instant t, [X]_{initial} : Concentration du composé X à l'entrée du réacteur.

1.VI.1.2 Protocole de mesures de l'impact de séquences REDOX et OXRED

Pour mieux comprendre l'effet des pulses REDOX du système NO_xTRAP, des cycles « modèles » ont été utilisés. Ils permettront de discriminer l'impact de la réduction et de l'oxydation. Ces cycles modèles sont par ailleurs transposables pour différentes caractérisations *in situ*. Les principales modifications par rapport au protocole « pulse » sont le prétraitement et la nature des cycles. Comme indiqué dans le chapitre 1, le rôle de la réduction est de former des particules de platine et celui de l'oxydation est de les redisperser.

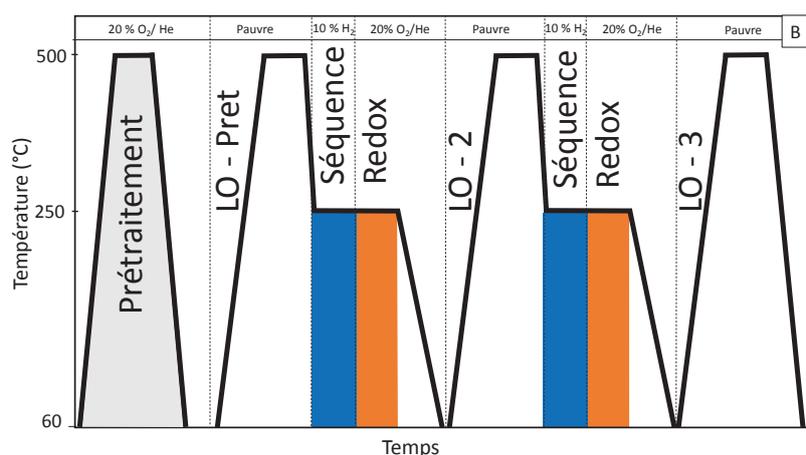
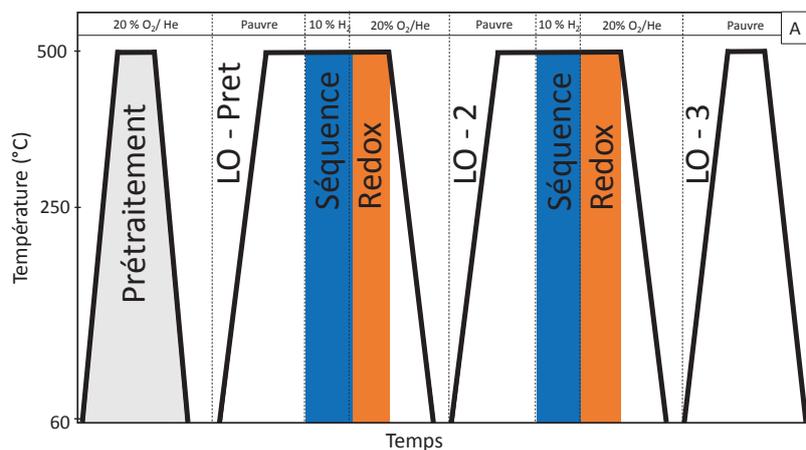
Le prétraitement est maintenant réalisé avec un flux de 20% O₂ dans l'hélium à 10 L/h au lieu du mélange P. Le mélange P (oxydant) est remplacé par 20% O₂/He et le mélange R par 10% H₂/He. Deux types d'activation sont alors envisagés : **REDOX** et **OXRED**. Les séquences REDOX commencent par 1 h de réduction suivie par 1 h d'oxydation et inversement pour OXRED. Entre chaque changement de gaz, 10 min de balayage sous hélium permettent de purger le réacteur. La Figure 0-3 résume les différents cycles.



Figure 0-3 : Schéma des différentes activations : P/R, REDOX et OXRED. En orange, séquence P ou 20%O₂/He et en bleu, séquence R ou 10%H₂/He.

L'impact de la température des séquences REDOX modèles sur l'activité catalytique a été étudié. La Figure 0-4 représente les schémas des protocoles utilisés. Trois types de séquences

REDOX ont été mis en œuvre aux températures suivantes : 500 °C (Red) / 500 °C (Ox), 250 °C (Red) / 250 °C (Ox) et 250 °C (Red) / RT (Ox) (RT : room temperature). Pour les séquences OXRED (Figure 0-5), seulement deux conditions de température ont été testées : 500 °C (Ox) /500 °C (Red) et 250 °C (Ox) /250 °C (Red).



1.VI.1 Mesures des activités catalytiques

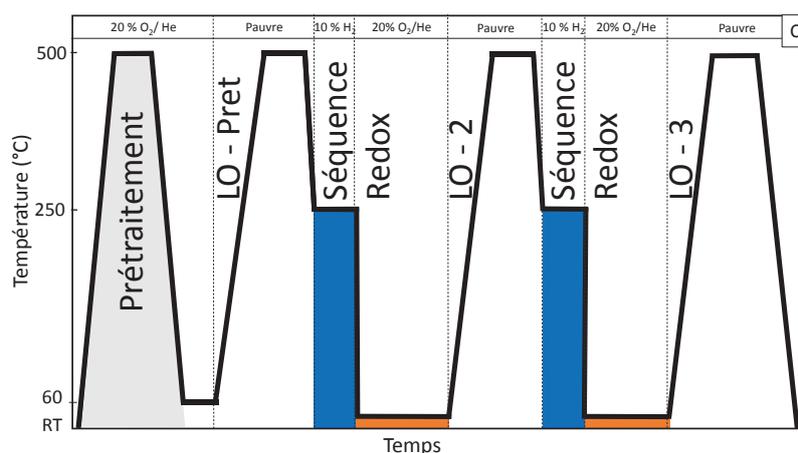
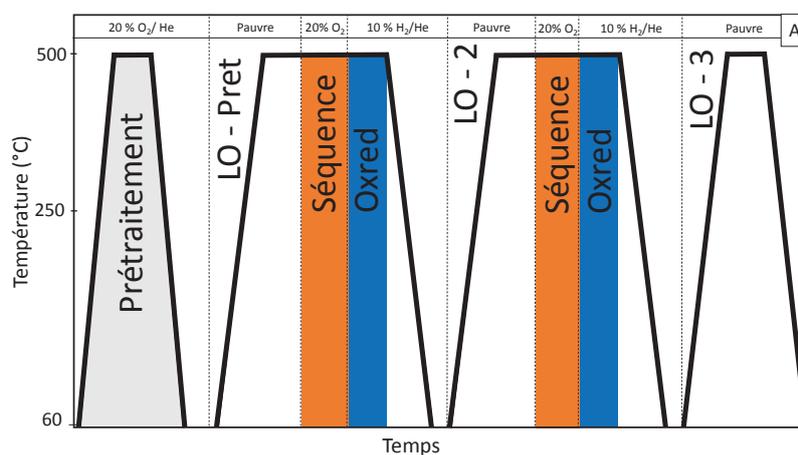


Figure 0-4 : Protocole des tests catalytiques incluant des séquences REDOX modèles à différentes températures : A- 500/500, B- 250/250, C- 250/RT.

Les refroidissements après les séquences REDOX 250/250 et 500/500 sont effectués sous 20% O₂/He, jusqu'à stabilisation à 60 °C avant le LO suivant. Lors du refroidissement entre la réduction à 250 °C et l'oxydation à température ambiante (RT), le flux réducteur est conservé jusqu'à atteindre la température ambiante dans le réacteur. Avant le light-off suivant, le mélange P est introduit à 60 °C après une rampe de 10 °C/min sous mélange oxydant (20% O₂/He). Le refroidissement après le dernier LO, est réalisé sous mélange P jusqu'à 60 °C avant de passer sous hélium pour la fin du refroidissement.



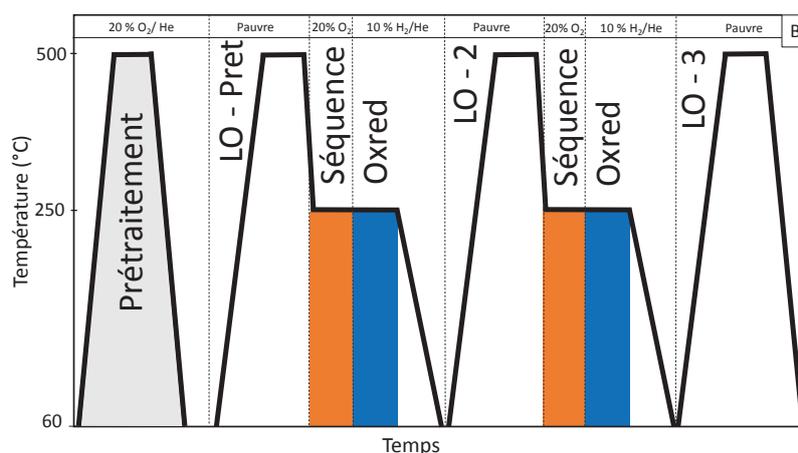


Figure 0-5 : Protocole des tests catalytiques incluant des séquences OXRED modèles à différentes température : A- 500/500, B- 250/250.

Les refroidissements après les LO pour atteindre 250 °C sont réalisés sous mélange P. Ceux après les séquences OXRED sont réalisés sous mélange réducteur jusqu'à 60 °C. Après un balayage de 10 min à 60 °C, le mélange P est introduit et la rampe de température commence.

1.VI.2 Capacité de stockage et de désorption des oxydes d'azote

Les mesures des capacités de stockage et de désorption des NO_x sur les différents échantillons sont réalisées sur le banc de test décrit précédemment. Elles se décomposent en trois parties différentes : le prétraitement, l'adsorption des NO_x pour mesurer la capacité de stockage des NO_x (NO_x Storage Capacity : NSC) et la désorption en température programmée (TPD).

Plusieurs prétraitements des catalyseurs ont été réalisés :

- **Ox500** : 1 h sous 20% O₂/He (10 L/h) à 500 °C (rampe à 10 °C/min),
- **Red500** : Ox500 puis 1 h sous 10% H₂/He (10 L/h) à 500 °C
- **Red300** : Ox500 puis 1 h sous 10% H₂/He (10 L/h) à 300 °C
- **Red250** : Ox500 puis 1 h sous 10% H₂/He (10 L/h) à 250 °C
- **P/R** : Ox500 puis 1 h à 250 °C en alternant des pulses pauvre et riche comme lors de l'activation P/R en catalyse. Les redescentes en température ont été effectuées sous 20%O₂/He.

Suite au prétraitement, la capacité de stockage est mesurée à 250 °C ou à 100 °C. Le flux est composé de 500 ppm de NO_x et de 10% d'O₂ dans l'hélium (10 L/h). Le stockage est suivi

jusqu'à la saturation de la surface du catalyseur. Pour certains tests, la concentration de NO_x a été modifiée à 1000 ppm pour être en lien avec les expériences réalisées en spectroscopie infrarouge.

La TPD est réalisée à partir de la température d'adsorption jusqu'à 600 °C. Le flux de désorption est l'hélium pur ou contenant 20% d'O₂. La rampe de désorption est de 10 °C/min.

1.VII Caractérisations des catalyseurs

1.VII.1 Analyse chimique

La quantification du platine et des substituants (Zr, Pr) de la cérine est réalisée sur un spectromètre d'Émission Optique Plasma (ICP-OES: Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry) ACTIVA de Jobin Yvon. Les solides sont, dans un premier temps, minéralisés par attaque acide (H₂SO₄ + eau régale (HNO₃/HCl)) à une température comprise entre 150 et 200 °C. La solution est alors injectée dans l'appareil. L'échantillon est ionisé dans un plasma d'argon. Les atomes sont alors excités et la désexcitation émet des rayonnements dont la longueur d'onde est caractéristique de chaque élément.

1.VII.2 Analyse texturale

Les surfaces spécifiques sont mesurées par adsorption de N₂ à -196 °C sur un appareil Tristar de Micromeritics. L'échantillon est préalablement traité à 300 °C pendant une nuit sous vide primaire avant d'être soumis à l'analyse. Les isothermes d'adsorption permettent de déterminer la distribution de taille des pores à partir de la méthode Barret, Joyner et Halenda (BJH) qui est basée sur la loi de Kelvin [1]. Le rayon des pores (R_p) est déterminé par l'Équation 0-9:

Équation 0-9
$$R_p = t + \frac{C}{\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)}$$

avec t l'épaisseur de la multicouche adsorbée, C la constante caractéristique de l'adsorbat, p la pression à l'équilibre, p_0 la pression à saturation. Le volume adsorbé, v , est déterminé par la pression p et peut donc être relié au rayon des pores via $v=f(R_p)$. Les hypothèses posées sont :

- Les pores sont considérés comme cylindriques et ouverts aux deux extrémités,
- L'angle de contact est considéré égal à 0,
- La densité et la tension superficielle de l'adsorbat dans les pores sont supposées égales à celle du liquide.

De plus, cette équation est valable pour des tailles de pores comprise entre 1,7 et 50 nm.

La méthode développée par Brunauer, Emmett et Teller (BET) permet de déterminer la surface spécifique BET (S_{BET}) de l'échantillon à partir de l'Équation 0-10

Équation 0-10
$$S_{\text{BET}} = \frac{\sigma \times v_m \times N_A}{V}$$

avec σ la surface occupée par une molécule de N_2 (1,62 nm² à 77 K), v_m le volume de gaz adsorbé correspondant à une monocouche, N_A le nombre d'Avogadro et V le volume molaire à 77 K.

1.VII.3 La réduction et la réoxydation

Les mesures de réduction et d'oxydation en température programmée, respectivement TPR (Temperature Programmed Reduction) et TPO (Temperature Programmed Oxidation), sont réalisées sur un banc de mesures dédié. La Figure 0-6 présente le schéma de ce banc. Celui-ci dispose de trois voies différentes de gaz toutes équipées d'un débitmètre massique (Brooks, Delta smart II), de deux vannes d'arrêts et d'une vanne 3 voies (A, B et C). Ces voies sont approvisionnées en gaz pur He, O₂, H₂ et de mélanges 1% H₂/He et 1% O₂/He. Les vannes 3 voies permettent plusieurs possibilités de mélange entre les 5 gaz. Les vannes 4 voies (V1 et V2) permettent de sélectionner les gaz pur à diriger vers la vanne 4 voies (V3). Celle-ci permet de simultanément envoyer un gaz vers le réacteur tandis qu'un autre part vers la vanne 4 voies (V4). Placée en amont du spectromètre de masse et en aval du réacteur, la vanne V4 permet de sélectionner le gaz envoyé au spectromètre de masse. Les signaux rapport m/z : 1, 2, 18, 28, 32 correspondant à He, H₂, H₂O, N₂, O₂, sont analysés par un spectromètre de masse (Transceptor CPM controller d'INFICON).

1.VII.3 La réduction et la réoxydation

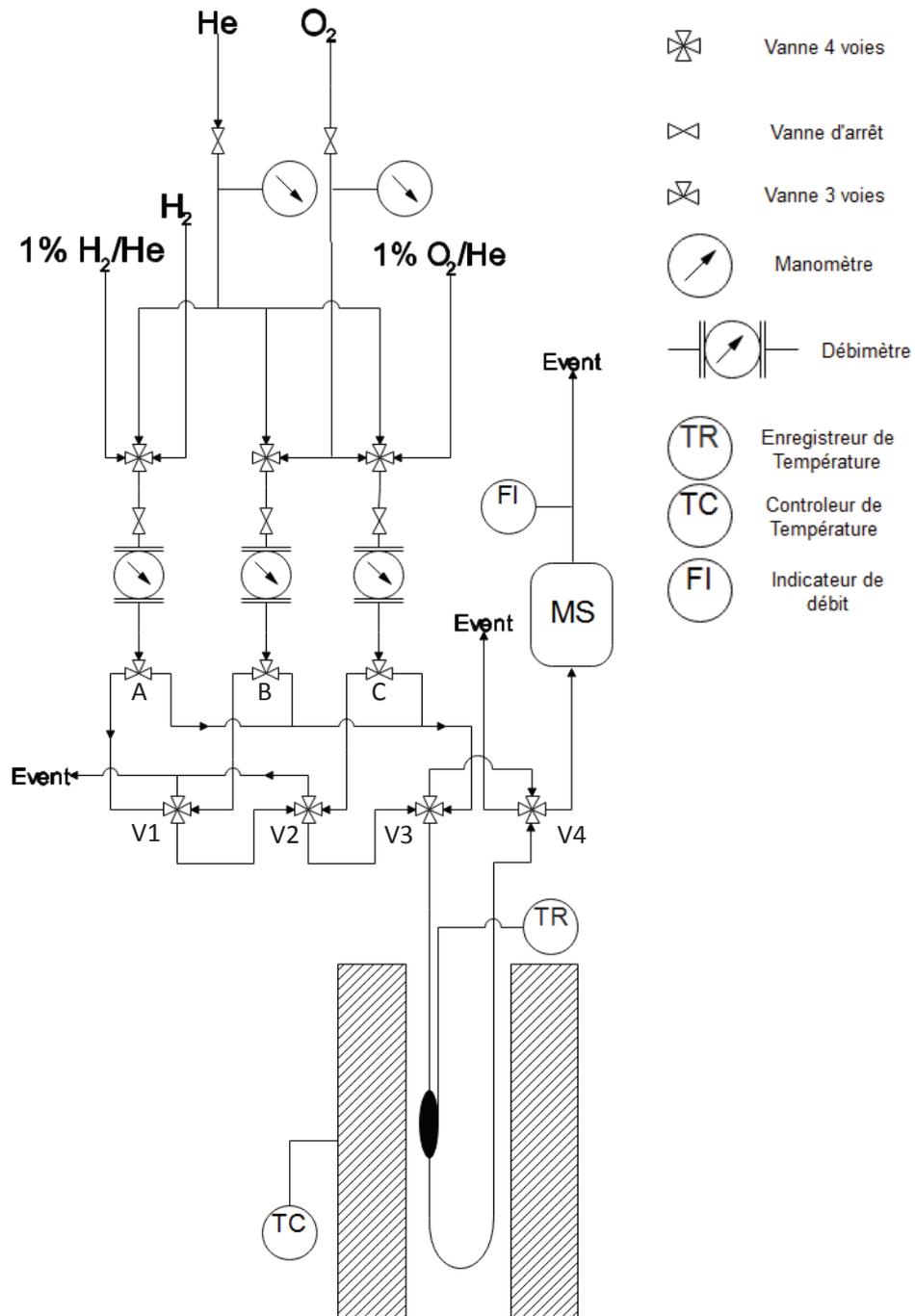


Figure 0-6 : Schéma du montage du banc de test TPR/TPO.

Comme pour les tests catalytiques, plusieurs enchainements de réduction/oxydation sont opérés à différentes températures (°C): 500/500 (Red/Ox), 250/250 et 250/RT. La Figure 0-7 présente les différents cycles.

Pour chaque expérience, une masse de 300 mg de catalyseur est placée dans le réacteur. Un prétraitement oxydant est réalisé à 500 °C sous 20% O₂/He pendant 1 h. L'échantillon est refroidi sous la même atmosphère jusqu'à la température ambiante puis purgé sous He pendant 10 min pour évacuer le dioxygène. Un flux de 1% H₂/He à 60 mL/min est ensuite envoyé sur le réacteur après une stabilisation du signal d'H₂ (m/z = 2) hors réacteur. La consommation d'H₂ à température ambiante est mesurée en réalisant deux introductions successives sous 1% H₂/He dans le réacteur purgé. Lors du premier passage, la diminution du signal d'H₂ est liée au volume mort et à la consommation en H₂ à température ambiante par l'échantillon lié à la réduction et à la physisorption. Le second prend en compte le volume mort et la part physisorbée. Entre les deux passages, le réacteur est purgé pendant environ 5 min par de l'hélium. La différence entre les deux passages sous H₂ à température ambiante permet de déterminer la consommation d'H₂ à l'ambiante. Après stabilisation du signal d'H₂ à l'issue du second passage sous 1% H₂/He, une rampe de température de 10 °C/min est lancée jusqu'à la température de réduction souhaitée : 500 °C (Figure 0-7 – A) ou 250 °C (Figure 0-7– B et C). Lors du palier de 1 h de réduction, la concentration en hydrogène est augmentée pour atteindre celle utilisée lors des séquences REDOX au cours des tests catalytiques (10% H₂/He). L'échantillon est ensuite refroidi jusqu'à la température ambiante sous la même atmosphère.

Les TPO sont effectuées après retour à température ambiante et une purge du réacteur sous He de 10 min pour évacuer H₂. Un flux de 1% O₂/He à 60 mL/min est envoyé sur le réacteur après une stabilisation du signal d'O₂ (m/z = 32) hors réacteur. La consommation d'O₂ à température ambiante est mesurée en réalisant successivement deux passages sous 1% O₂/He dans le réacteur purgé de la même manière que pour la TPR. Après stabilisation du signal (m/z=32), une rampe de température de 10 °C/min est lancée jusqu'à la température d'oxydation souhaitée: 500 °C (Figure 2.7 – A) ou 250 °C (Figure 0-7– B). Pour les cycles 250/RT (Figure 0-7– C), la réoxydation est réalisée uniquement à température ambiante. La durée du palier d'oxydation est de 1 h et la concentration en O₂ est augmentée à 20% pour reproduire la séquence modèle d'oxydation des tests catalytiques.

Cette séquence TPR/TPO a été enchaînée trois fois consécutivement sur le catalyseur Pt/CeO₂ pour étudier l'évolution de la réductibilité du catalyseur au cours de cycles REDOX.

1.VII.4 Diffraction des Rayons X en chambre chauffante (DRX)

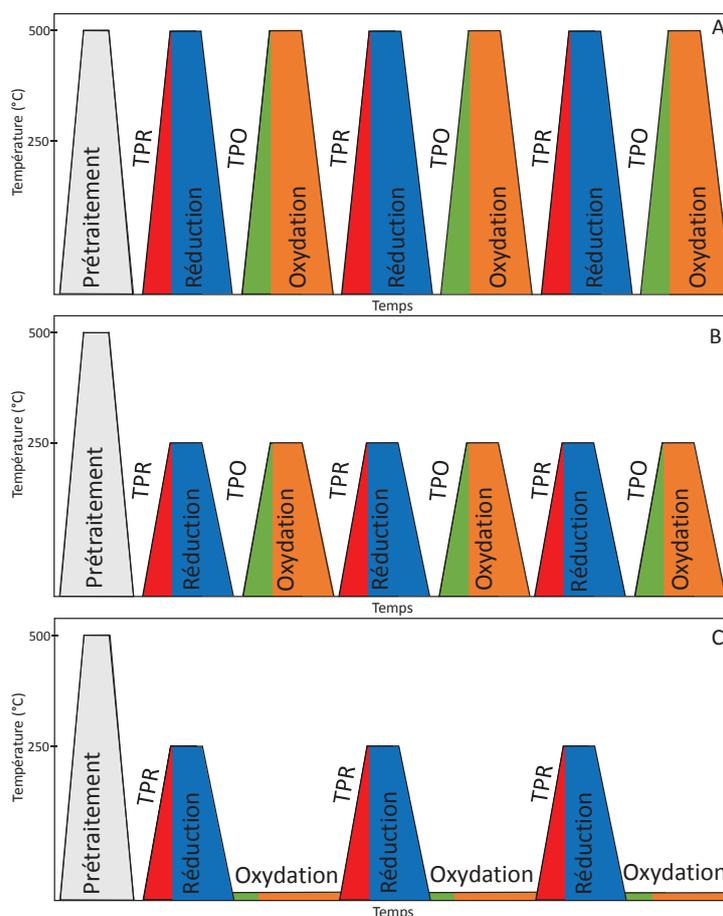


Figure 0-7 : Schéma des enchainements TPR/TPO successifs pour les cycles 500/500 (A), 250/250 (B) et 250/RT (C). En rouge : les TPR, en vert : les TPO, en bleu : les réductions sous 10% H_2/He , en orange : les oxydations sous 20% O_2/He .

1.VII.4 Diffraction des Rayons X en chambre chauffante (DRX)

L'analyse DRX permet de déterminer la composition structurale d'un échantillon cristallisé. Les études réalisées en fonction de la température sous une atmosphère contrôlée permettent d'étudier les modifications structurales en particulier le paramètre de maille et la taille des cristallites. Ces deux paramètres sont respectivement liés au taux de réduction de la cérine et à son frittage. Les analyses ont été effectuées tout d'abord sur un diffractomètre Versatile PANalytical X'pert Pro MPD équipé d'un détecteur X'Celerator, d'un monochromateur arrière en graphite et d'une chambre-Réacteur Anton Paar XRK 900. Ce diffractomètre a été remplacé au cours de ma thèse par un diffractomètre Bruker D8 équipé d'un détecteur LynxEye XE-T et d'une chambre-réacteur Anton Paar XRK 900 motorisée en z. La reproductibilité des tests d'un appareil

à l'autre a été vérifiée par le service scientifique de DRX. Le calibrage en température du support-échantillon en macor a été réalisé. Il permet de corriger la dilatation du support en z.

Les diffractomètres utilisent l'émission de la raie K_{α} du cuivre dont la longueur d'onde (λ) est de 1,54184 Å. Les données sont acquises en faisant varier l'angle de diffraction 2θ de 20 à 100° (105° pour CeZr) avec un pas de 0,04°. Le temps d'acquisition est de 2 s par pas du détecteur, soit 70-74 min par diffractogramme.

Pour chaque échantillon, des expériences *in situ* en température (de RT à 500 °C ou 750 °C) sous flux réducteur ou oxydant. Le flux réducteur est composé de 100% H₂ (20 mL/min), celui oxydant de 20% O₂/N₂ (25 mL/min). L'enregistrement des diffractogrammes est effectué en palier après 30 min de stabilisation à 25, 100, 200, 300, 400, 500 °C et le cas échéant 600, 700 et 750 °C. La rampe de montée en température est de 2 °C/min. L'échantillon est ensuite refroidi sous la même atmosphère à -5 °C/min jusqu'à 25 °C, température à laquelle un diffractogramme est enregistré. L'échantillon est ensuite progressivement remis à l'air et un dernier diffractogramme est effectué à 25 °C.

Les diffractogrammes sont affinés par la méthode de Rietveld (FullProf) avec une fonction Thompson Cox Hastings (pseudo-Voigt modifiée) et une fonction de résolution instrumentale propre à chaque appareil. La phase cubique Fm-3m est considérée pour l'ensemble des échantillons, même pour ceux présentant des phases tétraogonales comme les cérites dopées au zirconium. Les affinements ont permis de déterminer le paramètre de maille de l'échantillon ainsi que la taille apparente des cristallites.

1.VII.5 Spectroscopie Raman

1.VII.5.1 Appareillage

Les spectres Raman sont réalisés avec un spectromètre LabRAM HR de Jobin Yvon (Horiba). La source d'excitation est issue d'un LASER externe ionique d'argon. La longueur d'onde sélectionnée est de 514,53 nm. L'objectif utilisé a un grossissement x50, une distance focale de 2 cm environ (longueur focale). Deux réseaux de diffraction de 300 1800 traits/mm permettent respectivement d'obtenir des résolutions spectrales de 0,6 et 4 cm⁻¹. Le détecteur est un CCD Open Electrode (1024x256 pixels) refroidi à -75 °C par effet Peltier afin de minimiser le bruit électronique. Une caméra couleur intégrée dans l'appareil permet de visualiser l'échantillon en

lumière blanche et le point d'impact du faisceau laser. L'acquisition et le traitement des spectres sont réalisés avec le logiciel Labspec.

Une platine motorisée XY permet de cartographier la surface d'un échantillon solide. Le logiciel Labspec permet ensuite de générer des images sur un paramètre spectral (position, intensité, largeur d'une bande). La résolution en pas est de 0,1 μm .

Les études *in situ* sont réalisées dans une cellule THMS600 de Linkam. Cette cellule est chauffante et refroidissante (de -194 à 600 °C) pouvant être balayée par un mélange gazeux. L'échantillon repose sur un socle contenant une résistance et un système de circulation d'azote liquide. La température est programmée à partir du programmeur TMS94 ou du PC avec le logiciel Labspec.

1.VII.5.2 Protocole

L'impact de la puissance sur les échantillons a été préalablement étudié en la variant à l'aide de densités optiques. Ces tests ont montré que de forte puissance laser entraîne la formation d'espèce oxygène (peroxo). Pour l'ensemble des échantillons, une faible puissance de 100 μW a donc été utilisée. Deux accumulations sont effectuées successivement pour chaque spectre.

Les cartographies sont réalisées sur une zone de 200×200 μm avec un pas de 15 μm entre chaque point. Ce pas a été choisi compte tenu de la granulométrie des échantillons.

Les protocoles de réduction et d'oxydation présentés lors des cycles TPR/TPO ont été adaptés pour la spectroscopie Raman (Figure 0-8). Comme pour tous nos essais, le prétraitement correspond à 1 h sous 20% O_2 à 500 °C, les réductions sont conduites sous 10% H_2/He à 500 ou 250 °C et les oxydations sous 20% O_2/He à 500 °C ou 250 °C ou à température ambiante. Les analyses (cartographie ou simple acquisition) sont réalisées à température ambiante sous atmosphère réductrice après un traitement réducteur et sous inerte (100% N_2) après une étape d'oxydation.

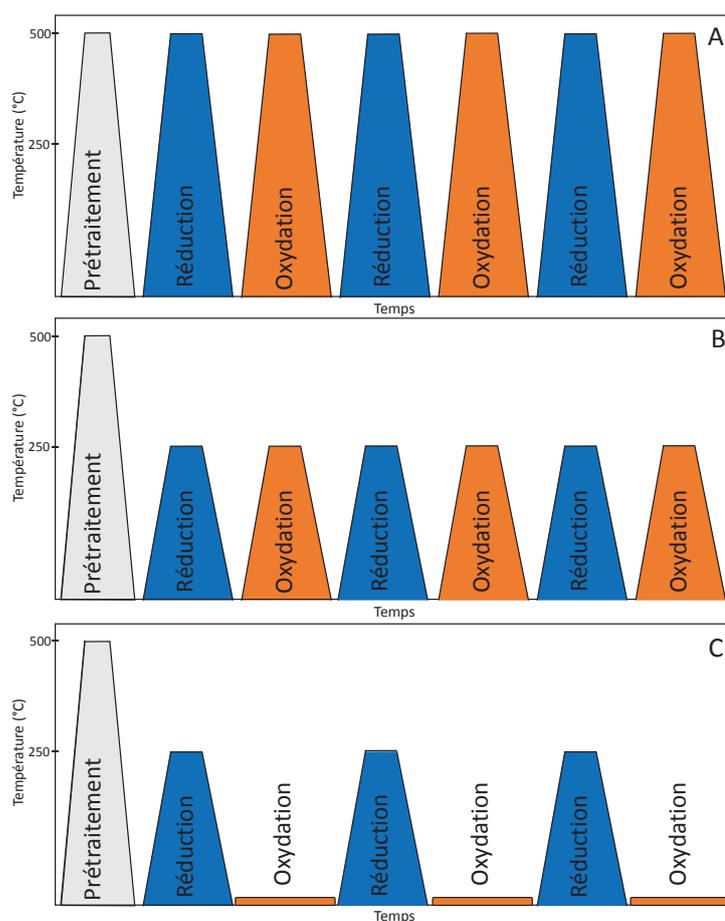


Figure 0-8 : Schéma des protocoles des mesures par spectroscopie Raman *in situ*.
A : 500/500, B : 250/250, C : 250/RT.

1.VII.6 Microscopie électronique environnementale en transmission

Les analyses de microscopie sont réalisées sur le microscope TITAN (Environmental Transmission Electron Microscope, ETEM) du Consortium Lyon Saint-Etienne de Microscopie (CLYM). Il s'agit d'un TITAN G2 80-300 kV (FEI) équipé d'un correcteur d'aberration Cs d'objectif et adapté pour travailler sous pression de gaz jusqu'à 20 mbar. Un spectromètre de masse permet de suivre la composition des flux gazeux. En mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscope), le mode HAAF (High-Angle Annular dark-Field) permet une résolution de 0,136 nm. Un analyseur EDX de Oxford Instrument TM permet l'analyse élémentaire (SDD X-MAX 80 mm²).

Avant chaque analyse, l'échantillon est broyé dans de l'éthanol pur puis dispersé dans un bain à ultrason. Une goutte de la suspension est déposée sur une grille ou une nanochips en fonction

du porte-échantillon utilisé. L'échantillon est nettoyé pendant 30 s avec un *Plasma Cleaner* pour éliminer les traces de composés carbonés.

Un porte-échantillon classique a été utilisé pour toutes les observations dites *ex situ*, c'est-à-dire des échantillons conditionnés sur les bancs de test avant d'être prélevés et observés. La grille est alors similaire à celle utilisée avec le porte-échantillon GATAN. Elles sont en cuivre avec un film de carbone.

1.VII.7 Chimisorption de CO

La chimisorption de CO a été utilisée pour titrer la dispersion du Pt seulement pour l'échantillon Pt/CeO₂. Les adsorptions de CO ont été réalisées sur une station de mesures automatisée 3 Flex de Micromeritics. Une masse d'environ exactement 200 mg du catalyseur est introduite dans un réacteur en U. L'appareil permet de traiter l'échantillon avec différents gaz : O₂, 10% H₂/He, He et CO (100%). L'ensemble des expériences ont été conduites de la même manière. Comme précédemment, la différence réside dans les températures de traitement sous atmosphère réductrice ou oxydante.

Un prétraitement sous O₂/He est d'abord réalisé à 500 °C pendant 1 h. Puis, comme lors des cycles Raman *in situ* présentée dans la partie 1.VII.5.2, un traitement réducteur de 1 h est réalisé sur l'échantillon à 250 ou 500 °C suivi par un traitement oxydant de 1 h à 250 ou 500 °C. Cette séquence est répétée 3 fois de suite. À la fin de chaque traitement thermique, une étape d'adsorption de CO est réalisée sur l'échantillon. L'échantillon est refroidi à -78 °C dans un mélange de carboglace-éthanol sous N₂. L'adsorption de CO est réalisée après un passage sous vide de 5 min entre 0,1 et 0,01 mmHg à la même température. L'augmentation successive de la pression de CO est effectuée de 1 mbar à 300 mmHg. À la fin de cette étape, le réacteur est purgé par N₂ puis par un passage sous vide de 5 min entre 0,1 et 0,01 mmHg. Une seconde adsorption est opérée pour discriminer la différence entre la part attribuée à la physisorption et celle liée à la chimisorption.

1.VII.8 Spectroscopie Infrarouge en Transmission *in situ*

1.VII.8.1 Banc de test et cellule infrarouge

La spectroscopie Infrarouge en transmission *in situ* a été mise en œuvre sur un banc de mesures présenté sur la Figure 0-9. Les trois lignes sont équipées de débitmètres massiques (Brooks), de vannes d'arrêts et de vannes 5 voies (V5) permettant de sélectionner les gaz. Sur ces

différentes voies arrivent des gaz purs (100%) comme H₂, O₂, He et deux mélanges précis : 4 000 ppm NO/He et 2% CO/He. Une suite de vannes 3 et 4 voies (V3 et V4) permet de sélectionner les gaz qui sont injectés dans la cellule IR. Un tube en U plongé dans de l'azote liquide permet de créer un piège à eau avant la cellule pour sécher les gaz.

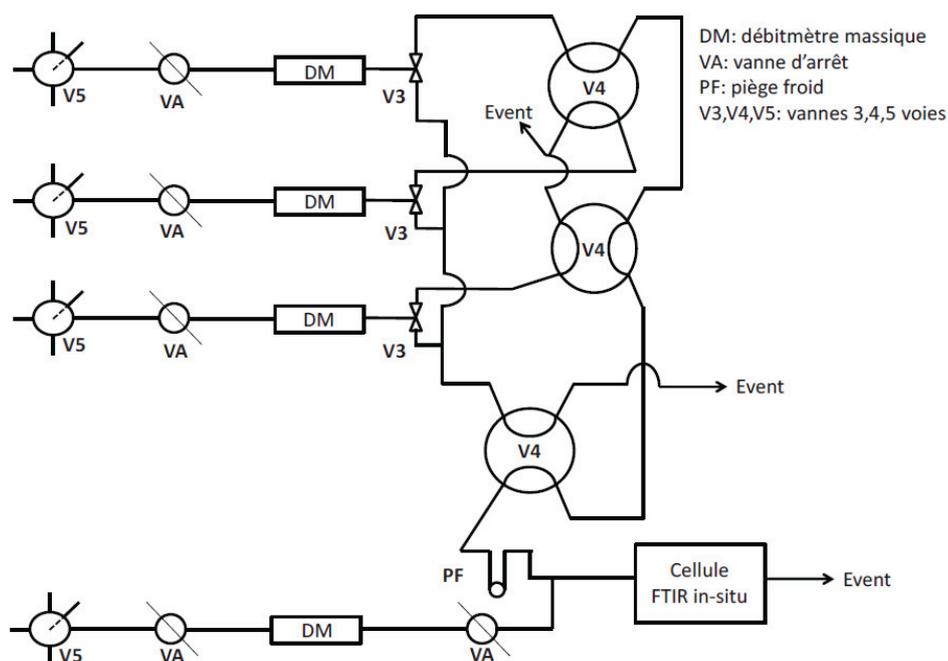


Figure 0-9 : Schéma de principe du banc de mesures Infrarouge en transmission.

La cellule IR est présentée sur la Figure 0-10. Elle est constituée du porte-échantillon (Partie B) et d'un support (S) en forme d'étrier permettant de recevoir une pastille de l'échantillon (D). Cette dernière est réalisée au moyen d'une presse et d'une matrice. La pression soumise est de 6 bars. Le diamètre de la pastille est d'environ 18 mm et sa masse d'environ 70 mg. Le porte-échantillon (S) s'introduit par le dessous dans le corps de la cellule. Le catalyseur est soumis à un flux liché de gaz. Le volume mort du réacteur est d'environ 2 cm³. Il est délimité par deux fenêtres en CaF₂ (a) de diamètre 20 mm et d'épaisseur 2 mm. Ces fenêtres n'ont pas de joints d'étanchéité. Une deuxième paire de fenêtres avec des joints toriques (c) et le vide (V) créé entre les deux paires de fenêtre permettent l'étanchéité de la cellule. Les joints en Viton sont refroidis par un circuit d'eau (entrée WI, sortie WO). Le flux gazeux est introduit par le haut du réacteur de part et d'autre de la pastille (GI). L'évacuation est assurée par deux sorties en bas de la cellule (GO). Des

cartouches chauffantes (b) assurent les montées en température. Un thermocouple de type K de 0,25 mm de diamètre est placé à quelques millimètres de la pastille de catalyseur.

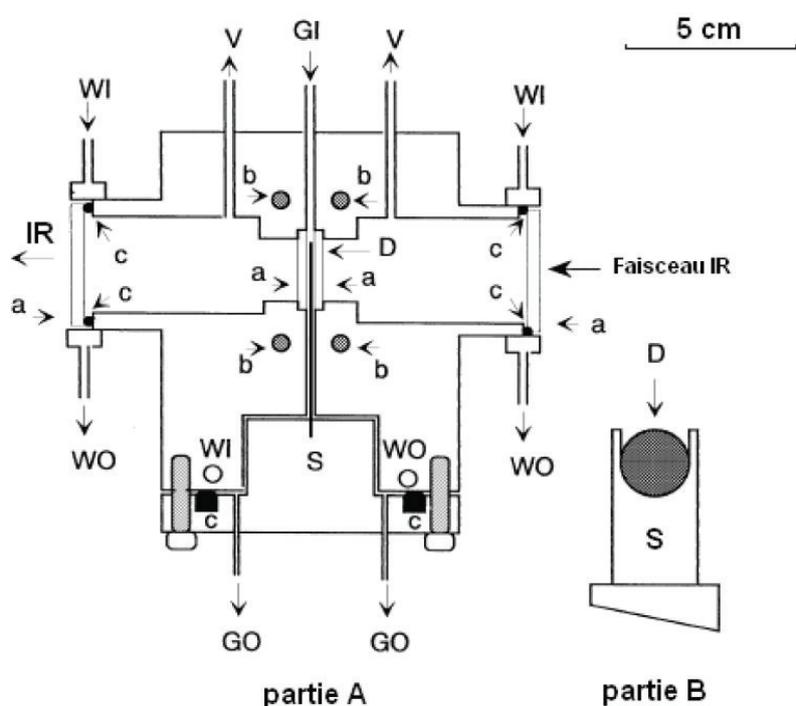


Figure 0-10 : Partie A - schéma en coupe de la cellule Infrarouge à transmission. Partie B – Porte échantillon.

Le spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), NICOLET 6700 de ThermoScientific, est équipé d'un détecteur DTGS (Deuterated Tri-glycine Sulfate). Il permet d'acquérir des spectres IR dans la gamme $4000 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ avec une fréquence maximale d'un spectre par seconde et une résolution de 4 cm^{-1} .

Le logiciel OMNIC permet d'enregistrer et de traiter les spectres. Un blanc (sans pastille, sous hélium, à température ambiante) est réalisé pour s'affranchir des bandes liées à la cellule. Ce spectre sert de ligne de base pour l'ensemble des acquisitions.

1.VII.8.2 Adsorption de CO

Chaque catalyseur étudié est initialement prétraité sous un mélange oxydant (20 % O_2/He) à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 h. Pour chaque pastille, un blanc du support est réalisé tous les $10 \text{ }^\circ\text{C}$ lors du refroidissement dans les conditions oxydantes (20% O_2). Ces blancs sont soustraits aux différents spectres enregistrés aux mêmes températures en présence de CO.

Pour l'adsorption de CO deux protocoles ont été mis en œuvre, Figure 0-11 en fonction de la nature du prétraitement (oxydant ou réducteur). Le prétraitement oxydant est réalisé sous 20% O₂/He à 500 °C pendant 1 h après une rampe de 10 °C/min. L'échantillon est ensuite refroidi toujours sous oxygène jusqu'à la température ambiante puis purgé sous He pendant 5 min pour évacuer l'oxygène. Puis, un mélange de 1% de CO dans l'hélium est introduit dans la cellule à température ambiante. Après une stabilisation de 10 min, l'échantillon est chauffé avec une rampe de 10 °C/min à 100 °C pour 1 à 2 min et refroidi à 40 °C (rampe d'environ 10 °C/min). Le même protocole est reproduit pour une adsorption de CO jusqu'à 160 et enfin 440 °C sans changement de gaz (Figure 0-11, A).

Le prétraitement réducteur est quant à lui composé de deux parties : une première partie oxydante similaire à celle réalisée précédemment puis une étape réductrice sous 10% H₂/He pendant 1 h à 500 °C. L'échantillon est refroidi à température ambiante avant l'adsorption de CO. Deux paliers de température sont réalisés comme pour le prétraitement oxydant, à 160 et 440 °C (Figure 0-11, B). Les spectres IR sont enregistrés tous les 10 °C lors des montées et descentes en température et toutes les 5 à 10 min lors des paliers de température.

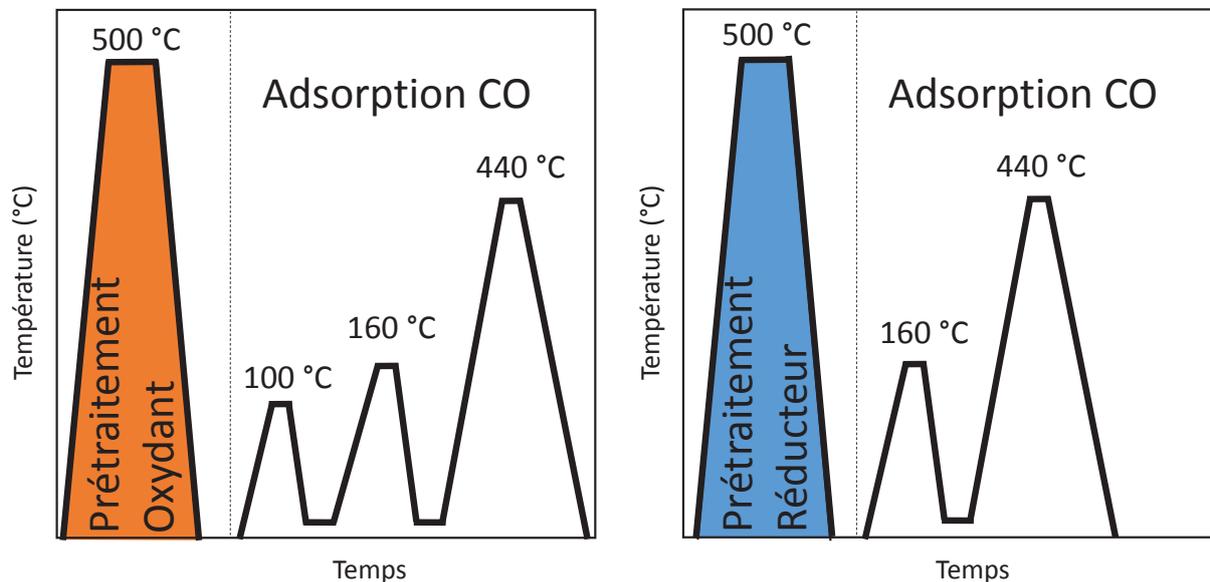


Figure 0-11 : Protocoles de suivi de l'adsorption de CO sur Pt/CeO₂,
A: pour un prétraitement oxydant ; B: pour un prétraitement réducteur.

1.VII.9 XPS

La spectroscopie de photoélectron (XPS) est une technique d'analyse de surface qui apporte des informations sur la nature et les concentrations relatives des espèces constituant les premières couches atomiques d'un solide (profondeur d'analyse de l'ordre de 3 à 5 nm). Les spectres XPS ont été enregistrés avec un spectromètre Kratos Axis Ultra DLD utilisant un analyseur hémisphérique travaillant sous un vide de 5.10^{-8} Pa. La source utilisée est un faisceau monochromatique de photons X provenant de la radiation Al K α (1486,6 eV). L'énergie d'analyse est de 40 eV. Les éléments analysés sont le Pt 4f, le Ce 3d et O 1s.

Le spectromètre est équipé d'une cellule de prétraitement constituée d'un four et d'un système d'entrée des gaz. Cette enceinte permet de réaliser des traitements réducteur et oxydant de l'échantillon sans remise à l'air. Les gaz utilisés sont 20% O₂/N₂ (40 cm³/min, 1 bar) et 10% H₂/N₂ (40 cm³/min, 1 bar).

L'état frais du catalyseur (Frais) a été analysé ainsi que l'impact de séquences modèles de réduction et d'oxydation sur les propriétés de surface du catalyseur Pt/CeO₂. Pour s'affranchir de l'effet des électrons et du vide secondaire sur l'échantillon durant l'analyse XPS, un nouveau lot de catalyseur est systématiquement utilisé pour les cinq conditionnements différents. Les protocoles utilisés sont similaires à ceux mis en œuvre pour les autres techniques de caractérisation (Figure 0-12) : prétraitement oxydant de référence sous O₂ à 500 °C (Pret-O₂), réduction à 250 °C sous H₂ (Red-250) puis réoxyder à 250 °C (Ox-250) ou à la température ambiante (Ox-RT).

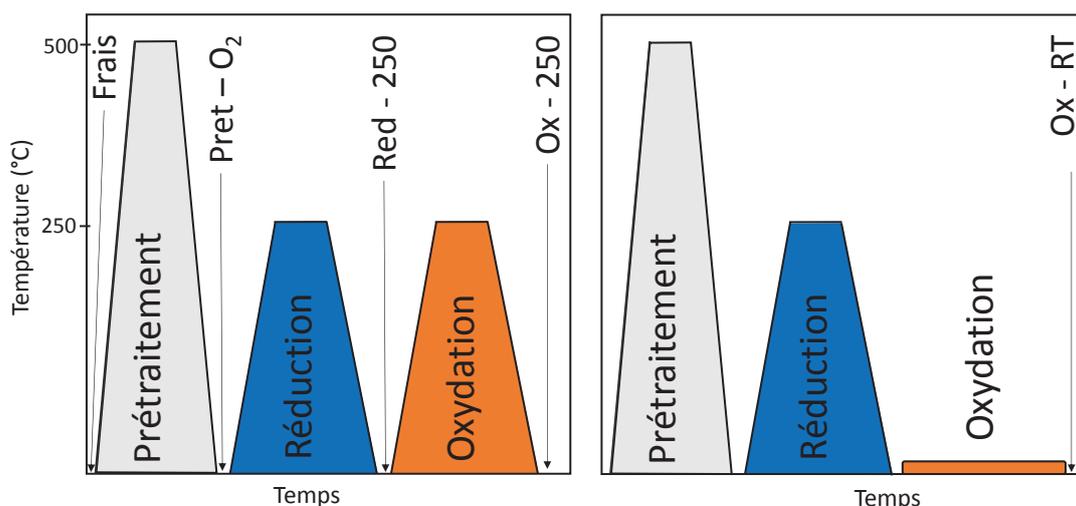


Figure 0-12 : Schéma des protocoles utilisés pour la caractérisation du catalyseur Pt/CeO₂ par XPS. Les flèches correspondent aux cinq conditionnements réalisés et transférés dans la chambre XPS pour analyse.

1.VII.10 X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES)

Les expériences ont été réalisées sur la ligne FAME-UHD (BM16 de l'ESRF). Cette ligne CRG est dédiée à l'étude par absorption X d'échantillons dilués et plus particulièrement à l'obtention de spectres XANES à très haute résolution. Elle s'appuie sur la résolution apportée par un spectromètre à cristaux analyseurs permettant d'obtenir une résolution énergétique de 1 à 2 eV, bien supérieure à celle de détecteur de fluorescence conventionnels (SSD résolution 200-300 eV). Le schéma de principe de la ligne est présenté sur la Figure 0-13. L'énergie incidente est sélectionnée à l'aide d'un monochromateur à 2 cristaux. Les photons de fluorescence émis par l'échantillon sont analysés par un spectromètre constitué de cristaux analyseurs courbes selon une géométrie de Johann, Figure 0-14. Chaque cristal est aligné sur la sphère de Rowland permettant une analyse dans un angle solide de 0,2 sr [2][3].

1.VII.10 X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES)

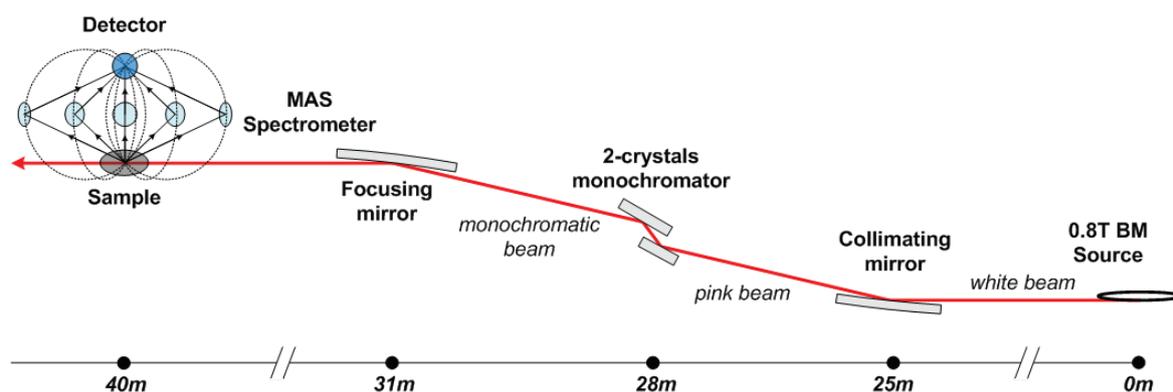


Figure 0-13 : Schéma de principe de la ligne FAME-UDH (BM16 à l'ESRF).

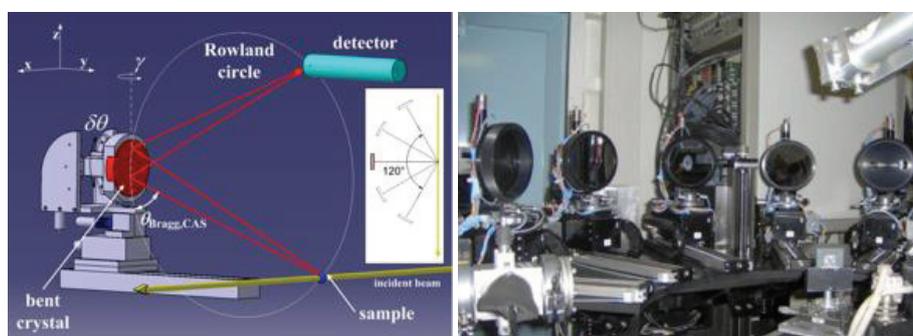


Figure 0-14 : Principe et montage du spectromètre haute résolution.

La haute résolution permet d'obtenir plus de détails sur la structure électronique au seuil de l'élément analysé (dans notre cas le Ce) de l'échantillon par rapport à une technique classique. La Figure 0-15 - A, compare les spectres acquis par une méthode traditionnelle et celle haute résolution (HERFD : High-energy resolution fluorescence-detected hard X-ray absorption spectroscopy) [4]. La haute résolution permet de déterminer plus finement les transitions $2p \rightarrow 4f$ (près-seuil) et $2p \rightarrow 5d$ du cérium. La Figure 0-15 – B présente les modifications du près-seuil observées lors de l'oxydation de cations Ce^{3+} en Ce^{4+} . Les bandes à 5718 et 5720,5 eV sont attribuées respectivement aux transitions $2p \rightarrow 4f$ de Ce^{3+} et Ce^{4+} .

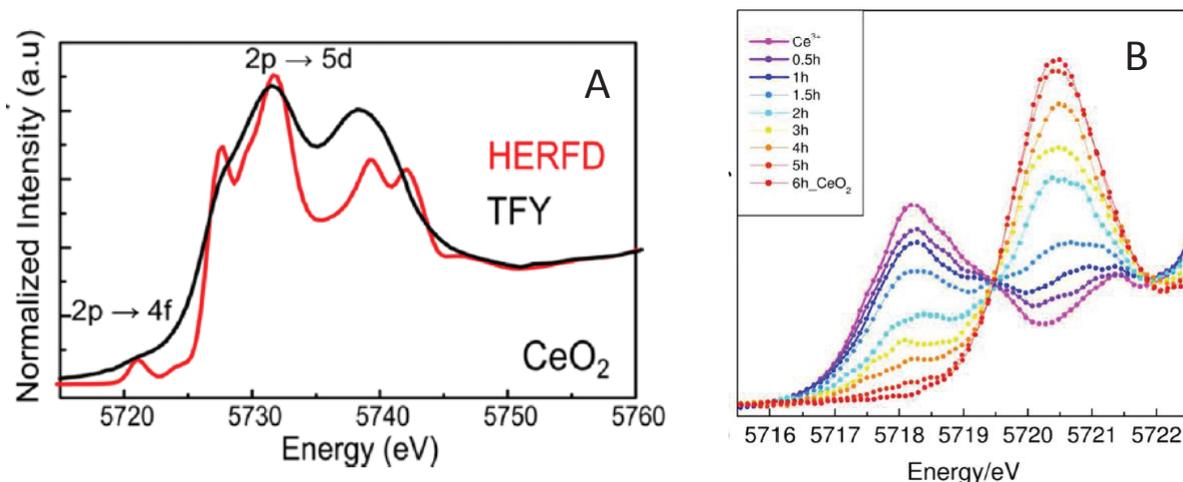


Figure 0-15 : (A) comparaison des spectres obtenus avec le mode traditionnel et le mode haute résolution, (B) évolution du prés-seuil lors de l'oxydation de Ce^{3+} en Ce^{4+} [4].

Grâce à la haute résolution, la bande de transition $2p \rightarrow 5d$ peut être définie par deux contributions $2p_{5/2}4f_{7/2}5d_{3/2}$ et $2p_{3/2}4f_{5/2}5d_{5/2}$, L correspondant à un trou dans un ligand par transfert de charge vers le Ce (Single impurity Anderson model). Elles correspondent respectivement aux notations f_0 et f_1L . Chaque contribution excitée est elle-même décomposée en deux fonctions gaussiennes qui correspondent aux bandes A et B pour f_1L , C et D pour f_0 , Figure 0-16. La décomposition prend aussi en considération une fonction arc-tangente [4]. Le taux d'occupation des électrons f du cérium est estimé en prenant en considération l'aire des bandes de résonance par la formule ci-dessous :

Équation 0-11

$$n_{4f} = \frac{A_{\text{Ce}(f^1L)}}{A_{\text{Ce}(f^1L)} + A_{\text{Ce}(f^0)}}$$

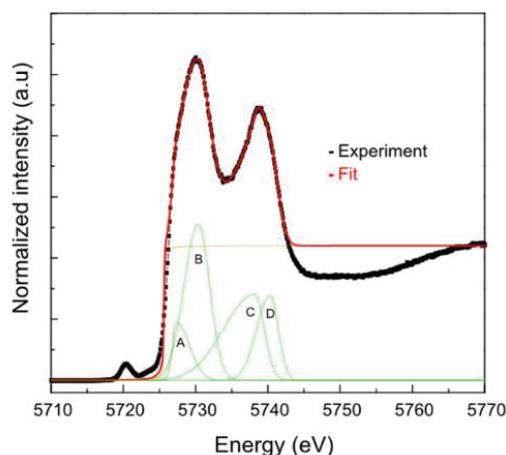


Figure 0-16 : Décomposition en gaussiennes des bandes correspondant à la transition $2p \rightarrow 5d$. Les décompositions A, B et C,D correspondent respectivement à f^1L et f^0 .

Une masse d'environ 3 mg d'échantillon est placée dans un capillaire de quartz de 1 mm de diamètre (quartz capillary, Mark-rohrchen, Hilgenberg GmbH) servant de réacteur tubulaire connecté à un ensemble de débitmètres permettant de réaliser des traitements successifs [5]. Le chauffage est assuré par un hot gun situé sous le capillaire. Les photos ci-dessous illustrent ce montage expérimental.

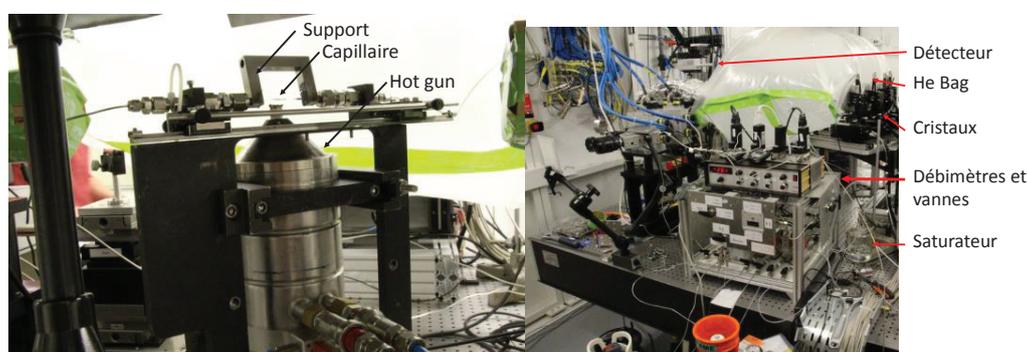


Figure 0-17 : à gauche : réacteur capillaire et système de chauffage, à droite : système de préparation des gaz, hélium bag et spectromètre.

Les expériences sont menées au seuil LIII de Ce à 5723 eV. Plusieurs types d'acquisition ont été employés lors des montées en température ou à l'état stationnaire : XANES rapide (2 min, de 5715 à 57250 eV) ou XANES lent (11 min, de 5700 à 6000 eV). Les données ont été analysées à l'aide du logiciel Athéna [6]. L'objectif de ces expériences est de suivre le taux de réduction de la cérine au cours de différentes expériences réalisées au laboratoire, en particulier au cours des

cycles TPR/TPO 250/RT, au cours d'un light-off (sans eau) et au cours de l'adsorption de NO à 100 et 250 °C après un prétraitement réducteur et un prétraitement oxydant.

Typiquement, un échantillon est soumis à une première calcination à 500 °C de 30 min (20% O₂ dans He, 2 L/h). Pour les cycles TPR/TPO, il est ensuite soumis à une première TPR sous H₂ (2 L/h, 2 °C/min) jusqu'à 250 °C. Après un refroidissement sous H₂, il subit ensuite une oxydation à température ambiante et une seconde TPR jusqu'à 250 °C. Pour les expériences de light-off, le mélange Pauvre est composé de 1000 ppm CO, 500 ppm NO, 500 ppm de propène et 10% d'O₂ pour un débit total de 2 L/h. Il est donc similaire à celui utilisé pour les mesures des performances catalytiques mais ne contient pas de vapeur d'eau. La rampe de température est de 2 °C/min jusqu'à 500 °C.

Pour les expériences de stockage de NO_x, un flux de 1000 ppm de NO dans He (2 L/h) est envoyé vers le capillaire après un prétraitement oxydant (500 °C, 20% O₂/He, 2 L/h) ou réducteur (250 °C, H₂, 2 L/h). Les adsorptions ont été réalisées à 250 et 100 °C. Une désorption en température programmée a ensuite été réalisée sous He avec une rampe de 10 °C/min jusqu'à un palier de 30 min à 500 °C.

1.VIII Références:

- [1] J. B. Condon, *Surface area and porosity determinations by physisorption measurement and theory*. 2006.
- [2] J. L. Hazemann, O. Proux, V. Nassif, H. Palancher, E. Lahera, C. Da Silva, A. Braillard, D. Testemale, M. A. Diot, I. Alliot, W. Del Net, A. Manceau, F. Gélébart, M. Morand, Q. Dermigny, and A. Shukla, “High-resolution spectroscopy on an X-ray absorption beamline,” *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 16, no. 2, pp. 283–292, 2009.
- [3] O. Proux, E. Lahera, W. Del Net, I. Kieffer, M. Rovezzi, D. Testemale, M. Irar, S. Thomas, A. Aguilar-Tapia, E. F. Bazarkina, A. Prat, M. Tella, M. Auffan, J. Rose, and J.-L. Hazemann, “High-Energy Resolution Fluorescence Detected X-Ray Absorption Spectroscopy: A Powerful New Structural Tool in Environmental Biogeochemistry Sciences,” *J. Environ. Qual.*, vol. 46, no. 6, pp. 1146–1157, 2017.
- [4] J.-D. Cafun, K. O. Kvashnina, E. Casals, V. F. Puentes, and P. Glatzel, “Absence of Ce³⁺ Sites in Chemically Active Colloidal Ceria Nanoparticles.,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 12, pp. 10726–10732, 2013.
- [5] J. D. Grunwaldt, M. Caravati, S. Hannemann, and A. Baiker, “X-ray absorption spectroscopy under reaction conditions: Suitability of different reaction cells for combined catalyst characterization and time-resolved studies,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 6, pp. 3037–3047, 2004.
- [6] B. Ravel and M. Newville, “ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT,” *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 12, pp. 537–541, 2005.

**Chapitre 3 : Impact de séquence REDOX sur les propriétés
catalytiques d'un catalyseur Pt/CeO₂**

Chapitre 3: Impact de séquence REDOX sur les propriétés catalytiques d'un catalyseur Pt/CeO₂Erreur !

Signet non défini.

<i>3.I Composition, structure et propriétés texturales du catalyseur</i>	<i>111</i>
<i>3.II Impact des séquences REDOX sur les performances catalytiques</i>	<i>117</i>
3.II.1 Impact de pulses Pauvre/Riche.....	117
3.II.1.1 Catalyseurs Pt/CeO ₂ frais	118
3.II.1.2 Catalyseur Pt/CeO ₂ vieilli.....	123
3.II.2 Impact des séquences REDOX modèles.....	125
3.II.2.1 Stabilité des performances	126
3.II.2.2 Impact de l'eau.....	127
3.II.2.3 Séquence REDOX 250/RT	128
3.II.2.4 Séquence REDOX 250/RT : sans CO dans le mélange réactionnel	130
3.II.2.5 Séquence REDOX 250/RT : sans propène dans le mélange réactionnel	131
3.II.2.6 Séquences REDOX 250/250 et 500/500	132
3.II.3 Effets de séquences OXRED modèles sur les performances catalytiques de Pt/CeO ₂	134
3.II.3.1 Séquences OXRED 500/500.....	135
3.II.3.2 Séquences OXRED 250/250.....	136
<i>3.III Conclusion.....</i>	<i>139</i>
<i>3.IV Références :</i>	<i>141</i>
<i>3.V Annexes</i>	<i>202</i>

1.IX Composition, structure et propriétés texturales du catalyseur

Un seul catalyseur a été étudié dans ce chapitre à savoir Pt/CeO₂ dont l'imprégnation à sec du platine a été réalisée sur une cérine pure fournie par SOLVAY. Deux états du catalyseur sont étudiés : le catalyseur dit « Frais » (noté Pt/CeO₂) et le catalyseur dit « Vieilli » (noté Pt/CeO₂-HT) qui a subi un traitement hydrothermal à 800 °C pendant 16 h (10% H₂O, 20% O₂ dans l'He, 10 L/h). Les caractéristiques des deux catalyseurs sont présentées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Composition et propriétés texturales.

Nomenclature	Composition molaire	%wt Pt	Surface spécifique S _{BET} (m ² /g)	Taille des pores (nm)	Volume poreux (cm ³ /g)	Nombre d'atome de Pt /nm ²
Pt/CeO ₂	CeO ₂	0,88	125	7	0,28	0,25
Pt/CeO ₂ - HT	CeO ₂	-	65	13	0,27	0,48

Le vieillissement hydrothermal entraîne une diminution de près de 50% de la surface spécifique du catalyseur. Le volume poreux reste inchangé alors que la taille des pores double. Cette modification suggère une augmentation de la taille des cristallites. Ces résultats sont confirmés par l'analyse DRX. La Figure 0-1 présente les diffractogrammes des catalyseurs. Les pics correspondent à la phase cubique Fm-3m de la cérine (JCPDS 00-34-0394). L'analyse Rietveld des échantillons montre que la taille des cristallites de la cérine est de 6,2 nm à l'état frais et 11,6 nm à l'état vieilli. Cela explique la baisse de surface spécifique. L'insert dans la Figure 0-1 est un zoom entre 30 à 50 °. Le pic de diffraction le plus intense du platine métallique (2θ = 39,9 °, JCPDS 00-004-802) est absent des diffractogrammes même après le traitement hydrothermal. La taille des nanoparticules de Pt reste donc inférieure à la limite de détection de cette technique.

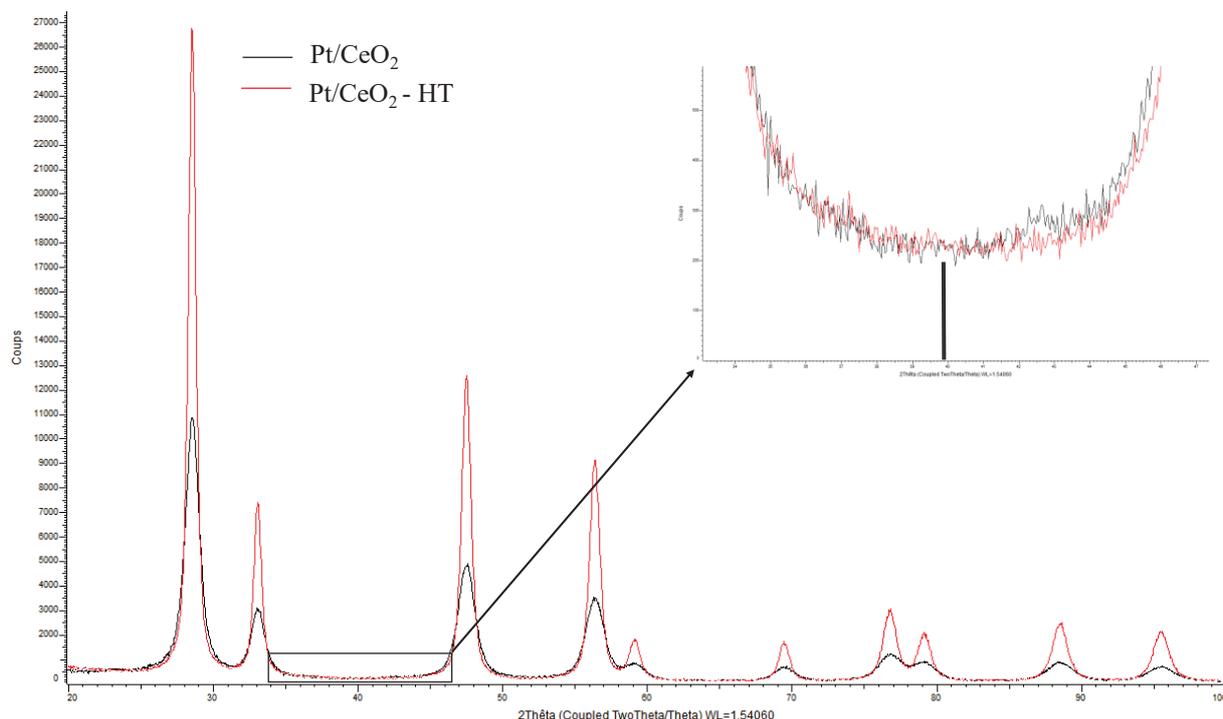


Figure 0-1 : Diffractogramme de Pt/CeO₂ (en noir) et Pt/CeO₂ – HT (en rouge).

Des mesures de DRX *in situ* ont également été réalisées pour suivre l'évolution de la structure du catalyseur au cours de montées en température dans un milieu réducteur (H₂) et un milieu oxydant (air). Les diffractogrammes ont été enregistrés au cours de paliers en température entre 25 °C et 750 °C pour le catalyseur frais et entre 25 °C et 500 °C pour le catalyseur vieilli lors des montées en température (Annexe 1). Lors de la montée en température, un décalage des pics de diffraction de la cérine vers les bas angles est observé sous les deux atmosphères. Ce décalage est lié à l'augmentation du paramètre de maille causée d'une part par la dilatation thermique et d'autre part par la réduction de la cérine sous H₂. En effet, comme décrit dans la partie 1.III.1.1 du chapitre 1, le cation Ce³⁺ a une taille supérieure à celle du Ce⁴⁺. La détermination du paramètre de maille pour chaque température sous air par la méthode de Rietveld permet de calculer le coefficient de dilatation thermique. Entre 100 et 750 °C sous air, une valeur de $1,01 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ est obtenue. Elle est proche de celle reportée par Rossignol et al. ($1,56 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) dans une gamme de température similaire entre 25 et 630 °C [1].

La taille des cristallites en fonction de la température est présentée sur la Figure 0-2 pour le catalyseur Pt/CeO₂ et Pt/CeO₂-HT sous air et sous hydrogène. Pour le catalyseur frais, la taille

des cristallites sous air reste inchangée jusqu'à 700 °C et atteint 7,2 nm à 750 °C. Ces résultats montrent la bonne stabilité thermique du catalyseur Pt/CeO₂ sous air jusqu'à 750 °C, en bon accord avec la littérature [2]. Lee et al. [2] et Jones et al. [3] ont par exemple montré que la présence de Pt en interaction avec la cérine crée des liaisons Pt-O-Ce. Ces dernières favorisent la stabilité thermique en milieu oxydant de la cérine. Sous hydrogène, la cérine fritte légèrement à partir de 600 °C, puis fortement à 700 °C jusqu'à atteindre une taille de cristallite de 18,7 nm à 750 °C. Ces derniers résultats sont aussi en accord avec la littérature [2]. La suppression des oxygènes de surface par la réduction entraîne, d'après Lee et al. [2], le frittage de la cérine. Pour le catalyseur vieilli, la taille des cristallites est stable à 11,6 nm jusqu'à 500 °C aussi bien sous atmosphère oxydante que réductrice.

L'ensemble des tests catalytiques et des prétraitements de cette étude ont été réalisés entre 25 et 500 °C. Ces mesures cristallographiques montrent que dans cette gamme de température la structure et la texture du catalyseur sont stables. La surface spécifique de l'échantillon frais après les différents conditionnements (pulses et séquences modèles) a été mesurée. Aucune modification n'est à observer sur nos échantillons.

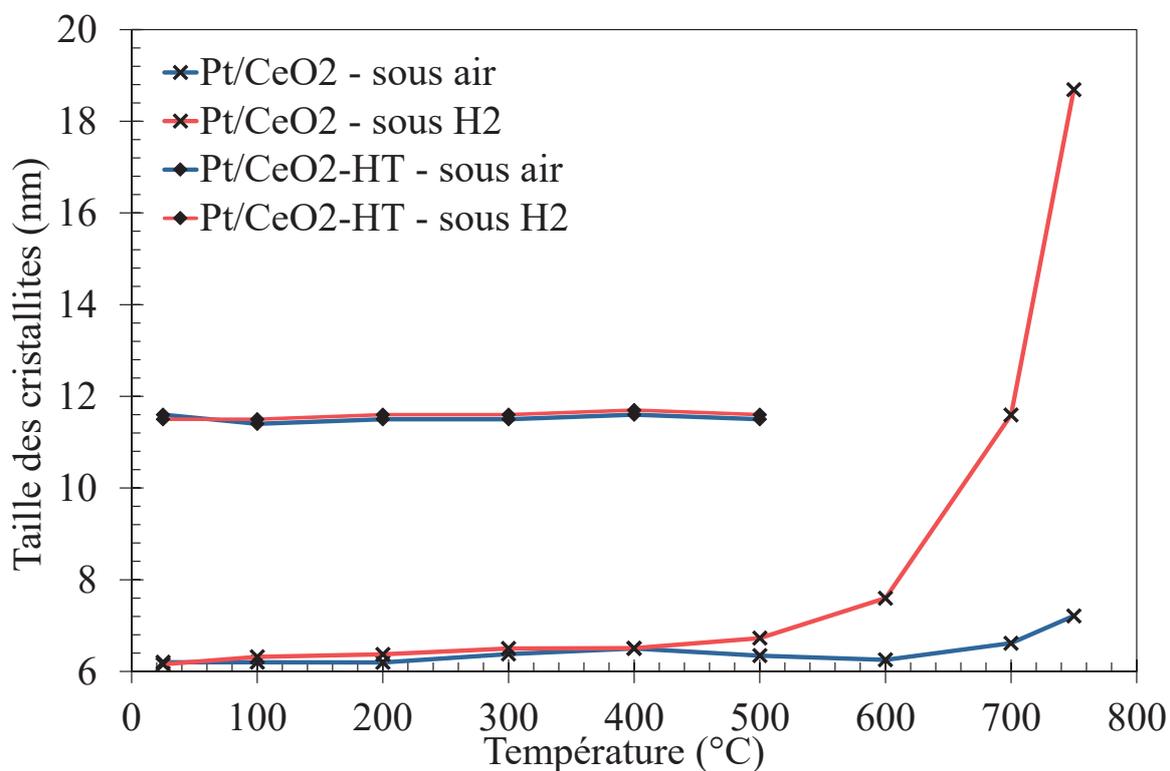


Figure 0-2 : Variation de la taille des cristallites de la cérine en fonction de la température sous air (bleu) et sous H₂ (rouge) pour le catalyseur Pt/CeO₂ frais (x) et HT (■).

Les deux échantillons de Pt/CeO₂ ont été observés en microscopie (STEM) après le prétraitement initial réalisé avant chaque test catalytique, c'est-à-dire après un traitement oxydant de 1 h sous O₂ à 500 °C. Ce traitement permet d'éliminer les espèces adsorbées, comme les carbonates, qui peuvent contaminer l'échantillon. L'ensemble des images montre que le platine est majoritairement dispersé sous forme atomique à la surface de la

cérine. Sur la

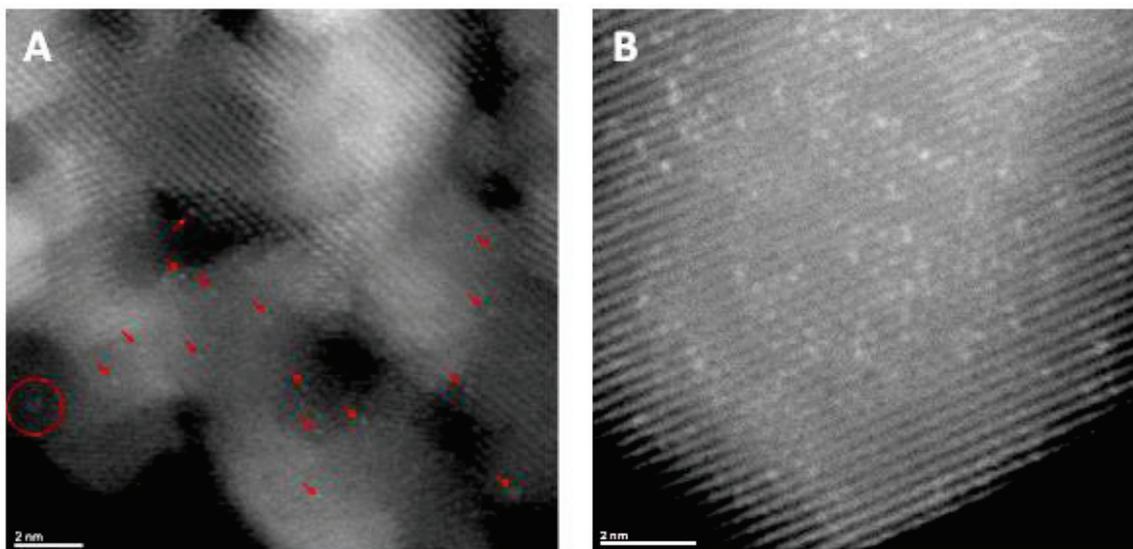


Figure 0-3 – A, les flèches rouges indiquent l’observation d’atomes isolés de platine à la surface de la cérine. Néanmoins quelques clusters d’une taille inférieure à 1 nm sont également observés (cercle rouge). Dans la littérature, les atomes isolés sont observés pour des températures de calcination à haute température (800 °C) [3]–[5]. Cette dispersion peut de plus être amplifiée par la grande surface spécifique de la cérine.

Après vieillissement hydrothermal, la cérine s’est fortement modifiée. La surface spécifique est divisée par deux et la taille des cristallites est multipliée par deux. Cette reconstruction permet d’observer une cérine mieux cristallisée. Le contraste entre le platine et la cérine sur cet échantillon est fortement amélioré. Sur la

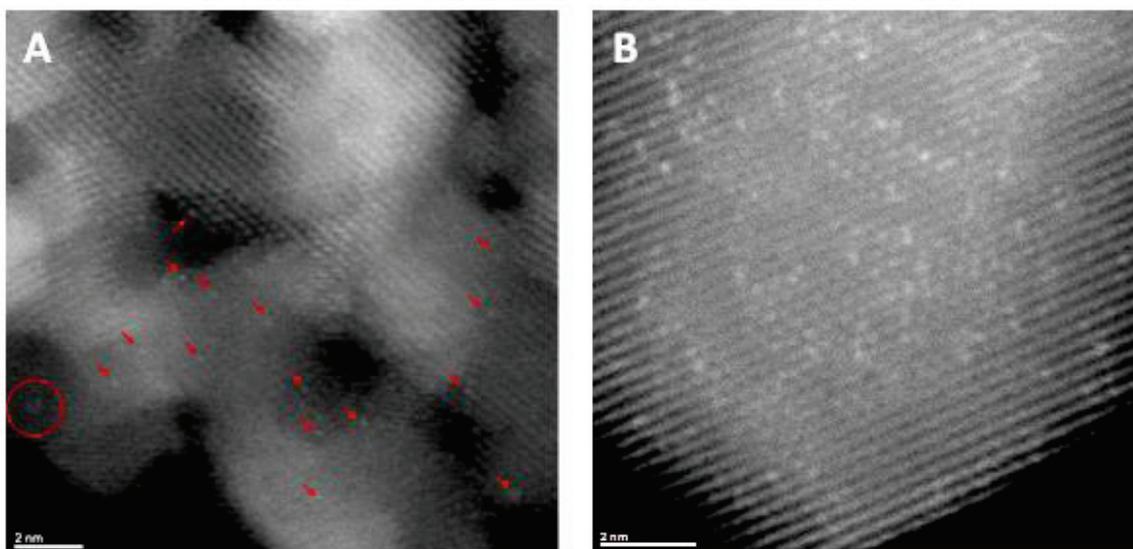


Figure 0-3 – B, les atomes de platine, qui apparaissent plus clairs que les atomes de cérium, sont très visibles. Une distribution atomique est observable sur l'ensemble des images obtenues malgré le vieillissement hydrothermal à 800 °C. La dispersion atomique du Pt sur de la cérine après un traitement hydrothermal à haute température est en bon accord avec les travaux récents du groupe de Daty [3], [6]

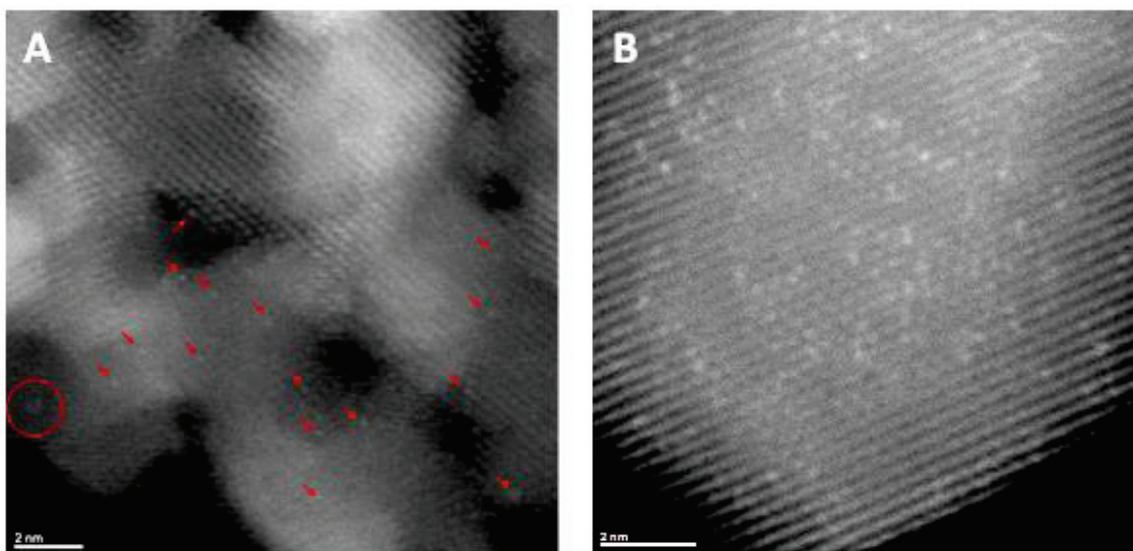


Figure 0-3 : Images STEM des échantillons Pt/CeO₂ (A) et Pt/CeO₂-HT (B).

En considérant que la distribution atomique du platine sur les deux échantillons est représentative de l'ensemble du catalyseur et que la proportion de clusters est relativement faible dans le cas du catalyseur frais, le nombre d'atome de Pt par nm² peut être estimé par l'équation suivante :

Équation 0-1
$$\text{Densité surfacique du Pt (atome.nm}^{-2}\text{)} = \frac{\% \text{ Pt} \times m \times N_A}{100 \times M_{\text{wPt}}} \times S_{\text{BET}}$$

avec m la masse de catalyseur, N_A le nombre d'Avogadro et M_{wPt} la masse molaire du platine.

Des concentrations surfaciques du Pt de 0,25 et 0,48 atome/nm² sont respectivement déterminées pour le catalyseur frais et le catalyseur vieilli. Dans leurs recherches, Jones et al. déterminent une densité surfacique de 1,1 atome de Pt/nm² pour un catalyseur avec une dispersion atomique mais pour une cérine de plus faible surface spécifique (30 m²/g) [3].

1.X Impact des séquences REDOX sur les performances catalytiques

1.X.1 Impact de pulses Pauvre/Riche

Le catalyseur Pt/CeO₂ a été exposé à une séquence REDOX contenant une alternance de pulses Pauvres et Riches. Ces pulses REDOX sont inspirés du fonctionnement du système NO_xTRAP. Lors de la période pauvre, c'est-à-dire en présence de l'échappement Diesel contenant un excès d'oxygène, les NO_x sont stockés pendant plusieurs minutes jusqu'à saturation des sites du catalyseur. Ce dernier est ensuite régénéré par un pulse de quelques secondes d'un flux riche (post-injection de carburant dans la ligne d'échappement). Plusieurs études au cours du projet ORCA se sont intéressées à l'impact des pulses pauvre/riche sur les performances du catalyseur Pt/CeO₂ [7], [8]. Elles ont utilisé notamment des techniques synchrotrons (XAS) et la microscopie environnementale en transmission (ETEM). Le catalyseur étudié diffère légèrement du catalyseur de cette thèse. En particulier la surface spécifique de la cérine utilisée était de 30 m²/g, alors que celle de cette étude est de 125 m²/g. Les résultats de ces études ont montré que les pulses riches entraînent la rupture des liaisons Ce-O-Pt. Ceci conduit à la migration des atomes de platine métallique qui vont ensuite coalescer pour former des nanoparticules. Les phases pauvres conduisent à l'oxydation du Pt et créées ainsi des espèces PtO_x mobiles. Ces dernières vont diffuser à la surface et être piégées sur les défauts de la cérine en formant de nouvelles liaisons Ce-O-Pt.

Le consortium ORCA s'est également focalisé sur l'optimisation de la taille et du degré d'oxydation des clusters de platine par des pulses REDOX pour l'oxydation du CO. Les réactions d'oxydation du CO, du propène et du NO ont été étudiées à l'IRCELYON dans un mélange complexe représentatif d'un échappement Diesel (O₂, CO, NO, C₃H₆, H₂O). L'impact de différents paramètres comme la température, la durée et la nature du réducteur (CO, H₂ ou C₃H₆) ont alors été mesurés. Les résultats ont montré que le choix du réducteur lors des phases riches est important. Pour une séquence de pulses REDOX à 250 °C, le CO engendre de meilleures performances catalytiques pour l'oxydation du CO que l'H₂ et le C₃H₆ [7].

La température des pulses REDOX est aussi un facteur important. Dans l'étude de Gänzler et al., 3 températures de séquences REDOX ont été testées : 150, 250 et 350 °C [8]. La réduction des cations Ce⁴⁺ en Ce³⁺ qui entraîne la rupture des liaisons Ce-O-Pt ne se déroule qu'en présence de Pt réduit. Pour une température trop faible (150 °C), le platine n'est pas réduit. Pour des températures trop importantes (350 °C), la cérine se réduit fortement (50 % de Ce³⁺). Cette

réduction génère une taille des nanoparticules métalliques trop importante pour conserver une interface optimale entre Pt et CeO₂. À 250 °C, la proportion de Ce³⁺ est stabilisée autour de 40% et la taille des nanoparticules de Pt entre 1 et 2 nm, permettant d'optimiser le nombre de sites actifs à l'interface entre le Pt et la cériine. La durée et le nombre des pulses sont des facteurs moins importants. En effet, aucune modification n'a été observée en diminuant de 10 à 5 le nombre de pulse ainsi qu'en réduisant la durée du pulse riche de 30 à 15 sec. Néanmoins, lorsque les pulses riches deviennent trop courts (5 sec), l'activation du catalyseur est moins prononcée. En outre, un unique pulse long réducteur de 5 min sous 2% H₂ à 250 °C est moins efficace qu'une série de pulses de 30/90 sec réducteur/oxydant. Par contre, une réduction de 2 h à 400 °C sous H₂ permet une oxydation du CO plus efficace par rapport aux cycles pauvre/riche à 300 °C. Si la réduction est plus sévère (5 h, 500 °C, sous CO) alors l'activation du catalyseur est plus faible car la taille des particules de Pt excède 2 nm.

À partir de ces résultats, les paramètres expérimentaux suivant ont été retenus pour déterminer les conditions opératoires des séquences REDOX de notre étude :

- une température de 250 °C, représentative de la température moyenne de l'échappement d'un véhicule Diesel et qui semble idéale pour l'activation du catalyseur,
- une phase riche modèle composée de 2% CO/He,
- des pulses riches longs de 30 s et une période relativement courte en milieu pauvre de 90 s,
- une séquence d'une heure de pulses pauvre/riche pour atteindre la stabilisation du catalyseur, terminée par une phase pauvre.

1.X.1.1 Catalyseurs Pt/CeO₂ frais

Le catalyseur Pt/CeO₂ frais a été testé en suivant le protocole décrit dans la partie 2.II.1.1 du chapitre 2 et justifié précédemment. Deux séries d'expériences ont été réalisées, la première avec le catalyseur non dilué (200 mg) et la seconde après un mélange dans du carbure de silicium (Pt/CeO₂/SiC). La dilution du catalyseur permet de vérifier les conclusions en évitant les points chauds et en diminuant le temps de contact. Les performances catalytiques pour la conversion de CO et du propène, ainsi que le rendement en NO₂ et le bilan carbone de ces expériences sont présentées sur la Figure 0-4. Le Tableau 7 compare la température à 20% de conversion (T₂₀) du CO et du propène ainsi que le rendement maximal en NO₂ pour les deux catalyseurs. La différence

entre les valeurs de T20 mesurées après le prétraitement et après les cycles P/R est représentée par le paramètre ΔT_{20} .

Pour le catalyseur non dilué, la conversion du CO après le prétraitement sous mélange réactionnel (500 °C, 1 h) est de 20 % à 198 °C. Une séquence de pulses P/R à 250 °C améliore les performances catalytiques pour l'oxydation du CO et du propène (Figure 0-4). Les valeurs du T20 pour l'oxydation du CO et du propène diminuent respectivement de 123 et 54 °C. Ce résultat confirme ceux obtenus par l'équipe du KIT sur un catalyseur Pt/CeO₂ de plus faible surface spécifique [9,10] dans un mélange réactionnel ne contenant pas de vapeur d'eau (8% O₂, 1000 ppm CO, 500 ppm C₃H₆, 600 L.g⁻¹.h⁻¹). Après un premier light-off (LO) réalisé à la suite du même conditionnement (500 °C, 1 h, mélange réactionnel), le catalyseur a été exposé à une série de 10 pulses P/R (30 s riche 2% CO/N₂ et 90 s mélange réactionnel) à 250 °C. Une seconde courbe d'amorçage a ensuite été réalisée. La comparaison des valeurs de T50 (conversion à 50% de conversion) montre une diminution respective de 64 °C et 37 °C pour l'oxydation du CO et du propène. L'activation est plus importante sur notre catalyseur Pt/CeO₂, la valeur de ΔT_{50} atteignant 120 °C pour CO et 85 °C pour le propène. Néanmoins, ces deux études réalisées avec deux catalyseurs préparés à partir de deux cérines différentes et sur deux bancs distincts de gaz synthétiques confirment l'impact promoteur de pulses P/R à 250 °C. Dans les deux cas, l'oxydation du CO est plus activée que celle du propène. En outre, le rôle de l'eau sur le processus d'activation ne semble pas être prépondérant.

Pour le catalyseur dilué Pt/CeO₂/SiC, le même protocole de test a été réalisé. La dilution modifie d'une part la masse du catalyseur et donc le nombre de sites actifs. D'autre part, elle augmente sensiblement la vitesse volumique horaire de près d'un facteur 2. Par conséquent, les réactions sont comparées en fonction des vitesses de consommation des réactifs exprimées en mol/s/g (masse de catalyseur). Dans ces conditions, les courbes de LO du catalyseur dilué sont décalées vers les hautes températures. La valeur de T20 augmente respectivement de 60 et 43 °C (Tableau 2) pour l'oxydation du CO et du propène. À l'issue du prétraitement initial, les vitesses de consommation du CO en dessous de 140 °C c'est-à-dire pour des conversions inférieures à 20% dans les deux cas sont assez similaires. La même remarque peut être faite sur la vitesse de consommation du propène jusqu'à 230 °C. Ces résultats montrent que l'activité catalytique à faible conversion est la même que le catalyseur soit dilué ou non. Il n'est pas possible de faire cette même

observation après la séquence P/R car les conversions sont trop importantes dès les basses températures pour le catalyseur non dilué. Néanmoins, l'impact des cycles d'activation P/R sur l'oxydation du CO et du propène est relativement similaire (Tableau 7).

Le bilan carbone est présenté sur la Figure 0-4-E. Le bilan carbone au cours des light-off oscille autour de $100 \pm 5\%$ ce qui correspond à l'incertitude sur les analyses des gaz, indiquant l'absence de dépôt de carbone significatif et une analyse correcte des différents réactifs et produits carbonés. Néanmoins, les valeurs de la balance carbone les plus élevées, proche de 105%, corrélient avec le début de l'oxydation du propène et des fluctuations sur l'oxydation de CO. Dans la littérature, l'oxydation incomplète du propène est considérée comme responsable de la baisse d'activité de l'oxydation du CO [9], [10]. En effet, il peut, d'une part, se former des intermédiaires, comme HCOO*. Ceux-ci sont adsorbés à la surface du catalyseur et inhibent la conversion du CO en bloquant l'accès au site actif. D'autre part, la combustion incomplète du propène peut entraîner la formation de CO et ainsi baisser artificiellement la conversion de CO. Le pic sur le bilan carbone est donc expliqué par une oxydation des intermédiaires HCOO*. Et la limitation de la conversion de CO est liée soit à la production de CO par le propène soit à l'inhibition de l'oxydation liée aux intermédiaires adsorbés.

Tableau 7 : Performances catalytiques du catalyseur Pt/CeO₂ pur et dilué après prétraitement sous mélange pauvre (Pret P) et après une séquence de pulses P/R.

Catalyseur	Pt/CeO ₂			Pt/CeO ₂ /SiC		
masse m(g)	200			13,7		
VVH (h ⁻¹)	50 000			96 000		
VVHM (L.g _{catalyseur} ⁻¹ .h ⁻¹)	50			730		
	Pret P	P/R	ΔT20	Pret P	P/R	ΔT20
T20 - CO (°C)	198	75	123	258	153	105
T20 - C ₃ H ₆ (°C)	245	188	54	288	243	45
Rendement NO ₂ (%)	20	21		11	14	

1.X.1 Impact de pulses Pauvre/Riche

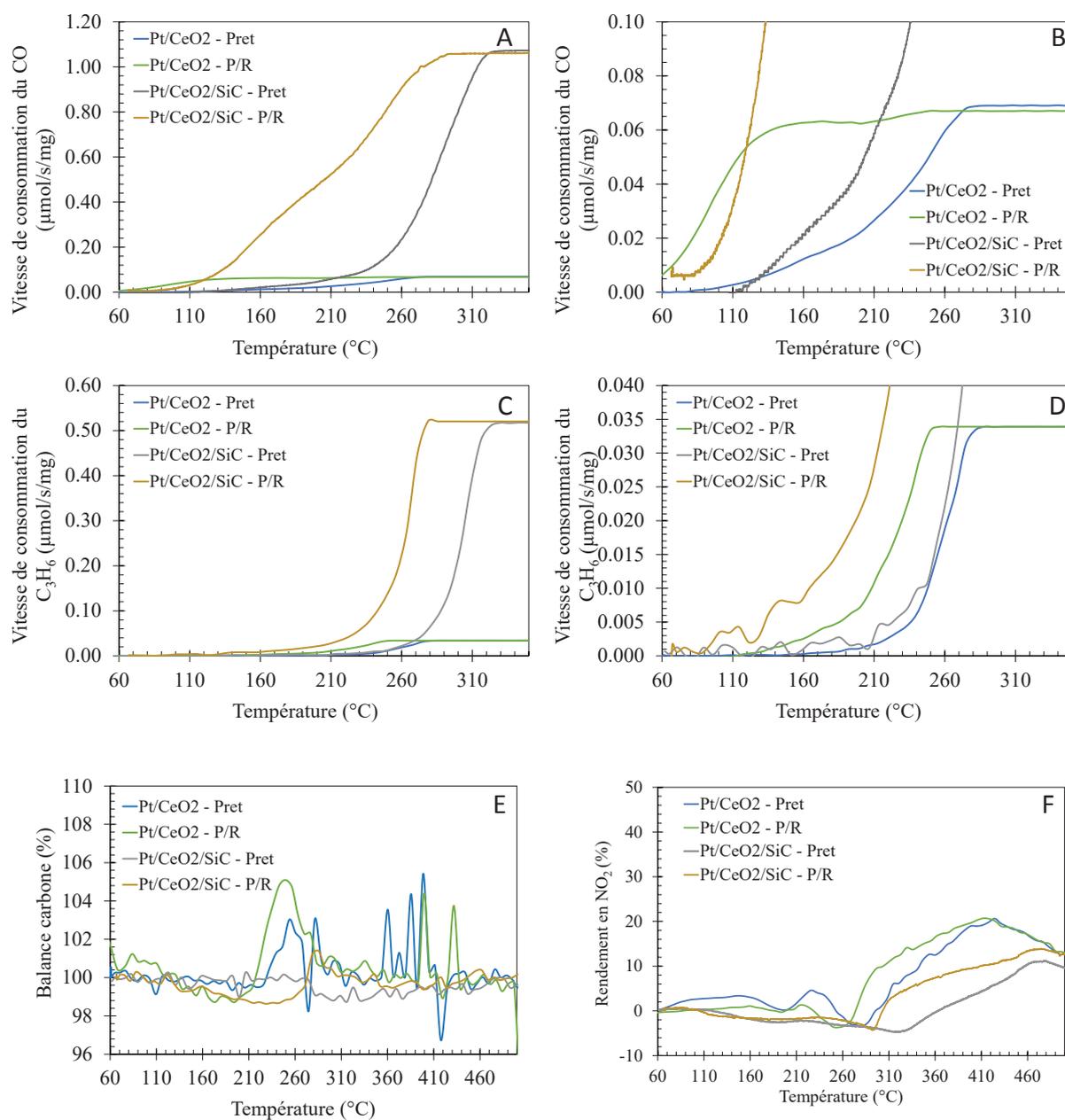


Figure 0-4 : Activités catalytiques des catalyseurs Pt/CeO₂ (m = 200 mg, VVH = 50 000 h⁻¹) et Pt/CeO₂/SiC (m = 13,5 mg, VVH = 96 000 h⁻¹) pour l'oxydation du CO (A-B), du propène (C-D), la balance carbone (E) et le rendement en NO₂ (F). Pret : Light-off après le prétraitement initial. P/R : Light-off après une séquence de pulses Pauvre/Riche à 250 °C.

La Figure 0-4-F présente le rendement en NO₂ mesuré au cours des light-off pour les catalyseurs Pt/CeO₂ et Pt/CeO₂/SiC. Une partie du NO initialement introduit (500 ppm) est oxydée en NO₂ dans les lignes avant d'atteindre le catalyseur. En effet, l'oxydation du NO en NO₂ est favorisée thermodynamiquement à basse température. Le mélange initial est alors composé de 450 ppm de NO et de 50 ppm de NO₂. Plusieurs fluctuations de la production de NO₂ sont observées. Les variations négatives montrent un stockage du NO₂ sur la cérine. *A contrario* les variations positives montrent le déstockage des nitrites et nitrates de la surface du catalyseur. Aucune modification significative de la conversion de NO vers NO₂ n'est observée après les cycles P/R à 250 °C. Un maximum de conversion de 20% est atteint entre 410 et 425 °C. La dilution du catalyseur dans du SiC diminue le rendement maximal en NO₂ atteint à plus haute température. Pour l'oxydation du NO sur Pt/Al₂O₃, Epling et al. observent qu'une augmentation de 10 000 h⁻¹ à 25 000 h⁻¹ de la vitesse spatiale entraîne une diminution de 10% de la conversion maximale de NO en NO₂ [8]. L'activité de notre catalyseur pour l'oxydation de NO est faible par rapport à certaines données de la littérature. Sur Pt/Al₂O₃ par exemple, une conversion maximale de 57% à 310 °C a été reportée [11] en présence de 8% O₂ et 250 ppm de NO. Sur CeO₂, une conversion entre 30 et 40% est obtenu vers 430 °C [12], [13]. Cependant, ces deux études ont été réalisées sans vapeur d'eau dans le mélange réactionnel. Or, la compétition d'adsorption avec les autres composants du mélange réactionnel (H₂O, CO₂ et C₃H₆) ont été étudiées [14]–[16]. La présence de H₂O et CO₂ gaz dans le mélange réactionnel diminue fortement la capacité de stockage des NO_x car ils sont adsorbés sur des sites similaires. L'impact du propène sur l'oxydation de NO sur Pt-Pd/Al₂O₃ a été étudié par Irani et al. [17]. Initialement, sans propène, le maximum de conversion obtenu est de 33% à 420 °C. L'ajout de 100 ppm de propène dans le flux entraîne une forte diminution de l'oxydation de NO, avec un maximum de conversion de NO de 20% à 470 °C. Cette diminution s'explique par l'oxydation de C₃H₆ par NO₂ selon l'équation suivante :



De plus, Hansen et al. ont montré que pour l'oxydation du NO, les sites actifs sont les atomes des terrasses des particules de Pt [18]. Ainsi la taille des particules définie pour atteindre la meilleure activité catalytique se situe dans l'intervalle de 2 à 4 nm. Lee et al. ont montré qu'un catalyseur 0,3% Pt/Al₂O₃ dont la dispersion est de 82%, est peu actif pour l'oxydation de NO [4]. À 285 °C, la conversion de NO est de 7,5%. Alors que pour le catalyseur peu dispersé (D = 4,4%),

la conversion est de 51% à la même température. Donc l'oxydation de NO est fortement liée à la taille des particules de Pt.

Les résultats catalytiques de cette étude sont donc cohérents avec la littérature. En effet, la réaction est réalisée en présence d'eau, de propène et de CO₂ produit ce qui bloque les sites actifs. De plus, le catalyseur a une forte dispersion du platine qui n'est pas favorable à la réaction d'oxydation du NO. Les pulses P/R à 250 °C ne semblent donc pas modifier suffisamment les nanoparticules de Pt pour améliorer significativement la performance du catalyseur sur l'oxydation du NO.

1.X.1.2 Catalyseur Pt/CeO₂ vieilli

L'impact du vieillissement hydrothermal du catalyseur Pt/CeO₂ sur ses performances catalytiques a été évalué. Le protocole de vieillissement est détaillé dans la partie 2.I.2 du chapitre 2. Le catalyseur utilisé Pt/CeO₂-HT/SiC est dilué dans le SiC. Les performances catalytiques ont été mesurées suivant le même protocole que celui utilisé pour le catalyseur frais. Les résultats des performances catalytiques du Pt/CeO₂ – HT sont présentés dans la Figure 0-5.

Les catalyseurs sont d'abord comparés au cours du light-off suivant le prétraitement initial. Le catalyseur vieilli est alors beaucoup moins performant pour l'oxydation du CO que le catalyseur frais. Ensuite les light-off suivant les pulses P/R sont comparés. Les performances du catalyseur vieilli sont sensiblement améliorées (Tableau 8). Par rapport au catalyseur frais les températures à 20 % de conversion sont plus élevées. Néanmoins, la valeur du ΔT_{20} est bien plus importante. Elle est de 160 °C au lieu de 105 °C, soit une différence de plus de 55 °C.

L'impact du vieillissement sur la conversion du propène est tout aussi négative (Fig 3-5 B). Néanmoins, les pulses P/R abaisse considérablement la valeur du T₂₀. Elle passe de 107 °C pour atteindre 260 °C. Soit une température supérieure de seulement 15 °C à celle enregistrée sur le catalyseur frais activé. Pour le rendement en NO₂ (C), les performances du catalyseur vieilli sont très inférieures à celles du catalyseur frais. De plus, les cycles P/R n'améliorent pas significativement le rendement en NO₂.

Il est vraisemblable que la perte de surface spécifique de la cérine liée au vieillissement thermique diminue fortement les performances du catalyseur. De plus, il est décrit dans la littérature que des traitements thermique à 800 °C peuvent entraîner la migration du platine dans le réseau de

la cérine [4], [19]. Il est donc possible qu'une partie des atomes de platine soit en solution solide avec la cérine. Néanmoins, l'activation P/R permet d'améliorer fortement les performances du catalyseur vieilli. Il est possible que les particules formées lors des pulses P/R soient plus grosses ou en meilleure interaction avec la cérine sur le catalyseur vieilli que sur le frais.

Tableau 8 : Comparaison des performances entre le catalyseur frais et vieilli.

Catalyseur	Pt/CeO ₂ /SiC			Pt/CeO ₂ – HT/SiC		
m Pt/CeO ₂ (g)	13,7					
VVH (h ⁻¹)	96 000					
VVHM (L.h ⁻¹ .g _{catalyseur} ⁻¹)	730					
	Pret P	P/R	ΔT20	Pret P	P/R	ΔT20
T20 - CO (°C)	258	153	105	371	212	160
T20 - C ₃ H ₆ (°C)	288	243	45	367	260	107
Rendement NO ₂ (%)	11	14		< 5	< 5	

1.X.2 Impact des séquences REDOX modèles

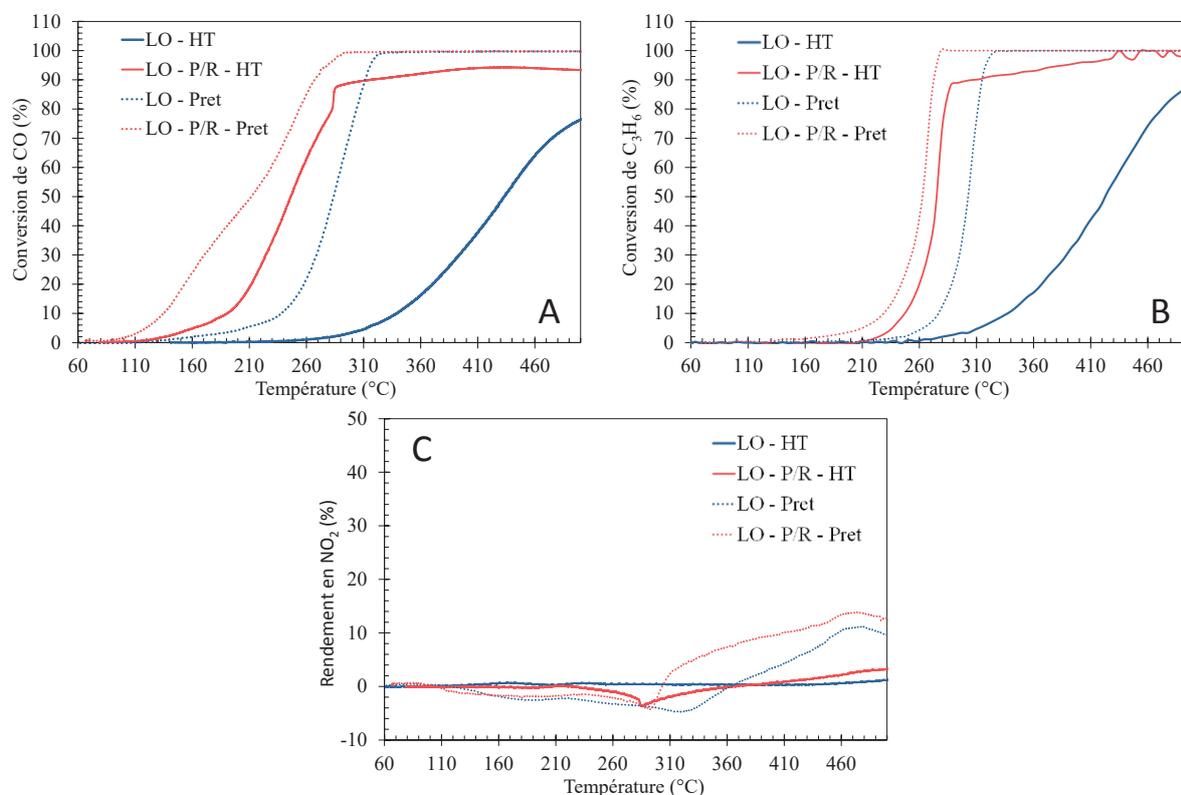


Figure 0-5 : Performances catalytiques pour l'oxydation de CO (A), de C₃H₆ (B) et du rendement en NO₂ pour le catalyseur Pt/CeO₂ frais et vieilli (HT). Le prétraitement initial a été réalisé sous mélange P. Effets de séquences REDOX modèles sur les performances catalytiques de Pt/CeO₂/SiC.

1.X.2 Impact des séquences REDOX modèles

Un prétraitement initial sous 20% O₂/He à 500 °C pendant 1 h a été réalisé. Celui-ci a été beaucoup plus simple à mettre en œuvre dans les différentes cellules *in situ* qu'un conditionnement sous mélange réactionnel. De plus, les pulses P/R n'était pas réalisables dans les cellules *in situ*. Ainsi les séquences modèles REDOX et OXRED ont été utilisées. Ces séquences sont composées d'une période de réduction (1 h sous 10 % H₂/He) et d'une d'oxydation (1 h sous 20% O₂/He). Les conditions expérimentales de ces séquences sont explicitées dans le chapitre 2 partie 2.II.1.2. Le but est alors de différencier l'impact de la réduction (formation de clusters de Pt), de celui de l'oxydation (redispersion).

L'impact de la température d'oxydation et de réduction est un paramètre important. En effet, dans la littérature, la redispersion des particules de platine a été observée à partir de 400 °C

[7]. Les réductions ont été réalisées à deux températures différentes : 500 °C et 250 °C. L'oxydation a été effectuée à 500, 250 °C et à température ambiante (RT).

Les light-off ont été réalisés avant et après les séquences REDOX 500/500, REDOX 250/250, REDOX 250/RT. Le premier Light-off (LO 1) est réalisé après le prétraitement. Les light-off nommés LO 2 et LO 3 sont obtenus respectivement après une première et une seconde séquence REDOX.

1.X.2.1 Stabilité des performances

Pour déterminer l'impact d'un light-off sur les performances du catalyseur deux light-off successifs (notés LO-1 et LO-1 bis) ont été réalisés. Le catalyseur Pt/CeO₂/SiC a tout d'abord subi un prétraitement initial oxydant sous oxygène avant le LO-1. Puis un palier de 10 min à 500 °C sous mélange P a été observé suivi d'un refroidissement avant de mesurer les performances du second light-off noté LO-1 bis (Figure 0-6).

Les conversions aussi bien du CO et du propène sont identiques pour les deux light-off successifs. Le rendement en NO₂ est lui aussi très peu modifié entre le LO – 1 et le LO – 1 bis et reste négligeable. Par conséquent, le premier light-off (LO 1) jusqu'à 500 °C suivi des 10 minutes en plateau sous le mélange réactionnel n'a pas modifié les performances du catalyseur dont les propriétés catalytiques restent les mêmes que celles mesurées après le prétraitement sous oxygène. Les performances catalytiques du catalyseur sont donc stables au cours d'un light-off en présence du mélange réactionnel.

Néanmoins, les performances observées sont inférieures à celles mesurées après un prétraitement sous mélange réactionnel à 500 °C pendant 1 h (Figure 0-5). Les valeurs de T20 sont de 320 °C et 333 °C pour respectivement l'oxydation du CO et du propène au lieu de 258 °C et 288 °C après un conditionnement sous mélange réactionnel (Tableau 7). Les tests ont été réalisés avec deux échantillonnages différents du mélange catalyseur/SiC. La teneur en catalyseur et donc en Pt dans le second mélange est sans doute légèrement plus faible que celle du premier lot. En effet, l'analyse chimique des catalyseurs après test semble indiquer une diminution de la teneur en platine de l'échantillon Pt/CeO₂/SiC (- 0,02% de Pt). Les résultats sur la production de NO₂ vont dans le même sens puisque la conversion maximale atteinte à 500 °C est également plus faible.

1.X.2 Impact des séquences REDOX modèles

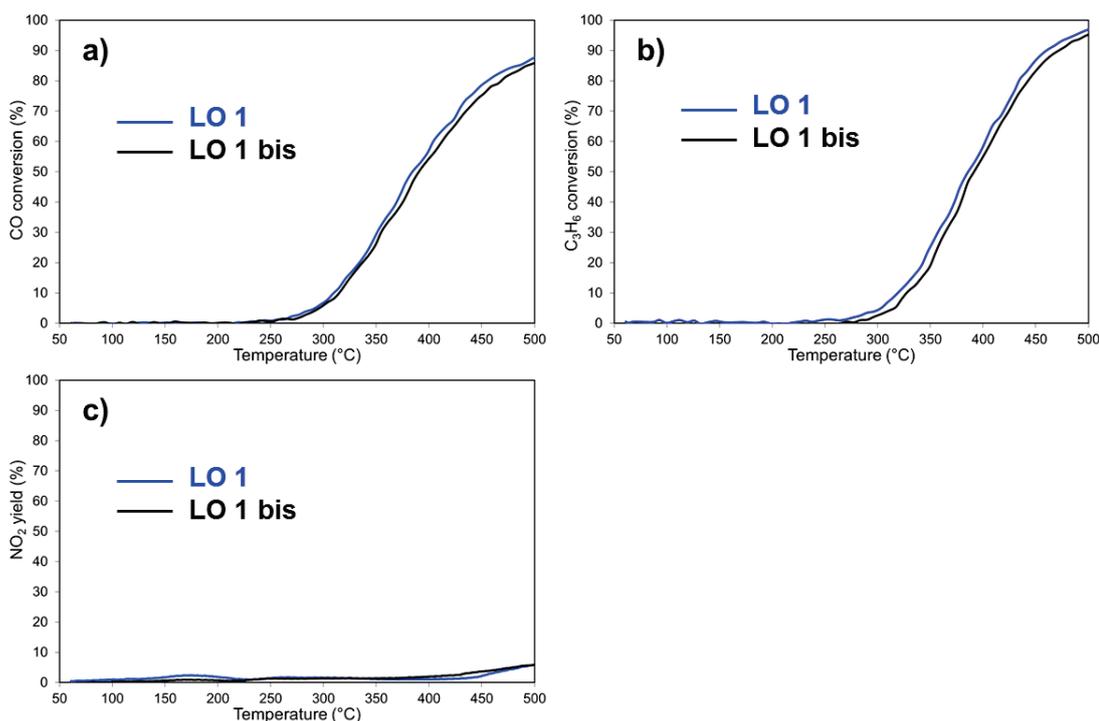


Figure 0-6 : Performances catalytiques pour l'oxydation du CO (a), du C₃H₆ (b) et du rendement en NO₂ (c) du catalyseur Pt/CeO₂/SiC. Le prétraitement initial a été réalisé sous 20% O₂ dans l'He à 500 °C pendant 1 h. LO 1 : 1^{er} LO après le prétraitement, LO 1 bis : second LO.

1.X.2.2 Impact de l'eau

L'impact de la vapeur d'eau sur les performances catalytiques a également été étudié (Figure 3-7). Deux LO 1 successifs ont été réalisés, le premier sans eau et le second en présence d'eau avec débit total identique. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 0-11. Les performances sans eau sont bien supérieures à celles obtenues en présence d'eau. Les molécules d'eau ont un effet inhibiteur sur l'oxydation des trois polluants. Il est particulièrement marqué pour l'oxydation du NO. Ce résultat est en bon accord avec la littérature. Par exemple, il a été montré sur différents catalyseurs à base de Pt comme Pt/Al₂O₃, Pt/TiO₂ et Pt/V₂O₅/TiO₂, que la présence d'eau a un inhibiteur sur la réaction d'oxydation de NO en NO₂ [16].

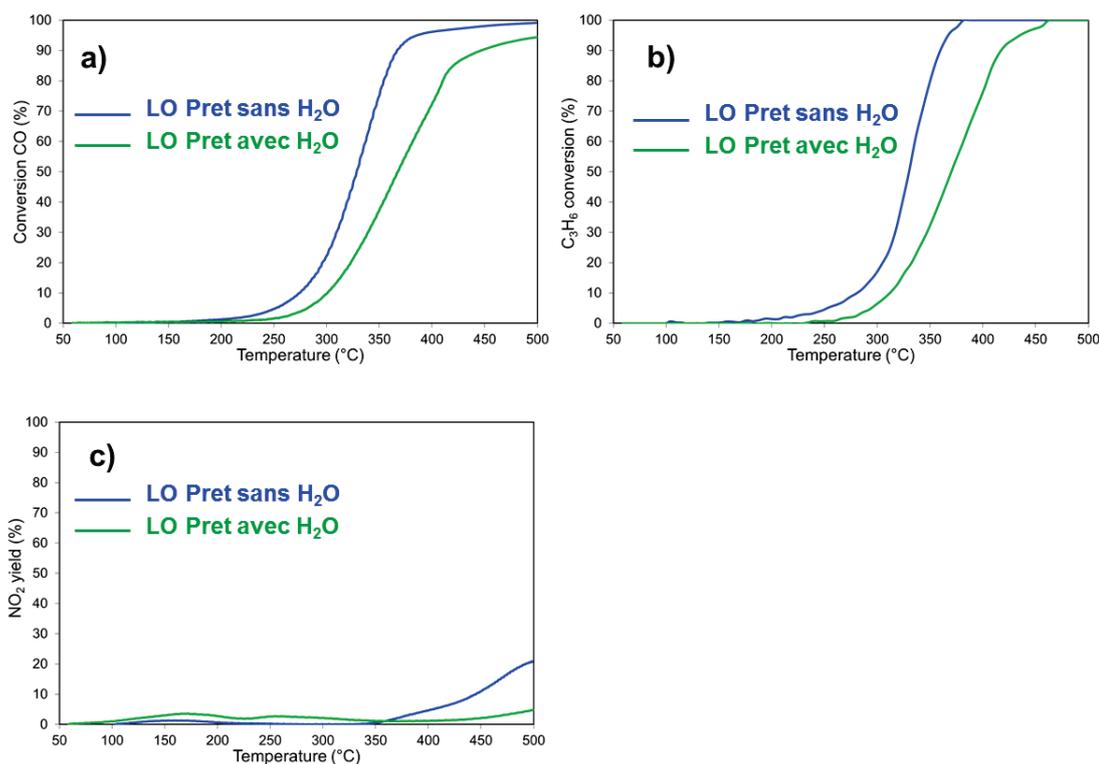


Figure 0-7 : Impact de la vapeur d'eau sur les performances catalytiques pour l'oxydation du CO (a), du C₃H₆ (b) et du rendement en NO₂ (c) du catalyseur Pt/CeO₂/SiC. Séquence REDOX 250/RT

1.X.2.3 Séquence REDOX 250/RT

La séquence REDOX 250/RT est constituée d'une réduction à 250 °C suivie d'une oxydation à température ambiante. L'ensemble de la procédure expérimentale est présenté dans la partie 2.II.1.2 du chapitre 2. La Figure 0-8 présente les performances catalytiques pour la conversion du CO (A), du propène (B), le bilan carbone (C) et le rendement en NO₂ (D) avant et après une séquence REDOX 250/RT. Le prétraitement initial est réalisé sous 20% O₂. Lors du Light-off suivant le prétraitement (noté LO – Pret), les températures de conversion du CO et du propène ainsi que le rendement en NO₂ sont similaires aux résultats obtenues après ce type de prétraitement (Figure 0-6). Au cours des deux light-off (notés LO – 2 et du LO – 3) réalisés après une séquence REDOX 250/RT, aucune modification des performances pour l'oxydation du NO n'est observée. Pour la conversion du propène, aucune amélioration significative n'est également observée pour un taux de conversion inférieur à 20%. Néanmoins à haute conversion, pour des vitesses de conversions identiques un écart d'environ 20 °C est observé.

1.X.2 Impact des séquences REDOX modèles

Pour l'oxydation du CO, 3 régimes de conversion différents sont observés sur LO 2 et LO 3. Dans les deux cas, le CO s'oxyde dès l'introduction du mélange réactionnel à 60 °C. La conversion est de 7 % à 60 °C au début du LO 2. Puis, elle augmente jusqu'à un premier pic de production de CO correspondant à 28 % de conversion à 140 °C. Pour le LO 3, ce pic de conversion est légèrement inférieur à celui du LO 2 (environ 20%). Ce pic n'est absolument pas lié à l'activation du propène dont la conversion est nulle à cette température. Un second pic de production de CO atteint un maximum de 40% de conversion à 245 °C. Il est lié à l'inhibition de l'oxydation du CO par le propène. Il est à noter que le bilan carbone est complet à plus de 99% dans l'intervalle de 60 à 300 °C.

La séquence REDOX 250/RT semble générer un nouveau site actif ou une nouvelle espèce réactive pour l'oxydation du CO à basse température. Si c'est un site, il ne semble pas stable lors de la montée en température car l'activité catalytique baisse au-delà de 140 °C. Si c'est une espèce réactive, elle est stabilisée à la surface du Pt/CeO₂ lors de la séquence REDOX. Il est ensuite possible que la conversion de CO consomme cette espèce à une vitesse supérieure à son taux de renouvellement. Il est aussi probable que cette espèce soit instable en température. La comparaison entre LO 2 et LO 3 indique une différence seulement aux températures inférieures à 140 °C. Il semble donc que les sites actifs ou l'espèce réactive pour l'oxydation de CO à basse température soient moins nombreux après la seconde séquence REDOX 250/RT.

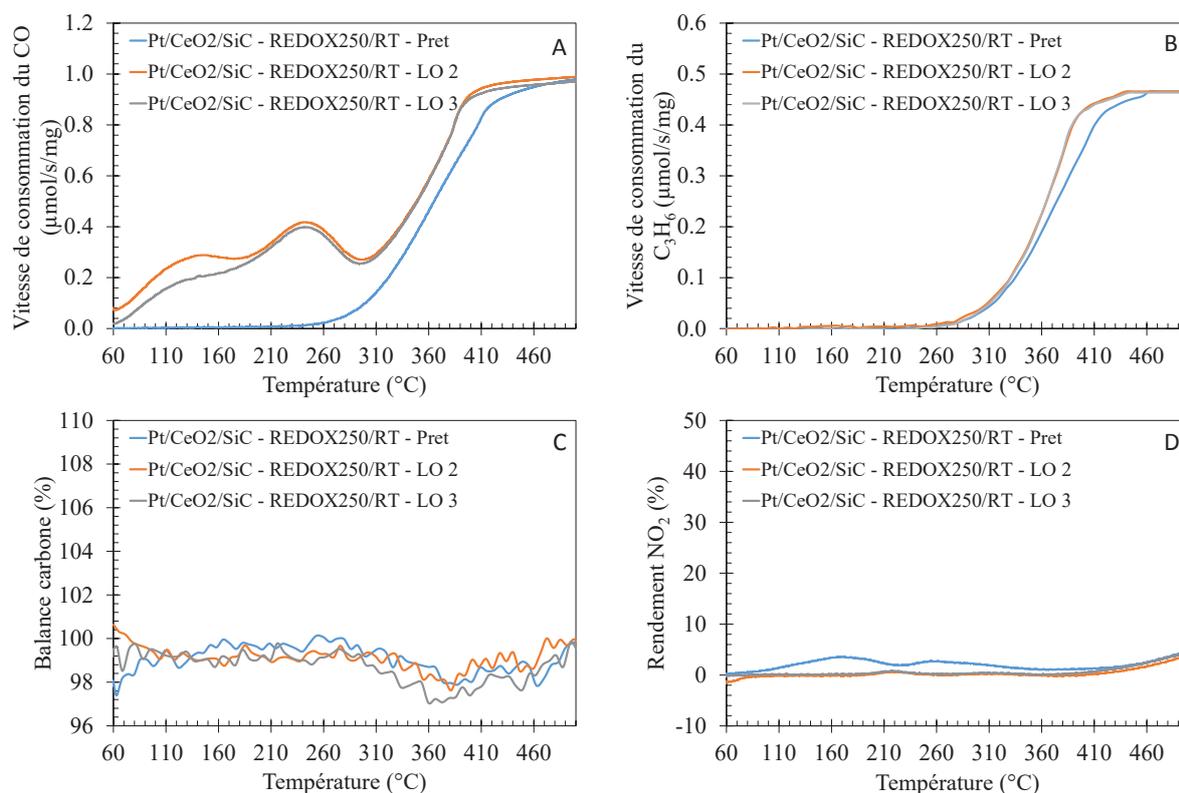


Figure 0-8 : Impact d'une séquence REDOX 250/RT sur les activités catalytiques du catalyseur Pt/CeO₂/SiC pour l'oxydation du CO (A), du propène (B), la balance carbone (C) et le rendement en NO₂ (D) (m = 13,5 mg, VVH = 96 000 h⁻¹).

1.X.2.4 Séquence REDOX 250/RT : sans CO dans le mélange réactionnel

Un LO sans CO a été réalisé pour vérifier l'hypothèse sur la production d'intermédiaires adsorbés susceptibles d'inhiber l'oxydation du CO lors de l'oxydation partielle du propène. Ce light-off a été réalisé après une séquence REDOX 250/RT à la suite du LO3 et d'un plateau de 10 min à 500 °C sous mélange réactionnel. L'absence de CO dans le flux a été compensée par un débit équivalent d'hélium.

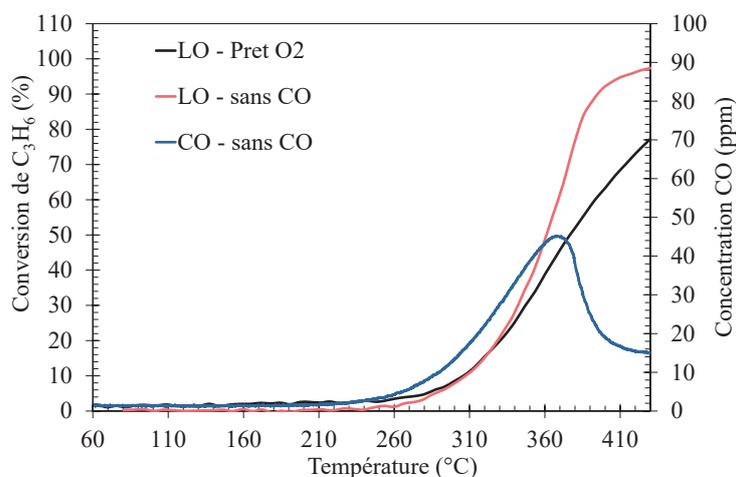


Figure 0-9 : Variations de la conversion du propène (en rouge) et de la concentration de CO (en bleu) en fonction de la température, ($m = 13,5 \text{ mg}$, $\text{VVH} = 96\,000 \text{ h}^{-1}$).

La Figure 0-9 présente la conversion du propène et la production de CO au cours de ce quatrième light-off. Les performances catalytiques pour l'oxydation du propène sont proches de celles observées au cours du premier light-off (LO 1). Le faible effet observé sur LO2 après une séquence REDOX 250/RT a disparu. Le caractère oxydant du mélange réactionnel entraînerait une redispersion des nanoparticules de Pt créées pendant la séquence REDOX. Ce résultat indique également que la conversion du propène n'est pas impactée par la présence ou l'absence de CO. À partir de 240 °C, une production du CO est observée. À 366 °C, un maximum est observé avec une concentration en CO de 45 ppm. Par conséquent, malgré le mélange réactionnel oxydant une partie du propène est oxydée en CO. La conversion du CO mesurée lors des light-off précédents est donc sous-estimée au-dessus de 260 °C. Dans cette gamme de température, une partie du CO émis provient véritablement de l'oxydation partielle du propène. Ces résultats n'excluent pas la formation d'intermédiaires réactionnelles, comme HCOO^* , à la surface du catalyseur lors de l'oxydation du propène.

1.X.2.5 Séquence REDOX 250/RT : sans propène dans le mélange réactionnel.

Un light-off a ensuite été mis en œuvre sans propène dans le mélange réactionnel. Comme pour toutes expériences excluant un réactif, le débit total a été conservé par compensation avec de l'He.

Le LO Pret O₂ et le LO2 sont réalisés respectivement après un prétraitement oxydant sous O₂ à 500 °C et après une séquence REDOX 250/RT. Le catalyseur a ensuite été activé par une séquence REDOX 250/RT en amont du Light-off sans propène (noté LO – 3 – Sans C₃H₆). La Figure 0-10 – A montre que les performances catalytiques pour l'oxydation du CO en l'absence de propène sont fortement améliorées par rapport à celles mesurées au cours du LO 2. Ces résultats confirment que le propène inhibe fortement l'oxydation du CO même aux basses températures. Le maximum de conversion de CO autour de 140 °C est néanmoins toujours présent sur LO2 et LO3. Néanmoins, Il est plus élevé (conversion du CO de 38 %) sans propène dans le mélange réactionnel. Ce premier pic de conversion de CO n'est donc pas lié au propène mais bien à la modification du catalyseur au cours du light-off. Au contraire, le second pic de conversion à 230 °C a disparu ce qui confirme son lien avec l'oxydation partielle du propène.

Pour le rendement en NO₂, Figure 0-10 – B, le test sans propène (LO – 3 – sans C₃H₆) montre une conversion de 11 % à 480 °C. Cela représente une forte amélioration par rapport au LO – 2. Le propène est donc également un fort inhibiteur de la conversion de NO en NO₂. De plus, Irani et al. ont montré que le propène peut réduire NO₂ en NO [17].

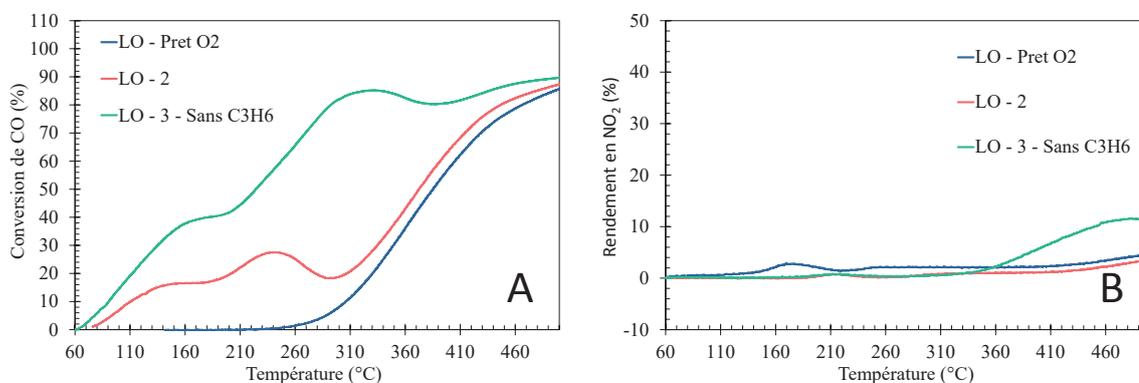


Figure 0-10 : Performances catalytiques de Pt/CeO₂/SiC : (A) Conversion du CO en fonction de la température, (B) rendement en NO₂ en fonction de la température. LO – Pret O₂ : LO après le prétraitement initial sous O₂, LO - 2 après une séquence REDOX 250/RT et LO – 3 – Sans C₃H₆ : LO sans propène après une séquence REDOX 250/RT.

1.X.2.6 Séquences REDOX 250/250 et 500/500.

En suivant un protocole similaire, les séquences REDOX 250/250 et 500/500 ont été étudiées. Elles ont pour but de déterminer leur impact sur les performances catalytiques du

1.X.2 Impact des séquences REDOX modèles

catalyseur dilué Pt/CeO₂/SiC. Ces deux séquences REDOX sont comparées avec les résultats de la séquence REDOX 250/RT (Figure 0-11).

L'oxydation du propène et du NO sont peu modifiées par les séquences REDOX 250/250 et 500/500. La séquence 500/500 engendre néanmoins un léger effet promoteur pour les deux réactions (Tableau 9, Figure 0-11). Il est probable que la réduction à 500 °C permette de générer des particules de Pt de taille suffisamment grande. Ainsi, elles ne seraient que peu ou partiellement redispersées lors de la phase d'oxydation. Or, une taille des particules de platine entre 2 et 4 nm est favorable pour l'oxydation du propène et du NO en présence d'eau [18].

Au contraire, l'impact des séquences REDOX 250/250 et 500/500 sur l'oxydation du CO est remarquable. Elles permettent toutes d'abaisser la température de début d'oxydation. La séquence 250/RT a néanmoins un effet beaucoup plus marqué. Le pic de conversion de CO entre 240 et 280 °C est aussi observé pour ces nouvelles séquences. Pour rappel, il est lié à l'oxydation partielle du propène qui peut générer du CO ou des intermédiaires bloquant l'oxydation du CO. Ce pic n'est pas aussi clairement observé après une séquence de pulses P/R à 250 °C (Partie 1.X.1.1). Il est donc probablement associé à une taille et un degré d'oxydation du Pt particulier qui favoriserait l'oxydation partielle du propène.

Seule la séquence REDOX 250/RT est capable d'activer l'oxydation du CO en dessous de 120 °C. Il est donc probable que la réduction à 250 °C sous H₂ crée des sites actifs qui sont redispersés lors d'une oxydation à 250 °C et 500 °C sous oxygène. Au contraire, une ré-oxydation à température ambiante permet de conserver ces sites actifs.

Tableau 9 : Résumé de l'impact des séquences REDOX sur les performances catalytiques

	T20 CO (°C)	ΔT20	T20 C ₃ H ₆ (°C)	ΔT20	% _{MAX} NO ₂
LO 1	321	/	333	/	5
LO 2 -REDOX 500/500	202	119	303	30	12
LO 2 - REDOX 250/250	198	123	335	2	5
LO 2 REDOX 250/RT	102	219	328	5	5

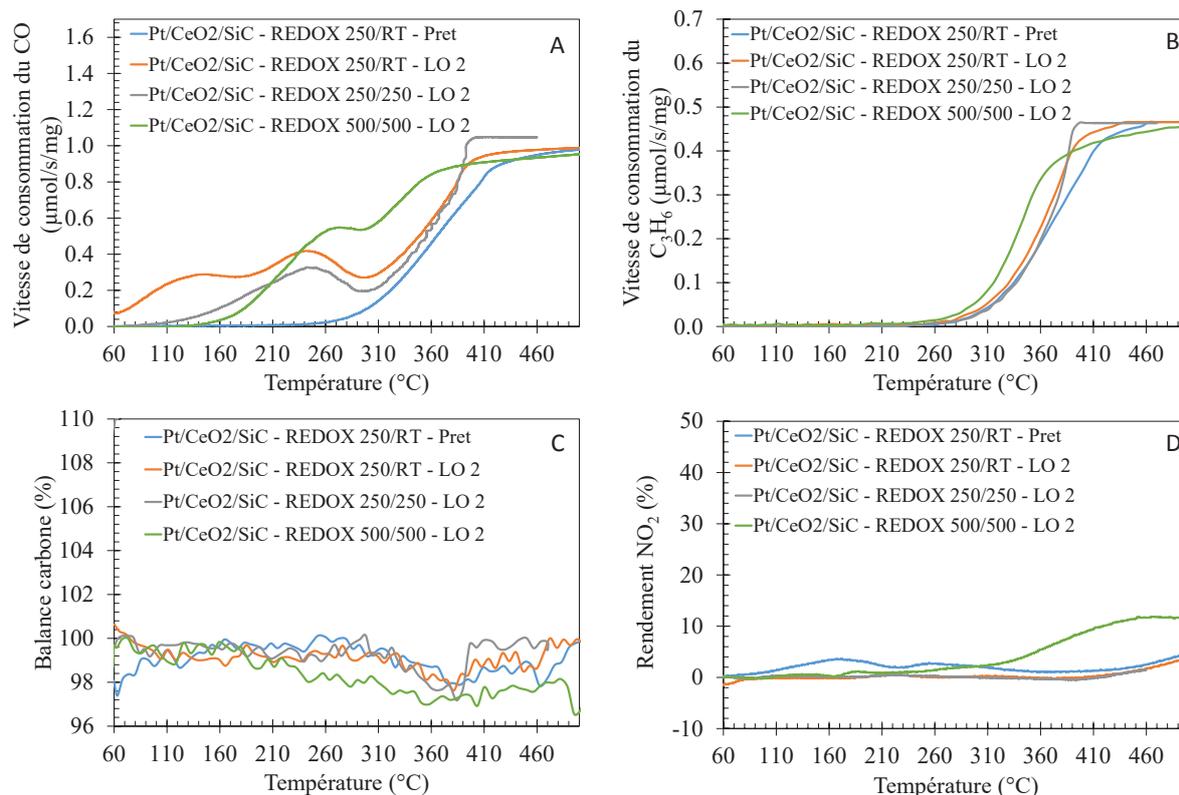


Figure 0-11 : Activité catalytique de Pt/CeO₂/SiC pour l'oxydation du CO (A), du propène (B), la balance carbone (C) et le rendement en NO₂ (D). Comparaison de l'impact des différentes séquences REDOX.

1.X.3 Effets de séquences OXRED modèles sur les performances catalytiques de Pt/CeO₂

Les séquences OXRED ont été réalisées pour montrer l'impact de la réduction sur les performances catalytiques. En effet, d'après la littérature, un milieu réducteur entraîne le frittage des particules de platine [7], [8], [20]. Le catalyseur Pt/CeO₂, après le prétraitement, est majoritairement composé d'atomes isolés de Pt. Une étape de réduction peut permettre de générer des nanoparticules 3D de Pt. Celle-ci ne seront pas redispersées car l'étape de réduction est directement suivie du light-off. La littérature a montré que l'oxydation de CO, C₃H₆ et NO est fortement liée à la taille des particules [18]. Ainsi, deux températures de réduction ont été étudiées, 500 et 250 °C, pour tenter d'obtenir deux distributions en taille des particules. Ces séquences sont composées de 1 h sous 20% O₂/He suivi par 1 h sous 10% H₂/He. Pour rappel, l'ensemble des

protocoles utilisés sont présentés dans la partie 2.II.1.2 du chapitre 2. Dans cette partie, le catalyseur utilisé est Pt/CeO₂ sans dilution dans le carbure de silicium ($m = 200 \text{ mg}$, $VVH = 50\,000 \text{ h}^{-1}$).

1.X.3.1 Séquences OXRED 500/500

La première séquence OXRED 500/500 est réalisée après un prétraitement initial sous O₂ à 500 °C pendant 1 h suivie par un premier LO de référence noté : Pret. Elle se caractérise par une oxydation puis d'une réduction à 500 °C. La Figure 0-12 présente les performances catalytiques mesurées avant et après la séquence OXRED. Après le prétraitement initial sous O₂ de Pt/CeO₂, les valeurs de T20 sont de respectivement 254 °C et 265 °C pour l'oxydation du CO et du propène. Après un prétraitement sous mélange réactionnel à 500 °C, la valeur de T20 mesurée est similaire pour l'oxydation du propène mais beaucoup plus faible pour l'oxydation du CO (198 °C) (Tableau 7). Il est probable que le mélange réactionnel modifie les propriétés du catalyseur et permet de créer des sites plus actifs pour l'oxydation du CO.

Après la séquence OXRED 500/500 les performances pour l'oxydation du CO et du propène sont fortement améliorées. La conversion du CO est supérieure à 90 % dès 60 °C. L'oxydation du propène débute dès 110 °C et augmente jusqu'à 210 °C puis se stabilise jusqu'à 260 °C pour à nouveau augmenter. Le plateau d'activité entre 210 °C et 260 °C est particulièrement marqué sur le LO 3. La balance carbone mesurée au cours de LO 2 et LO 3 passe en dessous de 95% voire 90% entre 110 °C et 220 °C c'est-à-dire dans la plage d'activation du propène. Par conséquent, l'oxydation du propène génère des produits carbonés non détectés par l'analyse.

L'oxydation de NO en NO₂ est présentée sur la Figure 0-12– D. Lors du light-off LO – Pret O₂, le maximum de rendement est de 19 % à 470 °C, soit très similaire à celui déjà observé dans les mêmes conditions (Tableau 7). Après une séquence OXRED 500/500, le maximum passe à 25% à 430 °C. Ce résultat montre qu'une réduction à 500 °C permet de promouvoir l'oxydation du NO et du propène contrairement aux séquences REDOX décrites précédemment. Il est probable que la réduction à 500 °C sous hydrogène permette de générer des nanoparticules de Pt suffisamment grosses pour activer le CO et le propène.

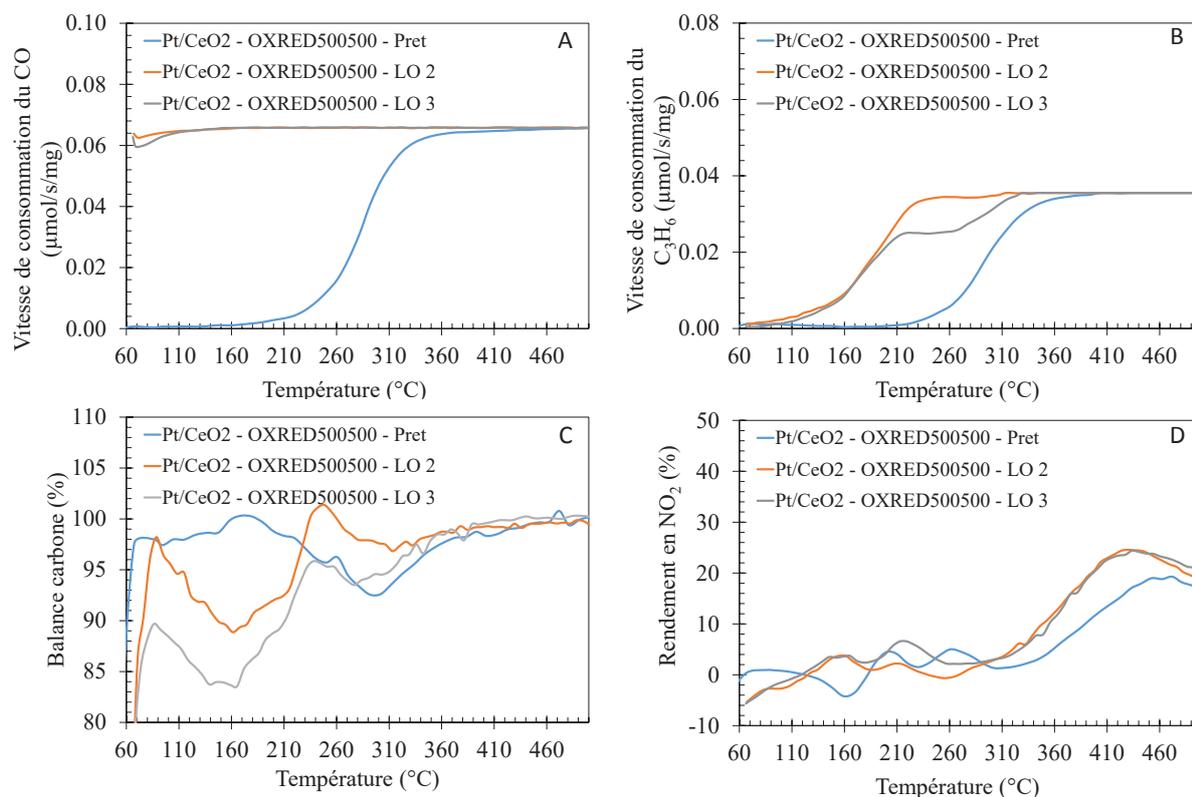


Figure 0-12 : Performances catalytiques des catalyseurs Pt/CeO₂ pour les vitesses de consommation du CO (A), du propène (B), la balance carbone (C) et le rendement en NO₂ (D) (m = 200 mg, VVH = 50 000 h⁻¹).

1.X.3.2 Séquences OXRED 250/250

Les performances après les séquences OXRED 500/500 sont remarquables, néanmoins la température de traitement est très élevée. Un nouveau protocole à basse température a été mis en place pour observer si après une réduction à plus faible température et donc une production de plus petites particules de Pt, les performances du catalyseur sont similaires.

La Figure 0-13 – A présente l'impact de la séquence OXRED 250/250 sur l'oxydation du CO et du C₃H₆. Les performances catalytiques au cours du light-off après le prétraitement initial sous O₂ à 500 °C (LO – 1) sont similaires à celles mesurées avant la séquence OXRED 500/500 (Tableau 9).

Après la séquence OXRED 250/250, la conversion du CO est entre 50 et 60 % dès 60 °C. Les performances lors des seconds et troisième LO sont relativement similaires. Comme pour les séquences REDOX, deux pics de conversion du CO sont observés. Le premier vers 140 °C (75 -

1.X.3 Effets de séquences OXRED modèles sur les performances catalytiques de Pt/CeO₂

78% de conversion) correspond au début de l'oxydation du propène ainsi qu'au plateau de conversion en propène observé entre 170 et 210 °C. Le second se situe à 250 °C à environ 82 % de conversion du propène. Ces vagues coïncident avec l'évolution de la balance carbone. Elle chute à partir de 100 °C pour atteindre un premier minimum autour de 95% entre 150 et 220 °C puis un second de vers 300 °C. La balance carbone indique la présence d'espèces carbonées accumulées en surface du catalyseur issues de l'oxydation partielle du propène. L'activité pour l'oxydation du propène est cependant activée par la séquence OXRED 250/250, notamment aux températures inférieures à 200 °C.

La Figure 0-13– B présente les performances du catalyseur pour l'oxydation de NO en NO₂. Aucune modification des capacités d'oxydation du NO en NO₂ n'est observable sur les maxima. À 470 °C, le rendement en NO₂ est de 12 %. Il est beaucoup plus faible (Tableau 10) que celui mesuré après la séquence OXRED 500/500. Cela confirme l'hypothèse selon laquelle des particules de Pt de taille plus importante sont nécessaires pour oxyder NO. Pour la même raison, l'impact de la séquence OXRED 500/500 sur la combustion du propène est beaucoup plus marqué. En effet, la valeur de T₂₀ est abaissée de 115 °C pour seulement 45 °C après une séquence OXRED 250/250 (Tableau 10).

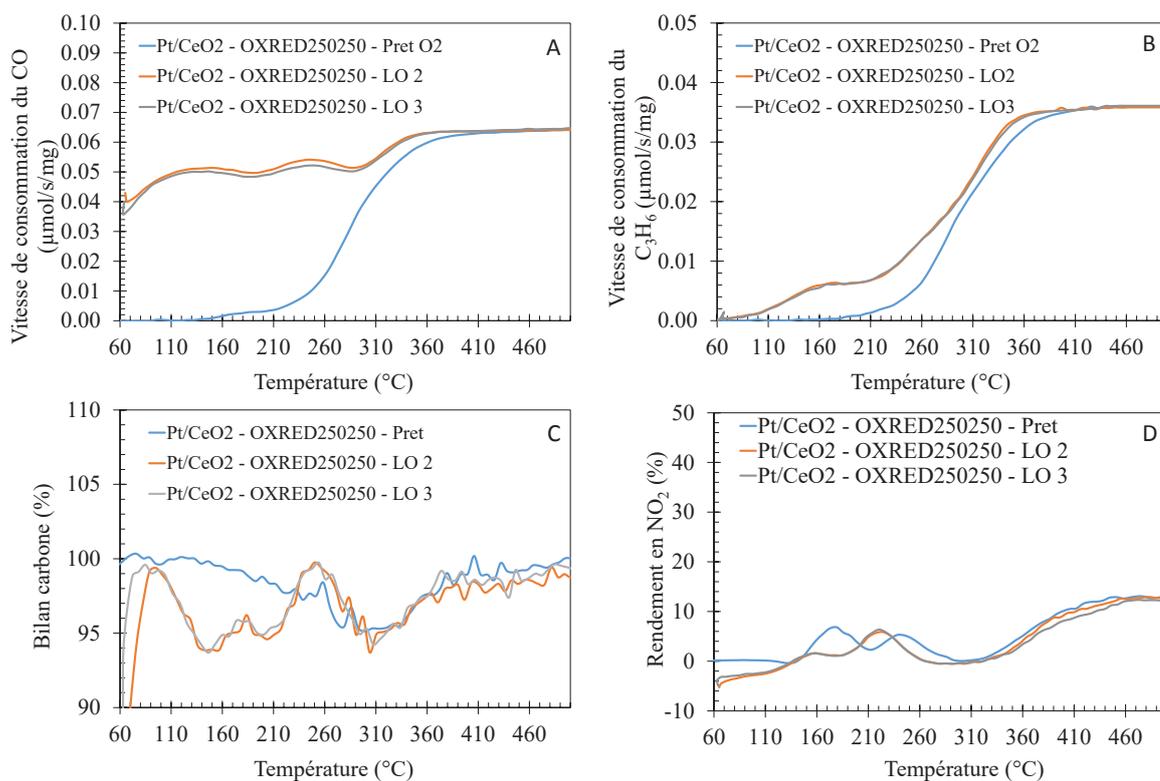


Figure 0-13 : Performances catalytiques des catalyseurs Pt/CeO₂ pour les vitesses de consommation du CO (A), du propène (B), la balance carbone (C) et le rendement en NO₂ (D) (m = 200 mg, VVH = 50 000 h⁻¹).

Tableau 10 : Résumé de l'impact des séquences OXRED sur les performances catalytiques

Catalyseur	OXRED 500/500				OXRED 250/250			
	LO Pret	LO 2	LO 3	ΔT20	LO Pret	LO 2	LO 3	ΔT20
T20 - CO (°C)	254	< 60	< 60	>195	255	< 60	< 60	>195
T20 - C ₃ H ₆ (°C)	265	150	150	115	262	215	215	45
%Max NO ₂	20	25	25		12	12	12	

1.XI Conclusion

Dans ce chapitre, les résultats des tests catalytiques du catalyseur Pt/CeO₂ dans un mélange pauvre simulant la composition d'un échappement Diesel sont présentés. Les premiers résultats montrent que les pulses pauvre/riche à 250 °C améliorent les performances de Pt/CeO₂ pour l'oxydation de CO et du propène. Ces performances sont confirmées avec la même ampleur en diluant le catalyseur dans du carbure de silicium. Cette dilution permet d'éviter les points chauds excluant ainsi une activation liée à l'exothermicité des réactions.

Il a été important de mettre au point des protocoles des mesures catalytiques faciles à reproduire dans des cellules *in situ* pour des observations en spectroscopie RAMAN. Dans ce cadre, les séquences REDOX et OXRED ont été étudiées pour mesurer leur impact sur les performances catalytiques. Les séquences modèles REDOX et OXRED ont été réalisées avec comme mélange oxydant 20% O₂/He et mélange réducteur 10% H₂/He. La température de ces séquences REDOX est aussi un facteur important. Pour les cycles REDOX, plus la température d'oxydation est diminuée et plus l'activité du catalyseur pour l'oxydation de CO est importante à basse température. En particulier, pour le cycle REDOX 250/RT, la conversion est de 10% à 60 °C. Au contraire, pour l'oxydation du propène et le rendement en NO₂, les séquences impliquant une réduction à 500 °C, comme REDOX 500/500, sont les plus performantes. Un cycle REDOX à haute température semble être plus propice à la formation de particules 3D de taille plus importantes. La réoxydation modérée pourrait quant à elle créer des sites réactionnels et/ou des espèces actives à basse température. Lors des cycles REDOX et à toutes les températures de traitement, des pics de conversion de CO sont observés au cours des light-off. Le pic se produisant vers 250 °C est lié à l'inhibition de l'oxydation du CO par le propène. En effet, sa combustion incomplète entraîne une production d'intermédiaire comme le CO ou des espèces HCOO*. Ces dernières peuvent bloquer des sites de conversion du CO et ainsi diminuer sa conversion. Au contraire, le pic à basse température (140 °C) semble être lié à la formation puis à l'inhibition des sites réactionnels et/ou des espèces actives à basse température.

Les séquences OXRED ont été réalisées pour observer l'impact d'une réduction à 250 °C et 500 °C sous hydrogène sur les performances catalytiques du Pt/CeO₂. Les séquences OXRED à 500 °C améliorent fortement les conversions de CO et du propène et plus légèrement le rendement

en NO₂. Celles à 250 °C modifient fortement la conversion de CO mais beaucoup moins celle du propène. Aucune modification n'est observable sur le rendement en NO₂.

Différentes modifications de protocole ont été réalisés pour mieux comprendre les modifications d'activité observées lors des light-off. Ainsi, l'activation du catalyseur n'est pas maintenue après un light-off sous mélange réactionnel jusqu'à 500 °C. Cela indique une redispersion des particules de Pt au cours d'un light-off. Le vieillissement hydrothermal du catalyseur entraîne une baisse des propriétés catalytiques même si le Pt reste à l'état atomique. Les pulses P/R permettent d'améliorer très fortement les performances du catalyseur vieilli. L'absence d'eau permet d'augmenter sensiblement les performances du catalyseur soulignant ainsi son effet inhibiteur sur l'adsorption des autres réactifs.

Dans le chapitre suivant, nous allons suivre les modifications des séquences REDOX sur le catalyseur par différentes méthodes de caractérisation *in situ*.

1.XII Références :

- [1] S. Rossignol, F. Gérard, D. Mesnard, C. Kappenstein, and D. Duprez, “Structural changes of Ce-Pr-O oxides in hydrogen: a study by in situ X-ray diffraction and Raman spectroscopy,” *J. Mater. Chem.*, vol. 13, pp. 3017–3020, 2003.
- [2] J. Lee, Y. Ryou, X. Chan, T. J. Kim, and D. H. Kim, “How Pt interacts with CeO₂ under the reducing and oxidizing environments at elevated temperature: The origin of improved thermal stability of Pt/CeO₂ compared to CeO₂,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 45, pp. 25870–25879, 2016.
- [3] J. Jones, H. Xiong, A. T. DeLaRiva, E. J. Peterson, H. Pham, S. R. Challa, G. Qi, S. Oh, M. H. Wiebenga, X. I. Pereira Hernandez, Y. Wang, and A. K. Datye, “Thermally stable single-atom platinum-on-ceria catalysts via atom trapping,” *Science*, vol. 353, no. 6295, pp. 150–154, 2016.
- [4] J. Lee, Y. Ryou, J. Kim, X. Chan, T. J. Kim, and D. H. Kim, “Influence of the Defect Concentration of Ceria on the Pt Dispersion and the CO Oxidation Activity of Pt/CeO₂,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, pp. 4972–4983, 2018.
- [5] A. Bruix, Y. Lykhach, I. Matolinova, A. Neitzel, T. Skala, N. Tsud, M. Vorokhta, V. Stetsovych, K. Sevicikova, J. Myslivecek, R. Fiala, M. Vaclavu, K. C. Prince, S. Bruyere, V. Potin, F. Illas, V. Matolin, J. Libuda, and K. M. Neyman, “Maximum noble-metal efficiency in catalytic materials: Atomically dispersed surface platinum,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 53, no. 39, pp. 10525–10530, 2014.
- [6] L. Nie, D. Mei, H. Xiong, B. Peng, Z. Ren, X. Isidro, P. Hernandez, A. Delariva, M. Wang, M. H. Engelhard, L. Kovarik, A. K. Datye, and Y. Wang, “Activation of surface lattice oxygen in single-atom Pt/CeO₂ for low-temperature CO oxidation,” *Science*, vol. 358, pp. 1419–1423, 2017.
- [7] A. M. Gänzler, M. Casapu, P. Vernoux, S. Loridant, F. J. Cadete Santos Aires, T. Epicier, B. Betz, R. Hoyer, and J. D. Grunwaldt, “Tuning the Structure of Platinum Particles on Ceria In Situ for Enhancing the Catalytic Performance of Exhaust Gas Catalysts,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 56, pp. 13078–13082, 2017.

- [8] A. Gänzler, M. Casapu, F. Maurer, H. Störmer, D. Gerthsen, G. Ferré, P. Vernoux, B. Bornmann, R. Frahm, V. Murzin, M. Nachttegaal, M. Votsmeier, and J.-D. Grunwaldt, "Tuning the Pt/CeO₂ Interface by In Situ Variation of the Pt Particle Size," *ACS Catal.*, no. 8, pp. 4800–4811, 2018.
- [9] A. Buzková Arvajová, J. Březina, R. Pečinka, and P. Kočí, "Modeling of two-step CO oxidation light-off on Pt/ γ -Al₂O₃ in the presence of C₃H₆ and NO_x," *Appl. Catal. B*, vol. 233, pp. 167–174, 2018.
- [10] M. Herrmann, R. E. Hayes, and M. Votsmeier, "Propene induced reversible deactivation effects in diesel oxidation catalysts," *Appl. Catal. B*, vol. 220, pp. 446–461, 2018.
- [11] W. S. Epling, L. E. Campbell, A. Yezerets, N. W. Currier, and J. E. Parks, "Overview of the fundamental reactions and degradation mechanisms of NO_x storage/reduction catalysts," *Catal. Rev.*, vol. 46, no. 2, pp. 163–245, 2004.
- [12] I. Atribak, N. Guillén-Hurtado, A. Bueno-López, and A. García-García, "Influence of the physico-chemical properties of CeO₂-ZrO₂ mixed oxides on the catalytic oxidation of NO to NO₂," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 24, pp. 7706–7712, 2010.
- [13] A. Bueno-López, "Diesel soot combustion ceria catalysts," *Appl. Catal. B*, vol. 146, pp. 1–11, 2014.
- [14] E. C. Corbos, S. Elbouazzaoui, X. Courtois, N. Bion, P. Marecot, and D. Duprez, "NO_x storage capacity, SO₂ resistance and regeneration of Pt/(Ba)/CeZr model catalysts for NO_x-trap system," *Top. Catal.*, vol. 42–43, pp. 9–13, 2007.
- [15] A. Lindholm, N. W. Currier, E. Fridell, A. Yezerets, and L. Olsson, "NO_x storage and reduction over Pt based catalysts with hydrogen as the reducing agent. Influence of H₂O and CO₂," *Appl. Catal. B*, vol. 75, no. 1–2, pp. 78–87, 2007.
- [16] L. Olsson, M. Abul-Milh, H. Karlsson, E. Jobson, P. Thormählen, and A. Hinz, "The Effect of a Changing Lean Gas Composition on the Ability of NO₂ Formation and NO_x Reduction over Supported Pt Catalysts," *Top. Catal.*, vol. 30/31, no. 2, pp. 85–90, 2004.
- [17] K. Irani, W. S. Epling, and R. Blint, "Effect of hydrocarbon species on no oxidation over

- diesel oxidation catalysts,” *Appl. Catal. B*, vol. 92, no. 3–4, pp. 422–428, 2009.
- [18] T. K. Hansen, M. Høj, B. B. Hansen, T. V. W. Janssens, and A. D. Jensen, “The Effect of Pt Particle Size on the Oxidation of CO, C₃H₆, and NO Over Pt/Al₂O₃ for Diesel Exhaust Aftertreatment,” *Top. Catal.*, vol. 60, pp. 1333–1344, 2017.
- [19] P. Bera, K. R. Priolkar, A. Gayen, P. R. Sarode, M. S. Hegde, S. Emura, R. Kumashiro, V. Jayaram, and G. N. Subbanna, “Ionic dispersion of Pt over CeO₂ by the combustion method: Structural investigation by XRD, TEM, XPS, and EXAFS,” *Chem. Mater.*, vol. 15, pp. 2049–2060, 2003.
- [20] Y. Nagai, K. Dohmae, Y. Ikeda, N. Takagi, T. Tanabe, N. Hara, G. Guilera, S. Pascarelli, M. A. Newton, O. Kuno, H. Jiang, H. Shinjoh, and S. Matsumoto, “In situ redispersion of platinum autoexhaust catalysts: An on-line approach to increasing catalyst lifetimes?,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 47, pp. 9303–9306, 2008.

Chapitre 4 : Caractérisations au cours des cycles REDOX du catalyseur Pt/CeO₂

1.X.3 Effets de séquences OXRED modèles sur les performances catalytiques de Pt/CeO₂

Chapitre 4: Caractérisations au cours des cycles REDOX du catalyseur Pt/CeO₂..... Erreur ! Signet non défini.

4.I	Introduction	149
4.II	Évolution structurale et texturale	150
4.III	Microscopie Électronique à Transmission	151
4.III.1	État initial	151
4.III.2	Observations du catalyseur après une réduction à 500 °C et à 250 °C	152
4.III.3	Après une séquence REDOX 500/500 et 250/250	154
4.III.3.1	Observations STEM après une séquence REDOX 500/500	154
4.III.3.2	Observations STEM après une séquence REDOX 250/250	155
4.III.3.3	Après la séquence R/P à 250 °C	157
4.III.3.4	Observation après une séquence REDOX 250/RT suivi d'un light-off jusqu'à 140 °C	159
4.III.4	Conclusions	160
4.IV	Étude la réductibilité du catalyseur Pt/CeO ₂	161
4.IV.1	État initial	161
4.IV.2	Cycles REDOX 500/500	163
4.IV.3	Cycles REDOX 250/250	164
4.IV.4	Cycles TPR/TPO 250/RT	165
4.IV.5	Mesures in situ par spectroscopie d'absorption des rayons X.	167
4.IV.6	Mesures par spectroscopie de photoélectron (XPS)	170
4.V	Chimisorption de CO	172
4.V.1	Étude du catalyseur à l'état initial	172
4.V.2	Suivi de la chimisorption du CO par spectroscopie infrarouge en transmission	173
4.V.3	Étude de l'impact des séquences REDOX 500/500 et 250/250 sur la chimisorption du CO.	177
4.VI	Spectroscopie Raman	179
4.VI.1	Étude du catalyseur à l'état initial	179
4.VI.2	Cycles REDOX 250/250	181
4.VI.3	Comparaison des cycles REDOX 500/500, 250/250 et 250/RT	183
4.VII	Discussion	186
4.VIII	Références	191

1.XIII Introduction

Dans le chapitre précédent, les performances catalytiques du couple Pt/CeO₂ ont été testées sous différentes conditions. L'activation avec des pulses pauvre/riche à 250 °C améliore la conversion de CO et de propène. Pour mieux comprendre l'impact de ces phases riches et pauvre des séquences REDOX ont été créées. Elles comprennent 1 h de réduction et 1 h d'oxydation à différentes températures. Ces séquences sont ainsi adaptables dans les différentes méthodes de caractérisations *in situ*.

L'étude approfondie de ce catalyseur a alors été réalisée. Ce chapitre présentera les principales investigations. Tout d'abord, les caractéristiques structurales et texturales ont été analysées pour s'assurer qu'aucun changement de ce genre n'explique les modifications des performances catalytiques. Ensuite, le catalyseur a été observé par microscopie électronique en transmission. À cause du faible contraste entre le platine et la cérine, il a été nécessaire de travailler en mode STEM et le plus possible en haute résolution. Ainsi des distributions en taille des particules de platine ont pu être mesurées après les différents traitements REDOX.

La réductibilité du catalyseur au cours de ces séquences a été aussi un point important de cette étude. Des TPR et TPO ont été entreprises pour mesurer les modifications des températures de réduction et de la réductibilité du catalyseur Pt/CeO₂. Les analyses *in situ* de spectroscopie d'adsorption des rayons X ont été réalisées à ESRF de Grenoble. L'état d'oxydation du cérium a été suivi au cours des séquences REDOX. Celui du platine a quant à lui été évalué par spectroscopie de photoélectron (XPS). Les traitements REDOX ont alors été simulés dans une chambre de prétraitement avant analyse.

L'état de surface du platine a été analysé par chimisorption de CO. Cette étude a été appréhendée par deux techniques : la mesure de l'isotherme d'adsorption donnant une information quantitative et le suivi infrarouge indiquant les différentes espèces adsorbées. La spectroscopie Raman *in situ* a permis d'analyser les modifications du catalyseur au cours des séquences REDOX. Les modifications des bandes caractéristiques des liaisons Pt-O-Ce, Pt-O, des espèces oxygène peroxy, du Ce³⁺ et des bandes de défauts ont particulièrement été observées.

Finalement, le bilan de toutes ces caractérisations et le lien avec les performances catalytiques seront discutés pour analyser les propriétés dynamiques du catalyseur Pt/CeO₂ au cours des différents traitements redox.

1.XIV Évolution structurale et texturale

Les analyses DRX et BET présentées dans le chapitre 3 ont montré que la texture et la structure du catalyseur Pt/CeO₂ ne changent pas sous oxygène jusqu'à 500 °C. La modification des propriétés du catalyseur Pt/CeO₂ sous l'impact des différentes séquences REDOX a été étudiée. Le Tableau 0-1 regroupe l'ensemble des résultats.

Tableau 0-1 : Mesures d'analyses texturales et structurales pour le catalyseur Pt/CeO₂ obtenues après différents traitements

État	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Taille des cristallites de cérine (nm)
Prétraité 500 °C / O ₂	138	0,29	6,2
Après REDOX 500/500	138	0,31	6,2
Après REDOX 250/250	137	0,30	6,1

Les analyses d'adsorption d'azote par les méthodes BET et BJH et les diffractogrammes de DRX ne montrent pas d'évolution significative du volume poreux de la cérine, ni de sa surface spécifique et de la taille de ses cristallites après les séquences REDOX 500/500 et REDOX 250/250. L'analyse n'a pas été effectuée après un cycle REDOX 250/RT, car la réoxydation à température ambiante n'a aucune raison de modifier les propriétés texturales du catalyseur.

Trois diffractogrammes du catalyseur ont été enregistrés à température ambiante : le premier après un prétraitement initial sous oxygène à 500 °C, le second après 1 h de réduction à 500 °C sous hydrogène (mesure sous H₂) et le troisième après une étape de ré-oxydation à 500 °C d'1 h sous oxygène. Un diffractogramme après une étape d'oxydation à 500 °C sous oxygène de longue durée (12 h) a également été réalisé pour tenter de détecter une incorporation de cations Pt²⁺ dans la cérine. La Figure 0-1 présente un zoom des diffractogrammes, entre 36 et 70 ° (2θ), obtenus au cours de cette expérience. Sur l'ensemble des diffractogrammes, aucun pic lié à une structure

1.XV.1 État initial

de platine n'est observé. Tous les pics présents correspondent au réseau cristallographique de la cérine dont le plus intense est à $47,5^\circ$. Les diffractogrammes mesurés après une étape d'oxydation sont confondus alors que celui enregistré après la réduction est décalé vers les bas angles en bon accord avec une réduction d'une partie des cations Ce^{4+} en Ce^{3+} . Les simulations des diffractogrammes par le logiciel Fullprof ont permis de déterminer le paramètre de maille et la taille des cristallites. Les résultats sont présentés dans Tableau 0-1.

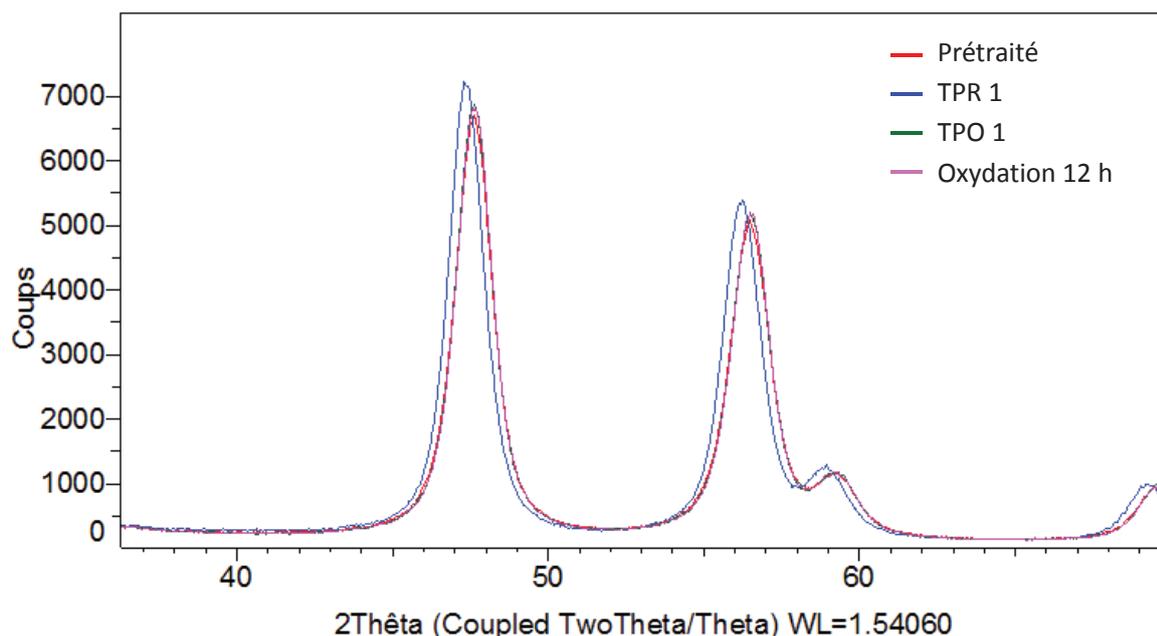


Figure 0-1 : Diffractogrammes enregistrés à température ambiante de l'échantillon Pt/CeO₂ après le prétraitement oxydant à 500 °C (rouge), après une réduction à 500 °C (bleu, noté TPR 1) sous hydrogène, après une réoxydation à 500 °C sous oxygène (vert, noté TPO 1) et enfin après 12 h à 500 °C sous flux oxydant (rose). Zoom entre 36 et 70°.

Aucun décalage des pics n'a pu être détecté après la calcination longue à 500 °C. Ce résultat semble indiquer que le Pt ne rentre pas dans la structure de la cérine.

1.XV Microscopie Électronique à Transmission

1.XV.1 État initial

Les observations de microscopie du catalyseur frais à l'état initial ont été présentées dans le paragraphe 3.I du chapitre 2. Pour rappel, les observations du catalyseur Pt/CeO₂ après un prétraitement oxydant montrent une dispersion totale du platine. Il est en effet majoritairement

présent sous forme d'atomes isolés à la surface de la cérine. L'évolution de la taille et de la morphologie des clusters de Pt après les différentes séquences REDOX a été examinée.

1.XV.2 Observations du catalyseur après une réduction à 500 °C et à 250 °C

Des images de Microscopie Électronique à Transmission (MET) en mode STEM ont été réalisées après une réduction sous hydrogène. Pour rappel, le catalyseur frais a été réduit dans un réacteur en quartz à 500 °C pendant 1 h sous 10% H₂. Après refroidissement sous hydrogène, l'échantillon a été remis à l'air ambiant à température ambiante puis préparé pour l'observation. Le protocole détaillé de la préparation et des observations se trouve dans la partie 2.III.6 du chapitre 2. Cette étape de réduction est la même que celle des séquences REDOX.

Les images présentées dans la Figure 0-2 sont représentatives de l'ensemble des images enregistrées. Les observations ont montré qu'après la réduction, les particules de platine sont principalement des particules 3D – hémisphériques. Par conséquent, la réduction a permis de casser les liaisons Pt-O-Ce et donc la formation de nanoparticules 3D sur la cérine. Aucun atome isolé n'a été observé sur ces clichés ce qui semble indiquer que la redispersion des nanoparticules de Pt ne se produit pas à température ambiante sous air avant le transfert dans le microscope. La distribution en taille des NPs 3D conduit à une taille moyenne de 0.83 ± 0.23 nm et 1.46 ± 0.33 nm après respectivement une réduction à 250 °C et 500 °C (Figure 0-3). Pour arriver à ces données statistiques, l'aire des particules a été mesurée manuellement. À partir de celle-ci, le diamètre d'un cercle parfait a été calculé. Ensuite les particules ont été classées dans des intervalles de taille, par exemple de 0,8 nm (exclu) à 1 nm (inclus), noté [0,8 – 1]. Dans les histogrammes présentés, seul le diamètre moyen de cet intervalle est noté. En reprenant l'exemple précédent, il est de 0,9 nm.

La Figure 0-3 montre que la réduction à 500 °C permet de construire des NPs 3D de Pt plus grosses qu'à 250 °C. Les observations montrent également qu'une réduction à une température modérée (250 °C) engendre la formation de NPs de taille inférieure au nanomètre.

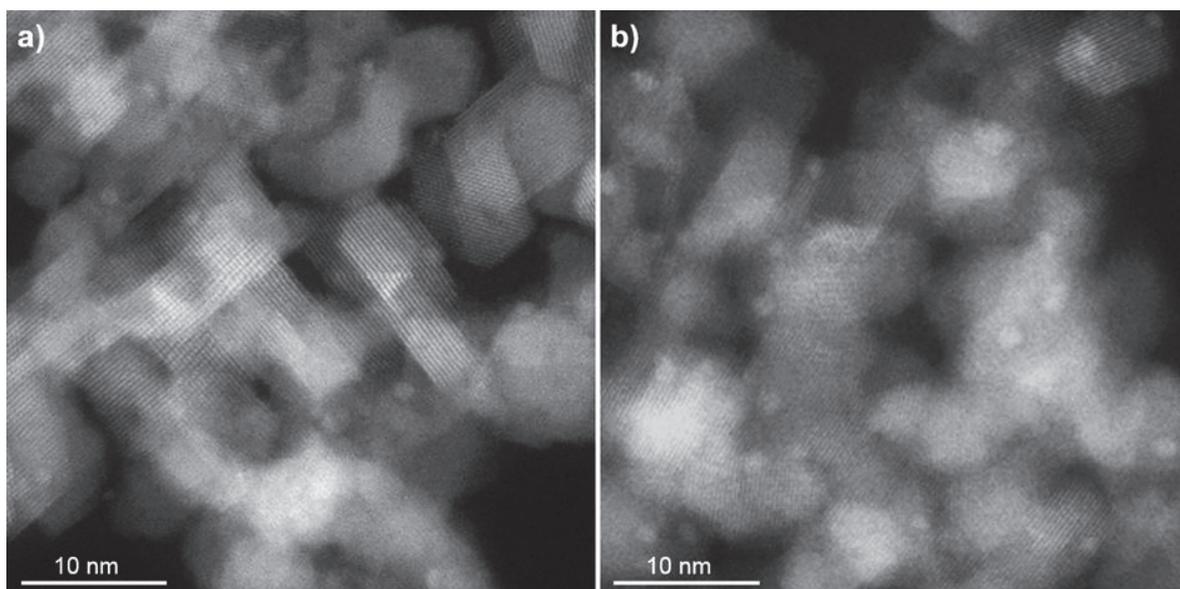


Figure 0-2 : Images STEM représentatives du catalyseur Pt/CeO₂ après une réduction d'une heure sous 10% H₂/He : a) à 500 °C et b) à 250 °C.

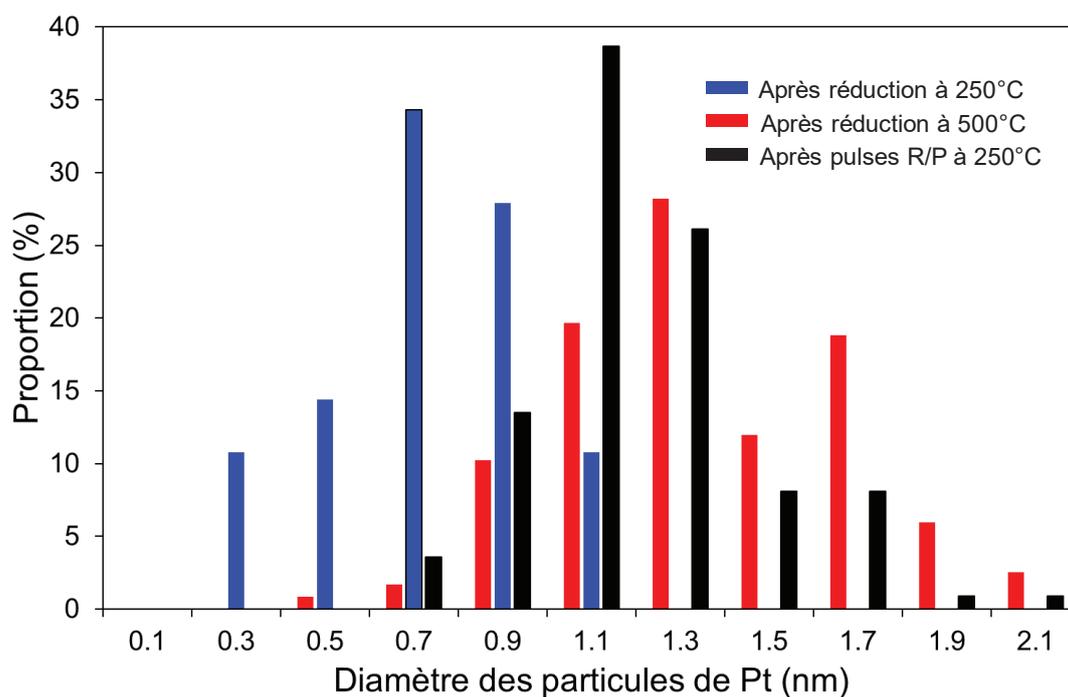


Figure 0-3 : Distribution en taille des nanoparticules 3D de Pt après une étape de réduction à 250 °C et 500 °C ainsi qu'après une séquence de pulses R/P à 250 °C.

1.XV.3 Après une séquence REDOX 500/500 et 250/250

1.XV.3.1 Observations STEM après une séquence REDOX 500/500

Les clichés STEM-ADF de la Figure 0-4 présentent des images représentatives du catalyseur sur Pt/CeO₂ après un cycle REDOX 500/500. Elles montrent la présence d'atomes de Pt isolés, ce qui démontre que la redispersion des NPs 3D en atome a bien eu lieu au cours de l'étape de réoxydation à 500 °C. Ce résultat valide les résultats de l'étude menée en collaboration avec KIT [1]. Néanmoins, toujours en bon accord avec les observations précédentes, certaines NPs 3D sont toujours présentes (Figure 0-4-a). La dimension moyenne des NPs 3D restantes a été mesurée malgré leur nombre restreint par rapport aux clichés après la réduction à 500 °C (Figure 0-2). Néanmoins, il semble que le diamètre moyen des NPs 3D soit similaire à celui déterminé après la réduction, c'est-à-dire proche de 1,5 nm.

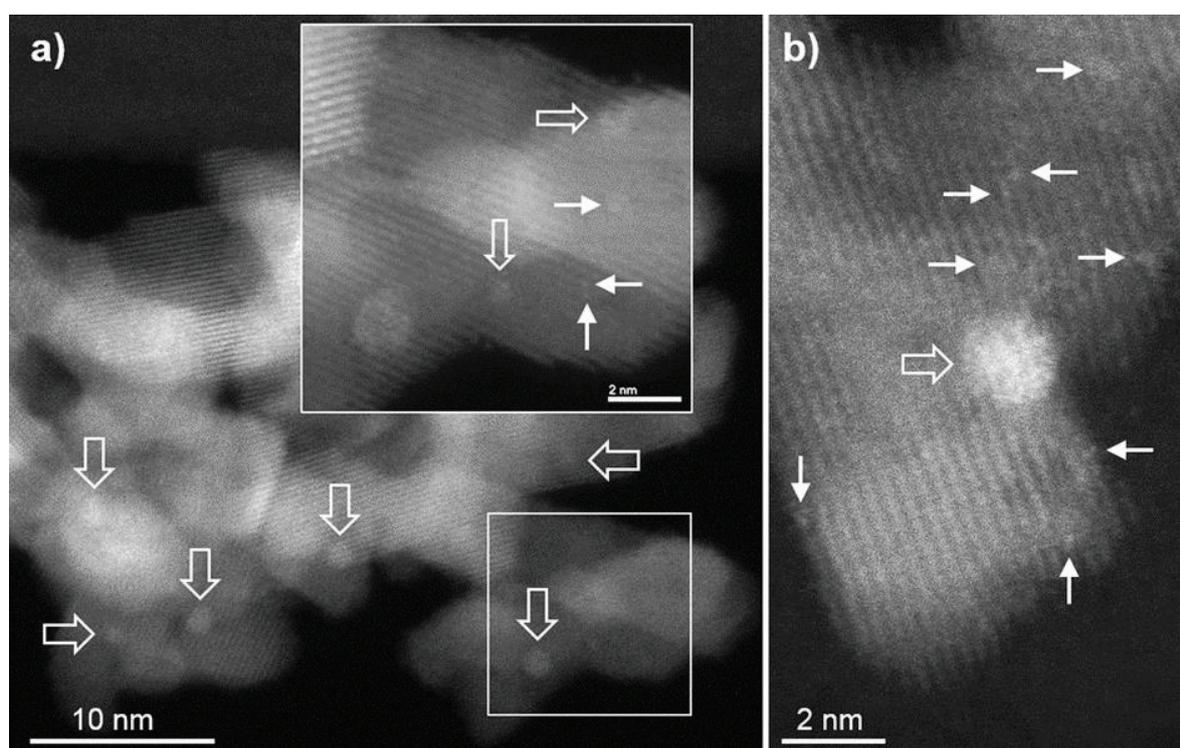


Figure 0-4 : Images représentatives en mode STEM-ADF du catalyseur Pt/CeO₂ après un cycle REDOX 500/500. a) les flèches larges montrent des NPs 3D de Pt, l'insert présente un plus fort grossissement de la zone entourée dans laquelle de petits clusters ou des atomes isolés de Pt (flèches étroites) semblent être présents. b) Visualisation plus claire d'atomes isolés de Pt (flèches étroites) et d'une NP 3D.

1.XV.3.2 Observations STEM après une séquence REDOX 250/250

Le catalyseur Pt/CeO₂ a également été observé après une séquence REDOX 250/250 en mode STEM ADF (Figure 0-5). Comme attendu, les clichés montrent la présence de NPs 3D (Figure 0-5-a) pour la plupart de taille inférieure au nm. Par conséquent, l'étape de réoxydation à 250 °C n'a pas permis de les redisperser. Des clusters de Pt sont également observés (Figure 0-5-b). Ils apparaissent moins brillants donc potentiellement moins épais. L'image de ces petits clusters est floue, vraisemblablement à cause de la mobilité des atomes de Pt sous le faisceau électronique.

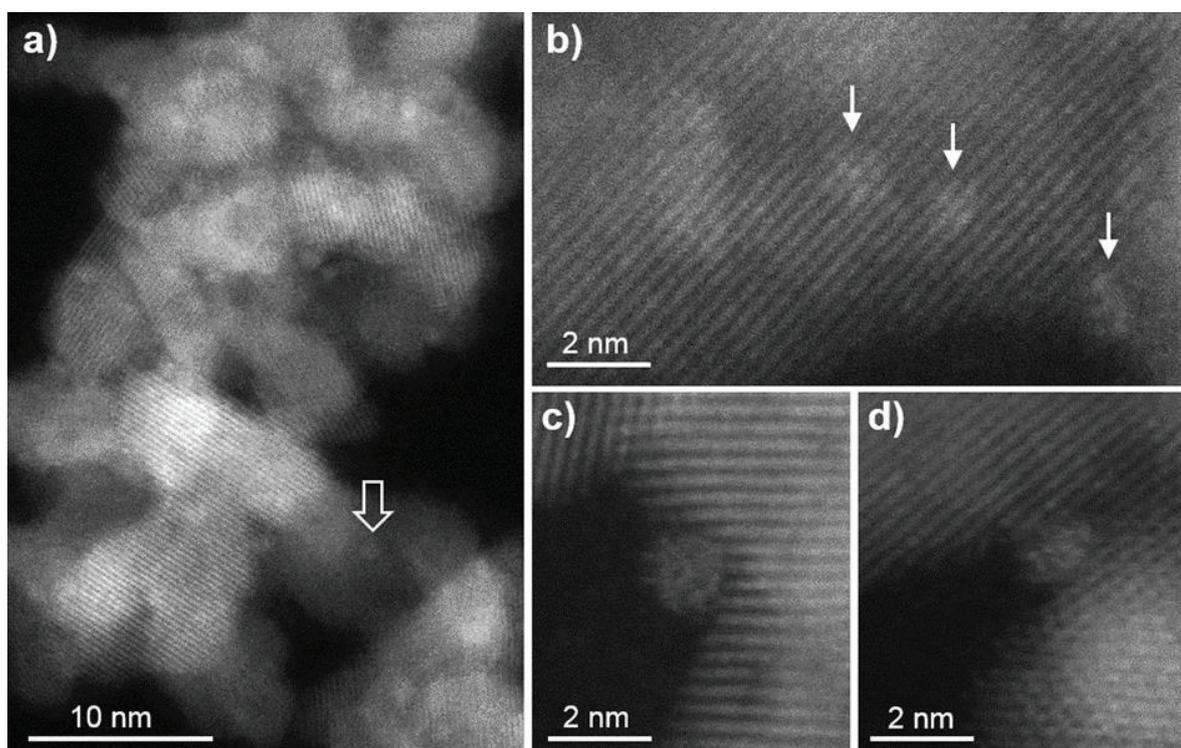


Figure 0-5 : Images représentatives en mode STEM-ADF du catalyseur Pt/CeO₂ après un cycle REDOX 250/250. a) les flèches larges montrent des NPs 3D de Pt. b) c) et d) Visualisation de clusters de Pt (flèches étroites).

Pour vérifier ce point, la mobilité des atomes de Pt a été filmée en mode TEM à température ambiante sous vide. La Figure 0-6 présente une image extraite de cette vidéo qui montre un cluster de Pt composé de 4 couches atomiques de Pt en forte interaction avec la cérine. La vidéo démontre la mobilité des atomes de Pt, ce qui explique que ces clusters de Pt sont très difficiles à observer.

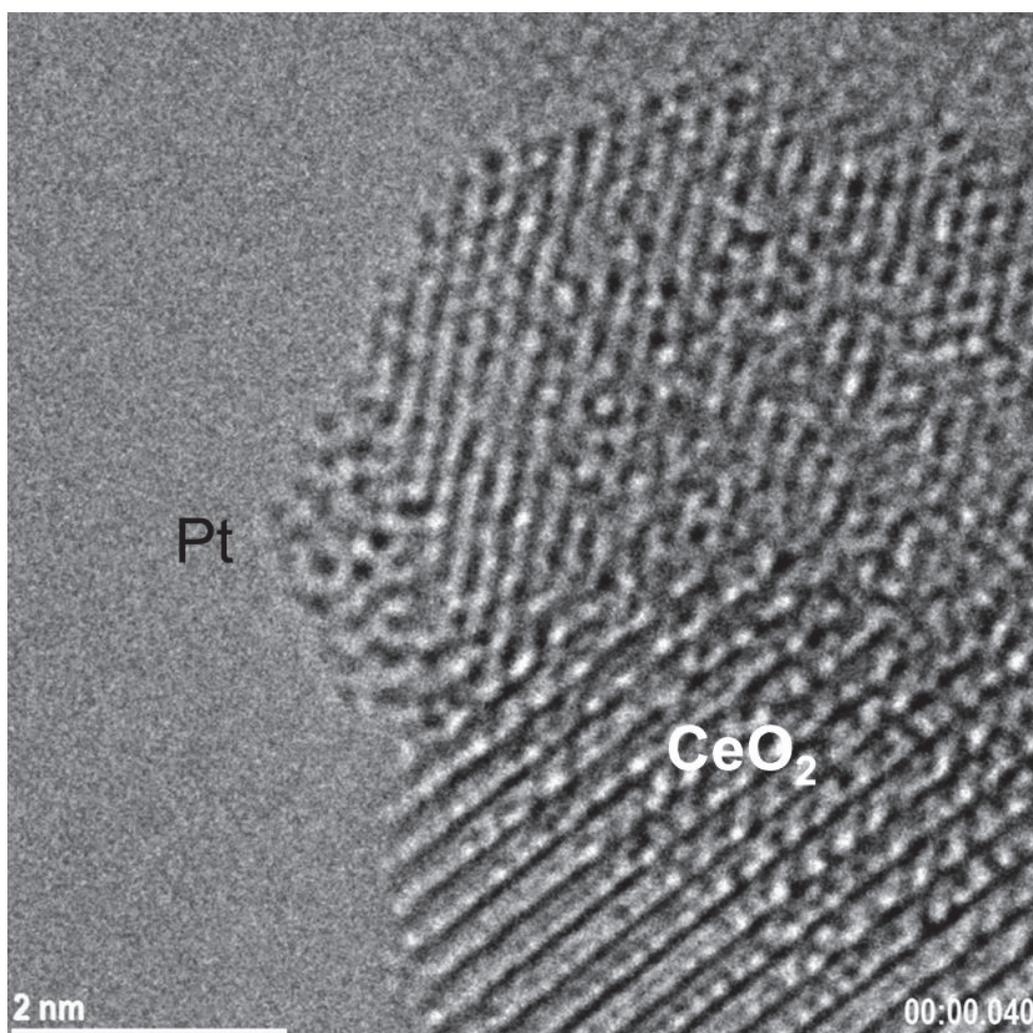


Figure 0-6 : Image TEM extraite d'une vidéo d'un cluster de Pt après une séquence RED250/250 à température ambiante sous vide.

Ces clusters de Pt se forment au cours de la réduction à température modérée (250 °C) sous H₂. La distribution et la taille de ces petits clusters ont été estimées. Un catalyseur Pt/CeO₂ a été exposé à trois séquences REDOX 250/250 successives et observé en mode STEM-ADF après chaque étape de réduction. À chaque fois, une distribution en taille de ces clusters a été établie à partir d'au moins 110 particules (Figure 0-7). Ces résultats quantitatifs indiquent une taille moyenne proche de 1 ± 0.25 nm, qui semble légèrement augmenter au cours des cycles REDOX 250/250.

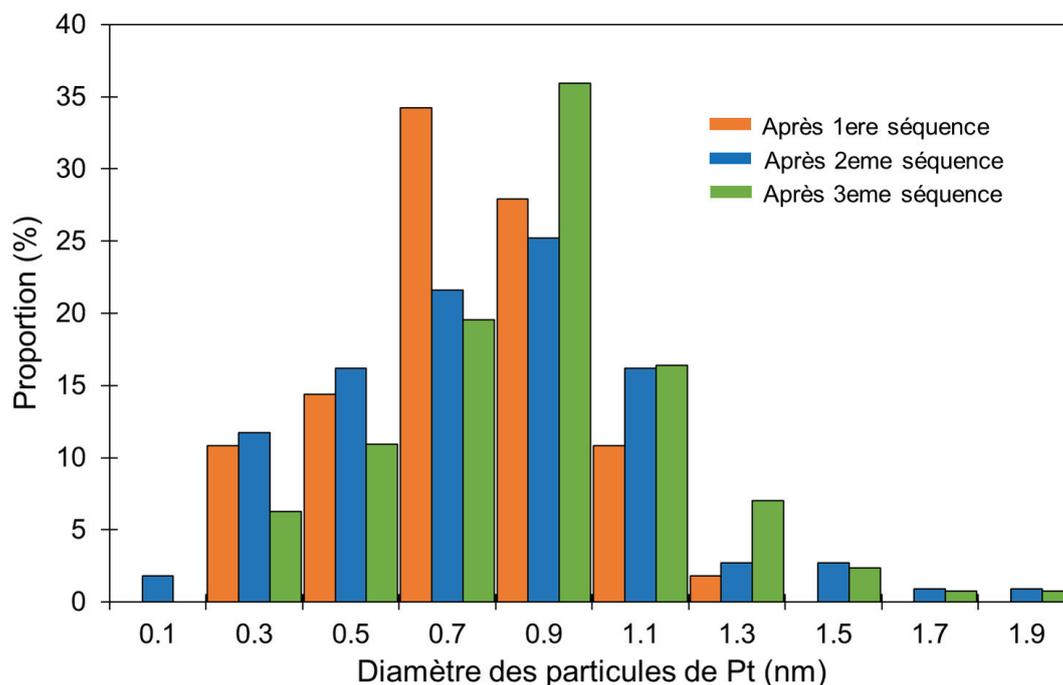


Figure 0-7 : Distribution en taille des particules de platine du catalyseur Pt/CeO₂ au cours de trois séquences REDOX250/250 successives. Les distributions ont été estimées à partir d'images STEM-ADF obtenues après chaque étape de réduction.

1.XV.3.3 Après la séquence R/P à 250 °C

Le même type d'observations a été réalisé sur le catalyseur Pt/CeO₂ après une séquence de pulses P/R à 250 °C. Pour rappel, la séquence P/R consiste à exposer le catalyseur à 250 °C à une répétition de pulses de 30 secondes sous CO (mélange riche) et de 90 secondes sous le mélange pauvre. Le catalyseur a alors été refroidi sous mélange pauvre jusqu'à température ambiante. Il a ensuite été préparé sur grille de microscopie conformément au protocole présenté au paragraphe 2.III.6 du chapitre 2. La Figure 0-8 présente des clichés représentatifs en mode STEM-ADF du catalyseur. La séquence de pulses permet de former des NPs 3D de Pt (Figure 0-8-c). Leur distribution en taille (Figure 0-3) indique que leur taille moyenne ($1,3 \pm 0,3$ nm) est assez proche de celle obtenue après une séquence REDOX 500/500 malgré une température plus faible. Ce résultat confirme que le CO, beaucoup plus réducteur que l'hydrogène, favorise la formation des NPs de Pt [1]. La Figure 0-8 montre également la présence d'atomes isolés de Pt (Figure 0-8-b), ce qui suggère une redispersion rapide à 250 °C en présence du mélange pauvre. Comme à la suite des séquences REDOX 250/250, de petits clusters apparaissent peu brillants et flous.

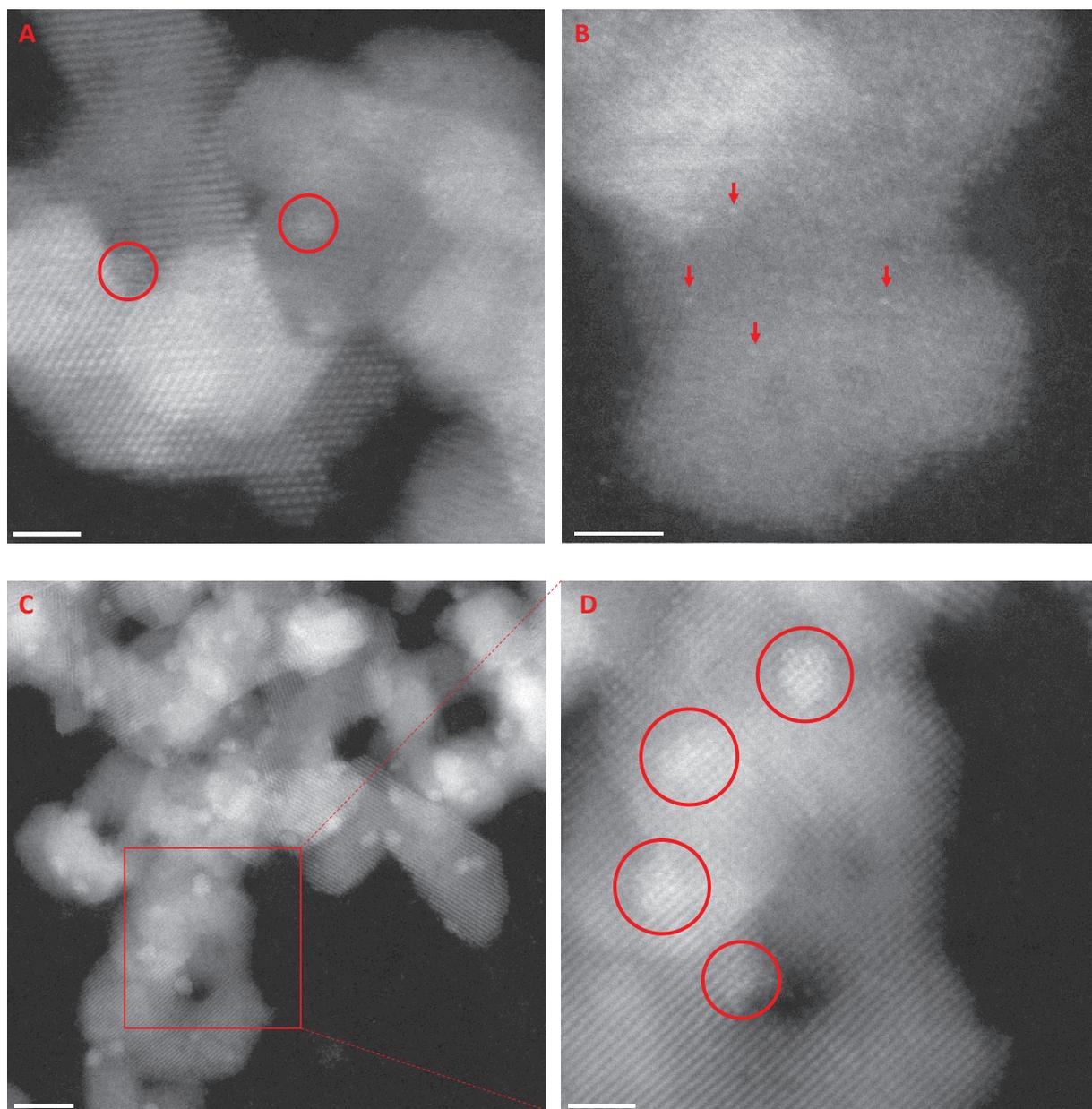


Figure 0-8 : Images STEM ADF du catalyseur Pt/CeO₂ après une séquence de pulses P/R (90 s pauvre / 30 s riche) à 250 °C. Les flèches représentent les atomes isolés. Les cercles entourent les NPs 3D de platine. Par soucis de compréhension, les particules n'ont pas été entourées sur l'image C. L'image D est un agrandissement de la zone encadrée de l'image C.

1.XV.3.4 Observation après une séquence REDOX 250/RT suivi d'un light-off jusqu'à 140 °C

Le catalyseur Pt/CeO₂ a été tout d'abord exposé à une séquence REDOX 250/RT puis au mélange réactionnel pauvre pour réaliser un light-off qui a été stoppé à 140 °C. En effet, cette température correspond au premier pic d'activité de l'oxydation du CO (Figure 3.8, Chapitre III). Le catalyseur a été ensuite refroidi très rapidement sous le mélange pauvre jusqu'à température ambiante pour être observé en mode STEM-ADF. Comme attendu, le catalyseur contient des NPs 3D de Pt (Figure 0-9-a) formées pendant la réduction à 250 °C, de taille moyenne proche de 1 nm. Cependant, beaucoup de très petits clusters ont été observés. Certains sont clairement composés d'une monocouche de Pt (Figure 0-9-b et c). Ces clusters monocouches sont couramment dénommés « rafts ». La formation de ces clusters rafts pourrait être à l'origine de l'oxydation à basse température du CO. La redispersion des NPs de Pt formées à 250 °C sous hydrogène n'ayant pas lieu à température ambiante sous air, il est probable qu'elle ait eu lieu sous mélange pauvre dès les basses températures. Les rafts pourraient être une étape intermédiaire du processus de redispersion entre la NP 3D et l'atome isolé. Cette hypothèse est corroborée par le fait qu'un second light-off réalisé directement après le premier, sans séquence REDOX intermédiaire, donne un résultat comparable à celui du catalyseur après son prétraitement oxydant initial (Figure 3-6 du chapitre 3). Les performances catalytiques sont à nouveau faibles et correspondent à celles des atomes de Pt isolés.

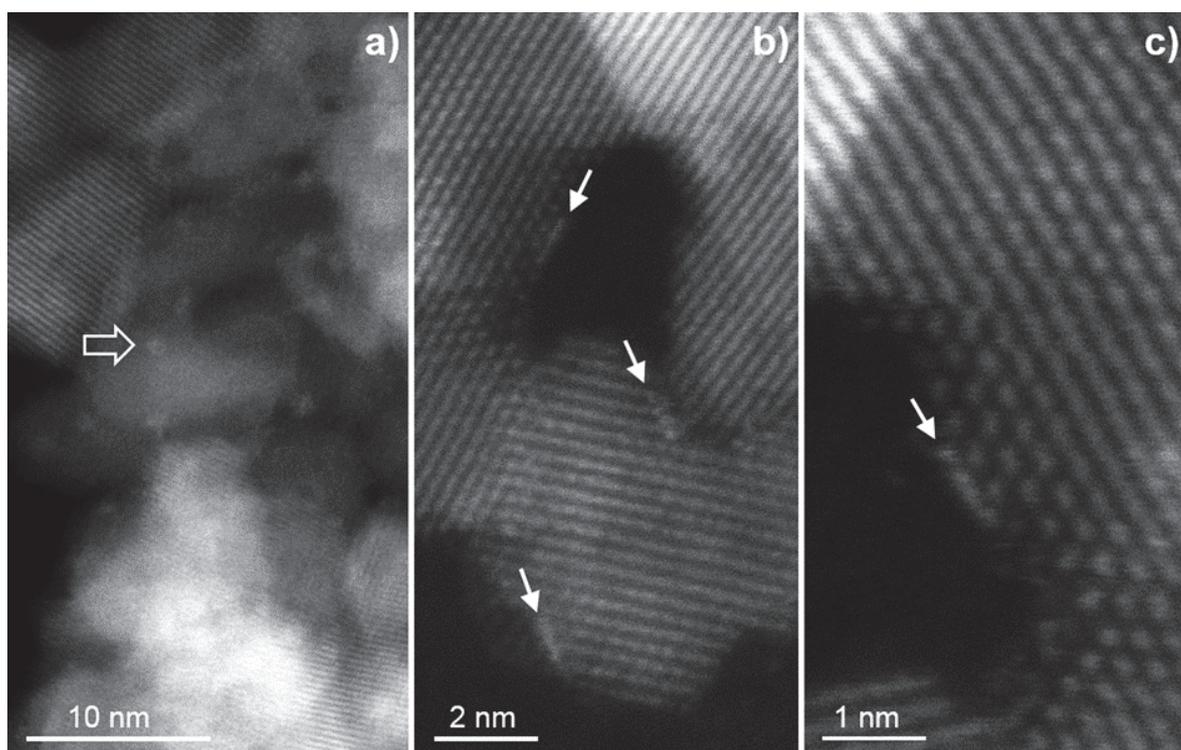


Figure 0-9 : Images en mode STEM-ADF du catalyseur Pt/CeO₂ après une séquence REDOX 250/RT suivie d'un light-off sous mélange pauvre jusqu'à 140 °C. En plus de petites NPs 3D (flèches larges, a), des clusters de type raft (flèches étroites sur b et c) sont également observés.

1.XV.4 Conclusions

Les observations *ex situ* en mode STEM-ADF du catalyseur Pt/CeO₂ permettent de mieux comprendre l'impact des séquences REDOX sur la formation et la redispersion des NPs de Pt. Le Pt est très majoritairement sous forme d'atomes isolés à l'état frais, après un traitement oxydant à 500 °C. Ces atomes isolés sur la cériine sont peu ou pas actifs pour l'oxydation du CO. Une réduction sous hydrogène et sous CO (au cours des pulses) forme des NPs 3D de Pt dont la taille dépend de la température et du réducteur. Une réduction à 250 °C sous hydrogène pendant 1 h aboutit à des NPs de Pt dont la dimension est de l'ordre du nanomètre. La cinétique de redispersion de ces NPs de Pt dépend de la température et sans doute de l'atmosphère oxydante. Sous oxygène à 500 °C, les NPs 3D sont, en grande partie, redispersées sous forme d'atomes bien qu'une partie d'entre elles semblent ne pas être affectée. Sous oxygène à 250 °C, aucun atome isolé n'a été observé. Par contre de tous petits clusters de Pt de faible épaisseur, constitués de quelques couches atomiques de Pt, sont présents. La redispersion des NPs 3D a lieu également en présence du mélange réactionnel pauvre. Ces résultats indiquent, qu'à des températures inférieures ou égales à

140 °C, des clusters de type raft, constitués d'une monocouche de Pt sont présents en surface de la cérine. Ces rafts semblent posséder une très bonne activité catalytique pour l'oxydation du CO (Figure 3.8-A, chapitre III). Cependant, au-delà de 140-150 °C sous mélange réactionnel, les rafts sont certainement redispersés sous forme d'atomes isolés, expliquant ainsi la baisse de l'activité catalytique pour l'oxydation du CO.

1.XVI Étude la réductibilité du catalyseur Pt/CeO₂

1.XVI.1 État initial

La réduction en température programmée (TPR) a été utilisée afin de déterminer deux paramètres : la température de réduction et la réductibilité du matériau sur une gamme de température. Cette méthode permet également d'estimer la réactivité des oxygènes à l'interface Pt/CeO₂. Pour rappel, le protocole des TPR est présenté dans la partie 2.III.3 du chapitre 2. Le catalyseur Pt/CeO₂ a été soumis à trois TPR successives avec une TPO (Oxydation en Température Programmée) après chaque TPR. L'idée était de simuler les différentes séquences REDOX en partant à chaque fois d'un catalyseur frais (état initial).

La Figure 0-10 montre le premier spectre TPR enregistré jusqu'à 500 °C (désigné TPR-1). La consommation d'hydrogène ne commence qu'à partir de 150 °C, en bon accord les résultats répertoriés dans la littérature sur un catalyseur Pt/CeO₂ contenant principalement des atomes isolés de Pt [2]. La consommation totale d'hydrogène (Tableau 0-2) est au moins 10 fois supérieure à la teneur en Pt dans l'échantillon ($\approx 46 \mu\text{mol/g}$), ce qui confirme qu'elle est majoritairement associée à la réduction de la cérine et dans une moindre mesure à la rupture des liaisons Pt-O-Ce. Deux pics de consommation d'H₂ sont clairement définis sur TPR1, le premier centré à 247 °C et le second à 307 °C. Ces deux pics de consommation d'hydrogène sont attribués à la réduction de surface de la cérine [3], [4]. La différence réside dans la proximité entre la cérine et le platine. En effet, l'hydrogène s'adsorbe et se dissocie sur les particules de platine, puis diffuse sur la cérine par le phénomène de spillover [5]. Le pic à 247 °C correspond à la réduction de la cérine en contact avec le Pt. Le second pic correspond à la réduction des cations Ce⁴⁺ plus éloignés du platine mais accessible pour l'hydrogène par spillover. L'intégration des aires des pics de TPR1 montre une consommation équivalente d'oxygène de 559 $\mu\text{mol O/g}$ ($1 \mu\text{mole H}_2/\text{g} = 1 \mu\text{mole O/g}$). Cette valeur

indique une réduction de près de 10% des cations Ce⁴⁺ en Ce³⁺ et donc à une stœchiométrie de la cériine en fin de TPR correspondant à CeO_{1.91}.

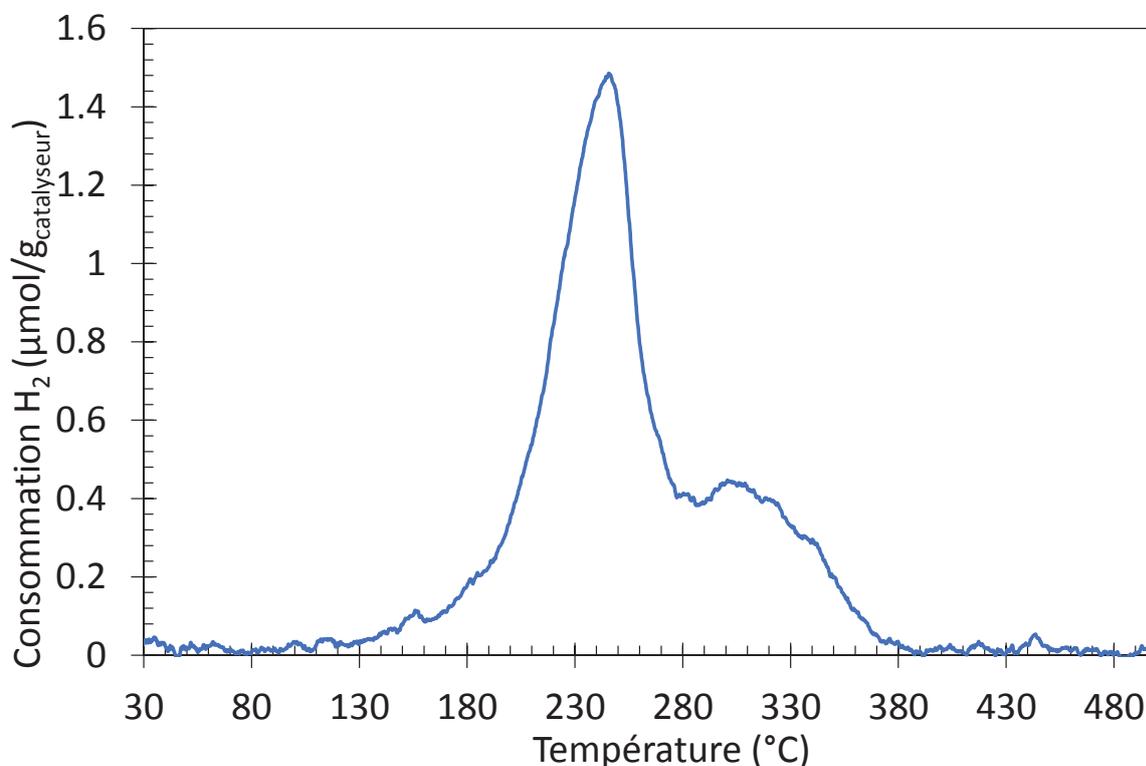


Figure 0-10 : Réduction en température programmée du catalyseur Pt/CeO₂ à l'état frais après un prétraitement sous 20% O₂/He à 500 °C. Conditions : 1% H₂/He, rampe 10 °C/min.

Ces résultats ont été corrélés avec des mesures de DRX *in situ* selon le protocole décrit dans le chapitre 2. Des diffractogrammes du catalyseur frais ont été enregistrés à la fois sous hydrogène (100%) et sous air entre la température ambiante et 750 °C. L'évolution en fonction de la température de la différence entre le paramètre de maille mesurée sous H₂ et sous air donne une bonne indication de la réductibilité de l'échantillon. Ce calcul permet de s'affranchir de la dilation thermique.

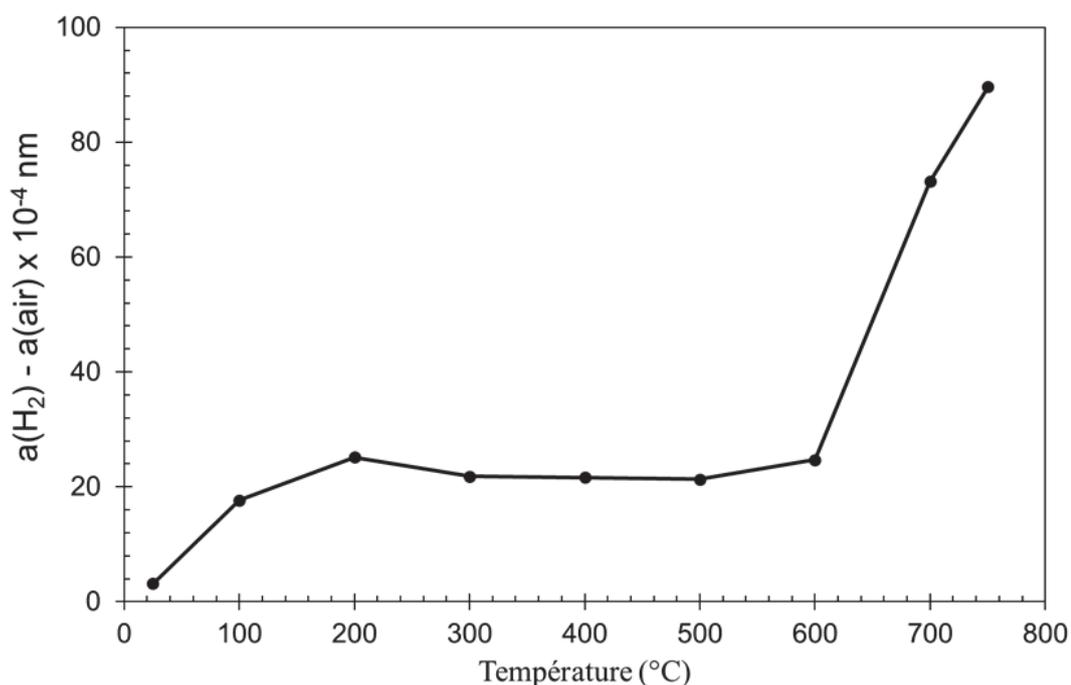


Figure 0-11 : Variation du paramètre de maille de la cérine entre une atmosphère sous hydrogène et sous air en fonction de la température.

La Figure 0-11 montre que la différence de paramètre de maille augmente légèrement dès 100 °C. Cet accroissement du paramètre de maille est dû à la réduction des cations Ce^{4+} en cation Ce^{3+} dont le diamètre est plus important. Ces expériences de DRX *in situ* confirment la réduction de la cérine dès 100 °C. Ce phénomène est vraisemblablement limité à la surface de la cérine proche du Pt. À 600 °C, le paramètre de maille augmente beaucoup plus fortement en bon accord avec la littérature qui décrit la réduction en volume de la cérine dans cette gamme de température.

1.XVI.2 Cycles REDOX 500/500

À la suite de TPR1 et du palier à 500 °C d'1 h sous H_2 qui a suivi, une TPO (notée TPO1) a été réalisée à partir de la température ambiante également jusqu'à 500 °C. L'enchaînement d'une TPR jusqu'à 500 °C avec une TPO également jusqu'à 500 °C permet de simuler une séquence REDOX 500/500. Aucune consommation d'oxygène n'est observée au cours de la montée en température. Par contre, la Figure 0-12-b montre que le catalyseur se ré-oxyde à température ambiante. La quantité d'oxygène consommé à température ambiante est en bon accord, compte tenu des incertitudes de mesure, avec la consommation d'hydrogène lors de TPR1 (Tableau 0-2).

La réoxydation du matériau est donc totale à température ambiante. Celle-ci est relativement rapide puisqu'on peut estimer une durée de 2 min (Figure 0-12-b).

Une baisse significative de la température de réduction du catalyseur est observée au cours de la seconde TPR (notée TPR2, Figure 0-12-A) avec notamment une consommation d'hydrogène dès la température ambiante (Tableau 0-2) et un pic principal de réduction centré à 130 °C. Ce résultat confirme la formation de NPs 3D de Pt pendant TPR1, comme observé en STEM-ADF (Figure 0-5 : Images représentatives en mode STEM-ADF du catalyseur Pt/CeO₂ après un cycle REDOX 250/250. a) les flèches larges montrent des NPs 3D de Pt. b) c) et d) Visualisation de clusters de Pt (flèches étroites).Figure 0-5), qui favorise fortement la réductibilité de la cérine à basse température. Les expériences de XAS (X-Ray Absorption Spectroscopy) *in situ* du consortium ORCA ont, par ailleurs, montré que la présence de clusters de Pt à l'état réduit est un prérequis pour la réduire la surface de la cérine [6]. Il est probable qu'un atome de Pt réduit soit nécessaire pour adsorber l'hydrogène. Par ailleurs, les espèces PtOx vraisemblablement formées pendant TPO1 sont beaucoup plus facilement réductibles que les liaisons Pt-O-Ce associés aux atomes isolés de l'état initial du catalyseur. La troisième TPR (notée TPR3), qui fait suite à la seconde TPO (notée TPO2), montre une légère amélioration par rapport à TPR2 de la réductibilité à basse température, notamment à température ambiante (Figure 0-12, Tableau 0-2). Il est probable que la quantité de NPs de Pt soit légèrement supérieure. La réductibilité totale du matériau au cours des trois TPR jusqu'à 500 °C est similaire avec une stœchiométrie finale proche de CeO_{1,9}, ce qui montre la réversibilité du processus redox et que la concentration des oxygènes de la cérine qui réagissent avec l'hydrogène est constante. Après chaque TPR, la réoxydation est totale et rapide à la température ambiante (Figure 0-12-B, Tableau 0-2). Néanmoins, il semble que la cinétique de réoxydation soit légèrement plus lente (3 min au lieu de 2 min) après TPR2 et TPR3 (Figure 0-12-B), ce qui semble indiquer un état de surface différent du catalyseur.

Ces résultats TPR montrent qu'un traitement REDOX à 500 °C (TPR1/TPO1) améliore fortement la réactivité des oxygènes à l'interface Pt/CeO₂.

1.XVI.3 Cycles REDOX 250/250

Trois cycles TPR/TPO successifs ont également été réalisés jusqu'à 250 °C pour simuler une séquence REDOX 250/250. Les courbes de consommations d'hydrogène et d'oxygène sont présentées sur les Figure 0-12-C et D. La courbe TPR1 est similaire à celle présentée sur la Figure

0-12-A puisque l'état initial du catalyseur est le même (principalement composé d'atomes isolés de Pt). La réoxydation (TPO1) a également lieu à température ambiante (Figure 0-12-D) et semble encore plus rapide (moins d'une minute) qu'à la suite d'une réduction jusqu'à 500 °C. L'impact de cette séquence TPR1/TPO1 sur la réductibilité du catalyseur est spectaculaire puisque la réduction qui suit a lieu dès la température ambiante (Tableau 0-2). Aucune consommation notable d'H₂ n'est observée sur les spectres TPR2 et TPR3 (Figure 0-12-C). La stœchiométrie finale de la cérine est CeO_{1.94}.

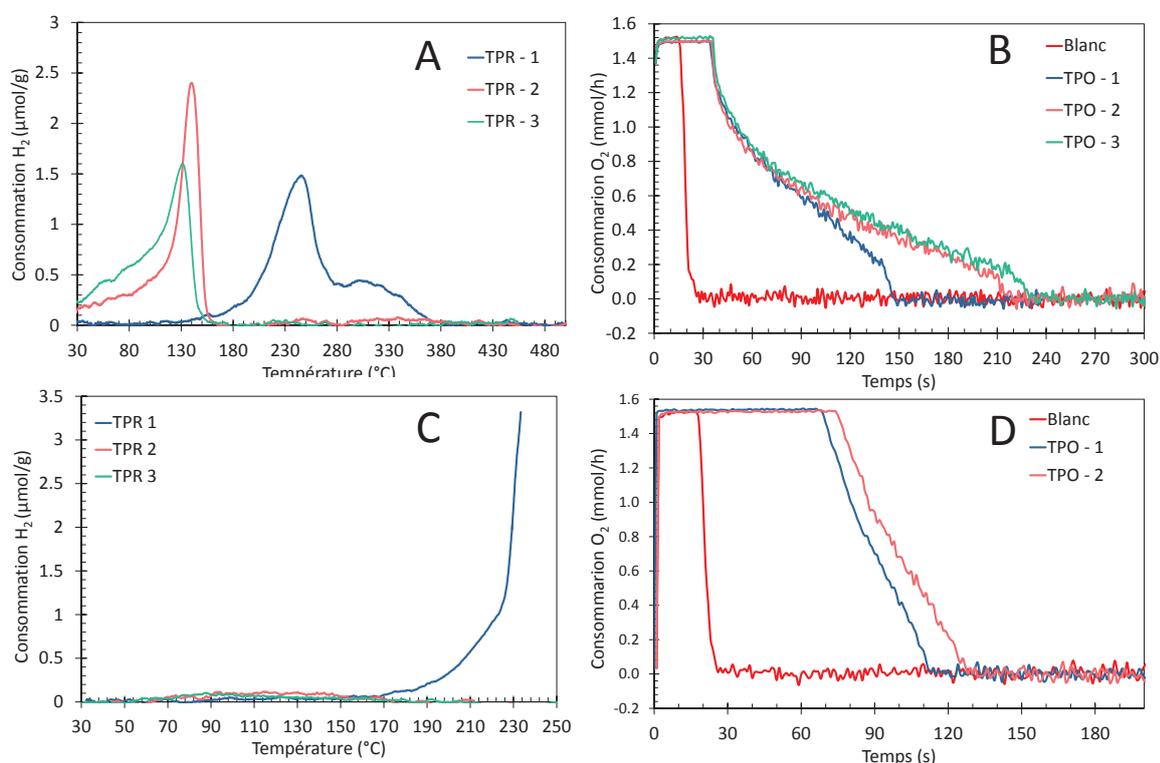


Figure 0-12 : Consommations en H₂ en fonction de la température jusqu'à 500 °C (A) et 250 °C (C) et consommation en O₂ à température ambiante en fonction du temps après une TPR jusqu'à 500 °C (B) et 250 °C (D). Le blanc correspond à l'introduction de l'oxygène (1% O₂/He) dans un réacteur vide (volume mort du réacteur).

1.XVI.4 Cycles TPR/TPO 250/RT

Une séquence REDOX 250/RT avec des TPR successives jusqu'à 250 °C avec des étapes de réoxydation intermédiaires à température ambiante a ensuite été simulée (Tableau 0-2 et Figure 0-13). Comme attendu, le profil de TPR1 est semblable aux deux autres (Tableau 0-2). La réoxydation a lieu également à température ambiante en moins d'une minute (TPO1, Figure 0-13-B). L'impact de la séquence TPR1/TPO1 est là-aussi significatif puisque la réduction qui suit a lieu

dès la température ambiante. De plus, une consommation plus importante d'hydrogène que celle mesurée pour les cycles TPR/TPO 250/250 a été observée (Tableau 0-2) pour atteindre une stœchiométrie de la cérine de CeO_{1,91}, équivalente à celle obtenue après une réduction à 500 °C.

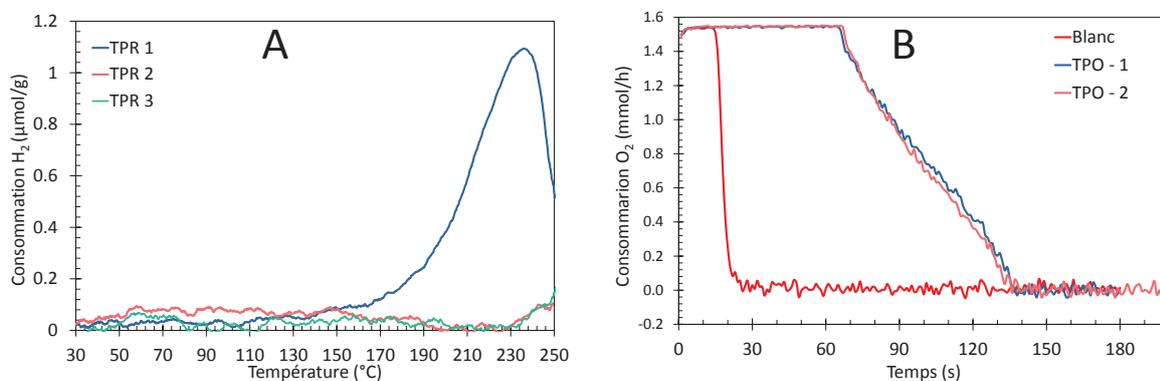


Figure 0-13 : Consommations en H₂ (A) et en O₂ (B) obtenues au cours des cycles TPR/TPO 250/RT.

Ces expériences de TPR/TPO successives montrent clairement que la réactivité de l'oxygène à l'interface Pt/cérine est fortement accrue par une première séquence REDOX. Cet effet est lié à la formation de NPs de Pt, observée en STEM, au cours de la première réduction (TPR1). Néanmoins, la température de réduction et celle de d'oxydation semblent jouer un rôle. Une séquence redox à 500 °C ne permet pas d'obtenir une bonne réductibilité à température ambiante. Selon les observations en microscopie, les NPs formées à 500 °C sous H₂ sont plus grosses qu'à 250 °C (1,5 nm au lieu de 1,0 nm) et la redispersion en atomes isolés à 500 °C est plus efficace qu'à 250 °C. La séquence REDOX 250/RT a conduit à la meilleure réductibilité à température ambiante et donc à la plus forte concentration d'oxygènes réactifs à l'interface Pt/cérine. Ce résultat est à corrélérer avec les performances catalytiques exceptionnelles pour l'oxydation du CO obtenues après ce traitement redox.

Tableau 0-2 : Bilan des consommations en H₂ et en O₂ mesurées lors des cycles TPR/TPO

Température des cycles	Cycles	Réduction			Oxydation	
		H ₂ consommé à RT	H ₂ consommé rampe (μmol H ₂ /g)	Stœchiométrie fin TPR	O ₂ consommé à RT (μmol O/g)	Stœchiométrie Fin TPO
500/500	1	0	559 ± 17	CeO _{1.91}	506 ± 18	CeO ₂
	2	18 ± 1	543 ± 17	CeO _{1.91}	636 ± 20	CeO ₂
	3	46 ± 2	485 ± 16	CeO _{1.92}	686 ± 22	CeO ₂
250/250	1	0	238 ± 7	CeO _{1.97}	540 ± 18	CeO ₂
	2	434 ± 14	22 ± 1	CeO _{1.94}	636 ± 20	CeO ₂
	3	440 ± 14	28 ± 2	CeO _{1.94}	/	/
250/T _{amb}	1	0	207 ± 7	CeO _{1.97}	644 ± 20	CeO ₂
	2	508 ± 15	17 ± 1	CeO _{1.92}	632 ± 20	CeO ₂
	3	555 ± 17	29 ± 2	CeO _{1.91}	/	/

1.XVI.5 Mesures *in situ* par spectroscopie d'absorption des rayons X.

Une session de spectroscopie d'absorption des rayons X durs détectée par fluorescence à haute résolution d'énergie (High-Energy Resolution Fluorescence-Detected hard X-ray Absorption Spectroscopy : HERFD-XAS) a été réalisée sur la ligne FAME UHD de l'ESRF de Grenoble. Les instruments, le protocole utilisé ainsi que les références sont détaillés dans la partie 2.III.10 du Chapitre 2. Les investigations ont porté essentiellement sur le degré d'oxydation du cérium lors des différentes séquences REDOX afin de corréler ces résultats avec les expériences de TPR. Pour rappel, un spectre XANES de la cérine présente certaines caractéristiques remarquables. Tout d'abord, les bandes du pré-seuil à 5718 et 5720 eV correspondent à la transition électronique 2p vers 4f des cations Ce³⁺ et Ce⁴⁺. Puis, une série de 4 pics définissent la transition 2p vers 5d.

Les expériences ont porté sur le suivi du degré d'oxydation du cérium au cours de séquences REDOX 250/RT. La Figure 0-14-A présente les spectres XANES obtenus à température ambiante après le prétraitement initial oxydant à 500 °C (sous oxygène), après une réduction sous hydrogène à 250 °C et à la suite d'une réoxydation à température ambiante. Les Figure 0-14-B, C et D présentent les décompositions spectrales des trois spectres. Les quantifications numériques de ces

décompositions sont présentées dans le Tableau 0-3. Après une TPR à 250 °C, le spectre présente une franche augmentation du pic à 5727 eV et se différencie des spectres enregistrés sur le catalyseur oxydé. Ce pic confirme que la consommation d'hydrogène observée en TPR est bien liée, au moins partiellement, à la présence de Ce³⁺. Après réoxydation à l'ambiante, le spectre est identique au spectre enregistré après le prétraitement initial. Les cations Ce³⁺ sont donc totalement oxydés dès la température ambiante sous un flux oxydant. Ces observations sont confirmées par le calcul du taux d'occupation des électrons 4f du cérium. En effet, il augmente lors d'un traitement réducteur par rapport à l'état oxydé. De plus, après réoxydation, la quantité d'électrons dans les orbitales 4f est relativement identique à l'état initial (Tableau 0-3). Ces résultats confirment les analyses TPO, à savoir que les cations Ce³⁺ se réoxydent en Ce⁴⁺ dès la température ambiante sous air. Par conséquent, il n'y a pas de cations Ce³⁺ dans la cérine après un traitement oxydant même à température ambiante.

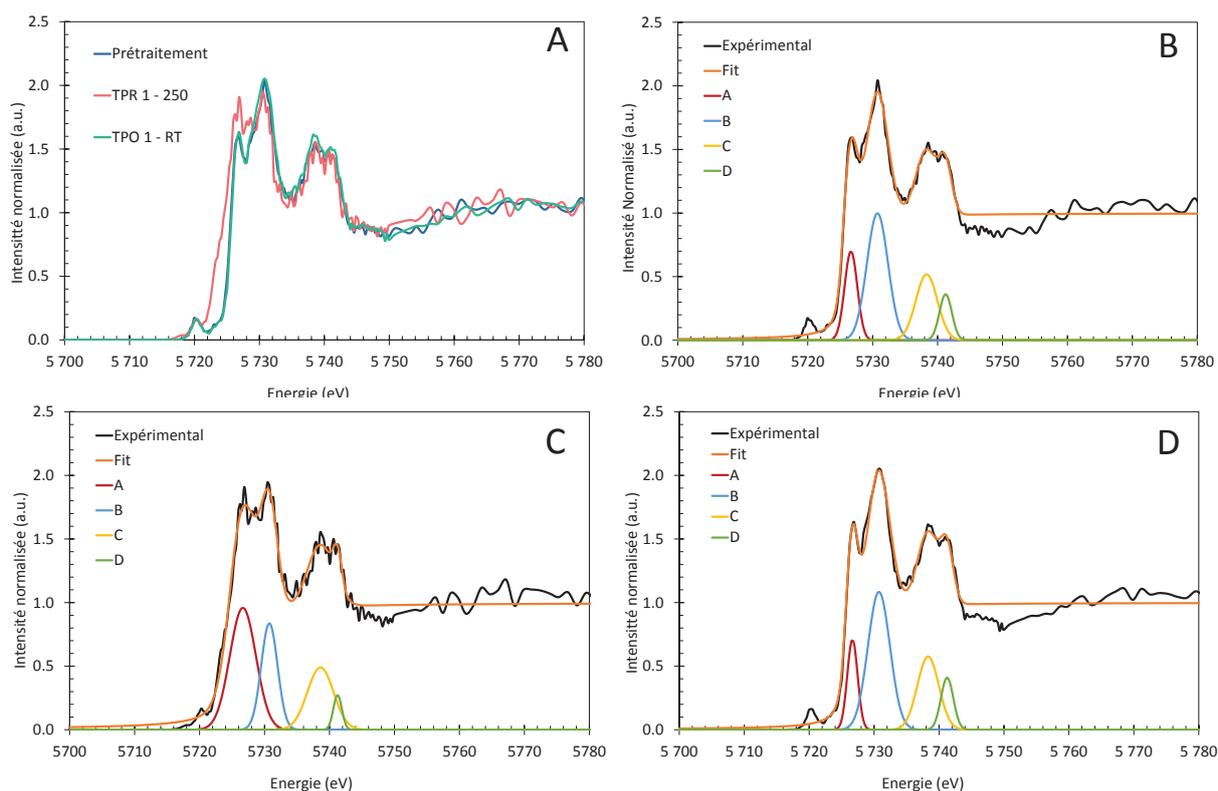


Figure 0-14 : Comparaison des spectres XANES de Pt/CeO₂ après un prétraitement oxydant à 500 °C, après une réduction à 250 °C et un réoxydation à température ambiante (A) et leurs décompositions en fonction des bandes attribuées aux orbitales 4f et 4d à l'état initial (B), après réduction (C) et réoxydation (D).

Tableau 0-3 : Aire des bandes d'énergie correspondant aux électrons des orbitales 4f et 4d ainsi que le facteur n_{4f} représentant la quantité d'électron dans les orbitales 4f.

Bande	A	B	C	D	n _{4f}
Énergie (eV)	5727	5730	5738	5741	
Prétraité	1,715	4,067	2,155	0,864	0,66
TPR1	4,832	2,636	2,468	0,446	0,72
TPO1	1,415	4,614	2,386	0,983	0,64

Une autre expérimentation a été réalisée lors des expériences à l'ESRF. Il s'agit d'une mesure de la zone du pré-seuil du cérium (5714 – 5725 eV) lors de la seconde TPR d'un cycle REDOX 250/RT. Les spectres ont été mesurés très rapidement, toutes les 1,8 min. Comme présenté dans la publication de Cafun et al., cette zone est très sensible à l'état d'oxydation de la cérine [7]. La Figure 0-15 présente l'ensemble des spectres mesurés lors de la montée en température. Le premier spectre a été mesuré à température ambiante après un premier cycle REDOX 250/RT, il est nommé RT. Ensuite, un spectre a été mesuré sous H₂ à température ambiante (nommé H2RT). Et enfin, les spectres suivants correspondent à la température à laquelle ils ont été mesurés (entre 72 et 240°C). Malgré l'absence du pic caractéristique des cations Ce³⁺ à 1817,2 eV, un décalage du seuil du cérium est observé au cours de la réduction. De plus, dès le passage sous hydrogène, la présence de Ce³⁺ est observable. L'aire sous la courbe est ramenée au taux de réduction de la cérine. Il a été défini à 0% à l'état oxydé (RT) et à 18% à 240 °C. Ce dernier taux a été calculé par rapport aux résultats des TPR réalisés dans les mêmes conditions. La Figure 0-16 présente l'évolution du taux de réduction en fonction de la température. Lors du passage sous H₂ à température ambiante (H2RT), le taux de réduction de la cérine est de plus de 3%. Ce résultat confirme la réductibilité de la cérine à température ambiante après une première séquence REDOX. Néanmoins, le taux de réduction mesuré est faible par rapport à celui estimé lors des cycles TPR/TPO 250/RT pour lesquels la réduction de surface a lieu entièrement à température ambiante. La faible teneur en hydrogène utilisée pour les expériences XANES (1% au lieu de 10%) explique sans doute cette différence de comportement. Puis, le taux de réduction augmente continuellement jusqu'à 250 °C.

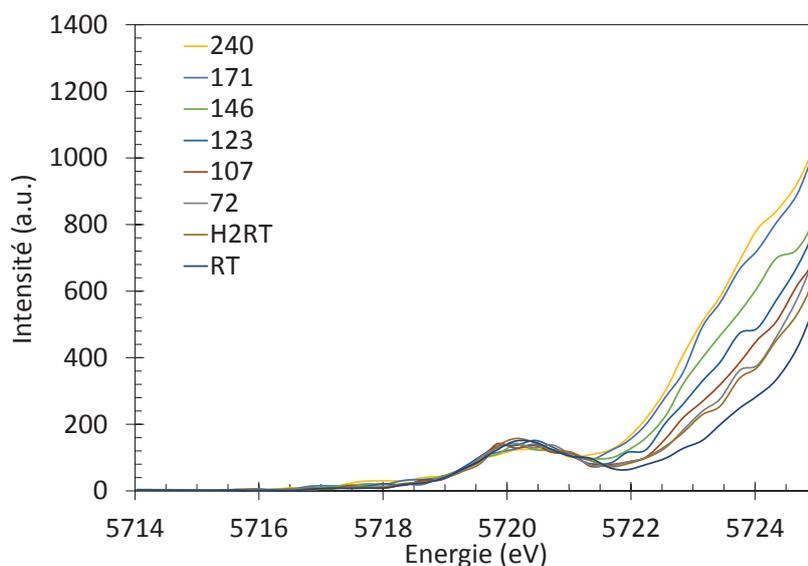


Figure 0-15 : Évolution du seuil du cérium lors de la réduction en température programmée sous 1% H₂.

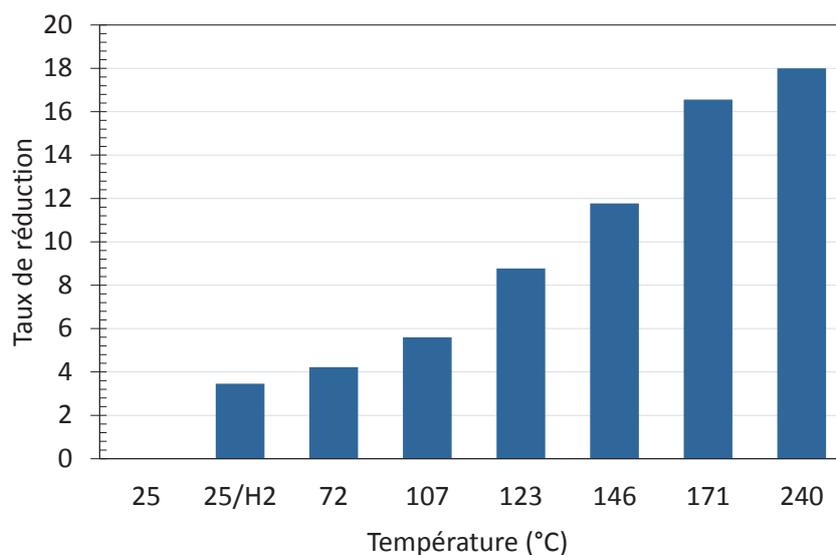


Figure 0-16 : Évolution du taux de réduction de la cériine en fonction de la température de réduction sous 1% H₂.

1.XVI.6 Mesures par spectroscopie de photoélectron (XPS)

Le degré d'oxydation du Pt a été suivi au cours des séquences REDOX par XPS. Le protocole de mesures est détaillé dans le chapitre 2. Le catalyseur a été prétraité dans une préchambre puis directement transféré dans la chambre de mesures sous vide sans exposition à l'air ambiant. L'évolution des niveaux d'énergie 3d du cérium a été analysée pour déterminer les teneurs

en Ce^{3+} et Ce^{4+} . Cependant, les mesures sont réalisées sous vide. Compte-tenu de la forte réductibilité du catalyseur, notamment après une séquence REDOX, le vide réduit la cérine et perturbe les résultats. Cette étude s'est focalisée sur l'analyse des niveaux d'énergie 4f du Pt.

Le catalyseur frais, après un prétraitement initial oxydant, présente une énergie de liaison Pt 4f_{7/2} de 72.9 eV (Figure 0-17), qui correspond à un degré d'oxydation compris en +2 et +4 [8]. Le catalyseur ne contient pas de Pt à l'état 0. Ces résultats confirment que le Pt est très majoritairement sous forme d'atomes isolés liés à des anions oxygène. La décomposition des spectres XPS (Tableau 0-4) donne une proportion de 79% de cations Pt^{2+} et 21% de Pt^{4+} . Ces résultats sont en bon accord avec la publication de Bera et al [9]. En effet, leur étude montre la stabilisation du platine au travers de liaisons $\text{Pt}^{2+}\text{-O-Ce}^{4+}$.

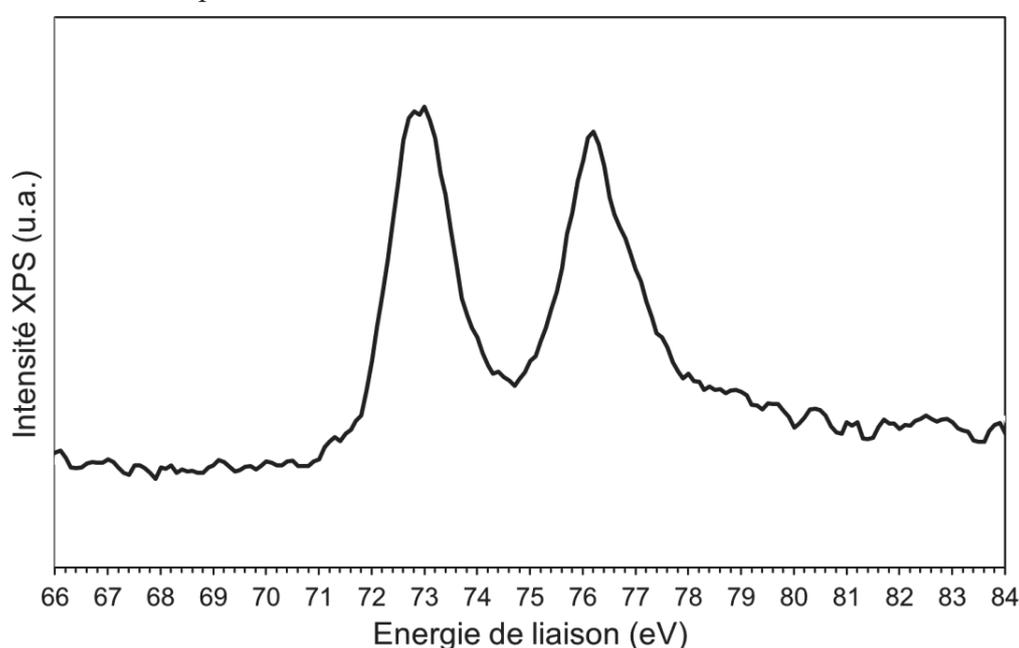


Figure 0-17 : Spectre XPS du Pt 4f réalisé sur le catalyseur Pt/CeO₂ à l'état initial.

Le Tableau 0-4 montre qu'une étape de réduction à 250 °C ne permet pas de réduire entièrement le Pt à l'état métallique. Seul 25% des atomes de Pt seraient à l'état métallique après une réduction à 250 °C d'une heure sous hydrogène. De la même manière, une étape de réoxydation à 250 °C conserve une faible teneur du Pt à l'état réduit (8 à 9%). Ce résultat est à corrélérer avec la persistance de certaines NP 3D de Pt, observée en STEM, après une réoxydation même à 500 °C. La température de réoxydation semble jouer essentiellement sur la teneur en cation Pt^{2+} . Une réoxydation à 250 °C permet de retrouver une proportion élevée de Pt^{2+} (85%), ce qui indique que la redispersion des NPs de Pt en atomes isolés aurait bien lieu à 250 °C. Au contraire, à température

ambiante, la teneur en Pt²⁺ reste similaire à celle mesurée après une réduction, confirmant l'absence de redispersion. Par ailleurs, les NPs de Pt semblent s'oxyder plus fortement en Pt⁴⁺ (36%).

Tableau 0-4 : Résultats numériques de la décomposition des spectres XPS des niveaux d'énergie 4f du Pt.

	Pt 4f	%	Degré d'oxydation
Prétraitement initial oxydant à 500 °C	72.9 eV, 1.3eV,	79%	Pt ²⁺
	74 eV, 1.7eV,	21%	Pt ⁴⁺
Réduction à 250 °C	71.3eV, 1.2eV,	25%	Pt ⁰
	72.6eV, 1.5eV,	58%	Pt ²⁺
	74.1eV, 1.7eV,	17%	Pt ⁴⁺
REDOX 250/250	71.1eV, 1.2eV,	8%	Pt ⁰
	72.4eV, 1.4eV,	85%	Pt ²⁺
	74.2eV, 1.6eV,	7%	Pt ⁴⁺
REDOX 250/RT	71.3eV, 1.2 eV,	9%	Pt ⁰
	72.5eV, 1.6eV,	55%	Pt ²⁺
	73.8eV, 1.8eV,	36%	Pt ⁴⁺

1.XVII Chimisorption de CO

1.XVII.1 Étude du catalyseur à l'état initial

La chimisorption est une technique non destructive permettant de déterminer la quantité d'atome de métal disponible à la surface du catalyseur et ainsi de calculer sa dispersion. Le catalyseur Pt/CeO₂ frais a été soumis à une succession de phases d'adsorption et de désorption de CO à différentes pressions partielles. La quantité adsorbée sur l'échantillon peut théoriquement être liée aux sites métalliques accessibles. L'ensemble du protocole et le calcul de la détermination du volume adsorbé sont détaillés dans la partie 2.III.7 du chapitre 2.

La Figure 0-18 présente deux isothermes consécutifs d'adsorption du CO à -78 °C sur le catalyseur Pt/CeO₂ après le prétraitement initial sous 20% O₂/He à 500 °C. La première isotherme en orange comprend la chimisorption et la physisorption du CO. À l'issue de ce premier isotherme, un passage sous vide à -78°C permet de désorber le CO physisorbé (faiblement lié) tandis que le CO chimisorbé, plus fortement lié, reste à la surface. La seconde isotherme d'adsorption, en bleu, correspond donc uniquement la quantité de CO physisorbée. Ainsi la différence entre les deux isothermes permet de connaître le volume de CO chimisorbé sur le catalyseur. Ce calcul est réalisé pour de faible pression entre 0 et 40 mmHg. En effet, dans cette gamme de pression, le CO est théoriquement adsorbé uniquement en monocouche à la surface du catalyseur. Après le

prétraitement oxydant initial, le calcul donne une valeur négative. Il est probable que le catalyseur soit légèrement modifié lors du passage sous vide et de l'exposition au CO. Néanmoins cette expérience montre qu'il n'y a pas ou très peu d'adsorption de CO sur le catalyseur à l'état initial. Les observations STEM ont montré que le Pt est majoritairement sous forme d'atomes isolés à la surface de la cérine. Deux explications sont donc possibles. Soit les atomes de platine observés en STEM sont incorporés dans les premières couches de surface du réseau de la cérine et sont donc non accessibles au gaz, soit leur degré d'oxydation majoritairement +2, selon les analyses XPS, ne permet pas l'adsorption de CO. Des mesures *in situ* ont été réalisées dans une cellule FTIR afin de suivre la chimisorption du CO sur le Pt.

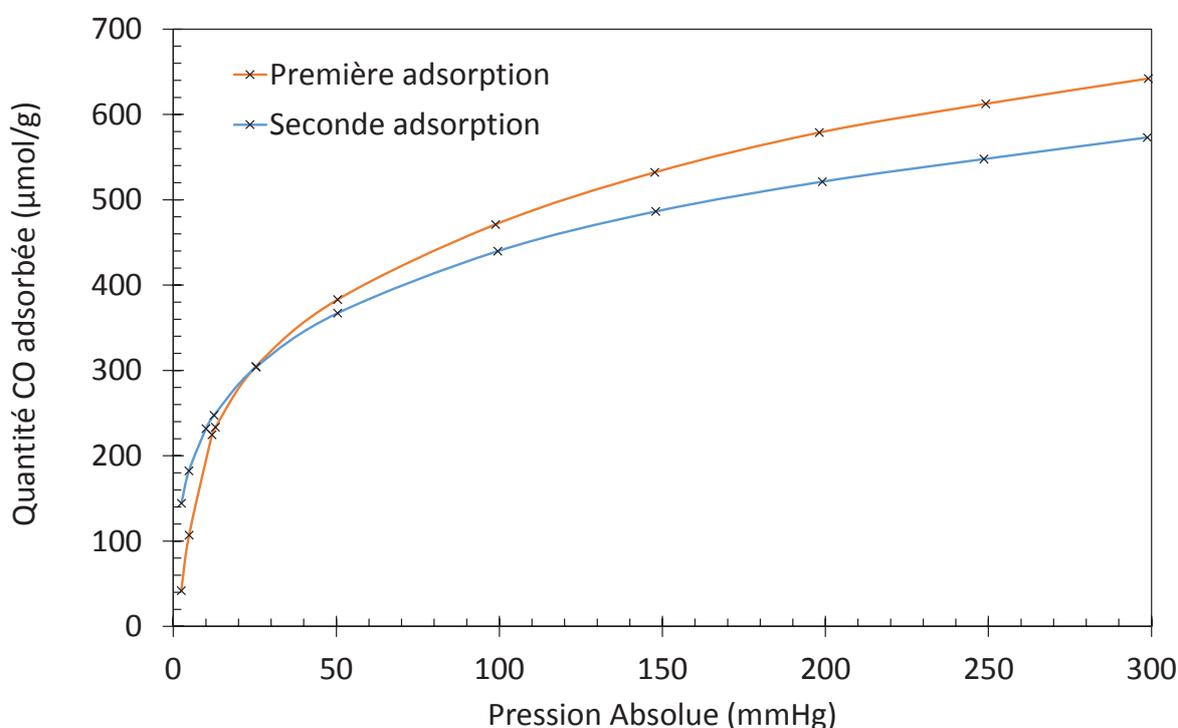


Figure 0-18 : Isothermes d'adsorption de CO à -78 °C sur le catalyseur Pt/CeO₂ prétraité sous 500 °C 20% O₂/He pendant 1 h.

1.XVII.2 Suivi de la chimisorption du CO par spectroscopie infrarouge en transmission

Pour cette étude, une cellule *in situ* décrite dans le chapitre 2 a été utilisée pour enregistrer des spectres infra-rouge en transmission d'une pastille de catalyseur Pt/CeO₂ à l'aide d'un spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR). L'étude a été réalisée sur le catalyseur

vieilli (Pt/CeO₂-HT), plus facile à pastiller que le catalyseur frais. Tout comme le catalyseur frais, le Pt est dispersé sous forme d'atomes isolés (Figure 3.3, Chapitre 3). Une pastille de catalyseur d'environ 45 mg est placée dans la cellule étanche. Cette cellule *in situ* permet de travailler à pression atmosphérique entre la température ambiante et 440 °C sous flux de gaz.

Comme pour toutes les autres techniques de caractérisation, le catalyseur a été initialement prétraité sous 20% O₂/He pendant 1 h à 500 °C pour éliminer les molécules adsorbées notamment les carbonates. Puis l'échantillon est refroidi à 40 °C, le spectre enregistré à cette température sous flux d'oxygène a été utilisé comme référence et a été systématiquement soustrait aux spectres obtenus en présence de CO.

Le CO (1% CO/He) a été introduit dans la cellule à 40 °C. Le spectre enregistré (Figure 0-19) montre une bande très peu intense à 2087 cm⁻¹ (spectre rouge). Après prétraitement oxydant, il n'y a donc pas ou très peu d'adsorption de CO sur le catalyseur, en bon accord avec les résultats de chimisorption à -78 °C. Après le prétraitement initial, le Pt est très majoritairement à l'état de cations isolés Pt²⁺. Ces derniers ne sont donc pas capables d'adsorber du CO à 40 °C. Néanmoins, quelques clusters de Pt de taille inférieure à 1 nm existent certainement (Figure 3.3, Chapitre 3) et sont sans doute à l'origine de la très faible quantité de CO adsorbée.

Le catalyseur, toujours en présence de CO, a été ensuite chauffé jusqu'à 100 °C (10°C/min), maintenu à 100 °C pendant 10 min puis refroidi jusqu'à 40 °C. La figure 4-19 montre que le spectre FTIR a évolué. L'aire de la bande à 2090 cm⁻¹ a fortement augmenté et de nouvelles bandes apparaissent aux plus faibles longueurs d'onde. Le taux de recouvrement en CO est donc beaucoup plus important après un passage à 100 °C.

D'après la littérature [10]–[15], l'adsorption linéaire du CO sur des cations de Pt génère des bandes de longueur d'onde comprises entre 2108 et 2120 cm⁻¹ pour Pt²⁺ ainsi qu'entre 2075 et 2092 cm⁻¹ pour Pt^{δ+}. L'adsorption linéaire du CO sur Pt⁰ correspond aux bandes situées entre 2044 et 2086 cm⁻¹. Par conséquent, la bande à 2090 cm⁻¹ (Figure 0-19, spectre orange) est sans doute liée à la chimisorption linéaire du CO sur des cations de Pt. Le groupe de Jones et al. associe cette bande à la chimisorption du CO sur des cations isolés du Pt [16]. Néanmoins, les analyses STEM et XPS ont montré la présence de ces cations isolés à l'état initial alors que très peu d'adsorption de CO n'a été observée (Figure 0-19, spectre rouge). Par conséquent, il est probable que cette bande à 2090 cm⁻¹ corresponde à l'adsorption du CO sur des clusters de Pt partiellement oxydés, qui se

seraient formés au cours de la réduction sous CO à 100 °C. De plus, les bandes que nous observons entre 2040 et 2070 cm^{-1} confirment la présence de Pt^0 .

Un spectre FTIR (en bleu) a également été enregistré à 40 °C sous CO mais après une montée en température et un palier à 160 °C de 10 min. Le spectre est composé de plusieurs bandes très intenses qui dénotent un taux de recouvrement important en CO. La bande à 2094 cm^{-1} reste la plus intense, démontrant la présence d'une concentration élevée de petits clusters de Pt partiellement oxydés. Une bande intense à 2065 cm^{-1} est apparue. Elle dénote de la présence de NPs 3D de Pt à l'état réduit. Cette bande correspond à la vibration du CO adsorbé sur un platine réduit situé sur une marche d'une NP de Pt sans interaction avec la cérine [16], [17]. Les bandes à 2035 et 2002 cm^{-1} sont plutôt caractéristiques de la chimisorption du CO sur des cations $\text{Pt}^{\delta+}$ ou sur petits clusters de symétrie élevé. Elles étaient déjà présentes sur le spectre orange après la réduction à 100 °C. La réduction de 10 min à 160 °C sous CO pourrait avoir permis la formation à la fois d'un grand nombre de clusters de Pt partiellement oxydés et de NPs 3D de Pt^0 . Cette hypothèse a été vérifiée à l'aide d'observations STEM-ADF et TEM (Figure 0-20). Les images montrent effectivement la présence d'une concentration élevée de NPs 3D de Pt dont la taille moyenne est proche de 2 nm (Figure 0-20-a, b, c, f). Le catalyseur contient également des plus petits clusters composés de quelques atomiques de Pt (Figure 4-20 d et e). Le passage sous CO à 160 °C pendant 10 min semble plus réducteur qu'une exposition d'une heure à 250 °C sous hydrogène, voire même à 500 °C Figure 0-2.

Le dernier spectre (vert) a été enregistré à 40 °C après une montée en température et un palier de 10 min à 440 °C. Une seule et unique bande est observable à 2079 cm^{-1} . Elle correspond au signal émis par le CO adsorbé sur les terrasses de NPs 3D de Pt^0 [16], [17]. L'aire de cette bande est plus faible que celle des différentes observées après le palier à 160 °C. Il est probable que la dispersion du Pt ait fortement chuté lors de l'étape de réduction à 440 °C sous CO. Cette étape semble donc favoriser la formation de larges particules 3D de Pt^0 et fait complètement disparaître les espèces cationiques. Après plusieurs tentatives, aucune redispersion de ces NPs 3D de Pt par une étape d'oxydation d'une heure à 440 °C sous oxygène n'a été observée. Il semble donc, qu'au-delà d'une certaine taille (probablement de 2 à 3 nm), l'interaction du Pt avec la cérine soit trop faible pour pouvoir redisperser les particules de Pt.

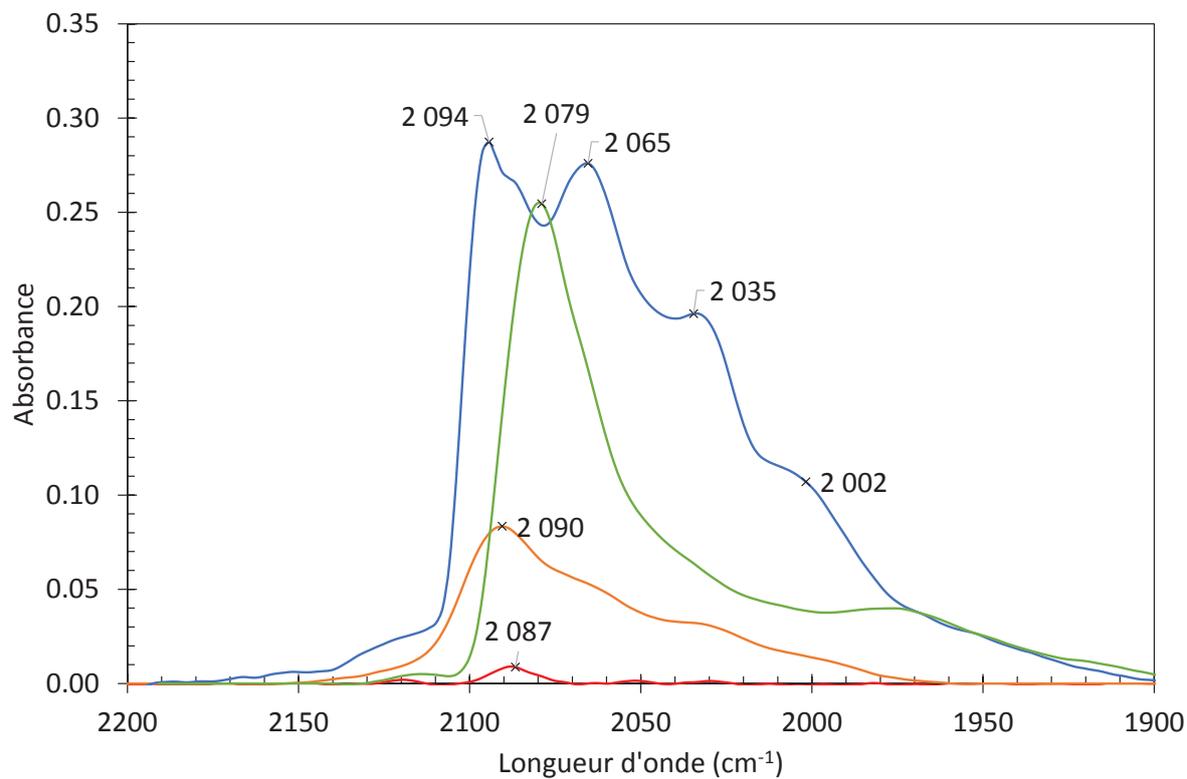


Figure 0-19 : Spectres FTIR du catalyseur Pt/CeO₂ obtenus à 40 °C en présence de 1% CO dans l'He à la suite d'un traitement initial oxydant à 500 °C (rouge), d'une montée en température sous CO à 100 °C (orange), à 160 °C (bleu), et à 440 °C (vert).

1.XVII.3 Étude de l'impact des séquences REDOX 500/500 et 250/250 sur la chimisorption du CO.

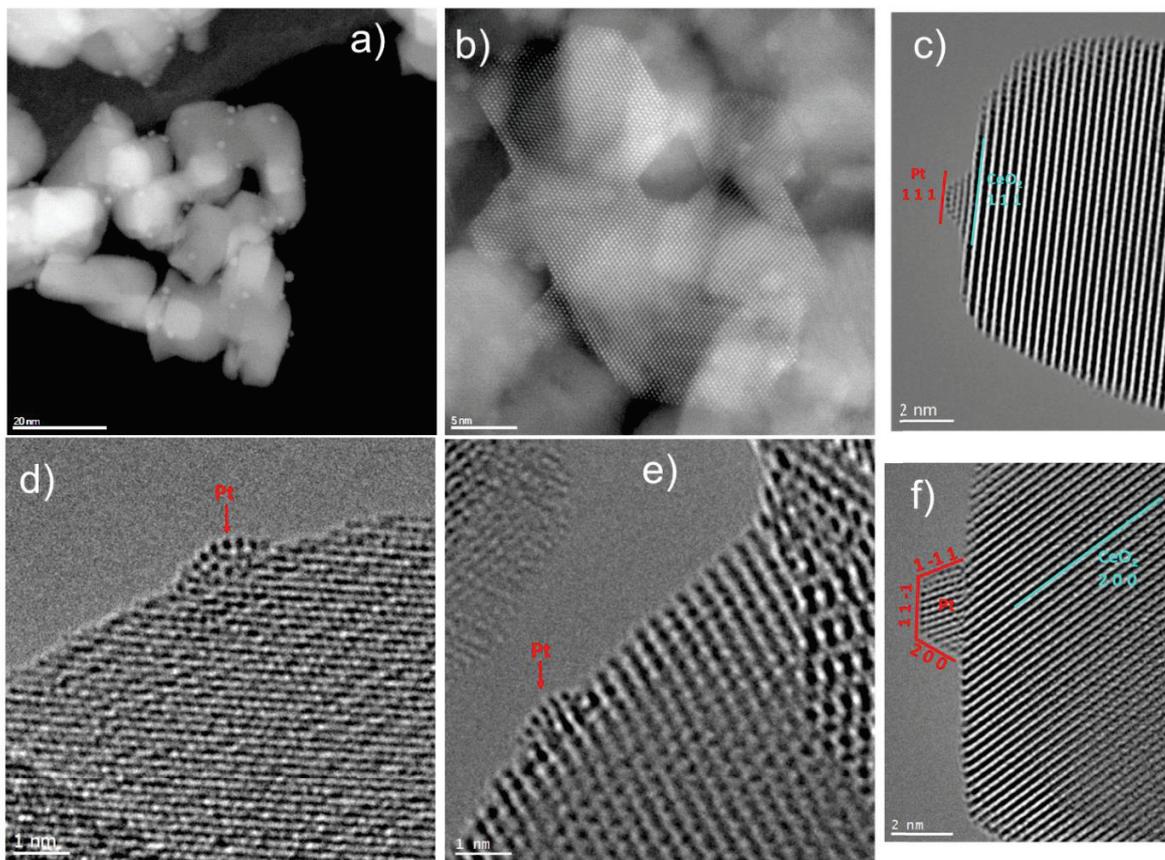


Figure 0-20 : Images du catalyseur Pt/CeO₂-HT après une réduction à 160 °C de 10 min sous CO (2% dans l'He) : a) et b) mode STEM-ADF et c), d), e) et f) mode TEM.

1.XVII.3 Étude de l'impact des séquences REDOX 500/500 et 250/250 sur la chimisorption du CO.

La chimisorption du CO sur le catalyseur Pt/CeO₂ frais a été quantifiée à -78 °C au cours de cycles REDOX 500/500 et 250/250. Les isothermes de chimisorption ont été réalisées après les étapes de réduction et d'oxydation.

Après les étapes d'oxydation qui suivent les réductions, la quantité de CO chimisorbé sur le catalyseur n'a pu être quantifiée, les deux isothermes successives donnant des valeurs similaires. L'adsorption du CO n'est pas possible sur les cations isolés de Pt. Néanmoins, après une séquence REDOX, les observations STEM et les expériences de TPR, ont montré que le catalyseur contenait des NPs 3D de Pt ainsi que de petits clusters qui sont capables de chimisorber le CO. Il est possible que le passage rapide sous vide entre les deux isothermes soit suffisant pour réduire l'échantillon

et modifier ses propriétés de surface. Par conséquent, ces résultats de chimisorption de CO doivent être considérés avec prudence.

Les adsorptions réalisées après les réductions à 500 °C de trois cycles successifs REDOX500/500 sont présentées dans la Figure 0-21. Dans ce cas, la seconde isotherme présente une quantité de CO adsorbée inférieure à celle du premier, démontrant que le CO peut être chimisorbé sur le Pt après une réduction du catalyseur. Le Tableau 0-5 présente les quantités adsorbées et l'estimation résultante de la dispersion du Pt.

Les résultats semblent indiquer une baisse de la dispersion en Pt au cours des cycles REDOX 250/250. Cette tendance est confirmée pour les cycles REDOX 500/500 mais est beaucoup moins marquée. Il est possible que la température de 250 °C ne soit pas suffisante pour redisperser correctement les particules de Pt. Par conséquent, la taille moyenne des NPs de Pt augmente au fur et à mesure des réductions successives. Cette hypothèse est confirmée par les observations STEM-ADF (Figure 4-8). Une oxydation à 500 °C permet une redispersion plus efficace, ce qui explique à la fois des valeurs de dispersion plus importantes et plus stables au cours des cycles.

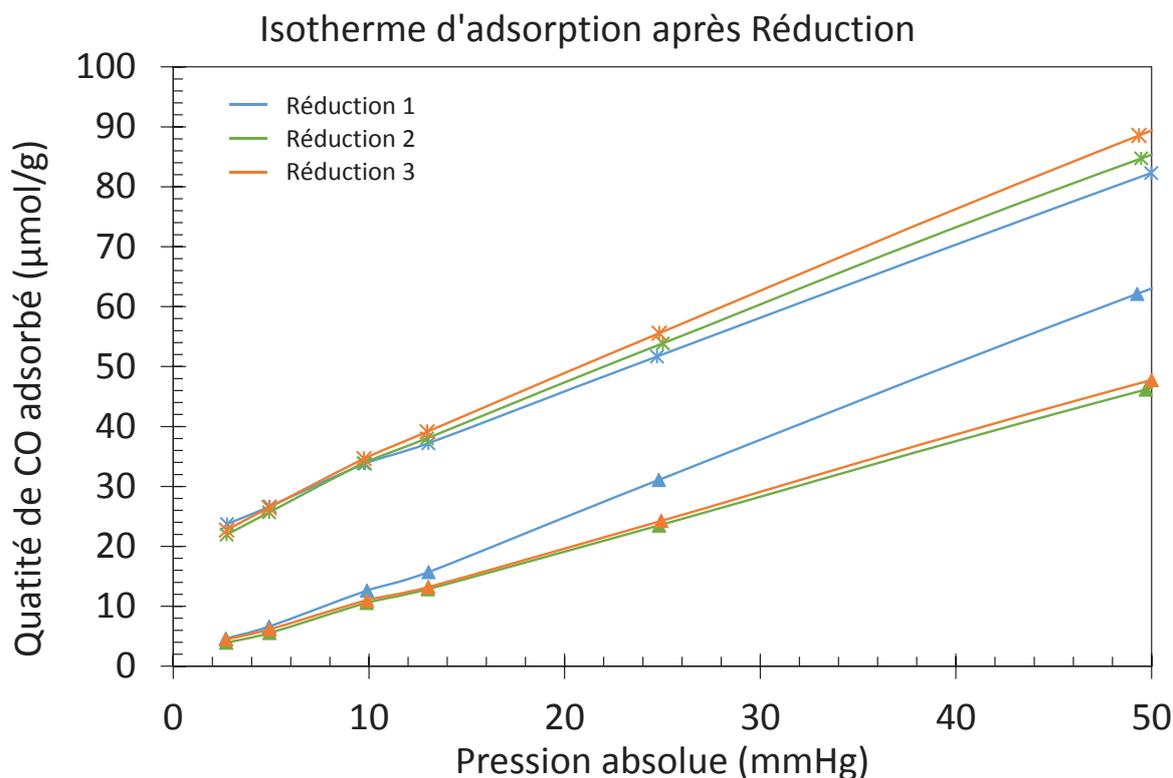


Figure 0-21 : Isotherme d'adsorption de CO à -78 °C sur Pt/CeO₂ après les réductions des trois cycles successifs REDOX 500/500 (*première adsorption, ▲ seconde adsorption, bleu adsorption cycle 1, vert adsorption cycle 2, orange adsorption cycle 3).

Tableau 0-5 : Analyse quantitative de l'adsorption de CO sur Pt/CeO₂ mesurée après les réductions des trois cycles TPR/TPO 250/250 et 500/500.

Réduction	250/250		500/500	
	Volume de CO adsorbé (cm ³ /g)	Dispersion (%)	Volume de CO adsorbé (cm ³ /g)	Dispersion (%)
1	0,88	87	1,13	112
2	0,72	72	0,99	98
3	0,67	67	0,95	94

1.XVIII Spectroscopie Raman

1.XVIII.1 Étude du catalyseur à l'état initial

La spectroscopie Raman permet d'observer les vibrations de différentes liaisons et espèces chimiques de surface comme les clusters de Pt oxydés (PtOx), les espèces oxygènes de surface

(peroxo) de la cérine et la diffusion Raman électronique des cations Ce³⁺. Le protocole de manipulation est présenté dans la partie 2.III.5 du chapitre 2. La Figure 0-22 présente le spectre Raman de Pt/CeO₂ à l'état frais après un prétraitement oxydant à 500 °C. Il est enregistré sous oxygène après un prétraitement initial. Il est caractérisé par la bande principale de la cérine à 466 cm⁻¹. Pour rappel, cette bande est attribuée au mode F_{2g} triplement dégénéré de CeO₂ dans une structure fluorite [18]. Plusieurs bandes de défauts sont observables comme celles à 264 cm⁻¹ et 403 cm⁻¹ liées aux modes de surface des plans (111) de la cérine [19]. Les vibrations associées aux cations Pt²⁺ en interaction avec l'oxygène présentent deux bandes à 560 cm⁻¹ et à 670 cm⁻¹ [18] qui sont respectivement associées à des vibrations d'élongation des liaisons Pt-O-Ce et Pt-O. Dans le cas présent, elles correspondent aux vibrations des cations Pt²⁺ isolés mis en évidence par XPS et MET. La première bande est fortement impactée par les défauts induits par les lacunes d'oxygène à 540 cm⁻¹ et 600 cm⁻¹ [20], [21]. La bande à 840 cm⁻¹ est attribuée au mode d'élongation $\nu(\text{O-O})$ des espèces oxygène peroxo (O₂²⁻) [18]. La présence de ces espèces oxygène peroxo en surface de la cérine est généralement associée à celle de lacunes d'oxygène. La bande de diffusion Raman électronique à 2130 cm⁻¹ est liée à la présence de cations Ce³⁺. Elle correspond plus particulièrement à la transition de Raman électronique des modes ²F_{5/2} vers ²F_{7/2} [22], [23].

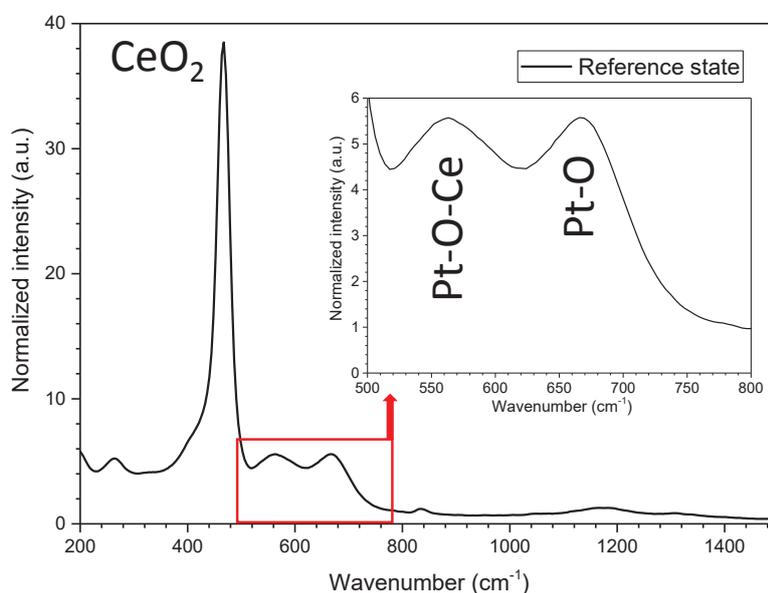


Figure 0-22 : Spectre Raman du catalyseur Pt/CeO₂ frais, insert : zoom dans la zone 500-800 cm⁻¹.

Les séquences REDOX ont été reproduites dans une cellule *in situ* qui permet de suivre les modifications du catalyseur par spectroscopie Raman. Tous les spectres ont néanmoins été enregistrés à température ambiante sous 10% H₂/He après une étape de réduction ou sous 100% N₂ après une étape d'oxydation.

1.XVIII.2 Cycles REDOX 250/250

Trois séquences REDOX 250/250 successives ont été réalisées dans la cellule Raman *in situ* à la suite du prétraitement initial du catalyseur à 500 °C sous oxygène. La Figure 0-23 présente les différents spectres obtenus après chaque étape des cycles (notée Red250 pour les réductions et Reox250 pour les réoxydations) dans quatre domaines spectraux d'intérêt.

À la suite de la première réduction à 250 °C, la bande principale F_{2g} est déplacée vers les faibles longueurs d'onde (Figure 0-23-a). Ce décalage indique un affaiblissement des liaisons Ce-O résultant de la formation de cations Ce³⁺ (Figure 0-23-d) et de l'augmentation du paramètre de maille de la cérine [24] comme observé par DRX. La présence de cations Ce³⁺ est confirmée par l'apparition d'une nouvelle bande à 2130 cm⁻¹. En parallèle, les bandes liées aux modes de surface ont disparu à cause de la formation de lacunes d'oxygène en surface des plans (111). La réduction de la cérine entraîne également la disparition des espèces péroxo (Figure 0-23-c). L'aire de la bande à 670 cm⁻¹, caractéristique des liaisons Pt²⁺-O, a fortement diminué, suggérant que la majorité du Pt a été réduit à 250 °C sous H₂. Cependant, les mesures XPS (Tableau 0-4) ont montré qu'il reste environ 58% de Pt²⁺ après la même étape de réduction. Par conséquent, il semble difficile d'utiliser les intensités des bandes Raman pour quantifier les liaisons Pt²⁺-O, l'intensité de la bande dépendant probablement de l'environnement à plus longue distance. Seulement des tendances et des comparaisons ont pu être tirées de ces expériences. L'aire de la bande de vibration des liaisons Pt-O-Ce à 562 cm⁻¹ (Figure 0-23-c) chute elle-aussi. Ces observations sont en accord avec les analyses STEM-ADF qui ont bien montré que la réduction entraînait la formation de NPs 3D de Pt et donc la rupture des liaisons Pt-O-Ce.

À la suite de la première réoxydation à 250 °C, la bande à 2130 cm⁻¹ disparaît complètement (Figure 4-23d), ce qui montre l'absence de cations Ce³⁺ après une séquence REDOX 250/250. Cette tendance est confirmée par le décalage vers sa position initiale du mode F_{2g} (Figure 0-23a) et de la réapparition des modes de surfaces des plans (111) (Figure 4-23b). L'ensemble de ces analyses suggère une réoxydation totale de la cérine. À noter, la bande à 264 cm⁻¹ s'est décalée

vers 255 cm⁻¹. De plus, la bande des espèces peroxy (Figure 4-23c) est à nouveau présente. Ceux-ci sont adsorbés sur des lacunes d'oxygène. Cependant, la cérine est réoxydée (pas de Ce³⁺). Par conséquent, la présence de lacunes ne peut provenir que de la présence de cations Pt²⁺. Les bandes caractéristiques des vibrations des liaisons Pt-O-Ce et Pt-O réapparaissent également avec une intensité intermédiaire (Figure 0-23-c) entre celles observées à l'état réduit et l'état oxydé (initial) du catalyseur. Cette observation est à corréliser avec la formation de petits clusters, de taille inférieure au nm, observés en STEM-ADF et qui selon les données XPS seraient partiellement oxydés. Ces clusters de Pt pourraient donc contenir et stabiliser des liaisons Pt²⁺-O et Pt²⁺-O-Ce⁴⁺ à l'interface avec la cérine.

Une évolution similaire des spectres Raman est observée au cours des séquences REDOX 250/250 successives, montrant à nouveau la réversibilité du processus physicochimique. Les variations de position de la bande F_{2g} au cours des réductions successives indiquent que les taux de réduction atteints sont très similaires.

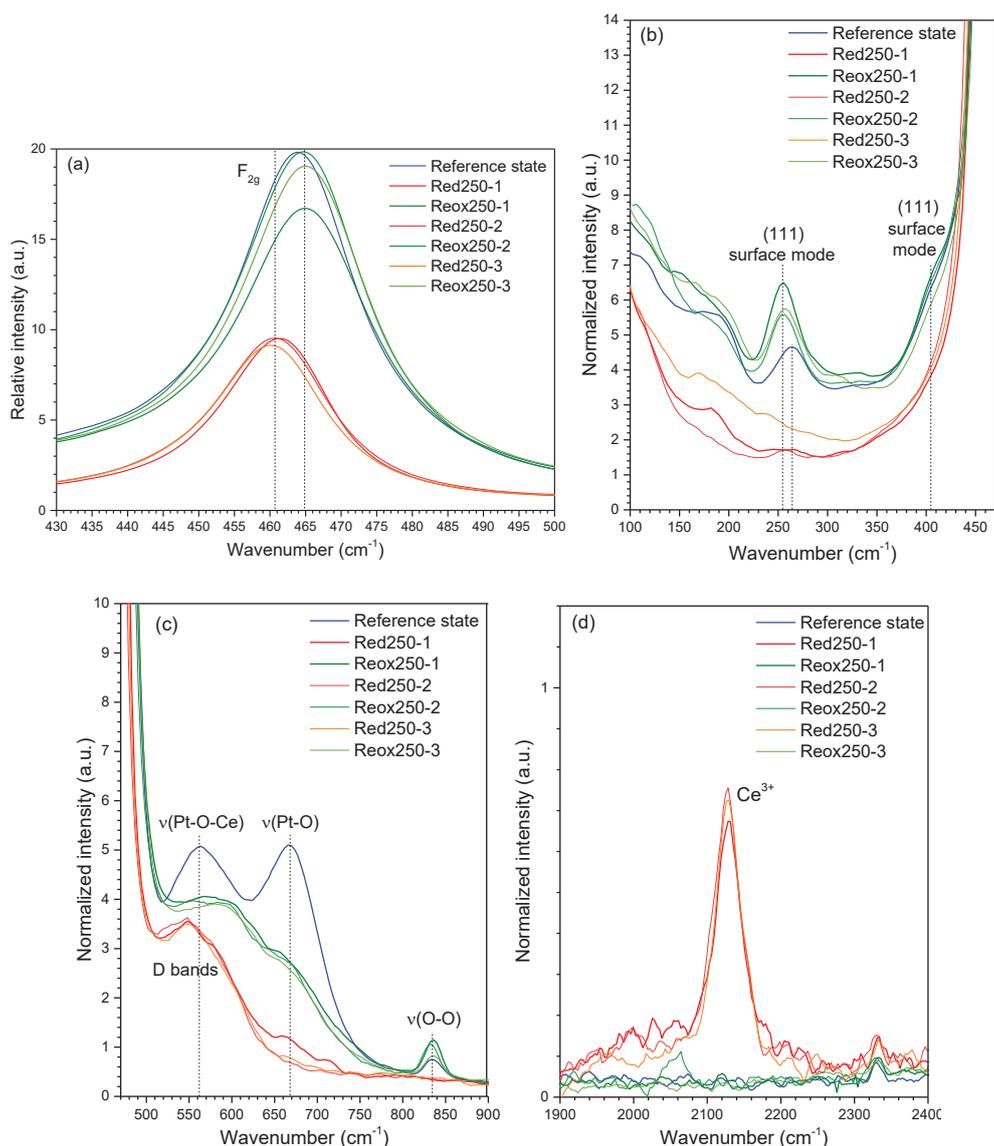


Figure 0-23 : Spectres Raman normalisés du catalyseur Pt/CeO₂ enregistrés à température ambiante après le prétraitement initial oxydant à 500 °C et au cours de cycles REDOX 250/250. Domaines spectraux : a) 430-500 cm⁻¹, b) 100-470 cm⁻¹, c) 470-900 cm⁻¹ et d) 1900-2400 cm⁻¹. Le premier domaine spectral a été analysé avec un réseau de diffraction de 1800 traits.mm⁻¹ (résolution spectrale 0,5 cm⁻¹) et les autres domaines à 300 traits.mm⁻¹ (résolution spectrale de 4 cm⁻¹).

1.XVIII.3 Comparaison des cycles REDOX 500/500, 250/250 et 250/RT

Des expériences similaires ont été réalisées au cours des séquences REDOX 500/500 et REDOX 250/RT. La Figure 0-24 présente la comparaison des spectres Raman normalisés obtenus après les trois différentes séquences, après le prétraitement initial et après une réduction à 500 °C d'une heure sous hydrogène. Quelle que soit la température de réoxydation, la bande de Raman

électronique n'est pas observée. Ces données confirment la réoxydation de la cérine dès la température ambiante en bon accord avec les cycles TPR/TPO et les mesures XANES. L'intensité de la bande liée aux oxygènes peroxy, mesurée après une réoxydation, est maximale après une séquence REDOX 250/RT (Figure 0-24-b). La cinétique de dissociation et réduction de O₂²⁻, présentée dans l'Équation 0-1, est supposée lente à température ambiante.



Par ailleurs, les intensités relatives des bandes associées aux liaisons Pt-O-Ce et Pt-O (Figure 0-24-b) après une séquence REDOX 500/500 sont proches de celle à l'état initial. Cela confirme une redispersion efficace du Pt à 500 °C, en bon accord avec les observations STEM. En effet, ces analyses ont montré qu'une partie du Pt était à nouveau sous forme d'atomes isolés après une réoxydation à 500 °C. Une réoxydation à température ambiante ou 250 °C aboutit aux mêmes intensités des bandes $\nu(\text{Pt}^{2+}\text{-O-Ce}^{4+})$ et $\nu(\text{Pt}^{2+}\text{-O})$, indiquant un état similaire du Pt avec notamment moins d'atomes isolés qu'après une réoxydation à 500 °C. Dans ces deux cas, il est probable que les cations Pt²⁺ soient intégrés dans des clusters et rafts de taille inférieure au nm, en forte interaction avec la cérine.

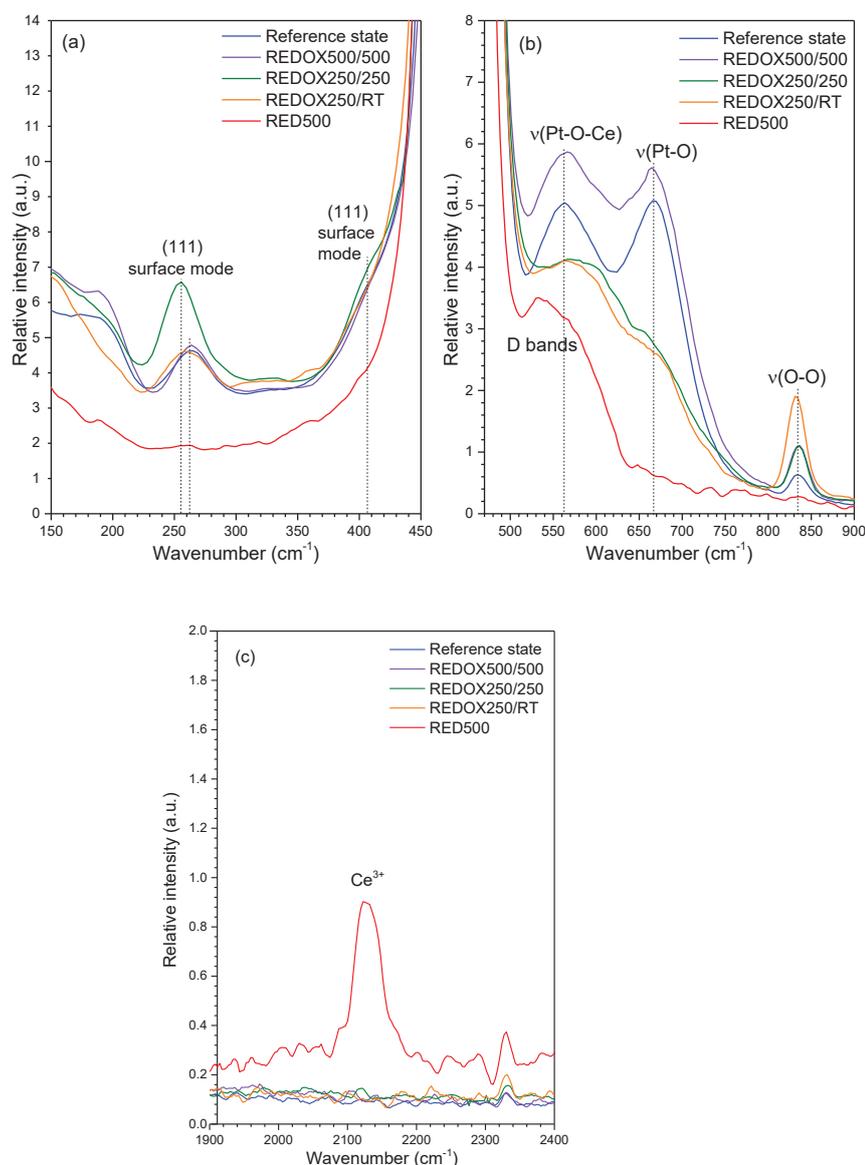


Figure 0-24 : Spectres Raman normalisés enregistrés à température ambiante après le prétraitement initial oxydant à 500 °C (Reference state) et après les séquences REDOX. Comparaison des spectres Raman mesurés au cours des différents cycles REDOX. Le spectre enregistré après l'étape de réduction à 500 °C pendant 1 h sous H₂ pendant la séquence REDOX500-500 est également reporté pour comparaison. Domaines spectraux : a) 150-450 cm⁻¹, b) 470-900 cm⁻¹ et c) 1900-2400 cm⁻¹.

1.XIX Discussion

L'ensemble des techniques de caractérisation montre que le catalyseur frais Pt/CeO₂ est composé majoritairement d'atomes isolés de Pt, dont le degré d'oxydation est +2. Ces cations Pt²⁺ sont vraisemblablement liés au support via des liaisons Pt²⁺-O-Ce⁴⁺, mises en évidence en spectroscopie Raman. Malgré une dispersion du Pt proche de 100%, le catalyseur frais n'est pas actif pour les réactions d'oxydation du CO, C₃H₆ et NO en milieu oxydant. Les mesures FTIR ont montré que le CO s'adsorbe peu sur les cations Pt²⁺. Le spectre TPR du catalyseur frais ne présente aucune consommation d'hydrogène en dessous de 150 °C, ce qui indique que les cations Pt²⁺ doivent être préalablement réduits pour activer le dihydrogène. L'exposition du catalyseur frais aux séquences REDOX permet de former des NPs 3D de Pt (1 – 2 nm) et des petits clusters de Pt (< 1 nm) dont certains sont sous forme de raft. Ces deux types de particules coexistent à la surface de la cérine. Il n'a pas été possible de quantifier la proportion de chacun de ces objets en microscopie électronique (S)TEM. Néanmoins, ces résultats montrent que la cinétique de formation des particules de Pt lors des étapes de réduction ainsi que celle de redispersion sous oxygène est plus rapide à 500 °C qu'à 250 °C. Par conséquent, la température des séquences REDOX permet d'obtenir différentes tailles et formes de particules de Pt ainsi que différents degrés d'oxydation du Pt. L'impact des différentes séquences REDOX sur les performances catalytiques (chapitre 3) pour l'oxydation de trois types de molécule (CO, C₃H₆ et NO) nous donne également des indications sur la nature des sites catalytiques.

Les résultats montrent que l'impact des séquences REDOX est négligeable pour l'oxydation du NO, faible pour l'oxydation du propène et très prononcé pour l'oxydation du CO. L'oxydation du NO sur le Pt est sensible à la taille des particules, les cinétiques les plus rapides sont obtenues sur des particules relativement grandes (> 3 nm) [25]. Par conséquent, l'adsorption de NO sur les particules de l'ordre du nm générées par les séquences REDOX est probablement trop faible. De plus, l'oxydation du NO est fortement inhibée par la présence de vapeur d'eau (Figure 3-7), ce qui suggère une adsorption compétitive entre NO et H₂O sur la cérine.

Les séquences REDOX composées d'une étape de réduction à 250 °C (REDOX 250/250 et REDOX 250/RT) n'ont pas d'impact significatif sur la combustion du propène (Figures 3-8 et 3-11). Ce résultat indique que les NPs et clusters de taille inférieure au nm ne sont pas très efficaces pour activer le propène. Cependant, des composés intermédiaires de l'oxydation du propène sont

supposés être responsables de la chute de conversion du CO observée au cours des light-off entre 250 °C et 300 °C (Figures 3-8, 3-10, 3-11). Il est probable que ces intermédiaires et le propène lui-même soient très fortement adsorbés sur les petits clusters de Pt et empoisonnent la surface en inhibant l'adsorption du CO et du NO. Cette hypothèse a été vérifiée en enlevant le propène du mélange réactionnel (Figure 3-10). En effet, les performances catalytiques pour l'oxydation du CO sont meilleures en l'absence de propène. De plus, la chute de conversion entre 250 °C et 300 °C a bien disparu. Il a également été observé que les NPs 3D de Pt de tailles supérieures à 1 nm formées au cours de REDOX 500/500 et des pulses à 250 °C (en présence de CO) activent l'oxydation du propène. La chimisorption du propène sur des particules plus larges de Pt est sans doute plus faible et n'inhibe plus ou moins l'adsorption de CO. Cette hypothèse est confirmée par l'absence de chute de conversion de CO entre 250 °C et 300 °C au cours des lights-off (Figures 3-5) après une séquence de pulses à 250 °C en présence de CO.

Au contraire de l'oxydation de NO et du propène, l'oxydation du CO peut être très fortement activée par les séquences REDOX. Il a été montré qu'un conditionnement REDOX approprié, composé d'une réduction modérée à 250 °C sous H₂ pendant 1 h suivie par une étape de réoxydation à température ambiante (1 h) peut promouvoir significativement l'oxydation du CO à basse température. L'oxydation du CO démarre dès l'introduction des réactifs à 60 °C dans un mélange pauvre complexe contenant une forte concentration de vapeur d'eau (10%), du NO et du propène et pour une vitesse volumique horaire élevée (750 L g⁻¹ h⁻¹). La conversion du CO atteint 20% à 100 °C. L'activité est stable au cours de lights-off successifs si la séquence REDOX est reproduite entre chaque light-off. Les observations STEM-ADF ont mis en évidence, après une séquence REDOX 250/RT et un light-off jusqu'à 140 °C, des rafts de Pt composés d'une monocouche atomique de Pt (Figure 4-9). Ce résultat souligne que le mélange pauvre, lui-aussi, induit la reconstruction des clusters de Pt. L'hypothèse est que les clusters, formés durant la séquence REDOX 250/RT, se redispersent sous forme de rafts dans le mélange pauvre à basse température. Par contre, au-delà de 140 °C, ces rafts sont probablement redispersés en atomes isolés, ce qui explique la chute de l'activité catalytique (Figure 3-8) à partir de cette température au cours des lights-off.

La spectroscopie Raman a montré que la séquence REDOX 250/RT permet de stabiliser la plus forte teneur en oxygène peroxy en surface de la cérine, bien que cette dernière soit

complètement oxydée (pas de cations Ce³⁺ détectés). Les lacunes d'oxygène associées à ces oxygènes peroxy sont certainement générées par les cations Pt²⁺. L'intensité de la bande Raman liée à ces cations ($\nu(\text{Pt}^{2+}\text{-O})$) est cependant plus faible que celle enregistrée sur le catalyseur à l'état frais, ce qui suggère une quantité plus faible en raison de la coexistence des atomes réduits Pt⁰ dans les rafts et/ou un état électronique différent. Cette hypothèse est confirmée par les analyses XPS (Tableau 0-4). Néanmoins, les lacunes d'oxygène sont capables de stabiliser plus d'espèces oxygène peroxy. Ce résultat indique une modification des propriétés électroniques des lacunes d'oxygène induites par la séquence REDOX. La participation de ces peroxy à la réaction catalytique n'a pas été démontrée, cependant leur présence est un bon indicateur des propriétés électroniques de l'interface Pt/CeO₂.

Des études présentes les propriétés théoriques de clusters de différentes tailles entre Pt₁ et Pt₁₀ [26]–[28]. Une publication très récente a, en particulier, étudié l'oxydation du CO sur un catalyseur Pt/cérine à l'aide de calculs théoriques (grand canonical Monte Carlo combiné à la DFT) couplés à des techniques de caractérisation (XANES, EXAFS, XPS, DRIFT) [28]. Le catalyseur étudié contient principalement des atomes isolés, à l'état frais. Cette article décrit une forte activation de l'oxydation du CO par une réduction modérée à 200 °C pendant 15 min sous hydrogène suivie par un passage dans un mélange CO/O₂ oxydant entre 100 et 180 °C. Ce traitement est assez similaire à la séquence REDOX 250/RT suivie d'un light-off jusqu'à 140 °C dans le mélange pauvre. Les calculs théoriques ont permis de proposer que le site actif serait un cluster monocouche de structure Pt₈O₁₄ constitué d'ensembles Pt-O-Pt (Figure 0-25). Les cations Pt sont séparés les uns des autres et liés à 4 atomes d'oxygène. Les deux atomes de Pt au centre ne sont pas liés à la cérine. La taille (proche de 1 nm) et la nanostructure monocouche de ce site Pt₈O₁₄ pourraient coïncider avec les rafts observés en STEM-ADF sur notre catalyseur. De plus, les données XPS et Raman ont démontré que ces rafts contenaient des cations Pt²⁺.

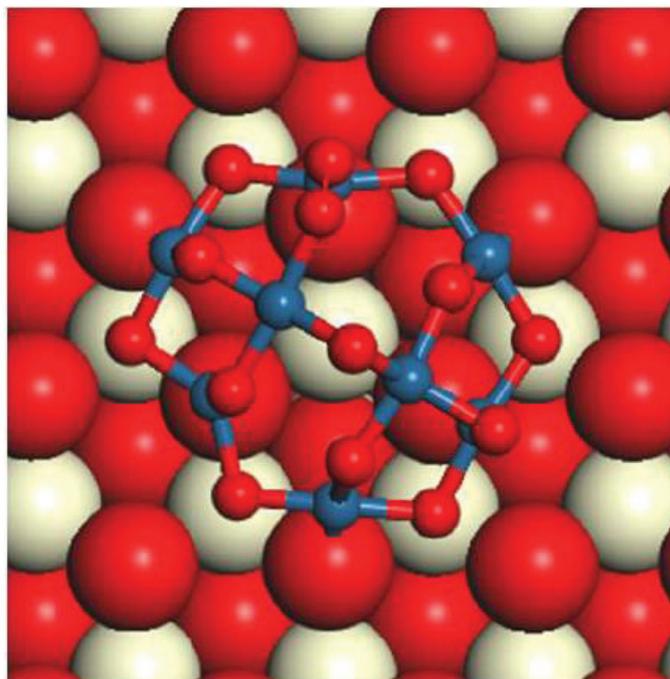


Figure 0-25 : Structure modélisée du site actif Pt_8O_{14} déterminées par des simulations Monte-Carlo d'après la ref [28] Bleu : Pt, rouge : O et blanc : Ce.

H. Wang et al. ont étudié le mécanisme d'oxydation du CO sur ces sites Pt_8O_{14} à l'aide d'expériences de microcinétique et de calculs DFT [28]. Ils montrent que celui-ci n'est pas basé sur un mécanisme REDOX de type Mars and Van-Krevelen. Ils proposent un mécanisme dans lequel les oxygènes de la cérine sont spectateurs. Le CO serait adsorbé sur un ensemble Pt-O-Pt du site Pt_8O_{14} et réagirait rapidement avec un atome d'oxygène de la nanostructure Pt_8O_{14} pour donner du CO_2 . L'oxygène ainsi consommé serait remplacé par l'oxygène de la phase gaz qui serait chimisorbé sur les atomes de Pt au bord du site. Une fois dissociés et réduits, les atomes d'oxygène migreraient pour occuper les ensembles Pt-O-Pt. L'étape limitante de ce processus serait la migration des atomes d'oxygène dans le site. Cette théorie exclue donc la participation des oxygènes de la cérine. Les spectres TPR réalisées sur des échantillons contenant des clusters Pt_8O_{14} montrent une consommation d'hydrogène à basse température (entre 40 et 60 °C)[28]. Celle-ci est néanmoins beaucoup plus faible que celle observée sur le catalyseur de cette étude (entre 8 et 15 $\mu\text{mole O/g}$ versus 434-455 $\mu\text{mole O/g}$, Tableau 0-2). Ce dernier, après les séquences REDOX, contient plusieurs types de particules de Pt. La présence d'une proportion même mineure de rafts de Pt pourrait suffire à activer l'hydrogène qui par spillover pourrait diffuser jusqu'aux autres NPs

de Pt. Les oxygènes à l'interface Pt/cérine de notre catalyseur sont très réactifs puisqu'ils sont consommés par l'hydrogène dès la température ambiante. Il est donc très probable qu'ils soient également activés par le CO à basse température et qu'ils participent à la production de CO₂ selon le schéma illustré sur la Figure 0-26 en diffusant sur les clusters de Pt. De plus, la proportion d'atomes de Pt de bord dans les rafts et la nanostructure Pt₈O₁₄ proposée est plus importante que dans une particule 3D. Cargnello et al. ont montré que ces atomes de coin et de périmètre dans les petites NPs en contact direct avec la cérine sont les plus actifs pour l'oxydation du CO [29]. Cette étude pourrait également expliquer la très bonne activité du catalyseur après une séquence REDOX 250/RT pour l'oxydation du CO à basse température.

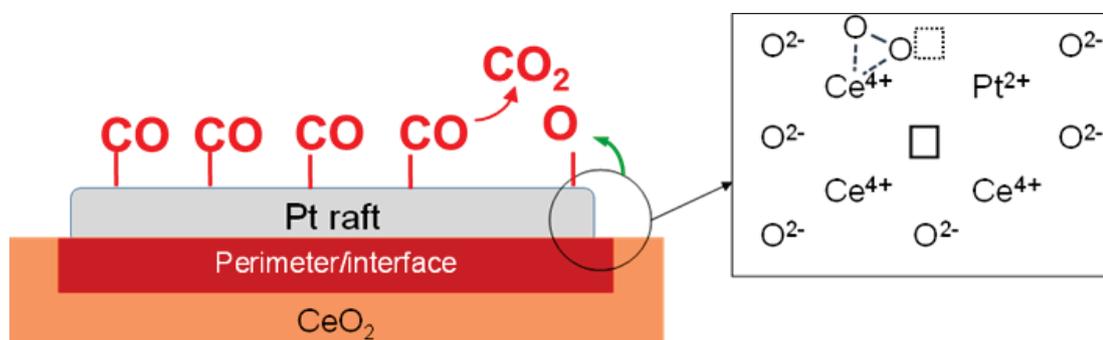


Figure 0-26 : Représentation schématique de l'interface raft/cérine.

L'ensemble des résultats montre qu'il est possible de construire les sites actifs d'un catalyseur Pt/cérine à partir de conditionnements REDOX. Ils ouvrent des pistes de recherche nouvelles pour comprendre la réponse dynamique de ce type de catalyseur afin d'améliorer leur efficacité et durabilité. Ils soulignent, une fois de plus, la nécessité d'étudier ces catalyseurs dans des conditions se rapprochant le plus possible de celles de la catalyse.

1.XX Références

- [1] A. M. Gänzler, M. Casapu, P. Vernoux, S. Loridant, F. J. Cadete Santos Aires, T. Epicier, B. Betz, R. Hoyer, and J. D. Grunwaldt, “Tuning the Structure of Platinum Particles on Ceria In Situ for Enhancing the Catalytic Performance of Exhaust Gas Catalysts,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 56, pp. 13078–13082, 2017.
- [2] J. Ke, Y. Jiang, R. Si, S. Li, C. Jin, H. Liu, W. Song, C. Yan, and Y. Zhang, “Strong Local Coordination Structure Effects on Subnanometer PtO_x Clusters over CeO₂ Nanowires Probed by Low-Temperature CO Oxidation,” *ACS Catal.*, vol. 5, pp. 5164–5173, 2015.
- [3] C. De Leitenburg, A. Trovarelli, and J. Kašpar, “A Temperature-Programmed and Transient Kinetic Study of CO₂ Activation and Methanation over CeO₂ Supported Noble Metals,” *J. Catal.*, vol. 166, pp. 98–107, 1997.
- [4] G. Lafaye, J. Barbier, and D. Duprez, “Impact of cerium-based support oxides in catalytic wet air oxidation: Conflicting role of redox and acid-base properties,” *Catal. Today*, vol. 253, pp. 89–98, 2015.
- [5] W. Lin, A. A. Herzing, C. J. Kiely, and I. E. Wachs, “Probing metal-support interactions under oxidizing and reducing conditions: In situ raman and infrared spectroscopic and scanning transmission electron microscopic-X-ray energy-dispersive spectroscopic investigation of supported platinum catalysts,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pp. 5942–5951, 2008.
- [6] A. Gänzler, M. Casapu, F. Maurer, H. Störmer, D. Gerthsen, G. Ferré, P. Vernoux, B. Bornmann, R. Frahm, V. Murzin, M. Nachtegaal, M. Votsmeier, and J.-D. Grunwaldt, “Tuning the Pt/CeO₂ Interface by In Situ Variation of the Pt Particle Size,” *ACS Catal.*, no. 8, pp. 4800–4811, 2018.
- [7] J.-D. Cafun, K. O. Kvashnina, E. Casals, V. F. Puentes, and P. Glatzel, “Absence of Ce³⁺ Sites in Chemically Active Colloidal Ceria Nanoparticles,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 12, pp. 10726–10732, 2013.
- [8] A. Bruix, Y. Lykhach, I. Matolinova, A. Neitzel, T. Skala, N. Tsud, M. Vorokhta, V. Stetsovych, K. Sevicikova, J. Myslivecek, R. Fiala, M. Vaclavu, K. C. Prince, S. Bruyere,

- V. Potin, F. Illas, V. Matolin, J. Libuda, and K. M. Neyman, "Maximum noble-metal efficiency in catalytic materials: Atomically dispersed surface platinum," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 53, no. 39, pp. 10525–10530, 2014.
- [9] P. Bera, K. R. Priolkar, A. Gayen, P. R. Sarode, M. S. Hegde, S. Emura, R. Kumashiro, V. Jayaram, and G. N. Subbanna, "Ionic dispersion of Pt over CeO₂ by the combustion method: Structural investigation by XRD, TEM, XPS, and EXAFS," *Chem. Mater.*, vol. 15, pp. 2049–2060, 2003.
- [10] P. Bazin, O. Saur, J. C. Lavalley, M. Daturi, and G. Blanchard, "FT-IR study of CO adsorption on Pt/CeO₂: characterisation and structural rearrangement of small Pt particles," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 7, no. 1, pp. 187–194, 2005.
- [11] V. Perrichon, "Metal dispersion of CeO₂-ZrO₂ supported platinum catalysts measured by H₂ or CO chemisorption," *Appl. Catal. A*, vol. 260, pp. 1–8, 2004.
- [12] P. A. Carlsson, L. Österlund, P. Thormählen, A. Palmqvist, E. Fridell, J. Jansson, and M. Skoglundh, "A transient in situ FTIR and XANES study of CO oxidation over Pt/Al₂O₃ catalysts," *J. Catal.*, vol. 226, pp. 422–434, 2004.
- [13] P. Bera, A. Gayen, M. S. Hegde, N. P. Lalla, L. Spadaro, F. Frusteri, and F. Arena, "Promoting effect of CeO₂ in combustion synthesized Pt/CeO₂ catalyst for CO Oxidation," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, pp. 6122–6130, 2003.
- [14] T. Jin, Y. Zhou, G. J. Mains, and J. M. White, "Infrared and x-ray photoelectron spectroscopy study of CO and CO₂ on Pt/CeO₂," *J. Phys. Chem.*, vol. 91, no. 23, pp. 5931–5937, 1987.
- [15] A. Martinez-Arias, J. M. Coronado, R. Cataluña, J. C. Conesa, and J. Soria, "Influence of mutual platinum-dispersed ceria interactions on the promoting effect of ceria for the CO oxidation reaction in a Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalyst," *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 22, pp. 4357–4365, 1998.
- [16] J. Jones, H. Xiong, A. T. DeLaRiva, E. J. Peterson, H. Pham, S. R. Challa, G. Qi, S. Oh, M. H. Wiebenga, X. I. Pereira Hernandez, Y. Wang, and A. K. Datye, "Thermally stable single-atom platinum-on-ceria catalysts via atom trapping," *Science*, vol. 353, no. 6295, pp. 150–

- 154, 2016.
- [17] O. Pozdnyakova, D. Teschner, A. Wootsch, J. Kröhnert, B. Steinhauer, H. Sauer, L. Toth, F. C. Jentoft, A. Knop-Gericke, Z. Paál, and R. Schlögl, “Preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) on ceria-supported catalysts, part I: Oxidation state and surface species on Pt/CeO₂ under reaction conditions,” *J. Catal.*, vol. 237, no. 1, pp. 1–16, 2006.
- [18] M. Daniel and S. Loridant, “Probing reoxidation sites by in situ Raman spectroscopy: Differences between reduced CeO₂ and Pt/CeO₂,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 43, pp. 1312–1319, 2012.
- [19] C. Schilling, A. Hofmann, C. Hess, and M. V. Ganduglia-Pirovano, “Raman Spectra of Polycrystalline CeO₂: A Density Functional Theory Study,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 38, pp. 20834–20849, 2017.
- [20] F. Liang, Y. Yu, W. Zhou, X. Xu, and Z. Zhu, “Highly defective CeO₂ as a promoter for efficient and stable water oxidation,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, pp. 634–640, 2015.
- [21] K. Ahn, D. S. Yoo, D. H. Prasad, H. W. Lee, Y. C. Chung, and J. H. Lee, “Role of multivalent Pr in the formation and migration of oxygen vacancy in Pr-doped ceria: Experimental and first-principles investigations,” *Chem. Mater.*, vol. 24, pp. 4261–4267, 2012.
- [22] S. Urban, I. Djerdj, P. Dolcet, L. Chen, M. Möller, O. Khalid, H. Camuka, R. Ellinghaus, C. Li, S. Gross, P. J. Klar, B. Smarsly, and H. Over, “In Situ Study of the Oxygen-Induced Transformation of Pyrochlore Ce₂Zr₂O_{7+x} to the κ -Ce₂Zr₂O₈Phase,” *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 21, pp. 9218–9226, 2017.
- [23] T. Otake, H. Yugami, H. Naito, K. Kawamura, T. Kawada, and J. Mizusaki, “Ce³⁺ concentration in ZrO₂-CeO₂-Y₂O₃ system studied by electronic Raman scattering,” *Solid State Ionics*, vol. 135, no. 1–4, pp. 663–667, 2000.
- [24] A. Filtschew and C. Hess, “Interpretation of Raman Spectra of Oxide Materials: The Relevance of Absorption Effects,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 35, pp. 19280–19287, 2017.
- [25] A. Boubnov, S. Dahl, E. Johnson, A. P. Molina, S. B. Simonsen, F. M. Cano, S. Helveg, L.

- J. Lemus-Yegres, and J. D. Grunwaldt, “Structure-activity relationships of Pt/Al₂O₃ catalysts for CO and NO oxidation at diesel exhaust conditions,” *Appl. Catal. B*, vol. 126, pp. 315–325, 2012.
- [26] D. Loffreda and F. Delbecq, “Growth of a Pt film on non-reduced ceria: A density functional theory study,” *J. Chem. Phys.*, vol. 136, no. 4, 2012.
- [27] S. Aranifard, S. C. Ammal, and A. Heyden, “Nature of Pt_n/CeO₂ (111) surface under water-gas shift reaction conditions: A constrained ab initio thermodynamics study,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 16, pp. 9029–9042, 2012.
- [28] H. Wang, J.-X. Liu, L. F. Allard, S. Lee, J. Liu, H. Li, J. Wang, J. Wang, S. H. Oh, W. Li, M. Flytzani-Stephanopoulos, M. Shen, B. R. Goldsmith, and M. Yang, “Surpassing the single-atom catalytic activity limit through paired Pt-O-Pt ensemble built from isolated Pt atoms,” *Nat. Commun.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–12, 2019.
- [29] M. Cargnello, V. V. T. Doan-nguyen, T. R. Gordon, R. E. Diaz, E. A. Stach, R. J. Gorte, P. Fornasiero, and C. B. Murray, “Control of Metal Nanocrystal Size Reveals Metal-Support Interface Role for Ceria Catalysts,” *Science*, vol. 341, pp. 771–774, 2013.

Conclusion

Les recherches actuelles en catalyse liées à la diminution de la pollution émise par les véhicules Diesel portent d'une part sur l'abaissement des températures de fonctionnement des catalyseurs et d'autre part sur la limitation de la quantité utilisée de métaux nobles. Le couple Pt/CeO₂ est un catalyseur prometteur pour la dépollution du CO, des hydrocarbures et des oxydes d'azote. Ces réactions d'oxydoréduction se déroulent dans le catalyseur d'oxydation (DOC : Diesel Oxidation Catalyst), brique de dépollution généralement située en sortie du moteur. Ce projet de recherche s'est déroulé dans le cadre du projet ANR ORCA dont l'objectif principal était de comprendre l'impact de séquences REDOX sur la dynamique de réorganisation des nanoparticules de platine à la surface de la cérine et en particulier le rôle de l'interface Pt/CeO₂.

Ces travaux de thèse se sont focalisés sur l'impact de cycles redox sur les propriétés catalytiques d'un catalyseur Pt/CeO₂ pour l'oxydation de CO, C₃H₆ et NO. En effet, selon la littérature, la reconstruction du Pt en surface de la cérine dépend des propriétés oxydo-réductrices de l'atmosphère. Dans des conditions riches, les atomes de Pt auront tendance à s'agglomérer pour former des particules 3D alors qu'en présence d'une atmosphère oxydante, la redispersion des particules de Pt est favorisée. La cinétique de ces processus est assez mal connue et dépend notamment de la température.

Un catalyseur Pt/CeO₂ a été préparé par imprégnation à sec d'un précurseur Pt d'une cérine de grande surface spécifique (138 m²/g) fournie par SOLVAY. Ce catalyseur a été calciné à

500 °C sous oxygène. Ce conditionnement aboutit à l'état de surface initial du catalyseur. Chaque test catalytique et caractérisation a été conduit à partir de cet état initial de référence.

Ces travaux ont étudié l'impact sur l'activité catalytique d'une alternance rapide de pulses à 250 °C (30 s/90 s) entre une atmosphère riche et pauvre (simulation d'un échappement Diesel). Ce protocole permet de simuler le fonctionnement d'un catalyseur NO_xTRAP, utilisé dans les échappements Diesel en aval du DOC pour piéger et éliminer les oxydes d'azote. Si ce mode de conditionnement du catalyseur est réaliste, il a été néanmoins difficile à reproduire lors des caractérisations in situ mises en œuvre pour comprendre les processus dynamiques (Raman, DRX, TPR/TPO). Par conséquent, des séquences REDOX modèles (REDOX et OXRED) ont été établies, basées sur une étape de réduction sous hydrogène et une phase d'oxydation sous oxygène, pour

Conclusion

être reproduites dans les cellules de caractérisation in situ. L'impact de la température sur les propriétés dynamiques a été étudié en faisant varier à la fois la température de la réduction (250 °C et 500 °C) et celle de l'oxydation (température ambiante, 250 °C et 500 °C).

Le catalyseur à l'état initial présente une très faible activité catalytique. Les pulses P/R permettent une forte activation pour l'oxydation du CO en particulier pour la séquence REDOX 250/RT. Deux pics de conversions sont alors observés au cours du LO après une activation REDOX 250/RT. Le premier à 140 °C indique la formation et l'inhibition de sites actifs réactionnels instables. Le second vers 250 °C, résultent des intermédiaires de la conversion du propène qui inhibent l'oxydation du CO. L'oxydation du propène n'est impactée significativement que par les séquences REDOX 500/500. L'oxydation du NO est peu modifiée par les séquences REDOX, le catalyseur Pt/CeO₂ ayant une activité très faible pour cette réaction.

Les analyses, présentées dans le chapitre 4, ont permis de caractériser les modifications du catalyseur après les cycles REDOX et de faire le lien avec la catalyse. À l'état initial, sous une atmosphère oxydante, le platine est sous forme d'atomes isolés à la surface de la cérine. Le degré d'oxydation du Pt est majoritairement +2, indiquant que le Pt est stabilisé au travers de liaisons Pt-O-Ce. Les mesures de chimisorption de CO et FTIR ont montré que les cations isolés Pt²⁺ adsorbent peu le CO, expliquant la très faible activité catalytique. De plus, les mesures TPR sous hydrogène ont montré la faible réductibilité de cet état initial, suggérant également que l'hydrogène ne s'adsorbe pas sur les cations Pt²⁺. La réduction préalable nécessaire du Pt démarre vers 150 °C d'après les spectres TPR.

Les séquences REDOX et notamment les étapes de réduction, permettent de former différentes nanostructures de nanoparticules de Pt en surface de la cérine : des particules hémisphériques 3D, et des petits clusters très fins (< 1 nm). Il a été montré qu'une étape de réduction d'une heure sous hydrogène à 500 °C et à 250 °C permet de créer des particules 3D de diamètre moyen respectif 1,4 nm et 0,9 nm. La température de réduction a donc un fort impact sur la cinétique de construction des nanoparticules de platine. À la suite d'une séquence REDOX 500/500, des atomes isolés ont été observés en surface de la cérine, ce qui démontre l'efficacité de la redispersion à 500 °C sous oxygène. Néanmoins, des particules 3D d'une taille moyenne de 1,5 nm restent présentes. À la suite d'un cycle redox à 250 °C, une très faible quantité de single atome est d'atomes isolés est observée, indiquant une faible cinétique de redispersion à cette température.

1.XVIII.3 Comparaison des cycles REDOX 500/500, 250/250 et 250/RT

Le Pt est majoritairement sous forme de particules de taille inférieure au nm. Certains de ces clusters sont très fins, composés de quelques couches atomiques. À la suite d'une séquence REDOX 250/RT, suivi d'un light-off jusqu'à 140 °C, aucun atome isolé n'a été observé et très peu de particules 3D. Par contre, nous avons mis en évidence des rafts de Pt composés d'une monocouche. Pour conclure, la construction des particules 3D a lieu au cours des réductions. Leur taille est proportionnelle à la température de réduction. Lors des phases d'oxydation, les particules sont redispersées. Plus la température augmente, plus la redispersion est efficace et plus le nombre d'atome isolés augmentent. Ces derniers ne sont pas actifs pour les réactions d'oxydation étudiées. La taille des particules de platine entre 1 et 2 nm est suffisante pour l'adsorption du propène et son oxydation. Les intermédiaires issus de son oxydation partielle sont des poisons pour l'oxydation du CO. L'oxydation de NO est limitée par la taille trop faible des particules de platine et par les compétitions d'adsorption en particulier avec l'eau.

L'activation la plus prometteuse pour l'oxydation du CO à basse température est la combinaison d'une réduction modérée et d'une oxydation à température ambiante (REDOX 250/RT). Les observations microscopiques ont montré la présence de rafts qui pourraient être à l'origine de cette excellente activité. Ces rafts pourraient être une étape intermédiaire de la redispersion entre les NPs 3D de Pt et les atomes isolés. Malheureusement, une baisse de la conversion du CO est observée au-delà de 140 °C qui est sans doute liée à la redispersion des rafts vers les atomes isolés. Ces résultats démontrent le réarrangement du catalyseur à basse température dans le mélange pauvre Diesel. La spectroscopie Raman a révélé que l'activation REDOX 250/RT permet de stabiliser des oxygènes peroxy à la surface de la cérine alors même que la cérine est totalement oxydée. Les lacunes d'oxygène seraient alors générées par les cations Pt²⁺. De plus, les mesures TPR ont mis en évidence la forte réactivité des oxygènes à l'interface Pt/cérine après une séquence REDOX 250/RT puisque le catalyseur se réduit à température ambiante. La nanostructure du site actif pour l'oxydation du CO à basse température reste néanmoins à déterminer. L'ensemble de nos caractérisations semble indiquer qu'il est constitué d'une monocouche de Pt (raft), incluant des cations Pt²⁺ et donc des liaisons avec des atomes d'oxygène. Cette hypothèse est corroborée par une récente publication qui décrit, à l'aide de calculs théoriques, un cluster monocouche de structure Pt₈O₁₄ constitué d'ensembles Pt-O-Pt [1]. Le mécanisme d'oxydation du CO à basse température sur ce type de clusters monocouches est débattu dans la littérature puisque cette étude récente remet en cause le mécanisme redox de Mars et van Krevelen.

Conclusion

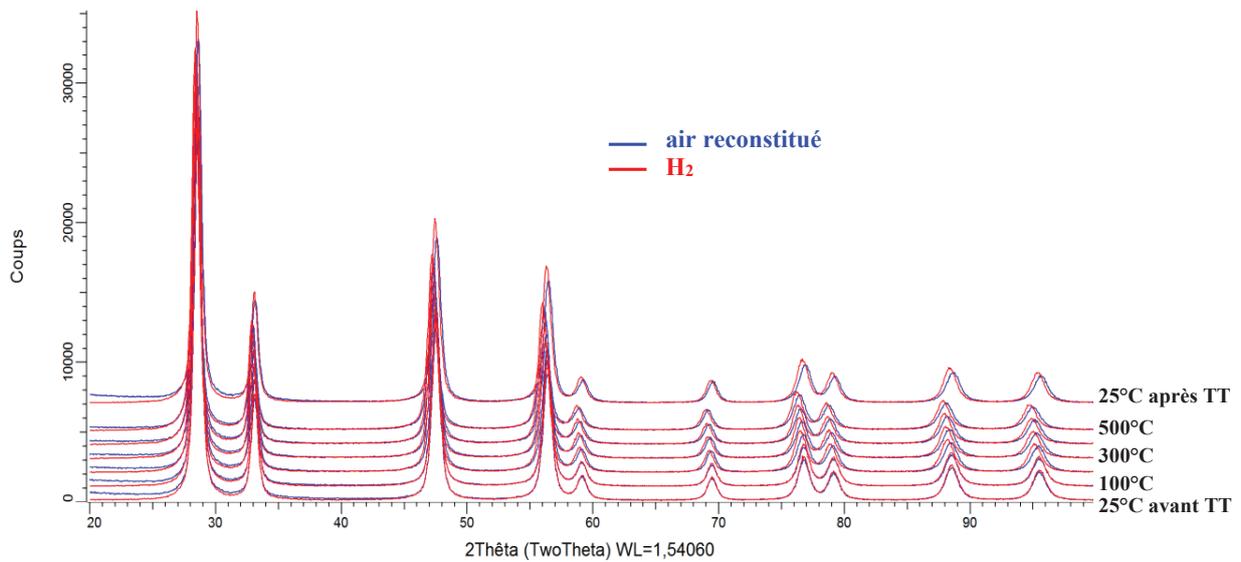
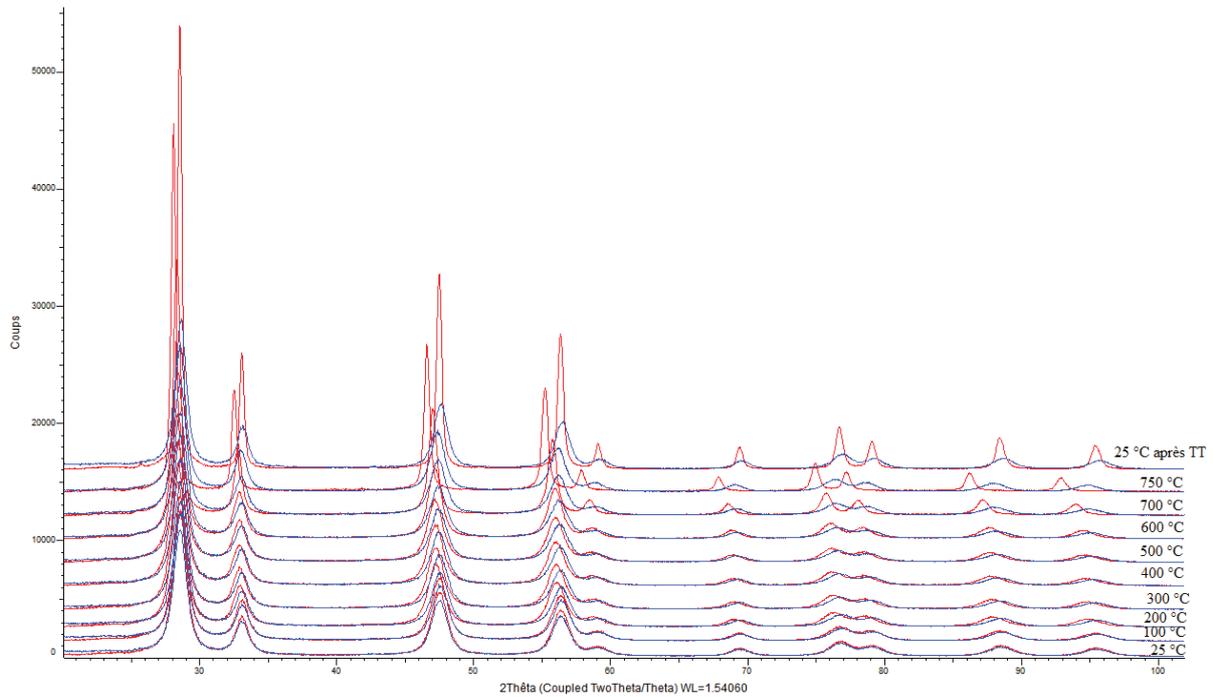
Elle suggère que les oxygènes interfaciaux ne participent pas à la réaction ce qui semble être en contradiction avec les mesures TPR.

L'ensemble de ces résultats montre qu'il est possible de construire les sites actifs d'un catalyseur Pt/cérine à partir de conditionnements REDOX. Ils ouvrent des pistes de recherche nouvelles pour comprendre la réponse dynamique de ce type de catalyseur afin d'améliorer leur efficacité et durabilité. L'étudier dans des conditions in situ ou in operando semble alors primordial pour observer la formation des sites actifs lors de prétraitement REDOX. Des observations de microscopie in situ permettraient de valider la redispersion des rafts sous atmosphère oxydante. Des calculs théoriques pourraient permettre l'identification du site actif mis en jeu dans l'oxydation du CO à basse température. De plus, l'étude de l'impact du support serait une piste intéressante pour déterminer l'impact des plans exposés de la cérine, des défauts de surfaces ou des dopants. Ces derniers peuvent en particulier modifier la réductibilité du support. Enfin, un regard interrogateur sur d'autres métaux nobles pourrait être intéressant et en particulier le palladium.

Conclusion

Annexes

Annexe 1 : Diffractogrammes du catalyseur Pt/CeO₂ Frais (en haut) et HT (en bas) enregistrés lors des tests *in situ* de 25 à 750 °C (500 °C pour le HT) sous air et sous H₂.



Annexes
