



Développement d'outils de traitement de données de spectroscopie massives dans le contexte de la dépollution automobile

Pierre Helie

► To cite this version:

Pierre Helie. Développement d'outils de traitement de données de spectroscopie massives dans le contexte de la dépollution automobile. Catalyse. Normandie Université, 2022. Français. NNT : 2022NORMC271 . tel-04077817

HAL Id: tel-04077817

<https://theses.hal.science/tel-04077817>

Submitted on 21 Apr 2023

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.



Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité CHIMIE

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

Développement d'outils de traitement de données de spectroscopie massives dans le contexte de la dépollution automobile

**Présentée et soutenue par
PIERRE HELIE**

**Thèse soutenue le 13/12/2022
devant le jury composé de**

MME FLORENCE EPRON	Directeur de recherche au CNRS, UNIVERSITE POITIERS	Rapporteur du jury
M. SÉBASTIEN THOMAS	Maître de conférences HDR, UNIVERSITE STRASBOURG	Président du jury

Thèse dirigée par OLIVIER MARIE (Laboratoire catalyse et spectrochimie (Caen)) et ARNAUD TRAVERT (Laboratoire catalyse et spectrochimie (Caen))



UNIVERSITÉ
CAEN
NORMANDIE



Laboratoire
Catalyse & Spectrochimie

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au Laboratoire Catalyse et Spectrochimie de Caen (LCS) et financés par notre partenaire industriel Toyota.

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury de thèse Florence EPRON et Sébastien THOMAS qui me font l'honneur de bien vouloir juger mon travail de thèse à la fois en tant que rapporteurs mais aussi en tant que participants à ce jury.

Je remercie également vivement mon directeur de thèse Olivier MARIE ainsi que mon co-directeur de thèse Arnaud TRAVERT. Ils ont su au cours de ces quatre dernières années me conseiller, être à l'écoute et me soutenir lorsque cela était nécessaire. Je tiens à exprimer mon profond respect et mon entière gratitude pour leur patience et leur support. J'ai fréquemment entendu que parfois, le projet se passe mal entre les encadrants et l'étudiant. Dans mon cas, je peux affirmer avoir eu la chance d'être sous la direction de deux excellents chercheurs qui n'ont pas hésités un instant à me tendre la main lors des moments difficiles.

J'aimerais également remercier notre partenaire industriel Toyota pour avoir financé ce projet ainsi que Hai P. NGUYEN pour ses conseils et son aide tout au long du projet et Hiroyuki ISHIKAWA pour son expertise.

Je remercie ensuite Christian FERNANDEZ et Guillaume CLET, ancien directeur et actuel directeur du LCS, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et donné l'occasion d'y effectué mon doctorat.

Un grand merci à Xavier PORTIER pour ses clichés de surface au microscope ainsi que ses précieux conseils sur le facettage de nos échantillons.

Je tiens aussi à remercier Philippe BAZIN, Yoann LEVAQUE et Alexandre VIMONT pour l'aide fournie durant ces années que ce soit en termes d'expertise, de techniques ou d'expériences.

Merci à toute l'équipe du LCS, en particulier à Sophie Greard, Blandine Rabelle et Pascal Roland pour tous les services rendus.

Mes remerciements pour leur contribution à tous les étudiants ayant pris part à ce projet : Meryem KAF, Charlène BAZIN, Cindy LEROY, Basma DIHAJI, Océane SCHÖNE et Reda ABOULAYT.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers Vincent HARDY et Marie LEGAY pour m'avoir écouté et aidé à surmonter les dernières épreuves de la rédaction du manuscrit.

Enfin, je tiens à remercier les nombreux étudiants et doctorants avec qui j'ai pu passer du temps à discuter de nos projets respectifs mais aussi des petits tracas de la vie du quotidien, notamment Rita ZAKHIA, Abdelhafid AIT BLAL, Simon FAHED, Hamza BEKKALI et Nicolas SADOVNIK.

A ma famille et mes amis : merci d'avoir été là pour me changer les idées, m'aider et me soutenir durant cette période houleuse et enrichissante que fut mon doctorat.

Table des matières

Introduction générale	7
I. Brief history of the Three-Way Catalysis.....	7
a. Air quality	7
b. Three-way catalysis	7
II. The Oxygen Storage capacity: how to kill two birds in one stone	8
a. Properties of the ceria	9
b. Adding Zirconia	9
III. Three-Way Catalysis: today's challenges.....	10
IV. Development of methodology(ies) for a complete characterization of OSC properties	10
a. Context of the present work.....	10
b. Objectives/goals	11
V. Thesis outline	11
Bibliographic study	14
I. OSC: generalities and definition.....	14
a. Total OSC (OSCC)	15
b. Dynamic OSC.....	16
II. OSC influencing factors	17
a. Introducing elements in the structure.....	17
i. Total OSC (OSCC)	17
ii. Dynamic OSC	19
b. Loading active metals	20
i. Total OSC	20
ii. Dynamic OSC	21
c. Geometrical influence	22
i. Total OSC	22
ii. Dynamic OSC	22
d. Crystal shape - morphology	25
III. Infrared surface analysis.....	28
a. Methanol adsorption.....	28
b. Carbon monoxide adsorption	29
Section expérimentale	39
I. Échantillons de catalyseur	39
II. Techniques d'analyse.....	40
a. Analyse texturale : isotherme d'adsorption de N ₂	40
b. Structure : diffraction des rayons X (DRX)	40
c. Morphologie et Facettage : Microscopie électronique en transmission (MET)	40

d.	Analyse de surface : Spectrométrie FTIR	41
i.	Caractérisation superficielle par adsorption de molécule sonde : méthodologie <i>in-situ</i>	43
1.	Cellule FTIR classique	43
2.	Carroucell	45
3.	Prétraitements et protocoles expérimentaux	46
ii.	Operando	47
1.	Technique et bâti	47
a.	Analyse dite 'de surface'	48
b.	Analyse de la phase gaz	49
2.	Activation et protocoles expérimentaux	51
	Morphology of the ceria-zirconia	55
I.	Introduction	56
II.	Experimental	57
a.	Samples.....	57
b.	XRD Characterization	57
c.	Texture and Morphology Characterization	57
d.	IR Characterization	57
e.	TEM analysis	58
III.	Results and discussion	58
a.	Structural and textural characterization.....	58
b.	Classical methodology for CZ(100-0) Pt OSC evaluation from methanol adsorption	61
c.	Reverse methodology for OSC evaluation for CZ(100-0) Pt	64
d.	Specific reactivity of CZ(100-0) Pt during OSC evaluation	67
e.	A model for the reactivity of the CZ(100-0) series	69
f.	Bare oxides behaviour and comparison with commercial ceria	71
IV.	Conclusions.....	76
V.	References	82
	Développement méthodologique.....	87
I.	Présentation de la partie expérimentale : méthodologie <i>operando</i>	87
a.	Alimentation en entrée et écoulement dans le réacteur	88
b.	Mécanismes réactionnels	89
c.	Le catalyseur	89
II.	Spectrochempy	90
a.	Présentation du logiciel	90
b.	Application de Spectrochempy au projet : la modélisation cinétique.....	91
c.	Méthodologies d'optimisation des constantes cinétique.	93
i.	Méthode de descente de gradient.....	93
ii.	Méthode d'évolution différentielle.....	94

Tests catalytiques <i>operando</i> - Modèle cinétique et mécanisme	99
I. Analyse <i>operando</i> en mode transitoire de la conversion du CO : exemple type à 250°C pour l'échantillon CZ(50-50) Pd.....	99
II. Considérations préliminaires à la modélisation cinétique	103
a) Le choix du mécanisme réactionnel	103
b) L'initialisation des paramètres caractéristiques du catalyseur	104
III. Premières modélisations cinétiques : pulse 'large' de CO sur CZ (50-50) Pd à 250°C	104
a) A la recherche d'un mécanisme réactionnel représentatif	104
b) Mécanisme simple en trois étapes : évaluation des propriétés OSC	107
c) Prise en compte des carbonates : impact sur l'évaluation de l'OSC.....	110
d) Conclusions intermédiaires	112
IV. Applicabilité du mécanisme réactionnel et du modèle cinétique : autres conditions réactionnelles, autres formulations catalytiques	112
a) Pulse 'fin' de CO (pseudo-crénneau) sur CZ (50-50) Pd à 250°C.....	112
b) Pulse 'fin' de CO (pseudo-crénneau) sur zircons : CZ (0-100) PGM	114
i) Focus sur CZ(0-100) Rh.....	114
ii) Focus sur CZ(0-100) Pd	120
1) Modélisation à partir du CO gaz : quel mécanisme réactionnel ?	120
2) Prise en compte des données <i>operando</i> : affinement du mécanisme réactionnel	122
3) Synthèse et perspectives	126
Conclusions et perspectives	129

Introduction générale

I. Brief history of the Three-Way Catalysis

a. Air quality

Ensuring good air quality has become a more than just comfort necessity. Today, most of the global industry is aiming at having a zero impact on the environment. This point extends to the emissions from automotive engines.

Present in our everyday life, cars and other petrol-driven vehicles are responsible for a wide variety of emissions. Exhaust gases are therefore a major target for governments in order to enable pollution control and good air quality. Thus, regulations appeared mostly in developed countries. For instance, Europe applies nowadays the Euro standard (6d full since 01/01/2021) [1] while USA deals with the Clean Air Act[2]. Those standards are focusing on three major gases in the exhaust: carbon monoxide (CO), nitrogen oxides (NO_x) and unburnt hydrocarbons (HC).

The automobile manufacturers rely mainly on the use of catalytic conversion technologies to decrease the pollution. The catalytic converters were firstly placed under the vehicle but some of them were soon moved as close as possible to the motor in order to help the temperature rise. Indeed, the temperature is a crucial variable in this process as the catalytic activity is not at its highest when the converter is cold. For gasoline fed engine, the Three-Way Catalysis (TWC) is the catalytic process of choice.

b. Three-way catalysis

TWC has been used since the mid-1980s[3]. The process and the catalytic formulation were developed in order to consider the variety of gases to remove simultaneously.

Indeed, the CO, NO_x and HC targets are not involved in the same type of chemical reactions. More precisely, NO_x need reduction to N₂ whereas CO and HC require oxidation to CO₂ and H₂O. Platinum group metals (PGM) were found very efficient for these reactions. In particular it is well established that Pt and Rh are the best noble metals for TWC [3]. Pt is able to oxidize CO and HC while Rh is more selective for NO_x reduction. However, early TWC encountered some issues. Pt is an expensive metal and Pd as an alternative was not a reliable solution for long time operation as fuel was not clean enough. Indeed, Pd is highly prone to sulfur and lead poisoning which were highly present in the early days of TWC, before new regulations were established [4]. Rh, in the other hand was known to be deactivated due to interaction with alumina support at temperatures of 600°C and above[5,6].

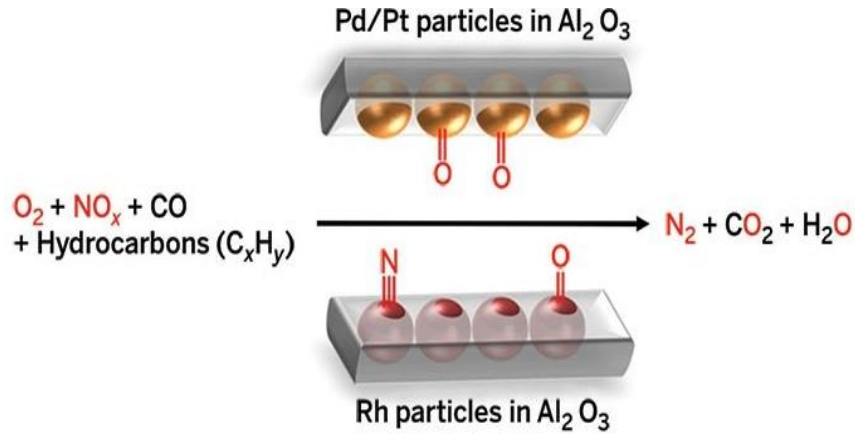


FIGURE 1 A TYPICAL TWC AT WORK FROM [7]

Pd based formulations appeared after new standards for S and Pb content in fuel emerged. However, Pd was observed to segregate as PdO on the surface of Pd/Rh alloys resulting in a strong suppression of NO_x conversion [8]. Thus, the TWC formulation evolved with the need to support the distinct noble metals on different oxides. Furthermore, Rh still had its deactivation upon interaction with alumina issue to be addressed.

Last but not least, an important issue of TWC lies in the narrow window of exhaust gas composition for efficient conversion (Figure 2). In order to get the maximum conversion for both CO, HC and NO_x, a stoichiometric air to fuel ratio ($\lambda=1$) has to be respected. If there is too much air ($\lambda>1$), the mix is called lean and NO_x reduction is close to none. On the contrary, with too much fuel, the mix is rich ($\lambda<1$) and CO and HC will not be efficiently removed.

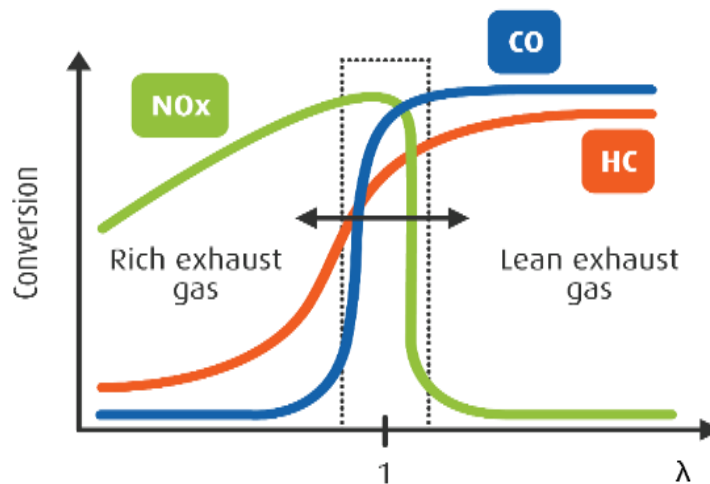


FIGURE 2 NARROW RANGE OF IDEAL/EFFICIENT CONVERSION [9]

The solution found for most of the problems described above – besides the use of lambda control technologies - consists in the use of a support with an Oxygen Storage Capacity (OSC) for which ceria, as a reducible oxide, is the perfect candidate [10].

II. The Oxygen Storage capacity: how to kill two birds in one stone

a. Properties of the ceria

Fast light-off (low temperature for start of catalytic activity) and improved OSC are the two main parameters that needed to be tackled for a better TWC. The first one directly influences the conversion efficiency of exhaust gases at cold engine start, the second one controls the broadness of the gas composition window for which full conversion is reached by providing/capturing oxygen to/from the system.

The ceria helped optimizing both parameters. Firstly, the use of Pd was suitable with this support and this metal could thus efficiently replace Pt. More precisely, supporting a portion of Pd directly on ceria was reported to produce better low-temperature performance (including light-off) [10] compared to Pd/Al₂O₃. Those findings led the base of today TWC with several layers of distinct PGM/oxide composition to avoid deleterious metal-metal or metal-support interactions[3,10,11].

Secondly, the ceria was also chosen as a support oxide with expected high OSC making it able to adsorb or release oxygen, depending on the O₂ gas concentration. This is possible thanks to the reducibility of ceria (reduction from Ce⁴⁺ to Ce³⁺) and the related formation of vacancies in the structure that allow oxygen mobility. Oxygen is thus either stored upon spillover from the PGM to the pre-reduced oxide or consumed upon reverse spillover from the oxidized ceria to the PGM (Figure 3). Oxygen active species may thus either diffuse from/to the bulk of the support.

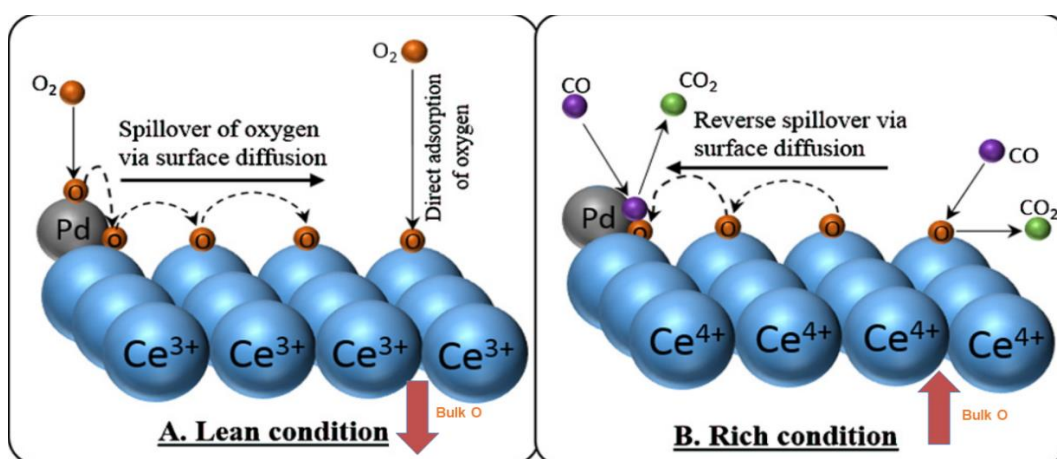


FIGURE 3 OSC PRINCIPLE THROUGH THE USE OF CERIA [12]

b. Adding Zirconia

Ceria was thus proved to be a relevant support thanks to its OSC properties that help for better TWC efficiency. However, a good catalyst is determined by its OSC on different aspects: (i) the total quantity of oxygen it is able to exchange/store, and (ii) the rate at which it able to exchange the oxygen.

To improve these properties, it was widely reported that zirconium introduction in the structure of the ceria bulk (mixed oxide) greatly favors the oxygen mobility upon defects creation[13]. Therefore, ceria-zirconia has been the most widely used oxide support for TWC catalysts for a long time and is still under current development for standard formulation in the automobile industry.

III. Three-Way Catalysis: today's challenges

Even though huge improvements have been made in TWC, today's car and other gasoline fed vehicles are facing new challenges. One of them is the new technology of start and stop on vehicles. Developed in order to decrease fuel consumption of engine when the vehicle is idle, a problem arose regarding the removal of exhaust emissions. Even though stopping the engine will lead to very few emissions, re-starting requires more fuel injection to ensure a good start ($\lambda < 1$).

This causes two major issues: not only the air to fuel ratio is greatly shifted towards a rich flow but also both the engine, gases and catalysts become colder. Considering the first problem, a great OSC (both amount and mobility) material could mitigate it. However, combined with the low temperature of the restarting engine, the efficiency of the TWC is directly impacted. Under urban cycles (numerous stops and starts), the mean temperature at the catalytic converter remains too low and as a consequence, instantaneous spikes of HC and CO are observed.

The automobile industry is also evolving towards new direction of vehicles powering whether being electrical or hybrid ones. The last one is a combination of combustion engine and electrical motor. The principle is to allow a complementary electrical motor to decrease the work needed by the combustion one, allowing a more efficient fuel consumption without sacrificing performance.

However, this technology impacts TWC in the same way as start-and-stop systems: as the combustion engine has less work to do and is more often stopped compared to a classical vehicle, the temperature will be lower.

Hence, the main concern for today's TWC catalysts is how to remain efficient within a lower temperature region but still provide a good OSC without being too impacted by high temperature aging. Indeed, a fresh catalyst can exhibit excellent catalytic activity below 400°C but this activity might be lost when the catalyst is aged upon mileage.

Many methodologies were developed during the last decades to characterize the OSC properties. Among them both 'static' ones (O₂ dosing after methanol adsorption followed by FTIR) and dynamic ones (H₂ and/or CO Temperature Programed Reduction, ¹⁸O₂ isotopic exchange...) provide quantitative evaluation of the amount of oxygen transferred from/to ceria in a given temperature range. However, none of them provides quantitative evaluation of the dynamics at which the oxygen transfer proceeds under transient realistic conditions (switch from lean to rich or rich to lean flow). For this purpose, the development of a new methodology will be undertaken in this work.

IV. Development of methodology(ies) for a complete characterization of OSC properties

a. Context of the present work

In this project, a new generation of TWC catalysts (ceria-based samples) was synthesized and provided by our industrial partner Toyota. The project was motivated by the necessity of improving the quality of exhaust gases of Toyota's car to meet the future, more stringent, government emission standards. The focus was more precisely put on the necessity to get a reliable evaluation of OSC properties (both in term of amount and oxygen mobility) for the

series. The impact of both the support (Ce/Zr speciation) and the nature of the PGM (Pt, Pd or Rh) on the OSC properties should be properly described in order to help the design of an optimized formulation.

b. Objectives/goals

The project thus presents two main goals:

- Characterize the OSC of the samples for the whole series in order to provide Toyota with a comparative analysis of their properties and efficiency
- Develop methodologies for data treatment (about 25 catalysts to analyze) which would allow an OSC ranking. The new methodology could involve a kind of ‘high throughput’ approach aiming at characterizing many samples in a short time. On another hand, the methodology could also focus on the fast processing of big amount of data obtained for one single catalyst investigated under *operando* conditions. In this last context, the kinetic modeling of experiments would be of high added value when processing the whole data but the approach should allow non-IR spectroscopist experts to work with complex and abundant IR data.

V. Thesis outline

This manuscript is made of five chapters organized as follows:

-Chapter I: Bibliographic study

In this first part, a literature survey dealing with the whole TWC system and more precisely OSC measurements is described. It will be shown in multiple occasion that even though a consensus is globally accepted on the OSC concepts, how to obtain reliable values is debatable as lots of factors are involved in the OSC properties.

-Chapter II: Section expérimentale

This part written in French presents the different methodologies used in order to acquire experimental data and which equipment was used to do so. Here, the catalytic samples under study are described in a first part, while the tools used in the following chapters are presented in a next step.

-Chapter III: CZ morphology

In this third chapter, written as an article, the results obtained when evaluating OSC through *in-situ* analysis are reported. Unexpected results were obtained through a ‘classical’ methodology based on methanol adsorption followed by FTIR. As a consequence, an original approach was developed to evaluate OSC despite unusual phenomena occurring even at ambient temperature. Finally, an explanation based on a specific ceria morphology was proposed to describe the unexpected high oxidation efficiency of the bare ceria sample.

-Chapter IV: Développement méthodologique

This chapter written in French aims at explaining which methodology and informatic tools were developed in order to perform ‘big data treatment’ for kinetic modeling of our *operando*

results. The Spectrochempy suite, a software compiling data processing tools developed at the LCS using the python language will be first described. The implementation of Cantera, an existing kinetic modeling suite of tools, within Spectrochempy enabled not only to perform the modeling of experimental data recorded under transient conditions, but also for a given tested mechanism to run automatic optimization of the kinetic constant rates in order to get the best fit. The impact of the algorithm used for the optimization routine was tested among the ‘classical’ Nelder-Mead one or the Differential Evolution one.

The final goal of such a methodology development is to facilitate the processing of a huge quantity of spectroscopic data (both gas phase and adsorbed species ones) for specialist and non-specialist users in spectroscopy and get both relevant qualitative data concerning the accuracy of the tested reaction mechanism and quantitative data relative to the kinetic rate constants.

-Chapter IV: Modèle cinétique

In this last part, again written in French, are detailed the different steps required to get the best fit of the experimental data relative to the gas phase. Only few samples were tested in order to reduce the number of parameters involved in the modeling. The kinetic modelling proved to be challenging with the need to get a deep understanding of the mechanism occurring at the catalytic surface. Relatively good profiles were finally obtained after several refinements that provides proof of principle of our approach. Furthermore, both evaluation of OSC value (amount of transferred oxygen) and the related kinetic constant rate were obtained under transient dynamic conditions. However, some work reminds to be achieved in order to obtain a reliable mechanism with a complete set of elementary reactions.

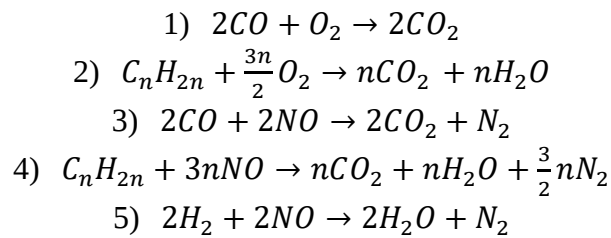
Finally, a short conclusion with perspectives on the samples properties and how to improve our model will end this work.

- [1] Jean-Marc, Emission pollution - EURO 6, WLTP, ECE R83, ECE R101, ECE R24..., Groupe Emitech. (2021). <https://www.emitech.fr/fr/emission-pollution-euro-6-wltp-ece-r83-ece-r101-ece-r24> (accessed June 27, 2022).
- [2] O. US EPA, Summary of the Clean Air Act, (2013). <https://www.epa.gov/laws-regulations/summary-clean-air-act> (accessed June 27, 2022).
- [3] H.S. Gandhi, G.W. Graham, R.W. McCabe, Automotive exhaust catalysis, *Journal of Catalysis*. 216 (2003) 433–442. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00067-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00067-2).
- [4] H.S. Gandhi, W.B. Williamson, E.M. Logothetis, J. Tabock, C. Peters, M.D. Hurley, M. Shelef, Affinity of lead for noble metals on different supports, *Surface and Interface Analysis*. 6 (1984) 149–161. <https://doi.org/10.1002/sia.740060402>.
- [5] H.C. Yao, H.K. Stepien, H.S. Gandhi, Metal-support interaction in automotive exhaust catalysts: Rh-washcoat interaction, *Journal of Catalysis*. 61 (1980) 547–550. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(80\)90406-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(80)90406-6).
- [6] H.C. Yao, S. Japar, M. Shelef, Surface interactions in the system RhAl_2O_3 , *Journal of Catalysis*. 50 (1977) 407–418. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(77\)90053-7](https://doi.org/10.1016/0021-9517(77)90053-7).
- [7] Patent Picks: Catalytic Converters, *Chemical & Engineering News*. (n.d.). <https://cen.acs.org/articles/93/i26/PatentPicks-Catalytic-Converters.html> (accessed July 24, 2020).
- [8] J.G. Nunan, W.B. Williamson, H.J. Robota, M.G. Henk, Impact of Pt-Rh and Pd-Rh Interactions on Performance of Bimetal Catalysts, *SAE Transactions*. 104 (1995) 310–316.
- [9] Three-way catalyst (TWC), (n.d.). <https://ac.umicore.com/en/technologies/three-way-catalyst/> (accessed July 24, 2020).
- [10] J. Dettling, Z. Hu, Y.K. Lui, R. Smaling, C.Z. Wan, A. Punke, Smart Pd TWC technology to meet stringent standards, in: A. Frennet, J.-M. Bastin (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 1995: pp. 461–472. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(06\)81451-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(06)81451-5).
- [11] R.J. Farrauto, R.M. Heck, Catalytic converters: state of the art and perspectives, *Catalysis Today*. 51 (1999) 351–360. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00024-3](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00024-3).
- [12] Rajbala, A. Sharma, D. Bhatia, Use of crystallite-scale features to predict the reactor-scale performance of a three-way catalyst, *Chemical Engineering Science*. 186 (2018) 240–250. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.04.030>.
- [13] A. Trovarelli, *Catalysis By Ceria And Related Materials*, World Scientific, 2002.

Bibliographic study

I. OSC: generalities and definition

As mentioned in the General Introduction, the Oxygen Storage Capacity (OSC) is nowadays the most important feature of exhaust gases post-treatment materials as it helps maintaining a wide range of working conditions to get ideal conversion inside the catalytic converter. Indeed, a combustion engine burns fuel with oxygen from the air in order to create explosion and move the vehicle. Therefore, the air/fuel ratio (AFR) has to be continuously balanced in order to avoid straying from the stoichiometric conditions and get the maximum advancement (at equilibrium when relevant) of the reactions presented below [1]:



Those are the principal reactions occurring during the combustion. Dihydrogen involved in reaction 5 is produced by side reactions like water gas shift ($CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$). The importance of a good mixture between air and fuel is a key factor to avoid/limit toxic species at the engine outlet. In perfect (stoichiometric) conditions, the mass AFR was evaluated to be 14.7:1 [2]. In those conditions, the engine efficiency is high and the remaining unburnt HC's (traces), CO and NOx within the exhaust gases may be converted at a level as high as 95% inside the catalytic TWC honeycomb. The problem thus lies within the broadness of the 'AFR window' enabling to keep high conversion levels for the whole set of species submitted to regulation.

Basically, the 'AFR window' is very sharp and for a typical TWC formulation even small fluctuations can lead to sharp drops in conversion as illustrated in Figure, where λ describes the ratio between the actual AFR and the stoichiometric AFR.

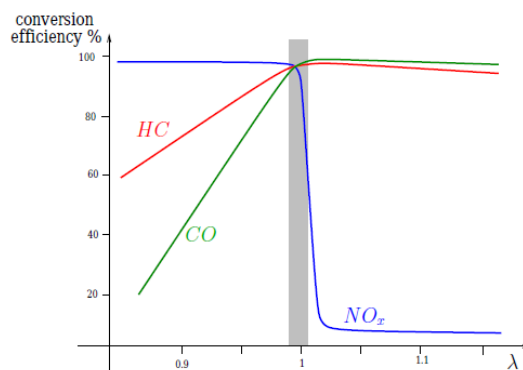


FIGURE 1 THREE-WAY CATALYTIC CONVERTER EFFICIENCY REGARDING λ [3]

When $\lambda < 1$ (left part of the 'AFR window'), the system is under rich conditions (fuel excess) and HC's and CO oxidation becomes limited. On the contrary, when $\lambda > 1$ (right part of the

‘AFR window’), the system is under lean conditions (air excess) and NO_x reduction becomes limited.

In practice, automotive systems are frequently subjected to short burst of fuel injection and air excess from fast breaking speed. Hence, the air to fuel ratio is not continuously balanced and OSC thus plays a crucial part to broaden the ‘AFR window’ (for high conversion).

The use of oxygen storage components was firstly proposed by Gandhi in 1976 and implemented in the beginning of 80’s [4]. Numerous studies were then conducted on OSC and Yao [5] and Su et al. [6,7] pioneered in this domain. Ceria-based formulations and ceria-zirconia (CZ) mixed oxides were found [among] the most promising materials and a better knowledge of their OSC properties was obtained through numerous research [8–13]. The Zr⁴⁺ ionic radius being lower than that for Ce⁴⁺, zirconia addition to the catalyst was attempted in order to increase the mobility of oxygens in the bulk [14]. In order to complete the TWC formulation, one should remind that it requires the introduction of a Platinum Group Metal (PGM) through impregnation at the surface and whose presence induces changes in the OSC [15,16].

Most of those studies, in a first approach, mainly aimed at removing CO and unburnt HC’s but the shift of major environmental norms to more and more stringent regulations have boosted the research towards effective TW catalysts that also remove most of the NO_x [1,17].

Even though it is achievable to get an almost complete conversion of the three major gases (within a given AFR window and above a given temperature), the evolution of fuel engines technologies to lower the fuel consumption (high pressure injection, lean burn engine, hybrid engines, start and stop technology, ...) leads to important changes of the TW catalysts operating conditions. Hence, the efficiency of previously developed catalysts has dropped toward non-satisfactory criteria of conversion. This is mostly due to the decrease of the exhaust gases temperature, and thus to the decrease of the temperature at which the converter should be efficient. For example, a temperature high enough to be in the best area of performance of TW catalysts is hard to obtain on short distance like in the city, for ‘start and stop’ equipped vehicles [18].

The new challenge of today’s catalysts is thus to maintain high conversion levels at lower temperatures. Therefore, dynamic OSC properties are of the highest importance as the nature of support materials for PGMs plays a critical role in oxygen mobility [19–22].

Before detailing the different factors impacting OSC properties, one remaining topic needs to be addressed in this preliminary work: the definitions of OSC. Indeed, when talking about OSC, the concept is vast and was often subject of controversy in the scientific community. For a time, studies did not agree on what should be defined as “OSC”. However, a consensus happened to emerge when the research progressed and OSC was finally classified under two different aspects: total OSC [3, 20–23] and dynamic OSC [13, 23–25].

Defining the difference between those two aspects is crucial since both present a distinct role in the catalytic activity. In the frame of this project, defining what kind of OSC was under current investigation proved to be fundamental, since the approach to characterize one or the other is not the same. That is why a short but precise definition will be given.

a. Total OSC (OSCC)

Total OSC is also called thermodynamic OSC or oxygen storage capacity complete (OSCC) in some reviews and studies [26]. It represents the totality of oxygen available in a CeO₂-based material, i.e. the overall amount of transferable oxygen from the bulk and surface.

It is mainly evaluated through the catalyst reduction under either CO or H₂ [29]. Thanks to this methodology, OSCC values have been extensively reported in literature, providing a scale and enabling the comparison of new samples to previous ones [5,28–36]. Table 1 provides some characteristic values of the total OSC.

More precisely, Table 1 reveals an increase in total OSC as the reduction temperature is increasing. However, large differences appear between measurements even between samples of similar composition. This is due to multiple factors. This can result from aging, calcination temperatures, specific area (BET surface) and morphology. The nature of the used reducing agent, H₂ or CO, also impacts the quantification. Some of these factors and their influence will be described in more details in another section. Only those mainly related to the subject of the thesis and the study of our samples will be covered.

Table 1: Summary of total OSC of CeO₂ as reported in various literature sources [26]

Sample	Temperature (°C)	Total OSC (μmol O ₂ /μmol CeO ₂)	
		CO	H ₂
CeO ₂	400	/	0.0018
CeO ₂	500	/	0.0044
CeO ₂ (6 m ² /g)	227	/	0.002
CeO ₂ (6 m ² /g)	327	/	0.0049
CeO ₂ (6 m ² /g)	427	/	0.0060
CeO ₂ (94 m ² /g)	427	/	0.095
CeO ₂ (after 900 °C reduced)	427	/	0.096
CeO ₂ (10 nm)	600	/	0.030
CeO ₂ (5 nm)	600	/	0.080
CeO ₂	700	/	0.051
CeO ₂ (97 m ² /g)	377	0.011	/
CeO ₂ (97 m ² /g)	422	0.018	/
CeO ₂ (97 m ² /g)	457	0.023	/
CeO ₂ (0.89 m ² /g)	400	0.018	/
CeO ₂ (nanopolyhedron)	400	0.055	/
CeO ₂ (nanorod)	400	0.095	/
CeO ₂ (nanocube)	400	0.060	/
CeO ₂	500	0.020	/
CeO ₂ (75 m ² /g)	700	0.032	/

b. Dynamic OSC

Dynamic OSC is used to describe the mobility of oxygen in the material [15,27]. Therefore, dynamic OSC is mostly limited to mobile oxygen species located at or near the surface of the material. Up to now, no direct correlation has been established between dynamic OSC and OSCC. Indeed, the former is linked to an exchange rate of oxygen with the system, thus a kinetic phenomenon, whereas the latter represents the maximum reducibility of the sample measured thanks to a thermodynamical equilibrium.

To measure the dynamic OSC, transient experiments are required. Those are closer to the real operation conditions of the catalyst and have been pointed at to be more helpful in asserting

the usefulness of a new catalyst [33]. Furthermore, thanks to Yao and Yao [5], it is known that at least three types of oxygen exist in CeO_2 : capping, bulk and shared oxygen. The capping ones are considered as the most active while the bulk's ones are viewed as responsible for the limiting step [37].

Further studied revealed that a good dynamic OSC is linked to a better activity of the TWC catalysts [23,38]. Thus, as for the OSCC, exploring the diverse factors that may influence the dynamic OSC is important to better understand the differences between samples.

As indicated before, it is somewhat difficult to compare the OSC between samples as multiple factors may impact it. In the following, the main factors relevant to the present work done are presented.

II. OSC influencing factors

OSC properties are influenced by a wide variety of factors which is one of the most incredible features of TW catalysts and most important ones are reviewed below.

TWC can be modified in many ways, which gives room for improvements of their performances. Even after almost 40 years of research [26], TWC formulation remains the subject of numerous studies and discoveries are still made. As reported above, the investigations are boosted by the need of renewing the efficiency of TWC in front of the new fuel-saving technologies. The TWC light-off temperature has become a major concern as exhaust gases are colder due to those new technologies. An adaptation of the catalyst's formulation is therefore needed. However, CeO_2 based oxides have proved for years, to be the essential materials for TWC. The fine tuning of their properties in order to increase their activity at lower temperature thus appears as the key today.

Multiple approaches can be used: introducing other elements in the structure to create vacancies and defects, acting on the loadings of active metals and/or use non-PGMs metals, playing with geometrical considerations to get different particles shapes (morphology) and structures (crystal lattice) to promote specific sites, preventing deactivation, poisoning and aging [26]. The list is long and there is no shortage of study on each point. Yet, in this work, the focus will be put on (i) the introduction of another element (zirconium precisely), (ii) the loading of different active metals, and (iii) with the use of different geometries.

Before entering into details, it is worth noticing that OSCC and dynamic OSC are generally impacted in a different way.

a. Introducing elements in the structure

i. Total OSC (OSCC)

As the total OSC represents the total amount of oxygen available for exchange in the whole structure,, the introduction of another element directly in the structure will have major effects, in particular through the creation of structural defects [39,40] possibly leading to new sites for oxygen exchange. Another attractiveness of this type of modification lies in the broad domain of solid solutions of oxides that it is possible to get starting from CeO_2 . Such solid solutions are reported to improve the thermal stability and would increase the OSC of the material [41–43].

Indeed, the introduction of elements presenting a lower ionic radius than Ce^{4+} generally increases the total OSC [14]. Among the possible elements, the most common and widely used is Zr. The improvement in total OSC would stem from the higher availability of bulk oxygen coming from the solid solution [44]. It has indeed been proposed that for pure CeO_2 materials the OSC comes from the surface, while the defects created in the bulk upon the introduction of Zr [39,40] open the path for oxygen migration through them. In the case of pure ceria, the change from Ce^{4+} to Ce^{3+} upon reduction provokes a volume increase that will impede the reduction after some time. By contrast, when Zr ions with small ionic radii are in the structure, there is more ‘freedom’ for Ce^{4+} reduction. Moreover, changes in the local oxygen environment can provide more active species. With this respect, the presence of structural Zr cations has been shown to increase the oxygen and metal cation bond length which therefore render oxygens more mobile [45].

CeO_2 - ZrO_2 solid solutions (CZ) have been shown to form three different phases [46–48]. Depending on the content of both oxides, the stable phases are either monoclinic ($\text{P}2_1/\text{c}$) for 0-10 mol% CeO_2 , cubic ($\text{Fm}3\text{m}$) for 80-100 mol% CeO_2 , and metastable tetragonal phase ($\text{P}4_2/\text{nmc}$) for intermediate content (10-80 mol%). More phases were however found in various studies which proved the importance of preparation parameters of CZ materials [46–52]. The generally accepted stable phases are summarized in the figure 2.

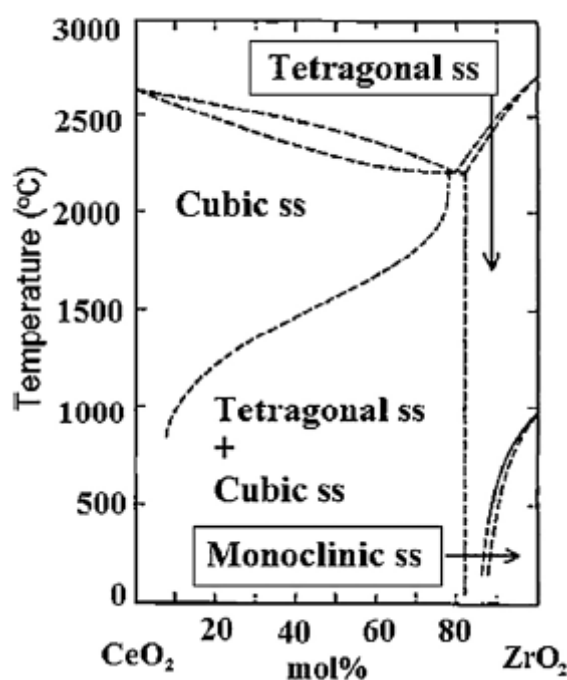


FIGURE 2: PHASE DIAGRAM OF CeO_2 - ZrO_2 [26]

Regarding the impact on the OSC, major influences were reported depending on the investigated structure. Thus, the presence of Zr lowered the absolute value of the oxidation enthalpy according to [53–55] which directly influenced the total OSC as the stability of oxygen vacancies is increased. Fornasiero and Trovarelli [11,56] reported that a pure cubic structure would give a higher total OSC compared to a tetragonal phase or a mix of both. From those studies, it is possible to propose that a cubic structure with a high homogeneity of Ce and Zr atoms might lead to higher OSC values.

Although the nature of the CZ phase has been determined to be of a great importance in the total OSC, multiple reports highlighted the fact that the quantity of Zr also affects the OSCC. It is however hard to decorrelate the influence of the Zr content on the nature of the stable oxide phase from its direct influence on OSCC, since as described above the nature of the stable phase also affect OSCC. As a consequence, studies reporting samples of similar Zr composition but with distinct OSCC values are hardly comparable [12,44,56]. Moreover, the preparation and the applied pre-treatment has a huge influence on these values. Indeed, Suda's work [57] proved that changing the pre-treatment temperature could change the OSCC ranking of materials.. One has therefore to be very careful as how to prepare the samples, since not only the Zr content is altering the OSCC [58] but also the preliminary heat treatment does. This seems an important point in order to achieve relevant qualitative and quantitative measurements of OSCC.

Finally, Ren et al. [58] have studied the optimal ZrO_2 content and the simulations of Balducci et al. [59,60] proved that even a small amount of Zr introduced in the structure helps the oxide reduction. Their simulations also predicted that too much Zr provokes a decrease of the total OSC. The conclusion from their works revealed that the bulk reduction energy decreases upon Zr optimal loading (starting from 10% Zr in the solid solution) and thus availability of oxygen increases due to the favoured migration of bulk oxygen to the surface, leading finally to an increase of OSCC.

ii. Dynamic OSC

Introducing another metal in the ceria structure also impacts the dynamic OSC. Doping with smaller cation may create longer metal-oxygen bonds thus making oxygen easier to remove from the surface [61] and further improving the OSC properties. As discussed above, introducing Zr atoms create solid solutions of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ notably with the cubic structure [46,50,51], but defects and vacancies at the surface also appear. A higher mobility of oxygen is thus observed since vacancies become more numerous due the change of lattice parameters. This echoes with the mobility of bulk oxygens therefore enhancing the dynamic OSC.

Structural defects are more or less related with the oxides morphologies and as a consequence OSC properties together with Zr content's impact have been investigated taking into account the morphological/textural properties [33,34,50,59]. According to these studies, the surface area is an important parameter since differences were observed for samples prepared using different templates. More precisely, it was observed that the formation of structural defects due to Zr addition induces higher oxygen mobility because of lattice strain. Indeed, high lattice strain levels results in more oxygen defects. Those can be classified in two groups: pure oxygen vacancies and vacancy-interstitial oxygen defects. According to Balducci et al. [59], the pure oxygen vacancies are associated to Ce^{3+} ions from the reduction of Ce^{4+} due to Zr addition (or other similar elements such as Pr or Tb) whereas vacancy-interstitial defects would come from a displacement of oxygen from tetrahedral to octahedral sites. It has been reported by Mamontov et al. [36] that ZrO_2 might stabilize interstitial defects.

Interstitial defects are responsible for higher lattice strain in the structure and Si et al. [34] have shown in particular a linear relationship between lattice strain and dynamic OSC as shown in the figure 3.

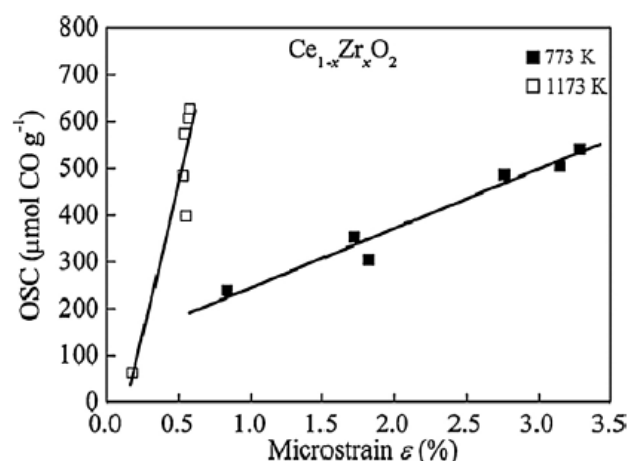


FIGURE 3 DYNAMIC OSC AS A FUNCTION OF THE MICROSTRAIN IN THE CRYSTAL LATTICE [34]

Dynamic OSC for ceria-zirconia (CZ) solid solutions are also influenced by the structure of the material. However, contrary to the OSCC, the metastable tetragonal phase ($P4_2/nmc$) would be the best one as a consequence of more oxygen defects than in the fluorite cubic structure [62].

A general conclusion regarding the evolution of OSC for CZ solid solutions is that the introduction of Zr within the cubic structure increases the dynamic OSC to a point before reaching a plateau. When the structure turns to a metastable tetragonal phase, a higher dynamic OSC is reached but upon pursuing the Zr addition, the phase turns stable and OSC decreases [11,62,63]. As a general conclusion, the Zr content must thus be finely tuned in order to obtain the optimum dynamic OSC. However, it is difficult to provide reliable comparative evolution since, as it was the case for OSCC, multiple factor will impact the measurements: composition, temperature and preparation [56,64,65].

As described above, the same factor (Zr content) does not impact the same way the oxygen storage capacity properties: Zr content may increase within the cubic phase domain to get a high OSCC but metastable tetragonal phase should be preserved to get a high dynamic OSC.

b. Loading active metals

This part related to the influence of metal loading will also be split in two sub-parts in order to distinguish OSCC and dynamic OSC.

i. Total OSC

Even though it was evidenced that CeO_2 -based materials are an essential part of TWC catalysts, the core of the catalytic activity remains provided by the loaded active metals. Many metals have been tested and they are generally classified into two groups: transition metals and Platinum Group Metal: PGM. In the present literature survey, the focus will be put on the PGM group as the context of this investigation revolves around the use of PGM (Pd, Pt and Rh).

The most commonly tested PGM in Three Ways Catalysis are Pt, Pd, Rh and Au. Fonseca et al. have shown that Au is inefficient in increasing the OSCC[66]. Kamiuchi et al. have investigated different Pt loadings and noticed little to no changes in the OSCC of CZ based catalysts [67]. However, it is worth noting that the reduction of CZ shifted to lower temperature. This phenomenon was attributed to an H_2 spillover from Pt to the support which might facilitate the oxygen release from the support. Thus, an indirect effect of Pt on the oxide support was

evidenced. Similar results were reported by Yamada et al. [68] who have compared Pt versus Rh. They highlighted the inefficiency of Pt and Rh to activate the bulk oxygen of CeO₂ based materials and consequently the OSCC values were almost identical for the two loadings. Only surface oxygen seemed to react due hydrogen spillover from the PGM.

The general conclusion for PGM loaded on CZ supports points to an inefficiency of PGM to directly increase the total OSC of the material. However, generally a decrease of the temperature at which surface oxygen is removed (oxide reduction) upon PGM loading is reported. This correlates with a decrease of the light-off temperature and a potential higher OSCC, provided OSCC is defined within a given temperature range. Indeed, at low temperature, the shift to lower temperature due to the presence of PGM will provide greater ‘total OSC’ when comparing with a bare oxide material.

ii. Dynamic OSC

As presented above, the total OSC is not much impacted upon PGM loading. Regarding the dynamic OSC, more significant effects are observed. PGM on ceria-based supports have been reported to increase the dynamic OSC [15,69,70]. One of the most noticeable effects of PGM is the hydrogen spillover which facilitates the migration of bulk oxygen to the surface therefore increasing the dynamic OSC [71]. Accordingly, the work of Bernal et al. [29] shows that the presence of PGM decreases the reduction temperature of Ce⁴⁺ (773K under H₂ for pure oxides vs starting at 298K depending on which PGM is loaded) and increases the dynamic OSC of CeO₂-based materials. It is however important to note that nature of the PGM affects the extent of the effect on the dynamic OSC as illustrated at Table 2. Indeed, the dynamic OSC increased for both H₂ and CO when used as reducing agents with a stronger effect observed with H₂. Finally, different metals give different OSC values with Pt providing the highest value at lower T and Rh above 473K).

TABLE 2 DYNAMIC OSC STUDY ON PGMs ADAPTED FROM [26]

Catalyst sample ^a	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	Reducing agent	Dynamic OSC (ml O ₂ ·g ⁻¹ catalyst)				
			298 K	373 K	473 K	573 K	773 K
Pt/Ce _{0.68} Zr _{0.32} O ₂	100	H ₂	6.3	7.1	7.5	7.6	8.9
Pt/Ce _{0.68} Zr _{0.32} O ₂	21	H ₂	1.5	2.0	4.4	5.0	6.8
Pd/Ce _{0.68} Zr _{0.32} O ₂	85	H ₂	6.2	7.1	7.4	7.7	8.8
Rh/Ce _{0.68} Zr _{0.32} O ₂	94	H ₂	2.4	6.5	7.7	8.0	9.0
Pt/CeO ₂	88	H ₂	4.2	4.5	4.4	3.6	3.4
Pt/CeO ₂	18	H ₂	1.4	1.6	1.5	1.3	1.3
Ce _{0.68} Zr _{0.32} O ₂ ^b	100	H ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	2.1
Pt/Ce _{0.68} Zr _{0.32} O ₂	100	CO	–	0.7	1.7	2.3	2.4
Pd/Ce _{0.68} Zr _{0.32} O ₂	85	CO	–	0.0	0.1	0.7	–
Rh/Ce _{0.68} Zr _{0.32} O ₂	94	CO	–	0.0	0.1	8.6	–

^aPre-treatment applied to the catalysts: Heating in a flow of (5%)H₂/Ar to 500 K (10 K min⁻¹), maintained at 500 K for 1 h, and cooled to 298 K always under flowing (5%)H₂/Ar. Finally, the samples were flushed with Ar for 30 min at 298 K.

^bPre-treatment applied to Ce_{0.68}Zr_{0.32}O₂: Heating in a flow of (5%)O₂/Ar to 823 K (10 K min⁻¹), for 1 h, cooling to 373 K in the same flow, and finally to 298 K under flowing Ar.

As indicated previously, the total OSC value is dependent of the temperature range at which the measurement is performed. This finding also applies to the evaluation of dynamic OSC. Thus, various studies [29,69] agree to conclude that upon temperature increase, the dynamic OSC also increases. In Bedrane’s work [69], an important result is presented since PGM are described to highly increase the OSC values. Increases from 4 to 9 times are reported depending on which metal is considered (41 μmol CO₂ g⁻¹ for pure ceria vs 153 and 363 μmol CO₂ g⁻¹

when using respectively Pt and Ir at 400°C)). Furthermore, the value for the OSC is again reported to strongly depend on the measurement temperature. This is explained by the facility/ability of bulk reduction. Indeed, at lower temperature (200°C) only the surface is involved in the process but between 200°C and 400°C, a wide increase in values is noted and attributed to an increasing contribution of bulk oxygen. At higher temperature (450°C) no further increase was reported due to limitation of the bulk diffusion.

c. Geometrical influence

When considering geometrical factors, one refers here mostly to particle size and surface area. Both parameters are related and directly linked to the availability of oxygen at the surface and thus to the number of active sites that can be evaluated. This will thus lead to variations in the OSC characteristic values.

i. Total OSC

Particle size and specific surface area are expected to impact the OSC and this was demonstrated by several studies [38,72]. Higher surface area implies higher total OSC which correlates with previous studies on surface sites essentiality to get high OSC. Suda et al. [57] also linked the surface area with the total OSC. In his work, kinetic and thermodynamic limitations are considered for the OSC. Kinetic limitations would result from the low accessibility of oxygen trapped in the lattice, preventing them from a complete release. Thermodynamic limitation would result from the intrinsically higher stability of bulk oxygen atoms. As a consequence of both limitations, the largest part of the OSC would then come from surface oxygen exchanges.

On the other hand, Shin et al. work [73] have shown that a decrease of surface area, notably due to ageing, does not necessarily lead to a decrease in total OSC. Indeed, after aging CeO₂ and CZ, a decrease in specific surface area was noted but in the case of the CZ, the total OSC value increased. Further XRD investigations highlighted a slight increase in peak intensities upon ageing for most of the diffraction peaks. However, the (200) and (311) planes remained unchanged which led to the hypothesis that they are involved in the OSC improvement.

When studying the effect of the particle size, Hailstone et al. [32] observed an increase in total OSC for particle size decreasing down to 11.8 nm. However, upon further decrease of the particle size, it was reported that the OSC also decreased which indicates that surface vacancies then become an important factor for OSC. Particle tested were shown to be of similar morphology highly crystalline with predominantly (111) surfaces.

The effect of the shape of nanocrystals has also been investigated in multiple studies [35,74–78] but will be discussed in part d. below.

ii. Dynamic OSC

As described above, the total OSC is impacted by the size of the oxide particles and the surface area. In the case of the dynamic OSC, this impact might be even more pronounced as dynamic OSC is mostly related to the presence of available oxygen at the surface.

In the work of Liang et al. [38], multiple surface areas were investigated. When increasing the specific surface area up to 60 m²·g⁻¹, the dynamic OSC also increased. Upon further increases of the specific area the dynamic OSC values almost stay constant depending on the sample composition. From those results, different mechanisms were proposed. When the

surface area remains low, the limitation would come from the formation of vacancies and therefore the dynamic OSC increase with the surface area. However, when a certain surface area is reached, the limitation would become determined by the migration of oxygen inside the bulk to reach the surface. Those results were confirmed by other studies [79] in which high specific surface area samples were synthesized.

However, one must not rely only on the surface area in order to evaluate the dynamic OSC. Indeed, Zhao et al. [80] measured the influence of the temperature at which dynamic OSC evaluations are performed using various surface area samples (Table 3 and Figure 4).

TABLE 3 SPECIFIC SURFACE AREA AND LATTICE CONSTANTS OF $\text{Ce}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}\text{O}_2$ SAMPLES, ADAPTED FROM [80]

Samples	Surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Lattice constants ^a (Å)	Crystallite size (Å)
HA	56	5.3369 (4)	73
MA	22	5.3361 (2)	92
LA	14	5.3346 (7)	102
SA	9	5.3416 (3)	133

^a Lattice constants are calculated by Jade Program, where SD of lattice constants is listed in the corresponding bracket.

In their work, the evaluation was performed through CO/O_2 pulses. At lower temperature (300°C), the surface area has no impact on the dynamic OSC and the authors suggest that surface oxygen are not activated yet. When increasing the measurement temperature up to 600°C , the dynamic OSC is correlated with the surface area according to the figure 4, except for the LA sample. This exception was attributed to lattice distortion in the LA sample prepared through a longer reducing treatment and therefore, behaving more similarly to a pyrochlore-type structure. The higher oxygen mobility observed for this specific LA (pyrochlore type) sample was therefore attributed to this structure modification. For $T > 600^\circ\text{C}$, dynamic OSC tends to become identical except for the sample MA (figure 4). Furthermore, the upper part of figure 4 shows higher values for dynamic OSC compared to lower part while analysed samples and temperature conditions are similar. This points out that the duration of analysis also affects the estimated values. More precisely with a CO/O_2 pulsing frequency of 0.05 Hz (higher part of figure 4) the duration of OSC measurement is twice that fixed for a pulsing frequency of 0.1 Hz (lower part of figure 4). This provides evidence that the longer the duration of analysis, the higher the dynamic OSC value.

Through this study, it can be concluded that the geometrical factor impact on the dynamic OSC will both depend on the temperature at which the catalyst work and on the characteristic time during which the OSC is measured. Other studies have evidenced the complex relation between specific surface area and dynamic OSC. Kašpar et al. [81] explained that no clear correlation can be observed. During their experiments, they used both H_2 and CO as reducing agent and different results were obtained for each of them. The difference was attributed to the formation of carbonates when using CO which would be the cause of a higher CO consumption [40]. These results are however contradictory to other works since H_2 is generally expected to give higher OSC values [82].

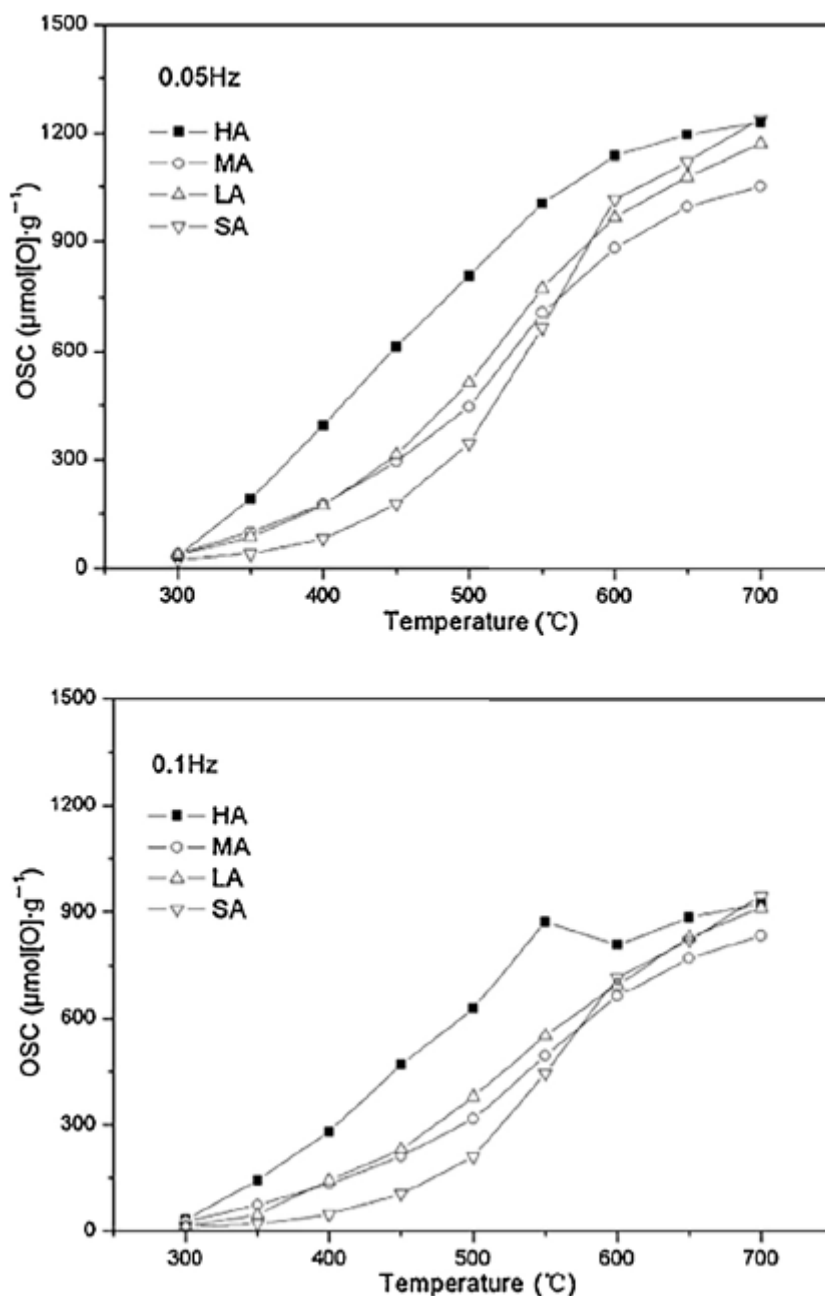


FIGURE 4 DYNAMIC OSC OF $\text{Ce}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}\text{O}_2$ WITH DIFFERENT SURFACE AREAS. OSC WAS MEASURED UNDER 0.05 AND 0.1 Hz BY CO/O₂ PULSE INJECTION, ADAPTED FROM [80]

Some studies were conducted in order to calculate the formation energy of vacancies [83] as a function of the particle size. It resulted that small particles (around 3.5 nm) have the lowest energy of formation of oxygen vacancy and when increasing the size, this energy stays constant from 6 nm to 9 nm. Hence, the smaller particles would provide the higher number of stable vacancies and thus a higher dynamic OSC. Also, the size of the PGM particle is important as shown by Christou and Efstathiou [84]. The dynamic OSC is strongly related to the size of the Pd particle, the smaller the metal particle, the higher the dynamic OSC.

Concerning the shapes of nanocrystals, dynamic OSC is also impacted [78,85–87] but this point will be developed in the next paragraph.

d. Crystal shape - morphology

Generally speaking, the crystal shape of catalysts has always been investigated due to its expected impact on the activity. TWC catalysts are no exception and multiple studies [35,74–78,85–87] have been conducted in order to determine which shapes would help the OSC for ceria based materials. In the literature, there is a consensus that rodlike and cubelike shapes are the best since OSC values tend to be greater than for other polyhedral particles. Most of studies highlighted that a greater proportion of (100) and (110) surfaces is beneficial to the OSC and agreed that plans are to be classified as followed: $(100) > (110) > (111)$. This would be due to lattice oxygen being more easily moved across the bulk to the (100) and (110) surfaces. See figure 5 for details on planes [88]

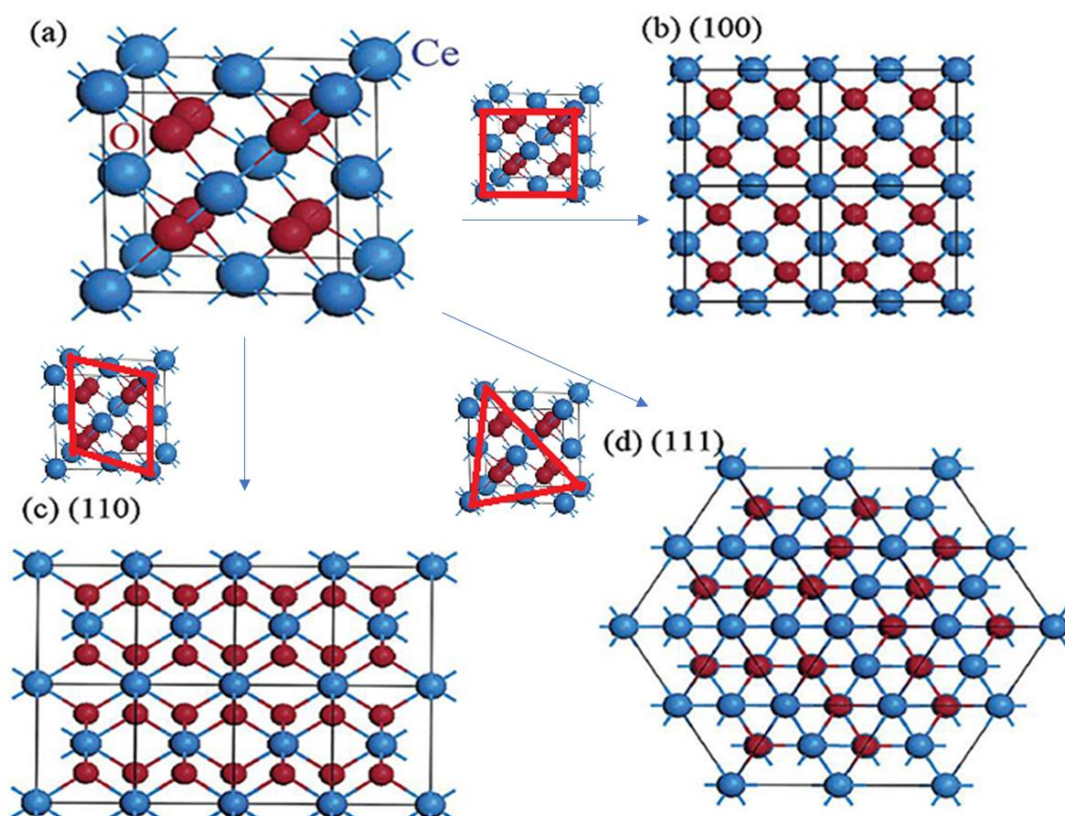


FIGURE 5 (A) FACE-CENTERED CRYSTAL CELL OF THE CeO₂ STRUCTURE. (B–D) THE (100) [OR (200)], (110) AND (111) PLANES OF THE CeO₂ STRUCTURE, ADAPTED FROM [88]

In parallel, the reactivity of surfaces was investigated and a classification was established with the reactivity being in the following order $(100) > (110) > (111)$. These results are thus in agreement with the OSC enhancement observed when these specific exposed planes are present. Other research and previous computer modelling showed similar tendencies when considering the surface energy. Indeed, it was proved that (111) type surfaces have rather low energy whereas (100) faces present more surface energy and are thus believed to be more reactive.

However, it has been recently brought to light that older studies may not have taken all factors into account. As demonstrated by Nolan et al. [86], DFT calculations revealed that (110) surfaces have the lowest vacancy formation energy (1.99 eV, Table 4) and not the expected more reactive (100) one (2.27 eV, Table 4). It is indeed generally assumed that a stable surface

will lead to lower reactivity and lots of studies report consistent results with this tendency. But that might not be relevant when comparing defective surfaces.

TABLE 4: SURFACE ENERGIES OF THE PURE SURFACES (E_S^{PURE}), DFT + U FORMATION ENERGIES (DFT + U E_{VAC}), AND DFT + U FORMATION ENERGIES CORRECTED FOR THE DFT ERROR IN THE O₂ BONDING ENERGY (CORRECTED DFT + U E_{VAC}), FOR THE (111), (110) AND (100) SURFACES OF CERIA, AND THE VACANCY FORMATION ENERGY FROM THE WORK OF SAYLE ET AL. [89], ADAPTED FROM [86]

Surface	E_S^{PURE} (J/m ²)	DFT + U E_{VAC} (eV)	Corrected DFT + U E_{VAC} (eV)	IP E_{VAC} (eV)
(111)	+0.69	+2.60	+3.30	+2.71
(110)	+1.04	+1.99	+2.69	-0.47
(100)	+1.41	+2.27	+2.97	-

Even more recently, Trovarelli et Llorca [74] investigated on the impact of shapes and how to better tune the crystal morphology to face current challenges in TW catalysis (lower light-off and lower temperature activity). Their work also shows that stable surfaces follow the order nanocubes > nanorods > nanopolyhedra when comparing the OSC values with the maximum surface area-normalized of each shape (Table 5).

TABLE 5. OSC OF DIFFERENT NANOSHAPES^A ADAPTED FROM [35,74]

	OSC ($\mu\text{mol O/g}$)	OSC/B.E.T. ($\mu\text{mol O/m}^2$)	Calcd OSC ^b ($\mu\text{mol O/m}^2$)
Nanopolyhedra	318	5.1	6.2
Nanorods	554	9.1	4.9
Nanocubes	353	10.6	5.7

^aCO-OSC measured at 400°C. ^bCalculated according to the theoretical OSC of exposed surfaces.

Yet, they dug into the enhancement of the OSC capacity for small size ceria particles and explain this correlation by the presence of superoxide ions O_2^{2-} on the surface of small particles. Using the study conducted by Xu et al. [90], they show the superoxide can easily transform into peroxides while increasing temperature. But, due to their very high oxidizing power, they can oxidize CO into CO₂ without activation barrier. This leads to the need of a new vacancy to continue the process. Thus, it is important to have a highly reactive ceria in order to help the formation of transient superoxides species. Those superoxides are likely favoured to form upon direct interaction between oxygen and low-coordinated Ce³⁺ ions located in edges, steps, corners or dislocations commonly found in small sub-stoichiometric ceria nanoparticles.

Formation of active oxygen species O_2^{2-} were highlighted on defects over the {111} surface of ceria-based materials and this study [90] demonstrates that these defects are key to generate highly active species on flat surfaces. Thus, a control over the formation of these defects is important in order to obtain generations of catalysts better suited to answer modern issues. As for now, investigations on highly defective faces are still at their beginning but this field of research is promising and should be given more attention.

The morphology has also a strong impact on the supported metals. Most of the studies show that a higher interaction between the metal particles and the support will provide a better dispersion which lead to a better activity in most cases [91–95]. From most of those works, nanorods seemed to be the best nanoshape to use for a better activity but overall, several crucial issues related to the influence of surface oxygen vacancies still remain unclear and the superiority of nanorods is mostly attributed to the high mobility of surface oxygen on {110} faces. However, Tinoco et al. [96] obtained interesting results by reconstructing surfaces. Indeed, they reconstructed {100} surfaces of ceria nanocubes into a set of {111} bounded and zigzagged nanofacets retaining the cubic shape. The performances were drastically changed as metal particles were better fixed on the surface. Lower temperature, better conversion other interesting results came from those reconstructed materials as seen in figure 6.

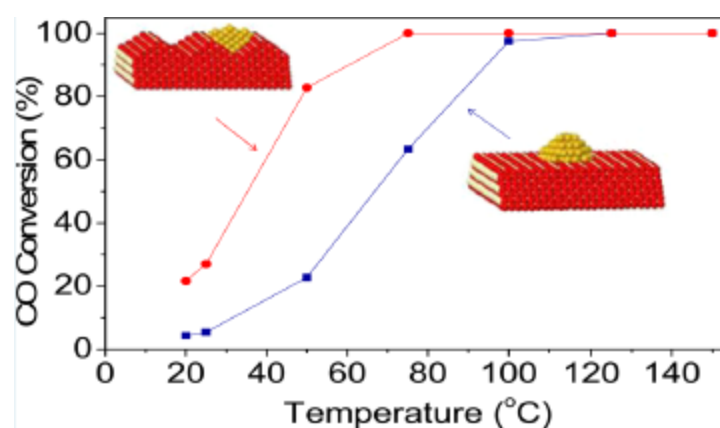


FIGURE 6 DIFFERENCE OF CO CONVERSION BETWEEN NANOCUBES (BLUE) AND RECONSTRUCTED NANOCUBES (RED), ADAPTED FROM [96]

This study has also shown that the reconstruction of facets is decreasing the specific surface area. In the meantime, it increases the metal dispersion. Indeed, after reconstruction the surface was about half of the initial CeO_2 material, but, with a target of 1.5% wt Au loading, the dispersion measured was 1% (0.4% for conventional catalyst). Overall, this led to five times increase of Au surface density in reconstructed facets. Also, an overall 83% increase in intrinsic activity of catalysts was recorded after reconstruction. This can be attributed to a metal's preferential growth on surface defect sites where the contact with the support is maximized as pointed by González et al. [97]. Metal particles would then contact at least two {111} facets which explains a higher activity. This agrees with the consensus regarding a higher activity at their perimeter of metal atoms (Au and PGM) loaded on this kind of support [98,99].

As explained above, ceria nanoshape control is of utmost importance in order to overcome today's challenges in TW catalysis. It has been already developed by studies that breakthrough in this domain would lead to significant advances in the field of TWC, for sure, but more broadly in all practical technological applications and uses of ceria-based materials. A precise control of shapes and exposed faces would then lead to a fine tuning of PGM dispersion, resulting in a high control of catalytic performance of CeO_2 catalysts.

III. Infrared surface analysis

a. Methanol adsorption

When measuring OSC properties, multiple technique exists. One commonly used is the adsorption of methanol [100] on a reduced surface of a ceria-based material in order to form methoxy species. This methodology is helpful in order to analyse the surface as species formed are sensitive to its state. There are three methoxy species that can be formed on the CeO_2 surface by adsorption on cationic sites: type I (mono-coordinated), type II (bi-coordinated or doubly bridging) and type III (tri-coordinated or triply bridging) as described in figure 7.

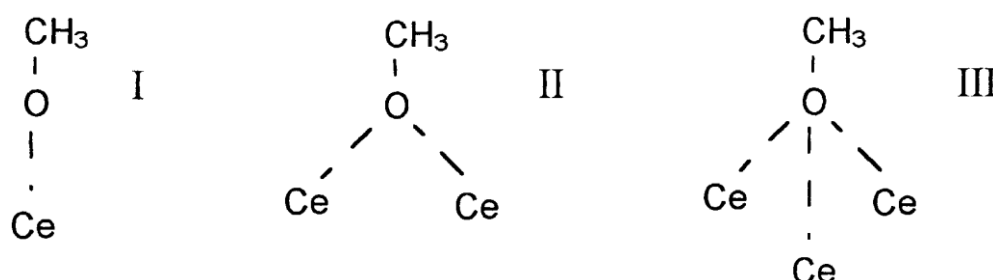
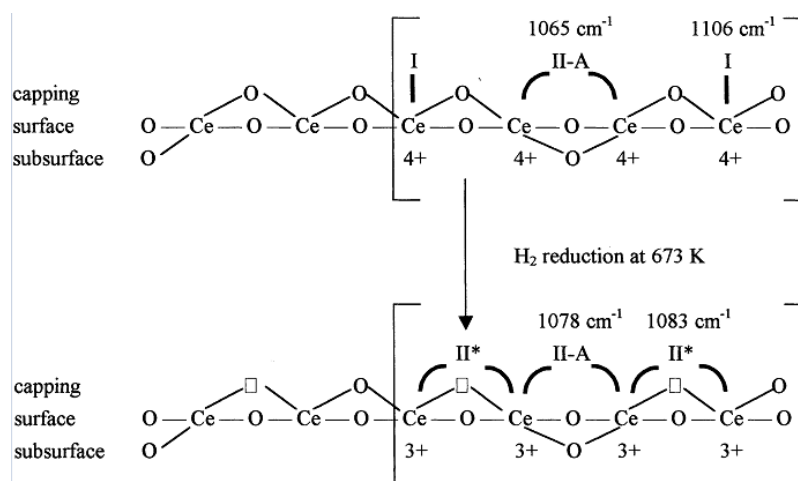


FIGURE 7 DIFFERENT TYPES OF METHOXY SPECIES FORMING ON THE SURFACE OF CERIA AFTER METHANOL ADSORPTION

These species, exhibit distinct $\nu(\text{OC})$ IR bands. Thence, a change of the state of the surface will change the wavenumber at which the band is located (Scheme 1). According to [100] type I are found at 1106 cm^{-1} on ceria oxidized surface, 1119 cm^{-1} on reduced surface and 1163 cm^{-1} on zirconia surface. For type II, the same kind of changes may be noticed. For the ceria's surface, it is recorded at 1065 cm^{-1} for the oxidized state and noted II-A whereas two type II are recorded on the reduced state at 1083 cm^{-1} (type II*) and 1078 cm^{-1} (type II-A) which is explained by the conversion of type I to type II* during the reducing process. On zirconia's surface, a large band at 1071 cm^{-1} is assigned to type II. It might be noted that on ceria oxidized surface, a quantitatively less important type II' at 1045 cm^{-1} is recorded. Finally, type III are only found on ceria's surface at 1012 cm^{-1} .



SCHEME 1 CERIA'S SURFACE STATE DURING REDUCTION AND METHOXY SPECIES BEHAVIOR, ADAPTED FROM [100]

b. Carbon monoxide adsorption

The carbon monoxide is a probe molecule widely known and used to characterize catalysts. Here it is helpful in order to obtain information on the metals present on the surface. Multiple kind of bonds might be recorded depending on the metal. In this study, we will focus on three metals from the PGM: Pt, Pd and Rh. The reference work of Hadjiivanov et al. [101] details the various types of bonding of this probe and surfaces and the resulting infrared spectra..

To begin with, CO is able to form an interaction and coordinate through the C atom, O atom, a bridge or both at the same time. Through the C atom, two distinctions are to be made: the σ bond and the π bond. The former occurs between the HOMO of CO and the LUMO of the metal with which it reacts while the latter is due to HOMO of the metal and the empty $2\pi^*$ of CO where a back-donation of electron occurs (see Figure 8). In our case, PGM are able to do both with strong interactions. The low charge and high d-electron density of these metals allow for an easier formation of π bond with $2\pi^*$ antibonding which results in stronger σ bond thanks to the π back-donation resulting in a blue-shifting. The coordination of CO through its O atom is due to a σ bond. The 4σ of the CO which is located on the O is involved and is therefore more stable than the slightly antibonding than the C bond described previously. Thus, the C-O bond is additionally weakened by the formation of a MO bond and the frequency at which it should be observed is expected to be red-shifted.

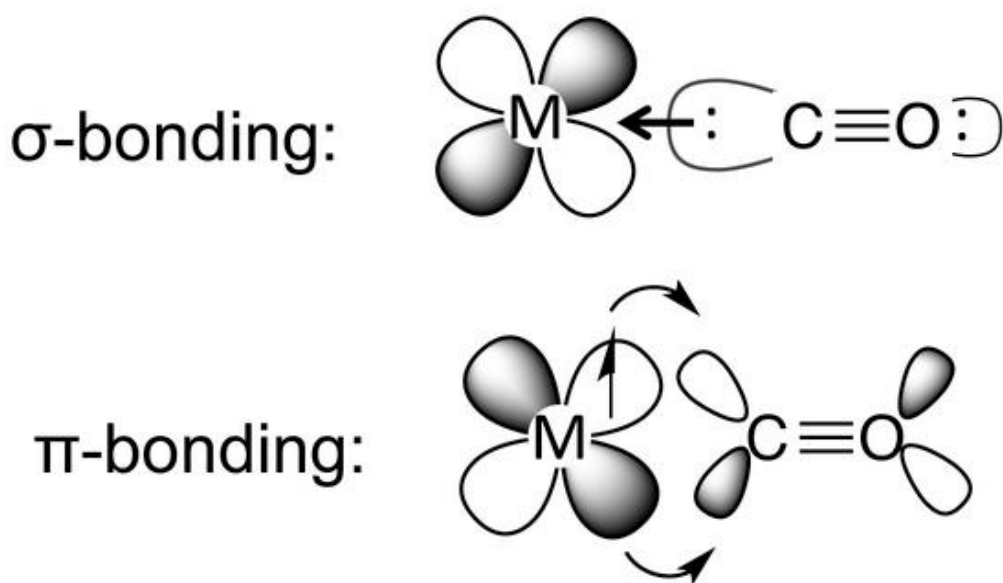


FIGURE 8 REPRESENTATION OF THE TWO USUAL TYPES OF BONDING HAPPENING BETWEEN CO AND A METAL, ADAPTED FROM [102]

A CO molecule in bridging position is unusual when the surface is not metallic but has been found for some PGM. Thanks to a rehybridization from their normal state to sp^2 hybrid orbitals, two sp^2 orbitals are able to interact with two cationic centres (see Figure 9). The lower bond order of the C-O bond in CO in a bridging position relative to the free CO or end-on bonded CO is responsible for a lower CO stretching frequency, similar to C-O double bond in carbonyl compounds. Finally, when bonded via both ends, the bond orders and stretching frequencies are unusually low ($1800\text{-}1600\text{cm}^{-1}$). This type of bonding has been found in PGM studies and believed to be important intermediates in CO activation reactions.

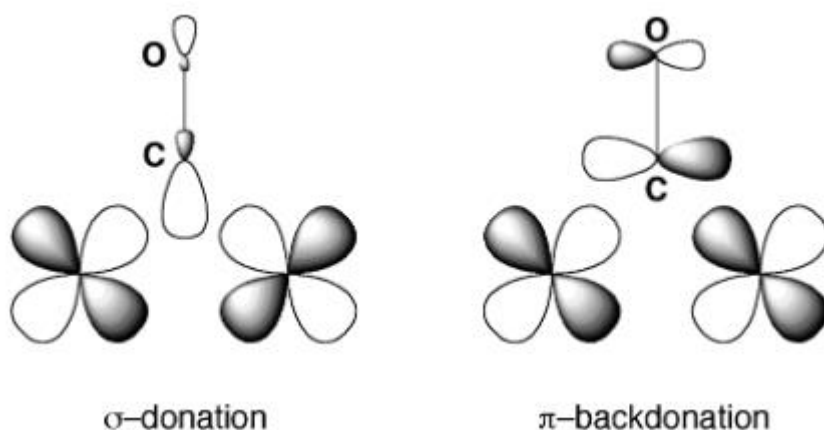


FIGURE 9 ORBITALS FROM CO AND METALS DURING A BRIDGING INTERACTION, ADAPTED FROM [103]

Regarding PGM, their bonds with CO are close but differences are noted. For Rh, generally speaking, carbonyls have been recorded at $2165\text{-}2072\text{cm}^{-1}$ and $2053\text{-}1989\text{cm}^{-1}$. The most typical bands are for $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$ complexes characterized by $\nu_s(\text{CO})$ at $2120\text{-}2075\text{cm}^{-1}$ and $\nu_{as}(\text{CO})$ at $2053\text{-}1989\text{cm}^{-1}$. It has been reported that $\text{Rh}^{n+}\text{-CO}$ ($n>1$) give rise to bands above 2120cm^{-1} . Onto Pd, carbonyls generally are attributed to bands between $2215\text{-}2110\text{cm}^{-1}$, $1995\text{-}1975\text{cm}^{-1}$ and around 1930cm^{-1} . Linear $\text{Pd}^{2+}\text{-CO}$ were observed at $2215\text{-}2145\text{cm}^{-1}$, $\text{Pd}^+\text{-CO}$ at $2140\text{-}2110\text{cm}^{-1}$ and bridging carbonyls were whether attributed between $1995\text{-}1975\text{cm}^{-1}$ or about 1930cm^{-1} . Symmetric and anti-symmetric stretching vibrations of $\text{Pd}^{2+}(\text{CO})_2$ were proposed respectively between $2160\text{-}2140\text{cm}^{-1}$ and at 2125cm^{-1} . Finally, for Pt, bands were observed between $2205\text{-}2110\text{cm}^{-1}$ spectral region and attributed to linear species. $\text{Pt}^{2+}\text{-CO}$ is found at $2205\text{-}2180\text{cm}^{-1}$ or $2135\text{-}2110\text{cm}^{-1}$ whereas $\text{Pt}^+\text{-CO}$ is at about 2130cm^{-1} . $\text{Pt}^{n+}(\text{CO})_2$ gives bands at 2152cm^{-1} and 2133cm^{-1} and losing a on CO ligand are characterized by a band at 2147cm^{-1} . Linear carbonyls Pt^0 have a typical band at 2060cm^{-1} that could be shifted at 2100cm^{-1} . Bridging carbonyls might be found on Pt at 1850cm^{-1} . It has to be noted for the purpose of our subject, Pt/CeO₂-Al₂O₃ gives a carbonyl band at 2160cm^{-1} and Pt/CeO₂ leads to the appearance of $\text{Pt}^{n+}\text{-CO}$ dans at $2141\text{-}2111\text{cm}^{-1}$.

- [1] M.V. Twigg, Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions, *Appl. Catal. B Environ.* 70 (2007) 2–15. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.02.029>.
- [2] D. Rimpas, A. Papadakis, M. Samarakou, OBD-II sensor diagnostics for monitoring vehicle operation and consumption, *Energy Rep.* 6 (2020) 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2019.10.018>.
- [3] T. Leroy, J. Chauvin, N. Petit, G. Corde, MOTION PLANNING CONTROL OF THE AIRPATH OF AN S.I. ENGINE WITH VALVE TIMING ACTUATORS, *IFAC Proc. Vol.* 40 (2007) 617–623. <https://doi.org/10.3182/20070820-3-US-2918.00083>.
- [4] H.S. Gandhi, W.B. Williamson, E.M. Logothetis, J. Tabock, C. Peters, M.D. Hurley, M. Shelef, Affinity of lead for noble metals on different supports, *Surf. Interface Anal.* 6 (1984) 149–161. <https://doi.org/10.1002/sia.740060402>.
- [5] H.C. Yao, Y.F.Y. Yao, Ceria in automotive exhaust catalysts: I. Oxygen storage, *J. Catal.* 86 (1984) 254–265. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90371-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90371-3).
- [6] E.C. Su, C.N. Montreuil, W.G. Rothschild, Oxygen storage capacity of monolith three-way catalysts, *Appl. Catal.* 17 (1985) 75–86. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)82704-9](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82704-9).
- [7] E.C. Su, W.G. Rothschild, Dynamic behavior of three-way catalysts, *J Catal U. S.* 99:2 (1986). [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(86\)90376-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(86)90376-3).
- [8] B. Engler, E. Koberstein*, P. Schubert, Automotive exhaust gas catalysts: Surface structure and activity, *Appl. Catal.* 48 (1989) 71–92. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80267-5](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80267-5).
- [9] Takeshi. Miki, Takao. Ogawa, Masaaki. Haneda, Noriyoshi. Kakuta, Akifumi. Ueno, Syuji. Tateishi, Shinji. Matsuura, Masayasu. Sato, Enhanced oxygen storage capacity of cerium oxides in cerium dioxide/lanthanum sesquioxide/alumina containing precious metals, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 6464–6467. <https://doi.org/10.1021/j100379a056>.
- [10] M. Ozawa, M. Kimura, A. Isogai, The application of CeZr oxide solid solution to oxygen storage promoters in automotive catalysts, *J. Alloys Compd.* 193 (1993) 73–75. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(93\)90314-D](https://doi.org/10.1016/0925-8388(93)90314-D).
- [11] P. Fornasiero, R. Dimonte, G.R. Rao, J. Kaspar, S. Meriani, A. Trovarelli, 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, *J. Catal.* 151 (1995) 168–177. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1019>.
- [12] J.-P. Cuif, G. Blanchard, O. Touret, A. Seigneurin, M. Marczi, E. Quéméré, (Ce, Zr)O₂ Solid Solutions for Three-Way Catalysts, in: 1997: p. 970463. <https://doi.org/10.4271/970463>.
- [13] S. Rossignol, F. Gérard, D. Duprez, Effect of the preparation method on the properties of zirconia-ceria materials, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 1615–1620. <https://doi.org/10.1039/A900536F>.
- [14] M. Miyamoto, M. Arakawa, Y. Oumi, S. Uemiya, Influence of metal cation doping on Ru/CeO₂/Al₂O₃ catalyst for steam reforming of desulfurized kerosene, *Int. J. Hydrog. Energy.* 40 (2015) 2657–2662. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.111>.

- [15] N. Hickey, P. Fornasiero, J. Kašpar, J.M. Gatica, S. Bernal, Effects of the Nature of the Reducing Agent on the Transient Redox Behavior of NM/Ce_{0.68}Zr_{0.32}O₂ (NM=Pt, Pd, and Rh), *J. Catal.* 200 (2001) 181–193. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3201>.
- [16] S. Bedrane, C. Descorme, D. Duprez, Towards the comprehension of oxygen storage processes on model three-way catalysts, *Catal. Today*. 73 (2002) 233–238. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00005-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00005-6).
- [17] X. Courtois, N. Bion, P. Marecot, D. Duprez, The Role of Cerium-based Oxides used as Oxygen Storage Materials in DeNO_x Catalysis, in: P. Granger, V.I. Pârvulescu (Eds.), *Past Present DeNO_x Catal. Mol. Model. Chem. Eng.*, Elsevier, 2007: pp. 235–259. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80209-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80209-6).
- [18] B. Du, L. Zhang, Y. Geng, Y. Zhang, H. Xu, G. Xiang, Testing and evaluation of cold-start emissions in a real driving emissions test, *Transp. Res. Part Transp. Environ.* 86 (2020) 102447. <https://doi.org/10.1016/j.trd.2020.102447>.
- [19] P.J. Andersen, T.H. Ballinger, Improvements in Pd:Rh and Pt:Rh Three Way Catalysts, in: 1999: pp. 1999-01–0308. <https://doi.org/10.4271/1999-01-0308>.
- [20] E. Rohart, S. Verdier, H. Takemori, E. Suda, K. Yokota, High OSC CeO₂/ZrO₂ Mixed Oxides Used as Preferred Metal Carriers for Advanced Catalysts, in: 2007: pp. 2007-01–1057. <https://doi.org/10.4271/2007-01-1057>.
- [21] Y. Hirasawa, K. Katoh, T. Yamada, A. Kohara, Study on New Characteristic CeO₂-ZrO₂ Based Material for Advanced TWC, in: 2009: pp. 2009-01–1078. <https://doi.org/10.4271/2009-01-1078>.
- [22] B.H.-Y. Chen, H.-L. (Russell) Chang, Development of Low Temperature Three-Way Catalysts for Future Fuel Efficient Vehicles, *Johns. Matthey Technol. Rev.* 59 (2015) 64–67. <https://doi.org/10.1595/205651315X686011>.
- [23] D. Duprez, C. Descorme, T. Birchem, E. Rohart, Oxygen Storage and Mobility on Model Three-Way Catalysts, *Top. Catal.* 16 (2001) 49–56. <https://doi.org/10.1023/A:1016622612521>.
- [24] N. Hickey, P. Fornasiero, A comparative study of oxygen storage capacity over Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ mixed oxides investigated by temperature-programmed reduction and dynamic OSC measurements, (n.d.) 6.
- [25] E. Aneggi, M. Boaro, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis, *J. Alloys Compd.* 408–412 (2006) 1096–1102. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.12.113>.
- [26] P. Li, X. Chen, Y. Li, J.W. Schwank, A review on oxygen storage capacity of CeO₂-based materials: Influence factors, measurement techniques, and applications in reactions related to catalytic automotive emissions control, *Catal. Today*. 327 (2019) 90–115. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.059>.
- [27] A. Trovarelli, Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials, *Catal. Rev.* 38 (1996) 439–520. <https://doi.org/10.1080/01614949608006464>.
- [28] C. de Leitenburg, A. Trovarelli, J. Llorca, F. Cavani, G. Bini, The effect of doping CeO₂ with zirconium in the oxidation of isobutane, *Appl. Catal. Gen.* 139 (1996) 161–173. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00334-7](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00334-7).

- [29] S. Bernal, G. Blanco, J.J. Calvino, J.M. Gatica, J.A.P. Omil, J.M. Pintado, Characterisation of Three-Way Automotive Aftertreatment Catalysts and Related Model Systems, *Top. Catal.* 28 (2004) 31–45. <https://doi.org/10.1023/B:TOCA.0000024332.95053.0a>.
- [30] Z.M. Shi, Y. Liu, W.Y. Yang, K.M. Liang, F. Pan, S.R. Gu, Evaluation of cordierite–ceria composite ceramics with oxygen storage capacity, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 1251–1256. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00432-0](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00432-0).
- [31] P. Singh, 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.* 181 (2008) 3248–3256. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.08.018>.
- [32] R.K. Hailstone, A.G. DiFrancesco, J.G. Leong, T.D. Allston, K.J. Reed, A Study of Lattice Expansion in CeO₂ Nanoparticles by Transmission Electron Microscopy, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 15155–15159. <https://doi.org/10.1021/jp903468m>.
- [33] M. Boaro, F. Giordano, S. Recchia, V.D. Santo, M. Giona, A. Trovarelli, On the mechanism of fast oxygen storage and release in ceria-zirconia model catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 52 (2004) 225–237. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.03.021>.
- [34] R. Si, Y.-W. Zhang, S.-J. Li, B.-X. Lin, C.-H. Yan, Urea-Based Hydrothermally Derived Homogeneous Nanostructured Ce_{1-x}Zr_xO₂ (x = 0–0.8) Solid Solutions: A Strong Correlation between Oxygen Storage Capacity and Lattice Strain, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 12481–12488. <https://doi.org/10.1021/jp048084b>.
- [35] H.-X. Mai, L.-D. Sun, Y.-W. Zhang, R. Si, W. Feng, H.-P. Zhang, H.-C. Liu, C.-H. Yan, Shape-Selective Synthesis and Oxygen Storage Behavior of Ceria Nanopolyhedra, Nanorods, and Nanocubes, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 24380–24385. <https://doi.org/10.1021/jp055584b>.
- [36] E. Mamontov, T. Egami, R. Brezny, M. Koranne, S. Tyagi, Lattice Defects and Oxygen Storage Capacity of Nanocrystalline Ceria and Ceria-Zirconia, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 11110–11116. <https://doi.org/10.1021/jp0023011>.
- [37] R. Ran, J. Fan, D. Weng, Microstructure and oxygen storage capacity of Sr-modified Pt/CeO₂–ZrO₂ catalysts, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 22 (2012) 7–14. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2011.12.002>.
- [38] Q. Liang, X. Wu, X. Wu, D. Weng, Role of Surface Area in Oxygen Storage Capacity of Ceria–Zirconia as Soot Combustion Catalyst, *Catal. Lett.* 119 (2007) 265–270. <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9228-0>.
- [39] G. Vlaic, P. Fornasiero, S. Geremia, J. Kašpar, M. Graziani, Relationship between the Zirconia-Promoted Reduction in the Rh-Loaded Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ Mixed Oxide and the Zr–O Local Structure, *J. Catal.* 168 (1997) 386–392. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1644>.
- [40] R.J. Gorte, Ceria in catalysis: From automotive applications to the water–gas shift reaction, *AIChE J.* 56 (2010) 1126–1135. <https://doi.org/10.1002/aic.12234>.
- [41] B.M. Reddy, G. Thrimurthulu, L. Katta, Design of Efficient Ce_xM_{1-x}O_{2-δ} (M = Zr, Hf, Tb and Pr) Nanosized Model Solid Solutions for CO Oxidation, *Catal. Lett.* 141 (2011) 572–581. <https://doi.org/10.1007/s10562-010-0484-z>.

- [42] B.M. Reddy, L. Katta, G. Thrimurthulu, Novel nanosized $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{Ce}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_2$ and $\text{Ce}_x\text{Tb}_{1-x}\text{O}_2$ - δ solid solutions: Structural characteristics and catalytic performance, *Catal. Today*. 175 (2011) 585–592. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.02.047>.
- [43] X. Yao, C. Tang, Z. Ji, Y. Dai, Y. Cao, F. Gao, L. Dong, Y. Chen, Investigation of the physicochemical properties and catalytic activities of $\text{Ce}_{0.67}\text{M}_{0.33}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Zr}^{4+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Sn}^{4+}$) solid solutions for NO removal by CO, *Catal Sci Technol*. 3 (2013) 688–698. <https://doi.org/10.1039/C2CY20610B>.
- [44] Y. Madier, C. Descorme, A.M. Le Govic, D. Duprez, Oxygen Mobility in CeO_2 and $\text{Ce}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2$ Compounds: Study by CO Transient Oxidation and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopic Exchange, *J. Phys. Chem. B*. 103 (1999) 10999–11006. <https://doi.org/10.1021/jp991270a>.
- [45] T. Kanazawa, J. Suzuki, T. Suzuki, A. Mmikawa, 91 Development of Three-Way Catalyst Using Composite Alumina-Ceria-Zirconia, (n.d.) 4.
- [46] A. Adamski, E. Tabor, B. Gil, Z. Sojka, Interaction of NO and NO₂ with the surface of $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ solid solutions – Influence of the phase composition, *Catal. Today*. 119 (2007) 114–119. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.08.003>.
- [47] M. Yashima, H. Arashi, M. Kakihana, M. Yoshimura, Raman Scattering Study of Cubic-Tetragonal Phase Transition in $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ Solid Solution, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 1067–1071. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb07270.x>.
- [48] M.L. Sanjuán, P.B. Oliete, A. Várez, J. Sanz, The role of Ce reduction in the segregation of metastable phases in the ZrO_2 – CeO_2 system, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 689–696. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.10.015>.
- [49] F. Zhang, C.-H. Chen, J.C. Hanson, R.D. Robinson, I.P. Herman, S.-W. Chan, Phases in Ceria-Zirconia Binary Oxide (1-x) CeO_2 -x ZrO_2 Nanoparticles: The Effect of Particle Size, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 1028–1036. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00788.x>.
- [50] S. Abdollahzadeh-Ghom, C. Zamani, T. Andreu, M. Epifani, J.R. Morante, Improvement of oxygen storage capacity using mesoporous ceria–zirconia solid solutions, *Appl. Catal. B Environ.* 108–109 (2011) 32–38. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.07.038>.
- [51] Y. Nagai, T. Nonaka, A. Suda, M. Sugiura, Structure Analysis of CeO_2 - ZrO_2 Mixed Oxides as Oxygen Storage Promoters in Automotive Catalysts, (2002). <https://www.semanticscholar.org/paper/Structure-Analysis-of-CeO2-ZrO2-Mixed-Oxides-as-in-Nagai-Nonaka/8536420c0a98a523a9e0b6be76285b9442cceb44> (accessed December 20, 2021).
- [52] S. Urban, I. Djerdj, P. Dolcet, L. Chen, M. Möller, O. Khalid, H. Camuka, R. Ellinghaus, C. Li, S. Gross, P.J. Klar, Bernd Smarsly, H. Over, In Situ Study of the Oxygen-Induced Transformation of Pyrochlore $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7+x}$ to the κ - $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ Phase, *Chem. Mater.* 29 (2017) 9218–9226. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03091>.
- [53] P.R. Shah, T. Kim, G. Zhou, P. Fornasiero, R.J. Gorte, Evidence for Entropy Effects in the Reduction of Ceria–Zirconia Solutions, *Chem. Mater.* 18 (2006) 5363–5369. <https://doi.org/10.1021/cm061374f>.
- [54] T. Kim, J.M. Vohs, R.J. Gorte, Thermodynamic Investigation of the Redox Properties of Ceria–Zirconia Solid Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 5561–5565. <https://doi.org/10.1021/ie0511478>.

- [55] G. Zhou, P.R. Shah, T. Kim, P. Fornasiero, R.J. Gorte, Oxidation entropies and enthalpies of ceria–zirconia solid solutions, *Catal. Today*. 123 (2007) 86–93. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.01.013>.
- [56] A. Trovarelli, F. Zamar, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, J.T. Kiss, Nanophase Fluorite-Structured CeO₂–ZrO₂ Catalysts Prepared by High-Energy Mechanical Milling, *J. Catal.* 169 (1997) 490–502. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1705>.
- [57] A. Suda, K. Yamamura, Y. Ukyo, T. Sasaki, H. Sobukawa, T. Tanabe, Y. Nagai, M. Sugiura, Effect of Specific Surface Area of Ceria–Zirconia Solid Solutions on Their Oxygen Storage Capacity, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 112 (2004) 581–585. <https://doi.org/10.2109/jcersj.112.581>.
- [58] Z. Ren, P. Wang, J. Kong, M. Wang, L. Chang, Structures and oxygen storage/release capacities of Ce_xZr_{1–x}O₂: Effects of Zr content and preparation method, *J. Energy Chem.* 26 (2017) 647–654. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.04.003>.
- [59] G. Balducci, J. Kašpar, P. Fornasiero, M. Graziani, M.S. Islam, J.D. Gale, Computer Simulation Studies of Bulk Reduction and Oxygen Migration in CeO₂–ZrO₂ Solid Solutions, *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 1750–1753. <https://doi.org/10.1021/jp962530g>.
- [60] G. Balducci, J. Kašpar, P. Fornasiero, M. Graziani, M.S. Islam, Surface and Reduction Energetics of the CeO₂–ZrO₂ Catalysts, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 557–561. <https://doi.org/10.1021/jp972400n>.
- [61] A.B. Kehoe, D.O. Scanlon, G.W. Watson, Role of Lattice Distortions in the Oxygen Storage Capacity of Divalently Doped CeO₂, *Chem. Mater.* 23 (2011) 4464–4468. <https://doi.org/10.1021/cm201617d>.
- [62] M. Yashima, K. Morimoto, N. Ishizawa, M. Yoshimura, Zirconia–Ceria Solid Solution Synthesis and the Temperature–Time–Transformation Diagram for the 1:1 Composition, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 1745–1750. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb06643.x>.
- [63] R. Rao, L. Lianying, L. Fengyi, Effect of Sr on the properties of Ce–Zr–La mixed oxides, *J. Serbian Chem. Soc.* 71 (2006) 285–291. <https://doi.org/10.2298/JSC0603285R>.
- [64] J.-P. Cuif, G. Blanchard, O. Touret, M. Marczi, E. Quéméré, New Generation of Rare Earth Compounds for Automotive Catalysis, in: 1996: p. 961906. <https://doi.org/10.4271/961906>.
- [65] C. Hori, Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed CeO₂–ZrO₂ system, *Appl. Catal. B Environ.* 16 (1998) 105–117. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(97\)00060-X](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(97)00060-X).
- [66] J. da S.L. Fonseca, H.S. Ferreira, N. Bion, L. Pirault-Roy, M. do C. Rangel, D. Duprez, F. Epron, Cooperative effect between copper and gold on ceria for CO–PROX reaction, *Catal. Today*. 180 (2012) 34–41. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.06.008>.
- [67] N. Kamiuchi, M. Haneda, M. Ozawa, Enhancement of OSC property of Zr rich ceria–zirconia by loading a small amount of platinum, *Catal. Today*. 232 (2014) 179–184. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.044>.
- [68] T. Yamada, K. Kayano, M. Funabiki, Platinum metals–ceria synergism in autoexhaust catalyst, (n.d.) 4.

- [69] S. Bedrane, C. Descorme, D. Duprez, Investigation of the oxygen storage process on ceria- and ceria-zirconia-supported catalysts, *Catal. Today*. 75 (2002) 401–405. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00089-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00089-5).
- [70] O.V. Safonova, A.A. Guda, C. Paun, N. Smolentsev, P.M. Abdala, G. Smolentsev, M. Nachtegaal, J. Szlachetko, M.A. Soldatov, A.V. Soldatov, J.A. van Bokhoven, Electronic and Geometric Structure of Ce³⁺ Forming Under Reducing Conditions in Shaped Ceria Nanoparticles Promoted by Platinum, *J. Phys. Chem. C*. 118 (2014) 1974–1982. <https://doi.org/10.1021/jp409571b>.
- [71] M.P. Yeste, J.C. Hernández, S. Bernal, G. Blanco, J.J. Calvino, J.A. Pérez-Omil, J.M. Pintado, Comparative study of the reducibility under H₂ and CO of two thermally aged Ce_{0.62}Zr_{0.38}O₂ mixed oxide samples, *Catal. Today*. 141 (2009) 409–414. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.04.023>.
- [72] N. Laosiripojana, W. Sutthisripok, S. Assabumrungrat, Reactivity of high surface area CeO₂ synthesized by surfactant-assisted method to ethanol decomposition with and without steam, *Chem. Eng. J.* 127 (2007) 31–38. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.09.020>.
- [73] B.-S. Shin, J.-H. Bae, J.-P. Yoo, S.-J. Choung, Y.-I. Song, G.-K. Yeo, Correlation between activity and oxygen storage capacity of ceria on Pd-only three-way catalysts, *Korean J. Chem. Eng.* 15 (1998) 474–479. <https://doi.org/10.1007/BF02707094>.
- [74] A. Trovarelli, J. Llorca, Ceria Catalysts at Nanoscale: How Do Crystal Shapes Shape Catalysis?, *ACS Catal.* 7 (2017) 4716–4735. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01246>.
- [75] J. Kullgren, K. Hermansson, P. Broqvist, Supercharged Low-Temperature Oxygen Storage Capacity of Ceria at the Nanoscale, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 604–608. <https://doi.org/10.1021/jz3020524>.
- [76] T.S. Sreeremya, A. Krishnan, K.C. Remani, K.R. Patil, D.F. Brougham, S. Ghosh, Shape-Selective Oriented Cerium Oxide Nanocrystals Permit Assessment of the Effect of the Exposed Facets on Catalytic Activity and Oxygen Storage Capacity, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7 (2015) 8545–8555. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00298>.
- [77] K. Zhou, X. Wang, X. Sun, Q. Peng, Y. Li, Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes, *J. Catal.* 229 (2005) 206–212. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.11.004>.
- [78] E. Aneggi, D. Wiaters, C. de Leitenburg, J. Llorca, A. Trovarelli, Shape-Dependent Activity of Ceria in Soot Combustion, *ACS Catal.* 4 (2014) 172–181. <https://doi.org/10.1021/cs400850r>.
- [79] L. Pastor-Pérez, T. Reina, S. Ivanova, M. Centeno, J. Odriozola, A. Sepúlveda-Escribano, Ni-CeO₂/C Catalysts with Enhanced OSC for the WGS Reaction, *Catalysts*. 5 (2015) 298–309. <https://doi.org/10.3390/catal5010298>.
- [80] M. Zhao, M. Shen, J. Wang, Effect of surface area and bulk structure on oxygen storage capacity of Ce_{0.67}Zr_{0.33}O₂, *J. Catal.* 248 (2007) 258–267. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.03.005>.
- [81] J. Kašpar, R. Di Monte, P. Fornasiero, M. Graziani, H. Bradshaw, C. Norman, Dependency of the Oxygen Storage Capacity in Zirconia–Ceria Solid Solutions upon Textural Properties, *Top. Catal.* 16 (2001) 83–87. <https://doi.org/10.1023/A:1016682831177>.

- [82] J. Gong, D. Wang, J. Li, N. Currier, A. Yezerets, Dynamic oxygen storage modeling in a three-way catalyst for natural gas engines: A dual-site and shrinking-core diffusion approach, *Appl. Catal. B Environ.* 203 (2017) 936–945. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.005>.
- [83] T.X.T. Sayle, F. Caddeo, X. Zhang, T. Sakthivel, S. Das, S. Seal, S. Ptasińska, D.C. Sayle, Structure–Activity Map of Ceria Nanoparticles, Nanocubes, and Mesoporous Architectures, *Chem. Mater.* 28 (2016) 7287–7295. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02536>.
- [84] S.Y. Christou, A.M. Efstathiou, Effects of Pd particle size on the rates of oxygen back-spillover and CO oxidation under dynamic oxygen storage and release measurements over Pd/CeO₂ catalysts, *Top. Catal.* 42–43 (2007) 351–355. <https://doi.org/10.1007/s11244-007-0204-0>.
- [85] T. Désaunay, G. Bonura, V. Chiodo, S. Freni, J.-P. Couzinié, J. Bourgon, A. Ringuedé, F. Labat, C. Adamo, M. Cassir, Surface-dependent oxidation of H₂ on CeO₂ surfaces, *J. Catal.* 297 (2013) 193–201. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.10.011>.
- [86] M. Nolan, S.C. Parker, G.W. Watson, The electronic structure of oxygen vacancy defects at the low index surfaces of ceria, *Surf. Sci.* 595 (2005) 223–232. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2005.08.015>.
- [87] Z. Wu, M. Li, S.H. Overbury, On the structure dependence of CO oxidation over CeO₂ nanocrystals with well-defined surface planes, *J. Catal.* 285 (2012) 61–73. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.09.011>.
- [88] A. Younis, D. Chu, S. Li, Cerium Oxide Nanostructures and their Applications, in: M.A. Farrukh (Ed.), *Funct. Nanomater., InTech*, 2016. <https://doi.org/10.5772/65937>.
- [89] T.X. T. Sayle, S. C. Parker, C.R. A. Catlow, Surface oxygen vacancy formation on CeO₂ and its role in the oxidation of carbon monoxide, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 0 (1992) 977–978. <https://doi.org/10.1039/C39920000977>.
- [90] J. Xu, J. Harmer, G. Li, T. Chapman, P. Collier, S. Longworth, S.C. Tsang, Size dependent oxygen buffering capacity of ceria nanocrystals, *Chem. Commun.* 46 (2010) 1887–1889. <https://doi.org/10.1039/B923780A>.
- [91] Y. Lin, Z. Wu, J. Wen, K. Ding, X. Yang, K.R. Poeppelmeier, L.D. Marks, Adhesion and Atomic Structures of Gold on Ceria Nanostructures: The Role of Surface Structure and Oxidation State of Ceria Supports, *Nano Lett.* 15 (2015) 5375–5381. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02694>.
- [92] R. Si, M. Flytzani-Stephanopoulos, Shape and Crystal-Plane Effects of Nanoscale Ceria on the Activity of Au–CeO₂ Catalysts for the Water–Gas Shift Reaction, *Angew. Chem.* 120 (2008) 2926–2929. <https://doi.org/10.1002/ange.200705828>.
- [93] L. Torrente-Murciano, F.R. Garcia-Garcia, Effect of nanostructured support on the WGS activity of Pt/CeO₂ catalysts, *Catal. Commun.* 71 (2015) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.07.021>.
- [94] H. Huang, Q. Dai, X. Wang, Morphology effect of Ru/CeO₂ catalysts for the catalytic combustion of chlorobenzene, *Appl. Catal. B Environ.* 158–159 (2014) 96–105. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.01.062>.

- [95] X. Du, D. Zhang, L. Shi, R. Gao, J. Zhang, Morphology Dependence of Catalytic Properties of Ni/CeO₂ Nanostructures for Carbon Dioxide Reforming of Methane, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 10009–10016. <https://doi.org/10.1021/jp300543r>.
- [96] M. Tinoco, S. Fernandez-Garcia, M. Lopez-Haro, A.B. Hungria, X. Chen, G. Blanco, J.A. Perez-Omil, S.E. Collins, H. Okuno, J.J. Calvino, Critical Influence of Nanofaceting on the Preparation and Performance of Supported Gold Catalysts, *ACS Catal.* 5 (2015) 3504–3513. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00086>.
- [97] J.C. González, J.C. Hernández, M. López-Haro, E. del Río, J.J. Delgado, A.B. Hungría, S. Trasobares, S. Bernal, P.A. Midgley, J.J. Calvino, 3 D Characterization of Gold Nanoparticles Supported on Heavy Metal Oxide Catalysts by HAADF-STEM Electron Tomography, *Angew. Chem.* 121 (2009) 5417–5419. <https://doi.org/10.1002/ange.200901308>.
- [98] N. Ta, J. (Jimmy) Liu, S. Chenna, P.A. Crozier, Y. Li, A. Chen, W. Shen, Stabilized Gold Nanoparticles on Ceria Nanorods by Strong Interfacial Anchoring, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 20585–20588. <https://doi.org/10.1021/ja310341j>.
- [99] M. Cargnello, V.V.T. Doan-Nguyen, T.R. Gordon, R.E. Diaz, E.A. Stach, R.J. Gorte, P. Fornasiero, C.B. Murray, Control of Metal Nanocrystal Size Reveals Metal-Support Interface Role for Ceria Catalysts, *Science*. 341 (2013) 771–773. <https://doi.org/10.1126/science.1240148>.
- [100] C. Binet, M. Daturi, Methanol as an IR probe to study the reduction process in ceria–zirconia mixed compounds, *Catal. Today*. 70 (2001) 155–167. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00415-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00415-1).
- [101] K.I. Hadjiivanov, G.N. Vayssilov, Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule, in: *Adv. Catal.*, Academic Press, 2002: pp. 307–511. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(02\)47008-3](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(02)47008-3).
- [102] How does CO act as a ligand? | Socratic, Socratic.Org. (n.d.). <https://socratic.org/questions/how-does-co-act-as-a-ligand> (accessed September 21, 2022).
- [103] J.C. Green, M.L.H. Green, G. Parkin, The occurrence and representation of three-centre two-electron bonds in covalent inorganic compounds, *Chem. Commun.* 48 (2012) 11481. <https://doi.org/10.1039/c2cc35304k>.

Section expérimentale

I. Échantillons de catalyseur

Les échantillons étudiés dans cette thèse ont été développés par le partenaire industriel Toyota à partir d'une méthodologie de synthèse originale et non divulguée ont été fournis dans le cadre du projet.

Leurs caractéristiques mesurées et transmises par le partenaire sont résumées dans le tableau 1. Ces échantillons de TWC sont composés d'un métal du groupe du platine (PGM, ici Pt, Pd ou Rh) supporté sur un matériau qui a été sélectionné dans une série d'oxydes mixtes entre Ce et Zr (série d'échantillons CZ). Des échantillons sans métaux PGM ont aussi été fournis dans le cadre d'analyse de la réactivité du support seul. Ces échantillons sans métal ont été comparés à un oxyde de cérium de référence de Solvay (CeO_2). Des isothermes d'adsorption de N_2 traitées par la méthode BET ont également été réalisées au LCS afin d'obtenir des éléments de caractérisation comparatifs. Les résultats ont donné une surface proche de $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ pour les échantillons de la série CZ, en accord avec celles fournies par le partenaire industriel. La surface spécifique de l'oxyde de cérium de référence est de $180 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

TABEAU 1 RESUME DES CARACTERISTIQUES COMMUNIQUEES POUR LES ECHANTILLONS DE TWC TRANSMIS PAR TOYOTA POUR L'ETUDE DE LEUR PROPRIETE EN OSC

Catalyseur PGM-CZ	Chargement en PGM [pds%]	Teneur en CeO_2 ICP [mol%]	Surface spécifique – Frais avec PGM [m^2/g]
Pt-C100Z0	0,2	100,0	94,5
Pt-C90Z10	0,2	92,5	92,7
Pt-C70Z30	0,2	76,6	101,3
Pt-C50Z50	0,2	58,5	110,4
Pt-C30Z70	0,2	37,6	92,8
Pt-C10Z90	0,2	13,6	93,9
Pt-C0Z100	0,2	0,0	81,9
Pd-C100Z0	0,2	100,0	94,0
Pd-C90Z10	0,2	92,5	91,1
Pd-C70Z30	0,2	76,6	101,8
Pd-C50Z50	0,2	58,5	110,7
Pd-C30Z70	0,2	37,6	94,2
Pd-C10Z90	0,2	13,6	99,2
Pd-C0Z100	0,2	0,0	94,2
Rh-C100Z0	0,2	100,0	95,1
Rh-C90Z10	0,2	92,5	90,0
Rh-C70Z30	0,2	76,6	100,9
Rh-C50Z50	0,2	58,5	108,9
Rh-C30Z70	0,2	37,6	92,2

Rh-C10Z90	0,2	13,6	93,7
Rh-C0Z100	0,2	0,0	87,3

II. Techniques d'analyse

a. Analyse texturale : isotherme d'adsorption de N₂

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote ont été mesurées à -196 °C à l'aide de l'analyseur d'adsorption volumétrique Micromeritics ASAP 2020. Les échantillons ont été dégazés à 250 °C sous vide pendant 12 h avant l'analyse. Les surfaces spécifiques ont été déterminées à partir de l'équation BET. Le volume total a été calculé à partir du volume adsorbé à $P/P_0 = 0,95$. Les distributions de la taille des pores des solides ont été estimées par la méthode BJH.

b. Structure : diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est utilisée pour obtenir des informations sur la structure des matériaux cristallins, c'est à dire sur la nature de la maille élémentaire qui se répète selon un ordre à longue distance. L'analyse DRX est basée sur la mesure d'interférences créées lors de l'interaction entre des rayons X monochromatiques et un échantillon cristallin. Les rayons X sont générés par un tube à rayons cathodiques, puis filtrés pour produire un rayonnement monochromatique qui est ensuite concentré et dirigé vers l'échantillon. L'interaction des rayons naissants avec l'échantillon produit des interférences constructives et un rayon diffracté. La diffraction des rayons X au niveau des cristaux est décrite par la loi de Bragg ($n \lambda = 2 d \sin \theta$), cette loi explique pourquoi les faces stratifiées des cristaux semblent réfléchir les faisceaux de rayons X à certains angles d'incidence (thêta, θ). Dans ce travail, les diagrammes DRX ont été enregistrés sur des poudres, avec un diffractomètre PANalyticalX'Pert Pro utilisant un rayonnement Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, 45 kV, 40 mA).

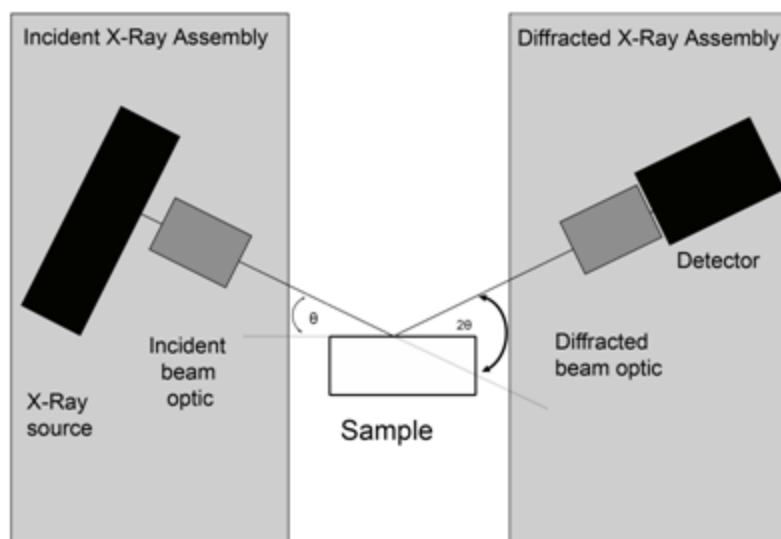


FIGURE 1 SYSTEME CONVENTIONNEL DE XRD

c. Morphologie et Facettage : Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission a été utilisée dans ce projet afin d'observer la structure fine de la morphologie des échantillons. Chaque poudre étudiée a été mélangée dans un solvant (éthanol) puis une goutte de la suspension a été déposée sur une grille de cuivre (300 mesh) recouverte d'un film de carbone troué. Les échantillons ont ensuite été observés par

microscopie électronique à transmission à l'aide d'un microscope JEOL ARM200F équipé d'une cathode froide de type FEG et doublement corrigé (correcteurs d'aberration sphérique pour STEM et pour TEM). Le microscope était alimenté par une tension de 80kV ou 200kV. La résolution en mode TEM est de l'ordre de 0,12 nm. Toutes les images numérisées ont été acquises et traitées à l'aide du logiciel DigitalMicrograph (version DMS2).

d. Analyse de surface : Spectrométrie FTIR

La surface des matériaux est directement impliquée dans toutes les étapes de catalyse : adsorption, réaction, désorption, diffusion, etc. Pour cette raison, l'analyse des surfaces est un des aspects les plus importants de la chimie des solides. Généralement, les surfaces analysées présentent un grand nombre de défauts tels que des bords, coins, terrasses, marches, et autres. Ces défauts conduisent à des propriétés et des réactivités de surface différentes. Les ions se trouvant en surface sont en général caractérisés par une coordination plus faible que ceux du volume (sites de coordination insaturée ou CUS), et cette coordination les rend actifs pour l'adsorption de molécules ainsi rendue actives pour diverses réactions catalytiques. La spectroscopie infrarouge (IR), sensible par principe aux vibrations moléculaires, peut fournir des informations directes sur la nature chimique de la surface et/ou indirectes via l'adsorption des molécules sondes. Une molécule sonde étant définie comme une substance qui interagit avec la surface : l'altération de ses caractéristiques vibrationnelles à la suite de l'adsorption doit pouvoir fournir des informations sur les propriétés, la localisation, la concentration du nombre de sites, etc... *. Pour cette raison, l'IR est une excellente technique pour étudier la surface du catalyseur et comprendre le rôle des sites actifs dans la réaction catalytique.

De plus, non seulement le LCS s'investit historiquement dans l'application de la spectroscopie IR à la caractérisation de solides mais également le développement d'une méthodologie de modélisation cinétique exploitant un nombre élevé de données spectrales IR est au cœur de ce projet de recherche. C'est pour ces raisons que la spectrométrie FTIR sera présentée de manière plus exhaustive que les autres techniques d'analyse.

La spectroscopie infrarouge (IR) repose sur l'interaction de rayonnement électromagnétique avec l'échantillon. Ce rayonnement est caractérisé par sa fréquence (ν), ou sa longueur d'onde (λ). Le nombre d'onde, qui correspond à la l'inverse de la longueur d'onde ($1/\lambda$) est plus largement utilisé en spectroscopie IR. Cette technique d'analyse donne accès à une identification des fonctions chimiques à partir de leurs fréquences caractéristiques de vibration. La comparaison entre le rayonnement incident et transmis au travers de l'échantillon permet l'identification et la quantification des principales fonctions chimiques présentes dans l'échantillon [1]. La figure 2 représente les différents niveaux d'énergie d'une molécule isolée soumis à un rayonnement électromagnétique.

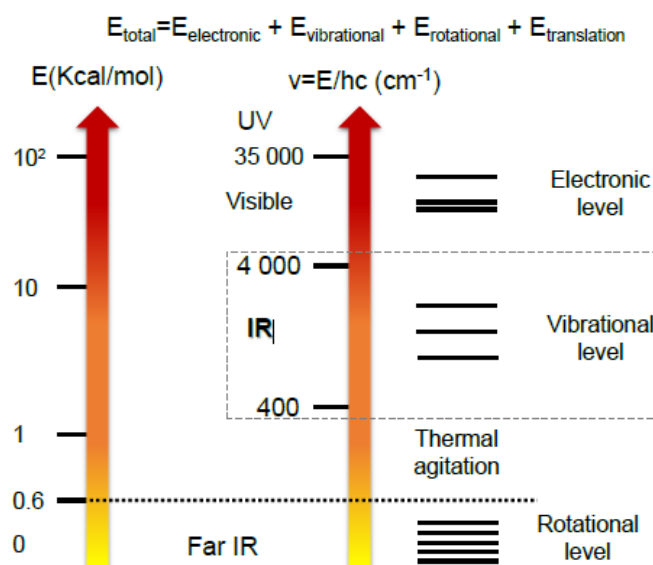


FIGURE 2 DIAGRAMME D'ENERGIE D'UNE MOLECULE ISOLEE, ADAPTE DE [2]

Dans le cas de la spectroscopie IR (entre $4\,000\text{ cm}^{-1}$ – 400 cm^{-1}), on s'intéresse aux niveaux d'énergie de vibration. La loi de Beer-Lambert, permet de relier l'absorbance pour une fréquence ν à la concentration de la fonction chimique analysée :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \times L \times C$$

EQUATION 1

Où A est l'absorbance à la fréquence ν , I_0 l'intensité du rayonnement IR incident, I l'intensité du rayonnement IR transmis, ε le coefficient d'absorption molaire ($\text{mol}^{-1}.\text{cm}^2$) caractéristique de la vibration de fréquence ν , L l'épaisseur de l'échantillon (cm), et C la concentration en ($\text{mol}.\text{cm}^{-3}$). La mesure d'absorbance ou de transmission peut être effectuée à l'aide de différents types d'équipements. Actuellement, les spectrophotomètres à transformée de Fourier sont les plus couramment utilisés. Ils sont constitués d'une source générant le rayonnement infrarouge, d'un interféromètre et d'un détecteur pour détecter le rayonnement issu du trajet optique généré par le système (figure 3).

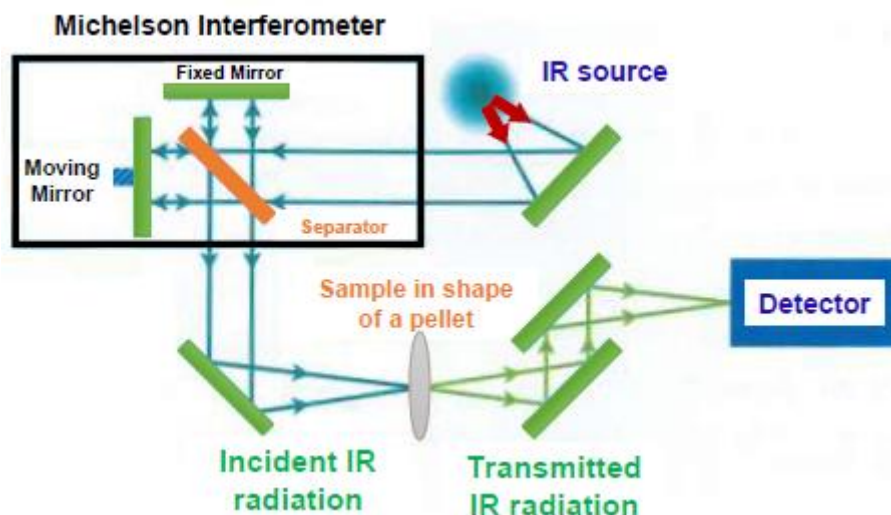


FIGURE 3 PRINCIPE GENERAL DE FONCTIONNEMENT D'UN SPECTROMETRE FTIR, ADAPTE DE [2]

Comme indiqué plus haut, un outil puissant pour obtenir une description détaillée des propriétés de surface du catalyseur consiste en l'utilisation de molécules sondes en combinaison avec une technique d'investigation capable de mesurer avec une sensibilité suffisante l'interaction de la surface de la sonde [3,4]. Cette méthode est indirecte car c'est le comportement vibrationnel de la sonde à la surface qui est suivi et qui donne des informations sur l'état de la surface de l'échantillon. Suivant la fréquence de vibration de la molécule sonde, on obtient des informations sur le site sur lequel elle est adsorbée. Le rôle de ces molécules est donc essentiel car il révèle de nombreuses caractéristiques des ions de surface qui sont souvent « invisibles » pour l'IR. Le comportement des molécules sondes adsorbées va donc permettre de renseigner sur ces ions.

Ainsi, on est amené à se demander ce qu'est une molécule sonde. Dans ce projet, deux molécules sondes ont été utilisées afin de mener à bien les expériences d'infrarouge : le méthanol et le monoxyde de carbone.

i. Caractérisation superficielle par adsorption de molécule sonde : méthodologie *in-situ*

Les propriétés catalytiques des échantillons peuvent donc être analysées grâce à l'IR. Deux techniques ont été développées et sont actuellement utilisées au laboratoire. Nous nous intéresserons à la première dans cette partie : la méthodologie dite '*in-situ*'. Cette technique permet d'identifier les espèces chimiques formées lors de l'interaction de certaines molécules sonde avec le catalyseur qui subit au préalable un traitement thermique sous conditions contrôlées, en général sous vide à température élevée. Le méthanol est la molécule sonde retenue dans le contexte de notre étude en raison de recherches antérieures ayant montré sa sensibilité aux cations superficiels des catalyseurs TWC (formation d'espèces méthoxy par chimisorption) [5]. Divers prétraitements ont été effectués et seront présentés plus loin dans ce chapitre. Deux outils ont été utilisés pour caractériser la réactivité de nos échantillons grâce à cette technique : la cellule classique *in-situ* et la cellule carroucell.

1. Cellule FTIR classique

Le schéma de la figure 4 présente une description complète de la cellule *in-situ* utilisée. Le catalyseur sous la forme d'une pastille pressée et auto-supportée est placé dans la partie basse

du porte-pastille. Ce dernier est introduit dans la cellule, elle-même composée de parties inférieure et supérieure couplées à l'aide d'un joint polymère serti par un raccord métallique. Le système de chauffage adapté pour l'activation thermique du catalyseur se trouve hors du faisceau infrarouge et le porte-pastille se déplace à l'aide d'un aimant doux qui permet de positionner l'échantillon soit dans le four (porte-pastille en position haute) soit dans la partie adaptée pour l'acquisition des spectres (porte-pastille en position basse). Deux des trois vannes qui composent cette cellule permettent l'introduction de quantités connues de molécule sonde (petit volume d'ajout), alors que la troisième vanne, de diamètre plus grand, facilite l'évacuation complète des gaz lors de l'activation sous vide poussé.

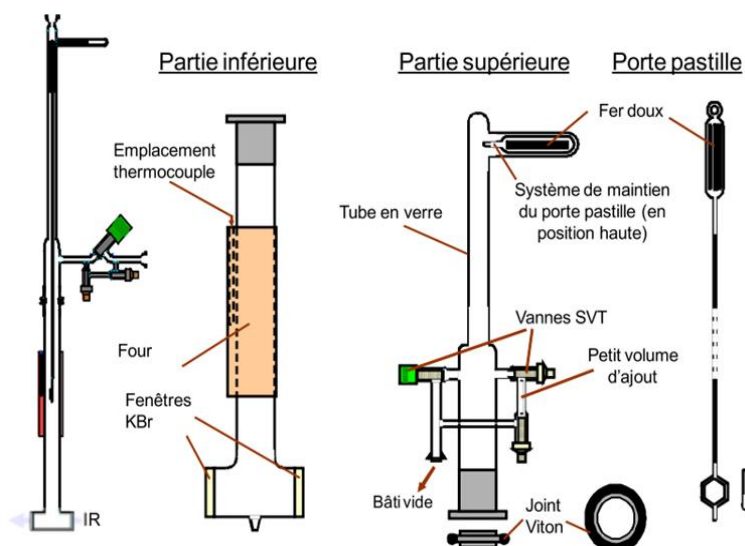


FIGURE 4 CELLULE 'IN-SITU' CLASSIQUE

La cellule est elle-même reliée à un bâti composé de lignes en verre pour introduire la molécule sonde, d'un système de pompage pour assurer l'activation du catalyseur jusqu'à une pression de 10^{-6} torr et de jauges pour connaître à tout moment la pression du système. De plus, un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) connecté à un ordinateur permet l'acquisition et le traitement des spectres. Un schéma du montage in-situ complet est montré dans la figure 5.

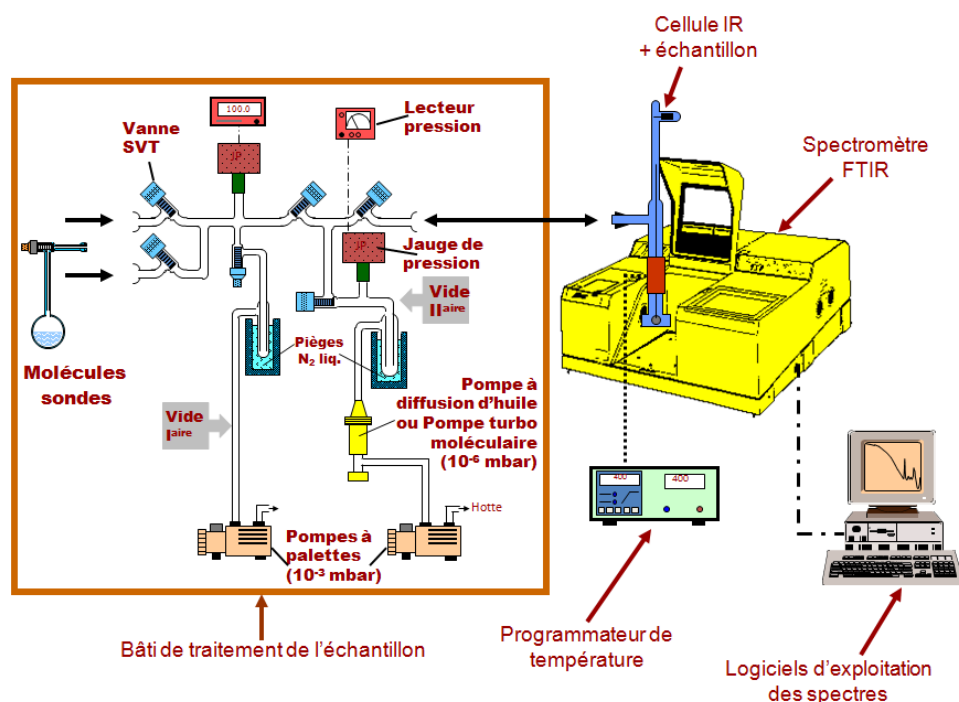


FIGURE 5 SYSTEME COMPLET D'UN MONTAGE IN-SITU

2. Carroucell

La cellule Carroucell est une invention récente du laboratoire LCS qui a été développée afin d'accroître la capacité d'analyses IR 'de routine'. Son principe de fonctionnement permet de pouvoir réaliser un grand nombre d'analyses sur de multiples échantillons soumis aux mêmes conditions expérimentales. Un schéma de la cellule Carroucell se trouve en figure 6. La cellule est capable d'accueillir jusqu'à 12 échantillons simultanément. Souvent, seulement 11 seront étudiés afin de permettre régulièrement l'enregistrement d'un spectre de la phase gazeuse. Les échantillons sont placés dans des porte-échantillons sur un râtelier rotatif. Ce râtelier va contrôler à la fois le positionnement des échantillons afin de les faire passer un à un devant le faisceau IR mais aussi la hauteur à laquelle ils se trouvent. Le contrôle de la hauteur permet de laisser les échantillons de manière constante dans une zone de chauffage afin de les maintenir tous à la même température expérimentale. Une jauge de pression est également installée sur la cellule afin de suivre la pression des gaz introduits. Ces gaz sont introduits grâce à la connexion au système de vide via un bâti similaire à celui utilisé pour la cellule IR classique détaillée en figure 5.

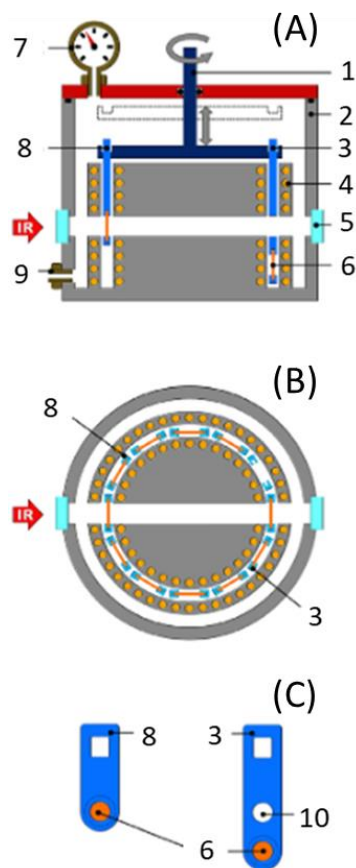


FIGURE 6 SCHEMA DE LA CELLULE CARROUCELL AVEC UNE VUE LONGITUDINALE (A), DU DESSUS (B) ET DES PORTE-ECHANTILLONS (C). 1 – RATELIER ROTATIF POUR 12 PORTE-ECHANTILLONS (ACIER INOXIDABLE), 2 – CORPS DE LA CELLULE (ACIER INOXIDABLE), 3 – GRAND PORTE-ECHANTILLON (QUARTZ), 4 – CHAUFFAGE, 5 – FENETRE EN KBr, 6 – ECHANTILLON EN DISQUE, 7 – JAUGE DE PRESSION, 8 – PETIT PORTE-ECHANTILLON, 9 – CONNEXION AU SYSTEME DE VIDE, 10 – TROU POUR LE FAISCEAU IR. FIGURE ADAPTEE DE [6]

3. Prétraitements et protocoles expérimentaux

Pour réaliser les mesures d'IR *'in situ'*, les échantillons en poudre sont mis sous forme de pastilles (disque). Ces pastilles sont pressées en exerçant une 'pression' comprise entre 1 et 2 tonnes.cm⁻² et possèdent les caractéristiques suivantes : leur masse est d'environ 25mg (+/- 1mg) et elles ont un diamètre d=16 mm. Il est important de ne pas utiliser trop de poudre lors de la confection des pastilles car elles doivent être suffisamment fines pour pouvoir laisser passer le rayon IR, l'analyse quantitative s'effectuant en absorbance.

Avant chaque expérience, le catalyseur est soumis à une étape d'activation suivant les paliers thermiques de la figure 7 (montée à 450°C afin d'éliminer un maximum d'impuretés présentes sur l'échantillon) et sous vide dynamique poussé afin d'obtenir une pression de l'ordre de 10⁻⁶ torr. Des traitements ultérieurs sous oxygène ou sous hydrogène sont ensuite réalisés afin de permettre de nettoyer au mieux la surface et d'obtenir un état oxydé ou réduit imposé.

On notera que deux types d'activation ont été mis en place en raison des résultats inhabituels de nos échantillons (chap. 3). Une grande activité a en effet été observée suite à un traitement 'classique' réducteur et donc un traitement 'inverse' (figure 7 B) oxydant a été mis au point.

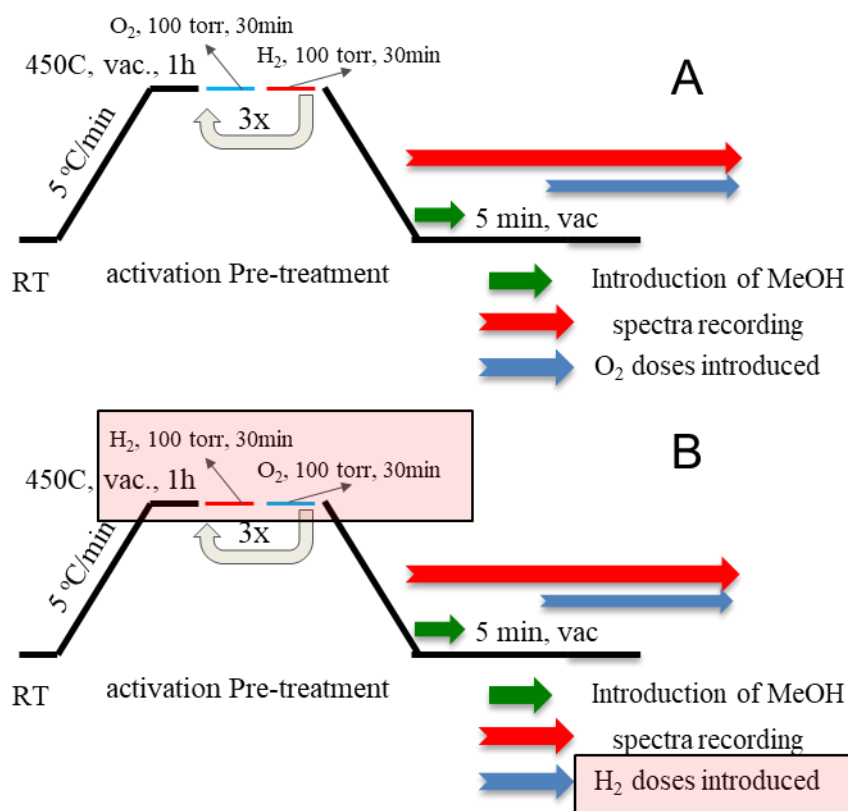


FIGURE 7 PRETRAITEMENTS IN-SITU A "CLASSIQUE" ET B "INVERSE"

Un spectre de référence du catalyseur après activation est enregistré lorsque la température ambiante est atteinte puis une macro développée via l'interface logiciel Omnic© permet d'enregistrer des spectres en continu afin d'obtenir un maximum d'informations sur la surface. Le méthanol est d'abord introduit en excès sur la pastille puis, après une courte évacuation sous vide permettant d'éliminer le méthanol gazeux résiduel, des doses d'oxygène quantifiées sont introduites par le petit volume d'ajout de la cellule.

ii. Operando

Comme explicité plus tôt, deux méthodologies d'étude spectroscopique des catalyseurs ont été utilisées pour analyser les échantillons. La deuxième, présentée ici, est la méthodologie dite *operando* [7]. Cette dernière permet l'étude de catalyseurs en conditions proches de celles observées dans leur condition de fonctionnement, c'est-à-dire, dans le contexte de cette étude : l'échappement des véhicules à essence. Cette technique permet ainsi d'établir des corrélations entre les données obtenues en surface du catalyseur (par IR) et celles relatives aux produits gazeux (par IR/Chimiluminescence/MS), et permettre ainsi une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels. En effet, l'observation directe des espèces intermédiaires et spectatrices, l'identification de sites actifs ou la mise en évidence de mécanismes de désactivation sont une aide précieuse pour construire un mécanisme réactionnel robuste et cohérent avec la cinétique de réaction. C'est ainsi que le fonctionnement des catalyseurs peut être compris et de nouvelles formulations proposées.

1. Technique et bâti

Le montage expérimental correspondant à cette méthodologie est présenté à la figure 8. La description de ce système commence par la distinction de deux types de flux : flux d'activation et flux de réaction. Une vanne six voies permet de déterminer lequel de ces deux flux est envoyé vers la cellule IR réacteur, ici de type 'sandwich'. Le flux d'activation, comme son nom l'indique, nous permet d'activer le catalyseur avec un mélange composé de 0.5% d'O₂ dilué dans l'Ar. Le deuxième flux, dit de réaction, est composé des réactifs et produits analysés dans le cadre du projet (NO, O₂, CO, CO₂, H₂O). Tous ces gaz sont régulés par des débitmètres massiques de type BROOKS contrôlés à l'aide du logiciel Smart DDE.

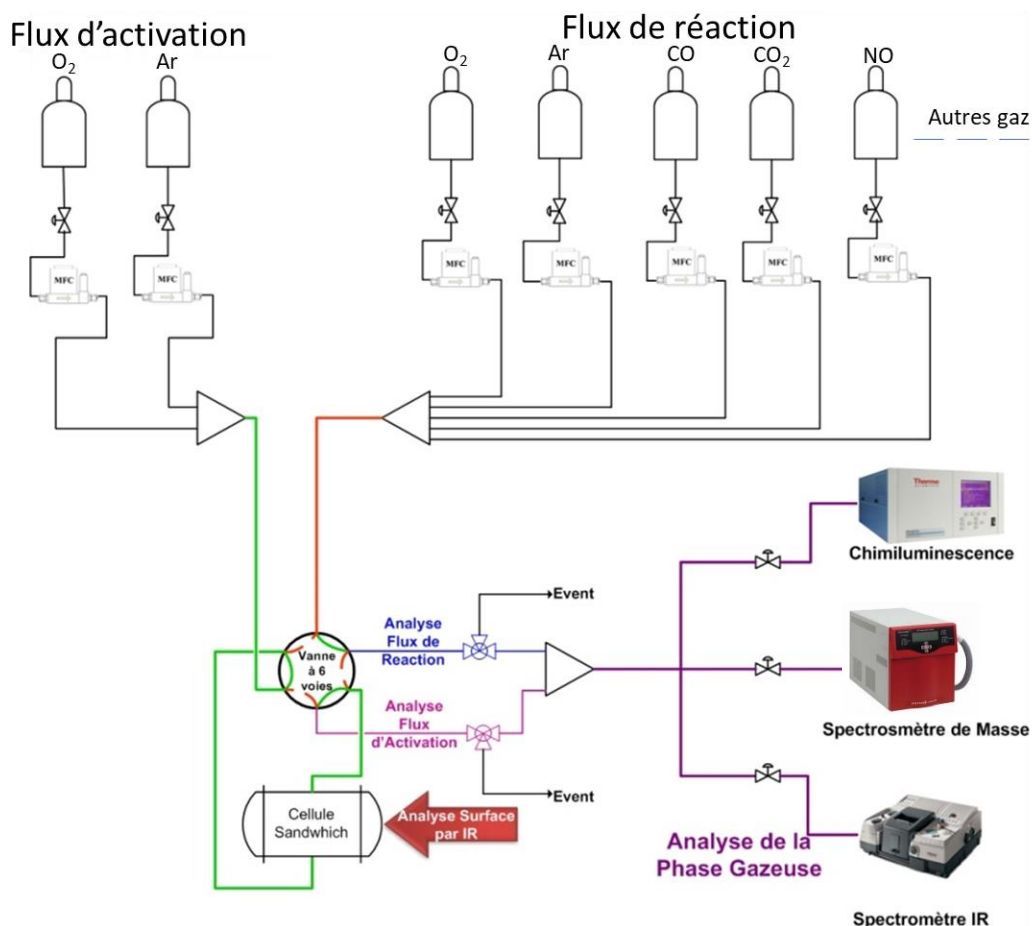


FIGURE 8 SCHEMA DU MONTAGE FTIR 'OPERANDO' DANS LA CONFIGURATION POUR LAQUELLE LE FLUX D'ACTIVATION EST ENVOYE VERS LA CELLULE REACTEUR.

a. Analyse dite 'de surface'

La cellule IR utilisée dans cette technique, est un réacteur dit de type sandwich, qui a été développé au sein du LCS, et qui par sa configuration permet d'analyser la pastille du catalyseur sous flux réactionnel en mode transmission. La figure 9 décrit cette dernière. La cellule est équipée d'un porte échantillon composé de 2 disques de 25 mm de diamètre chacun, le catalyseur sous forme de pastille étant placé entre ces disques (figure 9 C). La pastille est cette fois-ci d'une masse d'environ 15 mg car préalablement coupée afin d'être carrée (1,1 cm de côté). La géométrie du porte échantillon a en effet été optimisée grâce aux cônes d'arrosage pour permettre aux gaz d'arriver au niveau de l'échantillon sans aucun gradient de

concentration vertical. La géométrie carrée de la pastille permet alors de décomposer celle-ci en une série de réacteurs parfaitement agités (CSTR, Continuously Stirred Tank Reactor) identiques. Ce porte-échantillon maintient aussi la pastille en position verticale et permet l'envoi du flux gazeux parallèle à la surface ('léchage' de la pastille) tout en autorisant la mesure de température via un thermocouple (partie 1 dans la figure 9 A et B). De plus, le diamètre central (de 9 mm) de ce porte-échantillon permet au faisceau infrarouge de traverser la pastille de façon perpendiculaire (mode transmission). Le volume mort du réacteur est limité à 0,46 cm³ par des fenêtres en KBr (deux de 32 x 25 mm et deux de 12 x 25 mm) qui assurent la transparence au rayonnement infrarouge. Le système de fermeture pour assurer son étanchéité est finalement complété par des joints type Karlez, des serre-joints coniques en inox comprimés par des écrous en laiton. Des études relatives au craquage d'alcane sur zéolithes montrent que les résultats obtenus avec cette cellule sont comparables à ceux d'un réacteur type piston (Plug Flow reactor ou PFR en anglais) classique [8]. Sa géométrie (passage du flux réactionnel parallèle à la surface) est par ailleurs comparable à celle d'un réacteur de type monolithe caractéristique d'un pot catalytique [9]. Pour finir la description de cette cellule, la montée en température contrôlée (T_{max} : de 500 °C) est assurée par des résistances chauffantes qui entourent la cellule, autour du porte-échantillon.

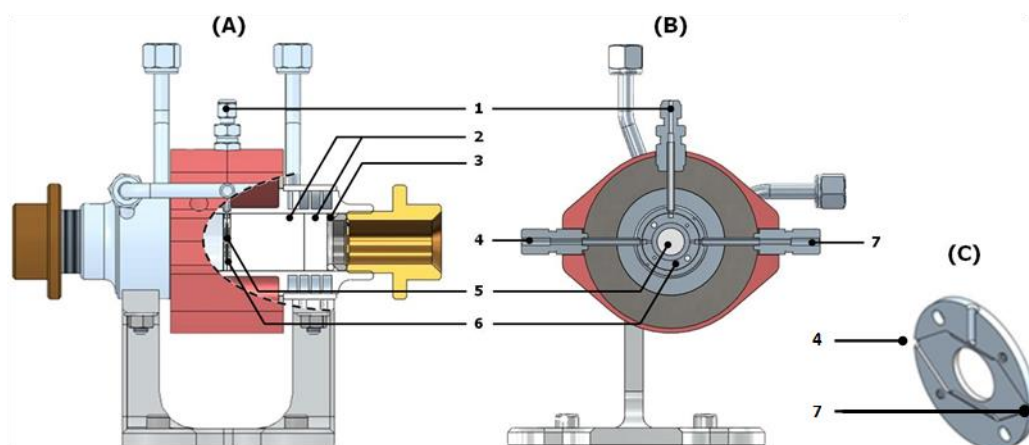


FIGURE 9 VUES DE LA CELLULE REACTEUR DE TYPE SANDWICH : (A) LONGITUDINALE, (B) RADIALE ET (C) PORTE-PASTILLE (DIMENSIONS EN MM). 1 – POSITION DU THERMOCOUPLE ; 2 – FENETRES KBr ; 3 – JOINT ; 4 – ENTREE GAZ ; 5 - ECHANTILLON (PASTILLE DE 16 MM DE DIAMETRE) ; 6 – PORTE-PASTILLE ; 7 – SORTIE GAZ ; FIGURE A ET B ADAPTEE DE [10] ET C DE [11]

b. Analyse de la phase gaz

Comme décrit précédemment dans le schéma général du bâti *operando*, plusieurs appareils sont utilisés afin de pouvoir analyser en ligne la phase gaz en sortie de la cellule réacteur. Ces appareils et leur fonctionnement sont résumés dans le tableau 2.

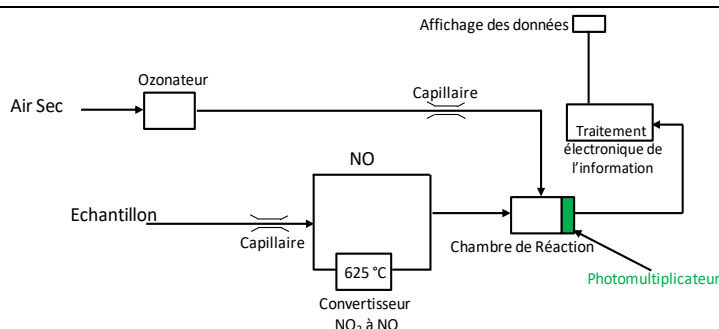
TABEAU 2 CARACTERISTIQUES DE L'EQUIPEMENT D'ANALYSE DE LA PHASE GAZ EN LIGNE

EQUIPEMENT/ TYPE D'ANALYSE	PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT
-------------------------------	----------------------------

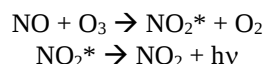
Chimiluminescence

Thermo-Scientific
Modèle 42 i-HL

/
Analyse quantitative des
gaz : NO et NO₂



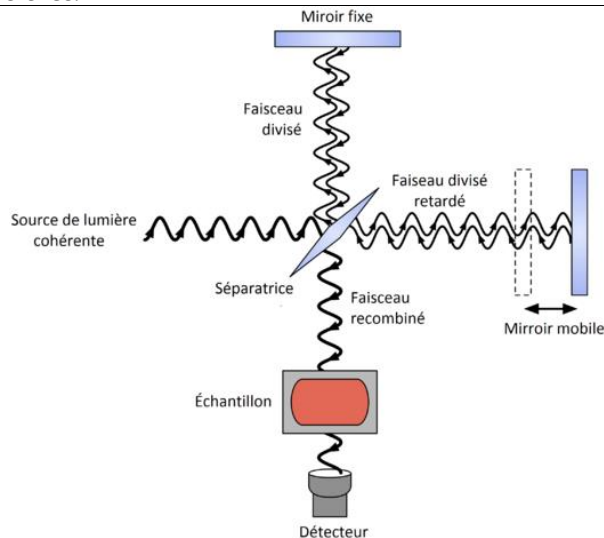
L'échantillon à analyser (mélange NO_x) est envoyé soit vers un convertisseur NO₂ -> NO, soit directement vers la chambre de réaction. Dans celle-ci réagissent le O₃, (formé dans l'ozonateur à partir de O₂) et le NO selon :



Quand le NO₂* excité passe à son état fondamental (NO₂), il émet un rayonnement qui passe par le photomultiplicateur et est traduit en quantité de NO présente. Après traitement électronique, la concentration de NO_x totale et de NO sont obtenues, alors que celle de NO₂ est déduite par différence.

Spectromètre IR
FT-IR Nicolet 6700

/
Analyse quantitative des
gaz : CO et CO₂



Un rayon de lumière infrarouge (Source IR), dont l'intensité est régulée à l'aide d'un diaphragme, est envoyé vers un interféromètre. La lumière y est divisée en deux faisceaux via une séparatrice qui dirige l'un vers un miroir fixe et l'autre vers un miroir mobile. Les deux faisceaux sont ensuite recombinés avant d'interagir avec l'échantillon (soit la phase gazeuse émergeant de la cellule réacteur, soit la pastille de catalyseur logé au sein de la cellule réacteur). L'intensité des interférences créées par le montage séparateur est enregistrée par le détecteur en fonction de la différence de marche induite par le déplacement du miroir mobile pour constituer un interférogramme. La transformée de Fourier de cet interférogramme permet d'obtenir ainsi un spectre dans l'espace des fréquences qui est directement exploitable.

Spectromètre de masse

Quadrupole Pfeiffer
Omnistar GSD 320

Analyse qualitative des
gaz :

$m/z = 18$ pour H_2O

$m/z = 22$ pour CO_2

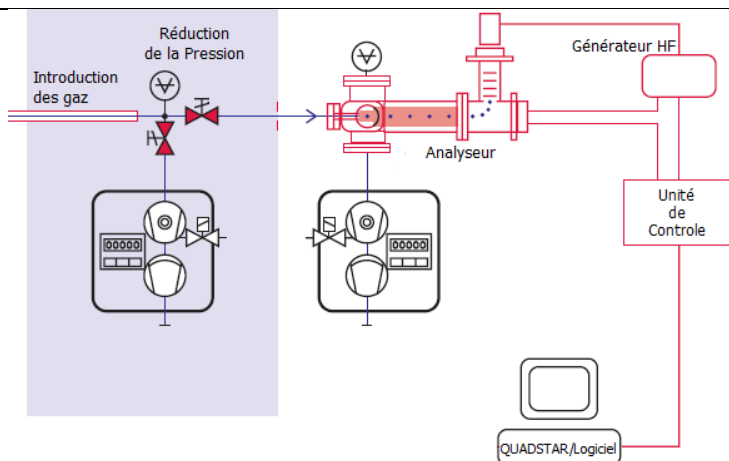
$m/z = 28$ pour CO

$m/z = 30$ pour NO

$m/z = 32$ pour O_2

$m/z = 40$ pour Ar

$m/z = 44$ pour CO_2



Un système de réduction de pression ($P_{travail} < 10^{-6}$ mbar) est implémenté pour l'admission des gaz dans l'analyseur quadripolaire. Cet analyseur composé de quatre tiges métalliques parallèles permet la séparation des d'ions produits lors de l'ionisation de l'échantillon selon leur rapport masse/charge (m/e). Le voltage nécessaire à cette ionisation est fourni par le générateur de HF. Finalement, c'est l'unité de contrôle qui traite le signal mesuré pour permettre de visualiser et stocker les résultats dans l'ordinateur.

2. Activation et protocoles expérimentaux

Afin de caractériser au mieux le catalyseur en fonctionnement, différentes étapes effectuées au sein de la cellule réacteur *operando* sont nécessaires. La première étape d'activation consiste en un prétraitement du catalyseur sous un flux ($50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) d'un mélange O_2 (0,5% du flux total)/Ar (99,5%) en suivant une montée en température telle que décrite dans la figure 10. Cette étape assure l'élimination d'éventuelles impuretés de surface et l'obtention d'un état initial oxydé pour le catalyseur.

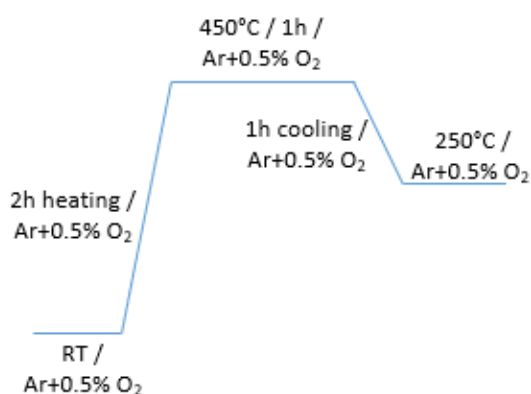


FIGURE 10 ETAPE D'ACTIVATION DU CATALYSEUR EN CONDITION 'OPERANDO'

À la suite de l'étape d'activation, le test de réactivité catalytique (ou étape de réaction) peut commencer à une température de 250°C, 300°C ou 350°C dans un flux d'Ar de $50 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1}$ présentant divers gaz dilués dont le profil évolue en cours d'acquisition (régime transitoire via des pulses de réactifs).

Trois séries de spectres enregistrées via Omnic © sont réalisées pour chaque température et chaque échantillon comme le montre l'exemple de la figure 11 pour des pulses de CO à 250°C.

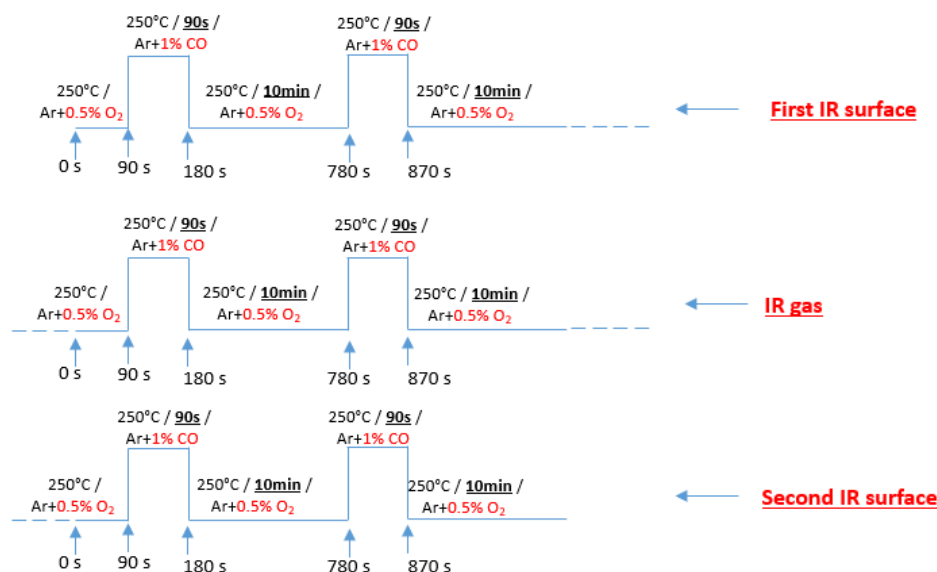


FIGURE 11 EVOLUTION DES TENEURS EN GAZ IMPOSEES AU COURS DU TEMPS ET SEQUENCE D'ACQUISITION DES SPECTRES IR DURANT LES SERIES 'OPERANDO'.

L'alternance entre les deux modes d'acquisition IR (surface ou gaz) est nécessaire puisque l'unique source IR de notre spectromètre est focalisée soit vers le réacteur *operando* soit vers la cellule d'analyse des gaz en ligne et il est donc impossible d'obtenir les deux informations simultanément. L'analyse de surface est toujours celle qui est doublée étant donné que la phase gaz est toujours analysée en continu par SM et chimiluminescence.

Chaque série est une séquence de deux pulses de CO (1% dans le flux) de 90 secondes suivis à chaque fois d'un retour à O₂ (0,5%) dans l'Ar pendant 10 min. Il est à noter que le débit total est maintenu constant et que par pulse de CO, on entend la substitution du flux de O₂ par celui de CO.

Comme évoqué ci-dessus, l'analyse de la phase gazeuse se fait par trois techniques différentes et complémentaires : SM, IR et Chimiluminescence. Les analyses SM et Chimiluminescence sont exclusives de la phase gazeuse et donc en continu alors que la spectroscopie infrarouge est focalisée alternativement vers le catalyseur ou la phase gazeuse. Chaque spectre IR est acquis avec une résolution de 4 cm⁻¹ et 32 balayages via un spectromètre FT-IR Nicolet 6700 en utilisant une résolution temporelle de 2,33 secondes conduisant à environ 640 spectres pour une série de 25 min.

L'analyse simultanée des résultats obtenus par IR pour le catalyseur (espèces adsorbées, intermédiaires...) et par IR+SM+Chimiluminescence pour la phase gazeuse (évolution des réactifs/produits) apportera de précieuses informations pour proposer un mécanisme réactionnel et expliquer les différences de comportement des catalyseurs utilisés dans cette recherche.

- [1] K.I. Hadjiivanov, G.N. Vayssilov, Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule, in: *Advances in Catalysis*, Academic Press, 2002: pp. 307–511. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(02\)47008-3](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(02)47008-3).
- [2] L.A. Zavala Sanchez, Supported metal disulfide (TMS) catalysts for ultra-deep HDS : coupling of IR spectroscopy and microscopy for a deeper insight into active sites, These de doctorat, Normandie, 2019. <https://www.theses.fr/2019NORMC258> (accessed September 21, 2022).
- [3] G. Busca, Bases and Basic Materials in Chemical and Environmental Processes. Liquid versus Solid Basicity, *Chem. Rev.* 110 (2010) 2217–2249. <https://doi.org/10.1021/cr9000989>.
- [4] A. Vimont, F. Thibault-Starzyk, M. Daturi, Analysing and understanding the active site by IR spectroscopy, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 4928. <https://doi.org/10.1039/b919543m>.
- [5] C. Binet, M. Daturi, Methanol as an IR probe to study the reduction process in ceria–zirconia mixed compounds, *Catalysis Today*. 70 (2001) 155–167. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00415-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00415-1).
- [6] V. Zholobenko, C. Freitas, M. Jendrlin, P. Bazin, A. Travert, F. Thibault-Starzyk, Probing the acid sites of zeolites with pyridine: Quantitative AGIR measurements of the molar absorption coefficients, *Journal of Catalysis*. 385 (2020) 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.03.003>.
- [7] P. Bazin, O. Marie, M. Daturi, Chapter 4 general features of in situ and operando spectroscopic investigation in the particular case Of DeNO_x reactions, in: *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2007: pp. 97–143. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80205-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80205-9).
- [8] H. Li, S.A. Kadam, A. Vimont, R.F. Wormsbecher, A. Travert, Monomolecular Cracking Rates of Light Alkanes over Zeolites Determined by IR Operando Spectroscopy, *ACS Catal.* 6 (2016) 4536–4548. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01025>.
- [9] A. Güthenke, D. Chatterjee, M. Weibel, B. Krutzsch, P. Kočí, M. Marek, I. Nova, E. Tronconi, Current status of modeling lean exhaust gas aftertreatment catalysts, in: G.B. Marin (Ed.), *Advances in Chemical Engineering*, Academic Press, 2007: pp. 103–283. [https://doi.org/10.1016/S0065-2377\(07\)33003-2](https://doi.org/10.1016/S0065-2377(07)33003-2).
- [10] S. Wuttke, P. Bazin, A. Vimont, C. Serre, Y.-K. Seo, Y.K. Hwang, J.-S. Chang, G. Férey, M. Daturi, Discovering the Active Sites for C₃ Separation in MIL-100(Fe) by Using Operando IR Spectroscopy, *Chemistry – A European Journal*. 18 (2012) 11959–11967. <https://doi.org/10.1002/chem.201201006>.
- [11] S. Thomas, O. Marie, P. Bazin, L. Lietti, C.G. Visconti, M. Corbetta, F. Manenti, M. Daturi, Modelling a reactor cell for operando IR studies: From qualitative to fully quantitative kinetic investigations, *Catalysis Today*. 283 (2017) 176–184. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.07.008>.

Morphology of the ceria-zirconia

Room temperature oxidation efficiency of ceria and ceria-based formulations representative for Three Way Catalysts: Morphological impact on superficial properties

Authors: Pierre Hélie^a, Olivier Marie^{a,*}, Arnaud Travert^a, Xavier Portier^b, Hiroyuki Ishikawa^c and Hai P. Nguyen^c

^a Normandie Univ, ENSICAEN, UNICAEN, UMR CNRS 6506, LCS, 14000 Caen, France

^b Normandie Univ, ENSICAEN, UNICAEN, CEA, UMR CNRS 6252, CIMAP, 14000 Caen, France

^c Toyota Motor Europe, 1930 Zaventem, Belgium

Keywords: Ceria, zirconia, OSC, morphology, TWC

Abstract

Ceria based oxides are classically used as supports of TWC due to their high Oxygen Storage Capacity (OSC). Among various methods, the determination of OSC upon methanol dissociative adsorption followed by FTIR is often used since the nature of the formed methoxy groups is sensitive to the ceria oxidation state and changes upon oxygen uptake or release. Here, its application to a new generation of ceria-based catalysts revealed an exceptional reactivity of these materials efficient in methanol oxidation at room temperature. These observations were rationalized by considering a model where the active species at the origin of this exceptional reactivity would be located at sites belonging to or at the vicinity of the {111} planes of ceria. Enhanced (111) faceting of this new generation of ceria was confirmed by TEM that also evidenced a higher number of steps and terraces.

I. Introduction

CeO₂ is a widely used oxide support for catalysts, promising in diverse applications [1] ranging from oxidation catalysis to automotive depollution [2]. The latter remains, up to now, the major application in which CeO₂ is involved. In order to respect the emission limits imposed by regulations, gasoline powered vehicles rely on the Three Way Catalysis (TWC) technology [3] which allows for the simultaneous reduction of NO_x and oxidation of CO and unburnt hydrocarbons (HC) most efficiently under stoichiometric conditions. However, an on-road gasoline powered vehicle is a system likely to quickly change its working conditions and as a consequence oxygen storage and release is a key parameter to maintain catalytic efficiency.

CeO₂ as an oxide support is a good candidate as an oxygen buffer because of the high amount of structural mobile oxygen, in relation with the high reducibility of this oxide (Ce³⁺/Ce⁴⁺ redox couple) [4–6]. Therefore, a mean to control the catalytic activity would consist in keeping locally (at the level of the reactive surface) the right amount of active oxygen species whatever the surrounding gas composition. A common strategy thus consists in designing a catalyst with a high oxygen exchange capacity either from the gas towards the catalyst (surface and bulk) or from the catalyst to the gaseous reactants. Thanks to this property, the catalyst is able to store the excess of oxygen under lean condition and to release the oxygen needed under rich condition. Because of its importance in the design of TWC, the oxygen exchange capacity has been thoroughly investigated by the community, but many discrepancies in the reported values and some apparent inconsistencies between studies [6–24] make difficult a clear understanding. This is mostly due to the fact that two parameters are involved when considering the oxygen exchange capacity: the amount of mobile oxygen on the one hand and the mobility of this oxygen on the other hand. The total amount of exchangeable oxygen sites including bulk's one is often defined as the Oxygen Storage Capacity (OSC) [6]. The oxygen mobility is often classified as dynamic OSC and mostly related to the mobility of surface oxygen only [14,25]. Both are influenced by many factors such as composition [26], preparation, severity of red-ox cycles during pretreatment [27, 28], aging, morphology, ...

Regarding the TWC composition, it is well known that the introduction of other elements within the fluorine structure of CeO₂ leads to solid solutions that can improve the oxygen exchange capacity. The most used are tetravalent elements and particularly Zirconium [25,29–31]. Zr⁴⁺ presents an ionic radius lower than Ce⁴⁺ and its insertion into the CeO₂ structure provokes defects that increases the bulk's oxygen mobility [32–34] and stabilizes oxygen vacancies, being Zr⁴⁺ more stable with seven surrounding oxygen anions (as in the monoclinic ZrO₂ structure) compared to eight ones in the fluorine cubic structure. Moreover, the structure and morphology of samples are also altered by Zr introduction and this impacts the OSC properties. Some studies have reported that cubic and tetragonal CeO₂-ZrO₂ present different OSC and that the Zr content greatly influences the OSC [35–37]. The crystal shape also has an influence on the OSC and it has been reported that rod-like and cube-like crystals possess a better OSC than spherical particles. These results were attributed to the presence of a greater proportion of {100} and {110} exposed faces [25, 38–43]. Finally, the presence of Platinum Group Metals (PGM) – used as the active phase of TWC – also increases the oxygen mobility and lowers the temperature at which the surface is reduced [44–46]. Therefore, the oxygen storage and release phenomena are without any doubt strongly influenced by the presence of PGM.

The present work aims at determining the OSC of a new generation of ceria and ceria-based catalysts developed by Toyota. Many distinct methodologies were developed in the past to evaluate OSC properties both for the quantification of the total amount of exchangeable oxygen sites (TPR coupled

with further O₂ dosing,...) [9, 12] and for the estimation of O mobility through the measurement of ¹⁸O₂ isotopic exchange rate for example [47, 48]. The experimental approach chosen in the present work involves a well-known methodology using methanol as a probe molecule sensitive to both the ceria oxidation state and its change upon oxygen uptake or release [7]. In the following, it will be shown that this methodology applied to the new generation of ceria-based catalysts leads to unexpected results with respect to the state of the art. Indeed, an unexpectedly high reactivity of superficial sites, both in their oxidized and reduced states was observed at room temperature. A model based on ceria crystal faceting evidenced by TEM characterization is proposed to describe the presence of superficial sites that were little abundant in former generations of TWC catalysts.

II. Experimental

a. Samples

Five TWC samples produced from an original and undisclosed co-precipitation synthesis procedure were used. The catalysts consisted of a platinum group metal (PGM), either Pt or Pd supported at a 0.2wt% level, on a material selected in a series of mixed oxides (Ce and Zr). The bare CZ(0-100) and CZ(100-0) oxides, where numbers stand for the molar content, together with a reference ceria from Solvay (CeO₂) were also considered for comparative study.

b. XRD Characterization

The diffractograms were obtained using a PANalyticalX'Pert Pro apparatus equipped with a copper source and a Vantec detector fitted with a nickel filter which only allows the K_α radiation of copper ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, 45 kV, 40 mA) to pass. The analysis was carried out over a 2θ range from 15 to 50°.

c. Texture and Morphology Characterization

Nitrogen adsorption/desorption isotherms were measured at liquid nitrogen temperature (77K) using a Micromeritics Triflex instrument. Prior to the measurements, the samples were degassed under vacuum at 573K for 6 h.

Scanning electron microscopy (SEM) images were obtained using a MIRA TESCAN microscope equipped with a field emission gun. The images were recorded with an acceleration voltage of 30 kV.

d. IR Characterization

IR spectroscopy was used to characterize the adsorption of methanol on the surface of the catalyst. Samples of ~25 mg powder were pressed into self-supported disks of 16 mm in diameter and activated in situ in an IR quartz cell equipped with KBr windows. For the elimination of most of the superficial impurities, a cleaning pre-treatment was systematically performed. The details of the distinct pre-treatments applied will be described in the results part since the methodology development represents an important contribution to the present work. The disk sample was then quenched from 450°C to RT by moving the sample from the furnace part of the cell to the optical one. A methanol equilibrium pressure of about 4 mbar was then introduced inside the cell before RT evacuation of the excess gas phase and subsequent introduction of dosed amounts of probe molecule (O₂ or H₂). Spectra were recorded at RT with a Nicolet Magna 550 FT-IR spectrometer using a 4 cm⁻¹

resolution and 128 scans accumulation. Spectra were then processed using the Thermo OMNIC TM software.

e. TEM analysis

The powders were mixed in a solvent (ethanol) then a drop of the suspension was placed on a copper grid (300 mesh) covered with a carbon film with holes. They were observed by transmission electron microscopy (TEM) using a JEOL ARM200F microscope equipped with a cold FEG type electron gun and doubly corrected (aberration correctors for STEM and for TEM). The microscope was operated at 200 kV. The resolution in TEM mode is of the order of 0.10 nm. All digitized images were acquired and processed using Digitalmicrograph software (DMS2 version).

III. Results and discussion

a. Structural and textural characterization

When dealing with the investigation of new synthesized samples, one must first assess the nature of the oxide structure. For this purpose, XRD analysis was performed for the three bare CZ(x-y) as received oxides (without any red-ox treatment) and the ceria reference. The Figure 1 depicts the obtained diffraction patterns.

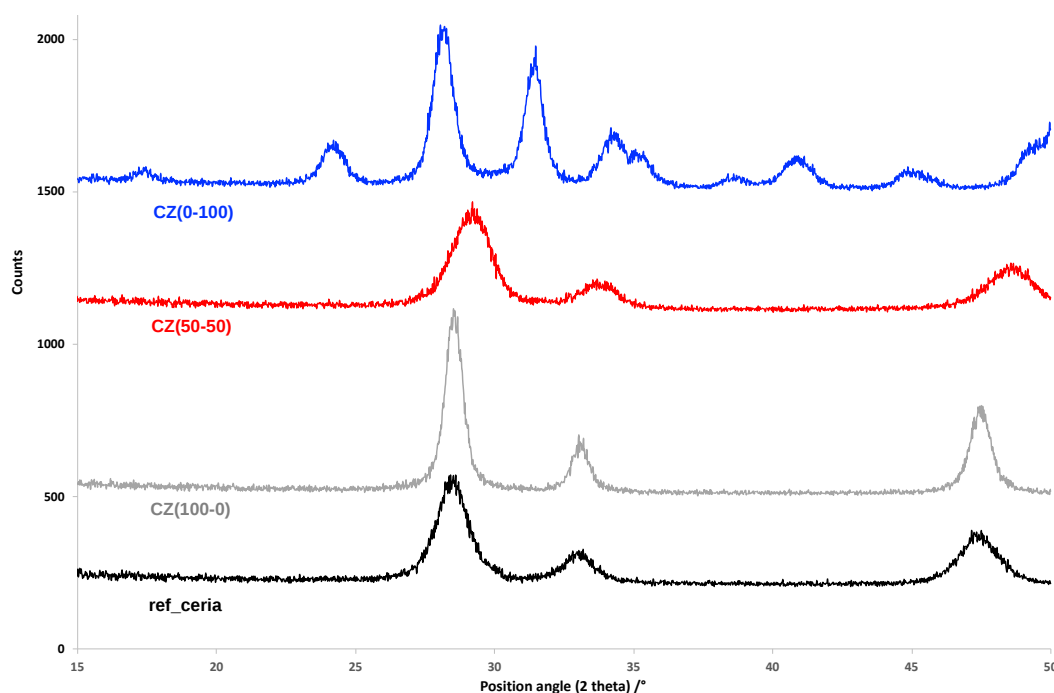


Figure 1: XRD patterns for the ceria reference, the newly synthesized ceria CZ(100-0), the newly synthesized ceria-zirconia CZ(50-50) and the newly synthesized zirconia CZ(0-100), from bottom to top respectively.

The three ceria-based formulations only present three diffraction peaks in the 15-50° region. The corresponding Miller (hkl) indexes together with the exact diffraction peak positions are summarized in table 1. As expected, the peaks position only slightly differs between the reference ceria and the newly synthesized CZ(100-0) sample and are all consistent with the cubic fluorite lattice ($Fm\bar{3}m$ space group) expected for pure ceria at room temperature [49]. However, it is clear from figure 1 that the peaks are much sharper for the CZ(100-0) ceria, whatever the considered diffraction plane. The Full

Width at Half Maximum (FWHM) values reported in table 1 were used to evaluate the mean crystal size according to the Scherrer equation. It appears that both the reference ceria and the CZ(100-0) one are nanosized but CZ(100-0) presents an about twice mean size whatever the considered [hkl] direction, with a mean ‘diameter’ of about 14 nm that is consistent with the value of 16 nm evaluated from SEM pictures reported in the Supporting Information file (Figure SI 1). The XRD pattern for the CZ(0-100) zirconia presents a higher number of diffraction peaks (upper plot at figure 1) whose positions are consistent with the monoclinic lattice (space group $P2_1/c$), expected as the stable phase of pure zirconia [50]. The mean crystal size was evaluated around 10.7 nm.

Considering now the CZ(50-50) mixed oxide, it should be first emphasized that the corresponding diffraction pattern does not present any noticeable contribution of the bare zirconium oxide in the monoclinic structure. Only significant shifts of the diffraction peaks towards higher angles were observed compared to the bare ceria. Both results indicate the formation of a ceria-zirconia solid solution without any detected phase demixing. More precisely, higher angles for diffraction peaks related to similar (hkl) planes reveal a decrease of the lattice parameter upon introduction of the smaller Zr^{4+} cation into the ceria structure [36]. The Scherrer evaluation of the mean crystal size provides a value of 5.5 nm thus revealing the CZ(50-50) sample as the smallest nanosized oxide among the analyzed ones. Considering the CZ(50-50) lattice nature, it is worth noting that it is hard to distinguish between the cubic and the tetragonal structure from XRD data only since both lattices provokes similar diffraction patterns [50]. However, a review on literature data clearly indicate that considering a Ce/Zr ratio of one for CZ(50-50), a tetragonal phase (space group $P4_2/nmc$) is expected [49]. However, the very low nanosized crystals (associated to broad diffraction peaks) here under study prevent the precise identification of either a t' or t'' metastable tetragonal phase [50]. The possible formation of a pyrochlore structure presenting a typical cerium and zirconium cation ordering in a cubic structure can neither be evidenced by ‘classical’ XRD data, but this hypothesis was rejected since it was recently reported that such an ordering of defects (Zr^{4+} being considered as a defect in the ceria structure) was only observed after a succession of reducing/oxidizing pretreatments [46, 47].

Sample	Peak position (2 theta) /°	(hkl) indexes	FWHM /°	Mean crystal size # /nm
ref_ceria	28.36	111	1.18	6.94
	33.18	200	1.06	7.82
	47.15	220	1.3	6.66
CZ (100-0)	28.51	111	0.57	14.4
	33.03	200	0.58	14.3
	47.4	220	0.60	14.5
CZ (50-50)	29.20	111	1.55	5.29
	33.68	200	1.49	5.57
	48.42	220	1.55	5.62
CZ (0-100)	24.13	110/011	0.83	9.78
	28.07	-111	0.77	10.6
	31.37	111	0.72	11.6

Table 1: A summary of the structural properties for the four investigated oxide samples. #
Determined from the Scherrer equation assuming a k factor of 0.9.

Now focusing on the textural characterization of the sample, the nitrogen adsorption at liquid nitrogen temperature was performed for the four oxides under study.

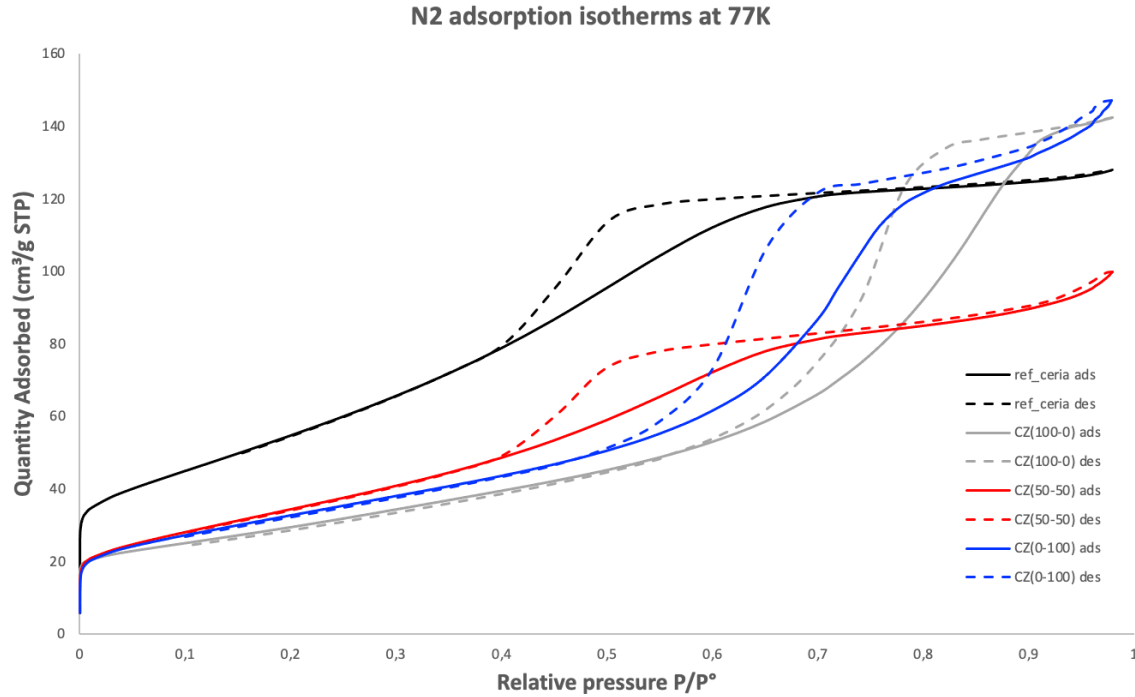


Figure 2: N₂ adsorption isotherms measured at 77K for the four oxide samples under study.
Straight lines: adsorption branch, dotted line: desorption branch.

The whole obtained isotherms reported at figure 2 mostly resemble type IV(a) ones according to the IUPAC classification [51], even if a composite type IV + type II isotherms could be more adapted especially for the CZ(0-100) zirconium oxide.

The specific areas were evaluated through the BET model using the first part of the isotherm, i.e. adsorption data in the range of a relative pressure from $P/P_0 = 1 \cdot 10^{-7}$ to $P/P_0 = 0.07$ and the results reported at table 2 indicate similar values of about 100 m².g⁻¹ for the CZ(x-y) series, much lower than the one got for the reference ceria sample (170 m².g⁻¹).

Concerning the samples porous system, the main type IV isotherm feature reveals the presence of mostly mesopores. When macropores are present, the isotherm is no longer nearly horizontal near $P/P_0 = 1$ (contribution of type II isotherm). The capillary condensation in mesopores provokes an increase of the isotherm slope revealed by an inflexion point, here in the [0.4-0.7] P/P_0 range for the adsorption branch. The hysteresis phenomenon observed between the adsorption and desorption branch (here mostly of the H2a type) occurs when the pore width exceeds the ~ 4 nm critical width (for nitrogen adsorption in cylindrical pores at 77 K) [51]. A more detailed analysis of the pore size distribution was performed applying the BJH model. The figure SI2, illustrates that the ceria reference and the CZ(50-50) samples present very similar and rather sharp pore size distribution

centered around 4 nm. The bare zirconia CZ(0-100) present a similar shape regarding the pore size distribution but with a maximum shifted to about 7 nm. On the contrary, the newly synthesized CZ(100-0) shows a much broader pore size distribution covering almost symmetrically the [2-20 nm] range with a maximum at about 8 nm. It is worth noting that the CZ(100-0) thus presents an important contribution of mesopores in the range above 10 nm while none of the other ceria containing samples do. This result is consistent with the higher crystal mean size [14-16 nm] estimated by XRD and SEM for CZ(100-0), since the formation of mesopores upon individual crystals stacking is expected to lead to higher 'dead volume' when bigger crystals are involved. The main results concerning the textural analysis including the evolution of the mesoporous volume are summarized in the table 2.

Sample	Specific area #/m ² .g ⁻¹	Mesoporous volume */cm ³ .g ⁻¹	Mean pore diameter */nm
ref_ceria	170	0.160	3.4
CZ (100-0)	95	0.200	7.9
CZ (50-50)	105	0.135	4.4
CZ (0-100)	102	0.212	6.8

Table 2: A summary of the textural properties for the four investigated oxide samples. # Determined from the BET model. * Determined from the BJH model.

b. Classical methodology for CZ(100-0) Pt OSC evaluation from methanol adsorption

Methanol is a probe molecule commonly used in order to estimate Oxygen Storage Capacity (OSC) values for ceria-zirconia based catalysts through dissociative adsorption followed by IR spectroscopy [7,43,52]. Different methoxy species are formed at the oxide surface, whose $\nu(\text{CO})$ stretching vibration mode is sensitive to the coordination sphere of the oxygen atom (number and nature of the cation(s): Zr^{4+} , Ce^{4+} or Ce^{3+}). Thus, the methoxy species are good indicators of the ceria surface oxidation state.

Figure 3 shows the classical procedure used to determine the OSC by methanol adsorption. It consists in (i) a pre-treatment under reducing environment (three red-ox cycles with last step under H_2), (ii) adsorbing methanol at RT up to saturation, (iii) removing weakly adsorbed and gas phase methanol by soft evacuation at RT, and (iv) oxidizing the sample by introducing dosed amounts of O_2 .

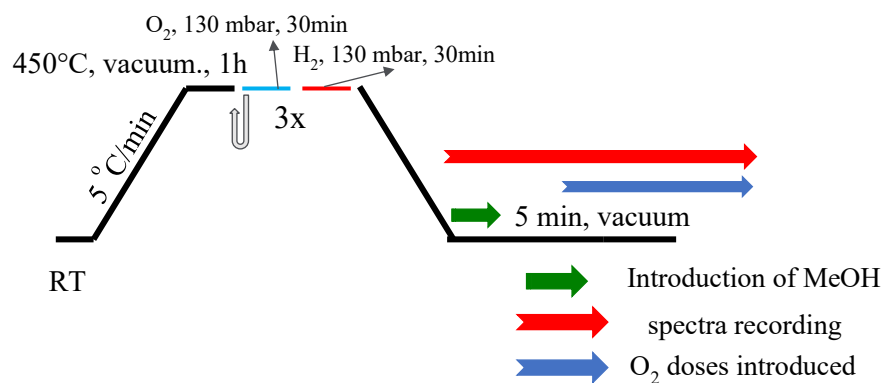


Figure 3: A scheme for the classical methodology applied for OSC evaluation

The addition of O₂ typically leads to the progressive increase of Ce⁴⁺ type I methoxy groups at the expense of Ce³⁺ type I and type II methoxy groups [7]. The subsequent data processing then consists in plotting the evolution of the intensity of Ce⁴⁺ type I methoxy groups vs. the quantity of oxygen introduced. The total OSC of the sample is given by the total amount of O₂ required for the re-oxidation of the Ce³⁺ centers probed by methanol.

In a first approach, this methodology was applied [7]. The reducing pre-treatment was thus carried out at 450°C with three successive sequences consisting in an oxidation step under O₂ (30 min) followed by an evacuation and a reducing step under H₂ (30 min). The sample was then cooled down to RT under vacuum. After cooling down to room temperature, methanol was added to form methoxy species. A high vacuum was then applied and known quantities of O₂ were further added to monitor the evolution of methoxy species.

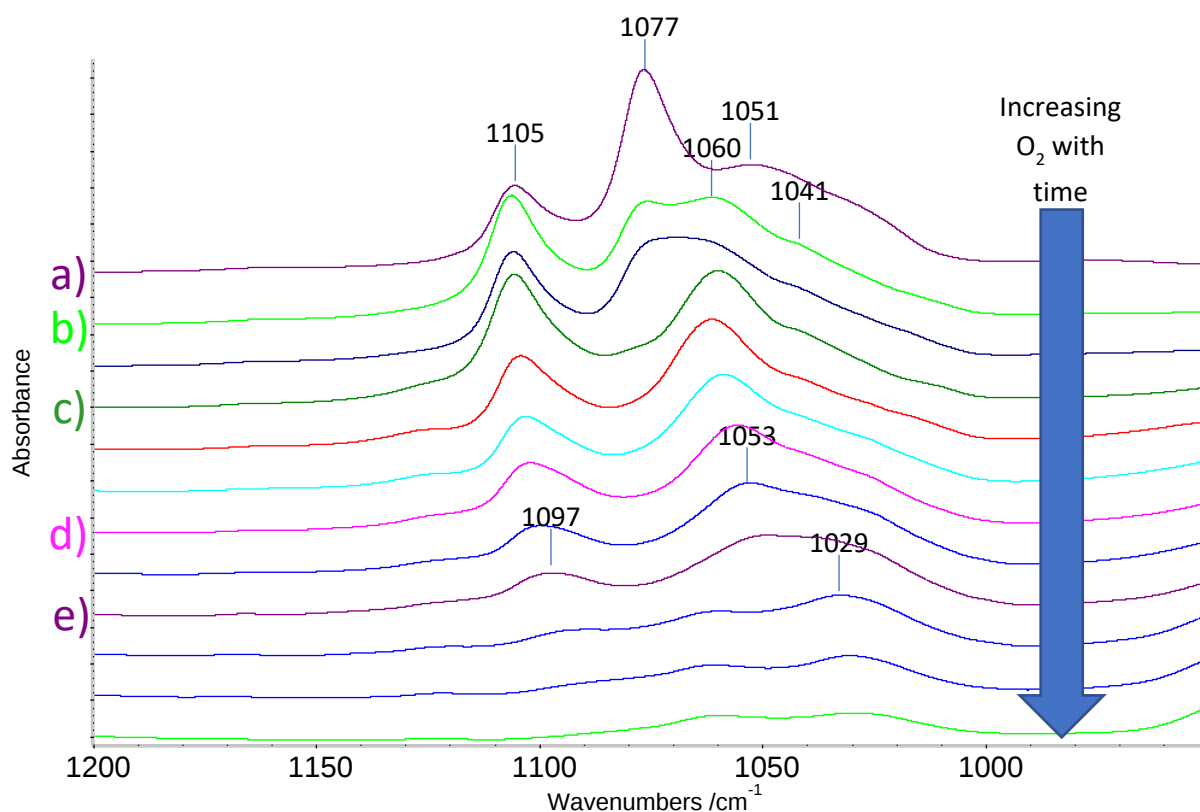


FIGURE 4: EVOLUTION OF THE METHOXY SPECIES FORMED OVER CZ(100-0) PT AFTER DISTINCT PULSES OF KNOWN O_2 QUANTITIES FOLLOWED BY IR AT ROOM TEMPERATURE. A) REDUCED SAMPLE COVERED WITH METHOXYS, B) 3MIN AFTER $71\mu\text{MOL}/G_{\text{CATA}}$ (O_2 FIRST PULSE, $T_{\text{EXP}}=3\text{MIN}$), C) 2MIN AFTER $142\mu\text{MOL}/G_{\text{CATA}}$ (O_2 SECOND PULSE, $T_{\text{EXP}}=13\text{MIN}$), D) 2MIN AFTER $212\mu\text{MOL}/G_{\text{CATA}}$ (O_2 THIRD PULSE, $T_{\text{EXP}}=49\text{MIN}$), E) 2MIN AFTER $912\mu\text{MOL}/G_{\text{CATA}}$ (O_2 FOURTH PULSE, $T_{\text{EXP}}=62\text{MIN}$)

Figure 4 shows the IR spectra recorded before and after introduction of dosed amount of O_2 on the CZ(100-0) Pt sample. Spectrum a) represents the surface covered with methoxy after the reducing pre-treatment. Surprisingly no evidence of type I Ce^{3+} methoxy species [$\nu(\text{CO})$ expected at about 1115 cm^{-1}] were detected while noticeable amount of Ce^{4+} type I methoxy are present [$\nu(\text{CO}) = 1105\text{ cm}^{-1}$]. This first result is in clear contradiction with those reported in the pioneer work by Binet et al [7] and subsequent works clearly showing type I Ce^{3+} methoxy species (even if with a low intensity) and the absence of remaining Ce^{4+} after a similar reducing pre-treatment. This suggests that the CZ(100-0) Pt sample would exhibit specific Ce^{4+} sites strongly resistant to reduction. On the other hand, it should be noted that the sample reduction has occurred in some extent as indicated by the rather intense methoxy band at $\nu(\text{CO}) = 1077\text{ cm}^{-1}$ assigned to type II* methoxy groups consisting of methoxy bridged onto Ce^{3+} cations surrounded by an oxygen vacancy [7]. An alternative explanation for the detection of Ce^{4+} related surface methoxy species, could be on the contrary that the bulk oxygen mobility of the sample would be high enough to allow for ceria bulk reduction at temperature as low as 450°C . The associated oxygen migration from the bulk to the surface would then explain the detection of superficial Ce^{4+} species after the applied reducing pre-treatment.

After the first O₂ dosing (spectrum b), the intensity of type I Ce⁴⁺ methoxy groups started to increase at the expense of the type II* methoxy groups. This is a clear indication that the re-oxidation of superficial cerium sites occurred. Such a behaviour is indeed consistent with that expected.

Spectrum c) was recorded 2 minutes after a second O₂ dose (cumulated amount of 142 μmol.g⁻¹). Its comparison with the previous and next spectra shows that at this point, type I methoxy groups on Ce⁴⁺ have reached a maximum intensity while nearly all type II* methoxy groups have disappeared. In parallel, the type IIA methoxy groups [ν(CO) at 1060 cm⁻¹] consisting in methoxy bridging two Ce⁴⁺ cations have also reached their maximum intensity. In the case of a classical CeO₂ based TWC catalyst, such a situation is indicative of the full re-oxidation of the catalyst [7] and that an equilibrium surface state should have been reached.

However, after longer contact time (49 min) and further introduction of O₂ (total of 212 μmol.g⁻¹), the spectrum d) revealed an unexpected behaviour with a decrease of the intensity of type I Ce⁴⁺ methoxy groups. Later on, a decrease of the intensity of type II-A methoxy groups was also noticed (spectrum e, 62 min)). The remaining species are characterized by unusual broad peaks typical for type I methoxy species (1097 cm⁻¹) and type II-A ones (1053 cm⁻¹) over Ce⁴⁺.

These observations clearly show that such an experiment does not allow assessing the sample OSC since the monitoring of the methoxy species indicates that part of the introduced O₂ provokes the disappearance of already oxidized Ce⁴⁺ methoxy species. As will be shown later (section III.4), these methoxy species were actually oxidized into formate species, hence preventing a correct quantification of the O₂ involved in the re-oxidation of the support itself.

Overall, these data suggest that either only a fraction of type I Ce⁴⁺ is reducible, or on the contrary that bulk ceria reduction occurred at temperature as low as at 450°C on the CZ(100-0) Pt sample. The evolution of the methoxy species under O₂ dosing at room temperature was also unexpected with respect to the state of the art. This led to multiple interrogations on the morphology and surface structure of this sample prepared through original synthesis and further investigations aiming at clarifying the methoxy's behaviour were performed.

c. Reverse methodology for OSC evaluation for CZ(100-0) Pt

As the evolution of the methoxy groups at room temperature suggests that the sample's reactivity may be too high with oxygen, a new methodology denoted 'reverse methodology' was developed. The driving idea for the development of this methodology is the hypothesis that, given the high reactivity observed at room temperature under O₂, the oxide surface reduction that usually occurs above 200°C [53] may also initiate at room temperature. In practice, the reverse methodology thus consists in applying a pre-treatment that ends by an oxidation step under O₂ at 450°C followed by an evacuation in order to keep an oxidized state of the support. After cooling down to RT, methanol is adsorbed and the catalyst is then tentatively *reduced* upon introduction of dosed amounts of H₂. Figure 5 provides a detailed picture of the distinct steps.

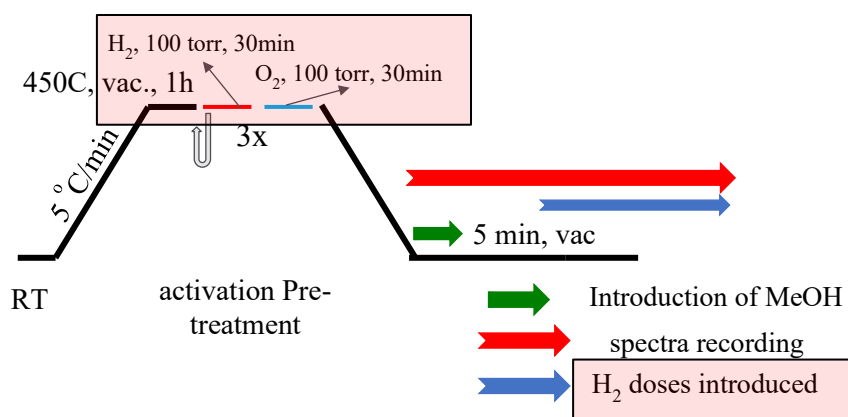


Figure 5: A scheme for the 'reverse' methodology applied for OSC evaluation with the use of H₂ doses instead of O₂ doses

The H₂ required for a full reduction of the catalyst is expected to dose mobile oxygen and its amount could be used as a measure of the OSC. It should be mentioned that the reduction of ceria superficial sites is an activated process that is much slower than the oxidation [7]. However, because of the high reactivity observed in the present work during the oxidation experiment, one could expect a possible reduction of Ce⁴⁺ by H₂ at room temperature that would be monitored through the methoxy groups conversion from Ce⁴⁺ to Ce³⁺ associated species. Figure 6 shows the spectra obtained in the 'reverse' experiment. As could be expected from an oxidizing pre-treatment, the spectrum a) obtained after methanol adsorption presents, with respect to the spectrum obtained in the 'classical experiment', a much higher intensity of Ce⁴⁺ type I methoxy peak [1105 cm⁻¹] and no traces of Ce³⁺ species. It should be noticed that a supplementary peak at 1015 cm⁻¹ typical for type III methoxy species, was also detected.

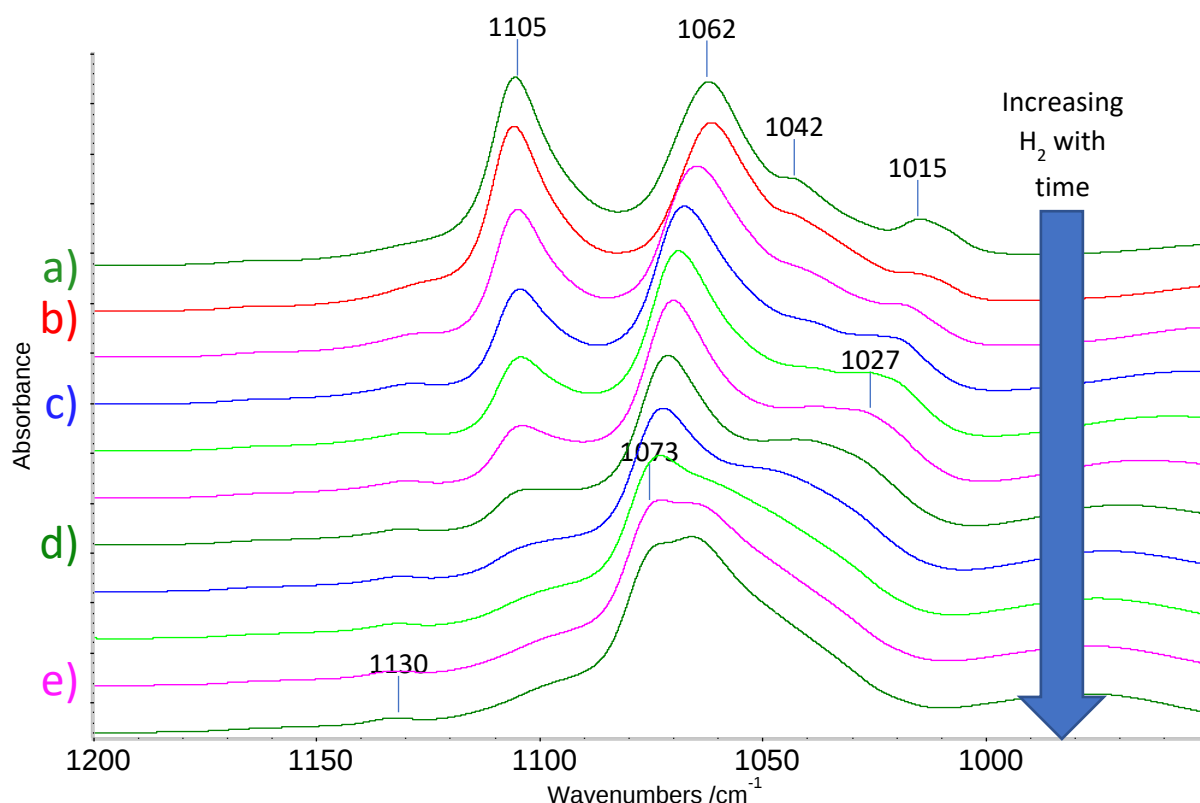


Figure 6: Evolution of the methoxy species formed over CZ(100-0) Pt after distinct pulses of known H_2 quantities and subsequent H_2 equilibrium pressure, followed by IR at room temperature. a) oxidized sample covered with methoxy, b) 10min after $462\mu\text{mol/g}_{\text{cata}}$ (four H_2 pulses, $t_{\text{exp}}=59\text{min}$), c) 30 min after a small equilibrium pressure of H_2 ($t_{\text{exp}}=89\text{min}$), d) 47min after a small equilibrium pressure of H_2 ($t_{\text{exp}}=106\text{min}$), e) 62min after a small equilibrium pressure of H_2 ($t_{\text{exp}}=121\text{min}$)

The spectrum b) of Figure 6, recorded after the fourth H_2 pulse and 59 minutes of experiment, showed only very small changes with respect to the initial spectrum. The reduction conditions were thus increased and spectrum c) was then recorded under an H_2 equilibrium pressure of about 4 mbar after 30 min. It shows a slight but significant decrease of Ce^{4+} type I (about 1105 cm^{-1}) and Ce^{4+} type III (about 1015 cm^{-1}) methoxy groups. This is indicative for a slow reduction occurring at room temperature, as also as evidenced by the concomitant detection of Ce^{3+} type I methoxy groups [$\nu(\text{CO}) = 1130\text{ cm}^{-1}$] clearly observed after 30 min contact time (spectrum c). Moreover, when a noticeable decrease of the Ce^{4+} type I methoxy intensity was reached (from spectrum c to spectrum d), a new shoulder was clearly detected at about 1027 cm^{-1} . This peak, in agreement with its higher frequency with respect to Ce^{4+} type III methoxy (at about 1015 cm^{-1}) is tentatively assigned to type III species coordinated to reduced Ce^{3+} . Concomitantly, a shift was observed for the type II species from about 1062 cm^{-1} to about 1073 cm^{-1} (spectrum a to d) with little change of the band intensity. This feature suggests the conversion of Ce^{4+} type II-A species into Ce^{3+} type II* species thus confirming the surface reduction under prolonged contact time with H_2 at room temperature. Finally, after a prolonged time under an H_2 equilibrium pressure (spectrum d to e), the Ce^{4+} type I methoxy species almost completely disappeared while the type II and type III peaks merged in one broad band.

This second experiment thus shows that the CZ(100-0) Pt sample under study presents a relatively easy reducibility at room temperature. To our knowledge, such behaviour has never been

reported in the literature before. Surprisingly, the reduction process seems to involve the conversion of Ce^{4+} type I into Ce^{3+} type III methoxy groups. The reduction kinetics is however slow and noticeable changes of the nature of methoxys bands were only detected under H_2 equilibrium pressure, thus preventing an accurate quantification of the reacted hydrogen. Finally, it is also worth noting that new bands in the IR $\nu(\text{OH})$ region appeared upon the reduction process (spectral range not shown) and that the simultaneous presence of gaseous methanol was detected in the gas phase.

d. Specific reactivity of CZ(100-0) Pt during OSC evaluation

As mentioned above, the disappearance of oxidized Ce^{4+} methoxy species upon O_2 dosing at room temperature was due to their oxidation into formate species, detected in the $[1700\text{-}1200\text{ cm}^{-1}]$ IR range. Since such species were also present in the 'reverse' experiment, their behaviour will be under consideration in this section.

Figure 7 and 8 report the IR spectra obtained with the classical and reverse methodology, respectively. Whatever the pre-treatment, bands at about 1590 , 1574 , 1552 cm^{-1} together with two sharp peaks at about $1375\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$ evolve at the catalyst surface from the very first step of O_2 or H_2 introduction. According to Rousseau et al [52], these whole bands are typical for formate species arising from the oxidation of methoxy groups. Hence, the formation of formate species (Figure 7) added to the simultaneous initial conversion of Ce^{3+} type II* into Ce^{4+} type I methoxy groups (Figure 4) prevents any quantitative OSC evaluation since a significant part of the reacted O_2 is not used for the reduction of Ce^{3+} centres. On the other hand, the formation of such formate species at room temperature indicates a relatively high oxidation efficiency of the CZ(100-0) Pt catalyst. This is further confirmed when considering the spectra obtained after prolonged time in presence of O_2 : Figure 7 shows the development of broad bands at about 1564 and 1300 cm^{-1} that can confidently be assigned to bidentate carbonate species [53].

Regarding now the reverse methodology, the examination of the IR spectra in the $1700\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ range (Figure 8), shows that a high amount of formate species has been readily formed after adsorption of methanol. This result confirms the very high activity of pre-oxidized CZ(100-0) Pt for the oxidation of methoxy groups. The evolution of the spectra upon H_2 finally confirms the ceria support reduction at room temperature. This is especially evidenced by the conversion of Ce^{4+} formate species (band at 1552 cm^{-1}) into Ce^{3+} formate species (band at 1589 cm^{-1}) [52] that becomes the dominant species at the end of the experiment.

The investigated CZ(100-0) Pt sample thus presents an unprecedented high reactivity with respect to other samples with similar formulation. Indeed, it was observed that the methoxy oxidation into formates only proceeds starting from 150°C on ceria-zirconia mixed oxides [54] while Bayahia reported gaseous formaldehyde production from methanol oxidation over bare ceria only above 250°C [55]. It should be stressed, however that even if present at a rather low loading (here $0.2\text{ wt\%}$), PGM may have a great impact on the reactivity of ceria mixed oxides. In order to investigate this point, the influence of the nature of the noble metal loaded on the CZ(100-0) support was analysed under the same experimental conditions.

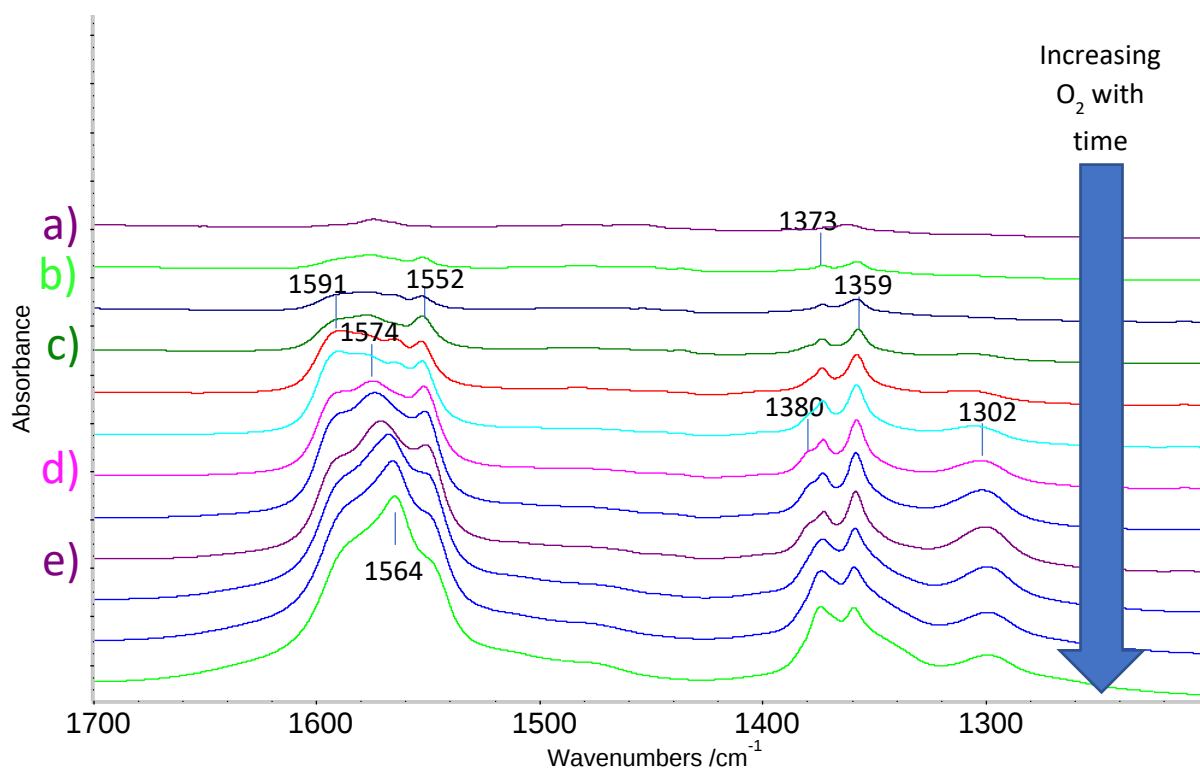


Figure 7: Evolution of the formate species formed over CZ(100-0) Pt using the classical methodology, i.e after reducing pretreatment and introduction of pulses of known O₂ quantities subsequent to methoxy saturation. IR spectra at room temperature for a) reduced sample covered with methoxy, b) 3min after 71μmol/g_{cata} (O₂ first pulse, t_{exp}=3min), c) 2min after 142μmol/g_{cata} (O₂ second pulse, t_{exp}=13min), d) 2min after 212μmol/g_{cata} (O₂ third pulse, t_{exp}=49min), e) 2min after 912μmol/g_{cata} (O₂ fourth pulse, t_{exp}=62min)

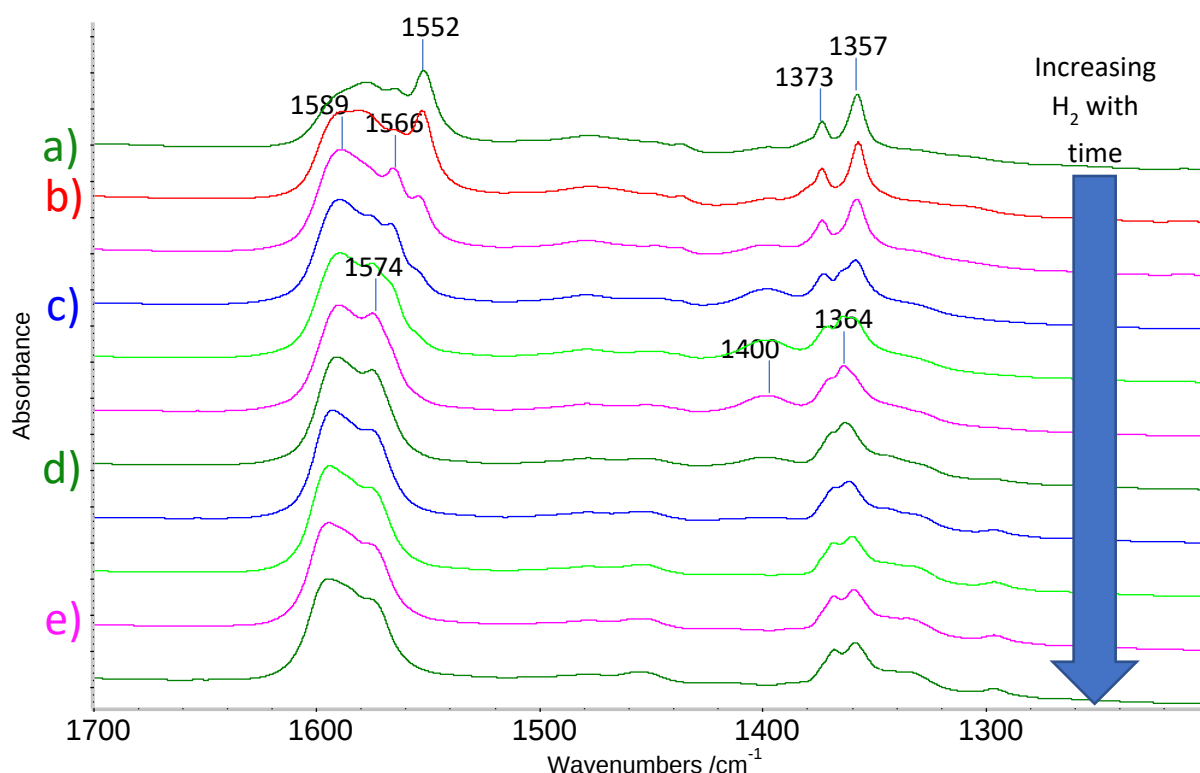


FIGURE 8: EVOLUTION OF THE FORMATE SPECIES FORMED OVER CZ(100-0) PT USING THE REVERSE METHODOLOGY, I.E AFTER OXIDIZING PRETREATMENT AND INTRODUCTION OF H₂ SUBSEQUENT TO METHOXY SATURATION. IR SPECTRA AT ROOM TEMPERATURE FOR A) OXIDIZED SAMPLE COVERED WITH METHOXY, B) 10MIN AFTER 462 μ MOL/G_{CAT} (FOUR H₂ PULSES, T_{EXP}=59MIN), C) 30MIN AFTER A SMALL EQUILIBRIUM PRESSURE OF H₂ (T_{EXP}=89MIN), D) 47MIN AFTER A SMALL EQUILIBRIUM PRESSURE OF H₂ (T_{EXP}=106MIN), E) 62MIN AFTER A SMALL EQUILIBRIUM PRESSURE OF H₂ (T_{EXP}=121MIN)

The CZ(100-0) Pd formulation was thus tested using both a classical and reverse methodology. The results obtained (spectra evolution) were very similar to those obtained with the Pt one. Palladium was however little less prone than platinum to facilitate Ce⁴⁺ type I methoxy oxidation into formate species at room temperature. On the contrary, a faster ceria reduction was observed with palladium compared to platinum (see Figure SI 3 and further details in the Supporting Information file) and upon prolonged contact time under H₂ pressure the full reduction of ceria was again established at room temperature.

e. A model for the reactivity of the CZ(100-0) series

It is worth here reminding that for both Pd and Pt loaded CZ(100-0), the reduction process involved during the reverse methodology proceeds through the conversion of Ce⁴⁺ type I into Ce³⁺ type III methoxy groups. For both samples, new bands also appeared in the IR $\nu(\text{OH})$ region upon reduction process and the simultaneous presence of gaseous methanol was detected in the gas phase.

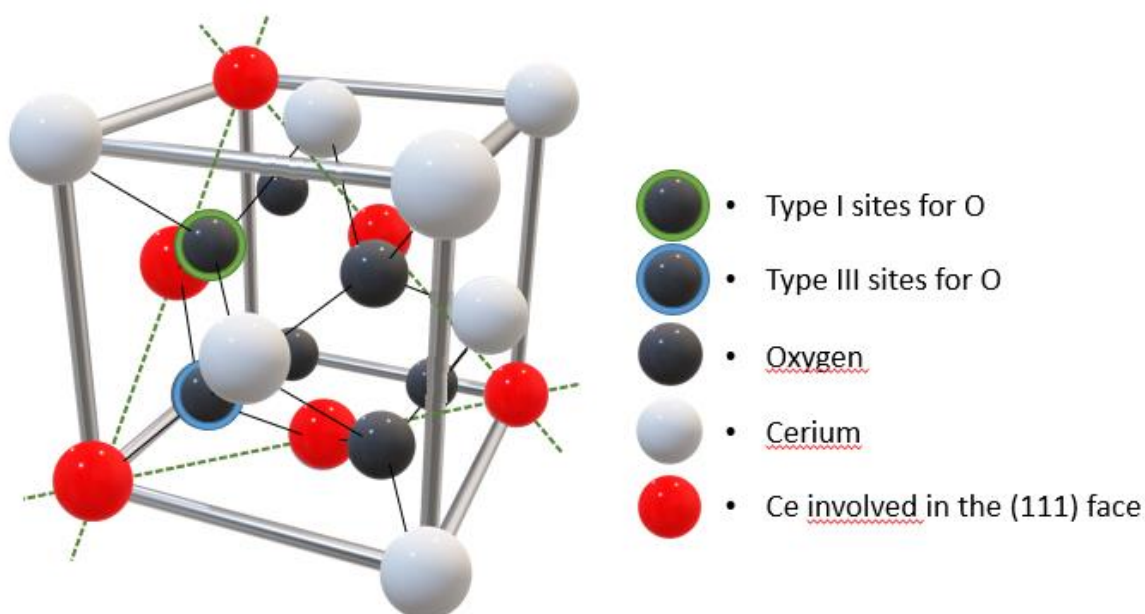
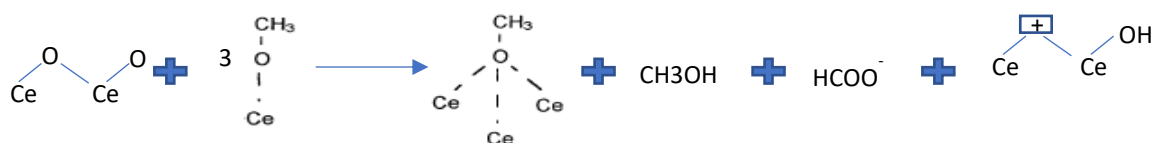


FIGURE 9: FOCUS ON THE CeO_2 (111) PLANE (GREEN DASHED TRIANGLE) WITH CORRESPONDING CE SITES HIGHLIGHTED IN RED COMPARED TO OTHER CE SITES OF THE FLUORITE UNIT CELL IN WHITE.

The whole results summarized above led us to propose a hypothesis that would rationalize these original observations. According to the literature, among the three low free energy surfaces of ceria, namely (111), (110) and (310), the first one is the most stable [38]. Given the very specific reactivity observed for type I methoxy species, it was first checked whether or not such species could form at face (111). A survey of literature data first reveals that type I methoxy species are typically related to adsorption sites located on (110) surfaces [56]. However, in the same work using IR reflection-absorption spectroscopy (IRRAS) with single crystals, the analysis of a fully oxidized ceria (111) surface showed the observation of a band at 1108 cm^{-1} tentatively assigned to methanol adsorption at a small amount of (110) facets exposed at step edges in the (111) surface. Based on this observation of a typical type I methoxy $\nu(\text{CO})$ vibration when a (111) surface is exposed to methanol, it was decided to re-consider the ceria crystallographic structure. As illustrated at Figure 9, the (111) face not only presents cerium sites connected to type III terminal oxygen sites (blue circle, linked to three red ones in the (111) underneath plane) but also cerium sites connected to type I terminal oxygen sites (green circle linked to only one red circle in the (111) underneath plane). This possibility to get neighbouring adsorption sites with distinct adsorption configuration at the same (111) surface suggests that upon reduction, the oxygen removal could favour the conversion of type I into more stable type III sites. This hypothesis, fully consistent with our whole experimental results, is summarized below as Scheme 1.



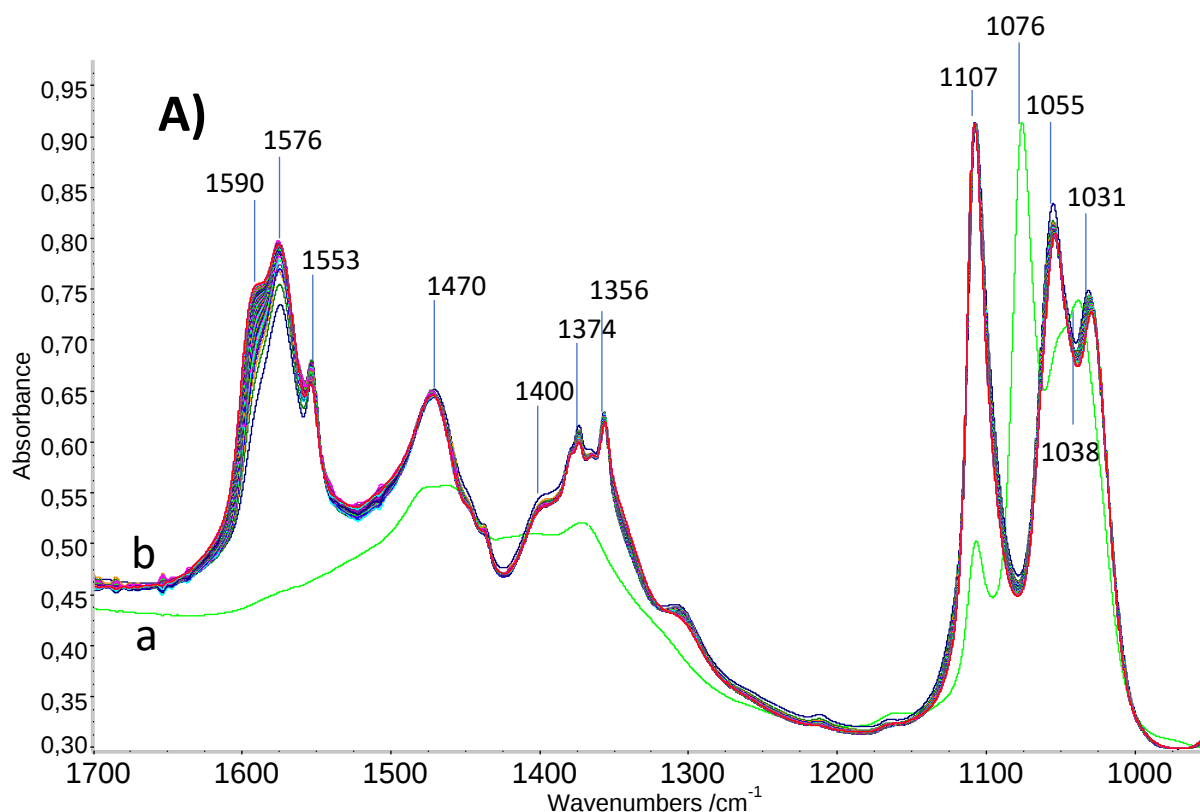
SCHEME 1: A MODEL FOR METHOXYS CONVERSION FROM TYPE I INTO TYPE III UPON CERIA REDUCTION.

Indeed, according to this global equation, the reduction of ceria at room temperature would proceed through the conversion of three neighbouring (111) Ce^{4+} type I methoxy into one type III methoxy, one gaseous methanol molecule and one formate species interacting with reduced ceria associated with the creation of new hydroxyls.

This specific reactivity associated with the (111) plane terminal oxygen configuration is in agreement with calculations of the nuclear density distribution of oxide ions indicating a favoured oxygen mobility along the $\langle 111 \rangle$ direction [49].

f. Bare oxides behaviour and comparison with commercial ceria

In order to test the hypothesis that some differences (compared to literature) might come from the presence of PGM, a similar study was performed on the bare ceria support material [CZ(100-0)] used to prepare the PGM supported catalysts described above. For comparison purpose, two other bare oxide formulations were tested and compared with the commercial ceria used as a reference. The PGM free CZ oxides with different compositions were thus tested under both kind of pre-treatment. The spectra obtained after a classical reducing pre-treatment are shown in Figure 10.



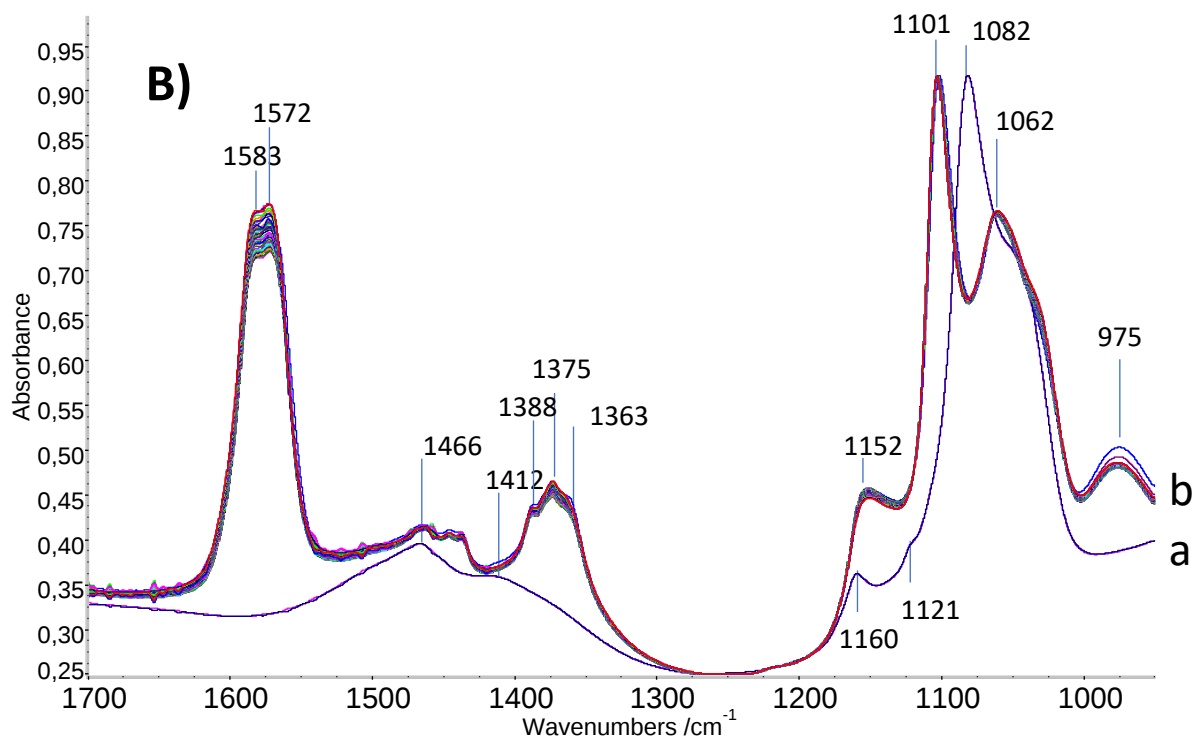
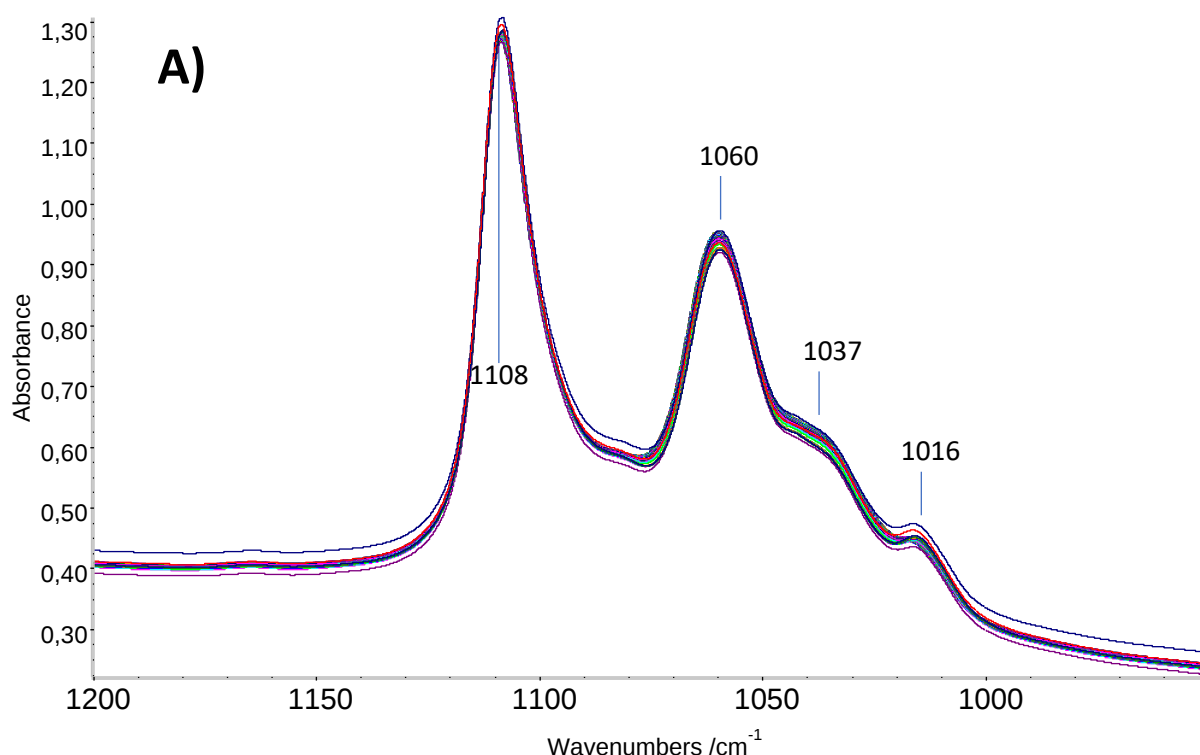


FIGURE 10: EVOLUTION OF THE METHOXY AND FORMATE SPECIES FORMED OVER A) CZ(100-0) WITH A) THE PRE-REDUCED SAMPLE COVERED WITH METHOXY AND B) SPECTRA TAKEN 20MIN AFTER O₂ INTRODUCTION AND DURING THE NEXT HOURS OF EXPERIMENT, B) CZ(50-50) WITH A) THE PRE-REDUCED SAMPLE COVERED WITH METHOXY AND B) SPECTRA TAKEN 20MIN AFTER O₂ INTRODUCTION AND DURING THE NEXT HOURS OF EXPERIMENT.

It is of primary importance to note that even in the absence of PGM and as soon as cerium is present in the formulation, the oxidation of methoxy species into formates remains quite strong at room temperature. This unusual property may thus be amplified by PGM, but it is demonstrated here to be intrinsic to the presence of cerium cations. Figure 10 A) shows that the spectrum (a) obtained for the bare CZ(100-0) covered with methoxy species after a reducing pre-treatment resembles that obtained under similar condition for the Pt loaded sample (Figure 4). More precisely, the presence of superficial Ce⁴⁺ type I methoxy groups at 1107 cm⁻¹ is still detected. Upon O₂ introduction, the evolution is also similar up to a certain point: methoxy groups oxidation into formates proceeds while simultaneously the Ce⁴⁺ type I methoxy species intensity increases and the Ce³⁺ type II* species converts into Ce⁴⁺ type II-A ones. However, the Ce⁴⁺ type I band intensity here reaches a maximum intensity and remains at this level, while in the presence of Pt, it decreased until almost vanishing. The ability of the bare ceria to oxidize part of methoxy species into formates is thus demonstrated while the presence of Pt is shown to extend the oxidation process. For comparison, the ceria commercial reference led to the appearance of formates only above 423K on PGM free samples [54] and a similar reaction was more recently observed [57] in the same temperature range [400-450K].

Figure 10 B) shows that the spectrum (a) of the bare CZ(50-50) covered with methoxy species after a reducing pre-treatment does not present any residual Ce^{4+} type I methoxy species while a weak shoulder at about 1121 cm^{-1} reveals the presence of Ce^{3+} type I methoxy species. The high wavenumber peak at 1160 cm^{-1} is typical for Zr^{4+} type I methoxy groups. When O_2 was introduced, the intensity of Ce^{3+} type II* methoxy groups progressively decreases upon re-oxidation giving rise to Ce^{4+} type I methoxy species. While such a feature is expected, the unexpected parallel accumulation of formate species is again observed which reveals the high oxidation efficiency of PGM free ceria-zirconia mixed oxides at room temperature. The broad band observed at about 1062 cm^{-1} after prolonged time under O_2 is typical for both Zr^{4+} and Ce^{4+} type II methoxy groups. Finally, Figure SI 4 illustrates that when the bare zirconia CZ(0-100) sample was submitted to a similar experiment, no evolution of the spectra in the formates range [$1600 - 1300\text{ cm}^{-1}$] was observed. Zr^{4+} type I (1165 cm^{-1}) and type II methoxy species (1053 cm^{-1}) cover the surface upon methanol dissociative adsorption and remained rather stable under O_2 atmosphere.

An unprecedented oxidizing efficiency of the bare ceria CZ(100-0) was thus evidenced at room temperature. Aiming at a better understanding of this behaviour, the comparison with a commercial ceria reference using the reverse methodology was carried out. As illustrated at Figure 11, conventional results were obtained for both ceria. Indeed, no reactivity of surface methoxy groups was observed under H_2 atmosphere, whatever the origin of the sample, which is in agreement with the literature. In the present case, it thus appears that PGM would play a key role in the H_2 dissociative adsorption that further provokes the room temperature oxide reduction.



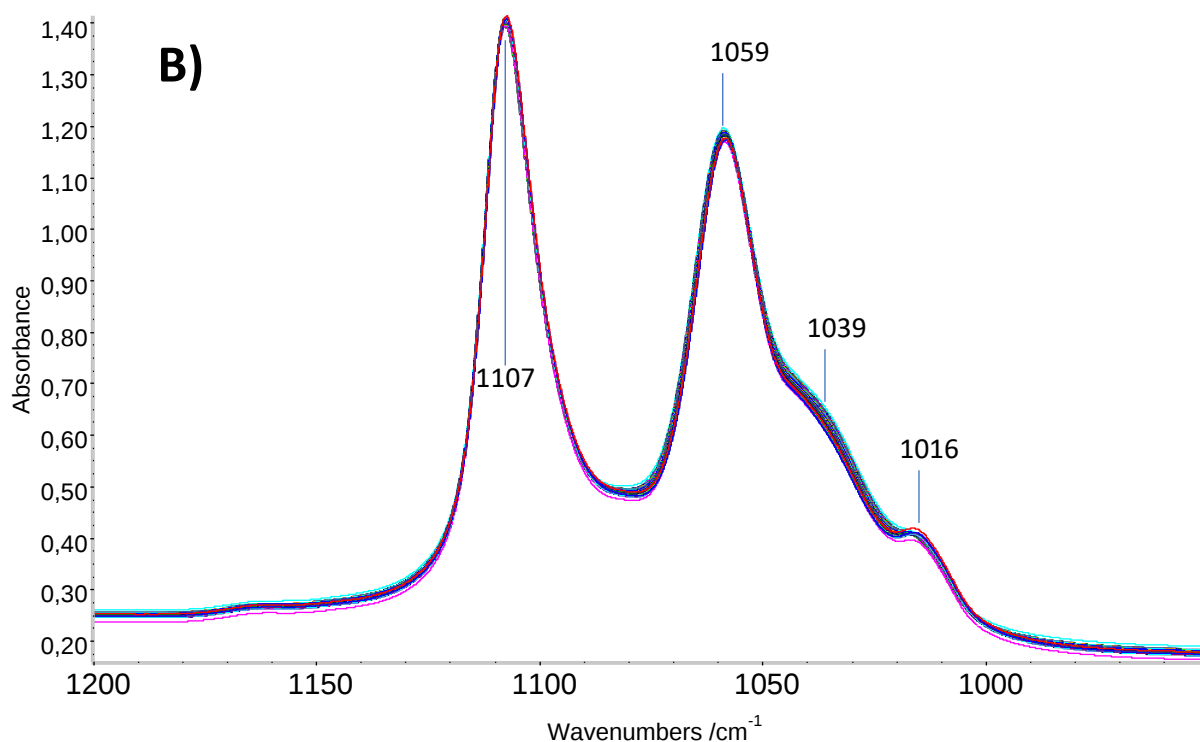


Figure 11: Evolution of the methoxy species formed over pre-oxidized A) CZ(100-0) without PGM and B) reference ceria without PGM, after introduction of a small H_2 equilibrium pressure, followed by IR at room temperature. The reaction over the sample under small equilibrium pressure of H_2 is monitored during almost 12h.

Some differences are however noticed between CZ(100-0) and the reference ceria. After an oxidizing pre-treatment and methanol adsorption at the surface, the intensity ratio between type I and type II methoxy groups is about 2.0 for CZ(100-0) and about 1.5 for the reference. This suggests that the proportion of type I oxygen superficial sites increases when moving from the commercial reference to the presently investigated newly synthesized ceria. According to various investigations [43,58,59], the nature and proportion of exposed superficial sites are directly related to the particle size and mostly to the particle morphology. In the present case, the high proportion of type I sites for the CZ(100-0) sample is indeed consistent with the hypothesis described above considering a morphology favouring an increase of (111) exposed facets.

In order to validate this hypothesis, both ceria samples were analysed by Transmission Electron Microscopy (TEM). Among similar images ensuring a reasonable representativeness, most relevant ones are presented in Figure 12. More precisely, the TEM pictures presented at the top of Figure 12 clearly reveal a high degree of (111) faceting for the CZ(100-0) catalyst. The typical angles between two planes of the {111} family, namely 110° and 70° , are found either on an about 20 nm size particle (blue straight lines at left hand side) or on smaller particle size of about 5 nm (right hand side). The 'bigger' particle presents multiple steps and terraces preserving the (111) faceting (as highlighted by arrows) while the 'smaller' particles show an almost perfect diamond shape.

For comparison purpose, the TEM pictures obtained with the reference ceria are shown at the bottom part of Figure 11. The particle size is lower with a more homogenous distribution around 5 nm consistent with the XRD evaluation of the mean particle size. However, the almost perfect diamond shape was never observed. The reference ceria indeed still presents (111) facets but many truncations are detected (red dotted lines) that thus lower the proportion of exposed (111) planes. It should then be concluded that the TEM analysis is consistent with our hypothesis of a higher proportion of (111) facets in the newly synthesized CZ(100).

Hence, it is proposed that this faceting implies the presence of a higher amount of type I oxygen sites that would be responsible for the high oxidizing properties of this catalyst at room temperature, in agreement with the experimental results. From these results, it is however worth noting the impossibility to elucidate whether the high oxidizing properties arises intrinsically from (111) specific sites or from the related higher amount of step and terraces.

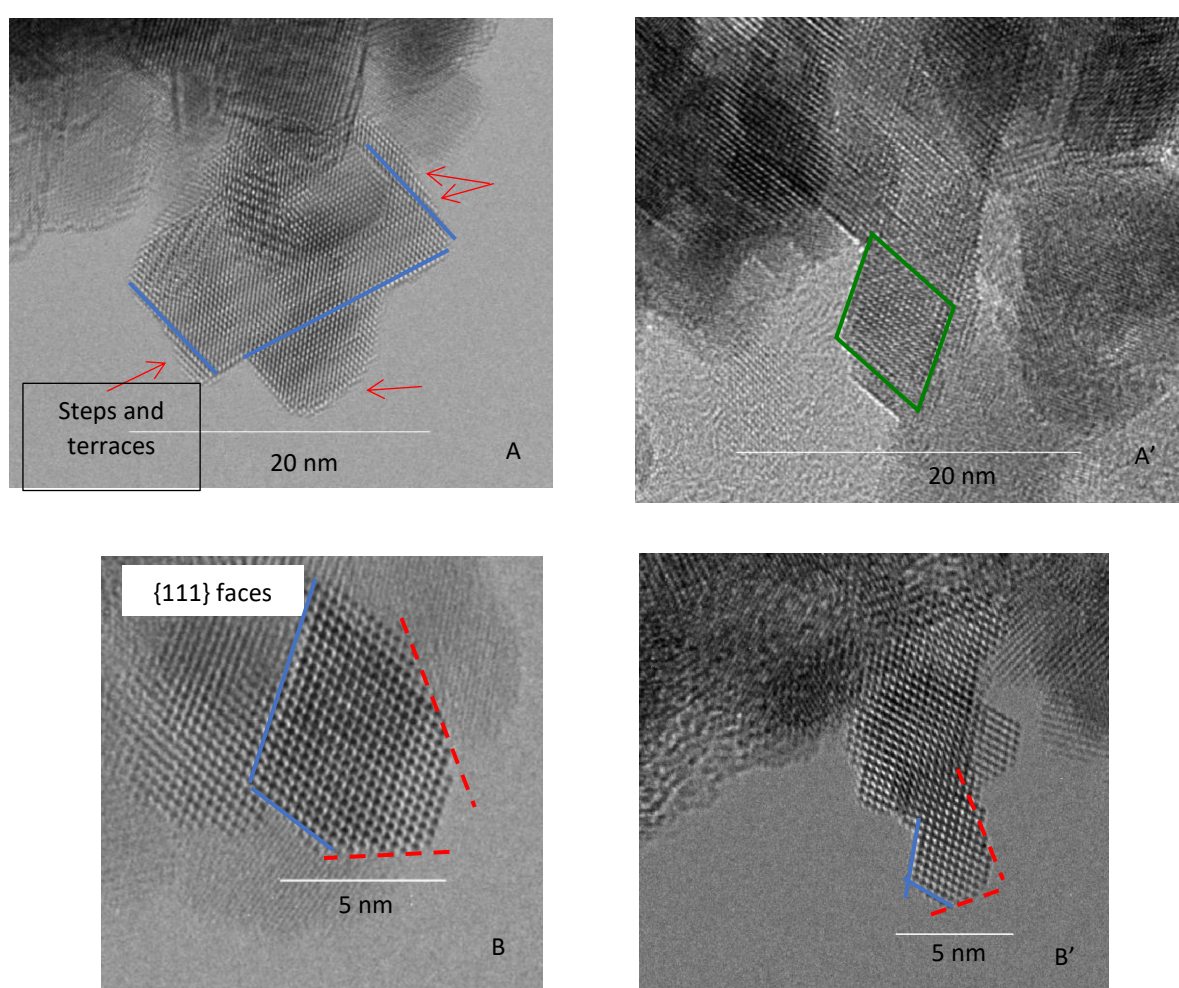


Figure 12: A selection of TEM images for the CZ(100-0) catalyst (top A and A') and for the reference ceria (bottom B and B')

IV. Conclusions

This work summarizes an attempt made to provide quantitative OSC estimation on a new generation of catalysts consisting in ceria-zirconia mixed oxides with or without distinct PGM individually loaded and obtained from an undisclosed preparation method by Toyota. In situ IR spectroscopy was used in order to carry out a conventional way of OSC measurement consisting in the monitoring of the transformation of methoxy groups (through both $\nu(\text{CO})$ wavenumber and band intensity evolution) upon O_2 introduction, subsequent to a preliminary reducing treatment. The methodology however appeared to be ineffective with those samples since oxidation of methoxy groups into formates occurred at room temperature, even with PGM free oxides, thus impeding a correct quantification of oxygen involved in the ceria re-oxidation.

A new and original methodology was thus developed in order to test the feasibility of OSC evaluation from H_2 dosing after methoxys saturation of the oxidised surface. The driving idea for the development of this so called 'reverse methodology' was based on the hypothesis that, given the exceptional reactivity of these samples at room temperature, the oxide surface reduction that usually initiates above 200°C could here start at room temperature. Such a hypothesis appeared to be confirmed as soon as PGM (Pt or Pd) was involved in the formulation. However, reduction at room temperature occurred in sufficient extent only in the presence of an H_2 equilibrium pressure. Moreover, the accumulation of formate species under H_2 equilibrium pressure again did not allow a correct OSC evaluation.

The whole results obtained in this work clearly show that the investigated samples present unprecedented reactivities at room temperature, both in their oxidized and reduced states. This behaviour was rationalized by considering a model in which the original synthesis of these catalysts leads to a crystal morphology favouring (111) faceting, as highlighted by an increased proportion of type I methoxy compared to a reference ceria. In order to account for the whole observations reported in the current investigation, it is proposed that the room temperature ceria reduction by H_2 proceeds through the conversion of three neighbouring (111) Ce^{4+} type I methoxy into one type III methoxy, one gaseous methanol molecule and one formate species interacting with reduced ceria. The enhanced (111) faceting for the CZ(100-0) samples compared to the reference ceria was confirmed by TEM analysis. However, the TEM pictures also evidenced a higher number of steps and terraces. The highly reactive oxygen species at the origin of this exceptional reactivity could thus be located at sites belonging to the {111} planes or at sites located at a step or terrace.

Supporting Information for

Room temperature oxidation efficiency of ceria and ceria-based formulations representative for Three Way Catalysts: Morphological impact on superficial properties

Authors: Pierre Hélie^a, Olivier Marie^{a,*}, Arnaud Travert^a, Xavier Portier^b, Hiroyuki Ishikawa^c and Hai P. Nguyen^c

^a Normandie Univ, ENSICAEN, UNICAEN, UMR CNRS 6506, LCS, 14000 Caen, France

^b Normandie Univ, ENSICAEN, UNICAEN, CEA, UMR CNRS 6252, CIMAP, 14000 Caen, France

^c Toyota Motor Europe, 1930 Zaventem, Belgium

Structural and textural characterization

The ceria obtained through a new co-precipitation synthesis method (undisclosed) was submitted to a morphology analysis by SEM imaging.

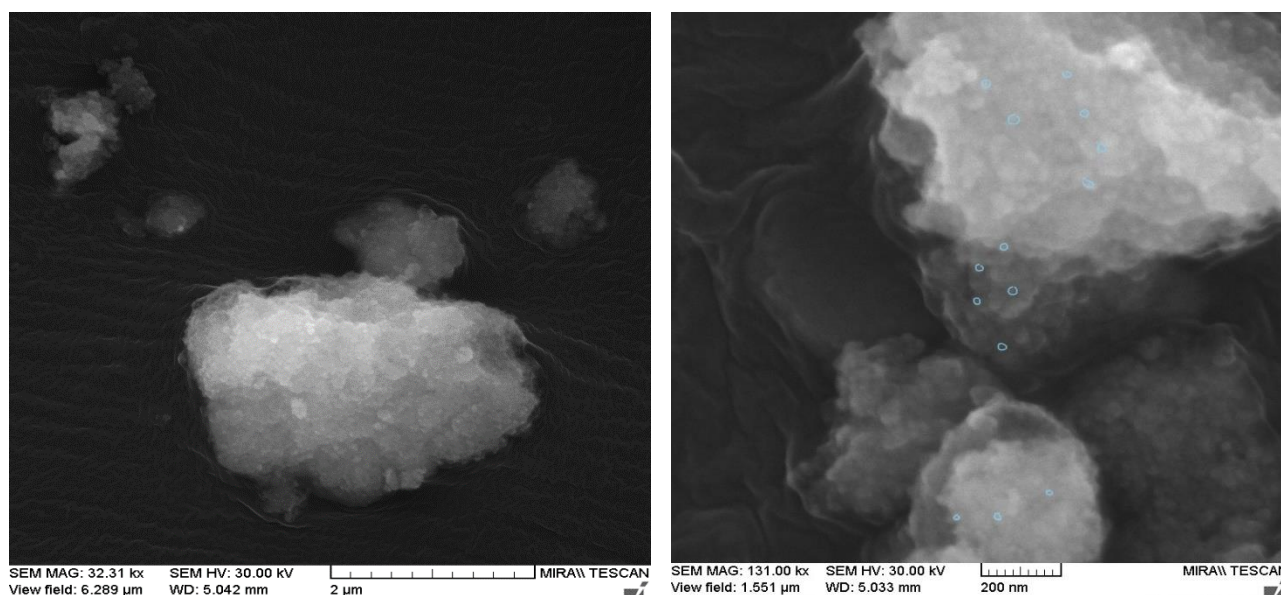


Figure SI 1: SEM pictures for CZ(100-0) obtained with a TESCAN Mira at different magnifications using a SE detector.

At intermediate magnification, aggregates with an average size of about three micrometers and presenting a rather smooth surface are observed (Fig SI 1, left part). Upon increasing the

magnification, the presence of much smaller individual particles, of clear contrast, are evidenced. Their size is variable but by selecting a few medium-sized particles from aggregates (blue circles at Fig SI 1, right part), on get an average diameter of about 16 nm.

Considering the textural analysis, the N₂ adsorption isotherms were further processed using the BJH model in order to evaluate the pore volume distribution for each sample under current study.

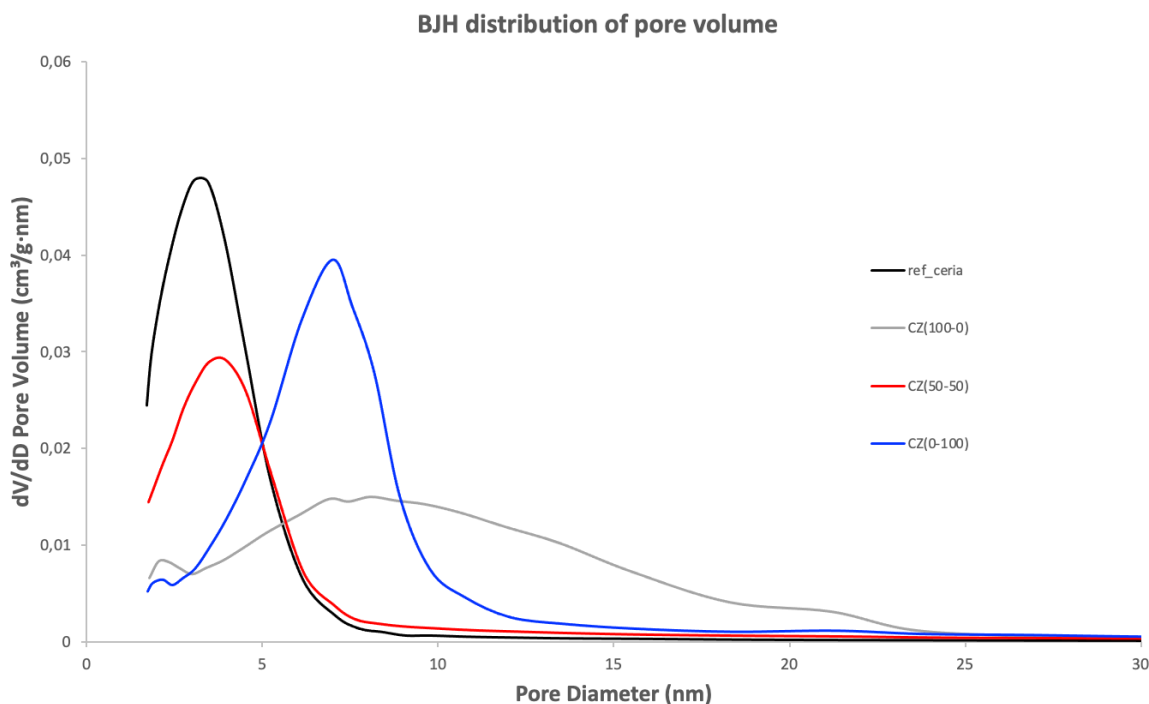


Figure SI 2: Evaluation of the pore volume distribution using the BJH model applied to the adsorption branch.

The Fig. SI 2 clearly illustrates that the reference ceria from Solvay and the CZ(50-50) mixed oxide both present a rather sharp pore distribution centered around 4 nm.

Classical and Reverse methodology for CZ(100-0) Pd OSC evaluation

The CZ(100-0) Pd formulation was first tested after a standard reducing pre-treatment followed by methoxy groups oxidation (classical methodology). The results obtained after consecutive O₂ dosing were very similar to those obtained with the Pt one (data not shown). The main quantitative difference was that the decrease of Ce⁴⁺ type I methoxy was less important than that observed with Pt, even though the molar Pd loading was nearly doubled with respect to Pt (similar weight loading). Palladium is thus less prone than platinum to facilitate Ce⁴⁺ type I methoxy oxidation into formate species at room temperature.

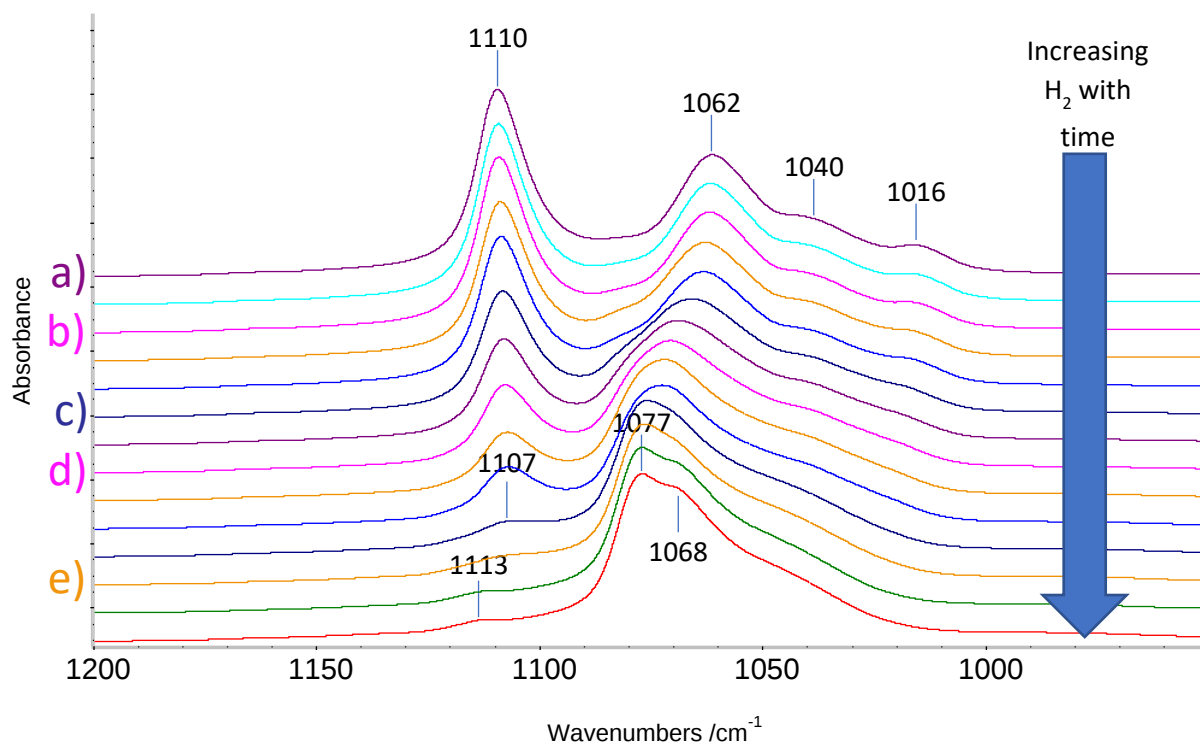


Figure SI 3: Evolution of the methoxy species formed over CZ(100-0) Pd after introduction of a small H_2 equilibrium pressure, followed by IR at room temperature. a) oxidized sample covered with methoxy, b) 7min after a small equilibrium pressure of H_2 ($t_{exp}=7min$), c) 32min after a small equilibrium pressure of H_2 ($t_{exp}=32min$), d) 49min after a small equilibrium pressure of H_2 ($t_{exp}=49min$), e) 78min after a small equilibrium pressure of H_2 ($t_{exp}=78min$)

Figure SI 3 shows the IR spectra recorded during the ‘reverse’ methodology. Spectrum a) obtained after adsorption of methanol following the oxidizing pre-treatment, reveals a higher intensity of bands with respect to those obtained with the Pt loaded sample. More precisely, the Ce^{4+} type I methoxy (at about 1110 cm^{-1}) presents a much higher intensity in presence of Pd. This confirms that Pd is less prone than Pt to oxidize Ce^{4+} type I methoxy into formates. On their side, the type II-A methoxys at about 1062 cm^{-1} present little intensity dependence on the nature of the PGM.

Upon H_2 dosing, the room temperature ceria reduction was also observed with the Pd loaded CZ(100-0) catalyst but with a much faster kinetics compared to the Pt catalyst. Indeed, the reaction occurred as soon as hydrogen was added (spectrum b). After prolonged time under H_2 , it appeared that even though almost half of the Ce^{4+} type I methoxy groups disappeared (spectrum c), the formation of associated Ce^{3+} type I methoxys was not detected. Instead, new type III methoxy groups appeared with a broadening of the corresponding $\nu(CO)$ band characterized by a new contribution at about 1040 cm^{-1} . As reported in the main article, such a new contribution was observed with the CZ(100-0) Pt catalyst and tentatively assigned to Ce^{3+} type III methoxy groups in order to account for the ceria reduction. The fast ceria reduction in presence of Pd is further confirmed by the shift of the type II species from 1062 (spectrum a) toward around 1070 cm^{-1} (spectrum c). A similar reduction process was then observed under H_2 equilibrium pressure, and after 49 min (spectrum d) the new type III species

increased at the expense of the Ce^{4+} type I methoxy groups. The spectrum e) shows that 30 min later, the band characteristic of Ce^{4+} type I methoxy almost vanished while the Ce^{3+} type II* becomes the prominent bridged species with a peak maximum located at 1077 cm^{-1} . Upon prolonged contact time under H_2 pressure (spectra e) and after), the full reduction of ceria established.

Finally, it is also worth noting that in agreement with what was observed with CZ(100-0) Pt, new bands in the IR $\nu(\text{OH})$ region appeared upon the reduction process (spectral range not shown) and that the simultaneous presence of gaseous methanol was detected in the gas phase.

Bare zirconia behaviour

The spectra obtained using the classical methodology are shown in Figure SI 4.

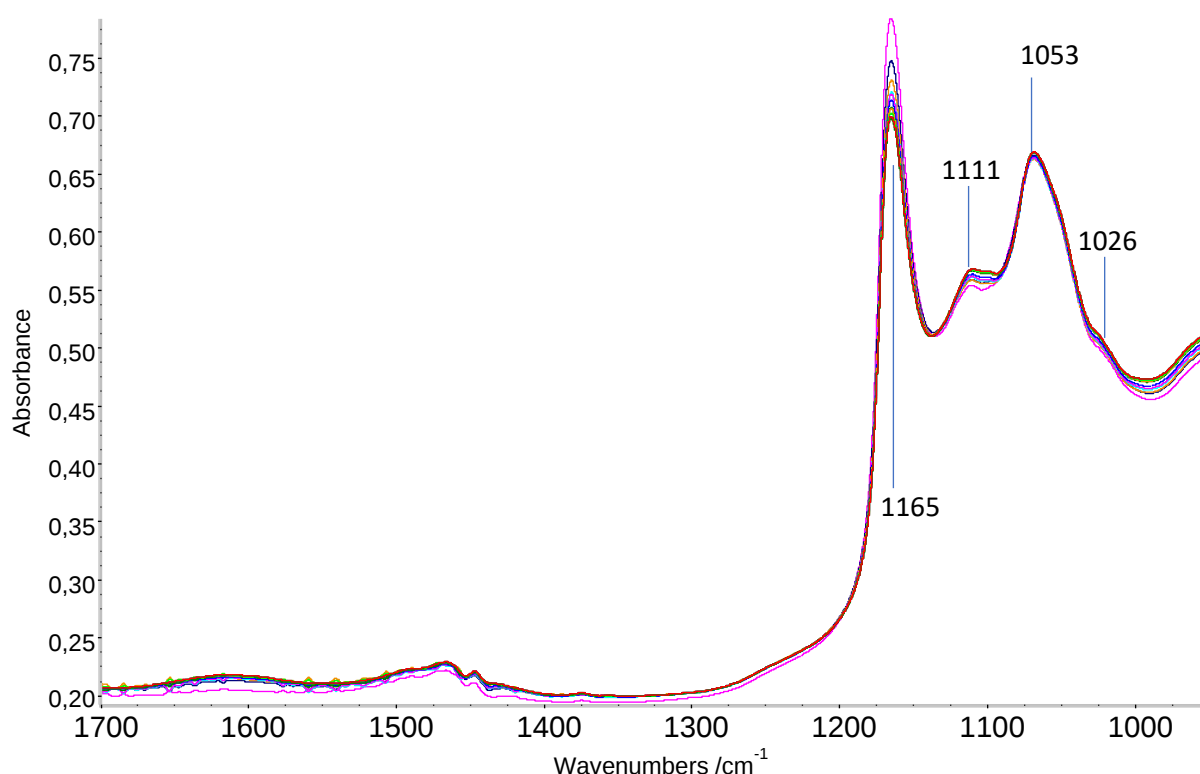


Figure SI 4 : Evolution of the species formed over Pre-reduced CZ(0-100) covered with methoxys and after introduction of a small O_2 equilibrium pressure followed by IR at room temperature.

Figure SI 4 indeed clearly illustrates that when the bare zirconia CZ(0-100) sample was submitted to O_2 doses after methoxy saturation of the pre-reduced surface, no evolution of the spectra in the formates range [$1600 - 1300\text{ cm}^{-1}$] was observed. Zr^{4+} type I (1165 cm^{-1}) and type II methoxy species (1053 cm^{-1}) mostly cover the surface upon methanol dissociative adsorption and remain rather stable under O_2 atmosphere. The band at 1026 cm^{-1} reveals little

formation of Zr^{4+} type III methoxys while the 1111 cm^{-1} shoulder most probably characterizes cationic impurities at the zirconia surface.

V. References

- [1] T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, P. Fornasiero, Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂-Based Materials, *Chem. Rev.* 116 (2016) 5987–6041. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00603>.
- [2] J. Kašpar, P. Fornasiero, Nanostructured materials for advanced automotive de-pollution catalysts, *J. Solid State Chem.* 171 (2003) 19–29. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(02\)00141-X](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(02)00141-X).
- [3] J. Summers, Effects of platinum and palladium impregnation on the performance and durability of automobile exhaust oxidizing catalysts, *J. Catal.* 51 (1978) 185–192. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(78\)90292-0](https://doi.org/10.1016/0021-9517(78)90292-0).
- [4] T. Masui, T. Ozaki, K. Machida, G. Adachi, Preparation of ceria–zirconia sub-catalysts for automotive exhaust cleaning, *J. Alloys Compd.* 303–304 (2000) 49–55. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00603-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00603-4).
- [5] A. Trovarelli, Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials, *Catal. Rev.* 38 (1996) 439–520. <https://doi.org/10.1080/01614949608006464>.
- [6] D. Duprez, C. Descorme, T. Birchem, E. Rohart, Oxygen Storage and Mobility on Model Three-Way Catalysts, *Top. Catal.* 16 (2001) 49–56. <https://doi.org/10.1023/A:1016622612521>.
- [7] C. Binet, M. Daturi, Methanol as an IR probe to study the reduction process in ceria–zirconia mixed compounds, *Catal. Today.* 70 (2001) 155–167. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00415-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00415-1).
- [8] M. Bensitel, V. Moraver, J. Lamotte, O. Saur, J.-C. Lavalley, Infrared study of alcohols adsorption on zirconium oxide: reactivity of alkoxy species towards CO₂, *Spectrochim. Acta Part Mol. Spectrosc.* 43 (1987) 1487–1491. [https://doi.org/10.1016/S0584-8539\(87\)80035-1](https://doi.org/10.1016/S0584-8539(87)80035-1).
- [9] P. Li, X. Chen, Y. Li, J.W. Schwank, A review on oxygen storage capacity of CeO₂-based materials: Influence factors, measurement techniques, and applications in reactions related to catalytic automotive emissions control, *Catal. Today.* 327 (2019) 90–115. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.059>.
- [10] J. Kašpar, R. Di Monte, P. Fornasiero, M. Graziani, H. Bradshaw and C. Norman, Dependency of the oxygen storage capacity in zirconia–ceria solid solutions upon textural properties, *Top. Catal.* 16 (2001) 83–87. <https://doi.org/10.1023/A:1016682831177>.
- [11] H.C. Yao, Y.F.Y. Yao, Ceria in automotive exhaust catalysts: I. Oxygen storage, *J. Catal.* 86 (1984) 254–265. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90371-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90371-3).
- [12] N. Hickey, P. Fornasiero, R. Di Monte, J. Kaspar, M. Graziani and G. Dolcetti, A comparative study of oxygen storage capacity over Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ mixed oxides investigated by temperature-programmed reduction and dynamic OSC measurements, *Catal. Letters* 72 (2001) 45–50. <https://doi.org/10.1023/A:1009096106758>.
- [13] E. Aneggi, M. Boaro, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis, *J. Alloys Compd.* 408–412 (2006) 1096–1102. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.12.113>.
- [14] C. de Leitenburg, A. Trovarelli, J. Llorca, F. Cavani, G. Bini, The effect of doping CeO₂ with

zirconium in the oxidation of isobutane, *Appl. Catal. Gen.* 139 (1996) 161–173.
[https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00334-7](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00334-7).

[15] N. Hickey, P. Fornasiero, J. Kašpar, J.M. Gatica, S. Bernal, Effects of the Nature of the Reducing Agent on the Transient Redox Behavior of $\text{NM/Ce}_{0.68}\text{Zr}_{0.32}\text{O}_2$ (NM=Pt, Pd, and Rh), *J. Catal.* 200 (2001) 181–193. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3201>.

[16] S. Bedrane, C. Descorme, D. Duprez, Towards the comprehension of oxygen storage processes on model three-way catalysts, *Catal. Today.* 73 (2002) 233–238.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00005-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00005-6).

[17] S. Bernal, G. Blanco, J.J. Calvino, J.M. Gatica, J.A.P. Omil, J.M. Pintado, Characterisation of Three-Way Automotive Aftertreatment Catalysts and Related Model Systems, *Top. Catal.* 28 (2004) 31–45. <https://doi.org/10.1023/B:TOCA.0000024332.95053.0a>.

[18] Z.M. Shi, Y. Liu, W.Y. Yang, K.M. Liang, F. Pan, S.R. Gu, Evaluation of cordierite–ceria composite ceramics with oxygen storage capacity, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 1251–1256.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00432-0](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00432-0).

[19] P. Singh, M.S. Hegde, Controlled synthesis of nanocrystalline CeO_2 and $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ (M=Zr, Y, Ti, Pr and Fe) solid solutions by the hydrothermal method: Structure and oxygen storage capacity, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 3248–3256. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.08.018>.

[20] R.K. Hailstone, A.G. DiFrancesco, J.G. Leong, T.D. Allston, K.J. Reed, A Study of Lattice Expansion in CeO_2 Nanoparticles by Transmission Electron Microscopy, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 15155–15159. <https://doi.org/10.1021/jp903468m>.

[21] M. Boaro, F. Giordano, S. Recchia, V.D. Santo, M. Giona, A. Trovarelli, On the mechanism of fast oxygen storage and release in ceria-zirconia model catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 52 (2004) 225–237. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.03.021>.

[22] H.-X. Mai, L.-D. Sun, Y.-W. Zhang, R. Si, W. Feng, H.-P. Zhang, H.-C. Liu, C.-H. Yan, Shape-Selective Synthesis and Oxygen Storage Behavior of Ceria Nanopolyhedra, Nanorods, and Nanocubes, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 24380–24385. <https://doi.org/10.1021/jp055584b>.

[23] R. Si, Y.-W. Zhang, S.-J. Li, B.-X. Lin, C.-H. Yan, Urea-Based Hydrothermally Derived Homogeneous Nanostructured $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ($x = 0-0.8$) Solid Solutions: A Strong Correlation between Oxygen Storage Capacity and Lattice Strain, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 12481–12488.
<https://doi.org/10.1021/jp048084b>.

[24] E. Mamontov, T. Egami, R. Brezny, M. Koranne, S. Tyagi, Lattice Defects and Oxygen Storage Capacity of Nanocrystalline Ceria and Ceria-Zirconia, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 11110–11116.
<https://doi.org/10.1021/jp0023011>.

[25] X. Yao, C. Tang, Z. Ji, Y. Dai, Y. Cao, F. Gao, L. Dong, Y. Chen, Investigation of the physicochemical properties and catalytic activities of $\text{Ce}_{0.67}\text{M}_{0.33}\text{O}_2$ (M = Zr^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+}) solid solutions for NO removal by CO, *Catal Sci Technol.* 3 (2013) 688–698.
<https://doi.org/10.1039/C2CY20610B>.

[26] P. Fornasiero, R. Dimonte, G.R. Rao, J. Kaspar, S. Meriani, A. Trovarelli, M. Graziani, Rh-Loaded $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ Solid-Solutions as Highly Efficient Oxygen Exchangers: Dependence of the Reduction Behavior and the Oxygen Storage Capacity on the Structural-Properties, *J. Catal.* 151 (1995) 168–177. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1019>.

- [27] T. Montini, N. Hickey, P. Fornasiero, M. Graziani, M.A. Bañares, M.V. Martinez-Huerta, I. Alessandri, L.E. Depero, Variations in the Extent of Pyrochlore-Type Cation Ordering in $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$: A $t'-\kappa$ Pathway to Low-Temperature Reduction, *Chem. Mater.* 17 (2005) 1157–1166. <https://doi.org/10.1021/cm0481574>.
- [28] T. Montini, M.A. Bañares, N. Hickey, R. Di Monte, P. Fornasiero, J. Kašpar, M. Graziani, Promotion of reduction in $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$: the pyrochlore structure as effect rather than cause?, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 1–3. <https://doi.org/10.1039/B312684F>.
- [29] B.M. Reddy, G. Thrimurthulu, L. Katta, Design of Efficient $\text{Ce}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Tb}$ and Pr) Nanosized Model Solid Solutions for CO Oxidation, *Catal. Lett.* 141 (2011) 572–581. <https://doi.org/10.1007/s10562-010-0484-z>.
- [30] B.M. Reddy, L. Katta, G. Thrimurthulu, Novel nanosized $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{Ce}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_2$ and $\text{Ce}_x\text{Tb}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ solid solutions: Structural characteristics and catalytic performance, *Catal. Today*. 175 (2011) 585–592. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.02.047>.
- [31] A. Uzunoglu, H. Zhang, S. Andreescu, L.A. Stanciu, $\text{CeO}_2\text{--MO}_x$ ($\text{M}: \text{Zr}, \text{Ti}, \text{Cu}$) mixed metal oxides with enhanced oxygen storage capacity, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 3750–3762. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-8939-7>.
- [32] G. Vlaic, P. Fornasiero, S. Geremia, J. Kašpar, M. Graziani, Relationship between the Zirconia-Promoted Reduction in the Rh-Loaded $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ Mixed Oxide and the Zr–O Local Structure, *J. Catal.* 168 (1997) 386–392. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1644>.
- [33] R.J. Gorte, Ceria in catalysis: From automotive applications to the water-gas shift reaction, *AIChE J.* (2010) NA-NA. <https://doi.org/10.1002/aic.12234>.
- [34] Kanazawa, T., Suzuki, J., Takada, T., Suzuki, T. et al., "Development of Three-way Catalyst Using Composite Alumina-Ceria-Zirconia," SAE Technical Paper 2003-01-0811, 2003, <https://doi.org/10.4271/2003-01-0811>
- [35] A. Trovarelli, F. Zamar, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, J.T. Kiss, Nanophase Fluorite-Structured $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ Catalysts Prepared by High-Energy Mechanical Milling, *J. Catal.* 169 (1997) 490–502. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1705>.
- [36] J.-P. Cuif, G. Blanchard, O. Touret, A. Seigneurin, M. Marczi, E. Quéméré, $(\text{Ce}, \text{Zr})\text{O}_2$ Solid Solutions for Three-Way Catalysts, in: 1997: p. 970463. <https://doi.org/10.4271/970463>.
- [37] A. Suda, K. Yamamura, Y. Ukyo, T. Sasaki, H. Sobukawa, T. Tanabe, Y. Nagai, M. Sugiura, Effect of Specific Surface Area of Ceria-Zirconia Solid Solutions on Their Oxygen Storage Capacity, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 112 (2004) 581–585. <https://doi.org/10.2109/jcersj.112.581>.
- [38] T.X.T. Sayle, S.C. Parker, C.R.A. Catlow, The role of oxygen vacancies on ceria surfaces in the oxidation of carbon monoxide, *Surf. Sci.* 316 (1994) 329–336. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(94\)91225-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(94)91225-4).
- [39] A. Trovarelli, J. Llorca, Ceria Catalysts at Nanoscale: How Do Crystal Shapes Shape Catalysis?, *ACS Catal.* 7 (2017) 4716–4735. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01246>.
- [40] J. Kullgren, K. Hermansson, P. Broqvist, Supercharged Low-Temperature Oxygen Storage Capacity of Ceria at the Nanoscale, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 604–608. <https://doi.org/10.1021/jz3020524>.

- [41] T.S. Sreeremya, A. Krishnan, K.C. Remani, K.R. Patil, D.F. Brougham, S. Ghosh, Shape-Selective Oriented Cerium Oxide Nanocrystals Permit Assessment of the Effect of the Exposed Facets on Catalytic Activity and Oxygen Storage Capacity, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7 (2015) 8545–8555. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00298>.
- [42] K. Zhou, X. Wang, X. Sun, Q. Peng, Y. Li, Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes, *J. Catal.* 229 (2005) 206–212. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.11.004>.
- [43] Z. Wu, M. Li, D.R. Mullins, S.H. Overbury, Probing the Surface Sites of CeO₂ Nanocrystals with Well-Defined Surface Planes via Methanol Adsorption and Desorption, *ACS Catal.* 2 (2012) 2224–2234. <https://doi.org/10.1021/cs300467p>.
- [44] J. da S.L. Fonseca, H.S. Ferreira, N. Bion, L. Pirault-Roy, M. do C. Rangel, D. Duprez, F. Epron, Cooperative effect between copper and gold on ceria for CO-PROX reaction, *Catal. Today*. 180 (2012) 34–41. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.06.008>.
- [45] N. Kamiuchi, M. Haneda, M. Ozawa, Enhancement of OSC property of Zr rich ceria–zirconia by loading a small amount of platinum, *Catal. Today*. 232 (2014) 179–184. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.044>.
- [46] T. Yamada, K. Kayano, M. Funabiki, Platinum metals-ceria synergism in autoexhaust catalyst, *Stud. Surf. Sci. and Catal.* 77 (1993) 329–332. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)63203-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)63203-6)
- [47] C. Descorme, D. Duprez, Oxygen surface mobility and isotopic exchange on oxides: role of the nature and the structure of metal particles, *Appl. Catal. A*. 202 (2000) 231–241. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00537-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00537-8).
- [48] S. Bedrane, C. Descorme, D. Duprez, ¹⁶O/¹⁸O isotopic exchange: A powerful tool to investigate oxygen activation on M/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts, *Appl. Catal. Gen.* 289 (2005) 90–96. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.04.016>.
- [49] M. Yashima, Crystal and Electronic Structures, Structural Disorder, Phase Transformation, and Phase Diagram of Ceria-Zirconia and Ceria-Based Materials., in: *Catal. Ceria Relat. Mater.* 2nd Ed., Alessandro Trovarelli, Paolo Fornasiero, World Scientific, 2013: p. 908.
- [50] R. Srinivasan, R.J. De Angelis, G. Ice, B.H. Davis, Identification of tetragonal and cubic structures of zirconia using synchrotron x-radiation source, *J. Mater. Res.* 6 (2011) 1287–1292. <https://doi.org/10.1557/JMR.1991.1287>.
- [51] M. Thommes, K. Kaneko, V. Neimark Alexander, P. Olivier James, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, S.W. Sing Kenneth, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), (2015). <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [52] S. Rousseau, O. Marie, P. Bazin, M. Daturi, S. Verdier, V. Harlé, Investigation of Methanol Oxidation over Au/Catalysts Using Operando IR Spectroscopy: Determination of the Active Sites, Intermediate/Spectator Species, and Reaction Mechanism, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 10832–10841. <https://doi.org/10.1021/ja1028809>.
- [53] C. Binet, M. Daturi, J.-C. Lavalley, IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states, *Catal. Today*. 50 (1999) 207–225. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00504-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00504-5).

- [54] E. Finocchio, M. Daturi, C. Binet, J.C. Lavalley, G. Blanchard, Thermal evolution of the adsorbed methoxy species on $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ solid solution samples: a FT-IR study, *Catal. Today*. 52 (1999) 53–63. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00062-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00062-0).
- [55] H. Bayahia, Cerium Oxide Nanoparticles Catalyst for the Oxidation of Methanol, *Orient. J. Chem.* 35 (2019) 1539–1545. <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/350510>.
- [56] C. Yang, F. Bebensee, A. Nefedov, C. Wöll, T. Kropp, L. Komissarov, C. Penschke, R. Moerer, J. Paier, J. Sauer, Methanol adsorption on monocrystalline ceria surfaces, *J. Catal.* 336 (2016) 116–125. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.01.003>.
- [57] P.G. Lustemberg, M.V. Bosco, A. Bonivardi, H.F. Busnengo, M.V. Ganduglia-Pirovano, Insights into the Nature of Formate Species in the Decomposition and Reaction of Methanol over Cerium Oxide Surfaces: A Combined Infrared Spectroscopy and Density Functional Theory Study, *J. Phys. Chem. C*. 119 (2015) 21452–21464. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b05070>.
- [58] S. Eaimsumang, S. Petchakan, A. Luengnaruemitchai, Dependence of the CeO_2 morphology in CuO/CeO_2 catalysts for the oxidative steam reforming of methanol, *React. Kinet. Mech. Catal.* 127 (2019) 669–690. <https://doi.org/10.1007/s11144-019-01570-4>.
- [59] W. Chen, J. Xue, Y. Bao, L. Feng, Surface engineering of nano-ceria facet dependent coupling effect on Pt nanocrystals for electro-catalysis of methanol oxidation reaction, *Chem. Eng. J.* 381 (2020) 122752. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122752>.

Développement méthodologique

Afin de permettre une analyse des propriétés ‘OSC’ des échantillons fournis par le partenaire industriel, nous avons abandonné la méthode *in-situ* afin de privilégier une étude *operando*. En effet, le chapitre précédent a montré que l’analyse quantitative est empêchée dans l’approche *in situ* du fait de la réactivité des échantillons à base de cérine (oxydation du méthanol à température ambiante). Un développement méthodologique basé sur approche de modélisation cinétique a donc été envisagé. Pour ce faire, l’analyse *operando* des catalyseurs disposés au sein d’une cellule réacteur modélisée comme un réacteur piston (PFR) a été adoptée. Ce développement méthodologique a deux objectifs principaux : i) fournir une méthodologie utile pour d’autres chercheurs en développant un outil capable de faire un nombre très important d’analyses de données (chimimétrie, modélisation cinétique...) sur de grandes quantités de données (« big data ») et ii) obtenir *in fine* les constantes cinétiques et les paramètres OSC relatifs à notre étude scientifique.

Comme énoncé ci-dessus, l’analyse FTIR *operando* des catalyseurs est le support expérimental choisi et python est le support informatique avec lequel la modélisation sera effectuée. Python a pour avantage d’être un langage informatique assez simple et de plus en plus présent dans le monde de la recherche. Dans ce contexte, le laboratoire LCS a, depuis plusieurs années, lancé le développement d’un outil informatique ayant pour but d’aider les chercheurs dans l’analyse de données spectrales, que cela soit en termes de vitesse de traitement, précision et/ou quantité. Cette suite d’outils logiciels est écrite en python et s’appelle Spectrochempy.

Dans ce chapitre dédié au développement méthodologique, nous allons dans un premier temps décrire la démarche expérimentale suivie et comment chaque étape pourra être retranscrite en modélisation puis, nous présenterons Spectrochempy, quelques-unes de ses fonctionnalités ainsi que le cheminement parcouru pour obtenir un outil de modélisation cinétique fiable, basé sur des raisonnements chimiques et physiques.

I. Présentation de la partie expérimentale : méthodologie

operando

On rappelle le principe de technique de l’analyse FTIR *operando* : un catalyseur sous forme de pastille auto-supportée est placé dans un porte échantillon disposé au centre d’une cellule réacteur permettant l’alimentation en gaz réactif(s), le contrôle de la température de réaction et l’analyse du catalyseur par FTIR en transmission. Il est important de revenir sur ce principe de fonctionnement étant donné que le développement de l’outil d’analyse nécessite la prise en compte de nombreux paramètres afin qu’il soit utilisable. Plus particulièrement, trois facteurs principaux se répercutant dans la modélisation cinétique se dégagent des conditions expérimentales : (i) le flux de matière entrant et sa dynamique d’écoulement dans le réacteur, (ii) les mécanismes réactionnels potentiellement occurrence dans le réacteur et enfin (iii) la nature et les caractéristiques physico-chimiques du catalyseur.

A partir de l’ensemble de ces données, on va pouvoir construire des modèles cinétiques capables de prédire l’évolution de la composition de la phase gaz et des espèces adsorbées le

long du réacteur. Finalement, diverses hypothèses de mécanisme réactionnel pourront être testées. Le mécanisme retenu sera celui pour lequel à l'issue de la routine d'optimisation des constantes cinétiques, l'accord du modèle avec les données expérimentales est le meilleur. Enfin, les valeurs d'OSC et des constantes cinétiques relatives aux étapes de transfert d'oxygène pourront être extraites des données modélisées.

a. Alimentation en entrée et écoulement dans le réacteur

Il est essentiel de connaître parfaitement les gaz entrants (teneur et débit) dans le réacteur afin de pouvoir établir des bilans de matière et remonter aux valeurs d'OSC. Expérimentalement, les débits sont régulés par des débitmètres massiques. Avec une analyse des gaz lors d'un blanc (sans catalyseur), soit directement dans la cellule réacteur, soit en ligne, on obtient le suivi en temps réel des flux qu'il sera important d'utiliser comme profil d'alimentation en entrée du réacteur dans la modélisation cinétique.

Concernant l'écoulement des gaz, un nouveau porte échantillon équipé d'un cône d'arrosage en entrée permet d'éviter les gradients de concentration le long de l'axe vertical au niveau de la pastille de catalyseur. Ce type de réacteur utilisant des pastilles de géométrie carrée a été étudié par Thomas et al [1] afin de déterminer précisément le flux des gaz passant à l'intérieur de l'échantillon. Les caractéristiques physiques du porte échantillon sont présentées dans la figure 1.

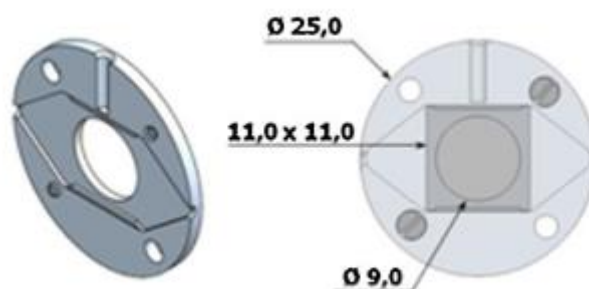


FIGURE 1 DIMENSIONS (EN MM) DU PORTE ECHANTILLON CARRE, ADAPTE DE [1]

L'étude réalisée a prouvé que l'on peut considérer le réacteur comme un réacteur piston (PFR) constitué de dix réacteurs parfaitement agités (CSTR) en série, chacun d'une longueur de 1,1 mm (figure 2). Cette décomposition idéale permet de simplifier beaucoup d'éléments de calculs pour la modélisation tant que l'on connaît précisément quels flux de gaz entrent dans le porte échantillon. Par modélisation de la composition dans chaque CSTR (donc en sortie), on peut en effet prévoir le profil de concentration des espèces sortant du porte échantillon et donc le comparer aux données expérimentales.

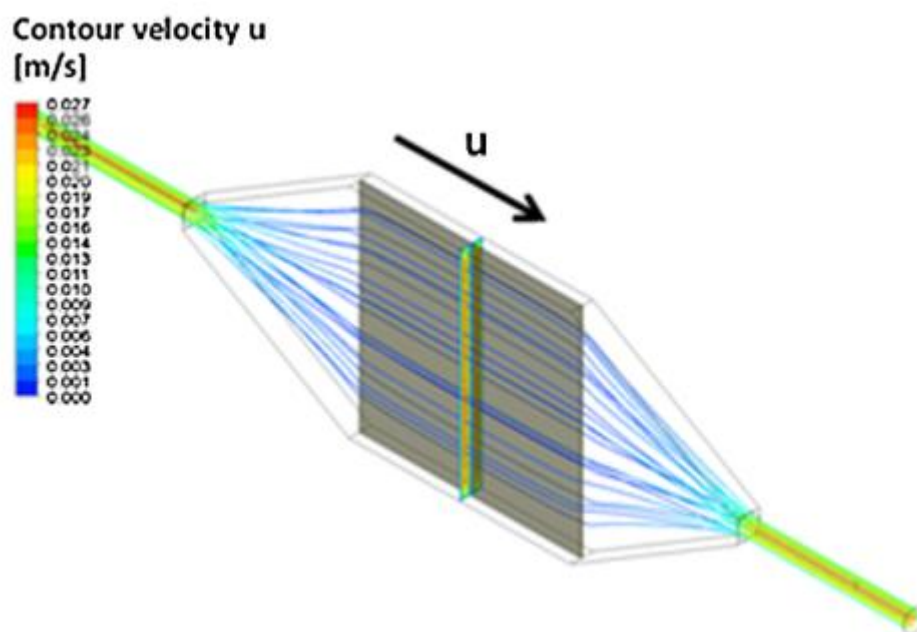


FIGURE 2 MODELISATION DES FLUX DE GAZ PASSANT AU TRAVERS DU PORTE ECHANTILLON CARRE, ADAPTE DE [1]

b. Mécanismes réactionnels

Les mécanismes réactionnels jouent un rôle fondamental sur la capacité de la modélisation cinétique à reproduire les résultats expérimentaux. Evaluer quelles réactions ont lieu à la surface du catalyseur reste une tâche compliquée mais indispensable pour permettre de modéliser la composition des flux en sortie de réacteur. Ainsi, connaître tous les mécanismes possibles dans le réacteur est un défi non négligeable et ce même pour des domaines connus comme l'étude d'OSC. La littérature au sujet des réactions ayant lieux dans le domaine de l'OSC est assez fournie mais les mécanismes réactionnels ont été moins étudiés. Or pour réaliser une modélisation cinétique pertinente, il est nécessaire de connaître les interactions précises entre réactifs et sites superficiels au cours des diverses étapes élémentaires. Dans l'absence de certitude sur le mécanisme réactionnel, diverses hypothèses seront émises et testées en fonction de leur aptitude à reproduire au mieux l'expérience. Pour ce faire, des étapes d'optimisation (des constantes cinétiques) seront réalisés pour chaque hypothèse mécanistique. La manière dont les optimisations seront réalisées sera développée plus en détails dans la deuxième partie de ce chapitre.

Finalement, une fois le meilleur modèle de mécanisme trouvé, un bilan de matière incluant les espèces gazeuses et superficielles permettra de remonter à des valeurs clés telles que l'OSC dynamique de l'échantillon.

c. Le catalyseur

Il est évident que la nature du catalyseur influe sur les réactions et leur cinétique. Il est donc important de bien connaître les propriétés de celui-ci. Les échantillons utilisés durant ce projet sont tous des mixés d'oxydes de cérium et zircon sur lesquels est chargé un faible pourcentage massique de métal PGM.

La densité superficielle de sites pour l'oxyde, la spéciation cationique (Ce, Zr) le cas échéant, leur état initial (Ce^{4+} vs Ce^{3+}) le taux de dispersion des métaux sur la surface... sont ainsi également des données nécessaires à renseigner pour pouvoir initier la modélisation cinétique.

II. Spectrochempy

Une fois toutes ces données d'entrée (pour la modélisation) connues, chacune avec son propre domaine d'incertitude, le modèle cinétique va pouvoir être testé au travers du programme Spectrochempy. Afin d'initier le calcul, il faut toutefois d'abord estimer des valeurs pour chaque constante cinétique relative à une étape du mécanisme réactionnel. Cette étape préliminaire peut parfois être fastidieuse. Finalement, la routine d'optimisation est lancée afin de trouver le jeu de constantes cinétiques permettant de reproduire au mieux les profils expérimentaux pour un mécanisme donné.

Le montage expérimental décrit dans la section II de ce manuscrit présente un nombre élevé d'appareils permettant de récupérer une quantité importante d'informations analytiques. Ces données seront toutes utiles afin de déterminer précisément des valeurs d'OSC.

Toutefois, la quantité d'informations qui est recueillie durant une simple série d'analyse (se référer au chapitre méthodes expérimentales) est très volumineuse. Pour rappel, il est typiquement prévu d'effectuer trois séries de 25 minutes de collecte d'information sur trois appareils, par température (trois étudiées) et par échantillon. A titre d'exemple, l'analyse IR de surface de 25 minutes donne un total de 643 spectres par échantillon dans nos conditions opératoires.

Traiter ces données relève d'un travail important et quelque peu redondant. Les données étant enregistrées sous le même format et ayant une taille quasi similaire, l'utilisation d'un outil informatique sera ainsi particulièrement adapté pour traiter ces grandes quantités de données.

a. Présentation du logiciel

Le laboratoire du LCS a depuis déjà plusieurs années commencé le développement de Spectrochempy, un outil dédié à l'analyse des données spectroscopiques en open source. Il a non seulement pour but de proposer une alternative gratuite et performante aux logiciels existants et fournissant un travail similaire mais également d'être polyvalent et évolutif.

Spectrochempy est rédigé en python qui est un langage informatique très présent dans le milieu de la recherche et l'analyse des données, qui a le mérite d'être assez simple et accessible même à un novice.

Spectrochempy permet de réaliser de nombreuses opérations de base ou plus complexes, notamment: le découpage de données pour travailler sur des zones précises, l'application de calcul mathématiques sur les données, le lissage pour supprimer du bruit, la correction de ligne de base, l'analyse par diverses techniques (2D IRIS [2], la recherche de maximum de pics, l'intégration de pics, l'analyse en composantes principales, le tracé de graphiques 2D ou 3D...)

Spectrochempy est donc un logiciel performant, ses atouts majeurs étant sa flexibilité (scripts, notebooks, ...) et sa rapidité (capable de charger des centaines de spectres IR dans un NDDataset en quelques secondes).

b. Application de Spectrochempy au projet : la modélisation cinétique

Dans ce projet, on cherche à développer un outil performant et efficace afin de traiter les données obtenues en mode FTIR *operando* dans une approche de modélisation cinétique. L'outil devra être capable d'analyser des quantités importantes d'informations en un temps aussi court que possible. Un plus consisterait à rendre le logiciel accessible à des non spécialistes de la spectroscopie FTIR (partenaires industriels...) afin que le seul chargement des données expérimentales enregistrées puisse permettre une analyse complète, facilement interprétable et présentant des valeurs clés.

Pour ce faire, un modèle prédictif robuste doit être mis en place. En effet, si la seule alimentation du logiciel en données expérimentales recueillies doit permettre de faire une analyse automatisée, cette dernière doit pouvoir s'appuyer sur une chimie existante et des phénomènes suffisamment bien cernés pour ne pas obtenir de résultats aberrants. Il a donc été décidé que pour ce projet, la modélisation cinétique serait effectuée via une approche d'optimisation des paramètres cinétiques de réactions afférentes à une hypothèse de mécanisme réactionnel. Une feuille de route possible pour la programmation du 'travail' de modélisation cinétique via Spectrochempy est ainsi représentée à la figure 3.

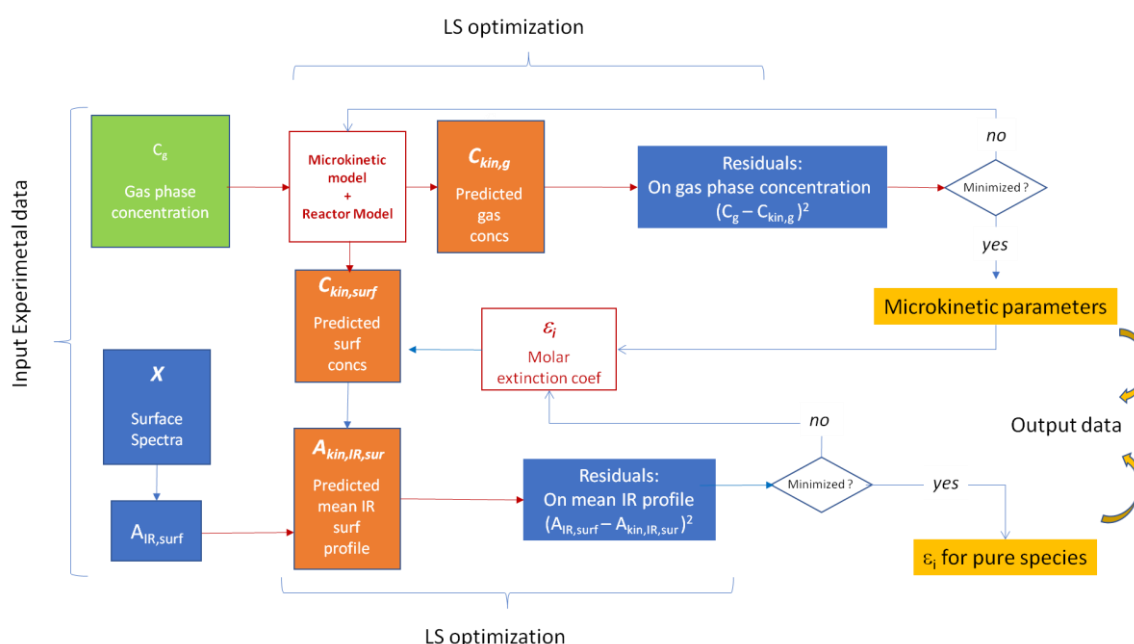


FIGURE 3 : SCHEMA DE PRINCIPE DE LA MODELISATION CINETIQUE DEVELOPPE AVEC SPECTROCHEMPY

Deux grandes parties se distinguent : l'analyse chimiométrique et la détermination/optimisation des paramètres cinétiques du système.

La première partie chimiométrique a pour objectif d'extraire des informations utiles pour la modélisation cinétique à partir des données FTIR spectrales brutes (gaz ou surface). En ce qui concerne l'analyse des données FTIR de la phase gaz en sortie de réacteur, un tel traitement chimiométrique n'est pas indispensable car l'on connaît la nature des réactifs utilisés et bien souvent celle de la totalité des produits de réaction. Une recherche rapide dans les bases de données spectrales IR suffit alors à identifier la position des bandes caractéristiques de chaque molécule d'intérêt. L'intégration des bandes IR sélectionnées et leur évolution au cours du temps permet d'obtenir les profils de concentration en réactifs et produits nécessaires pour la modélisation cinétique. En revanche, l'analyse des spectres IR relatifs au catalyseur (spectres de surface) est beaucoup moins triviale car bien souvent les intermédiaires réactionnels sont a priori inconnus et de plus aucune base de données n'existe pour permettre d'identifier une espèce adsorbée à partir d'un pic IR observé. Dans ce contexte, l'application de méthodes chimiométriques se révèle très utile afin a minima d'identifier le nombre minimum d'espèces distinctes évoluant à la surface du catalyseur au cours de la réaction. Ceci est possible via l'Analyse en Composantes Principales (ACP) qui permet par des méthodes statistiques d'estimer le nombre minimal de composantes spectrales distinctes permettant d'expliquer le maximum de variance spectrale. Bien souvent, le spectre associé à une composante principale n'est pas représentatif d'une espèce chimique, mais le nombre de composantes principales obtenu par ACP est représentatif du nombre d'espèces chimiques évoluant de manière distincte. Afin d'aller plus loin, l'analyse multivariée par méthode des moindres carrés alternée (MCRALS pour Multivariate Curve Resolution – Alternating Least Squares), est bien souvent nécessaire. Cette méthode chimiométrique permet non seulement l'obtention des spectres relatifs aux espèces pures (espèce chimique individuelle ou ensemble d'espèces chimiques ayant le même comportement) mais également de leur profil de concentration. Le MCR-ALS est donc nécessaire pour alimenter l'optimisation cinétique via les données de surface, telle que décrite dans la partie inférieure de la figure 3. Les méthodes chimiométriques ACP et MCR-ALS étant déjà implémentées dans Spectrochempy, nous nous contenterons de les appliquer aux données de notre étude.

La deuxième partie relative à l'optimisation des paramètres cinétiques du système a donc principalement mobilisé notre attention. Pour rappel, dans cette étape, la concentration des espèces en phase gaz en entrée de réacteur est utilisée afin de lancer les calculs itératifs. C'est pourquoi il est très important de parfaitement connaître les flux entrants. Après avoir proposé un mécanisme et posé des hypothèses sur les réactions chimiques ayant lieu à la surface et potentiellement en phase gaz, des constantes cinétiques initialement estimées sont allouées à chaque réaction. L'application de bilans de matière incluant toutes les réactions chimiques considérées, le long du réacteur (10 CSTR en série) permet d'obtenir le flux de gaz modélisé en sortie de réacteur. La qualité de l'accord avec le flux expérimental mesuré en sortie de réacteur est évaluée grâce aux calculs des moindres carrés. Si l'accord n'est pas optimal, le programme ajuste les constantes cinétiques et recommence ses calculs. On a ainsi une boucle d'optimisation (LS optimization) qui est capable de fournir les paramètres cinétiques les meilleurs pour une hypothèse mécanistique donnée. Comme déjà évoqué ci-dessus, la difficulté réside dans la construction du mécanisme réactionnel. Ainsi, pour établir les équations chimiques caractéristiques des réactions ayant lieu au sein du réacteur, on pourrait envisager toutes les possibilités imaginables. Cependant, ça n'aurait pas toujours de cohérence chimique et physique et l'ajout de réactions superflues entraînerait des calculs très lourds et longs ce qui est contraire au résultat souhaité. Par ailleurs, la fiabilité des données entrantes (reproductibilité

des blancs) est fondamentale. En effet, si les flux ne sont pas maîtrisés (fuite, mauvais contrôle des débits, etc...) alors le modèle sera construit sur un système erroné.

D'un point de vue pratique, pour réaliser la totalité des calculs cinétiques Spectrochempy s'appuie sur et intègre Cantera [3]. Cet outil logiciel, lui aussi open-source, est utilisé dans des problèmes impliquant de la cinétique chimique, de la thermodynamique ou encore des procédés de diffusion. Le lien entre Spectrochempy et Cantera se fait notamment grâce à un fichier nommé fichier « cti » en raison de son extension (.cti) qui permet si besoin de définir le mécanisme réactionnel indépendamment du reste des données nécessaires à la modélisation cinétique (modèle de réacteur, profils de concentration en entrée du réacteur, caractéristiques du catalyseur étudié...). Un exemple en est donné ci-après en figure 6. Comme indiqué dans ce fichier, de nombreux paramètres sont à prendre en compte. Notamment la densité de sites présents, d'où l'importance de bien connaître les propriétés du catalyseur.

En décrivant les différentes espèces présentes, (la stoechiométrie des atomes les constituants), les phases présentes et les réactions associées au mécanisme réactionnel, notre programme peut commencer les calculs de modélisation cinétique. On remarquera des valeurs de constantes cinétiques assignées aux réactions (Arrhenius...) qui peuvent être soit issues de choix arbitraires soit prédéterminées si des recherches ont été menées au préalable. En effet, le programme a pour but de les recalculer afin trouver les meilleures valeurs possibles pour obtenir des profils modélisés quasi identiques à ceux mesurés.

c. Méthodologies d'optimisation des constantes cinétique.

i. Méthode de descente de gradient

Dans une première approche, l'optimisation effectuée par le logiciel a utilisé des méthodes conventionnelles d'analyse. La méthode du gradient permet en effet de trouver un extremum d'une fonction à plusieurs variables sans contraintes. Elle a l'avantage d'être relativement rapide car l'optimisation se fait dans une direction unique (voir figure 4). En effet, la méthodologie cherche un extremum (minimum dans notre cas) afin de faire converger l'optimisation avec les données expérimentales.

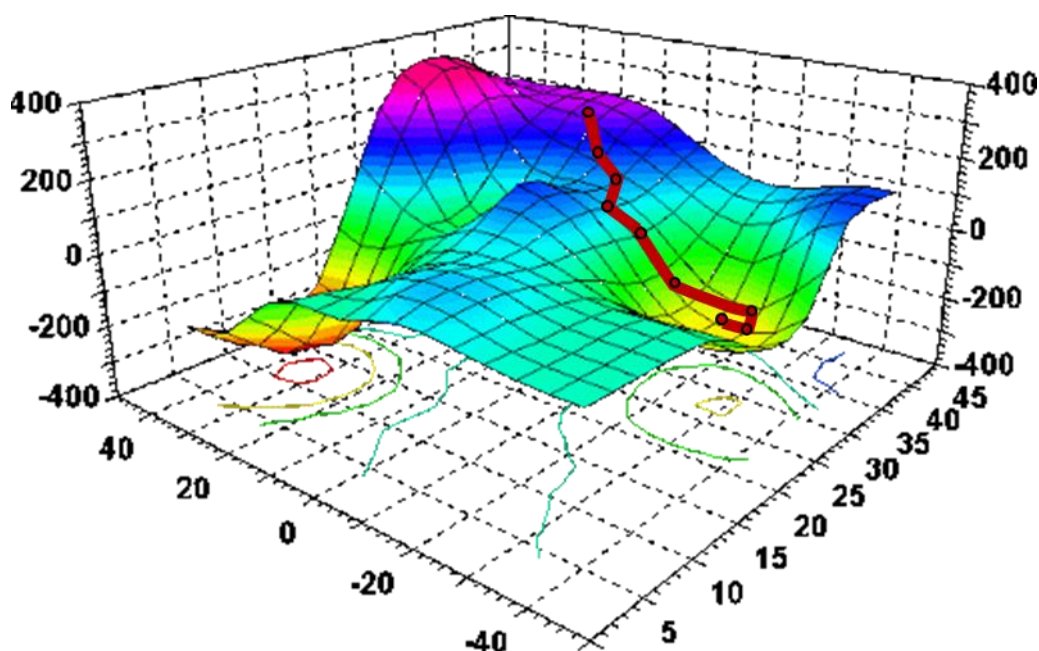


FIGURE 4 CARTE 3D DE L'OPTIMISATION DE SOLUTION PAR METHODE DE DESCENTE DE GRADIENT

On note cependant rapidement le problème qui survient avec une telle méthode dans notre cas. La multitude de paramètres à optimiser rend complexe l'ensemble de solutions possibles et de nombreux minima locaux peuvent exister. Sans une connaissance avancée du système et de la cinétique afin de fournir des données initiales orientant l'optimisation vers le minimum global, les résultats fournis ne seront pas fiables et il faudra répéter un nombre suffisamment important de fois l'optimisation pour avoir la bonne solution.

Le but du développement de l'outil Spectrochempy étant de faciliter le travail de tout type d'utilisateur (spécialiste ou non) et de gagner du temps, ces méthodes après considérations, furent abandonnées au profit d'une méthode différentielle dite « génétique ».

ii. Méthode d'évolution différentielle.

L'algorithme utilisé ici est ce qu'on appelle un algorithme « génétique ». Il se base sur une population de solutions aléatoire qu'il va faire évoluer ou « muter » afin d'obtenir un nouveau jeu de solutions. Elles sont ensuite confrontées de manière à soit être combinées soit être supprimées afin de produire une nouvelle population qui va évoluer de générations en générations. Les plus adaptées sont conservées et utilisées jusqu'à atteindre un jeu de solution répondant le mieux au problème posé. Dans notre cas, cela se traduit par une optimisation des constantes jusqu'à ce que le minimum global soit atteint. Les populations étant choisies aléatoirement, on a peu de chances de tomber dans le piège du minimum local (figure 5).

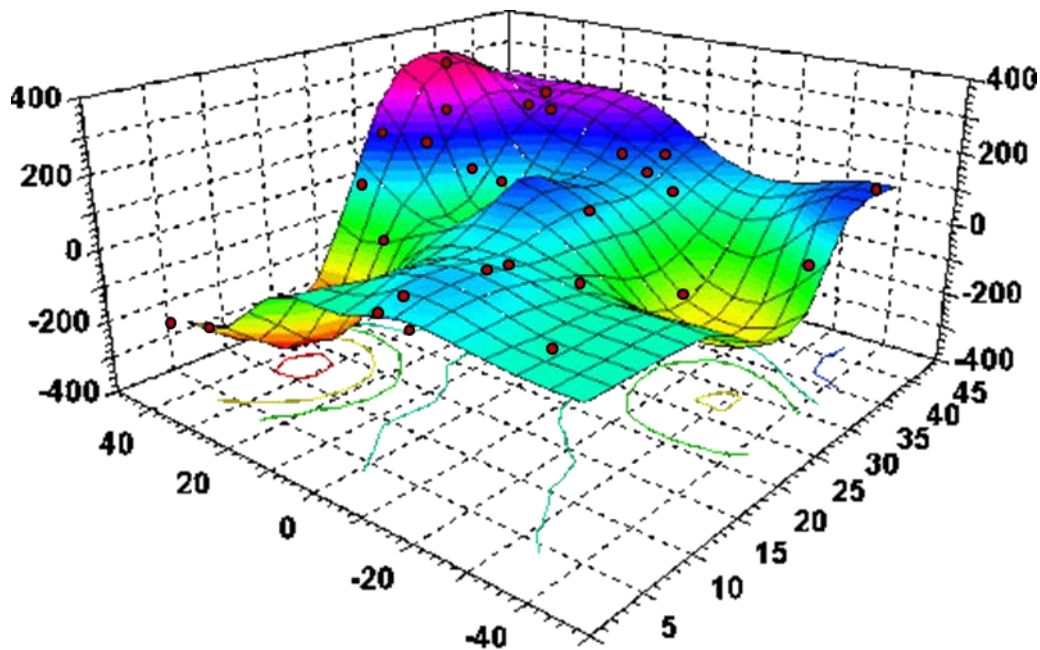


FIGURE 5 CARTE 3D D'UNE POPULATION SERVANT AU DEPART INITIAL A L'OPTIMISATION « GENETIQUE »

En termes d'algorithme, on peut l'expliciter avec l'algorithme 1. Notre cas est basé sur la mutation des individus. Cela se traduit par une petite perturbation d'un ou plusieurs individus choisis aléatoirement de manière à observer ses alentours. Selon le nombre de mutations subies et les résultats retournés, il sera éliminé ou bien amélioré. Cette méthodologie a toutefois l'inconvénient d'être plus longue en raison des multiples calculs à réaliser qui dépendent de la taille de la population initiale. Toutefois, les calculs étant indépendants les uns des autres, il est possible d'effectuer l'optimisation sur des processeurs en parallèle. On peut donc utiliser avantageusement une telle méthodologie sur un ordinateur multiprocesseurs ou un cluster.

```

// Phase d'initialisation de la population,  $G = 0$ 
1: Initialisation des  $N$  individus selon une distribution uniforme
// Phase d'évolution de la population
2: tant que critère de fin non satisfait faire
    // Génération suivante  $G + 1$ 
    3: Sélection aléatoire de  $p$  individus parents
    4: Croisement des  $p$  individus sélectionnés
    5: Mutation des  $\lambda$  enfants obtenus
    6: Évaluation des  $\lambda$  enfants obtenus
    7: Sélection pour le remplacement
8: fin

```

ALGORITHME 1 ADAPTE DE [4]

Pour résumer, l'aspect technique de la mise au point de la méthodologie de modélisation cinétique incluant l'optimisation des paramètres représente un gros travail de développement mais qui a le mérite, une fois établi obtenu, d'être utilisable pour de nombreuses problématiques. En revanche, pour déterminer le mécanisme réactionnel adapté, c'est à dire trouver quelles réactions ont lieu pendant l'expérience, des recherches bibliographiques sont nécessaires afin de déterminer quelles sont les diverses possibilités. Un avis critique permettra d'en éliminer afin de débiter les optimisations avec un nombre raisonnable d'équations de manière à obtenir un temps de calcul raisonnable. Différents mécanismes seront donc testés afin de déterminer quelles sont les meilleures hypothèses.

```

*****
*****
#****
****
#****      CO oxidation on PGM supported on ceria
****
#****      estimated site density 6 micromol.m-2
****
#****      amount of Pd per m2 of catalyst to be defined
****
#*****
*****

units(length = "m", time = "s", quantity = "kmol", act_energy = "J/mol")

#-----
----
# Gas phase
#-----
----

ideal_gas(name = "gas",
           elements = "C O Ar",
           species = "CO CO2 O2 AR")

#-----
----
# Catalyst surface.
#-----
----

ideal_interface(name = "surface",
                elements = "Pd O C Ce",
                species = "Pd PdCO PdO Ce CeO CeCO3",
                phases = "gas ",
                site_density = 6.e-9,
                reactions = "all"
                )

#-----
----
# Species data
#-----
----

# gas
species(name = "O2", atoms = " O:2 ")
species(name = "AR", atoms = " Ar:1 ")
species(name = "CO", atoms = " C:1 O:1 ")
species(name = "CO2", atoms = " C:1 O:2 ")

# surface
species(name = "Pd", atoms = " Pd:1 ")
species(name = "PdCO", atoms = " Pd:1, C:1, O:1 ")
species(name = "PdO", atoms = " Pd:1, O:1 ")
species(name = "Ce", atoms = " Ce:1 ")
species(name = "CeO", atoms = " Ce:1, O:1 ")
species(name = "CeCO3", atoms = " Ce:1, C:1, O:3 ")

#-----
----
# Reaction data
#-----
----

surface_reaction("CO + Pd => PdCO", Arrhenius(1e3, 0, 0))
surface_reaction("PdCO => CO + Pd", Arrhenius(2, 0, 0))
surface_reaction("O2 + 2 Pd => 2 PdO", Arrhenius(1e8, 0, 0))
surface_reaction("PdCO + PdO => CO2 + 2 Pd", Arrhenius(1e7, 0, 0))
surface_reaction("CO + PdO => CO2 + Pd", Arrhenius(1e3, 0, 0))
surface_reaction("O2 + 2 Ce => 2 CeO", Arrhenius(4e1, 0, 0))
surface_reaction("CO + CeO => Ce + CO2", Arrhenius(0, 0, 0))
surface_reaction("Pd + CeO => Ce + PdO", Arrhenius(1e2, 0, 0))
surface_reaction("CO2 + CeO => CeCO3", Arrhenius(5e1, 0, 0))
surface_reaction("CeCO3 => CO2 + CeO", Arrhenius(1e2, 0, 0))

```

FIGURE 6 : FORME GENERALE D'UN FICHIER CTI : EXEMPLE DONNE POUR LA REACTION D'OXYDATION DU CO SUR UN CATALYSEUR Pd/CeO₂. LA SERIE DE REACTIONS 'ELEMENTAIRES' INCLUT UN MECANISME DE LANGMUIR-HINSHELWOOD ET UN MECANISME ELEY-RIDEAL SUR LE Pd AINSI QU'UNE ETAPE D'OSC DE LA CERINE VERS LE Pd.

- [1] S. Thomas, O. Marie, P. Bazin, L. Lietti, C.G. Visconti, M. Corbetta, F. Manenti, M. Daturi, Modelling a reactor cell for operando IR studies: From qualitative to fully quantitative kinetic investigations, *Catalysis Today*. 283 (2017) 176–184. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.07.008>.
- [2] P. Stelmachowski, S. Sirotin, P. Bazin, F. Maugé, A. Traver, Speciation of adsorbed CO₂ on metal oxides by a new 2-dimensional approach: 2D infrared inversion spectroscopy (2D IRIS), *Physical Chemistry Chemical Physics*. 15 (2013) 9335–9342. <https://doi.org/10.1039/C3CP51146D>.
- [3] D.G. Goodwin, H.K. Moffat, I. Schoegl, R.L. Speth, B.W. Weber, Cantera: An Object-oriented Software Toolkit for Chemical Kinetics, Thermodynamics, and Transport Processes, Zenodo, 2022. <https://doi.org/10.5281/zenodo.6387882>.
- [4] N. Durand, Algorithmes Génétiques et autres méthodes d'optimisation appliqués à la gestion de trafic aérien, thesis, INPT, 2004. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01293722> (accessed September 22, 2022).

Tests catalytiques *operando* - Modèle cinétique et mécanisme

I. Analyse *operando* en mode transitoire de la conversion du CO : exemple type à 250°C pour l'échantillon CZ(50-50) Pd

Afin de pouvoir traiter les données que fournit le système *operando*, plusieurs étapes préalables sont nécessaires. Tout d'abord, on définit la région spectroscopique IR qui nous intéresse. Comme le montre la figure 1, l'évolution du CO et du CO₂ est la principale source d'information sur les gaz présents dans le système dont nous aurons besoin et les profils de concentrations lors d'une acquisition ont cette allure.

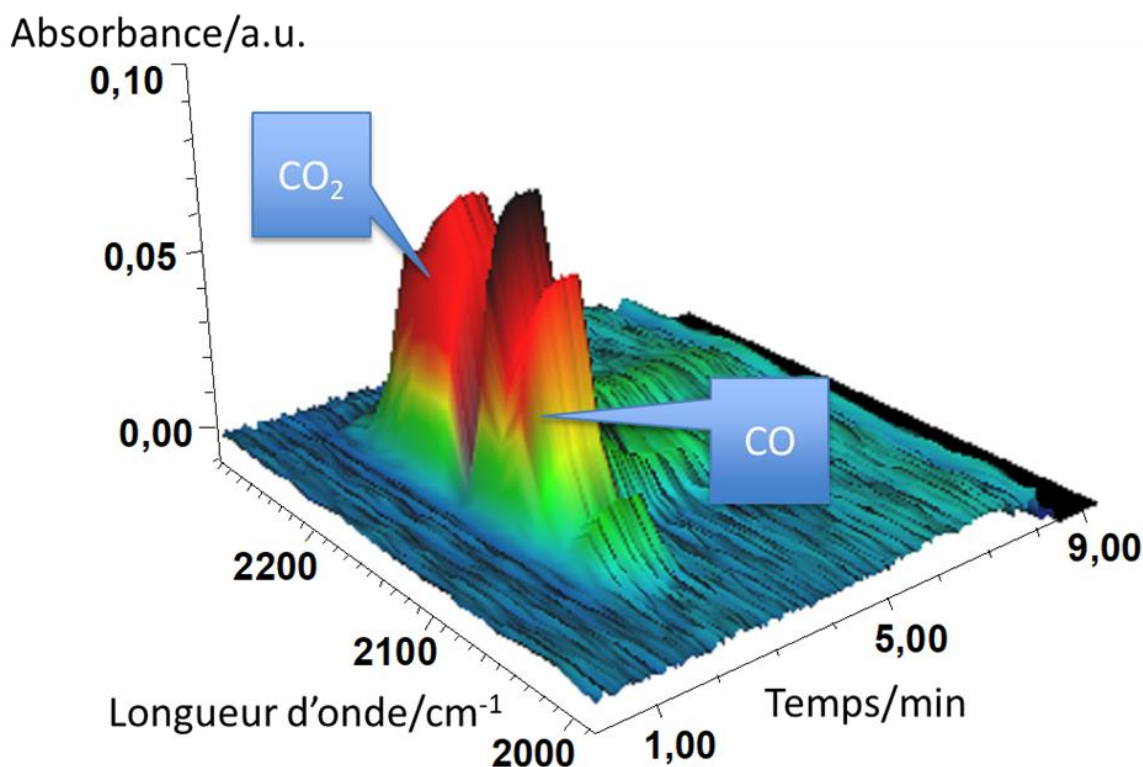


FIGURE 1 EVOLUTION DU CO ET CO₂ GAZEUX DANS LE SYSTEME LORS D'UN BLANC

Des blancs ont été réalisés à température ambiante (données utilisées pour la suite des manipulations dans un premier temps) et servent à effectuer les calculs de modélisation. Cependant, il a été noté que l'intensité des spectres dévie de la loi de Beer Lambert dans la région d'étude de nos conditions expérimentales pour le CO et le CO₂ (voir figure 2 et 3). Des courbes de calibrations ont donc été réalisées afin de pouvoir obtenir une équation polynomiale d'ordre 2 liant l'intensité IR aux fractions molaires des gaz. Elles sont utilisées par la suite dans un script qui alimente le modèle cinétique en données d'entrée. Ce script python permet d'automatiser une obtention rapide et fiable de profils de concentration des données brutes IR en les convertissant en fraction molaire, corrigeant la ligne de base, extrayant les zones d'intérêts pour notre étude, etc... Ce petit travail enlève une lourdeur de calcul pour le modèle cinétique en mettant les données sous un format facilement exploitable et diminuant ainsi la quantité de calculs que doit effectuer le logiciel.

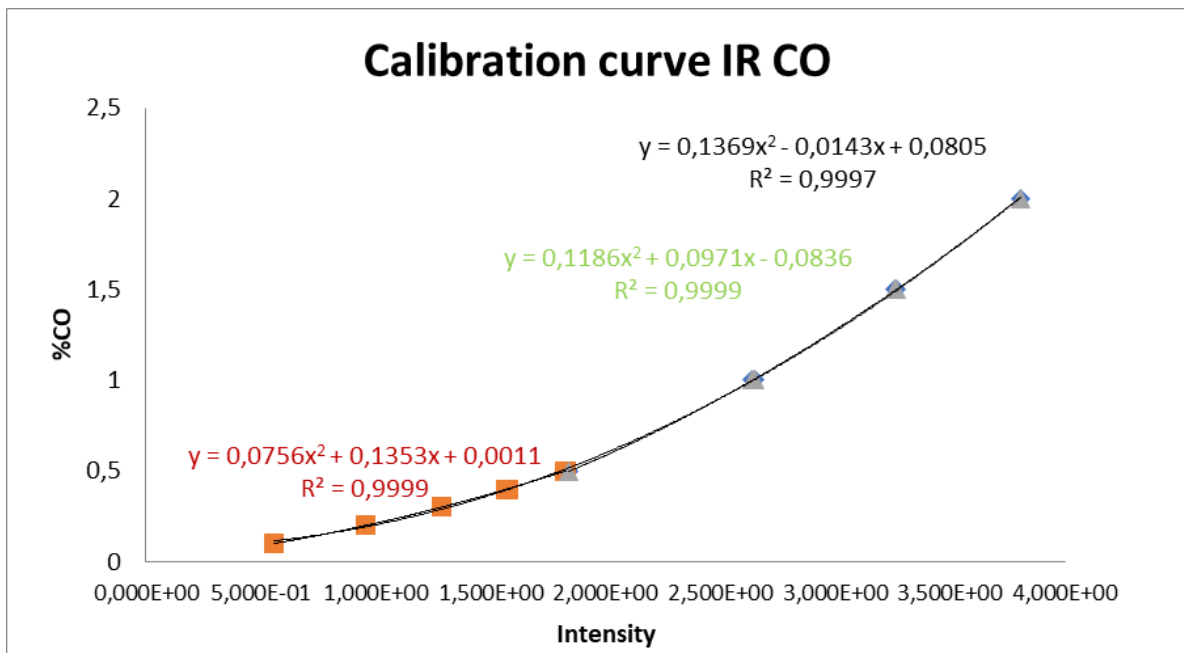


FIGURE 2 COURBE DE CALIBRATION DU CO EN IR LORS D'UTILISATION DE FAIBLE CONCENTRATION DANS LE FLUX

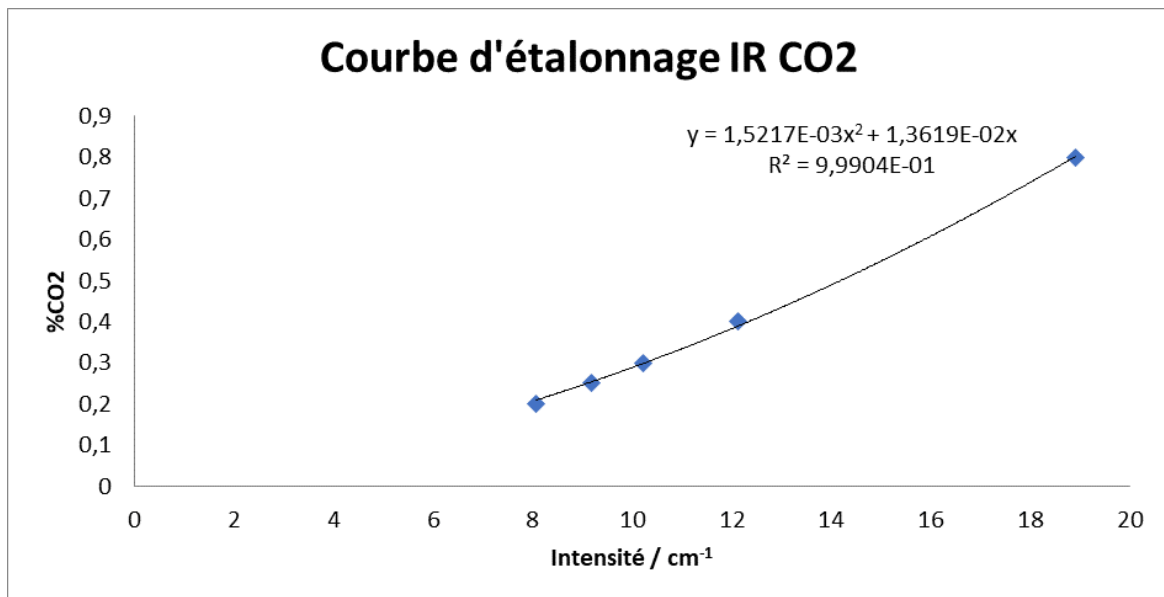


FIGURE 3 COURBE DE CALIBRATION DU CO₂ EN IR LORS D'UTILISATION DE FAIBLE CONCENTRATION DANS LE FLUX

Les blancs réalisés ont aussi permis de noter un point important sur la diffusion des gaz dans le système jusqu'aux appareils de mesure. Un décalage temporel était attendu entre l'IR gaz et la MS dont la correction serait simple, cependant, un élargissement du signal en MS a été noté (voir figure 4). En effet, seule la MS permet de récupérer le signal d'O₂ essentiel pour les calculs d'OSC. Or, selon les conditions expérimentales on devrait obtenir une évolution symétrique entre le CO et l'oxygène. En première approche on utilisera donc seulement le CO qui sera utilisé pour construire artificiellement le profil d'O₂ utilisé dans le modèle cinétique (voir figure 5).

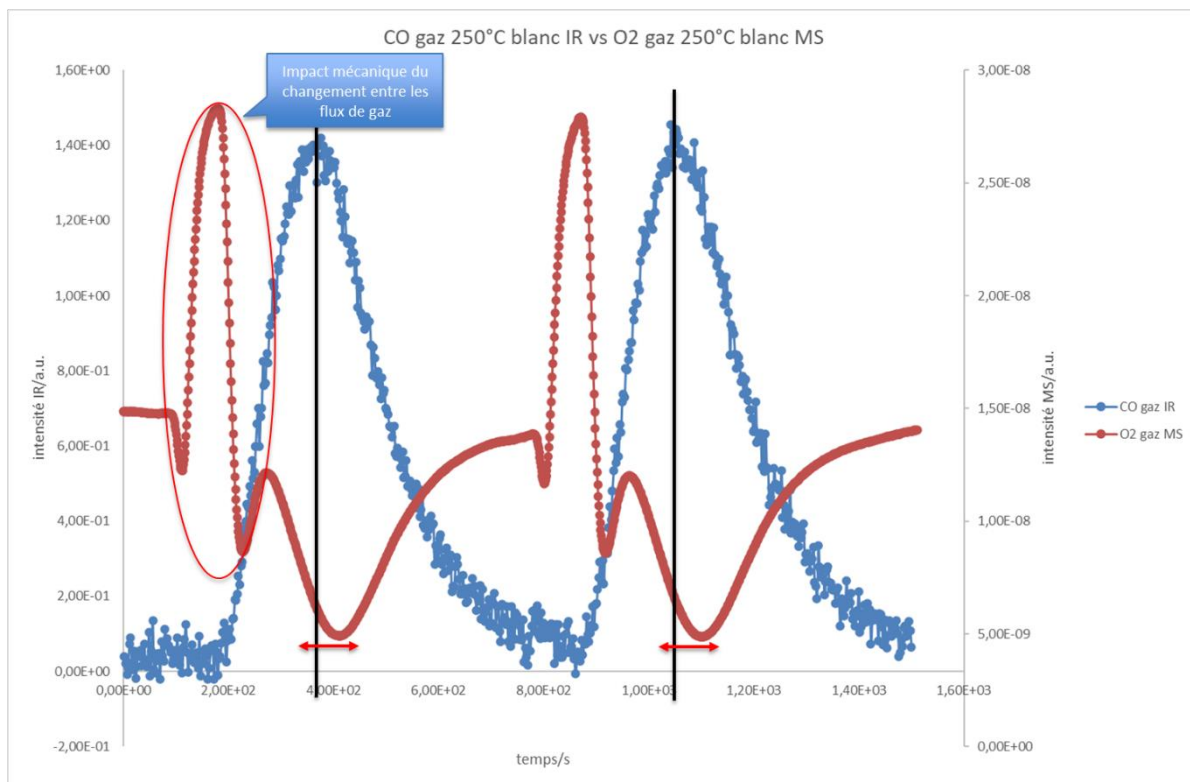


FIGURE 4 COMPARATIF DES SIGNAUX OBTENUS ENTRE LE CO ET L'OXYGENE DURANT UN BLANC

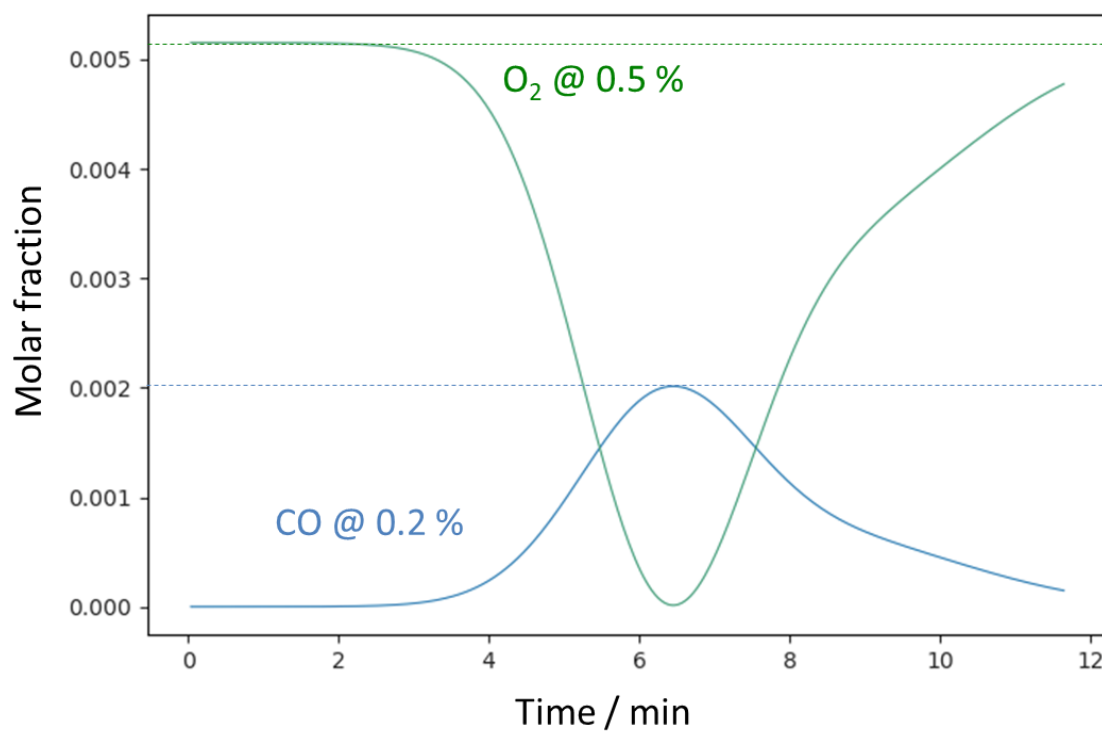


FIGURE 5 PROFILS DE CONCENTRATION DU CO ET O₂ UTILISES PAR LE MODELE CINETIQUE, L'OXYGENE A ETE RECONSTRUIT ARTIFICIELLEMENT A L'AIDE DU CO POUR OBTENIR UNE EVOLUTION SYMETRIQUE

Une fois les blancs obtenus et les problèmes préliminaires résolus, les mesures sont effectuées sur les échantillons à trois températures (250°C, 300°C et 350°C). Afin de pouvoir illustrer ces expériences, la figure 6 montre l'évolution du CO gaz en IR lors de l'utilisation de l'échantillon CZ 50-50 Pd à 250°C (vert), 300°C (cyan) et 350°C (rose) en comparaison à l'expérience à blanc (bleu, RT). On constate rapidement qu'une conversion élevée dépassant les 90% à haute température est obtenue. Ces données brutes nous donnent une idée qualitative des taux de conversions atteints.

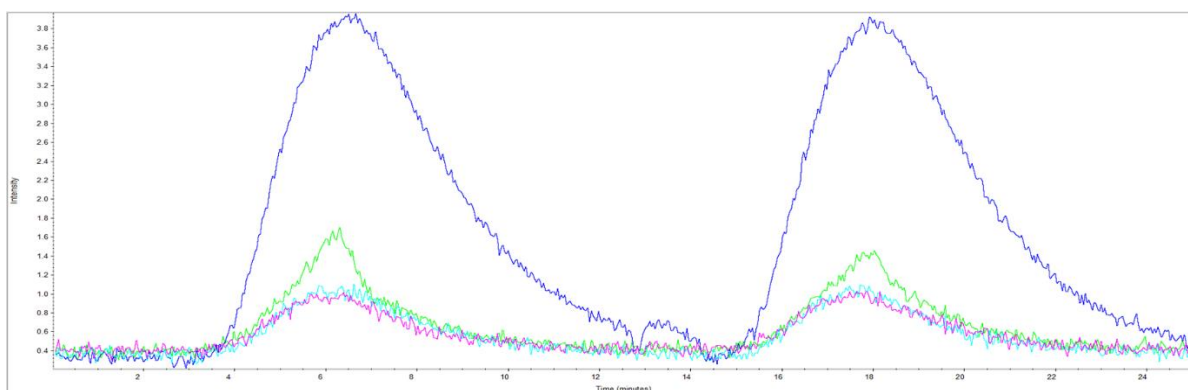


FIGURE 6 DONNEES IR GAZ DU CO POUR L'ECHANTILLON CZ 50-50 Pd A 250°C (VERT), 300°C (CYAN) ET 350°C (ROSE) EN COMPARAISON A LA TENEUR EN CO D'UN EXPERIENCE A BLANC (BLEU, RT)

Toutefois, la comparaison de la production de CO₂ gaz à celle du CO consommé (voir Figure 7), révèle un manque important de CO₂. Nous avons fait comme hypothèse qu'une part non négligeable du CO converti est adsorbée sur le catalyseur sous forme de carbonates (déjà observés lors des manipulations *in-situ* du chapitre 3). Il est donc impossible dans notre cas d'utiliser des méthodologies conventionnelles de mesure d'OSC pour ces échantillons. La modélisation cinétique de toutes les réactions ayant lieu dans notre système devient d'autant plus importante qu'elle permettra de contourner ce problème et d'obtenir des quantités précises de chaque constituant.

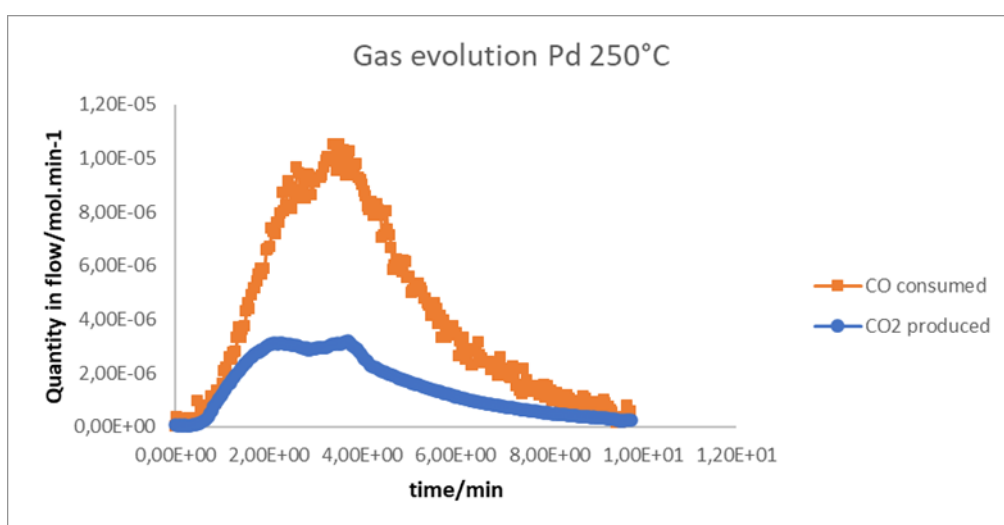


FIGURE 7 DIFFERENTIEL DE QUANTITATIF ENTRE LE CO ET CO₂ GAZ POUR L'ECHANTILLON CZ 50-50 Pd A 250°C

II. Considérations préliminaires à la modélisation cinétique

a) Le choix du mécanisme réactionnel

Durant ce projet, d'importantes quantités de données expérimentales ont été enregistrées afin de pouvoir répondre à la demande du partenaire industriel. Cependant, afin d'obtenir un modèle cinétique robuste pouvant répondre à l'ensemble de la gamme d'échantillon fournis, il est nécessaire d'effectuer un travail préliminaire d'identification du ou des mécanismes réactionnels ayant lieu dans le réacteur. On fait ici l'hypothèse que le mécanisme réactionnel dépendra principalement de la nature du métal noble considéré (Pd, Pt, ou Rh) et que le support n'affectera que quantitativement les constantes cinétiques associées à chaque étape élémentaire.

La réaction globale d'oxydation du CO en CO₂ devra donc tout d'abord être décomposée en une succession d'étapes élémentaires (dans la mesure du possible) afin de permettre la construction du modèle cinétique et d'identifier toutes les constantes cinétiques qui seront les variables d'ajustement lors de l'étape d'optimisation.

En considérant à la fois le rôle du métal noble et celui du support oxyde en tant que 'fournisseur d'OSC', on est parvenu à isoler un jeu minimum de réactions parmi lesquelles on pourra puiser pour construire une hypothèse de mécanisme réactionnel. On arrive en première approche à la liste d'équations présentées ci-après dans le tableau 1.

Réaction [0]	$\text{CO} + \text{Pd} \rightarrow \text{Pd-CO}$
Réaction [1]	$\text{Pd-CO} \rightarrow \text{CO} + \text{Pd}$
Réaction [2]	$\text{O}_2 + 2 \text{Pd} \rightarrow 2 \text{Pd-O}$
Réaction [3]	$\text{Pd-CO} + \text{Pd-O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{Pd}$
Réaction [4]	$\text{CO} + \text{Pd-O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Pd}$
Réaction [5]	$\text{O}_2 + 2 \text{Ce} \rightarrow 2 \text{Ce-O}$
Réaction [6]	$\text{CO} + \text{Ce-O} \rightarrow \text{Ce} + \text{CO}_2$
Réaction [7]	$\text{Pd} + \text{Ce-O} \rightarrow \text{Ce} + \text{Pd-O}$

TABLEAU 1 LISTE NON EXHAUSTIVE DE REACTIONS POSSIBLES LORS DE L'OXYDATION DE CO SUR CZ(x-y) PGM.
L'EXEMPLE EST DONNE ICI POUR LE CAS DU Pd.

b) L'initialisation des paramètres caractéristiques du catalyseur

Néanmoins, tout modèle cinétique mis en place repose également sur des paramètres initiaux relatifs à l'état du catalyseur et qui sont plus ou moins bien maîtrisés. Il pourra donc être nécessaire d'adapter ces paramètres initiaux afin d'améliorer la qualité de l'optimisation pour une hypothèse de mécanisme réactionnel donnée. Ces paramètres sont : la densité de sites superficiels et le taux de couverture initial de chaque espèce. En ce qui concerne la densité de sites superficiels, pour la cérine, il a été choisi initialement la valeur de $6 \cdot 10^{-6} \text{ mole.m}^{-2}$ selon [1]. Pour le métal, en prenant l'exemple du Pd : avec $w = 0,2\%$ de la masse du catalyseur en métal, une masse molaire $M = 106,4 \text{ g.mol}^{-1}$, une surface spécifique de cérine à $S_{\text{BET}} = 180 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et en estimant classiquement une dispersion $d = 0,5$ (paramètre ajustable), on obtient un nombre de sites métalliques accessibles ramené à un m^2 de catalyseur égal à $5,22 \cdot 10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}$ selon $[\text{Pd}_{\text{tot}}] = d \times w / (M \times S_{\text{BET}})$

L'interface de modélisation cinétique (Cantera), nécessite de renseigner les divers taux de couverture initiaux pour l'ensemble des espèces superficielles définies. Le taux de couverture global du métal est obtenu en faisant le ratio des densités de sites, on obtient toujours dans l'exemple du Pd, la valeur $\theta_{\text{Pd}} = 8,70 \cdot 10^{-3}$. Avant, l'arrivée du pulse de CO, le catalyseur étant initialement sous flux de $0,5\% \text{ O}_2/\text{Ar}$, on fera l'hypothèse que le Pd est sous deux formes à ce moment : PdO à 90% et Pd à 10% (paramètres ajustables). Le taux de couverture de la cérine devient donc $1 - \theta_{\text{Pd}}$ et on émet l'hypothèse qu'elle est composée initialement de 95% CeO et 5% Ce (paramètres ajustables).

On définit ainsi un système de départ pour lequel des paramètres sont ajustables si l'optimisation ne converge pas ou donne des profils de concentration éloignés des résultats expérimentaux. Les taux de couverture initiaux peuvent jouer un rôle clé dans l'optimisation car ils sont directement impliqués dans le bilan de matière au niveau du premier CSTR et donc dans le processus d'optimisation des constantes cinétiques associées à un modèle donné. Pour la plupart des cas qui vont suivre, les paramètres initiaux (ajustables) ont été choisis avec les valeurs énoncées.

III. Premières modélisations cinétiques : pulse 'large' de CO sur CZ (50-50) Pd à 250°C

Afin de pouvoir faciliter les calculs et gagner du temps sur la routine d'optimisation, il faut essayer de déterminer comment décrire de la manière la plus simple le jeu de réactions représentant une hypothèse de mécanisme réactionnel. Pour ce faire, plusieurs modélisations test ont été réalisées avec une valeur de dispersion métallique $d = 0,1$ dans un premier temps.

a) A la recherche d'un mécanisme réactionnel représentatif

Le cas le plus simple et basique envisageable pour notre système est une combinaison des réactions 0 à 2 avec soit la réaction 3, soit la réaction 4 (voir extrait du tableau 1 ci-dessous). Ces deux dernières sont tous simplement des mécanismes connus : Langmuir-Hinshelwood

(LH, réaction 3) et Eley-Rideal (ER, réaction 4). Ces mécanismes ont été décrits au travers de différentes œuvres [2].

Réaction [0]	$\text{CO} + \text{Pd} \rightarrow \text{Pd-CO}$
Réaction [1]	$\text{Pd-CO} \rightarrow \text{CO} + \text{Pd}$
Réaction [2]	$\text{O}_2 + 2 \text{Pd} \rightarrow 2 \text{Pd-O}$
Réaction [3]	$\text{Pd-CO} + \text{Pd-O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{Pd}$
Réaction [4]	$\text{CO} + \text{Pd-O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Pd}$

EXTRAIT DU TABLEAU 1 RAPPELANT LES EQUATIONS UTILISEES POUR MODELISER LES PROFILS PRESENTES A LA FIGURE 8

Une première série de tests d'optimisation est ainsi effectuée en prenant en compte l'un ou l'autre, ou les deux mécanismes simultanément.

D'un point de vue méthodologique, il a été constaté que le choix des valeurs initiales des constantes cinétiques fixées pour initier la modélisation et donc la routine d'optimisation a un impact crucial sur la convergence des méthodes basées sur le gradient (Nelder-Mead). Ainsi, l'utilisateur doit régulièrement ré-évaluer ses valeurs numériques initiales (approche essai-erreur) avant de trouver un jeu de paramètres 'raisonnables', i.e. qui conduit à des valeurs optimisées.

On obtient, en utilisant cette première version du programme d'optimisation, les profils modélisés présentés à la figure 8 en comparaison avec les profils expérimentaux. Seuls les meilleurs résultats d'optimisation pour lesquels l'ajustement a été exclusivement sur les données CO en phase gaz sont présentés.

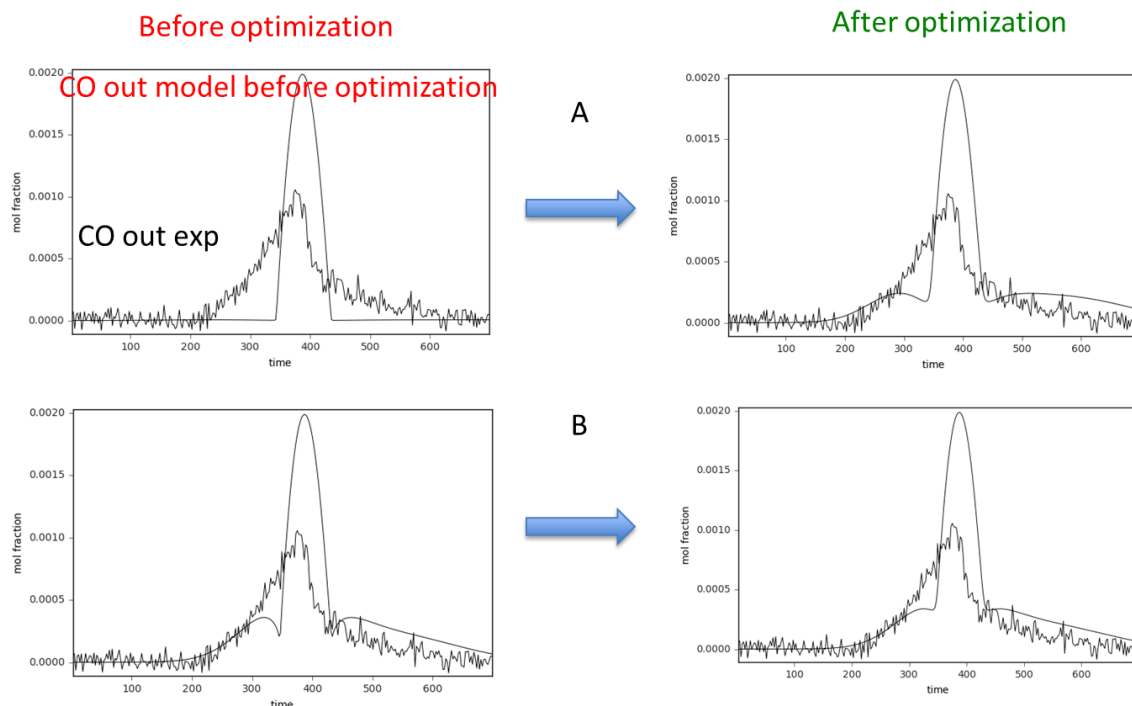


FIGURE 8 : DIVERS ESSAIS D'OPTIMISATION DES PROFILS DE CONCENTRATION DE CO GAZ EN TESTANT SOIT (A) UN MECANISME LH CONSIDERANT LA SERIE D'EQUATIONS 0, 1, 2 ET 3 OU (B) LH+ER SIMULTANEMENT EN CONSIDERANT LA SERIE D'EQUATIONS 0, 1, 2, 3 ET 4 SUR UN ECHANTILLON CZ 50-50 Pd A 250°C. PROFILS DE CONCENTRATION EN ENTREE DU REACTEUR POUR LA MODELISATION CINETIQUE OBTENUS A PARTIR D'UN BLANC ENREGISTRE A TEMPERATURE AMBIANTE. COURBES BRUTEES : DONNEES EXPERIMENTALES ; COURBES LISSEES : DONNEES MODELISEES.

On constate une amélioration du modèle au fur et à mesure que l'on complexifie le système. Cependant, on est encore loin d'une description correcte des données expérimentales et le temps de calcul s'allonge avec le nombre d'équations.

Suite à ces premiers résultats, il a été décidé de tenter d'améliorer l'accord entre les données expérimentales et modélisées en milieu de pulse en incluant la fonction OSC de l'oxyde dans le mécanisme réactionnel. En effet, la figure 8 illustre clairement qu'en mobilisant uniquement le métal noble, le modèle est inapte à représenter la conversion de CO mesurée expérimentalement dans la zone du pulse où la concentration en O₂ gaz est faible, voire nulle (d'environ 250 à 450 secondes. Il a été ainsi envisagé de considérer les sites superficiels de la cérine (ou de l'oxyde mixte) soit comme directement actifs dans l'oxydation du CO (équations 5 et 6) soit comme fournisseur d'oxygène (équations 5 et 7) lors de la phase déficitaire en O₂ gazeux (voir extrait du tableau 1 ci-dessous).

Réaction [5]	$O_2 + 2 Ce \rightarrow 2 Ce-O$
Réaction [6]	$CO + Ce-O \rightarrow Ce + CO_2$
Réaction [7]	$Pd + Ce-O \rightarrow Ce + Pd-O$

EXTRAIT DU TABLEAU 1 RAPPELANT LES EQUATIONS SUPPLEMENTAIRES UTILISEES POUR MODELISER LES PROFILS PRESENTES A LA FIGURE 9

Les résultats obtenus sont présentés en figure 9.

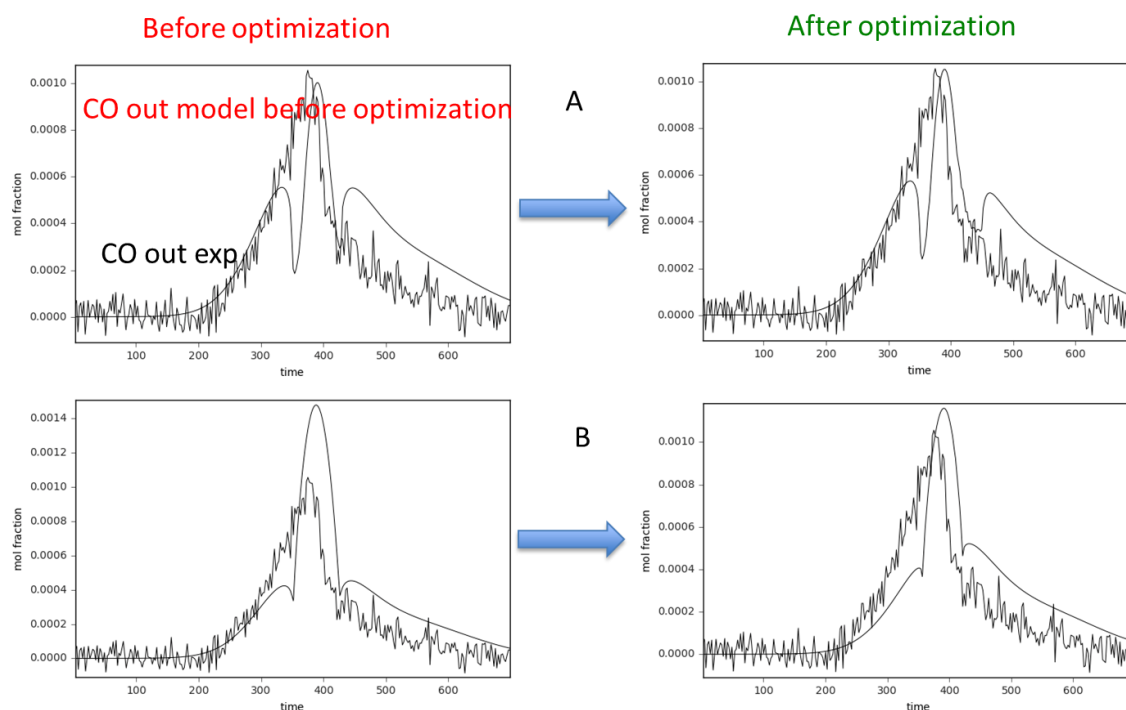


FIGURE 9 : DIVERS ESSAIS D'OPTIMISATION DES PROFILS DE CONCENTRATION AVEC PARTICIPATION DE LA CERINE EN TANT (A) QUE FOURNISSEUR D'OXYGENE ET EN CONSIDERANT LA SERIE D'EQUATIONS 0, 1, 2, 3, 4, 5 ET 7 OU (B) QU'OXYDANT DIRECT DU CO ET EN CONSIDERANT LA SERIE D'EQUATIONS 0, 1, 2, 3, 4, 5 ET 6 SUR UN ECHANTILLON CZ 50-50 Pd A 250°C. PROFILS DE CONCENTRATION EN ENTREE DU REACTEUR POUR LA MODELISATION CINETIQUE OBTENUS A PARTIR D'UN BLANC ENREGISTRE A TEMPERATURE AMBIANTE. COURBES BRUTEES : DONNEES EXPERIMENTALES ; COURBES LISSEES : DONNEES MODELISEES.

Une fois encore, on obtient des résultats de plus en plus proches des profils expérimentaux mais la liste de réactions à considérer s'alourdit... Par ailleurs, ces tests réalisés en approche préliminaire ont été effectués avec une dispersion métallique $d = 0,1$. Compte tenu du faible chargement métallique (0,2 wt%), il semble raisonnable de considérer une dispersion plus élevée. Sa valeur a donc été ré-évaluée à $d = 0,5$ et imposée pour les calculs ultérieurs

b) Mécanisme simple en trois étapes : évaluation des propriétés OSC

Finalement, après une toute une série d'autres tests et optimisations, il apparait que le système peut raisonnablement être décrit par les seules réactions 2, 4 et 7 (voir extrait de la table 1 ci-dessous).

Réaction [2]	$O_2 + 2 Pd \rightarrow 2 Pd-O$
Réaction [4]	$CO + Pd-O \rightarrow CO_2 + Pd$

Réaction [7]	$\text{Pd} + \text{Ce-O} \rightarrow \text{C Pd-O} + \text{Ce}$
--------------	---

EXTRAIT DU TABLEAU 1 RAPPELANT LES EQUATIONS UTILISEES POUR MODELISER LES PROFILS PRESENTES A LA FIGURE 10

Autrement dit, l'oxygène s'adsorbe dissociativement sur le métal réduit, le mécanisme d'ER procède entre CO gaz et Pd-O et la cérine fournit de l'oxygène au métal (fonction d'OSC) durant la réaction. En première approche, les autres réactions de la table 1 sont donc tout simplement ignorées.

De plus, une brève étude bibliographique montre que cette hypothèse de mécanisme réactionnel est soutenue par la littérature [3–5]. Définir un système simplifié de telle manière permet d'optimiser plus facilement les constantes cinétiques relatives à l'oxydation du CO. Une fois ces dernières obtenues, on pourra estimer des premières valeurs d'OSC. Ces dernières ne seront probablement pas tout à fait exactes (l'adsorption de CO₂ sur le support oxyde n'étant pas prise en compte à ce stade afin de limiter la taille des calculs) mais donneront une idée de l'ordre de grandeur de l'OSC de nos catalyseurs.

Les résultats d'optimisation pour ce modèle simple de mécanisme réactionnel sont présentés en figure 10.

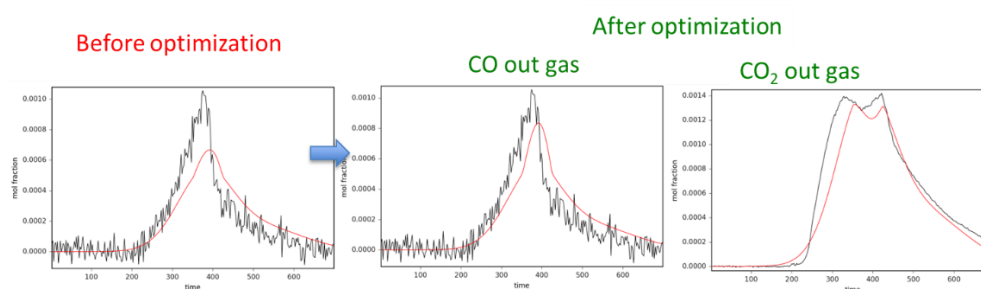


FIGURE 10 : OPTIMISATION DES PROFILS DE CONCENTRATION SUR UN ECHANTILLON DE CZ 50-50 Pd A 250°C EN CONSIDERANT SEULEMENT LES EQUATIONS DES REACTION 2, 4 ET 7 LORS DE L'OPTIMISATION. PROFILS DE CONCENTRATION EN ENTREE DU REACTEUR POUR LA MODELISATION CINETIQUE OBTENUS A PARTIR D'UN BLANC ENREGISTRE A TEMPERATURE AMBIANTE. COURBES BRUTEES : DONNEES EXPERIMENTALES ; COURBES LISSEES : DONNEES MODELISEES.

On constate en effet que le modèle est très proche de l'expérimental, à la fois pour le profil du CO gaz et du CO₂ gaz. Les hypothèses minimalistes faites semblent donc raisonnables et serviront par la suite afin d'ajuster au mieux le modèle. Après de nombreuses optimisations effectuées (une seule constante cinétique à la fois ou les trois simultanément), il ressort les valeurs suivantes des constantes cinétiques $k_2 = 1,03 \cdot 10^{12} \text{ mol}^{-2}\text{m}^5\text{s}^{-1}$, $k_4 = 4,00 \cdot 10^1 \text{ mol}^{-1}\text{m}^3\text{s}^{-1}$ et $k_7 = 5,15 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1}\text{m}^2\text{s}^{-1}$. La constante cinétique k_7 est particulièrement intéressante pour l'objet de cette thèse car elle caractérise la dynamique du transfert des oxygène de la cérine vers le Pd et pourra servir à classer les catalyseurs en fonction de leurs propriétés d'OSC dynamique.

Pour pouvoir remonter à une quantité d'oxygène du support mise en jeu lors de la réaction (OSC effective), il est utile de connaître le profil du taux de couverture de CeO au fil du temps. Etant donné que l'on a déterminé que le réacteur (autour de la pastille de catalyseur) se décompose en une succession de CSTR dans le chapitre précédent, le modèle appliqué permet d'obtenir facilement la répartition des sites au sein de chaque CSTR. En effet, au début de cette section, les taux de couvertures initiaux ont été calculés afin d'avoir des valeurs initiales. Au

travers des routines d'optimisation, les taux de couvertures sont recalculés afin de pouvoir faire correspondre la sortie du dernier CSTR (ici en phase gaz) avec ce qui est mesuré expérimentalement. On peut ainsi tracer l'évolution en fonction du temps des taux de couvertures pour n'importe quelle espèce superficielle. La figure 11 illustre les résultats obtenus pour le profil de Ce-O au sein de chaque CSTR.

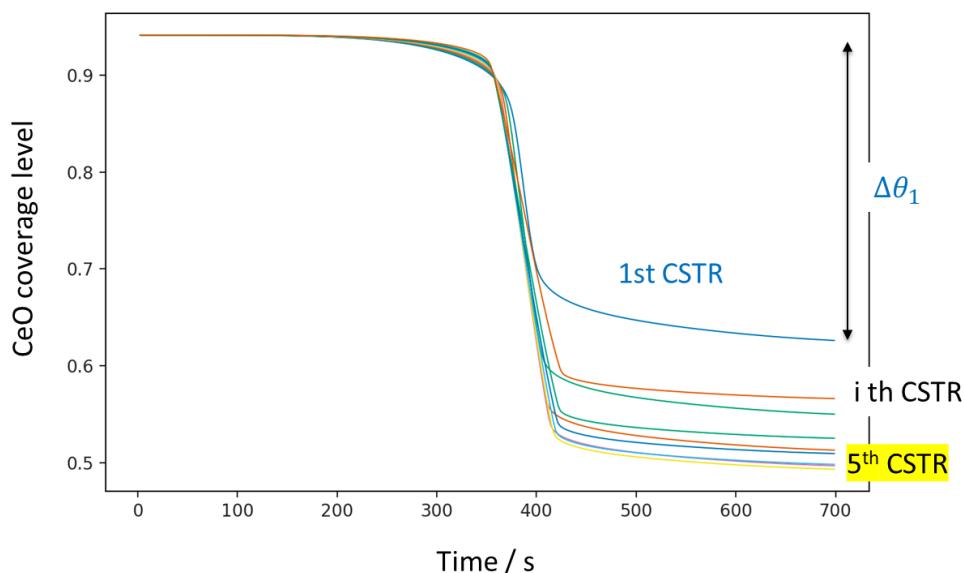


FIGURE 11 : EVOLUTION DU TAUX DE COUVERTURE DE CeO AU SEIN DE CHACUN DES CSTR CONSTITUANT LE REACTEUR DURANT UN PULSE DE CO SUR UN ECHANTILLON DE CZ 50-50 Pd A 250°C. DONNEES CALCULEES PAR LE MODELE CINETIQUE.

L'OSC peut être maintenant calculée en appliquant l'équation 1 ci-dessous où les A_i sont les aires de la surface du catalyseur dans chaque CSTR.

$$\text{EQUATION 1 : } \text{OSC} = (\sum_i \Delta\theta_i A_i) \times \text{densité de site}/m_{\text{cat}}$$

Pour notre exemple, la valeur obtenue est de $439 \mu\text{mol.g}^{-1}$ pour le CZ 50-50 Pd à 250°C. Il apparaît que la valeur trouvée est cohérente avec les ordres de grandeur répertoriés dans la littérature [6] (voir tableau 2).

Catalyst	Tox (°C)	BET area (m ² g ⁻¹)	O storage Red. (°C)	OSC μmol O g ⁻¹ m ⁻²
CeO ₂	900 (6 h)	22	CO 400	71 3.2
Ce _{0.6} Zr _{0.4} O ₂	900 (6 h)	52	CO 400	232 4.5
CeO ₂ NP ¹	900 (4 h)	13	CO 400	64 4.9
Ce _{0.9} Zr _{0.1} O ₂ NP ¹	900 (4 h)	18	CO 400	125 6.9
Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ NP ¹	900 (4 h)	19	CO 400	112 5.9
Ce _{0.9} Zr _{0.1} O ₂ SG ²	900 (4 h)	43	CO 400	252 5.9
Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ SG ²	900 (4 h)	32	CO 400	217 6.8
Pt/CeO ₂	500 (1 h)	49	CO 600	250 5.1
Pt/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	500 (1 h)	72	CO 600	723 10
Pt/CeO ₂	1000 (1 h)	2	CO 600	150 75
Pt/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	1000 (1 h)	14	CO 600	522 37
CeO ₂ ^{3,4}	377 (2 h)	5–18	H ₂ 377	70 6.1
Ce _{0.9} Zr _{0.1} O ₂ ^{3,4}	377 (2 h)	20–25	H ₂ 377	280 12.4
Ce _{0.65} Zr _{0.35} O ₂ ^{3,4}	377 (2 h)	14–18	H ₂ 377	360 22.5
CeO ₂ ^{3,5}	377 (2 h)	5–18	H ₂ 377	1.2 0.10
Ce _{0.9} Zr _{0.1} O ₂ ^{3,5}	377 (2 h)	20–25	H ₂ 377	13 0.58
Ce _{0.65} Zr _{0.35} O ₂ ^{3,5}	377 (2 h)	14–18	H ₂ 377	7.5 0.47

¹Prepared by nitrate precipitation

²Prepared by a sol-gel technique (Zr propoxide)

³Prepared by ball milling of oxides

⁴Total OSC (value close to OSCC)

⁵Dynamic OSC (pulse of H₂)

TABEAU 2 : DIVERSES VALEURS D'OSC MESUREES POUR DES OXIDES Ce_xZr_{1-x}O₂, ADAPTE DE [6]

Cependant, notre modèle actuel reste simple et incomplet pour l'instant car il ne tient pas compte de la formation de carbonates qui ont été observés à la surface du catalyseur lors des expériences *operando*. L'adsorption d'une partie du CO₂ produit affecte non seulement le profil du CO₂ gaz en sortie du réacteur mais également l'évaluation de l'OSC puisqu'une partie des oxygènes consommés sert à former CeCO₃.

c) Prise en compte des carbonates : impact sur l'évaluation de l'OSC

Les hypothèses prises en compte jusqu'à maintenant n'incluent pas la formation d'espèces adsorbées lors de la réaction, nous avons ajouté de nouvelles étapes élémentaires au mécanisme réactionnel afin de prendre en compte la formation d'éléments observés durant les expériences *operando* (tableau 3).

Réaction [8]	CO ₂ + Ce-O → Ce-CO ₃
Réaction [9]	Ce-CO ₃ → CO ₂ + Ce-O
Réaction [10]	Ce-CO ₃ + O ₂ → Ce-O + CO ₂ + O ₂

TABEAU 3 : REACTIONS SUPPLEMENTAIRES MISES EN JEU LORS DE LA FORMATION DE CARBONATES

Dans un premier temps, un seul type de sites superficiels capable d'adsorber le CO₂ a été considéré et seules les réactions 8 et 9 ont été prises en compte pour pouvoir expliquer la

formation de carbonates mais aussi leur possible désorption durant l'expérience. Cependant, les optimisations n'ont pas toujours été concluantes, et il a donc été décidé d'ajouter une réaction supplémentaire pouvant intervenir dans le mécanisme global. La réaction 10 caractérise ainsi la désorption de carbonates assistée par la présence de O₂ gaz.

Après optimisation, les résultats présentés dans la figure 12 sont obtenus. Celle-ci est révélatrice des limites du modèle envisagé. Certes le CO modélisé en sortie de réacteur reste assez proche de ce qui est mesuré expérimentalement, toutefois, lorsque l'on compare avec la figure 10, on s'aperçoit que le profil de CO₂ modélisé est moins bon que précédemment. Il faut donc revoir et affiner le modèle à optimiser.

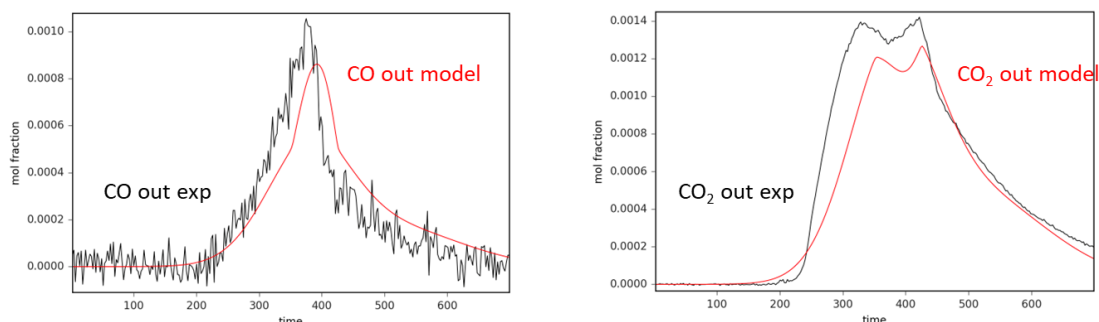


FIGURE 12 OPTIMISATION DES PROFILS DE CONCENTRATION SUR UN ECHANTILLON DE CZ 50-50 Pd A 250°C EN UTILISANT LES EQUATIONS DE REACTION 2, 4, 7, 8 ET 9. PROFILS DE CONCENTRATION EN ENTREE DU REACTEUR POUR LA MODELISATION CINETIQUE OBTENUS A PARTIR D'UN BLANC ENREGISTRE A TEMPERATURE AMBIANTE.

Afin néanmoins de comparer l'impact de l'adsorption de CO₂ par rapport au premier modèle sans carbonates, il a été décidé de calculer les nouvelles valeurs d'OSC. Cette fois il faut tenir compte de la couverture de la cérine par les carbonates ce qui se traduit par la figure 13 et l'équation 2. On obtient alors une valeur d'OSC de 427 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ soit un écart de 2,7% avec le modèle sans carbonates. L'erreur est donc marginale en terme de valeur d'OSC effectif mais il faut encore affiner le mécanisme afin d'assurer une comparaison pertinente des constantes cinétiques associées au transfert d'oxygène (OSC dynamique).

$$\text{EQUATION 2 : } \text{OSC} = (\sum_i \Delta\theta_{\text{CeO}_i} A_i - \sum_i \Delta\theta_{\text{CeCO}_3,i} A_i) \times \text{densité superficielle de sites}/m_{\text{cat}}$$

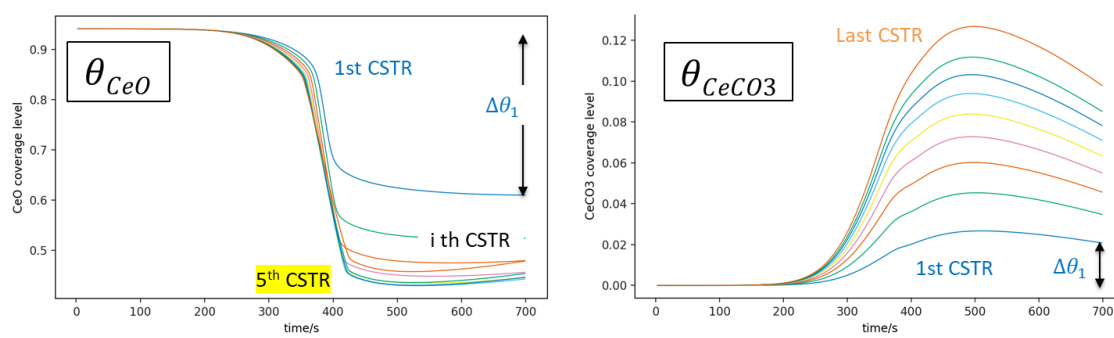


FIGURE 13 : EVOLUTION DU TAUX DE COUVERTURE DE CeO ET CeCO₃ DURANT UN PULSE DE CO SUR UN ECHANTILLON DE CZ 50-50 Pd A 250°C

d) Conclusions intermédiaires

Ces premiers résultats nous ont fourni de nombreux renseignements. Ils ont permis d'affiner le modèle appliqué afin de pouvoir obtenir des profils de concentrations corrects de CO et CO₂ gaz. Grâce à la modélisation, il est possible d'extraire de nombreuses informations telles que l'OSC dynamique mais aussi l'OSC « effectif ». Cette dernière est définie en tant que quantité d'oxygène du support impliquée dans la réaction avec ou sans prise en compte de la formation des carbonates. D'une certaine manière, c'est la quantité d'oxygène qui travaille lors des réactions permettant aux réactions de la TWC de fonctionner, sans prendre en compte la « perte » d'oxygène provenant de réactions secondaires ou parasites.

Méthodologiquement, de nombreux problèmes de convergence subsistent encore à ce stade. En effet, elle est directement liée aux valeurs initiales choisies et, sans une connaissance experte préalable du système, il peut y avoir divergence complète ou une grande perte de temps de calculs dus à ces choix.

Il faut donc améliorer encore le modèle pour obtenir des profils toujours plus proches mais surtout trouver une méthode plus simple de détermination des valeurs d'essai qui demande une connaissance des mécanismes et de la cinétique qui y est liée.

De plus, maintenant que le modèle a prouvé son efficacité sur un cas, il faut le confronter à d'autres cas réel et différent : nouvelle composition du support, PGM différent, température différentes, ... il reste encore de nombreux paramètres à tester afin de valider la robustesse de notre modélisation cinétique.

Il a aussi été convenu d'utiliser un nouveau régime transitoire. En effet, jusqu'ici, la configuration de notre système impliquait que le CO et O₂ avaient une diffusion très lente en phase gaz et se retrouvaient donc assez régulièrement en présence l'un de l'autre. La nouvelle méthodologie développée dans le paragraphe suivant permet d'obtenir des pseudo-créneaux qui règlent ce problème et durant laquelle l'OSC de l'oxyde sera plus sollicitée en raison de volumes instantanés beaucoup plus importants de CO et O₂.

IV. Applicabilité du mécanisme réactionnel et du modèle cinétique : autres conditions réactionnelles, autres formulations catalytiques

a) Pulse 'fin' de CO (pseudo-créneau) sur CZ (50-50) Pd à 250°C

La méthodologie (dite « étoile ») d'introduction des gaz dans le système a été modifiée et améliorée afin de limiter un maximum les problèmes de diffusion dans le système dus à la méthodologie précédente (dite « 4 voies »). Cela permet d'obtenir des profils plus précis et de limiter les mélanges d'O₂ et CO dans les conduites du bâti *operando*. Les résultats préliminaires lors de blancs ont révélé un très bon fonctionnement de cette nouvelle méthodologie avec des pseudo-créneaux en signaux recueillis (figure 14).

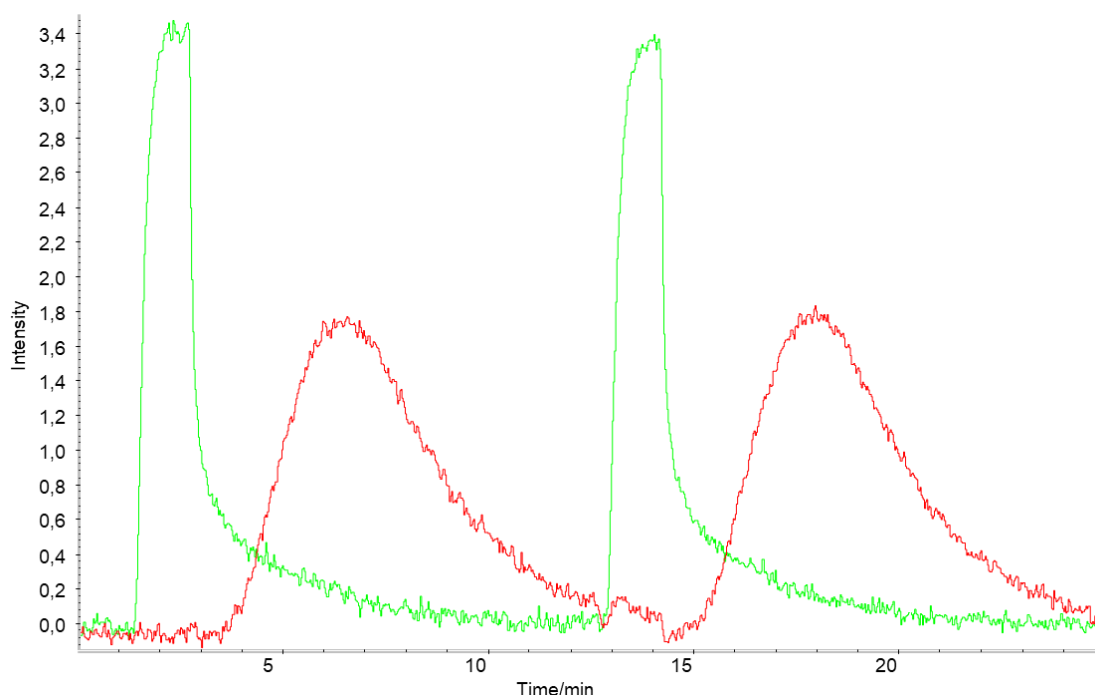


FIGURE 14 COMPARAISON DE L'IMPACT DES METHODOLOGIES « ETOILE » (VERT) ET 4 VOIES (ROUGE) SUR LE PROFIL DE CONCENTRATION IR DU CO GAZ LORS D'UN BLANC A 250°C

En plus de meilleurs signaux et d'une bonne diffusion dans le système, on remarque que les effets mécaniques de changements de gaz ne sont plus perceptibles (12min30 sur la figure 14) et que le signal est relevé quasi instantanément, sans délais contrairement à la méthodologie « 4 voies ».

Cette différence se répercute de manière flagrante sur le modèle cinétique lors du changement méthodologique. En effet, de nombreux tests ont été réalisés sur la méthodologie « 4 voies » et ont permis d'obtenir des jeux de constantes cinétiques donnant des profils convenables comme le montre la figure 15.

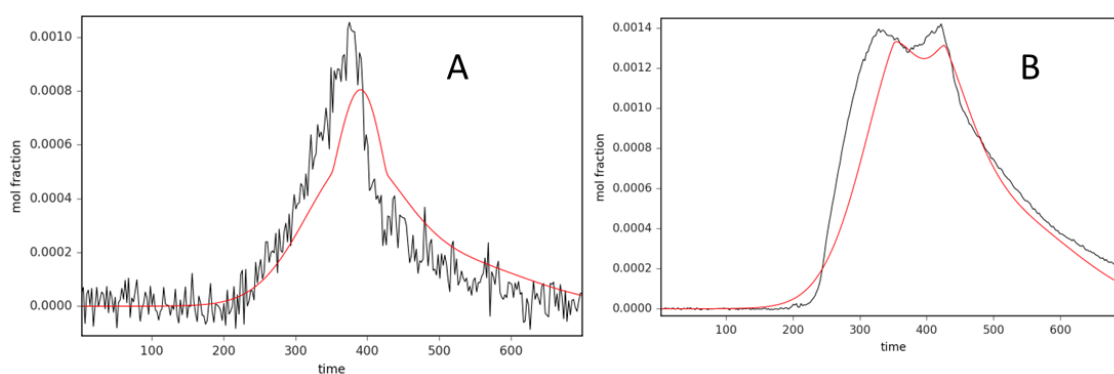


FIGURE 15 COMPARAISON ENTRE LES PROFILS EXPERIMENTAUX (NOIR) ET MODELISES (ROUGE) GRACE A LA METHODOLOGIE "4 VOIES" DU CO (A) ET CO₂ (B)

Cependant, en utilisant les constantes cinétiques obtenues lors des optimisations de ce modèle sur la nouvelle méthodologie, on s'aperçoit que l'on est loin d'un bon modèle. La figure 16 montre que le CO modélisé semble proche de l'expérimental mais la différence observée au niveau du palier de CO reflète une surproduction de CO₂ dans le modèle très importante et donc

une très mauvaise estimation de l'OSC par ce modèle. Il reste donc encore des optimisations à réaliser afin d'obtenir un bon modèle.

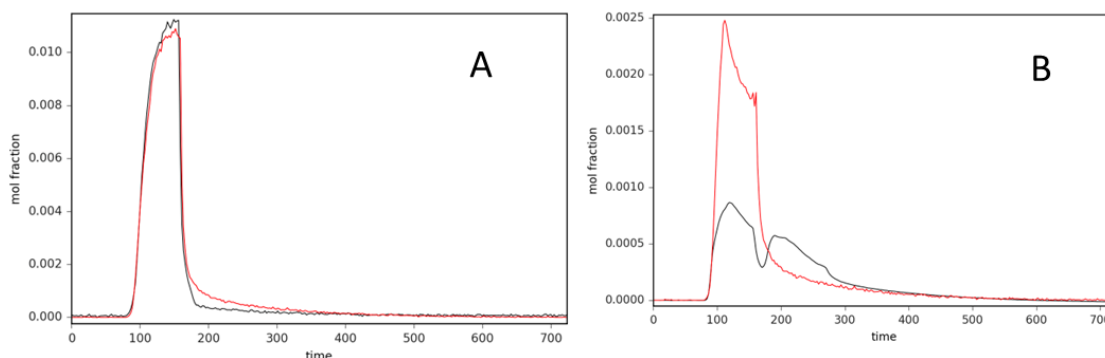


FIGURE 16 COMPARAISON ENTRE LES PROFILS EXPERIMENTAUX (NOIR) ET MODELISES (ROUGE) GRACE A LA METHODOLOGIE "ETOILE" DU CO (A) ET CO₂ (B)

b) Pulse 'fin' de CO (pseudo-créneau) sur zircons : CZ (0-100) PGM

Comme évoqué ci-dessus, le changement des profils de concentration des réactifs en entrée du réacteur a mis en évidence que le meilleur mécanisme réactionnel obtenu pour l'échantillon CZ(50-50) Pd à 250°C sous condition de pulse 'large' de CO n'était pas 'universel'. En effet, la nouvelle méthodologie de pulse (pseudo-créneau) engendre une durée plus longue pendant laquelle le dioxygène est complètement absent de la phase gaz. Ceci implique donc potentiellement, une mobilisation de l'OSC plus conséquente mais également un état superficiel du PGM davantage métallique sur lequel de nouvelles réactions peuvent prendre place. Afin de décorrélérer l'impact de l'OSC de celui du PGM, il a été décidé de se focaliser dans cette partie sur les échantillons CZ(0-100) PGM, puisque les zircons ne présentent a priori aucune propriété d'OSC notable.

i) Focus sur CZ(0-100) Rh

Le développement méthodologique de la modélisation cinétique évoluant chronologiquement, la présentation des résultats suivra également l'évolution temporelle de l'analyse des échantillons. C'est la raison pour laquelle l'accent est d'abord mis sur la zircone imprégnée au Rh alors qu'une transition logique par rapport à l'échantillon CZ(50-50) Pd aurait été l'analyse en premier lieu de l'échantillon CZ(0-100) Pd.

Les étapes élémentaires nécessaires pour émettre de nouvelles hypothèses de mécanisme réactionnel ont de nouveau été puisées dans le tableau 1. La formation des carbonates a en premier lieu été retirée du système afin de minimiser le nombre de constantes cinétiques à optimiser. Par ailleurs, les mécanismes ER et LH impliquant le rhodium ont été tous les deux réintroduits afin d'affiner l'utilité de ces deux réactions dans le modèle.

Une série d'expérience sur CZ(0-100) Rh a donc été réalisée à 250°C, 300°C et 350°C et dans un premier temps, le travail de modélisation cinétique a été effectué sur les résultats obtenus à 250°C. Fort des résultats obtenus sur CZ(50-50) Pd avec un mécanisme réactionnel représenté simplement par trois étapes élémentaires, il était légitime de tester sur le Rh la validité d'un mécanisme identique, à savoir ER. Notre support étant maintenant la zircone, la

réaction élémentaire associée à l'OSC a été enlevée et il en résulte le jeu de deux étapes décrit ci-dessous.

Réaction [2]	$O_2 + 2 Rh \rightarrow 2 Rh-O$
Réaction [4]	$CO + Rh-O \rightarrow CO_2 + Rh$

EXTRAIT DU TABLEAU 1 RAPPELANT LES EQUATIONS UTILISEES POUR MODELISER LES PROFILS PRESENTES A LA FIGURE 17

Après optimisation des deux constantes cinétiques en utilisant la méthode des gradients (Nelder-Mead), on obtient un ajustement correct du modèle sur les valeurs expérimentales, comme indiqué dans la figure 17A. Ce résultat est en accord avec le fait qu'aucune OSC n'a besoin d'être impliquée étant donné la nature de l'échantillon et suggère que sur Rh comme sur Pd, la réaction du CO gaz avec les oxygènes superficiels du métal noble est l'étape principale conduisant à la formation de CO₂.

La suite logique consiste à tester ce mécanisme réactionnel à une température plus élevée. L'expérience a donc été renouvelée à 300°C et le profil de concentration de CO mesuré par IR gaz en sortie de réacteur est présenté à la figure 17B (courbe noire). Les valeurs optimales de k_2 et k_4 obtenues à 250°C sont choisies comme valeurs initiales pour faire tourner la routine d'optimisation avec les données à 300°C. Cela présente le double intérêt d'initier le calcul de minimisation avec des ordres de grandeur raisonnables et de permettre de vérifier l'augmentation des constantes cinétiques avec la température, attendue selon Arrhenius. Comme l'indique la figure 17B, la routine d'optimisation n'a pas été effectuée dans le cadre de l'expérience menée à 300°C car elle aurait été inefficace. En effet, la courbe rouge présente le profil de CO calculé à partir des valeurs de constantes cinétiques trouvées à 250°C (paramètres initiaux de l'optimisation). Ainsi, le modèle surestime-t-il d'ores et déjà la conversion de CO en début de pulse (courbe rouge en dessous de la courbe noire). Afin de mieux coller à l'expérience, la constante cinétique associée à la conversion de CO devrait diminuer, ce qui est contraire à la loi d'Arrhenius... Par ailleurs, au niveau du 'plateau' du CO, on observe que le modèle ne permet pas de rendre compte de la conversion de CO expérimentale. Étant donné que cette période du 'pseudo-crêneau' est caractérisée par l'absence de O₂ en phase gaz, l'OSC interviendrait-elle dans le mécanisme même pour un support de type zircone ? On notera que des résultats similaires ont été obtenus à 350°C mais ne seront pas présentés pour la concision de notre propos.

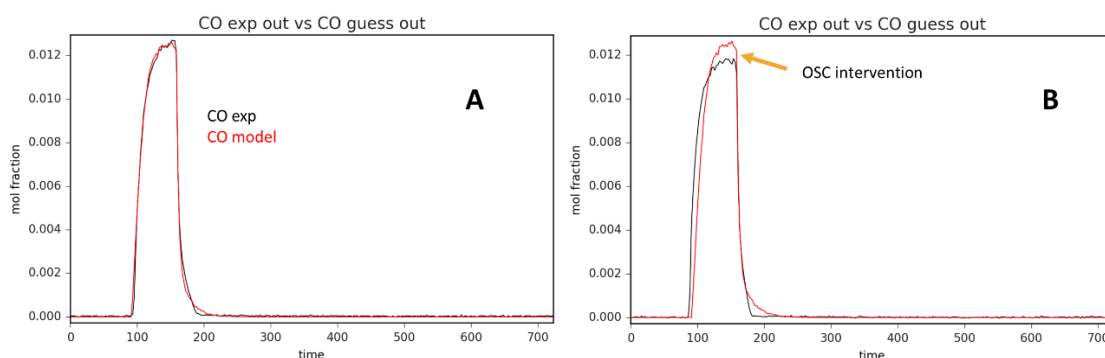


FIGURE 17 OPTIMISATION DES PROFILS DE CONCENTRATION SUR UN ECHANTILLON DE CZ 0-100 RH A 250°C (A) ET 300°C (B). PROFILS DE CONCENTRATION EN ENTREE DU REACTEUR POUR LA MODELISATION CINETIQUE OBTENUS A PARTIR D'UN BLANC ENREGISTRE A TEMPERATURE AMBIANTE.

Une autre explication repose sur la possibilité d'une erreur expérimentale. En effet, la qualité de la modélisation est conditionnée à une reproductibilité parfaite des pulses (synchronisation de la séquence chronologique de basculement des vannes) lors du blanc et lors des expériences en présence du catalyseur. La séquence de basculement des vannes étant en partie manuelle, une erreur de l'expérimentateur est envisageable. La figure 18A permet en effet d'illustrer qu'un décalage temporel entre le début du pulse lors du blanc et lors de la réaction en présence de CZ(0-100) Rh à 300°C est possible. En effet, la courbe bleue représente l'évolution du CO consommé au cours du temps calculée à partir des données expérimentales. Le pic de consommation négative observé en début de pulse n'a pas ici de signification chimique mais peut indiquer que le basculement de la vanne permettant de substituer O₂ par CO a été effectué trop tard en présence du catalyseur. Afin de tester cette hypothèse, une tentative de synchronisation temporelle a été effectuée en translatant arbitrairement le profil du blanc (CO_{in}) de + 5 secondes. La figure 18B présente l'effet de ce recalage temporel sur les données expérimentales (courbe bleue). Il est évident que si le pic initial de consommation négative a quasiment disparu, le problème se trouve reporté et amplifié en fin de pulse. Cette tentative d'ajustement temporel des données enregistrées ne fait qu'augmenter les erreurs et est donc infructueuse.

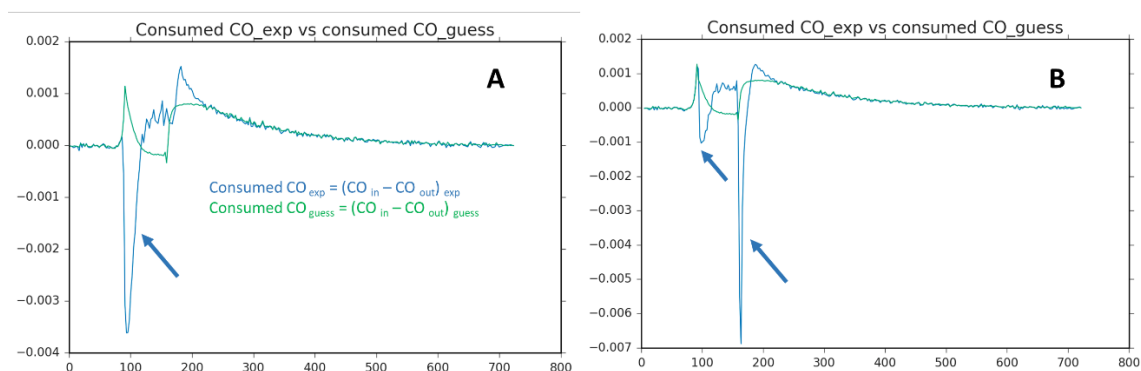


FIGURE 18 COMPARAISON DE LA CONSOMMATION DE CO, A) SANS DECALAGE TEMPOREL ET B AVEC UN RECALAGE TEMPOREL DU BLANC DE +5 SECONDES. CO_{IN} = PROFIL OBTENU POUR UN BLANC EFFECTUE A TEMPERATURE AMBIANTE. CO_{OUT} = PROFIL OBTENU POUR UN TEST EN PRESENCE DE CZ(0-100) RH EFFECTUE A 300°C.

Cette analyse a néanmoins permis d'identifier le rôle crucial du blanc et de sa reproductibilité sur l'allure des courbes à modéliser et donc sur la pertinence des paramètres issus de l'optimisation. L'étape suivante a donc consisté à enregistrer de nouveaux blancs effectués aux

températures réactionnelles et à évaluer la pertinence d'utiliser les profils associés comme profils d'entrée de la modélisation cinétique. En effet, jusqu'ici le blanc effectué à température ambiante a été utilisé dans toutes les optimisations.

La figure 19 est un comparatif de ces blancs obtenus pour quatre températures. On observe un phénomène d'élargissement en début de pulse lorsque la température augmente. Pour l'instant aucune explication rendant compte de ce phénomène d'élargissement des pulses expérimentaux n'a pu être trouvée mais la tendance observée est cohérente avec les résultats décrits précédemment aux figures 17B et 18A.

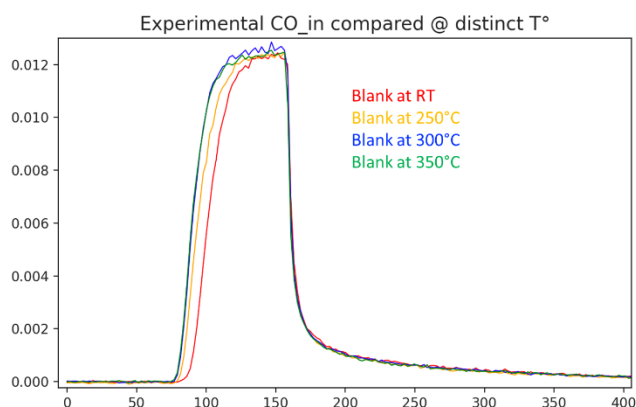


FIGURE 19 COMPARAISON DES PROFILS DE CO GAZ OBTENUS POUR DES BLANCS EXPERIMENTAUX EFFECTUES A DIVERSES TEMPERATURES

Ce problème maintenant résolu, il faut prendre acte que le blanc, donc le profil de concentration en entrée du réacteur qui alimente la modélisation cinétique dépend de la température.

Les tests de modèles cinétiques (mécanisme réactionnel et optimisation) doivent donc être recommencés depuis le début en utilisant comme données en entrée du réacteur celles obtenues lors des blancs effectués à la température de réaction étudiée.

L'analyse des résultats obtenus pour l'échantillon CZ(0-100) Rh à 250°C a donc été reproduite en émettant les mêmes hypothèses de mécanisme rappelées ci-dessous mais en utilisant les données du blanc obtenu à 250°C.

Réaction [2]	$O_2 + 2 Rh \rightarrow 2 Rh-O$
Réaction [4]	$CO + Rh-O \rightarrow CO_2 + Rh$

EXTRAIT DU TABLEAU 1 RAPPELANT LES EQUATIONS UTILISEES POUR MODELISER LES PROFILS PRESENTES A LA FIGURE 20

Comme le développement méthodologique progresse en parallèle de l'analyse des données, l'optimisation simultanée des constantes k_2 et k_4 a ici été effectué via un algorithme d'évolution différentielle (DEO pour Differential Evolution Optimization). Pour rappel, un comparatif des méthodologies d'optimisation soit par un algorithme basé sur le calcul des gradients, soit par un algorithme génétique (évolution différentielle DEO) ; est reporté dans le chapitre relatif au développement méthodologique.

Les critères de convergence ont été satisfaits lors de la routine d'optimisation et la figure 20 présente la courbe modélisée (en rouge) obtenue avec le meilleur jeu de constantes cinétiques. Il devient évident qu'en utilisant des données de blanc représentatives de la température réactionnelle, la meilleure modélisation n'arrive plus à être correcte à la fois au début et à la fin du pulse. En effet, sur la figure 20 on observe qu'en fin de pulse le modèle prédit une conversion totale de CO trop rapidement. L'accord sur la majorité du pulse est néanmoins quasi parfait. Il faut donc revoir le modèle sur l'échantillon ayant comme support la zircone pure, échantillon qui pourtant devrait être le plus simple à caractériser.

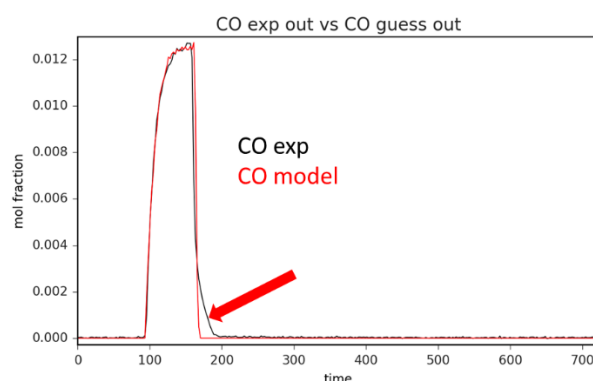


FIGURE 20 NOUVELLE OPTIMISATION DU PROFIL DE CONCENTRATION DE CO OBTENU POUR L'ÉCHANTILLON CZ(0-100) RH A 250°C EN UTILISANT LE BLANC REALISE A 250°C

La modélisation nous aide néanmoins à identifier les étapes complémentaires à introduire dans le mécanisme réactionnel pour rendre compte de ce désaccord en fin de pulse. En effet, si le modèle est très performant en début et milieu de pulse mais ne permet pas de rendre compte d'une activité moins bonne en fin de pulse, c'est probablement qu'il ne décrit pas une désactivation progressive du catalyseur, c'est à dire ici à une diminution progressive du nombre de site Rh actifs. Après une étude de la littérature, il apparait que la réaction de Boudouard a été décrite comme activée par le Rh dès 250°C [7]. Cette réaction se traduit par la conversion du CO en CO₂ sur du Rh réduit, entrainant une possible désactivation par accumulation d'un dépôt carboné (voir troisième équation du tableau 4 ci-dessous). Afin d'obtenir une modélisation optimale sur la totalité du pulse, l'étape de régénération du dépôt carboné Rh₂C par l'oxygène a également été prise en compte, comme indiqué dans le tableau 4 ci-dessous.

Boudouard	$2 \text{ CO} + \text{Rh} \rightarrow \text{Rh-C} + \text{CO}_2$
Oxydation du carbone	$\text{Rh-C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Rh} + \text{CO}_2$

TABEAU 4: SYSTEME D'EQUATIONS REGISSANT LA DESACTIVATION POUR L'ÉCHANTILLON CZ(0-100) RH A 250°C, PRESENTEE A LA FIGURE 21.

Comme on peut le constater à la figure 21 A, l'accord entre les profils expérimentaux et modélisés pour le CO est excellent pour l'intégralité de la durée du pulse. La figure 21B qui représente l'évolution de la quantité de CO consommée au cours du pulse est sensée exalter l'écart entre l'expérience et le modèle. On constate qu'il n'en est rien et donc que notre modèle relativement simple basé sur quatre étapes élémentaires permet une description réaliste de l'évolution du CO en phase gazeuse. En ce qui concerne l'évolution du profil de CO₂ gazeux, il est nécessaire de rappeler ici que les données expérimentales ne sont pas utilisées dans l'étape

d'optimisation. Néanmoins, la figure 21C illustre qualitativement une production de CO_2 en deux étapes consécutives conforme à ce qui est observé expérimentalement.

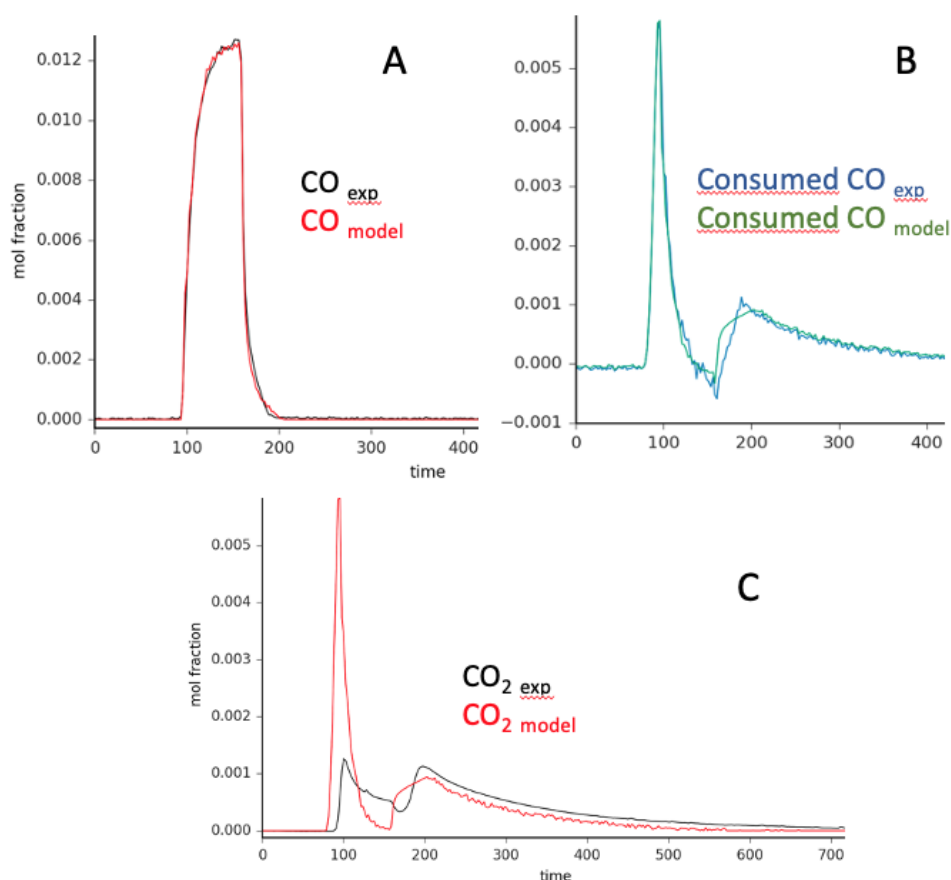


FIGURE 21 MODELISATION A PARTIR DU MECANISME REACTIONNEL PRESENTE AU TABLEAU 4, A) DU PULSE DE CO GAZ, B) DU CO CONSOMME ET C) DE LA PRODUCTION DE CO_2 A 250°C POUR CZ(0-100) RH

L'accord n'est pas parfait mais l'on sait toutefois que des carbonates se forment à la surface des échantillons analysés à partir de nos analyses *operando*. Leur prise en compte est donc l'étape suivante de notre modélisation. On introduit ainsi la formation de CeCO_3 par adsorption de CO_2 à la surface en ne considérant en première approche qu'un seul type de sites superficiels pour la zircone. Sur un support pour lequel aucune OSC n'est impliquée dans le mécanisme réactionnel, il n'y a aucune compétition entre le métal réduit et CO_2 pour interagir avec ZrO et donc la formation de carbonates n'impacte aucune étape du mécanisme présenté au tableau 4. Finalement, l'optimisation du profil de CO_2 a donc pu être obtenue en fixant les constantes cinétiques des quatre étapes du tableau 4 aux valeurs obtenues pour tracer les profils modélisés de la figure 21 et en ne laissant comme variables d'ajustement que les constantes cinétiques associées à l'adsorption réversible de CO_2 . Le résultat final montre que ce modèle n'arrive pas à converger vers un résultat satisfaisant pour la modélisation de la production de CO_2 durant l'expérience (figure 22). C'est une information utile pour améliorer notre modélisation de la formation des carbonates, puisqu'elle nous permet de confirmer que sur une zircone plusieurs types de sites superficiels conduisent à la formation de carbonates distincts à 250°C, conformément à une étude préalable[8]. Ceci fera l'objet de nos perspectives d'amélioration.

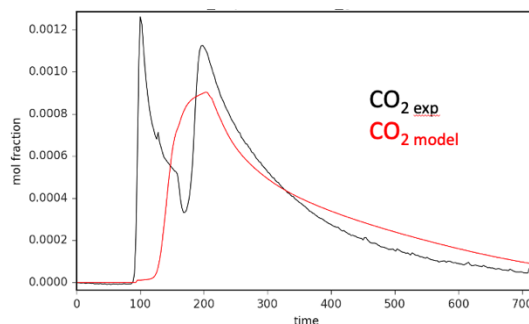


FIGURE 22 MODELISATION DE LA PRODUCTION DE CO₂ A 250°C SUR CZ(0-100) Rh EN CONSIDERANT L'ADSORPTION REVERSIBLE DE CARBONATES SUR UN SEUL TYPE DE SITES SUPERFICIELS Zr_O. OPTIMISATION REALISEE EXCLUSIVEMENT SUR L'ACCORD ENTRE LES DONNEES EXPERIMENTALES ET MODELISEES POUR LE CO₂ GAZEUX.

Les résultats sur le Rh n'ont pas abouti ici à un modèle suffisamment pertinent pour être appliqué à toutes les températures. Cependant, cette étude s'est révélée très utile en raison des nombreux points qu'elle a mis en exergue. Premièrement, l'utilisation de blancs à température ambiante est erronée. Les blancs doivent être effectués à la même température que les acquisitions pour limiter des déviations dues à la température (voir figure 19). Deuxièmement, la désactivation du Rh au cours du temps nous a permis d'introduire la réaction de Boudouard, essentielle dans la suite de notre modélisation. Ces deux informations sont d'une grande utilité afin d'ajuster les paramètres du système afin d'obtenir une bonne modélisation.

Une transition logique après l'étude détaillée à 250°C consisterait à étudier l'impact de la température sur le mécanisme réactionnel. Néanmoins, les résultats expérimentaux indiquent une perte d'efficacité en conversion de CO lorsque la température augmente. Les raisons de cette désactivation peuvent être multiples et compte tenu de ces résultats expérimentaux inattendus obtenus à plus haute température pour la formulation CZ(0-100) Rh, il a été décidé de ne pas tenter de les modéliser. Ainsi, la suite de cette étude va plutôt se concentrer sur l'analyse de l'influence du métal noble sur le mécanisme réactionnel.

ii) Focus sur CZ(0-100) Pd

Comme évoqué ci-dessus, il a été décidé de changer d'échantillon mais en optant toujours pour un support de type zircone, afin de pouvoir comparer avec les résultats déjà obtenus. On passe donc à l'analyse des données issues de l'échantillon CZ(0-100) Pd.

1) Modélisation à partir du CO gaz : quel mécanisme réactionnel ?

Une analyse préliminaire aux différentes températures de la consommation de CO montre bien qu'elle augmente avec la température et que peu ou pas de vieillissement à lieu durant l'expérience en comparaison à l'échantillon avec Rh. Par ailleurs, l'OSC ne devrait pas intervenir et la littérature montre que la réaction de Boudouard a aussi lieu sur le Pd [9]. Le mécanisme de départ le plus simple utilisé pour la modélisation à 250°C est donc ER (équations 1 et 2 du tableau 4 adaptées au Pd), associé aux réactions de Boudouard et de régénération du Pd (équations du tableau 4 adaptées au Pd). Les premiers résultats de modélisation obtenus par l'algorithme DEO en optimisant successivement les deux premières constantes cinétiques puis les deux dernières (figure 23) sont encourageants mais pointent un problème en milieu de pulse

(pseudo-créneau). La conversion de CO n'est en effet pas complètement bien décrite par le modèle (figure 23 A) et laisse supposer que l'OSC pourrait intervenir, ce qui est inattendu. De plus, lorsque l'on trace l'évolution du taux de couverture du Pd_C (figure 23B), on constate que l'empoisonnement par le carbone est très conséquent puisque la totalité des sites Pd_O initialement présents est convertie en Pd_C dans la première partie du pulse (quel que soit le CSTR considéré) et que leur régénération sous 0,5% de O₂ (de 200 à 700 secondes) est très lente.

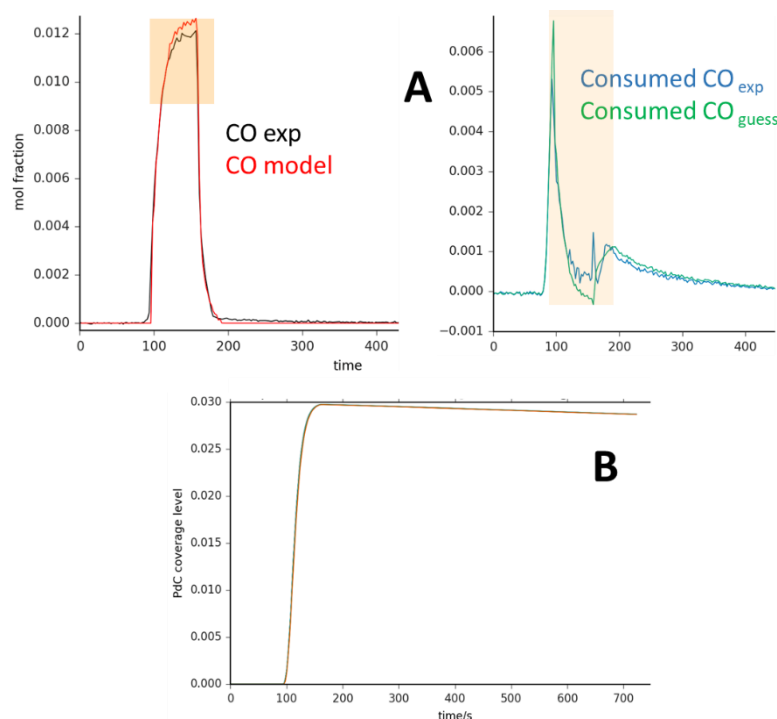


FIGURE 23 RESULTATS DE L'OPTIMISATION AVEC UN MECANISME SIMPLE EN 4 ETAPES, OBTENUS POUR L'ECHANTILLON CZ(0-100) PD A 250°C. A) PROFILS ASSOCIES AU CO GAZ, B) PROFILS ASSOCIES AU TAUX DE COUVERTURE EN Pd_C AU SEIN DE CHAQUE CSTR (COURBES CONFONDUES)

La réaction de Boudouard qui pourrait expliquer la conversion de CO dans la zone du pulse où O₂ gazeux est absent (rectangles orangés de la figure 23) n'est donc ici pas suffisante puisque malgré une implication de la totalité des sites Pd (sur l'intégralité du PFR) dans cette réaction, le modèle ne parvient pas à reproduire la conversion plus élevée du CO. Par ailleurs, d'après le modèle seulement environ 5% des sites Pd-C seraient régénérés sous O₂ en fin de cycle, ce qui devrait impacter la reproductibilité du cycle (pulse) suivant. Or, la manière dont les expériences sont réalisées (3 cycles d'alternance O₂/CO consécutifs) a permis de vérifier la reproductibilité des résultats sur deux cycles consécutifs. Cette vérification permet donc d'écarter l'hypothèse d'une forte inhibition due à l'empoisonnement par le carbone. Il ne reste donc que la piste de l'OSC à impliquer, ce qui est cependant inattendu pour un oxyde de type zircone.

On introduit donc dans le mécanisme les réactions [5] et [7] du tableau 1 liées à l'OSC et adaptées à la zircone. Le mécanisme utilisé pour la nouvelle optimisation est ainsi présenté au tableau 5.

Réaction [2]	$O_2 + 2 Pd \rightarrow 2 Pd-O$
--------------	---------------------------------

Réaction [4]	$\text{CO} + \text{Pd-O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Pd}$
Oxydation du carbone	$\text{Pd-C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Pd} + \text{CO}_2$
Boudouard	$2 \text{CO} + \text{Pd} \rightarrow \text{Pd-C} + \text{CO}_2$
Réaction [5] adaptée	$\text{O}_2 + 2 \text{Zr} \rightarrow 2 \text{Zr-O}$
Réaction [7] adaptée	$\text{Pd} + \text{Zr-O} \rightarrow \text{Zr} + \text{Pd-O}$

TABEAU 5: SYSTEME D'EQUATIONS REGISSANT LA MODELISATION DU PULSE DE CO POUR L'ECHANTILLON CZ(0-100) PD A 250°C, PRESENTEE A LA FIGURE 24.

Les nouveaux résultats de modélisation obtenus par l'algorithme DEO en optimisant simultanément les six constantes cinétiques sont présentés à la figure 24. On obtient un excellent accord entre le modèle et l'expérience pour le profil du CO gaz, ce qui laisse supposer que l'OSC joue bien un rôle ici.

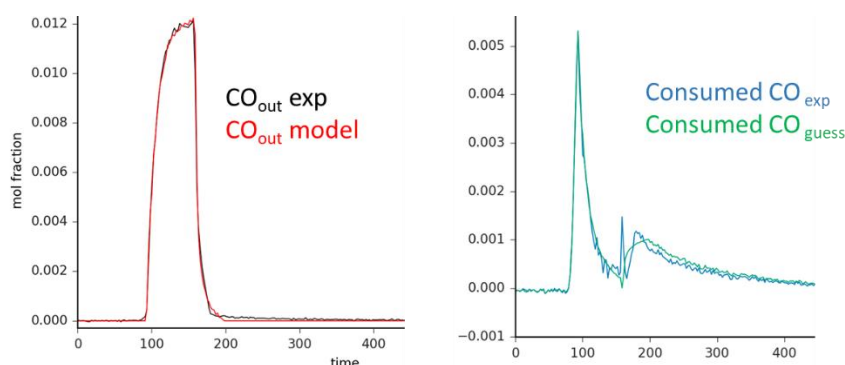


FIGURE 24 RESULTATS DE L'OPTIMISATION POUR CZ(0-100) PD EN FAISANT INTERVENIR L'OSC A 250°C

Il est à noter ici, que l'implication de l'OSC pour une zircone à 250°C n'est pas triviale et que d'autres hypothèses ont été envisagées pour expliquer la nécessité d'impliquer une source d'oxygène supplémentaire au niveau du palier du pseudo-crêneau. Parmi ces hypothèses, il a été envisagé qu'un défaut d'étanchéité de notre système pouvait laisser pénétrer un flux continu d'air dans notre réacteur. Néanmoins cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée car un calcul rapide montre qu'une micro-fuite imperceptible sur la mesure du débit total suffirait à apporter l'O₂ nécessaire. Une autre hypothèse consiste à évoquer la possibilité de pulses de CO non parfaitement identiques entre l'enregistrement du blanc et l'analyse en présence du catalyseur. L'écart au niveau du maximum du pulse entre le modèle et l'expérience à la figure 23 n'est en effet que de 4%. De nouveau cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée.

2) Prise en compte des données operando : affinement du mécanisme réactionnel

Si l'on considère que l'on peut se fier au mécanisme présenté au tableau 5 (incluant l'OSC sur zircone) puisqu'il fournit une modélisation raisonnable de nos données de CO gaz, il est temps d'aller plus loin et d'exploiter la spécificité de notre méthodologie FTIR *operando*. En effet, même si le mécanisme de type E.R n'en rend pas compte, il est probable que le CO puisse

s'adsorber sur le Pd en condition réactionnelle. Afin de tester cette hypothèse et de l'inclure éventuellement ensuite dans la modélisation cinétique, il suffit de considérer les spectres IR enregistrés à la surface du catalyseur en fonctionnement.

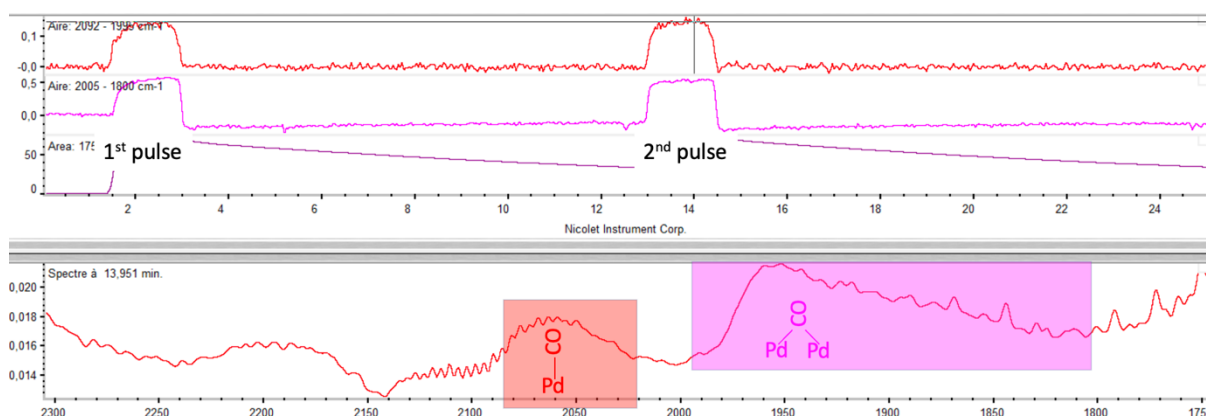


FIGURE 25 PARTIE INFÉRIEURE : SPECTRE IR CARACTERISTIQUE DE CZ(0-100) Pd EN MILIEU DE PLATEAU (PSEUDO-CRENEAU) A 250°C. PARTIE SUPÉRIEURE : CHIMIGRAMMES (PROFIL DE CONCENTRATION MOYEN) CARACTERISTIQUES DE CO ADSORBE SUR Pd.

La partie inférieure de la figure 25 illustre clairement la présence de deux formes distinctes d'adsorption de CO sur le palladium. La première bande symétrique et centrée vers 2060 cm^{-1} caractérise la présence de CO en interaction dite 'linéaire' avec du Pd à caractère métallique (Pd^0) alors que la seconde dissymétrique et présentant un maximum vers 1960 cm^{-1} révèle la présence de CO ponté sur Pd^0 [10]. L'évolution de l'aire intégrée de ces bandes au cours du temps permet d'obtenir les profils de concentration moyens présentés dans la partie supérieure de la figure 25. Comme on peut le constater, ces deux espèces ont des comportements assez similaires et leur profil suit quasiment la forme du pseudo créneau en CO gaz.

Pour l'instant, ces phénomènes de surface n'ont pas été pris en compte. Afin de les faire apparaître dans notre système, deux hypothèses vont être testées : le remplacement de ER par LH dans le mécanisme ou bien l'adsorption compétitive du CO sur le Pd en plus de la formation de CO_2 selon ER. On partira du postulat initial que l'OSC n'intervient pas et la réaction de Boudouard ne sera pas non plus considérée dans une première approche.

En dépit de plusieurs tentatives, le modèle le plus simple impliquant un mécanisme de LH et décrit par les étapes présentées aux tableau 6 s'est révélé ne pas être suffisant pour modéliser le profil du CO gaz (figure 26A).

Réaction [0]	$\text{CO} + \text{Pd} \rightarrow \text{Pd-CO}$
Réaction [1]	$\text{Pd-CO} \rightarrow \text{CO} + \text{Pd}$
Réaction [2]	$\text{O}_2 + 2 \text{Pd} \rightarrow 2 \text{Pd-O}$
Réaction [3]	$\text{Pd-CO} + \text{Pd-O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{Pd}$

TABEAU 6: SYSTEME D'EQUATIONS REGISSANT LA MODELISATION DU PULSE DE CO POUR L'ÉCHANTILLON CZ(0-100) Pd A 250°C, PRESENTÉE A LA FIGURE 26A.

En effet, le profil obtenu suite à l'optimisation simultanée des quatre constantes cinétiques via l'algorithme DEO présente de nombreuses zones de désaccord (voir flèches rouges à la figure 26A) dans la modélisation du pulse de CO expérimental.

En revanche, l'adsorption compétitive de CO considérée en parallèle de l'adsorption dissociative du O₂ sur le Pd nécessaire au mécanisme de ER (voir tableau 7) fournit un modèle correct qui cependant nécessite quelques ajustements.

Réaction [0]	$\text{CO} + \text{Pd} \rightarrow \text{Pd-CO}$
Réaction [1]	$\text{Pd-CO} \rightarrow \text{CO} + \text{Pd}$
Réaction [2]	$\text{O}_2 + 2 \text{Pd} \rightarrow 2 \text{Pd-O}$
Réaction [4]	$\text{CO} + \text{Pd-O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Pd}$

TABEAU 7: SYSTEME D'EQUATIONS REGISSANT LA MODELISATION DU PULSE DE CO POUR L'ECHANTILLON CZ(0-100) Pd A 250°C, PRESENTEE A LA FIGURE 26B.

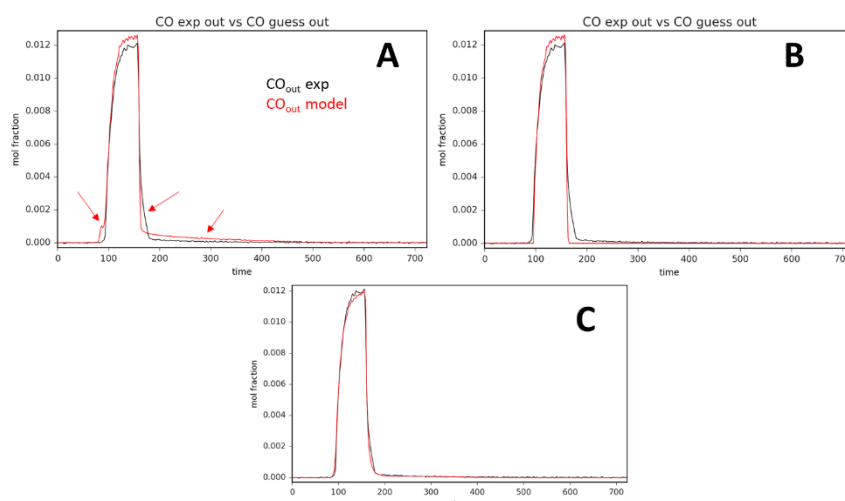


FIGURE 26 RESULTATS DE L'OPTIMISATION EN FAISANT INTERVENIR DIFFERENTES HYPOTHESES DE MECANISME REACTIONNEL ; A) LH, B) ER + ADSORPTION COMPETITIVE DE CO ET C) ER + ADSORPTION COMPETITIVE DE CO, BOUDOUARD ET OSC POUR LE CATALYSEUR CZ(0-100) Pd A 250°C

En effet, le profil de CO modélisé obtenu grâce à l'optimisation simultanée des quatre constantes cinétiques via l'algorithme DEO indique (figure 26B) qu'une désactivation du Pd semble toujours nécessaire pour améliorer l'accord avec l'expérience en fin de pulse. Par ailleurs, le désaccord persistant au niveau du plateau du pseudo-créneau incite de nouveau à ajouter une contribution de l'OSC.

Ainsi, en considérant l'ensemble des réactions reportées au tableau 8 pour prendre en compte toutes nos observations, on obtient un nouveau mécanisme pour lequel l'optimisation des constantes cinétiques par l'algorithme DEO conduit au profil du CO modélisé présenté à la figure 26C. Ce dernier est en excellent accord avec le profil expérimental sur toute la gamme du pulse.

Réaction [0]	$\text{CO} + \text{Pd} \rightarrow \text{Pd-CO}$
--------------	--

Réaction [1]	$\text{Pd-CO} \rightarrow \text{CO} + \text{Pd}$
Réaction [2]	$\text{O}_2 + 2 \text{Pd} \rightarrow 2 \text{Pd-O}$
Réaction [4]	$\text{CO} + \text{Pd-O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Pd}$
Réaction [7]	$\text{Pd} + \text{Ce-O} \rightarrow \text{Ce} + \text{Pd-O}$
Réaction [8]	$2 \text{CO} + \text{Pd} \rightarrow \text{Pd-C} + \text{CO}_2$
Réaction [9]	$\text{Pd-C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Pd} + \text{CO}_2$

TABEAU 8: SYSTEME D'EQUATIONS REGISSANT LA MODELISATION DU PULSE DE CO POUR L'ECHANTILLON CZ(0-100) PD A 250°C, PRESENTEE A LA FIGURE 26C.

Il est maintenant intéressant d'aller considérer l'évolution du taux de couverture des diverses espèces impliquant le palladium. En effet, rappelons que l'outil de modélisation cinétique en développement lors de cette étude effectue un bilan de matière à la fois sur la phase gaz et à la surface du catalyseur, ce qui permet d'accéder au taux de couverture de chaque espèce impliquée dans le mécanisme réactionnel et ce pour chaque CSTR. Cette spécificité a d'ores et déjà été utilisée lors de l'évaluation de l'OSC effective de l'échantillon CZ(50-50) Pd à 250°C en présence de carbonates. Dans le cas présent qui nous intéresse, il est naturel de considérer en premier lieu l'allure du profil du taux de couverture modélisé pour Pd-CO (figure 27A) afin de le comparer aux profils de concentration moyens expérimentaux décrits à la figure 25. Il est évident que même si le modèle rend bien compte de la formation de Pd-CO superficiel, le profil modélisé diffère du profil expérimental puisqu'au lieu de présenter un plateau en milieu de pulse, le modèle indique une décroissance (quasi similaire quel que soit le CSTR considéré) dès que O₂ devient absent en phase gaz. En effet, dans notre modèle le CO est en compétition d'adsorption à la fois non dissociative et dissociative sur le palladium réduit (Pd) comme l'indiquent les équations [0] et [8] du tableau 8. Ainsi, comme l'illustre la superposition des profils modélisés de Pd-CO (Figure 27A) et Pd-C (Figure 27B), en absence de O₂ gaz, l'espèce Pd-C s'accumule (son oxydation, réaction [9] étant impossible) et le taux de couverture en Pd réduit diminue donc en conséquence. Comme l'adsorption non dissociative de CO est équilibrée, le taux de couverture en Pd-CO décroît donc en parallèle.

Cependant, même si le carbone s'accumule bien à la surface selon la réaction de Boudouard le palladium se régénère assez facilement une fois l'oxygène réintroduit (figure 27B). L'espèce PdO se régénère elle aussi, bien que plus progressivement (figure 27C), ce qui est en accord avec l'observation que l'on n'a pas de perte d'activité entre deux pulses consécutifs.

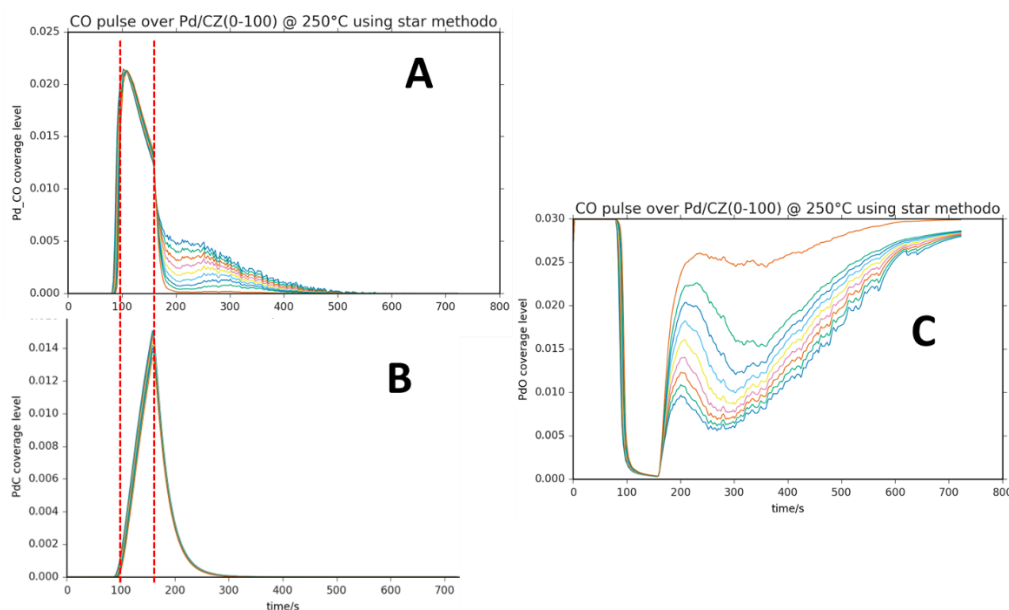


FIGURE 27 INFORMATIONS SUR LA SURFACE DU CATALYSEUR CZ(0-100) Pd A 250°C OBTENUES GRACE A LA MODELISATION DU MECANISME REACTIONNEL PRESENTE AU TABLEAU 8. A) TAUX DE COUVERTURE DE PdCO, B) PdC ET C) PdO.

3) Synthèse et perspectives

Il apparaît désormais clair à l'issue des divers essais de modélisation impliquant plusieurs hypothèses de mécanisme réactionnel que l'obtention d'un modèle cinétique qui permet de reproduire à la fois le profil des espèces gazeuses émergeant du réacteur et le profil des espèces superficielles est loin d'être une tâche facile, même pour une réaction aussi simple que celle de l'oxydation du CO en CO₂.

Néanmoins, cette première série d'expériences a permis de mettre en lumière un certain nombre de points communs aux échantillons de zircone à base de Pd ou Rh. Ainsi le mécanisme de Eley-Rideal rend bien compte de la conversion du CO en CO₂ alors que celui de Langmuir-Hinshelwood semble devoir être écarté malgré l'observation par FTIR *operando* de CO adsorbé sur le palladium. Par ailleurs, l'empoisonnement progressif des sites actifs du Pd par l'accumulation de dépôt carboné issu de la réaction de Boudouard rend bien compte de la perte d'activité entre le début et la fin du pulse de CO.

En ce qui concerne le profil caractéristique du CO adsorbé issu de l'expérience FTIR *operando*, il a été tenté de le modéliser en ajoutant une étape d'adsorption non dissociative de CO sur Pd en compétition avec l'adsorption dissociative de O₂ et de CO sur le même type de sites métalliques. Le résultat n'est pas satisfaisant mais nous est utile pour émettre de nouvelles hypothèses plus adaptées. En effet, puisque l'adsorption dissociative de O₂ et de CO sur un même type de site Pd (associée à un apport d'OSC) suffit à reproduire correctement le profil du CO gaz expérimental (tableau 5, figure 24), il est envisageable d'introduire un second type de sites sur lequel CO ne s'adsorberait que non dissociativement. Ce second type de sites Pd permettrait de reproduire le profil de CO adsorbé expérimental (figure 25) qui ne caractériserait alors qu'une espèce spectatrice.

Cette hypothèse reste à vérifier et fait partie des perspectives de ce travail. Le mécanisme réactionnel associé et représentatif de l'ensemble de nos données (gaz et surface) impliquerait donc deux types de sites pour le Pd, ce qui est en accord avec de récentes recherches (figure 28). En reprenant la nomenclature de Haneda et al [11], le premier type de sites Pd de faible coordination serait actif pour l'adsorption dissociative de O_2 et CO et donc impliqué dans les réactions de Eley-Rideal et de Boudouard ; le second de plus haute coordination serait engagée dans l'adsorption non dissociative du CO révélée par l'analyse FTIR *operando*.

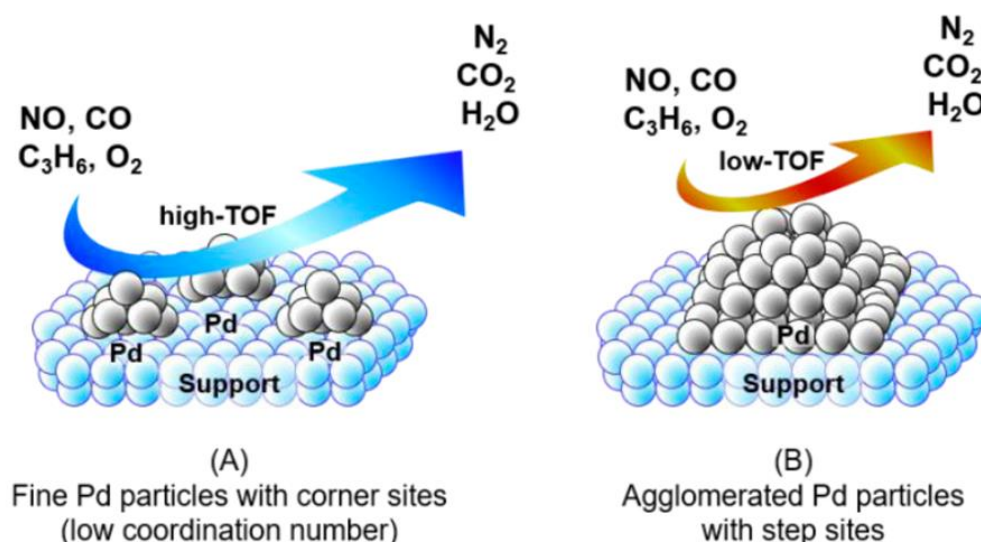


FIGURE 28 SCHEMA GLOBAL DE LA TWC AVEC Pd, ADAPTE DE [11]

Finalement, il est important de rappeler qu'afin de reproduire correctement le profil du CO_2 gazeux, ce mécanisme bilan de notre étude devra également inclure des étapes de formation de carbonates sur au moins deux sites distincts de l'oxyde supportant le métal noble (zircone, céline ou oxyde mixte).

- [1] S. Rousseau, O. Marie, P. Bazin, M. Daturi, S. Verdier, V. Harlé, Investigation of Methanol Oxidation over Au/Catalysts Using Operando IR Spectroscopy: Determination of the Active Sites, Intermediate/Spectator Species, and Reaction Mechanism, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 10832–10841. <https://doi.org/10.1021/ja1028809>.
- [2] G.A. Somorjai, Y. Li, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, John Wiley & Sons, 2010.
- [3] Z. Duan, G. Henkelman, CO Oxidation on the Pd(111) Surface, *ACS Catal.* 4 (2014) 3435–3443. <https://doi.org/10.1021/cs5006025>.
- [4] J.C. González-Torres, V. Bertin, E. Poulain, O. Olvera-Neria, The CO oxidation mechanism on small Pd clusters. A theoretical study, *J Mol Model.* 21 (2015) 279. <https://doi.org/10.1007/s00894-015-2828-5>.
- [5] G. Ertl, M. Neumann, Zum Mechanismus der katalytischen Oxydation von CO an Palladium, *Zeitschrift für Physikalische Chemie.* 90 (1974) 127–134. https://doi.org/10.1524/zpch.1974.90.3_4.127.
- [6] X. Courtois, N. Bion, P. Marécot, D. Duprez, Chapter 8 The role of cerium-based oxides used as oxygen storage materials in DeNOx catalysis, in: *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2007: pp. 235–259. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80209-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80209-6).
- [7] H.F.J. Van't Blik, J.B.A.D. Van Zon, D.C. Koningsberger, R. Prins, EXAFS determination of the change in the structure of rhodium in highly dispersed Rh/ γ -Al₂O₃ catalysts after CO and/or H₂ adsorption at different temperatures, *Journal of Molecular Catalysis.* 25 (1984) 379–396. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(84\)80060-7](https://doi.org/10.1016/0304-5102(84)80060-7).
- [8] P. Stelmachowski, S. Sirotin, P. Bazin, F. Maugé, A. Travert, Speciation of adsorbed CO₂ on metal oxides by a new 2-dimensional approach: 2D infrared inversion spectroscopy (2D IRIS), *Physical Chemistry Chemical Physics.* 15 (2013) 9335–9342. <https://doi.org/10.1039/C3CP51146D>.
- [9] M. Maciejewski, A. Baiker, Incorporation and reactivity of carbon in palladium, *Pure and Applied Chemistry.* 67 (1995) 1879–1884. <https://doi.org/10.1351/pac199567111879>.
- [10] K.I. Hadjiivanov, G.N. Vayssilov, Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule, in: *Advances in Catalysis*, Academic Press, 2002: pp. 307–511. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(02\)47008-3](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(02)47008-3).
- [11] M. Haneda, Y. Nakamura, T. Yamada, S. Minami, N. Kato, K. Iwashina, Y. Endo, Y. Nakahara, K. Iwachido, Comprehensive study of the light-off performance and surface properties of engine-aged Pd-based three-way catalysts, *Catalysis Science & Technology.* 11 (2021) 912–922. <https://doi.org/10.1039/D0CY01952F>.

Conclusions et perspectives

Le but de cette thèse était d'évaluer les propriétés d'OSC de catalyseurs TWC fournis par le partenaire industriel Toyota tout en développant en parallèle un outil de traitement des données. Ce projet a ainsi été découpé en deux parties : une étude des échantillons en conditions *in-situ* afin d'obtenir une première évaluation de la capacité totale de stockage en oxygène (OSCC) et une seconde étude en conditions *operando* ayant comme objectif d'obtenir des données quantitatives complémentaires associées à la dynamique du transfert d'oxygène.

La première étape constitue donc une analyse préliminaire afin de déterminer les caractéristiques principales des échantillons (structure cristalline, texture, etc...) et permettre le cas échéant d'adapter les méthodes de mesures de l'OSC. S'appuyant sur la littérature et en utilisant la cellule carroucell, des premiers résultats ont été obtenus par spectroscopie FTIR sur l'ensemble des formulations contenant 0,2 wt% de PGM. Une réactivité hors-norme des catalyseurs à base de cériine a ainsi été observée dès la température ambiante et une méthodologie *in-situ* IR plus fine a dû être développée afin de pouvoir observer plus en détails la réactivité individuelle des échantillons.

Ainsi, dans un premier temps, une méthodologie adaptée de l'adsorption de méthanol sur les échantillons afin de déterminer l'OSC par injection de petites quantités d'O₂ a été utilisée pour suivre l'évolution des espèces méthoxy superficielles par FTIR. Toutefois, une réactivité mesurée dès les plus basses températures de réactions ainsi que l'apparition de formiates et de carbonates nous ont poussé à devoir réadapter cette méthodologie. Dans un second temps, une méthodologie dite « inverse » a donc été développée. Elle consiste à effectuer l'adsorption du méthanol sur une surface oxydée pour pouvoir ensuite envoyer des doses quantitatives d'hydrogène à température ambiante. L'hypothèse sur laquelle s'appuie le développement de cette stratégie est qu'étant donné la réactivité en oxydation des échantillons à température ambiante, il se pourrait que la réduction ayant typiquement lieu aux alentours de 200°C pour des formulations à base de cériine, puisse dans le cas de nos échantillons, démarrer à plus basse température.

Les premiers résultats ont révélé que notre hypothèse était correcte. Ils ont aussi révélé que cette méthodologie serait insuffisante car les échantillons sont toujours trop réactifs et conduisent de nouveau à la formation d'espèces superficielles perturbant la mesure d'OSC. Il a donc été convenu d'étudier les échantillons mais cette fois sans PGM supporté à la surface. Cela nous a permis d'évaluer exclusivement la réactivité du support à étudier. Les résultats montrent alors qu'en utilisant des doses d'oxygène dans une méthodologie classique, les oxydes à base de cériine sont toujours réactifs à température ambiante, formant eux aussi des composés parasites, et qu'avec la méthodologie « inverse » aucune réaction n'était observée. L'étude en conditions *in-situ* n'a donc pas permis d'évaluer l'OSC pour les échantillons. Cependant, une hypothèse a pu être formulée pour expliquer la réactivité des échantillons.

En effet, après examen de la cristallographie des oxydes de cériine-zircone et leur morphologie, il a été émis qu'une telle réactivité pouvait être liée à une présence importante de plans (111). En effet, ces plans se sont révélés capables d'accueillir des méthoxys à la fois de type I et de types III au niveau de leur face externe, i.e exposée aux réactifs. La coexistence de ces deux types de sites sur un même plan est cohérente avec une conversion facile des méthoxys

de type I en type III plus stables et en adéquation avec les résultats obtenus durant les expériences menées. L'hypothèse globale est résumée au travers de la figure 1 et du schéma 1

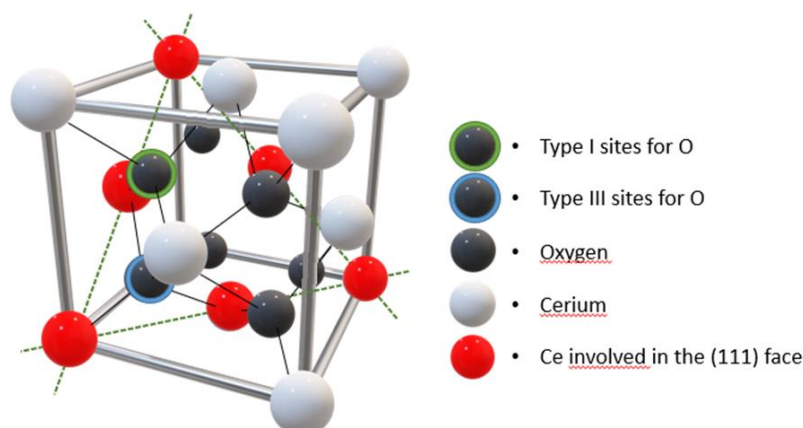
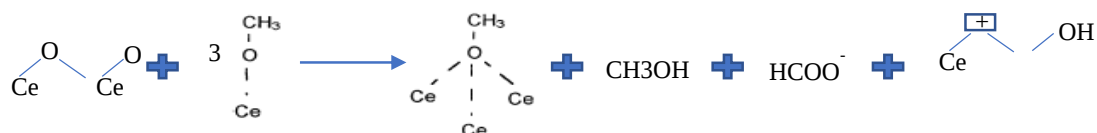


FIGURE 1 MISE EN AVANT DU PLAN (111) (VERT POINTILLE ET ATOMES DE CERIUM EN ROUGE) ET DES SITES D'ADSORPTION SUR UN PLAN (111)



SCHEMA 1 MODELE REPRESENTATIF DE LA CONVERSION DES METHOXY TYPE I EN TYPE III AVEC LA FORMATION COMPLEMENTAIRE DE FORMIATES ADSORBES ET DE METHANOL GAZEUX.

Les résultats obtenus pour l'échantillon de cérine pure sans PGM ont appuyé cette hypothèse en raison d'une quantité supérieure de methoxy de type I [contribution importante des faces (111)] mesurée en comparaison à un échantillon de cérine de référence. Mais pour valider cette hypothèse, une analyse par microscopie électronique en transmission a été nécessaire. Cette dernière a révélé qu'en comparaison à un échantillon de cérine commerciale de référence, les échantillons à base de cérine de Toyota présentent en effet de nombreux plans (111) observés de manière très nette au microscope. Ces résultats sont présentés à la figure 2.

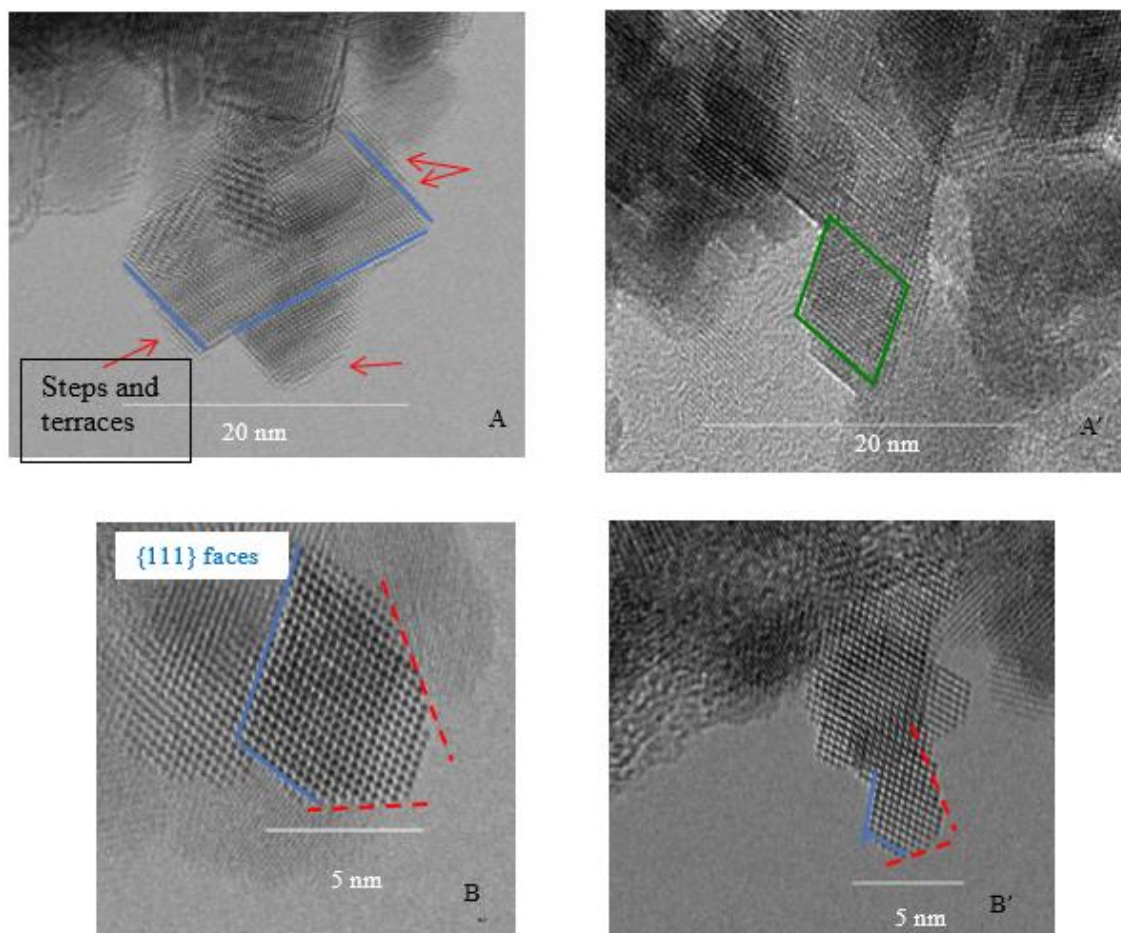


FIGURE 2 SELECTION D'IMAGES TEM DES ECHANTILLONS DE TOYOTA (A ET A') ET DE REFERENCE (B ET B')

En résumé de cette première partie, une nouvelle méthodologie d'analyse a été mise en place qui a permis de mettre en avant le caractère atypique des échantillons fournis par le partenaire industriel. L'OSC n'a pas pu être mesurée en raison de propriétés de réactivité inattendues à température ambiante. Toutefois, une hypothèse sur la morphologie des cristaux a pu être dégagée afin d'expliquer cette forte réactivité sans précédents. En effet, les plans (111) ont été mis en avant dans nos explications concernant les résultats de réactivité obtenus et une analyse TEM a par ailleurs confirmé une morphologie facettée induisant une présence plus forte de plans (111) exposés en surface externe des cristaux de cérine. Ce résultat confirme donc bien en partie l'hypothèse de départ.

Suite à ces avancées, il a été décidé de changer d'approche et d'utiliser le système *operando* afin d'évaluer quantitativement les propriétés d'OSC des matériaux et de développer l'outil d'analyse de données Spectrochempy. Ce logiciel en cours de développement au laboratoire LCS a pour but d'aider les chercheurs dans divers domaines d'analyse : RMN, IR, UV, ...

Pour étudier les échantillons sous flux de réactifs gazeux en *operando*, une méthodologie utilisant des pulses alternés de CO/O₂ dans le flux a été utilisée. Les données gaz et de surface ont été recueillies et utilisées afin de pouvoir modéliser la cinétique de la réaction. Dans une première étape, le logiciel va s'appuyer sur les connaissances chimiques du système et les données gaz en entrée et en sortie du réacteur afin de pouvoir modéliser la cinétique des étapes élémentaires. Pour ce faire, le logiciel Cantera spécialisé dans les calculs de cinétique a été interfacé avec Spectrochempy et des algorithmes d'optimisation

Les résultats obtenus par cette méthodologie ont fourni de nombreux renseignements sur les mécanismes impliqués dans ces systèmes. Plusieurs hypothèses ont été formulées afin de pouvoir modéliser au mieux les résultats expérimentaux et obtenir ainsi un modèle cinétique robuste, utilisable ‘idéalement’ sur tous les échantillons testés. Dans un premier temps, les mécanismes d’Eley-Rideal ainsi que de Langmuir-Hinselwood ont été testés étant donné la littérature les décrivant comme représentant correctement la conversion du CO en CO₂. Toutefois, les nombreuses tentatives de modélisation nous ont permis de constater qu’un empoisonnement progressif des sites PGM avait lieu, puisqu’il apparaissait impossible de modéliser correctement simultanément le début et la fin du pulse de CO. Cette perte d’efficacité en conversion de CO observée en fin de pulse serait due par un empoisonnement issu de la réaction de Boudouard. Un accord raisonnable entre les profils de concentration en phase gaz expérimentales et les données modélisées est alors obtenu en considérant dans le modèle réactionnel, une étape de type Eley-Rideal et une étape de type Boudouard conduisant à la formation de carbure de métal noble. L’exploitation des données modélisées permet alors de déterminer une valeur d’OSCC et une valeur pour la constante cinétique associée au transfert d’oxygène du support vers le métal noble (dynamique de l’OSC)

L’analyse de l’ensemble des données *operando* a mis au jour quelques points importants à éclaircir. Ainsi, la présence de CO adsorbé sur le métal a pu être observée par FTIR *operando* lors des pulses avec un profil de concentration caractéristique alors que le mécanisme Eley-Rideal qui décrit au mieux les données gazeuses ne fait pas intervenir cette espèce.... Les hypothèses dégagées pour les perspectives du projet laissent de nombreuses possibilités pour affiner le modèle.

Pour l’instant, une étape d’adsorption non dissociative de CO sur Pd en compétition avec l’adsorption dissociative de O₂ (Eley-Rideal) et de CO (Boudouard) sur le même type de sites métalliques a été testée mais ce nouveau modèle s’est montré impropre à reproduire les résultats expérimentaux.

En première perspective de ce travail, on peut donc proposer que puisque l’adsorption dissociative de O₂ et de CO sur un même type de site Pd (associée à un apport d’OSC) suffit à reproduire correctement le profil du CO gaz expérimental, il est envisageable d’introduire un second type de sites métallique sur lequel CO s’adsorberait exclusivement de manière non dissociative. Ce second type de sites Pd permettrait ainsi de reproduire le profil de CO adsorbé expérimental qui ne caractériserait alors qu’une espèce spectatrice. Cette proposition est en accord avec les hypothèses récentes de la littérature quant aux grandes différences de réactivité du métal noble en fonction de sa coordinence et illustrée dans la figure 3. Les sites Pd de faible coordinence seraient efficaces en adsorption dissociative de O₂ et CO et donc en oxydation du CO alors que les sites Pd de forte coordinence seraient responsables de l’adsorption non dissociative du CO observée par FTIR *operando*.

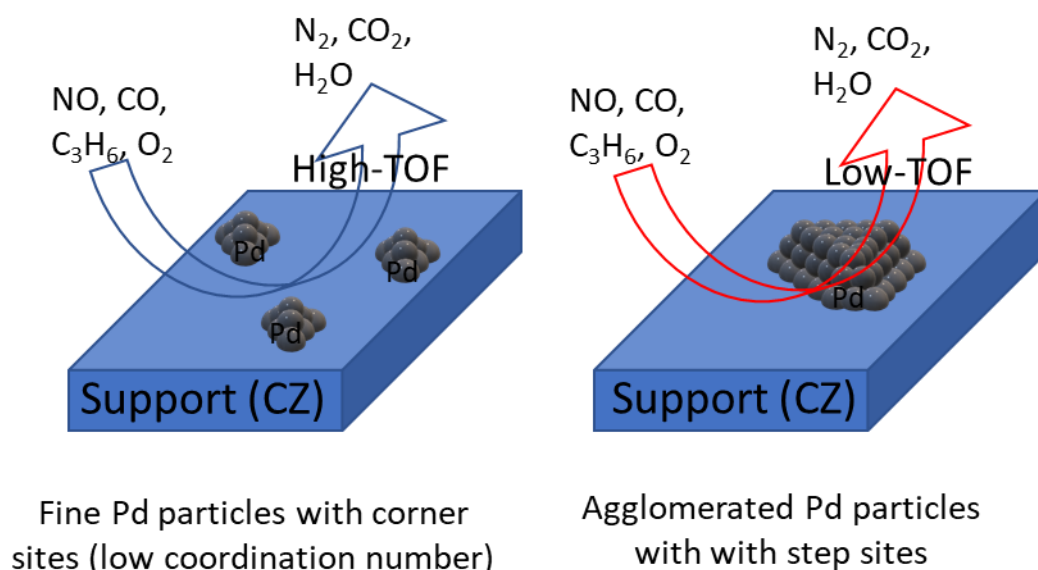


FIGURE 3 SCHEMA GLOBAL DE LA TWC AVEC DEUX SITES ACTIFS DE Pd

Parmi les autres perspectives du projet on retrouve une analyse plus poussée des échantillons fournis par Toyota dans le but de comprendre tous les paramètres à l'origine de cette réactivité hors norme relevée durant les expériences *in-situ*. Comprendre les mécanismes et interactions régissant une telle activité permettrait d'obtenir des catalyseurs très performant dès les plus basses températures ce qui est le défi majeur des constructeurs d'automobiles d'aujourd'hui. D'un point de vue cinétique, outre valider le modèle pour notre système « simple », il faudra dans une seconde étape inclure simultanément les données expérimentales de surface et de la phase gaz dans l'optimisation du modèle cinétique et de ses paramètres.

Finalement, il faudra envisager de confronter l'outil de modélisation cinétique à des systèmes plus complexes, par exemple en introduisant progressivement la conversion des NOx et celle des hydrocarbures imbrulés. A moyen terme, nous espérons que cet outil sera utilisé pour de nombreux autres systèmes catalytiques étudiés par spectroscopie IR *operando*.

Développement d'outils de traitement de données de spectroscopie massives dans le contexte de la dépollution automobile

Le travail de cette thèse s'inscrit dans le contexte de la dépollution automobile, plus précisément dans la catalyse trois voies (TWC) et les mesure de stockage d'oxygène (OSC) des catalyseurs utilisés dans ces réactions. Durant le projet, une étude sur des échantillons d'oxydes de cériine-zircone est réalisée en infrarouge afin de déterminer leur OSC. Des méthodes classiques ont été envisagées et ont donné des résultats inattendus. Une hypothèse sur la structure cristalline des échantillons expliquant ces résultats a été proposée et validée au cours de plusieurs analyse. Dans un deuxième temps, le développement d'un outil informatique en langage python nommé Spectrochempy a été réalisé afin de pouvoir établir un modèle cinétique des expériences menées. Ce modèle a pour but de faciliter l'analyse de données et pouvoir être appliqué à une quantité importante de résultats.

Mots clefs : catalyse trois voies, capacité de stockage d'oxygène, cériine, zircone, PGM, infrarouge, structure cristalline, python, cinétique, modélisation

Development of big data processing tools for spectroscopy in the context of automotive depollution

The work of this thesis falls within the context of automobile depollution, more precisely in the three-way catalysis (TWC) and the oxygen storage capacity measurements (OSC) of the catalysts used in these reactions. During the project, a study on samples of ceria-zirconia oxides is carried out in infrared in order to determine their OSC. Conventional methods were considered and gave unexpected results. A hypothesis on the crystal structure of the samples explaining these results was proposed and validated during several analyses. In a second step, the development of a informatic tool in Python language called Spectrochempy was carried out in order to be able to establish a kinetic model of the experiments carried out. This model aims to facilitate the analysis of data and to be able to be applied to a large quantity of results.

Keywords: three-way catalysis, oxygen storage capacity, ceria, zirconia, PGM, infrared, crystalline structure, Python, kinetic, modelization