



HAL
open science

Etude des oxydes mixtes Cérium-Zirconium-Praséodyme pour l'oxydation des composés imbrulés émis par les moteurs à essence et Diesel

Simon Fahed

► **To cite this version:**

Simon Fahed. Etude des oxydes mixtes Cérium-Zirconium-Praséodyme pour l'oxydation des composés imbrulés émis par les moteurs à essence et Diesel. Catalyse. Normandie Université, 2022. Français. NNT : 2022NORMC211 . tel-04573012

HAL Id: tel-04573012

<https://theses.hal.science/tel-04573012>

Submitted on 13 May 2024

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

Etude des oxydes mixtes Cérium-Zirconium-Praséodyme pour l'oxydation des composés imbrulés émis par les moteurs à essence et Diesel

**Présentée et soutenue par
SIMON FAHED**

**Thèse soutenue le 29/04/2022
devant le jury composé de**

MME ROSE NOELLE VANNIER	Professeur, ENSCL LILLE 1	Rapporteur du jury
M. ALAIN DEMOURGUES	Directeur de recherche au CNRS, Université de Bordeaux	Membre du jury
MME ANNE-CÉCILE ROGER	Professeur des universités, UNIVERSITE STRASBOURG	Membre du jury
M. NICOLAS BION	Chargé de recherche au CNRS, UNIVERSITE POITIERS	Président du jury
M. MARCO DATURI	Professeur des universités, Université Caen Normandie	Directeur de thèse
M. PHILIPPE VERNOUX	Directeur de recherche au CNRS, UNIVERSITE LYON 1 CLAUDE BERNARD	Co-directeur de thèse

Thèse dirigée par MARCO DATURI (Laboratoire catalyse et spectrochimie (Caen)) et PHILIPPE VERNOUX (Ircelyon),



UNIVERSITÉ
CAEN
NORMANDIE



Laboratoire
Catalyse & Spectrochimie



Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité CHIMIE

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

Etude des oxydes mixtes Cérium-Zirconium-Praséodyme pour l'oxydation des composés imbrulés émis par les moteurs à essence et Diesel

Présentée et soutenue par
SIMON FAHED

**Thèse soutenue le 29/04/2022
devant le jury composé de**

M. NICOLAS BION	Chargé de recherche au CNRS, Université de Poitiers	Rapporteur du jury
MME ROSE NOELLE VANNIER	Professeur, ENSCL Lille 1	Rapporteur du jury
M. ALAIN DEMOURGUES	Directeur de recherche au CNRS, Université de Bordeaux	Membre du jury
MME ANNE-CÉCILE ROGER	Professeur des universités, Université de Strasbourg	Membre du jury
M. MARCO DATURI	Professeur des universités, Université Caen Normandie	Directeur de thèse
M. PHILIPPE VERNOUX	Directeur de recherche au CNRS, Université Lyon 1 Claude Bernard	Co-directeur de thèse

Thèse dirigée par MARCO DATURI et PHILIPPE VERNOUX, Laboratoire catalyse et spectrochimie (Caen) / IRCELYON (Lyon)



UNIVERSITÉ
CAEN
NORMANDIE



Laboratoire
Catalyse & Spectrochimie



Ircelyon

Remerciements

Ce travail n'aurait pas pu aboutir sans toutes les personnes citées ci-dessous. Un grand merci à vous !

Je tiens en premier lieu à adresser mes vifs remerciements à Catherine Pinel et à Guillaume Clet, directrice de l'IRCELYON et Directeur du LCS pour m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires et me donner l'opportunité de réaliser les travaux de ma thèse.

Mes vifs remerciements vont aussi aux membres du jury qui ont accepté de juger mon travail. Je remercie Rose-Noel VANNIER et Nicolas BION d'avoir accepté de rapporter ce mémoire. Je remercie Alain DEMOURGES et Anne-Cécile ROGER d'accepter d'être les examinateurs de mes travaux de thèse.

De même, je remercie profondément Philippe Bazin d'accepter de participer au jury.

Je témoigne toute ma reconnaissance et ma gratitude à mon directeur et mon co-directeur de thèse pour leurs encadrements généreux et de qualité, leurs orientations constructives ainsi que leurs aides précieuses durant ces trois années. C'était un plaisir de travailler avec vous.

J'adresse mes plus sincères remerciements à mon directeur de thèse Marco DATURI. Je te remercie pour ton aide et tes disponibilités. Merci pour ta gentillesse, tes conseils, et pour toutes les discussions scientifiques et non scientifiques. Je te remercie de m'avoir appris la rigueur scientifique. J'apprécie d'avoir travaillé avec toi.

J'adresse de même mes plus profonds remerciements à mon co-directeur de thèse Philippe VERNOUX. Merci pour ta gentillesse, ta bonne humeur, ta patience, ton soutien, ta confiance. Merci pour la méthodologie que tu m'as apprise, et tes conseils constructifs. Merci pour ta patience et ta disponibilité. Je te remercie infiniment de m'avoir appris à aller toujours plus loin dans l'interprétation des résultats.

J'aimerais également remercier Philippe Bazin pour son aide surtout dans les expériences effectuées au LCS, pour sa disponibilité et pour les discussions d'interprétations.

Je tiens à remercier Christian GEORGES pour sa bonne humeur surtout durant les pause-café. Merci Sonia Gil et Angel Caravaca pour les différentes discussions durant ma thèse.

Merci aux différents services à IRCELYON et au LCS. Merci à Yoann AIZAC et Françoise BOSSELET (DRX), Pascal MASCUNAN et Nicolas BONNET (ICP). Un grand merci à

Mimoun Aouine pour toutes les expériences réalisées en microscopie, merci pour ta patience, et ton aide à interpréter et comprendre les résultats. Merci Antoinette, Pierrick et Laurence pour les aides techniques dans les différentes expériences.

Merci à Marie DESMURS (BET), Valérie RUAUX (ICP) et Louwanda LAKKIS du LCS qui m'ont aidé durant mon séjour à Caen.

Merci à toutes les personnes qui m'ont aidées à IRCELYON et au LCS et que j'ai oublié de mentionner.

Merci à tous les collègues à IRCELYON et au LCS qui ont rendu les temps difficiles plus faciles et agréables. Merci Carole (surtout pour la mise en forme), Estelle, Nicolas (Nicolaso), Florent, Ioana, Thomas, Elizabeth, Brenda, Jesus, Alexander... Merci Rita, Nicolas, Hussein, Pierre, Mariem, Hussein, Houweida ... Merci à vous tous pour les bons moments. Merci au Café.

Je tiens à remercier Maria AL RAKWE pour son aide, son support, et son soutien dès que je suis arrivé en France. Merci d'être présente à mes côtés !

Que dire de Hala Al Bitar ! Un très grand merci ! Tu es mon support quotidien, ma source d'énergie. Tu es la personne qui m'a appris le sens de la persévérance. C'est grâce à tes conseils et à ta vision que j'affine mes ambitions. Merci à Jules, à Jamita et à SiSi.

Merci à Hind Bayssari et sa famille de me faire ressentir la tendresse de la famille en France. Merci Patricia et Hassan de me considérer comme un membre de la famille. Merci Diala et Nadim (le grand Frère en France). Merci Sylvana, Gaby, Elie, Josette, Ghiwa, Nathalie, Jhony, Elise, Edouard, Savio, Céline, Alex, Hiba, Nathalie, Tansi. Merci Edy, Nader, Christie, Maroun, Jessy, Marianne, Marie... et tous ceux que j'ai oublié de mentionner. Je remercie S. Yollande Al Bayssari pour sa sagesse.

Mes remerciements les plus profonds vont aux membres de ma famille. Papa et Maman, c'est grâce à vous que j'ai fait cette thèse, grâce à votre support et votre amour que je sens tous les jours. Merci d'être mes parents, merci de m'apprendre le bon sens de la vie et du succès. Mes sœurs Rita et Paula, mon frère Jacques et mon beau-frère Roger, merci à chacun de vous pour le soutien précieux et inestimable surtout durant les périodes les plus difficiles. Vous êtes toujours présents dans mes pensées ! Je vous aime infiniment !

Je termine par une pensée à ma tante Hauda qui nous a quittée, cette thèse t'est entièrement dédiée.

Résumé

Ce manuscrit de thèse porte sur l'étude des oxydes mixtes cérium-zirconium-praséodyme (CZP : $\text{Ce}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$) afin de comprendre l'impact de l'incorporation du praséodyme de valence mixte $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ sur leur propriété catalytique pour l'oxydation des composés imbrulés présents dans les échappements automobiles. La stabilisation de cations Pr^{3+} dans les oxydes CZP riches en Pr permet la formation de lacunes d'oxygène et donc l'amélioration des propriétés redox et de la mobilité de l'oxygène. La teneur stabilisée en cations Pr^{3+} peut être ajustée par la composition de l'oxyde (taux de Zr) et la méthode de préparation. Par exemple, une étape de broyage permet d'accroître la concentration en cations Pr^{3+} . Les lacunes d'oxygène ont un rôle crucial sur l'activité catalytique des oxydes CZP pour la combustion du propane. L'oxyde mixte CZP45 ($\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,10}\text{Pr}_{0,45}\text{O}_{2-x}$) contenant un taux élevé de Pr^{3+} et une quantité suffisante de Zr^{4+} (10%) pour compenser la forte basicité des Pr^{3+} , est le plus actif notamment en condition oxydante et semble donc particulièrement prometteur pour le post-traitement des véhicules Diesel. Par contre, l'addition de Pr n'a pas d'effet sur l'activité catalytique pour l'oxydation du CO qui dépend essentiellement de la surface spécifique des oxydes mixtes. Une faible teneur de Pd (< 0,2 % massique) dispersée sur CZP45 est inactive pour la combustion du propane mais très performante pour l'oxydation du CO à basse température. Une étape de pré-réduction du catalyseur Pd/CZP45 est nécessaire pour promouvoir l'oxydation du propane en initiant la formation de nanoparticules de Pd. Cet état optimisé du catalyseur n'est cependant que transitoire dans un mélange réactionnel propane/ O_2 oxydant.

Mots clés : cérium-zircone, praséodyme, propriétés redox, mobilité de l'oxygène, lacunes d'oxygène, oxydation du propane, oxydation du CO, Pd, dépollution automobile.

Abstract

This manuscript reports the impact of praseodymium incorporation, showing a dual $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$ valence, in cerium-zirconium-praseodymium mixed oxides (CZP: $\text{Ce}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$) on their catalytic properties for the oxidation of unburned compounds containing in automotive exhausts. The stabilization of Pr^{3+} cations in Pr-rich CZP oxides results in the formation of oxygen vacancy and then in the improvement of the redox properties and the oxygen mobility. The stabilized amount of Pr^{3+} cations can be tuned by the oxide composition (Zr amount) and by the preparation method. For example, a grinding step was found to increase the Pr^{3+} cations concentration. The oxygen vacancies play a crucial role in the catalytic activity of CZP oxides for propane combustion. The mixed oxide CZP45 ($\text{Ce}_{0.45}\text{Zr}_{0.10}\text{Pr}_{0.45}\text{O}_{2-x}$), combining a high concentration of Pr^{3+} and a sufficient amount of Zr^{4+} , to compensate the strong basicity of Pr^{3+} , is especially active under lean condition, and then could be promising for the post-treatment system of Diesel vehicles. On the other hand, the incorporation of Pr has no effect on the catalytic activity for CO oxidation which mainly depends on the specific surface area of the mixed oxides. A low content of Pd (< 0.2 % wt.) dispersed over CZP45 is inactive for propane combustion but highly efficient for low-temperature CO oxidation. A pre-reduction step of the catalyst Pd/CZP45 is required to promote the propane oxidation by triggering the formation of Pd nanoparticles. However, this optimized catalyst state is only transitory as the activity is rapidly lost in an oxidizing propane/ O_2 reaction mixture.

Key words: ceria-zirconia, praseodymium, redox properties, oxygen mobility, oxygen vacancies, propane oxidation, CO oxidation, Pd, automotive emission control.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Etude bibliographique	5
I. Dépollution automobile	7
I.1. Polluants et normes	7
I.1.1. Les principaux Polluants	7
I.1.2. Les normes réglementaires les émissions automobiles	8
II. Véhicules essence	12
II.1. Catalyseurs trois voies	12
III. Système de post-traitement des moteurs Diesel	15
III.1. Catalyseur d'oxydation Diesel	16
III.2. Elimination des NOx	17
III.2.1. Réduction catalytique sélective des NOx par l'ammoniac	17
III.2.2. Piège à NOx « lean NOx trap»	18
III.3. Filtre à particules	19
IV. Propriétés de la cérine	21
IV.1. La cérine-zircone	22
IV.1.1. Structure et phase	22
IV.1.2. Réductibilité et capacité de stockage de l'oxygène	23
IV.2. La cérine-praséodyme	24
IV.3. Oxydes mixtes CeO ₂ -ZrO ₂ -PrO ₂	28
IV.3.1. Stabilité thermique	28
IV.3.2. Réductibilité et capacité de stockage de l'oxygène	29
IV.3.3. Conductivité électrique des CZP	30
IV.4. Propriétés catalytiques des cérines dopées	32
V. Catalyseurs à base de Pd supporté sur cérine et cérine dopée	37
V.1. Impact de l'état d'oxydation du Pd	37
V.2. Caractérisations de l'interface Pd/cérine	39
V.3. Propriétés dynamiques des catalyseurs Pd/CeO ₂	49
Conclusion et objectifs :	62
Références	64

Chapitre II : Matériels et méthodes	73
I. Préparation des catalyseurs	75
I.1. Préparation des oxydes par co-précipitation en milieu basique	75
I.2. Imprégnation des supports au Pd	76
II. Caractérisation des oxydes	77
II.1. Analyse Chimique	77
II.2. Diffraction des rayons X	77
II.3. Granulométrie	78
II.4. Analyse texturale	79
II.5. Détermination du rapport Pr ⁴⁺ /Pr ³⁺ par mesure magnétique	81
II.6. Etude de la réductibilité	82
II.6.1. TPR sur les oxydes mixtes sans métal noble :	83
II.6.2. TPR des oxydes mixtes imprégnés avec du Palladium	84
II.7. Observations par microscopie électronique à transmission	85
II.8. Caractérisations par IR <i>in situ</i> des propriétés de surface par adsorption d'une molécule sonde	86
II.8.1. Description du bâti IR dénommé PELICAEN	86
II.8.2. Adsorption d'une molécule sonde :	87
III. Banc de gaz synthétique	89
III.1. Banc catalytique	89
III.2. Le réacteur	92
III.3. Protocole de désorption en température programmée d'oxygène	93
III.4. Protocole de réduction en température programmée sous propane	94
III.5. Protocole de mesure des activités catalytiques	95
III.5.1. Protocole utilisé pour les oxydes sans Pd	95
III.5.2. Protocole utilisé pour les catalyseurs Pd/CZP45	97
III.6. Mesure des paramètres cinétiques	98
III.6.1. Protocole pour la détermination de l'ordre apparent de réaction en O ₂	99
III.6.2. Protocole pour déterminer l'ordre apparent de réaction en C ₃ H ₈	99
Références	100

Chapitre III : Pr-rich cerium-zirconium-praseodymium mixed oxides for automotive exhaust emission control	101
I. Introduction	103
II. Experimental	105
II.1. Synthesis	105
II.2. Catalysts characterisation	106
II.3. Catalytic activity measurements	108
III. Results and discussions	109
III.1. Structural and textural properties	109
III.2. Magnetic measurements on Pr-rich CZP oxides	111
III.3. Reducibility	112
III.4. Oxygen evolution	115
III.5. Lattice oxygen reactivity	118
III.6. Methanol-FTIR measurements on Pr-rich CZP oxides	121
III.7. Catalytic activity measurements	123
IV. Conclusions	127
Supplementary information (A)	128
References	134

Chapitre IV : Pd supported on Pr-rich cerium-zirconium-praseodymium mixed oxides for propane and CO oxidation	137
I. Introduction	139
II. Experimental	142
II.1. Synthesis	142
II.2. Catalyst characterizations	143
II.3. Catalytic activity measurement	144
III. Results and Discussion	145
III.1. Structural and textural properties	145
III.2. Reducibility	148
III.3. C ₃ H ₈ -TPR	150
III.4. Probing Pd sites using CO	152
III.5. Catalytic activity measurements	154
IV. Conclusions	161
Supplementary information (B)	162
References	168
Conclusion générale	171

Introduction générale

Protéger notre planète est un sujet crucial pour préserver l'avenir de l'Homme. Limiter la pollution liée aux activités humaines en trouvant des solutions alternatives éco-compatibles constituent notre responsabilité. Le transport routier constitue un des principaux contributeurs des émissions polluantes. Par exemple, ce secteur est à l'origine de plus de la moitié des émissions d'oxyde d'azote (NO_x) en France. Cependant, le parc automobile utilisant des véhicules thermiques à motorisation essence et Diesel continue à croître dans le monde avec environ 1,4 milliards de véhicules en 2020. Pour restreindre leurs émissions de polluants, il est indispensable et impérieux de traiter les gaz d'échappements. Des normes européennes dénommées « Euro » ont été mises en place afin de fixer les seuils d'émission des polluants nocifs. Des systèmes catalytiques de post-traitement ont été développés pour répondre aux contraintes de plus en plus sévères des normes Euro. Parmi les dispositifs développés pour répondre à ces normes, on peut nommer les catalyseur trois voies (TWC : Three Way Catalysts), les catalyseurs d'oxydation Diesel (DOC : Diesel Oxidation Catalyst), les filtre à particules et les technologies pour éliminer les NO_x. Le bon fonctionnement de ces systèmes, surtout pour les réactions d'oxydation du CO et des hydrocarbures imbrulés et de réduction des NO_x (catalyseurs TWC et DOC), nécessite la conception de catalyseurs contenant des métaux du groupe du platine supportés sur des oxydes possédant des propriétés redox. L'enjeu actuel consiste à diminuer les teneurs en métal noble à cause de leur prix élevé tout en augmentant les performances catalytiques à basse température pour répondre à la problématique des démarrages à froid. Les travaux de ma thèse présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans cette démarche en étudiant des oxydes mixtes à base de terres rares (cérium et praséodyme) et de zirconium pour les réactions d'oxydation du CO et des hydrocarbures imbrulés.

L'objectif de ma thèse est de caractériser et comprendre l'impact du praséodyme sur les performances catalytiques des catalyseurs à base de cérium-zircone, qui constituent la base des convertisseurs catalytiques des véhicules. Il s'agit d'optimiser la composition des catalyseurs trois voies utilisés pour le post-traitement des véhicules essence qui, dans des conditions stœchiométriques, sont capables de simultanément oxyder le monoxyde de carbone et les hydrocarbures imbrulés tout en réduisant les oxydes d'azote. Au vu des propriétés des matériaux étudiés, l'objectif est également d'améliorer les performances du catalyseur d'oxydation DOC fonctionnant en excès d'oxygène utilisé dans les pots d'échappement des moteurs Diesel. Le sujet de cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet ANR CORAL (New

oxygen storage Components for Oxydation and Reduction in Automotive cataLysts). Le projet CORAL associe 4 laboratoires de recherche : l'IRCELYON (Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon), le LCS de Caen (Laboratoire Catalyse et Spectrochimie), l'IC2MP (Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers) et l'ICMCB (Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux). Les travaux de ma thèse se sont partagés entre LCS et IRCELYON. La synthèse des matériaux ainsi que certaines caractérisations ont été effectuées par nos collègues au sein des deux autres laboratoires.

Le premier chapitre constitue l'état de l'art de la problématique ici traitée. Il évoque en premier lieu les principaux polluants ainsi que leurs impacts sur l'environnement et sur la santé de l'Homme. Dans cette même partie, les différentes normes européennes sont détaillées notamment l'évolution des limites des émissions pour les véhicules à essence et Diesel. Une deuxième partie présente les systèmes de post-traitement des échappements des véhicules à essence et Diesel. Une troisième partie décrit les propriétés redox de la cérine associées à sa capacité à changer d'état d'oxydation entre Ce^{4+} et Ce^{3+} . Ensuite, l'amélioration des propriétés de la cérine (réductibilité, mobilité d'oxygène, conductivité ...) en incorporant du zirconium ou du praséodyme de valence mixte Pr^{4+}/Pr^{3+} sera décrite. La partie suivante se concentrera sur les propriétés physicochimiques des oxydes mixtes cérine-zircone-praséodyme (CZP). Les propriétés catalytiques des cérines dopées seront ensuite détaillées en accordant une importance particulière aux réactions d'oxydation du CO et des hydrocarbures. La dernière partie de cette étude bibliographique sera consacrée aux catalyseurs à base de cérine et imprégné par du palladium (Pd) : elle commence par une discussion sur l'impact de l'état d'oxydation du Pd sur son activité catalytique pour les réactions d'oxydation, suivi par une partie sur les caractérisations de l'interface Pd/cérine, pour finir par les études récentes sur les propriétés dynamiques des catalyseurs Pd/ CeO_2 . Cette étude bibliographique détaillée permet de mieux comprendre les propriétés physicochimiques et catalytiques des oxydes mixtes à base de cérine avec et sans Pd.

Le deuxième chapitre décrit les matériels et méthodes utilisés : il explique les méthodes de synthèse des différents catalyseurs avec et sans Pd. Il détaille également les techniques de caractérisations mises en jeu, les protocoles expérimentaux utilisés notamment pour la mesure des activités catalytiques.

Le but du troisième chapitre sera d'étudier et de comprendre l'impact de l'incorporation du praséodyme (notamment à de fortes teneurs) sur les propriétés des oxydes mixtes CZP sans métal noble et leur comportement catalytique pour les réactions d'oxydation. Il est rédigé sous

forme d'un article. Différentes compositions $Ce_{1-x-y}Zr_xPr_yO_2$ ont été synthétisées et étudiées ainsi qu'un échantillon de référence de cérine-zircone sans praséodyme. Différentes caractérisations ont été mises en œuvre (diffraction de rayon-X, physisorption de N_2 , granulométrie, mesures magnétiques, réduction en température programmée sous H_2 (H_2 -TPR), désorption en température programmée (O_2 -TPD)) afin de comprendre les propriétés structurales, texturales et redox (réductibilité et mobilité d'oxygène...). En second lieu, des expériences in-situ de spectroscopie infra-rouge (IR) ont permis de sonder les sites cationiques de surface. En troisième lieu, des mesures de réduction en température programmée sous C_3H_8 (C_3H_8 -TPR) et des performances catalytiques ont été réalisées pour comprendre l'impact de différentes quantités de Pr insérées dans les oxydes sur leur activité catalytique pour l'oxydation du CO et du propane à la fois en condition stœchiométrique (essence) et oxydante (Diesel).

Le dernier chapitre, également sous forme d'article, est focalisé sur le comportement d'une composition d'un oxyde mixte ternaire choisie ($Ce_{0,45}Zr_{0,10}Pr_{0,45}O_2$) imprégnée par une quantité très faible de Pd (< 0,2 % en masse). Des caractérisations similaires à celles utilisées pour les oxydes sans Pd seront détaillées afin de mieux comprendre les catalyseurs Pd/CZP et notamment l'impact d'une pré-réduction sur son activité catalytique.

Enfin une conclusion générale permettra de synthétiser les principaux résultats et de décrire les perspectives dégagées par ce travail de thèse.

Chapitre I : Etude bibliographique

Chapitre I : Etude bibliographique

Chapitre I : Etude bibliographique	5
I. Dépollution automobile	7
I.1. Polluants et normes.....	7
I.1.1. Les principaux Polluants	7
I.1.2. Les normes réglementaires les émissions automobiles	8
II. Véhicules essence	12
II.1. Catalyseurs trois voies	12
III. Système de post-traitement des moteurs Diesel	15
III.1. Catalyseur d'oxydation Diesel	16
III.2. Elimination des NO _x	17
III.2.1. Réduction catalytique sélective des NO _x par l'ammoniac	17
III.2.2. Piège à NO _x « lean NO _x trap ».....	18
III.3. Filtre à particules.....	19
IV. Propriétés de la cérine	21
IV.1. La cérine-zircone	22
IV.1.1. Structure et phase.....	22
IV.1.2. Réductibilité et capacité de stockage de l'oxygène	23
IV.2. La cérine-praséodyme	24
IV.3. Oxydes mixtes CeO ₂ -ZrO ₂ -PrO ₂	28
IV.3.1. Stabilité thermique.....	28
IV.3.2. Réductibilité et capacité de stockage de l'oxygène	29
IV.3.3. Conductivité électrique des CZP	30
IV.4. Propriétés catalytiques des cérines dopées	32
V. Catalyseurs à base de Pd supporté sur cérine et cérine dopée	37
V.1. Impact de l'état d'oxydation du Pd.....	37
V.2. Caractérisations de l'interface Pd/cérine.....	39
V.3. Propriétés dynamiques des catalyseurs Pd/CeO ₂	49
Conclusion et objectifs :	62
Références	64

I. Dépollution automobile

I.1. Polluants et normes

I.1.1. Les principaux Polluants

La grande majorité des véhicules est propulsée par un moteur à combustion interne, alimenté par des hydrocarbures. Théoriquement la combustion complète des hydrocarbures dans les moteurs devrait produire uniquement du CO₂ et de l'eau. Cependant, la combustion est parfois incomplète dans la chambre de combustion d'un moteur et produit des polluants comme le monoxyde de carbone (CO), des particules de suie et des hydrocarbures imbrûlés (HC) [1]. D'autres polluants sont également émis, comme les oxydes d'azotes (NO_x). Ces derniers regroupent NO et NO₂ et sont issus de la réaction d'oxydation entre le diazote et l'oxygène de l'air à haute température. Le danger de ces polluants réside dans leurs impacts directs et indirects sur l'Homme et sur la nature. Le CO, un gaz inodore et incolore, est un poison pour la santé et surtout pour des cellules du corps humain comme l'hémoglobine [2]. Pour des concentrations supérieures à 10 ppm, le CO se fixe sur l'hémoglobine réduisant l'alimentation en oxygène des tissus organiques. Il peut causer des vertiges et des nausées et pour de plus fortes concentrations il peut entraîner le coma et la mort.

Certains hydrocarbures imbrûlés (HC), notamment les composés organiques volatiles (COV), peuvent provoquer des troubles du système nerveux et cardiaque.

Les NO_x sont nocifs pour l'environnement et l'Homme. Ils provoquent des troubles respiratoires et des infections pulmonaires (asthmes, bronchites...) et l'irritation des yeux [2]. Des réactions photochimiques entre les NO_x et les COV aboutissent à la formation de l'ozone (O₃) en tant que polluant secondaire dans les basses couches de l'atmosphère. De plus, les NO_x sont responsables de la formation des pluies acides et des brouillards de pollution dus à la présence de nitrates d'ammonium [3].

Les particules fines sont issues de la combustion incomplète des carburants. Ces particules carbonées sont classées par leur taille (PM₁₀ pour les particules fines dont le diamètre est inférieur à 10 µm et PM_{2,5} pour celles dont le diamètre est inférieur à 2,5 µm) [4]. Les particules dont la taille est supérieure à 10 µm seront filtrées par le nez et la bouche, celles de taille plus petite peuvent pénétrer jusqu'aux poumons et provoquer des infections pulmonaires [5]. Les particules ultrafines nommées PM₁ peuvent s'infiltrer et se décomposer dans les organes, ce qui

Chapitre I : Etude bibliographique

est très dangereux. Les particules émises par les moteurs Diesel sont classées cancérigènes par l'organisation mondiale de la santé (OMS), notamment à cause de la couche de molécules organiques qui les recouvre.

De plus, ces émissions primaires de HC et de NO_x vont, une fois dans l'atmosphère, notamment sous l'effet du soleil, aboutir à la formation de polluants secondaires comme l'ozone (décrit plus haut) et les aérosols organiques secondaires (particules ultrafines) ainsi que d'autres produits nocifs [1]. Enfin, le CO₂, produit majeur de la combustion, est un gaz à effet de serre suspecté provoquer un réchauffement climatique.

I.1.2. Les normes réglementaires les émissions automobiles

Dans le but de diminuer l'impact des polluants émis par le transport sur l'environnement et sur l'Homme, des normes européennes fixant les limites maximales des polluants émis par les échappements des véhicules ont été imposées depuis les années 90s. Entre la norme Euro 1 (1990) et Euro 6d (2020) une chute remarquable des niveaux des polluants tolérés a été imposée, accompagnée par une durabilité allongée des systèmes dépolluants [6]. Ces normes dépendent des types de moteurs : moteurs à allumage commandé (moteur à essence, tableau I.1) et les moteurs à allumage spontané (moteur Diesel, tableau I.2). Les tableaux I.1 et I.2 résument les polluants légiférés et leurs concentrations limites pour des véhicules légers (de masse inférieure à 3,5 tonnes).

Tableau I.1 : Limites des concentrations de polluants imposées par les normes Euros pour les véhicules à essence [7].

Moteur Essence	Année	HC totaux	HC non méthanique	CO	NO _x	Masse de particules	Nbre de particules
Unité		mg/km					Nb/km
Euro 5a	2009	100	68	1000	60	5	-
Euro 5b/b+	2011	100	68	1000	60	4,5	-
Euro 6b	2015	100	68	1000	60	4,5	6.10 ¹¹
Euro 6c/d	2017/2020	100	68	1000	60	4,5	6.10 ¹¹

Pour les moteurs à essence, la diminution des émissions tolérées est de 63% pour le CO entre Euro 1 et Euro 4, de 50% pour les HC totaux entre Euro 3 et Euro 4, et de 60% pour les NO_x [7,8]. Les émissions des particules des véhicules à essence sont légiférées depuis 2015 d'abord

en masse puis en nombre. A noter que dans les cas des moteurs essence à injection directe, les normes des émissions en nombre des particules ont diminué en 2017 de 6.10^{12} Nb/km à 6.10^{11} Nb/km nécessitant la mise en place, pour certains modèles, de filtres à particules.

Concernant les véhicules Diesel, la teneur limite en CO correspond à la moitié de celle des moteurs essence. La teneur autorisée des émissions en hydrocarbures totaux a diminué de 230 à 170 mg/km à partir d'Euro 6, tout en restant supérieure à celle des véhicules essences. La restriction pour les NOx est fixée à 80 mg/km. Globalement, toutes les émissions ont subi une diminution drastique, de 82 à 96% (figure I.1).

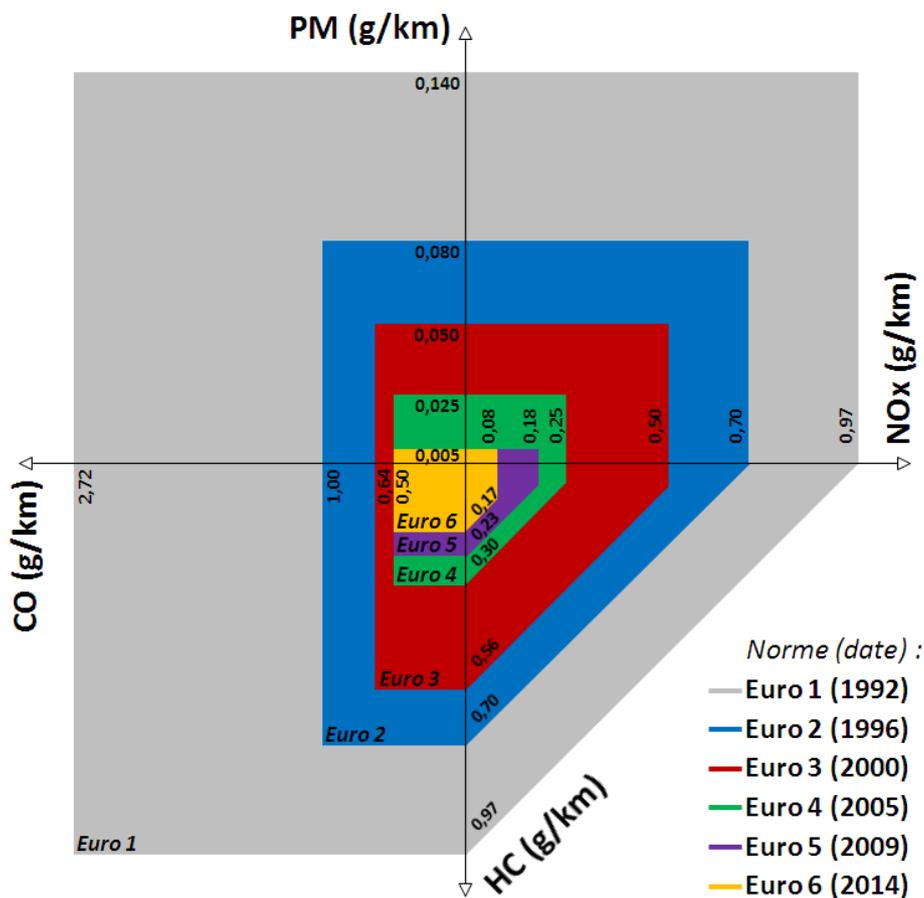


Figure I.1 : évolution des émissions entre Euro 1 et Euro 6 pour les moteurs Diesels (Source CCFA).

Toutes ces teneurs limites imposées nécessitent la présence d'un système de post-traitement des échappements pour respecter ces normes et par la suite améliorer la qualité de l'air.

Tableau I.2 : Limites des concentrations de polluants imposées par les normes Euros pour les véhicules Diesel [7].

Moteur Diesel	Année	HC totaux	CO	NOx	Masse de particules	Nbre de particules
Unité		mg/km				Nb/km
Euro 5a	2009	230	500	180	5	-
Euro 5b/b+	2011	230	500	180	4,5	6.10^{11}
Euro 6b	2015	170	500	80	4,5	6.10^{11}
Euro 6c/d	2017/2021	170	500	80	4,5	6.10^{11}

Les niveaux limites d'émission de polluants ainsi que la consommation en carburant des polluants sont mesurés et homologués au cours de cycles normalisés de conduite. Le cycle utilisé depuis 1973 est le cycle d'homologation New European Drive Cycle (NEDC). Celui-ci représenté par la figure I.2, dure 1180 secondes avec une vitesse moyenne de 33,6 km/h [8] et contient quatre phases urbaines successives et 1 cycle extra urbain. Les mesures des émissions au cours de ce cycle normalisé s'effectuent au laboratoire sur un banc à rouleau et en suivant une procédure d'accélération et de décélération bien définie. Le cycle NEDC a été très décrié car assez éloigné d'une conduite réelle. Par conséquent, en 2017, un nouveau cycle harmonisé au niveau mondial (WLTC, Worldwide Harmonized Light véhicules Test cycles) a été mis en place [7,8].

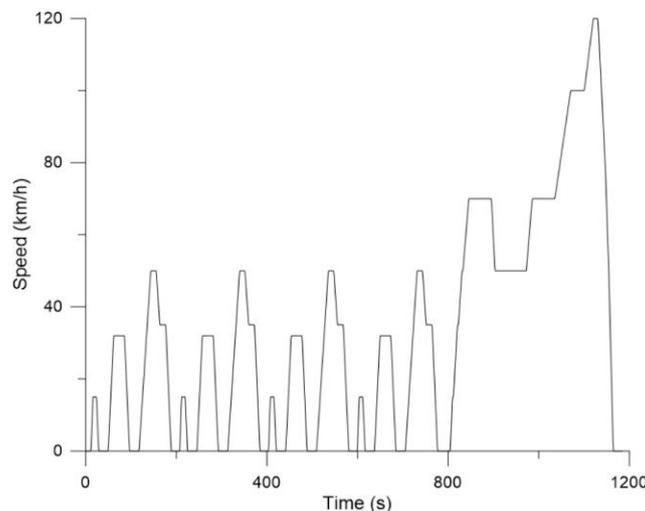


Figure I.2 : Présentation du cycle normalisé NEDC de conduite [8].

La figure I.3 représente ce cycle qui prend en considération toutes les vitesses : faible, moyenne, élevée et très élevée. Ce cycle plus long que le précédent dure environ 1800 s, avec une vitesse

moyenne de 46,5 km/h plus élevée que celle du NEDC [7]. Depuis 2017 et la norme Euro 6c, les émissions polluantes sont également contrôlées en condition réelle de roulage (RDE pour Real Driving Emission) [6–8]. Le RDE consiste à mesurer les émissions d'un échappement d'un véhicule roulant à l'aide d'un système d'analyse embarqué et connecté à l'échappement. Ce système permet aussi d'enregistrer la vitesse ainsi que la position par GPS. Trois polluants sont, pour l'instant, ciblés par les mesures RDE : le CO, les NOx et les particules de suie. Un facteur de conformité de 1,5 par rapport aux mesures sur banc à rouleau est toléré pour les NOx (norme Euro 6d).

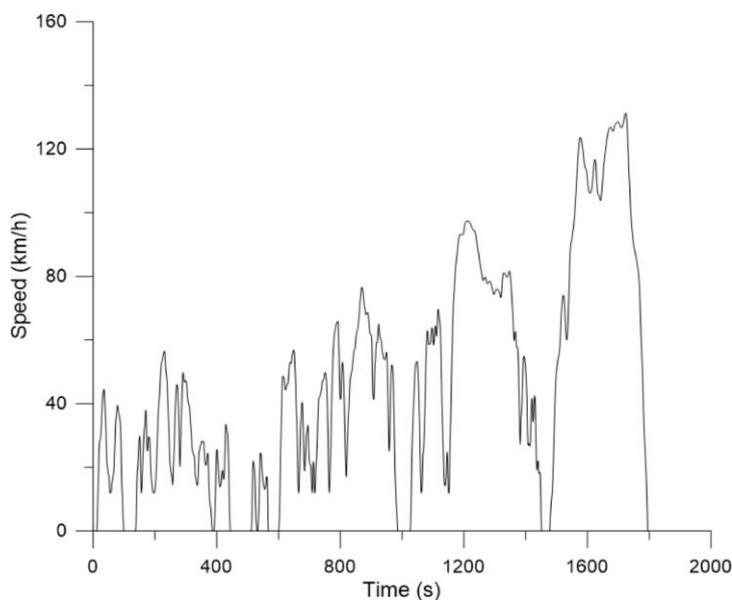


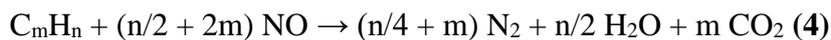
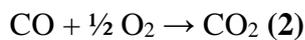
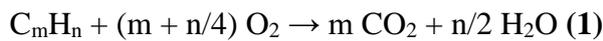
Figure I.3 : Présentation du cycle WLTC [8].

Une nouvelle norme Euro 7 qui devrait s'appliquer en 2025 est en cours de négociation. Cette nouvelle réglementation s'annonce très sévère puisque les différents scénarios annoncent une réglementation unique pour tous les types de motorisation avec une baisse drastique des émissions de NOx (division par 2), de CO (300 mg/km) et des particules (division par 10 du nombre), la réglementation de nouveaux polluants (NO₂ et pas uniquement NOx totaux, N₂O, CH₄, NH₃, aldéhydes totaux plus le formaldéhyde) et une homologation basée uniquement sur la mesure des émissions en condition de roulage RDE. En outre, la durabilité des systèmes de post-traitement devrait passer de 160 000 à 240 000 km. Par conséquent, l'amélioration des systèmes de post-traitement existants est donc indispensable pour la survie des véhicules à combustion interne après 2025.

II. Véhicules essence

II.1. Catalyseurs trois voies

Le rôle des catalyseurs trois voies dans les échappements des véhicules essence est de promouvoir les réactions catalytiques à la plus basse température possible [1,9–11], pour transformer le CO, les NO_x et les hydrocarbures en CO₂, N₂ et H₂O par des réactions d'oxydation **(1, 2)** et de réduction **(3 et 4)**.

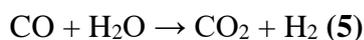


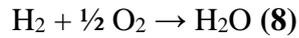
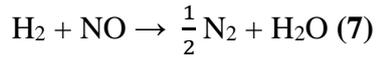
Les émissions des moteurs essences dépendent du rapport air/combustible dans la chambre de combustion, comme le montre la figure I.4. Le fonctionnement du catalyseur TWC est optimal à la stœchiométrie, c'est-à-dire pour le rapport air/combustible = 14,7 [9,12].

Pour définir ces conditions stœchiométriques de combustion on introduit le coefficient λ , qui est défini comme le rapport entre la quantité d'oxygène dans l'échappement sur la quantité nécessaire pour la stœchiométrie des réactions **(1)** et **(2)** [13]:

$$\lambda = \frac{nO_2 \text{ présent}}{nO_2 \text{ nécessaire pour la stoechiometrie}}$$

La stœchiométrie correspond à $\lambda = 1$. Dans le cas d'un excès d'oxygène, $\lambda > 1$ (lean condition) la réduction du NO **(3 et 4)** est difficile. Dans le cas d'un déficit en oxygène $\lambda < 1$, les réactions d'oxydation **(1, 2)** sont incomplètes [14] et le CO et les hydrocarbures peuvent réagir avec la vapeur d'eau selon la réaction de gaz à l'eau **(5)** et de vaporeformage **(6)** pour produire de l'hydrogène qui peut favoriser la réduction du NO **(7)** ou s'oxyder en condition oxydante **(8)**.





Pour faciliter les réactions, un catalyseur trois voies contient des métaux du groupe du platine (PGM : pour Platinum Group Metal) dispersés sur des oxydes de grande surface spécifique. Le palladium, le platine et le rhodium sont très utilisés pour leur activité, leur stabilité thermique [10] ainsi que leur durabilité [15]. Le platine et le palladium sont actifs pour les réactions d'oxydation, alors que le rhodium favorise la réduction des NOx en N₂ [10]. L'alumine gamma est généralement utilisée comme support grâce à sa bonne stabilité thermique et sa grande surface spécifique [16] de l'ordre de 150-200 m²/g [17]. Un second oxyde comme la cérine-zircone est généralement inséré dans la composition des TWC pour sa capacité à stocker l'oxygène. En effet, les fluctuations autour de la stœchiométrie entre les deux conditions « lean » et « rich » nécessitent l'utilisation d'un oxyde redox ayant la capacité de stocker et de donner de l'oxygène pour garder la stœchiométrie pendant les variations du régime moteur, afin d'assurer un bon fonctionnement du catalyseur [9,13]. La cérine sera décrite en détail dans la suite du chapitre pour ses propriétés d'oxydoréduction promotrices de la catalyse [18]. Tous ces composants sont mis en forme par imprégnation d'un washcoat catalytique (couches de quelques dizaines de μm d'épaisseur) qui recouvre les canaux ouverts d'un monolithe céramique en forme de nid d'abeille. Le monolithe utilisé est stable thermiquement, chimiquement ainsi que mécaniquement. Il est généralement fabriqué en cordiérite de formule 2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂ [19] (Figure I.5).

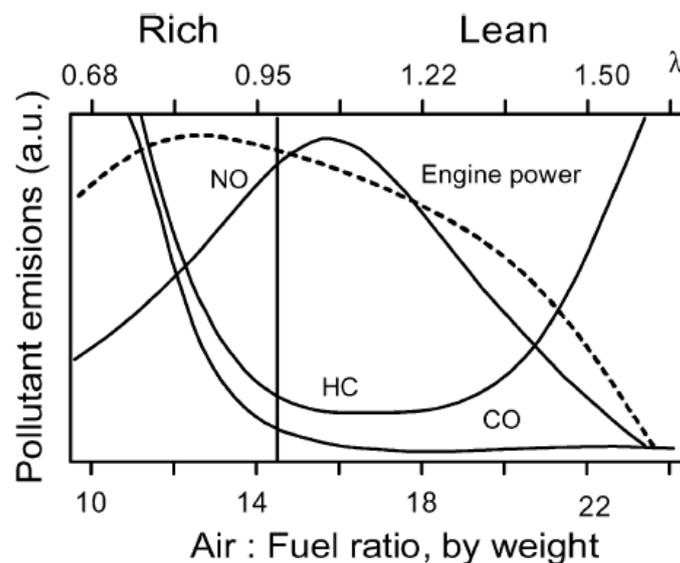


Figure I.4 : Les émissions d'un moteur essence en fonction du rapport air/combustible dans la chambre de combustion [9].

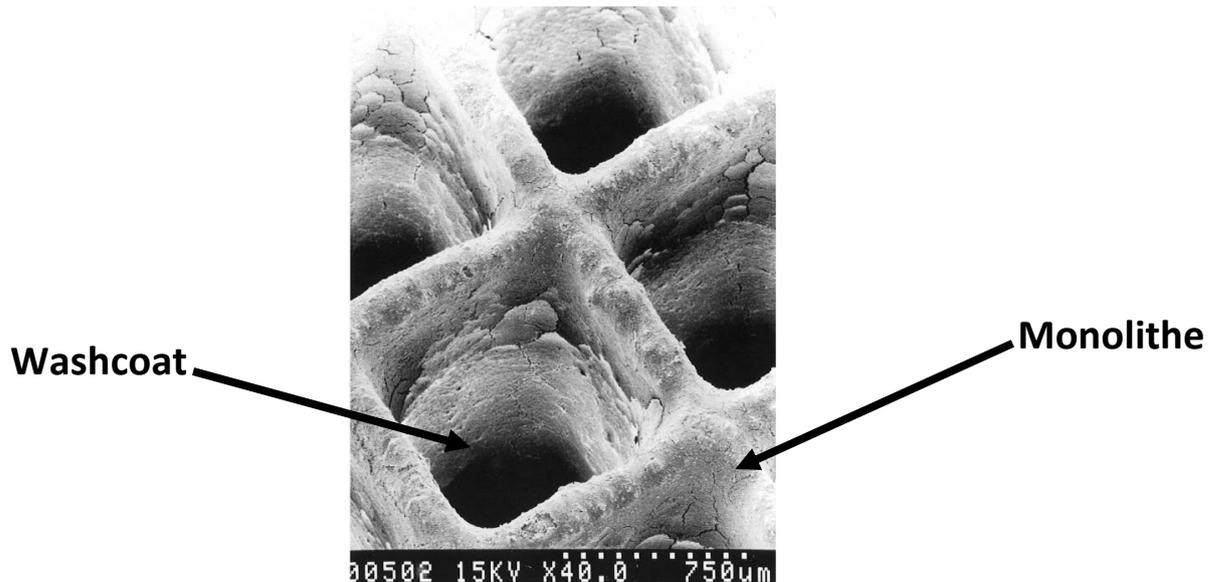


Figure I.5 : Image MEB d'un monolithe recouvert par un washcoat.

Dans les années 1980, les premiers catalyseurs trois voies contenaient du Pt et du Rh. La présence du Pt aide les nanoparticules de Rh à conserver leur dispersion [9,10]. Le Pd était moins cher et plus abondant mais n'était pas utilisé à cause de sa tendance à être empoisonné par le soufre contenu dans les carburants et les huiles et la formation associée de sulfates en surface [14,20]. Des études ont montré par ailleurs que le Pt est plus efficace que le Pd pour la réduction des NO_x même en présence de Rh [10]. Un autre inconvénient du Pd est la formation d'une solution solide avec le plomb présent dans l'essence autrefois. L'oxyde de plomb, PbO, formé se transforme en PbSO₄ qui est catalytiquement inactif, à cause de l'oxydation du SO₂ en SO₃ par le platine. Le Pb et le soufre n'empoisonnent pas le catalyseur à base de Pt [10,21]. Ce problème lié à la présence du soufre et du plomb a été résolu par l'amélioration de la qualité des carburants (meilleur indice d'octane sans Pb et faibles teneurs en soufre). Depuis, l'utilisation du palladium pose moins de problèmes d'empoisonnement [9,22]. Le Pd présente une capacité à adsorber l'oxygène dans une gamme de température plus grande que celle du Pt ainsi qu'une meilleure stabilité thermique [9,22], paramètre important compte tenu des températures élevées que peuvent atteindre les échappements des moteurs essence (comprises entre 350°C et 850°C, voir plus dans certaines conditions de roulage). La société FORD, à la fin des années 80, a étudié des catalyseurs trois voies à base de Pd et Rh. Cependant, la formation d'un alliage entre le Rh et le Pd a été observée et a abouti à des nanoparticules de Rh enrobées de Pd ce qui inhibe l'activité catalytique du Rh [23]. Des catalyseurs sans Rh contenant uniquement du Pd ont été étudiés présentant une bonne activité catalytique pour l'oxydation des hydrocarbures mais une activité faible pour l'oxydation des alcanes [23].

III. Système de post-traitement des moteurs Diesel

Dans un moteur Diesel la combustion incomplète du carburant aboutit à la formation de polluants solides et gazeux tels que des hydrocarbures, du CO, des NOx ainsi que des particules de suies. La composition typique d'un échappement Diesel est représentée dans le tableau I.3.

Tableau I.3 : Composition typique d'un échappement Diesel.

Polluant	CO	CO ₂	H ₂ O	HC	NO _x	O ₂	Particules	SO ₂	N ₂ O
Teneur	0,5 %	3-13 %	1-7 %	10- 330 ppm	200- 1000 ppm	5-15 %	50-400 mg/m ³	10- 100 ppm	≈ 3 ppm

Par rapport à un échappement essence, on trouve moins de CO, CO₂ et HC imbrûlés, mais plus de NOx et particules.

Le mélange gazeux dans l'échappement d'un moteur Diesel contient un excès d'oxygène et par suite un rapport air/combustible très élevé (condition lean) [24]. L'excès d'oxygène rend la réduction du NO en N₂ très difficile [24]. Dans ces conditions, l'utilisation d'un catalyseur trois voies est impossible [24]. La dépollution des échappements des véhicules Diesel est assurée par une chaîne de post-traitement en sortie de la chambre de combustion et formée par différentes briques en série. La figure I.6 montre un exemple de ligne de post traitement qui associe différentes fonctions catalytiques ou filtrantes depuis la sortie de la chambre de combustion : un catalyseur d'oxydation Diesel (DOC pour Diesel Oxidation Catalyst) [25] suivi par un piège à NOx [26,27] (LNT Lean NOx trap) et/ou par un procédé de réduction catalytique sélective SCR [24,27] (Selective Catalytic Reduction) pour éliminer les NOx, et enfin un filtre à particules (DPF pour Diesel Particulate Filter). Cet agencement des différentes briques catalytiques n'est qu'un exemple, car chaque constructeur automobile a mis en place sa propre stratégie en fonction de chaque motorisation.

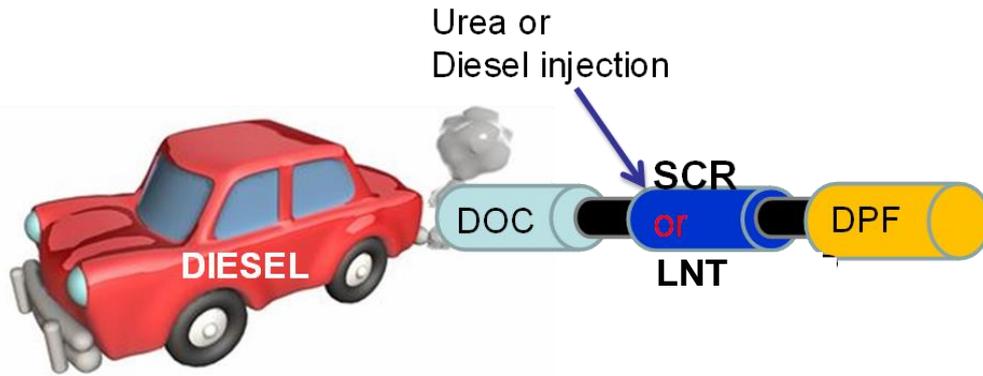
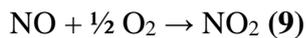


Figure I.6 : Exemple d'une ligne de post-traitement d'échappement d'un moteur Diesel.

III.1. Catalyseur d'oxydation Diesel

Les catalyseurs d'oxydation Diesel DOC ont pour fonction d'oxyder les hydrocarbures imbrûlés (1), le CO (2) ainsi que le NO en NO₂ (9). L'oxydation du NO en NO₂ est nécessaire pour avoir un rapport NO_x/NO₂ compatible avec les catalyseurs DeNO_x [28] (SCR et LNT) ou d'oxydation des suies placées en aval du DOC. En Europe, les DOC équipent les voitures Diesel depuis 1997 (norme Euro 2). Un moteur Diesel fonctionne à plus basse température (entre 100 et 500 °C) qu'un moteur essence. Pour un fonctionnement optimal, les catalyseurs DOCs sont placés au plus près de la sortie de la chambre de combustion (closed-coupled) dans le but de profiter au mieux de la température élevée dégagée par le moteur [29]. D'autres positions sont parfois décrites comme celle sous le plancher (underfloor) [30].



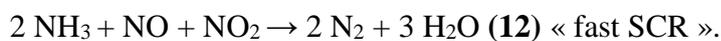
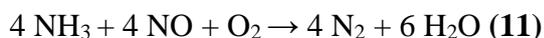
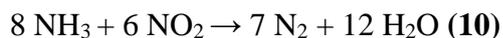
Les réactions d'oxydation dans le DOC sont exothermiques ce qui aboutit à la formation d'un gradient de température dans la ligne de post-traitement ayant un rôle [24] dans le bon fonctionnement des différents catalyseurs. Les catalyseurs DOC sont déposés sous forme d'un washcoat à la surface des canaux ouverts d'un monolithe de cordièrite en nid d'abeille sur le même principe que les pains catalytiques TWC [31]. Cette couche catalytique ou washcoat contient généralement du Pt et/ou du Pd dispersé sur un ou plusieurs oxydes de grande surface spécifique. Les compositions les plus utilisées contiennent du Pd supporté sur de l'alumine (γ -Al₂O₃). Ce washcoat peut contenir d'autres matériaux permettant d'améliorer ses propriétés catalytiques et sa stabilité thermique. L'ajout de zéolithe permet, par exemple, le stockage des hydrocarbures à basse température lors du démarrage à froid des véhicules et de les relâcher une fois la température suffisante pour qu'ils soient catalytiquement oxydés sur le catalyseur DOC [32]. La cérine [32] permet également d'accroître l'activité catalytique [24,28,31–33].

Son effet promoteur est dû à ses propriétés d'oxydoréduction, sa capacité à stocker l'oxygène, ainsi que sa bonne mobilité de l'oxygène qui favorisent les réactions d'oxydation. L'ajout de zircone améliore la stabilité thermique du support (elle est connue par sa stabilité thermique et donc sa résistance au frittage à très haute température) et ses performances catalytiques, surtout pour l'oxydation du propane, grâce à l'interaction métal noble (Pd) avec le support.

III.2. Elimination des NO_x

III.2.1. Réduction catalytique sélective des NO_x par l'ammoniac

Le système de post traitement des moteurs Diesel contient également un dispositif de Réduction Catalytique Sélective (SCR pour Selective Catalytic Reduction) permettant l'élimination des NO_x émis et leurs réductions en N₂ (équation **10,11,12**). Ce mécanisme de réduction consiste à injecter un précurseur de l'ammoniac dans la ligne d'échappement permettant de réduire les NO_x. L'ammoniac est obtenu par décomposition de l'urée injectée (thermolyse de l'urée suivie par l'hydrolyse de l'acide isocyanique). Les catalyseurs SCR sont à base de zéolithes [34,35] échangées par du cuivre ou du fer, qui sont stables thermiquement. Les oxydes [36,37] à base de vanadium présentant une bonne durabilité [24] sont utilisés uniquement dans les systèmes de dépollution des poids lourds, qui présentent des températures d'émissions plus basses que les véhicules légers (l'oxyde de vanadium sublime à des températures supérieures à 500 °C). Une bonne conversion du NO nécessite la présence d'un rapport NO₂/NO_x équimolaire qui favorise la réaction dite de « fast SCR » (**12**) [38–40].



L'étude de I. Malpartida *et al.* a, par exemple, montré qu'une bonne activité DeNO_x sur un catalyseur commercial (Fe-containing ZSM-5 zéolite) est obtenue en utilisant un mélange réactionnel contenant du NO₂ et pas de NO. Dans ce cas l'oxydation du CO par le NO₂ aboutit au rapport NO₂/NO = 1 qui favorise l'activité [40].

L'inconvénient du système SCR est son fonctionnement à des températures supérieures à 180 °C (température de décomposition de l'urée) ce qui ne permet pas de dépolluer les NO_x lors d'un démarrage à froid [24] ou même lors de courts trajets urbains. D'autres inconvénients du

système SCR sont liés à la nécessité d'une maintenance régulière du réservoir et de l'injecteur d'urée voire son remplacement. Un contrôle par un capteur de la teneur en NH_3 est également indispensable dans le but de conserver un bon rapport NH_3/NO_2 et éviter le rejet indésirable de NH_3 .

III.2.2. Piège à NO_x « lean NO_x trap ».

Le piège à NO_x ou LNT (Lean NO_x Trap) est un système qui permet l'élimination des NO_x [41] en les stockant sous forme de nitrate sur un catalyseur. Il est formé par :

- un adsorbant basique, généralement le baryum, qui permet le stockage de NO_2 sous forme de nitrates en présence d'un métal noble tel que le Pt, qui active l'oxydation de NO en NO_2 .
 - un second métal noble bien dispersé pour réduire le NO en N_2 , tel que le rhodium.
 - et un support oxyde (généralement de l'alumine) pour disperser les PGM et l'adsorbant [42].
- Des études montrent également l'intérêt de l'ajout de cérine dans la composition du support pour le stockage des NO_x [43,44].

Le LNT fonctionne en deux étapes. La première en présence des gaz d'échappement (phase pauvre en présence d'un excès d'oxygène) consiste à oxyder le NO en NO_2 et à stocker ce dernier sous forme de nitrites [45,46] puis de nitrates de Ba à plus haute température [24,47] (figure I.7), en remplaçant des carbonates de baryum formés par le CO_2 issu de l'oxydation du CO et des hydrocarbures [48]. Après quelques minutes, une fois que la surface du catalyseur est saturée en nitrates, une post-injection de carburant déclenche une phase appelée « phase riche » contenant un excès de réducteurs comme H_2 , CO et des HC. Ces réducteurs permettent de décomposer les nitrates de baryum en NO_x [6,47] puis de les réduire en N_2 sur le Rh. Après 2-3 secondes de réduction des NO_x en N_2 , le catalyseur est régénéré [49]. En 2019, le groupe de Lietti *et al.* a montré que les catalyseurs LNT contenant du Pt, seul ou associé au Rh, montrent une meilleure capacité de stockage des NO_x que les matériaux à base de Rh seul [50]. Cette observation s'expliquerait par une meilleure dispersion du Pt et sa capacité à oxyder le NO et les nitrates [50].

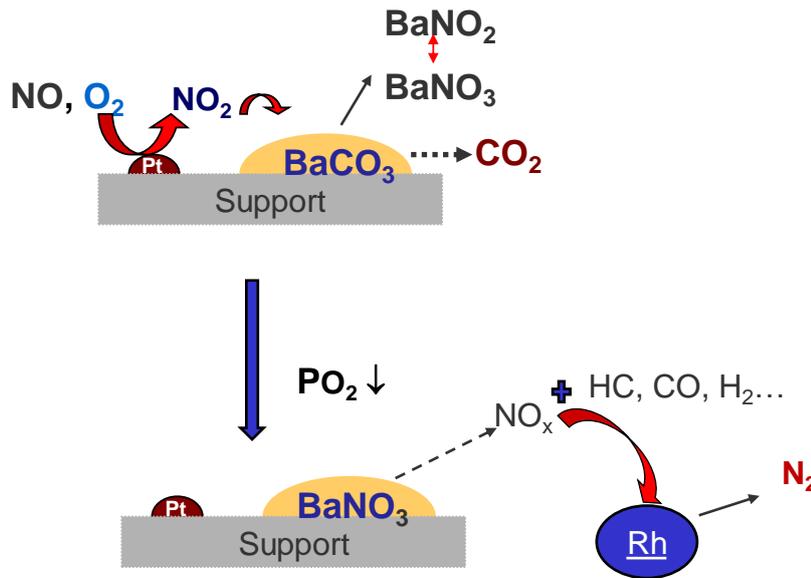


Figure I.7 : Mécanisme de fonctionnement d'un catalyseur LNT.

Les inconvénients du LNT résident dans sa faible stabilité thermique liée au frittage des nanoparticules métalliques qui aboutit à la diminution de l'activité catalytique pour l'oxydation du NO en NO_2 et entraîne la modification de l'interface entre le métal et le support [51,52]. Un autre inconvénient est le risque d'empoisonnement des sites de stockage par le soufre [51]. Le soufre s'adsorbe sur le Ba pour former des sulfates de Ba qui sont plus stables que les nitrates, ce qui à terme empêche le stockage des NO_x [53]. Des études montrent que la présence de la cérine évite l'empoisonnement au soufre et permet la formation de BaCeO_3 , moins sensible au soufre et plus facile à être régénéré [54]. Malgré son fonctionnement à plus basse températures que le système SCR, le catalyseur LNT est globalement moins efficace que les catalyseurs NH_3 -SCR en termes de performances et de gammes de températures d'activité. De plus, il contient des métaux nobles dont du Pt qui a tendance à produire du N_2O , puissant gaz à effet de serre. La formation de N_2O a lieu sur des sites métalliques partiellement réduits, dans le cas des catalyseurs contenant du Pt ou du Rh . La gamme de température de production du N_2O est de $100 - 250$ °C pour le Pt et $150 - 350$ °C pour le Rh [55–57].

III.3. Filtre à particules

Dans le système de post-traitement d'un moteur Diesel, des filtres à particules (Diesel Particulate Filter : DPF) sont installés pour filtrer les particules fines appelées suies. Le DPF est formé par un monolithe contenant des canaux horizontaux bien définis [24,30]. Comme le

montre la figure I.8, le filtre à particules est formé par des canaux ouverts en alternance avec des canaux fermés à l'entrée et à la sortie. La paroi entre les canaux est poreuse (taille de pores de l'ordre de 10 μm). Le gaz d'échappement contenant les suies entre dans les canaux entrants et doit traverser la paroi pour pouvoir sortir par un canal ouvert en sortie. Les suies sont quant à elles piégées et s'accumulent dans les canaux entrants.

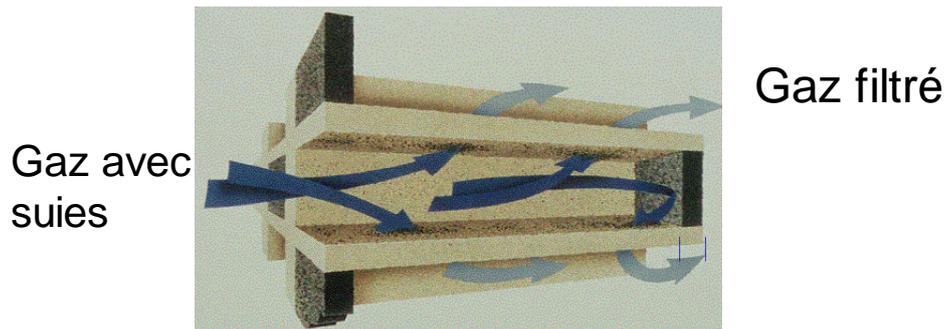


Figure I.8 : Schéma d'un filtre à particule.

Avec le temps, les suies accumulées sur les parois des canaux entrants entraînent une hausse de la perte de charge qui impacte le rendement du moteur, d'où la nécessité d'une étape de régénération des filtres à particules. Cette étape de régénération consiste à brûler les suies. Cette combustion ne s'effectue qu'à haute température (au-delà de 650 $^{\circ}\text{C}$) [30]. Ces températures ne sont jamais atteintes dans un échappement Diesel surtout pour une conduite en ville à faible vitesse. Plusieurs stratégies de régénération ont donc été élaborées par les constructeurs. La première stratégie consiste à oxyder les suies par un oxydant plus puissant que l'oxygène, comme le NO_2 [58]. Le NO_2 est produit par le DOC ou par un catalyseur à base de Pt placé dans le filtre à particule pour oxyder le NO en NO_2 , qui peut ensuite oxyder la suie dès 400-450 $^{\circ}\text{C}$. Une autre stratégie de régénération des filtres consiste à faire une étape de post-injection du carburant qui engendre donc une légère surconsommation. La réaction exothermique d'oxydation des hydrocarbures dans le DOC permet de chauffer le gaz et d'atteindre la température demandée pour la combustion de la suie. Pour abaisser la température d'oxydation des suies, des catalyseurs d'oxydation des suies peut être déposés dans les canaux entrants des filtres à particules. Des catalyseurs à base de cériine et cériine imprégné par des métaux ont été étudiés dans ce but [30,58,59]. Le rôle de la cériine est d'améliorer l'activité catalytique pour l'oxydation des suies à plus basse température [60] grâce à ses propriétés redox et sa capacité à produire des espèces oxygènes réactives. La technologie de régénération Fuel Borne a été développée notamment par PSA. Elle consiste à injecter un sel de Ce ou de Fe dans la chambre

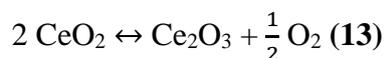
de combustion qui à haute température va se transformer en petites particules d'oxyde de Ce ou Fe. Ces particules vont se mélanger intimement avec les particules de suies dans le DPF. Ce contact optimisé va permettre une oxydation des suies dès 300°C [60,61].

IV. Propriétés de la cérine

La cérine (CeO₂) est bien connue pour ses propriétés d'oxydoréduction et sa capacité à stocker l'oxygène, qui motivent son utilisation pour la dépollution automobile [9,13,24]. Les catalyseurs trois voies fonctionnent à la stœchiométrie ($\lambda = 1$). Cependant, des fluctuations peuvent avoir lieu entre la condition « lean » et « rich ». Celles-ci sont compensées par la cérine qui joue le rôle de tampon de l'oxygène en stockant l'oxygène en condition « lean » et en le redonnant en condition « rich ». D'après la littérature, la cérine a une grande capacité de stockage de l'oxygène [62,63]. L'utilisation de la cérine dans les catalyseurs d'oxydation Diesel (DOC) pourrait être également intéressante de par sa capacité à fournir des oxygènes actifs pour les réactions catalytiques d'oxydation.

Le cérium appartient à la famille des lanthanides ; la cérine cristallise dans une structure cubique face centrée (FCC) appelée Fluorite. Son groupe d'espace est *Fm3m* (paramètre de maille $a = 0,541$ nm) dans lequel les atomes de cérium occupent des sites dodécaédriques de la structure cubique et seront entourés par 8 atomes d'oxygène, alors que les oxygènes occupent les sites tétraédriques [62]. La capacité de stockage de l'oxygène de la cérine est due à ses propriétés redox car les cations de cérium peuvent facilement changer de degré d'oxydation ($\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$) en fonction des conditions [63] (température, caractère oxydo-réducteur du milieu). La réduction de la cérine en relâchant des oxygènes aboutit à la formation de lacunes d'oxygène dans le réseau, ainsi qu'à une dilatation du paramètre de maille due à la différence des rayons atomiques entre les ions Ce^{3+} formés ($r = 0,114$ nm) et Ce^{4+} (0,097 nm) [64].

Le phénomène d'oxydoréduction est représenté par l'équilibre suivant [63]:



Plusieurs définitions de l'OSC (capacité de stockage de l'oxygène) et plusieurs méthodes pour la déterminer sont répertoriées dans la littérature. Il faut différencier la capacité de stockage de l'oxygène totale de celle dite dynamique [18,63]. La capacité de stockage totale est définie par

l'oxygène nécessaire pour le passage de la cérine de l'état réduit à l'état oxydé [63]. Elle est généralement mesurée par la méthode de réduction en température programmée (TPR : Temperature Programmed Reduction). L'OSC dynamique est relative aux oxygènes facilement et rapidement libérés du matériau étudié [24,65,66] qui peut être mesuré par des méthodes pulsées (pulses rapides en alternance de CO/O₂). Grâce à cette propriété de stockage de l'oxygène, la cérine est utilisée dans les catalyseurs trois voies depuis 1976. Des études ont prouvé que l'OSC d'un mélange cérine/alumine en présence d'un métal noble est plus importante que celle d'un catalyseur à base d'un métal noble supporté sur l'alumine [24]. Néanmoins, la cérine présente une faible stabilité thermique relativement faible. Elle fritte à haute température (température supérieure à 800 °C), ce qui entraîne une diminution de sa surface spécifique. Pour résoudre ce problème de nombreux dopants ont été envisagés.

IV.1. La cérine-zircone

IV.1.1. Structure et phase

La structure fluorite de la cérine possède la capacité de former des solutions solides avec différents oxydes, c'est le cas en dopant la cérine avec du zirconium [62]. Le rayon atomique de l'ion Zr⁴⁺ (0,084 nm) est inférieur à celui du Ce⁴⁺, et par suite l'incorporation du Zr⁴⁺ entraîne un changement de la structure en fonction du pourcentage molaire de la cérine dans le composé [67]. D'après le groupe de Yashima [67], la phase dans laquelle la solution solide cristallise change avec le pourcentage molaire x de la cérine dans le composé Ce_xZr_{1-x}O₂. Le tableau suivant résume l'évolution des phases [67].

Tableau I.4 : Evolution des phases de la solution solide Ce_xZr_{1-x}O₂ en fonction de la composition [67].

Composition x % de Ce	Phase
0-10	Monoclinique
10-30	Tétraogonale t
30-65	Tétraogonale t'
65-80	Tétraogonale t''
80-100	Cubique

L'incorporation de l'ion Zr⁴⁺ dans la structure fluorite de la cérine pour former une solution solide (cérine-zircone) permet l'amélioration de la stabilité thermique. Cette dernière est

généralement étudiée au travers de l'évolution de la perte de la surface spécifique avec la température de calcination. La surface spécifique chute pour une cérine après une calcination à haute température (supérieure à 800 °C) alors qu'en présence du Zr cette diminution est moins marquée. Par exemple, le groupe de V. Perrichon [68] a trouvé que la surface spécifique d'une cérine diminue de 115 à 5 m²/g après une calcination à 850°C sous air, alors que cette diminution est moindre pour une cérine zircone (Ce_{0,68}Zr_{0,32}O₂) qui garde une surface BET de 18 m²/g [69,70]. G. Colon *et al.* ont étudié l'effet de la présence du Zr⁴⁺ sur la stabilité thermique de plusieurs oxydes mixtes et pour plusieurs conditions de calcination (différentes pressions de dioxygène et de CO₂). Ils ont prouvé la présence d'une meilleure stabilité thermique pour les oxydes mixtes Ce_{0,68}Zr_{0,32}O₂ et Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂ qui conservent une bonne surface spécifique même après calcination à 850 °C (S BET ≈ 18 m²/g). Les oxydes mixtes de cérine-zircone sont donc plus résistants au frittage et peuvent supporter des températures élevées (jusqu'à 1100 °C) lorsqu'ils sont utilisés en dépollution automobile [69].

IV.1.2. Réductibilité et capacité de stockage de l'oxygène

Pour étudier la réductibilité des cérine dopées, les mesures TPR en présence d'hydrogène sont largement utilisées dans la littérature. La cérine est réduite en deux étapes : d'abord la réduction des cations Ce⁴⁺ en surface entre 300 et 500 °C, ensuite la réduction des Ce⁴⁺ dans le volume du matériau, qui s'effectue à des températures plus élevées (vers 800 °C) [71] (Figure I.9). Le cation Zr⁴⁺ est un ion isovalent non réductible. Il a un environnement en oxygène égal à 7 alors que les cations Ce⁴⁺ sont entourés par 8 oxygènes. L'insertion des cations Zr⁴⁺ favorise donc la formation de lacunes d'oxygène stables dans la solution solide, ce qui augmente la mobilité des anions oxydes dans le réseau et donc améliore la réductibilité [72–75]. D'après la littérature, la présence des cations Zr⁴⁺ permet la réduction des ions Ce⁴⁺ en surface ainsi qu'en volume à des températures plus faibles au cours des TPR, et augmente donc la quantité d'hydrogène consommée pour la réduction, comme le montre la figure I.9 [76]. Le groupe de J. -C Lavalley a étudié en détail les oxydes mixtes Ce_xZr_{1-x}O₂ en montrant l'impact de l'introduction du Zr dans la cérine sur la réductibilité [77]. Cette étude confirme que la réduction en surface des oxydes mixtes CZ se fait à plus basse température que dans le cas de la cérine seule. De plus, la mobilité de l'oxygène est améliorée par l'incorporation du Zr qui facilite le déplacement des oxygènes du réseau jusqu'aux lacunes d'oxygènes en surface, illustrant également une bonne réductibilité du bulk [77]. L'amélioration de la réductibilité suite à l'incorporation du Zr⁴⁺ dans la cérine augmente également la capacité à stocker l'oxygène des oxydes mixtes Ce_xZr_{1-x}O₂

avec un maximum pour $0,6 < x < 0,8$ [71]. L'étude de E. Finocchio *et al.* montre, par exemple, que l'OSC passe de $0,2 \text{ mmol(O}_2\text{).g}^{-1}$ pour la cérine à $0,320 \text{ mmol(O}_2\text{).g}^{-1}$ pour $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ [78]. La mesure de la réductibilité par TPR reflète l'OSC totale, donc l'incorporation du zirconium permet aussi d'améliorer l'OSC.

L'amélioration de la stabilité thermique et de la réductibilité de la cérine-zircone sont avantageuses pour la catalyse de dépollution des émissions automobiles. Pour améliorer encore ses propriétés de réductibilité, des études ont été menées sur l'ajout de praséodyme. Les parties IV.2 et IV.3 détaillent l'effet de l'incorporation du Pr dans la cérine et la cérine-zircone.

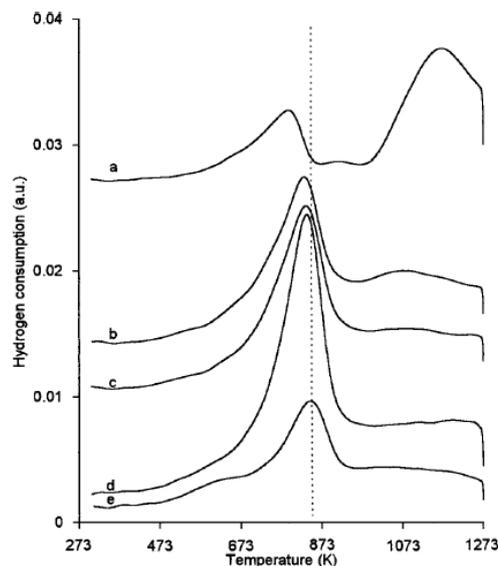


Figure I.9 : H₂-TPR de la cérine pure (a), cérine dopée avec 20% Zr (b), 32% Zr (c), 50% Zr (d) et 85% Zr (e) molaire [76].

IV.2. La cérine-praséodyme

Le praséodyme comme le cérium est un élément appartenant à la famille des lanthanides. L'oxyde du praséodyme stable est le Pr_6O_{11} qui cristallise dans une structure de type fluorite [79]. Ayant des rayons ioniques comparables au Ce^{4+} , les cations Pr^{4+} (0,097 nm) peuvent s'incorporer dans la solution solide de la cérine pour former une solution solide dénotée CP sans changement de la structure cubique [62]. Le groupe de Guillen-Hurtado *et al.* a montré qu'un faible dopage de la cérine avec du Pr (20 % atomique) permet d'améliorer la surface spécifique (de 54 à 67 m^2/g) après une calcination à 500 °C [80,81]. Par contre, une calcination à plus haute température (1000 °C) engendre une chute brutale à 4 m^2/g . Un autre groupe a

Chapitre I : Etude bibliographique

reporté dans la littérature une étude sur une gamme large de teneurs en Pr : $\text{Pr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ ($0,2 < x < 0,9$) [82]. Leur conclusion est qu'une forte teneur en Pr détériore la surface spécifique et donc la stabilité thermique de la cérine. Par exemple, la surface spécifique pour $\text{Ce}_{0,1}\text{Pr}_{0,9}\text{O}_2$ est seulement de $15 \text{ m}^2/\text{g}$ après une étape de calcination sous air à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ [82]. Le tableau I.5 regroupent les valeurs de surfaces spécifiques de $\text{Ce}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{O}_2$ (C50P50) et d'autres compositions de la solution solide reportées dans la littérature. La méthode de préparation ainsi que la température de calcination influencent la surface spécifique de C50P50. La surface spécifique diminue avec la température de calcination à partir de $550 \text{ }^\circ\text{C}$, ce qui n'est pas compatible avec la dépollution des automobiles, à cause du frittage à haute température.

La méthode de synthèse impacte également les propriétés texturales des oxydes mixtes CP. D'après une étude sur deux méthodes de préparation différentes [82] (la co-précipitation et la méthode de combustion à partir de précurseurs nitrates) les oxydes de formule $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ préparés par co-précipitation présentent une meilleure surface spécifique surtout pour $x < 0,5$. Il a été remarqué que la surface spécifique est comparable pour $x = 0,4$ pour les deux méthodes de synthèse. D'autres méthodes de préparation sont reportées dans le tableau I.5 comme la synthèse hydrothermale [59], sol gel [81], méthodes de Pechini [83] (polymerized complex precursor route). Donc la méthode de synthèse impacte la surface spécifique ainsi que les propriétés de ces oxydes. En comparant les surfaces spécifiques après une calcination à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ pour les oxydes C50P50, la méthode de co-précipitation et la méthode de combustion sont les méthodes les plus prometteuses en termes de surface spécifique et stabilité thermique. D'après le tableau I.5, les oxydes CP ont donc de manière générale une faible stabilité thermique [80,84].

Le Pr dans les oxydes CP peut prendre le degré d'oxydation $3+$ et $4+$. Borchert et al. ont travaillé sur une série d'oxydes de formule $\text{Pr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$ et $0,5$), préparés par la méthode Pechini et calcinés à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ [82]. Ils ont remarqué que le paramètre de maille mesuré sous air, augmente avec la teneur du Pr à cause de la présence des deux valences Pr^{4+} et Pr^{3+} . En effet, le rayon ionique de Pr^{3+} est supérieur à celui de Pr^{4+} . Cette étude démontre la présence de Pr^{3+} sous une atmosphère oxydante (air) et à température ambiante. Cette double valence a été vérifiée par mesures XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) et SIMS (Secondary ion mass spectroscopy). Ils ont montré aussi une ségrégation des cations Pr enrichissant la surface et les joints de grains. Des résultats similaires d'enrichissement de Pr en surface ont été reportés dans d'autres études sur les oxydes CP [59,80,81]. Cet enrichissement est susceptible d'être avantageux pour la catalyse en amplifiant l'effet du Pr : l'enrichissement des cations Pr^{4+} et Pr^{3+} peut créer des trajets préférentiels pour les anions mobiles, ce qui améliore la diffusion de

Chapitre I : Etude bibliographique

l'oxygène en surface. D'après la littérature, le taux de Pr^{3+} présent dans CP augmente avec la teneur en Pr. Le taux de Pr^{3+} impacte la réductibilité, la mobilité de l'oxygène ainsi que la capacité à stocker l'oxygène des oxydes [79,85]. Les cations Pr^{4+} sont moins stables que les ions Ce^{4+} et donc se réduisent plus facilement et à plus basse température.

Tableau I.5 : comparaison des surfaces spécifiques et des méthodes de préparation pour différents oxydes de cériques dopés.

Oxydes	S BET m ² /g	Durée / Température de calcination	Atmosphère de calcination	Méthode de synthèse
$\text{Ce}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{O}_2$ [86]	16	4h /500 °C		Synthèse hydrothermale
$\text{Ce}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{O}_2$ [86]	10	8h /700 °C		Synthèse hydrothermale
$\text{Ce}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{O}_2$ [59]	20	4h /550 °C	Air	Synthèse hydrothermale
$\text{Ce}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{O}_2$ [87]	13	4h /650 °C	Air	Synthèse hydrothermale
$\text{Ce}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{O}_2$ [80]	28	1h /500 °C	Air	Co-précipitation
$\text{Ce}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{O}_2$ [80]	3	1h /1000 °C	Air	Co-précipitation
$\text{Ce}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{O}_2$ [79]	30	1h /500 °C	Air statique	Co-précipitation
$\text{Ce}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{O}_2$ [59]	14	20min / 650 °C	Air	Combustion direct
$\text{Ce}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{O}_2$ [82]	15	1h /500 °C	Air statique	Co-précipitation
$\text{Ce}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{O}_2$ [82]	44	1h /500 °C	Air statique	Méthode de combustion
$\text{Ce}_{0,6}\text{Pr}_{0,4}\text{O}_2$ [82]	38	1h /500 °C	Air statique	Co-précipitation
$\text{Ce}_{0,7}\text{Pr}_{0,3}\text{O}_2$ [82]	62	1h /500 °C	Air statique	Co-précipitation
$\text{Ce}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{O}_2$ [82]	70	1h /500 °C	Air statique	Co-précipitation
$\text{Ce}_{0,6}\text{Pr}_{0,4}\text{O}_2$ [82]	40	1h /500 °C	Air statique	Méthode de combustion
$\text{Ce}_{0,7}\text{Pr}_{0,3}\text{O}_2$ [82]	43	1h /500 °C	Air statique	Méthode de combustion
$\text{Ce}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{O}_2$ [82]	45	1h /500 °C	Air statique	Méthode de combustion
$\text{Ce}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{O}_2$ [88]	118	2h /500 °C		Infiltration + agent structurant (550 °C)
$\text{Ce}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{O}_2$ [88]	87	2h /500 °C		Sol-gel (550 °C)
$\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,1}\text{Pr}_{0,45}\text{O}_2$ [89]	20	4h/ 900 °C	Air	Sol gel
$\text{Ce}_{0,675}\text{Zr}_{0,1}\text{Pr}_{0,225}\text{O}_2$ [89]	34	4h/ 900 °C	Air	Sol gel
CeO_2 [89]	5	4h/ 900 °C	Air	Sol gel
$\text{Ce}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{O}_2$ [89]	4	4h/ 900 °C	Air	Sol gel
$\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,42}\text{Pr}_{0,08}\text{O}_2$ [90]	12	100h/ 1000 °C	Air	Synthèse Hydrothermale
$\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$ [90]	6	100h/ 1000 °C	Air	Synthèse Hydrothermale
$\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$ [91]	79	3h /700		Co-précipitation
$\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$ [91]	19	5h/ 1050	7% H ₂ O/air	Co-précipitation
$\text{Ce}_{0,3}\text{Zr}_{0,62}\text{Pr}_{0,08}\text{O}_2$ [91]	78	3h /700		Co-précipitation
$\text{Ce}_{0,3}\text{Zr}_{0,62}\text{Pr}_{0,08}\text{O}_2$ [91]	41	5h/ 1050	7% H ₂ O /air	Co-précipitation

Le groupe de Andana *et al.* explique que l'incorporation du Pr dans la cérine promeut la réduction des ions Ce^{4+} en affaiblissant la liaison Ce-O [86]. De plus, la présence des cations Pr^{3+} est accompagnée par la formation de lacunes d'oxygène surtout en surface, ce qui améliore la réductibilité des oxydes mixtes CP en surface et en volume [88]. Cette hypothèse est confirmée par le groupe de Guillen *et al.* [80] qui a montré que la consommation d' H_2 durant la réduction par H_2 -TPR des oxydes mixtes augmente avec le taux de Pr (Figure I.10). Pour la cérine pure, un pic relatif à la réduction des cations Ce^{4+} est présent à 590 °C. En présence de Pr, la réduction est décalée vers les basses températures (250-450 °C) et se termine vers 500 °C en commençant par la réduction des ions Pr^{4+} de surface, puis en volume et par la réduction des cations Ce^{4+} .

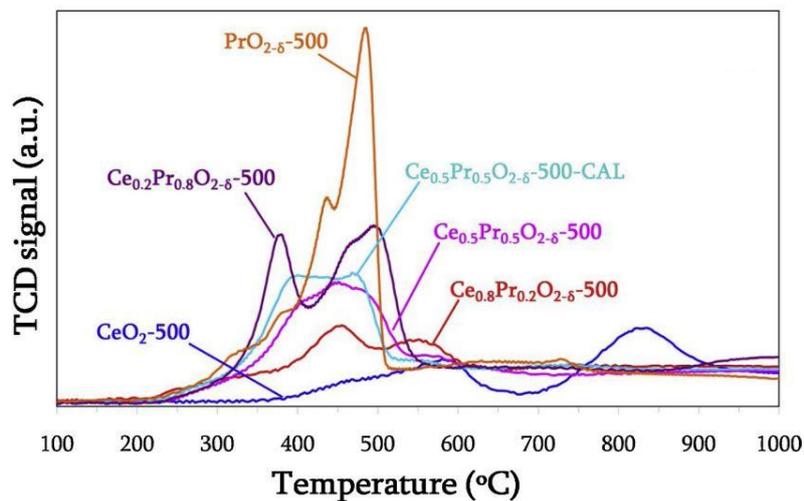


Figure I.10 : Profils H_2 -TPR des oxydes mixtes $\text{Pr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ calciné à 500 °C [80].

La mobilité de l'oxygène est reliée à la diffusion de l'oxygène en volume et en surface [84]. La formation des lacunes d'oxygène stables due à l'incorporation de Pr^{3+} ainsi que la bonne réduction du Pr^{4+} , permettent l'amélioration de la mobilité de l'oxygène au sein du matériau et par suite de sa capacité à stocker l'oxygène et à le relarguer [84,85]. La désorption d'oxygène programmée en température (O_2 -TPD) est la technique la plus utilisée dans la littérature pour étudier la mobilité de l'oxygène des cérines. Elle consiste à chauffer l'oxyde sous un flux de gaz inerte (comme l'He) avec une rampe bien déterminée (10 °C/min) et à quantifier la quantité d'oxygène désorbée. Généralement un prétraitement oxydant précède cette désorption. Le groupe de Martinez-Manuera *et al.* a, par exemple, publié une étude détaillée sur des oxydes mixtes $\text{Pr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ ($0,2 < x < 0,9$) préparés par co-précipitation et par la méthode de combustion

à partir des précurseurs nitrates [82]. L'insertion du Pr promeut la désorption de l'oxygène sous atmosphère inerte à partir de 300 °C (Figure I.11). Le composé $Ce_{0,2}Pr_{0,8}O_2$ préparé par co-précipitation désorbe le plus à basse température (393 °C), et donc présente la meilleure mobilité de l'oxygène. Le calcul montre que la désorption affecte non seulement les oxygènes de surface mais aussi ceux du volume [82]. Par ailleurs, plusieurs études ont confirmé les bonnes propriétés de réductibilité et d'OSC de l'oxyde mixte équimolaire $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_2$ [59,86,87].

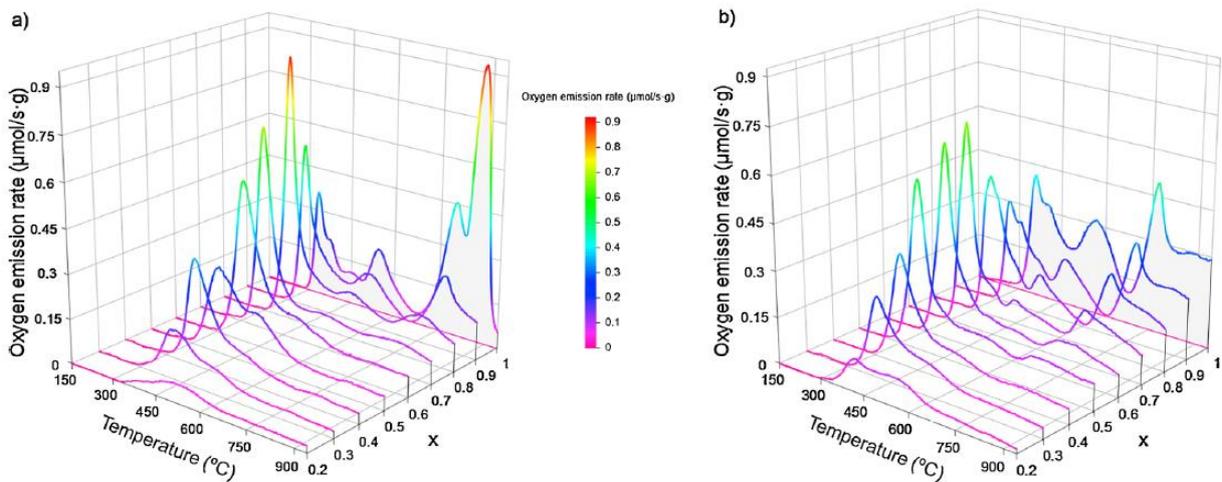


Figure I.11 : Profils de O_2 -TPD sous atmosphère inerte pour des oxydes mixtes $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ préparés par a) co-précipitation et b) méthode de calcination directe [82].

Les propriétés de réductibilité et de mobilité de l'oxygène des oxydes CP pourraient être avantageuses pour la catalyse d'oxydation mais leur faible stabilité thermique à partir de 600 °C empêche leur utilisation. Pour résoudre ce problème, il est nécessaire de combiner les propriétés des oxydes CP avec celles des cérine-zircone connues par leur stabilité thermique pour former des oxydes ternaires cérine-zircone-praséodyme (CZP) encore plus performants pour la catalyse de post-traitement [92].

IV.3. Oxydes mixtes $CeO_2-ZrO_2-PrO_2$

IV.3.1. Stabilité thermique

Comme discuté dans le paragraphe précédent, l'ajout du praséodyme dans la cérine améliore les propriétés de réductibilité et de mobilité de l'oxygène des oxydes mixtes. Pour résoudre le problème de leur stabilité thermique, des oxydes ternaires cérine-zircone-praséodyme (CZP)

ont été étudiés. D'après le tableau I.5, la surface spécifique d'un oxyde CZP contenant peu de zirconium (10%) [89] après une calcination à 900 °C est 4 fois plus grande de celle d'un oxyde CP. D'autre part, la surface spécifique des CZP dépend du taux de Pr présent. Pour les oxydes avec un faible taux de Pr, une bonne surface spécifique de l'ordre de 40 m²/g est conservée après calcination à haute température (Ce_{0,3}Zr_{0,62}Pr_{0,08}O₂ après calcination à 1050 °C) [91]. L'augmentation de la teneur en Zr tout en conservant 8 % de Pr (Ce_{0,3}Zr_{0,62}Pr_{0,08}O₂) permet également de garder une surface spécifique correcte autour de 40 m²/g après une calcination à 1050 °C [91]. Le comportement des CZP contenant une teneur élevée de Pr est différent (> 40 %). Après calcination à des températures supérieures à 900 °C, leur surface spécifique diminue beaucoup plus. Par exemple, après une calcination à 900 °C, la surface BET de Ce_{0,45}Zr_{0,1}Pr_{0,45}O₂ [89] et Ce_{0,3}Zr_{0,62}Pr_{0,08}O₂ [91] est de, respectivement, 20 et 41 m²/g.

IV.3.2. Réductibilité et capacité de stockage de l'oxygène

Le groupe de Andana a comparé la réductibilité de plusieurs oxydes : CeO₂, Ce_{0,8}Zr_{0,20}O₂, Ce_{0,8}Pr_{0,20}O₂ et Ce_{0,8}Zr_{0,1}Pr_{0,1}O₂. L'oxyde ternaire Ce_{0,8}Zr_{0,1}Pr_{0,1}O₂ est le plus réductible grâce à la présence simultanée de Pr et Zr [93]. La quantité de Pr influence la réductibilité des oxydes CZP. La figure I.12 montre les profils de H₂-TPR d'une étude effectuée durant la thèse de V. Frizon sur quatre échantillons : un oxyde sans Pr (Ce_{0,8}Zr_{0,20}O₂), et trois CZP avec différentes teneurs de Pr (10 %, 33 % et 45 % de Pr) [94].

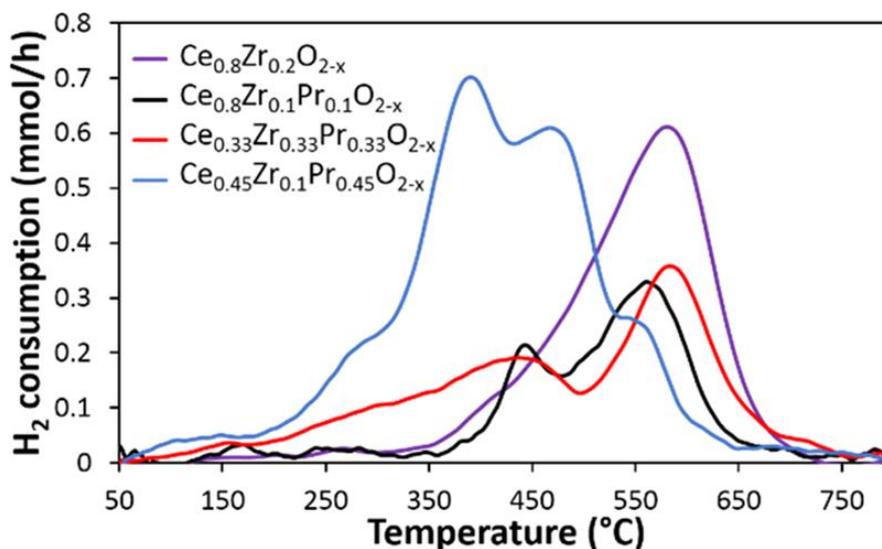


Figure I.12 : Profils TPR pour des oxydes mixtes CZ et CZP [94].

Cette étude montre que l'incorporation du Pr déplace la réduction vers les plus basses températures, surtout dans le cas de CZP33 ($\text{Ce}_{0,33}\text{Zr}_{0,33}\text{Pr}_{0,33}\text{O}_2$) et CZP45 ($\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,10}\text{Pr}_{0,45}\text{O}_2$) pour lesquels elle démarre vers 200 °C. CZP45 présente la meilleure réductibilité. Un premier pic apparaît vers 300 °C relatif à la réduction des Pr^{4+} de surface. Entre 300 et 500 °C deux pics sont observés relativement à la réduction des ions Pr^{4+} , ce qui suggère que ce phénomène aurait lieu en deux étapes pouvant être associés à deux types d'oxygènes labiles dans différents sites de la structure fluorite. Cette étude montre clairement l'effet promoteur du Pr sur la réductibilité des oxydes ternaires.

Concernant l'OSC, d'après la littérature les oxydes ternaires CZP présentent des OSC plus élevées que les oxydes binaires CZ ou CP. Par exemple, l'étude de Rossignol et al. [89] reporte les valeurs d'OSC à 400 °C de plusieurs oxydes ($\text{Zr}_{0,1}(\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x)_{0,9}\text{O}_2$ et $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$) calcinés à 600 °C. La figure I.13 montre que l'OSC est quatre fois plus grande pour les CZP par rapport au CP, notamment pour $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,1}\text{Pr}_{0,45}\text{O}_2$ qui possède l'OSC la plus élevée (284 $\mu\text{mol CO g}^{-1}$).

De plus, la présence du 8 % de Pr dans un oxyde mixte CZP calciné à 700 °C permet de conserver une meilleure OSC après vieillissement à 1050 °C que celle de l'oxyde $\text{Ce}_{0,33}\text{Zr}_{0,67}\text{O}_2$ [91].

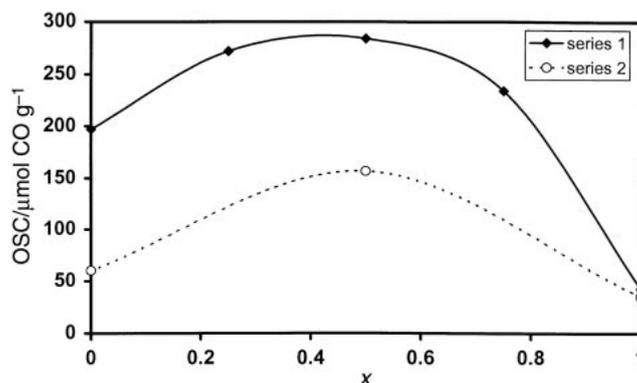


Figure I.13 : Variation des OSC total pour la série 1 ($\text{Zr}_{0,1}(\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x)_{0,9}\text{O}_2$) et la série 2 ($\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$) calcinées à 900 °C en fonction de x à 400 °C [89].

IV.3.3. Conductivité électrique des CZP

Les oxydes mixtes à base de Pr possèdent une conductivité mixte à la fois électronique et ionique. Ils ont un comportement de type semi-conducteur [95] qui dépend de la composition du matériau ainsi que de l'atmosphère riche ou pauvre en oxygène [95]. V. Frizon a montré que

la conductivité totale des oxydes CZP mesurée sous air et ayant un état de valence mixte $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ augmente avec le taux de Pr [94]. Les valeurs maximales de conductivité totale sont atteintes pour l'échantillon CZP45. Les diagrammes d'Arrhenius sous air indiquent que les oxydes riches en Pr comme CZP45 présentent deux modes distincts de conduction en fonction de la température. La transition s'effectue à 500 °C, température au-delà de laquelle se déroule la réduction des cations Pr^{4+} en Pr^{3+} sous air [94]. Cette étude conclue à un comportement semi-conducteur de type n de CZP45 à basse température ($T < 500$ °C) lié au transfert d'électrons entre les cations Pr^{3+} et Pr^{4+} . A haute température, le comportement est de type p. La conduction est relative au transfert de lacunes des orbital 2p de l'oxygène vers la bande 4f de Pr [94].

La même étude a montré que la conductivité ionique de l'oxygène est plus élevée pour les CZP riches en Pr. Elle est maximale pour CZP45 [94]. Cette conduction ionique élevée peut être avantageuse pour les réactions d'oxydation en catalyse. Le groupe de Popescu *et al.* [95] ont mesuré la conductivité électrique d'oxydes CP de formule $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ ($x = 0,2, 0,5, 0,8$) sous air. Ils ont montré que la conductivité augmente très fortement avec le taux de Pr comme l'explique la figure I.14. D'après eux la conductivité électrique de $\text{Ce}_{0,2}\text{Pr}_{0,8}\text{O}_2$ est 100 fois plus grande que celle de $\text{Ce}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{O}_2$.

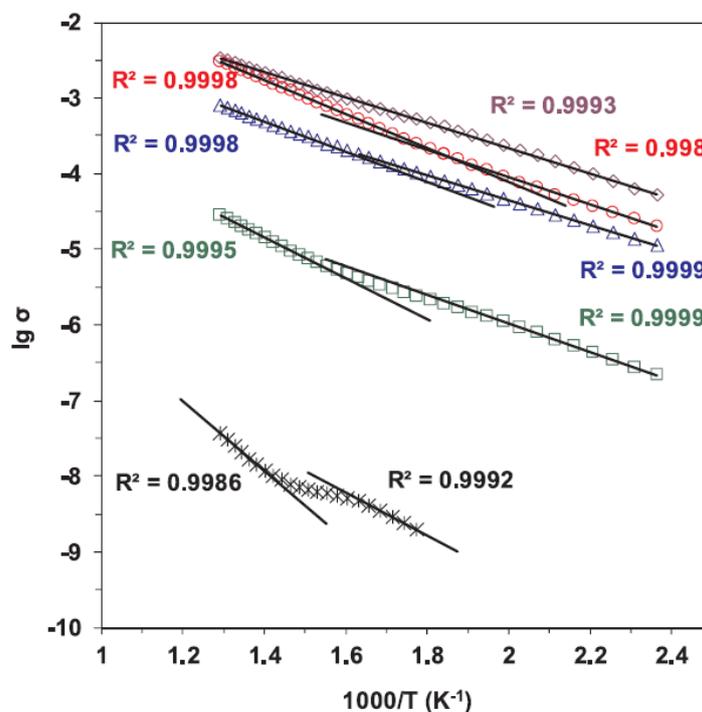


Figure I.14 : Diagramme d'Arrhenius de la conductivité électrique σ ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$) des oxydes $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ ($x = 0,2, 0,5, 0,8$), Ce 100 *, Pr100 [95].

IV.4. Propriétés catalytiques des cérines dopées

Dans la littérature, des études sur les propriétés catalytiques des cérines et des cérines dopées sont reportées. Les propriétés structurales et texturales influencent évidemment la catalyse. Dans la plus grande partie des études, ces matériaux sont utilisés comme support pour bien disperser les métaux nobles. Dans cette partie, les propriétés catalytiques des cérines dopées spécialement par du praséodyme seront évoquées sans la présence des métaux nobles. La grande majorité des travaux a concerné l'oxydation du CO.

L'oxydation du CO sur la cérine est connue pour s'effectuer suivant le mécanisme de Mars Van Krevelen. Celui-ci consiste l'adsorption du CO sur les sites Ce^{4+} , l'oxygène en surface du matériau réagit avec le CO adsorbé (étape limitante) pour former des carbonates qui sont ensuite décomposés en formant des lacunes d'oxygènes [96]. Ces lacunes d'oxygène seront par la suite régénérées par l'oxygène de la phase gazeuse. L'activité catalytique du CO sur la cérine dépend donc de la concentration de surface en lacunes d'oxygène et également de la morphologie de la cérine, qui va modifier la nature des plans exposés. Les plans cristallins principaux des cérines dont les cristallites sont sous forme de bâtonnets sont (110) et (100), alors que les nanocubes contiennent le plan principal (100) [97]. Ces deux morphologies présentent plus de défauts structuraux et par suite une meilleure mobilité de l'oxygène que les cristallites octaédriques (plans cristallins (111)) [97]. Par conséquent, des cristallites sous forme de bâtonnets ou de nanocubes possèdent une meilleure activité catalytique pour l'oxydation du CO [98]. Le groupe de B. M. Reddy [84] a comparé l'activité catalytique d'un oxyde CP ($Ce_{0,8}Pr_{0,2}O_2$) préparé par co-précipitation avec celle d'un composé CZ équimolaire pour l'oxydation du CO (tableau I.6). Les oxydes CP sont plus performants [84]. Cette propriété a été corrélée à une mobilité de l'oxygène plus importante dans CP car les oxygènes du réseau participent à la réaction d'oxydation du CO.

Comme discuté précédemment, la méthode de synthèse impacte les propriétés des oxydes CP et par la suite leur activité catalytique. Par exemple, la méthode de préparation de $Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_2$ préparé à partir des nitrates et en utilisant un agent structurant (Template polyméthylméthacrylate PMMA), permet d'obtenir une réductibilité, mobilité de l'oxygène et surface spécifique et donc une activité catalytique pour l'oxydation du CO en excès d'oxygène [88] supérieure à celle mesurée sur le même oxyde préparé par voie sol-gel.

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I.6 : Comparaison des températures à 50 % de conversion (T50) et à 20 % de conversion (T20) pour l'oxydation du CO sous différentes conditions pour des oxydes à base de cériine.

Oxydes	Voie de synthèse	T50 °C	T20 °C	Conditions	VVHM=Débit/masse L.h ⁻¹ .g ⁻¹ catalyseur
Ce _{0,8} Pr _{0,2} O ₂ [84]	Co-précipitation (550 °C)	656	608	9,98 % CO/Ar, 10,2 % O ₂ /Ar	3
Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂ [84]	Co-précipitation (550 °C)	694	634	9,98 % CO/Ar, 10,2 % O ₂ /Ar	3
Ce _{0,9} Pr _{0,1} O ₂ [88]	Infiltration+ agent structurant (550 °C)			1 % CO, 7 % O ₂	
Ce _{0,9} Pr _{0,1} O ₂ [88]	Sol-gel (550 °C)			1 % CO, 7 % O ₂	
Ce _{0,5} Pr _{0,5} O ₂ [86]	Synthèse hydrothermale (550 °C)	350	300	0,1 % CO, 10 % O ₂	30
CeO ₂ [86]	Synthèse hydrothermale (550 °C)	440	370	0,1 % CO, 10 % O ₂	30
Ce _{0,5} Pr _{0,5} O ₂ [87]	Synthèse hydrothermale (650 °C)	353	323	0,1 % CO, 10 % O ₂	30
Ce _{0,5} Pr _{0,5} O ₂ [87]	Synthèse hydrothermale (650 °C)	376	339	0,1 % CO, 1 % O ₂	30
CeO ₂ [93]	Combustion des nitrates (650 °C)	343	307	0,1 % CO, 10 % O ₂	30
Ce _{0,80} Zr _{0,2} O ₂ [93]	Combustion des nitrates (650 °C)	343	300	0,1 % CO, 10 % O ₂	30
Ce _{0,8} Pr _{0,2} O ₂ [93]	Combustion des nitrates (650 °C)	292	290	0,1 % CO, 10 % O ₂	30
Ce _{0,8} Zr _{0,1} Pr _{0,1} O ₂ [93]	Combustion des nitrates (650 °C)	239	220	0,1 % CO, 10 % O ₂	30
Ce _{0,65} Zr _{0,25} Pr _{0,1} O ₂ [99]	Glycine nitrate process (600 °C)	210	168	CO, 10 % O ₂	36

L'activité catalytique pour l'oxydation du CO est aussi reportée pour des oxydes CP équimolaires. D'après le tableau I.6, l'oxyde Ce50Pr50 préparé par synthèse hydrothermale présente une meilleure activité catalytique qu'une cériine pour l'oxydation du CO due à ses bonnes propriétés redox [86]. Le groupe de Sartoretti [87] montre aussi que Ce50Pr50 (S BET= 13 m²/g) préparé par synthèse hydrothermale calciné à 650 °C est plus efficace pour l'oxydation du CO que la cériine (7 m²/g) aussi bien en excès d'oxygène qu'à la stœchiométrie, comme le montre la figure I.15.

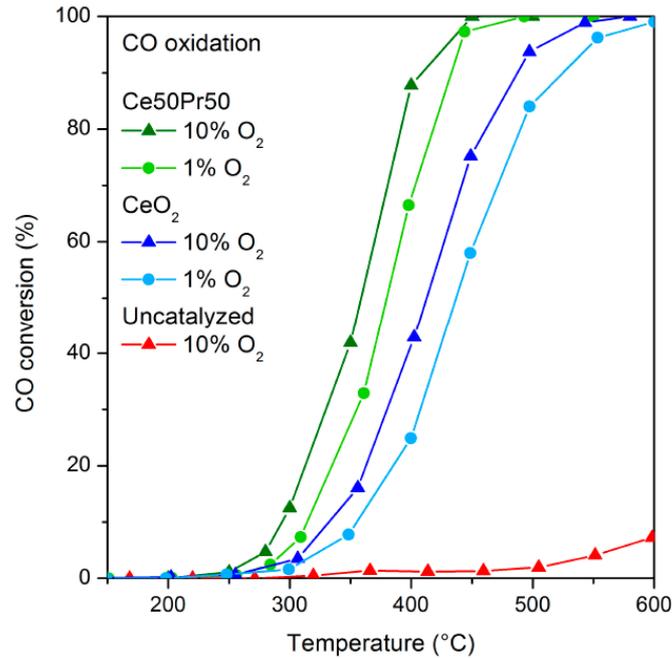


Figure I.15 : Conversion du CO en fonction de la température en excès d'oxygène (10 %) et à la stœchiométrie (1 %) pour C50P50 et CeO₂ (0,1 % CO, débit 50 mL/min) [87].

Le groupe de Andana [93] a réalisé une étude sur 4 oxydes (Ce₁₀₀, Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂, Ce_{0,8}Pr_{0,2}O₂ et Ce_{0,8}Zr_{0,1}Pr_{0,1}O₂) préparés par combustion des nitrates. D'après la figure I.16, l'échantillon CZP est le plus actif pour l'oxydation du CO (Tableau I.6) avec une baisse de T₅₀ de 133 °C par rapport à la cérine. Cette performance catalytique est corrélée à la meilleure réductibilité de cet oxyde, qui relâche plus facilement de l'oxygène en surface avec une bonne mobilité d'oxygène et une conductivité électrique élevée. Ils ont expliqué la faible conversion de Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂ par sa faible surface spécifique (16 m²/g).

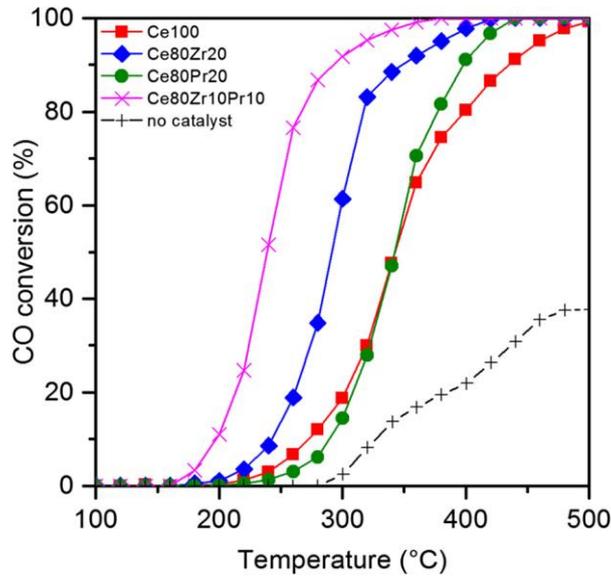


Figure I.16 : Conversion du CO en fonction de la température en excès d'oxygène (10 %) et pour des oxydes mixtes (0,1 % CO, débit 50 mL/min) [93].

D'autres études montrent aussi de bonnes conversions du CO pour les oxydes ternaires CZP contenant une faible teneur en Pr [99,100].

D'après le tableau I.6 et les deux figures I.15 et I.16, l'incorporation du Pr promeut l'activité catalytique pour l'oxydation du CO : les oxydes CP présentent une meilleure activité catalytique que les cérites et CZ. La meilleure composition semble celle équimolaire (C50P50). L'insertion du Zr améliore davantage les propriétés redox, ce qui se reflète aussi sur l'activité catalytique pour l'oxydation du CO. Pour une même teneur en Pr, l'augmentation de la teneur en Zr pour les oxydes CZP améliore aussi la performance catalytique pour l'oxydation du CO.

Des études reportent également l'oxydation d'hydrocarbures comme le propane et le propène. Les réactions suivent également le mécanisme de Mars-van Krevelen sur la cérine. Par exemple, le groupe de Sartoretti [87] a étudié l'oxydation du propène sur C50P50 en excès d'oxygène et à la stœchiométrie. Les performances de C50P50 sont supérieures à celles de la cérine et augmentent avec la quantité d'oxygène. Cet effet de la concentration en oxygène, pas observé sur la cérine seule, est expliqué par la présence de plus de lacunes d'oxygène en surface de C50P50. Ces lacunes d'oxygène sont censées adsorber l'oxygène. Une autre étude effectuée par Wang *et al.* [92] sur CZ, PZ et CZP (préparé par sol gel) montre que les oxydes ternaires CZP présentent la meilleure activité pour l'oxydation du C₃H₆ à la stœchiométrie.

L'oxydation totale du propane sur cérine passerait également par un mécanisme de Mars-van Krevelen [101]. Le propane s'adsorberait sur des sites de la cérine (vraisemblablement des

cations Ce^{4+}) et la rupture de la liaison C-H serait l'étape limitante. L'énergie apparente d'activation pour l'oxydation du propane se situerait dans la gamme 70-82 kJ/mole [101,102]. Le groupe de Shah *et al.* [103] a étudié l'oxydation du propane sur une série d'oxydes : CeO_2 , ZrO_2 et $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ avec $x = 0,05, 0,10, 0,25$ et $0,50$, préparés par la méthode mécano-chimique et calcinés à $400\text{ }^\circ C$ pendant 3 h [103]. D'après la figure I.17, $Ce_{0,95}Zr_{0,05}O_2$ et $Ce_{0,90}Zr_{0,10}O_2$ présentent les meilleures performances (plus faibles valeurs de T_{50}). L'activité catalytique a été reliée à la concentration de lacunes d'oxygène en surface (Figure I.17 droite). Donc, ces défauts en surface jouent un rôle crucial dans l'activité catalytique de ces oxydes.

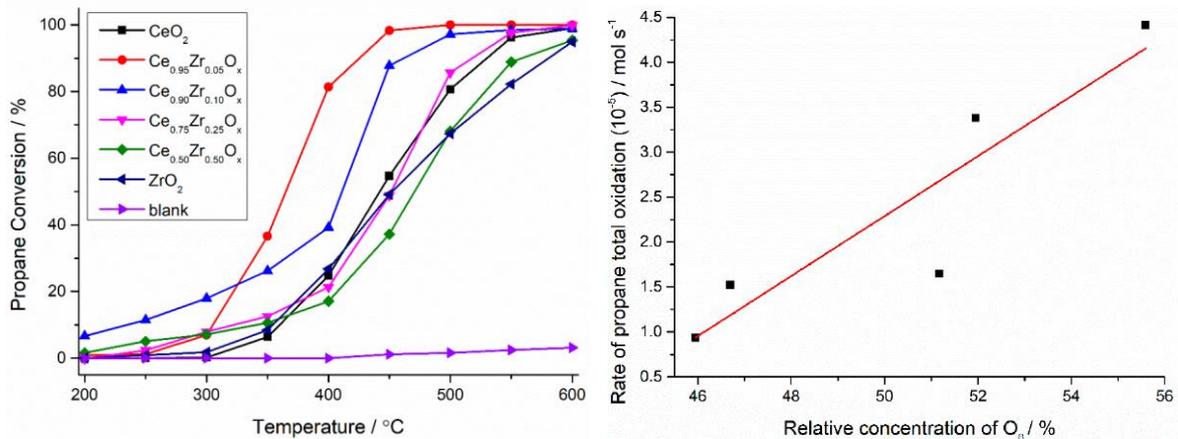


Figure I.17 : Conversion du propane en fonction de la température sur les oxydes : CeO_2 , ZrO_2 et $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ avec $x = 0,05, 0,10, 0,25$ et $0,50$ (5000 ppm C_3H_8 dans l'air et débit de 50 mL/min) (gauche). Variation de la vitesse d'oxydation du propane (mol/s) à $450\text{ }^\circ C$ en fonction de la concentration en lacunes d'oxygène de surface) [103].

L'activité catalytique des cérites CP et CZP pour l'oxydation du propane dépend donc de la concentration en Ce^{3+} qui reflète la présence de plus de lacunes d'oxygène et par suite d'une meilleure mobilité de l'oxygène [104,105]. Une conductivité électrique facilitant les transferts de charge ainsi qu'une bonne diffusion de l'oxygène en surface sont également des paramètres importants. La solution solide équimolaire C50P50 combine toutes ces propriétés mais ne présente pas une stabilité thermique suffisante pour la dépollution automobile. Par conséquent, nous avons décidé d'étudier des oxydes ternaires CZP contenant peu de Zr (5-10 %) afin de conserver les propriétés de C50P50 tout en augmentant sa stabilité thermique. Les propriétés catalytiques d'oxydes CZP riches en Ce et en Pr ne sont pas reportées dans la littérature.

V. Catalyseurs à base de Pd supporté sur cérine et cérine dopée

La cérine notamment la cérine-zircone est utilisée comme support pour disperser les métaux nobles. C'est le cas, par exemple, des catalyseurs trois voies et DOC. Les propriétés catalytiques du palladium (Pd) supporté sur la cérine dépendent de sa dispersion, de son degré d'oxydation et de son interaction avec l'oxyde, notamment pour les réactions d'oxydation (CO et hydrocarbures). La cérine est, par ailleurs, très étudiée depuis quelques années pour stabiliser le Pt et Pd sous forme d'atomes isolés, catalyseurs dénommés « Single Atom Catalysts (SAC) ». Des travaux récents décrivent les propriétés dynamiques de ces SACs à travers leur capacité à former des nanoparticules (NPs) au cours d'une étape de réduction et de les redisperser en milieu oxydant.

L'oxydation du CO est largement utilisée dans la littérature comme réaction modèle pour étudier les catalyseurs Pd/CeO₂ et comprendre la chimie de l'interface Pd/CeO₂. On a fait le choix de sélectionner quelques articles dont les résultats permettent de mieux comprendre le fonctionnement des catalyseurs Pd/CeO₂. Cette partie discutera également des articles, peu nombreux, qui traitent de l'oxydation du propane, réaction étudiée dans le cadre de ce travail.

V.1. Impact de l'état d'oxydation du Pd

D'après la littérature, la présence des deux états de valence Pd²⁺/Pd⁰ sur les NPs de Pd serait bénéfique pour les réactions d'oxydation et de réduction mises en œuvre dans les catalyseurs trois voies. Or, la nature du support utilisé influence l'état d'oxydation du Pd. Par exemple, le groupe de Fernandez-Gracias *et al.* [106] a montré que le Pd imprégné sur un oxyde mixte Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ initialement oxydé présente les deux valences Pd²⁺ et Pd⁰ en présence d'un mélange réactionnel proche de la stœchiométrie simulant un échappement essence. Au contraire, lorsque le Pd est dispersé sur de l'alumine, l'oxyde de palladium est réduit en Pd⁰ sous le même mélange réactionnel dès 150 °C. La valence mixte Pd⁰/Pd²⁺ du Pd permettrait à la fois l'activation des hydrocarbures (rupture d'une liaison C-H) grâce à la présence d'entités métalliques (liaison Pd-Pd) ayant un pouvoir déshydrogénant [106] et son oxydation par l'oxygène lié aux cations Pd²⁺ ou de l'interface Pd/cérine.

Speccia *et al.* ont confirmé cette hypothèse en étudiant un catalyseur Pd/CZ (2 % massique, surface spécifique 78 m²/g) pour l'oxydation du méthane [107]. D'après une étude FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) en utilisant le CO comme molécule sonde, le Pd se trouverait sous forme de petits clusters à la fois métalliques (Pd⁰) et oxydés (Pd²⁺) qui agissent en synergie pour oxyder le méthane. De plus, ils ont mis en évidence la présence de cations Ce³⁺ sur l'oxyde de cérium frais, suggérant la présence de lacunes d'oxygène autour du Pd qui pourraient favoriser la réaction d'oxydation [107]. Le groupe de D. Ferri a également caractérisé le degré d'oxydation du Pd au cours de l'oxydation du méthane sur un catalyseur Pd/CZ (2,2 % massique, surface spécifique 67 m²/g après une calcination à 550 °C pendant 5 h, taille des NPs de Pd estimée par chimisorption de CO à 1,3 nm) [108]. La spectroscopie d'absorption des rayons X et notamment XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) a été utilisée pour suivre in-operando le degré d'oxydation du Pd au cours de l'oxydation du méthane (CH₄/O₂ : 1 %/4 %) entre 200 et 850 °C en montée et descente de température. Le catalyseur n'a pas été initialement réduit mais simplement oxydé à 500 °C pendant 1 h. Les résultats XANES montrent que le Pd est sous la forme oxydée PdO quelle que soit la température. Par contre les spectres XANES n'ont pas été déconvolués mais simplement comparés par rapport à une référence PdO sans étude quantitative, ce qui n'exclue pas la présence de Pd⁰. Une petite évolution du spectre XANES a été mise en évidence lors du refroidissement que les auteurs ont attribué à une faible réduction de PdO en Pd, liée à une petite baisse de l'activité catalytique [108].

Concernant l'oxydation du propane, La présence simultanée de Pd et PdO semble également être primordiale. Une étude a, par exemple, déterminé le degré d'oxydation du Pd dans des catalyseurs Pd/Ce–Zr–M/Al₂O₃ (M = Y, Ca or Ba) (2 % massique de Pd, calcination à 900 °C et à 1100 °C pendant 2 h) [109]. Le catalyseur Pd/CZY/AL₂O₃ (surface spécifique : 99 m²/g et 82 m²/g après respectivement une calcination à 900 °C et 1100 °C) présente la meilleure activité catalytique pour l'oxydation du propane (0,3 % C₃H₈, 3 % O₂), notamment après une calcination à 1100 °C. L'interprétation des caractérisations DRX, XPS, chimisorption de CO et O₂-TPD relie cette meilleure activité catalytique à la valence mixte Pd/PdO et à un degré d'oxydation plus élevé (rapport PdO/Pd plus élevé) après une calcination à 1100 °C [109] du fait d'une interaction plus forte avec le support.

Une étude portant sur Pd/Al₂O₃ et Pd/La/Al₂O₃ (3 % Pd, calciné à 550 °C pendant 3 heures puis vieilli à 1050 °C pendant 5 heures) confirme également cette hypothèse [110]. Le matériau Pd/La/Al₂O₃ (surface spécifique : 81 m²/g) a montré la meilleure activité pour l'oxydation du

propane après un prétraitement à 500 °C sous N₂ pendant 30 minutes (mélange réactionnel : 1750 ppm C₃H₈, 2 % O₂ dans N₂). La spectroscopie FTIR en utilisant le CO comme molécule sonde montre que le Pd⁰ formé suite au prétraitement sous N₂ est oxydé sous mélange réactionnel avant le démarrage de la réaction d'oxydation à 225 °C [110]. Les caractérisations DRX et XPS confirment la présence de l'état mixte Pd⁰/PdO avec un rapport Pd²⁺/(Pd⁰+Pd²⁺) plus élevé pour Pd/La/Al₂O₃. Les auteurs ont déterminé par XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) que 91 % de la surface des particules de Pd est sous forme PdO pour Pd/La/Al₂O₃ au lieu de 66 % pour Pd/Al₂O₃ [110].

L'ensemble de ces études semble converger vers l'hypothèse selon laquelle les deux valences Pd⁰ et Pd²⁺ sont nécessaires pour les réactions d'oxydation du CO et des hydrocarbures. Plusieurs publications montrent que le rapport de Pd²⁺/Pd⁰ en surface de ces NPs est un paramètre clé, un rapport élevé semblant favoriser ces réactions, surtout l'oxydation du propane.

V.2. Caractérisations de l'interface Pd/cérine

Le groupe de A. Soldatov [111] a récemment préparé des catalyseurs Pd/CeO₂ en altérant la surface de la cérine par des groupe aminés (tétra-éthylène-pentamine) pour modifier ses propriétés électroniques (donneur d'électrons) afin de favoriser l'adsorption des cations de Pd. Une fois le précurseur de Pd (chlorure de tetraamine Pd(II)) imprégné sur la cérine, le catalyseur a été recuit sous Ar à 350 °C puis sous 5 % H₂/Ar pendant 1 h. Malgré une forte teneur en Pd (3 % en masse), la gamme de taille des NPs de Pd sur la cérine est de l'ordre de 1,5 – 2 nm. Cette taille n'a pas pu être mesurée au MET à cause du faible contraste entre la cérine et le Pd. Les auteurs ont utilisé la chimisorption de CO suivie en spectroscopie DRIFT. Leur protocole consiste à adsorber le CO (7,5 mbar) à – 140 °C (pour éviter les problèmes de carbonatation de surface) après un prétraitement réducteur (5 % H₂/Ar à 120 °C suivi par une évacuation sous vide). Ensuite, une désorption progressive du CO est appliquée jusqu'à une pression de 5.10⁻³ mbar. Les spectres enregistrés durant cette procédure sont montrés dans la figure I.18a. Cette figure montre deux groupes de bandes : le premier groupe (2250-2000 cm⁻¹) dénommé L correspond aux bandes relatives au CO linéairement adsorbé sur le Pd et le groupe B (2000-1800 cm⁻¹) aux espèces carbonyles 2- et 3- fois pontées. La figure I.18b montre la déconvolution des bandes du groupe L: les bande à 2096 cm⁻¹ et 2056 cm⁻¹ ont été attribuées au CO adsorbé linéairement sur, respectivement, du Pd ultra dispersé et non cristallisé et sur des atomes de Pd

faiblement coordonnés (coins, marche, bords...) des plans cristallins Pd(111). L'intensité de la bande 2056 cm^{-1} diminue lentement avec la pression partielle de CO validant que le CO s'adsorbe plus fortement sur les atomes de Pd faiblement liés (défauts de surfaces). Les deux bandes relatives à l'adsorption du CO sur des cations $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^+$ ($2170/2120\text{ cm}^{-1}$) décrites dans la littérature [112,113] ne sont pas présentes. La bande relative au CO adsorbé sur $\text{PdO}_2/\text{CeO}_2(111)$ à 2137 cm^{-1} [114] pourrait correspondre à la bande 2140 cm^{-1} de faible intensité qui apparaît lors de la désorption mais elle est largement masquée par une bande intense à 2108 cm^{-1} . De la même manière, d'autres bandes attribuées au CO adsorbé sur des atomes isolés comme $\text{PdO}/\text{CeO}_2(111)$ et $\text{Pd}/\text{CeO}_2(111)$ à 2098 et 2047 cm^{-1} sont masquées. Donc, les mesures DRIFT ne permettent pas de conclure si ce catalyseur contient des atomes isolés de Pd. Les auteurs [111] ont par ailleurs attribué la bande 2163 cm^{-1} au CO adsorbé sur Ce^{3+} , confirmant la réduction de la cérine à 120 °C au cours du prétraitement réduction sous H_2 . Lorsque la pression en CO diminue et donc le taux de recouvrement en CO, les molécules de CO se déplacent de la position la plus faiblement chimisorbée (bandes L) pour s'adsorber en carbonyles pontés (bandes B). D'après la variation du rapport des aires B/L en fonction de la pression du CO lors de la désorption, les auteurs ont pu estimer la taille des NPs de Pd entre 1,5 et 2 nm [111] à partir d'une méthode décrite dans la littérature par Sheu *et al.* [115]. Cette étude a démontré une relation logarithmique entre le rapport B/L et la dispersion des NPs de Pd mesurées par chimisorption de CO sur un catalyseur Pd/SiO₂. Il faut toutefois remarquer que les auteurs de la ref [111] n'ont pas expérimentalement déterminé une telle relation mathématique pour leur catalyseur.

Les NPs de Pd les plus grosses possèdent une grande surface exposée au CO qui favorise les adsorptions pontées du CO sur plusieurs atomes de Pd. Par conséquent, plus le rapport des aires B/L est important, plus la taille des NPs de Pd est grande. Les performances catalytiques du catalyseur réduit à 350 °C sous H_2 pendant 1 h ont été comparées aux données de la littérature et font partie des meilleures avec une oxydation totale du CO vers 100 °C (tableau I.7). Cette bonne activité catalytique est expliquée à la fois par la petite taille des NPs de Pd qui permet de maximiser l'interface avec la cérine [111] et par leur localisation préférentiellement sur les plans (111) de la cérine.

Les mêmes auteurs sont allés plus loin en 2020 [116] en utilisant la même méthode pour suivre operando la formation NPs de Pd sur une cérine imprégnée de PdCl_2 . Les spectres DRIFT sont enregistrés au cours du traitement thermique sous Ar (30 min) puis sous CO/H_2 (1 h, $2,5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, CO $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, et Ar $46,5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) à 300 °C , 150 °C et 30 °C . Cette méthode

permet de suivre dans le temps l'évolution des bandes L et B et donc la cinétique de croissance des NPs de Pd. La taille des NPs se stabiliserait après 25 minutes de réduction à 300 °C, 40 minutes à 150 °C et 60 minutes à 30 °C, démontrant ainsi différentes cinétiques de formation de NPs. En comparant les rapports de surface des bandes B/L (mesurés à 30 °C sous CO) au bout d'1 h de réduction, les auteurs concluent que la taille des NPs de Pd (pas observée par DRX et TEM) diminue avec la température de réduction : Pd-300 (B/L = 2,33) < Pd-150 (B/L = 3,2) < Pd-30 (B/L= 3,76) et est inférieure à celle d'un catalyseur Pd/Al₂O₃ (B/L= 4,77) (5 % Pd/Al₂O₃ est un catalyseur commerciale, taille des NPs 2-3 nm). Ce résultat est cependant surprenant, puisqu'il est généralement observé une augmentation de la taille des NPs de Pd avec la température de réduction [116]. Des limitations de la méthode sont d'ailleurs mentionnées dans cet article comme la résolution en temps, la variation du rapport des aires des bandes L et B avec la température sans évolution des sites ainsi que le pouvoir réducteur du CO qui peut changer l'état d'oxydation du Pd [116]. Le CO peut également réagir avec l'H₂ pour former du méthanol ou d'autres produits.

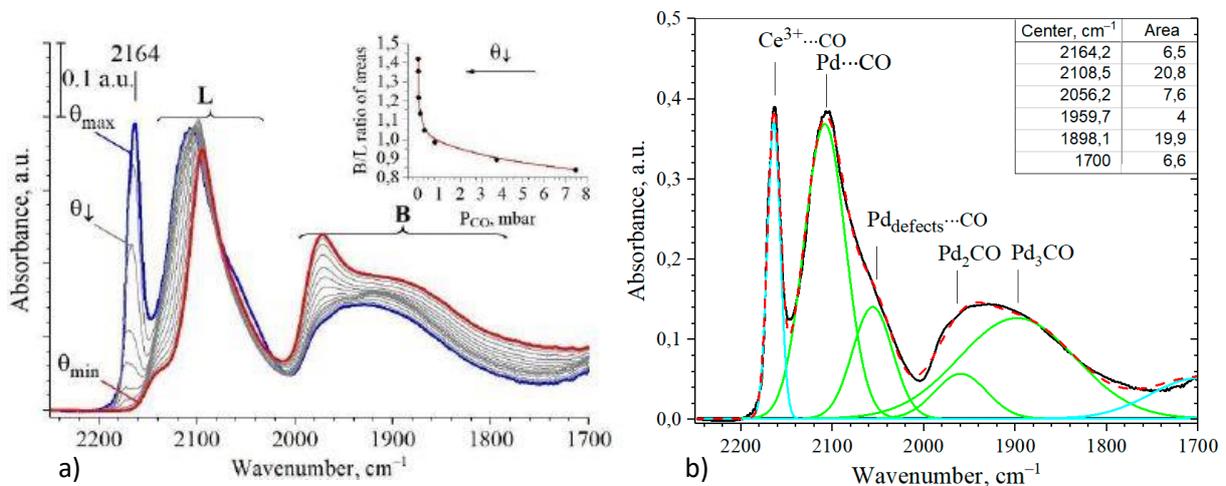


Figure I.18 : a) Spectres DRIFT d'adsorption du CO à -140 °C et de désorption. Le spectre en bleu correspond au θ_{\max} du CO adsorbé ($P_{\text{CO}} = 7,5$ mbar), les spectres en gris lors de la désorption du CO, et le spectre en rouge pour θ_{\min} après désorption $P_{\text{CO}} = 5 \times 10^{-3}$ mbar. B) déconvolution du spectre au θ_{\max} du CO adsorbé [111].

Dans le but de montrer l'importance des sites actifs présents à l'interface avec la cérine, une publication de Cargnello *et al.* [117] reporte l'activité de catalyseurs M/CeO₂ avec (M = Pd, Pt et Ni, surface spécifique de 60 m²/g) pour l'oxydation du CO. L'étude a consisté à analyser l'impact de la taille des NPs métalliques et du nombre d'atomes en contact avec la cérine sur

l'activité catalytique. Dans le cas du Pd, trois tailles de NPs (2,5 nm, 4 nm et 6,3 nm) ont été obtenues en changeant la concentration des surfactants et la température de préparation (première étape de synthèse du catalyseur) et en calcinant à 300 °C pendant 5 heures.

La figure I.19 montre la variation en log de la fraction de sites (nombre d'atomes de Pd dans une certaine position (surface, périmètre et coin) dans la NP sur le nombre total d'atomes dans la NP) en fonction du diamètre d des NPs. Le nombre des atomes métalliques dans les coins, périmètres et interfaces a été calculé d'après un modèle physique qui aboutit à une relation polynomiale de degré différent pour chaque position (Figure I.19). L'activité catalytique est exprimée par le « TurnOver Frequency » (TOF, nombre de moles de CO₂ produites par mole de métal et par seconde) qui a été mesuré à 80 °C pour l'oxydation du CO (mélange réactionnel % CO / % O₂ : ¼ (lean), 1/0,5 (stœchiométrique) et 4/0,5 (riche)) après une réduction à 150 °C sous 5 % H₂ dans l'Ar pendant 15 minutes. Les résultats [117] montrent (Figure I.19) que le TOF baisse avec le diamètre des NPs selon une relation polynomiale très proche de celle déterminée pour les atomes positionnés à l'interface NPs/cérine (coins et périmètre) et ceci quelle que soit la nature du métal (Pt, Pd, Ni) et le mélange réactionnel. Ce résultat confirme le rôle crucial des atomes à l'interface NPs/cérine et donc de la taille et la morphologie des NPs de Pd.

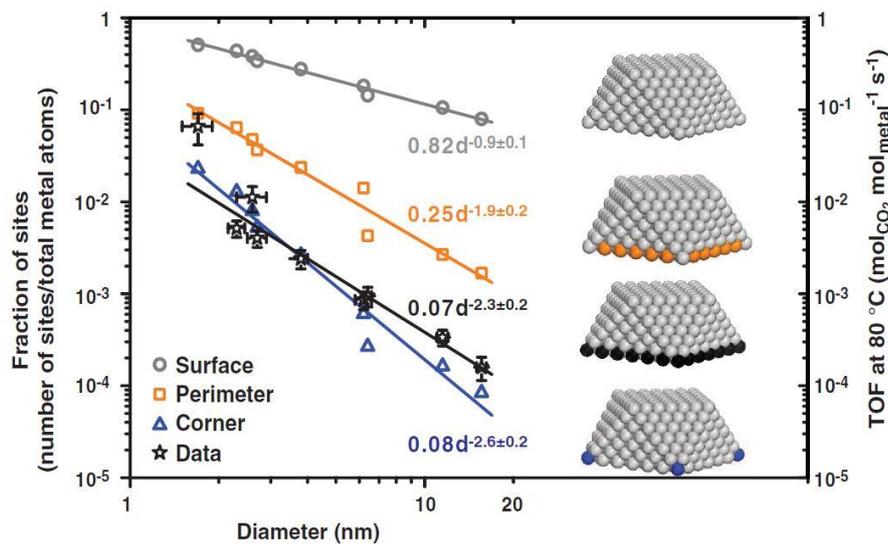


Figure I.19 : Variations logarithmiques de la fraction de sites calculée et du TOF (TurnOver Frequency) mesurée à 80 °C pour l'oxydation du CO en fonction du diamètre des NPs de Pd, Pt et Ni supportés sur la cérine [117].

La chimie de l'interface Pd/cérine dépend également du plan de la cérine sur lequel est supporté le Pd. Le groupe de Datye [118] a, par exemple, synthétisé par méthode hydrothermale des

cristallites de cérine en forme de cubes (Pd/CeO₂-cube, surface spécifique de 28 m²/g) et de bâtonnets (Pd/CeO₂-rod, surface spécifique de 78 m²/g) afin de faire varier la nature des plans. Les deux catalyseurs contiennent 1 % en masse de Pd et ont été calcinés à 300 °C pendant 4 h. Ils ont été caractérisés par DRX, HR-SEM et AC TEM (aberration-corrected TEM).

Dans le catalyseur Pd/CeO₂-rod, le Pd est préférentiellement supporté par les plans (111) de la cérine alors qu'il est majoritairement dispersé sur les plans (100) dans le catalyseur Pd/CeO₂-cube. Ces catalyseurs ont été étudiés pour l'oxydation du CO (Tableau I.7). Le catalyseur Pd/CeO₂-rod (78 m²/g) présente une meilleure activité catalytique pour l'oxydation du CO (actif dès la température ambiante) que Pd/CeO₂-cube (28 m²/g). Cette meilleure activité est corrélée à une plus grande dispersion des NPs de Pd à partir d'observations TEM qui ont mis en évidence des NPs de taille proche ~2 nm uniquement sur Pd/CeO₂-cube. Les auteurs font l'hypothèse en se basant sur des calculs basés sur la théorie de densité fonctionnelle (DFT pour Density Functional Theory) que le mécanisme de l'oxydation du CO à basse température dépend des plans de la cérine. A partir d'un modèle basé sur des atomes isolés (Pd₁O), sur Pd/CeO₂-rod (plans (111)), le CO serait oxydé par des oxygènes adsorbés sur le Pd d'après un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Dans le cas de Pd/CeO₂-cube, l'oxydation du CO se déroulerait selon un mécanisme de Mars-van Krevelen en utilisant les oxygènes des plans (100) de la cérine. Les barrières d'énergies seraient plus faibles pour le mécanisme L-H, expliquant ainsi son activité catalytique à température ambiante en plus de la grande dispersion de Pd/CeO₂-rod.

Le groupe de Liu [119] a également utilisé des calculs DFT pour modéliser et prédire les différents mécanismes catalytiques possibles de l'oxydation du CO sur Pd/CeO₂.

Les auteurs font l'hypothèse que l'oxydation du CO sur des NPs de Pd dispersées sur le plan (111) de la cérine peut avoir lieu selon 3 mécanismes différents.

Le premier mécanisme considéré (mécanisme 1 sur la figure I.20) est celui de Mars-van Krevelen (MvK) dans lequel les oxygènes du support participent à l'oxydation du CO : le CO s'adsorbe sur les NPs du Pd et réagit avec l'oxygène du réseau à l'interface, d'où l'importance des propriétés de mobilité de l'oxygène du support. Le CO₂ produit désorbe et la lacune d'oxygène ainsi formée est comblée par l'oxygène de la phase gaz [119]. Les calculs DFT montrent que l'énergie de désorption du CO₂ est très élevée. A noter que ces calculs DFT n'ont pas pris en considération la formation des carbonates, ce qui peut fortement impacter les conclusions.

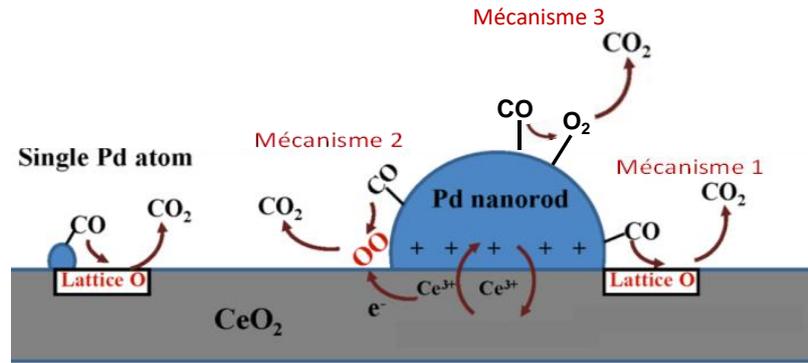


Figure I.20 : Les différents mécanismes d'oxydation du CO sur Pd_n/CeO₂ (111) selon la référence [119].

Le deuxième mécanisme étudié (mécanisme 2 sur la figure I.20) repose sur les sites Pd-Ce³⁺ appelés « dual sites ». Celui-ci consiste à l'adsorption du CO sur les NPs de Pd et de l'O₂ à l'interface Pd/support [119]. Les calculs DFT montrent que les sites Pd-Ce³⁺ sont les plus actifs pour l'oxydation du CO ce qui est en bon accord avec l'étude de Cargnello *et al.* [117]. A l'interface Pd/CeO₂, un transfert de charge aurait lieu entre le Pd et le support aboutissant à la formation d'ions Ce³⁺ créant des sites actifs Pd/Ce³⁺. Ces derniers seraient capables de sélectivement adsorber O₂ à l'interface alors que le CO serait adsorbé sur la NP de Pd évitant ainsi toute compétition d'adsorption. Le troisième mécanisme modélisé ne fait intervenir que le Pd (Pd-only mechanism). L'adsorption du CO et des molécules d'O₂ n'ont lieu que sur les NPs de Pd, comme dans le mécanisme L-H décrit par la référence [114] sur le catalyseur Pd/CeO₂-rod. Les calculs montrent que la barrière énergétique est bien plus importante que pour les deux premiers mécanismes principalement à cause de la forte adsorption du CO sur le Pd qui empoisonne la surface, en contradiction avec la ref. [114]. Les calculs DFT se sont basés sur un catalyseur formé par deux couches de Pd sur un plan (111) de la cérine et non pas sur un atome isolé Pd₁O [114].

Les calculs DFT concluent que le mécanisme « dual site » est le plus favorable d'un point de vue énergétique à basse température tandis que le mécanisme par MvK pourrait être prépondérant à plus haute température [119] car la désorption du CO₂ serait alors plus rapide. Ces deux mécanismes se déroulent à l'interface Pd/cérine. Du point de vue électronique, l'interaction du Pd avec la cérine est expliquée par le transfert de charge à l'interface entre le Pd et la cérine : un transfert d'électrons du Pd vers la cérine aboutit à la formation de cations Ce³⁺ affaiblissant les liaisons Ce-O voisines, ce qui améliore la réactivité de l'oxygène à l'interface.

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I.7 : Comparaison des performances catalytiques pour l'oxydation du CO.

Catalyseurs	S BET m ² /g	Traitement initial	Mélange réactionnel	Prétraitement avec tests catalytiques	VVHM (L.h- 1.g _{cata})	Taille NPs Pd / nm	Propriétés de la cérine	T20 (°C)	T50 (°C)	T100 (°C)	Ref
3 %Pd/CeO ₂		350 °C (1h sous 5 % H ₂ dans l'Ar)	CO/O ₂ : 20,7 %/16,9 %	30 minutes à 300 °C CO/O ₂ : 20,7 %/16,9 %	120	1,5 - 2	Modifiée par amines Taille moyenne des cristallites = 10,8 nm	30	36	50	[111]
1 %Pd/CeO ₂ - rod	78	300 °C (4 heures) O ₂ /He 20 %/80%	CO/O ₂ : 2 %/2 %	3 heures à 300 °C (20 % O ₂ dans He)	60	Très grande dispersion	Plan (111)	100	125	162	[118]
1 %Pd/CeO ₂ - cube	28	300 °C (4 heures) O ₂ /He 20 %/80%	CO/O ₂ : 2 %/2 %	3 heures à 300 °C (20 % O ₂ /He)	60	2	Plan (100)	135	160	225	[118]
1 %Pd/CeO ₂ - rod	78	300 °C (4 heures) O ₂ /He 20 %/80%	CO/O ₂ : 2 %/2 %	3 heures à 300 °C (20 % O ₂ / He)	60	Atomes isolés	Plan (111)	100	125	175	[114]
1 % Pd/CeO ₂	94,4	350 °C (8 heures, air statique)	CO/O ₂ : 2 %/8 %	30 minutes à 350 °C (O ₂ /He)	300	Atomes isolés	Plan (111)	115	153	175	[120]
1 % Pd/CeO ₂	45,5	800 °C (8 heures, air statique)	CO/O ₂ : 2 %/8 %	30 minutes à 350 °C (O ₂ /He)	300	Atomes isolés	Plan (111)	115	140	152	[120]
1 % PdO/CeO ₂	--	CeO ₂ calciné à 800 °C et Pd/CeO ₂ calciné 400 °C(4h) air statique	CO/O ₂ : 2 %/8 %	30 minutes à 350 °C (O ₂ /He)	300	-		115	144	178	[120]
0,33 % Pd/CeO ₂	37	400 °C (4 heures sous Ar)	CO/O ₂ : 1 %/20,79 %	1 heure à 200 °C (Ar) (5 % H ₂ /Ar)	90	Dispersion du Pd 46 % (Nps) taille -	CeO ₂ réduit 300 °C avant imprégnation/ Réduit à 200 °C après imprégnation	60	80	125	[121]
0,31 % Pd/CeO ₂	30	400 °C (4 heures sous Ar)	CO/O ₂ : 1 %/20,79 %	1 heure à 200 °C (5 % H ₂ /Ar)	90	Dispersion du Pd 72 % (Nps) taille -	CeO ₂ réduit 500 °C avant imprégnation/ Réduit à 200 °C après imprégnation	55	70	110	[121]
0,33 % Pd/CeO ₂	39	400 °C (4 heures sous Ar)	CO/O ₂ : 1 %/20 %	1 heure à 200 °C (Ar) (5 % H ₂ /Ar)	90	Dispersion du Pd 36 % (NPS) taille -	Réduit à 200 °C après imprégnation	68	85	130	[121]
0,5 % Pd/CeO ₂	77	400 °C (2 heures sous Air statique)	CO/O ₂ : 1 %/20 %	-	72	Atomes isolés	Sans Pr	206	231	255	[122]

Chapitre I : Etude bibliographique

0,5 % Pd/Pr- CeO ₂ -2,5%	83	400 °C (2 heures sous Air statique)	CO/O ₂ : 1 %/20 %	-	72	Atomes isolés	2,5 % massique Pr	168	187	226	[122]
0,5 % Pd/Pr- CeO ₂ -5%	81	400 °C (2 heures sous Air statique)	CO/O ₂ : 1 %/20 %	-	72	Atomes isolés	5 % massique Pr	134	149	160	[122]
0,5 % Pd/Pr- CeO ₂ -7%	111	400 °C (2 heures sous Air statique)	CO/O ₂ : 1 %/20 %	-	72	Atomes isolés	7 % massique Pr	162	181	190	[122]
0,5 % Pd/Pr- CeO ₂ -10%	96	400 °C (2 heures sous Air statique)	CO/O ₂ : 1 %/20 %	-	72	Atomes isolés	10 % massique Pr	193	225	250	[122]

Chapitre I : Etude bibliographique

L'interface Pd/CeO₂ a également été sondée par spectroscopies IR et UV-Vis en réflexion diffuse par le groupe de F. Bonzon-Verduraz [123]. L'adsorption du CO est utilisée comme molécule sonde sur un catalyseur Pd/CeO₂ (1,58 % en masse de Pd, surface spécifique : 115 m²/g après une calcination à 400 °C). A l'état oxydé, le Pd est sous forme de NPs de PdO. Ces dernières sont réduites à température ambiante par l'introduction de 130 mbar de CO, ce qui rend impossible l'étude du catalyseur à l'état oxydé. Par conséquent, des pressions de CO beaucoup plus faibles doivent être utilisées pour éviter une réduction rapide de PdO. La spectroscopie IR montre qu'une réduction à 300°C sous H₂ pendant 2 heures entraîne la formation de cations Ce³⁺ et de lacunes d'oxygène autour des NPs de Pd. Le caractère basique de ces sites permettrait un transfert d'électrons de la cérine vers le Pd renforçant les liaisons Pd-CO [123], confirmant l'importance de la cérine et de l'interface Pd/cérine dans la réaction d'oxydation du CO. Le rôle clé des lacunes d'oxygène est également discuté par Monteiro et al. [124] qui ont étudié l'impact de la nature du précurseur de Pd sur sa dispersion (1 % en masse) sur l'alumine (208 m²/g) d'une part et la cérine (127 m²/g), elle-même supportée sur l'alumine, d'autre part. Les résultats, notamment obtenus en chimisorption de CO suivie par spectroscopie IR, montrent que la présence de lacunes d'oxygène en surface de la cérine impacte fortement la dispersion du Pd et la nanostructure des NPs de Pd. Les auteurs font l'hypothèse que les cristallites de Pd se déposeraient en épitaxie sur les lacunes d'oxygène, favorisant des NPs de Pd exposant préférentiellement des plans (111) au détriment des plans (100) [124].

L'interaction Pd/cérine (1 % en masse) a également été étudiée par Kim K. B. *et al.* [125] pour l'oxydation du propane (Pd/CeO₂-9, S_{BET} = 3,7 m²/g et Pd/CeO₂-300, S_{BET} = 228 m²/g). Ces oxydes ont été calcinés à 500 °C et n'ont pas subi de réduction préalable. La figure I.21 montre la variation de la conversion du propane en fonction de la température dans un mélange réactionnel stœchiométrique. Malgré sa faible surface spécifique, Pd/CeO₂-9 est le plus actif, atteignant une conversion totale dès 260 °C. Le catalyseur Pd/CeO₂-300, présentant une très grande surface spécifique et une dispersion du Pd de 65 %, n'est le plus performant que pour des températures inférieures à 245 °C. Cette étude a montré que la très forte interaction entre les espèces actives PdOx et une cérine de grande surface spécifique entraîne la formation sous mélange réactionnel dès 250 °C d'une solution solide PdCeOx peu active, expliquant les faibles performances catalytiques de Pd/CeO₂-300 au-delà de 250 °C. Cette publication suggère que les NPs de PdOx en faible interaction avec la cérine (faible dispersion) seraient l'espèce la plus active pour oxyder le propane.

La solution solide $\text{Pd}_x\text{CeO}_{2-\delta}$ catalytiquement peu active a également été observée sur des catalyseurs à base de Pd supporté sur $\text{Ce}_{0,62}\text{Zr}_{0,38}\text{O}_2$ ($52 \text{ m}^2/\text{g}$) et $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_2$ ($34 \text{ m}^2/\text{g}$) par une étude menée à IRCELYON [126]. Cette solution solide se formerait au cours d'une calcination à $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Par contre, une étape de réduction sous hydrogène à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 heure permettrait de réduire cette solution solide et de reconstruire des NPs de Pd. La réduction sous hydrogène entrainerait un changement de l'interaction métal/support en favorisant la migration d'oxygène (via des lacunes) dans la cériine et donc la formation de NPs de PdOx très dispersées, actives pour oxyder le propane.

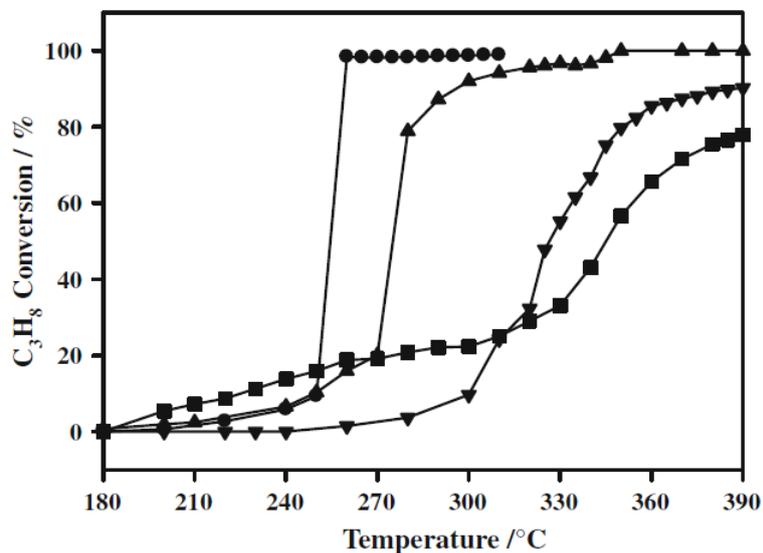


Figure I.21 : Conversion du propane en fonction de la température pour Pd/CeO₂-9 (●), Pd/CeO₂-300 (■), Pd/TiO₂-1(▲), Pd/TiO₂-51 (▼) [125]. Mélange réactionnel : C₃H₈/O₂ : 1 %/5 %.

Pour augmenter la concentration en lacunes d'oxygène, la catalyse trois voies a été mise en œuvre sur différents oxydes CZP préparés par co-précipitation contenant 8 % massique de Pr₂O₃ et différents rapports molaires Ce/Zr (8/1, 4/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/3, 1/4 et 1/8) [127]. Ces oxydes ont été imprégnés par 0,5 % en masse de Pd. Les réactions étudiées sont l'oxydation du CO et d'hydrocarbures (propane et propène) et la réduction de NO et NO₂ dans les conditions de la catalyse trois voies, c'est-à-dire à la stœchiométrie. Comme présenté dans le paragraphe IV.3, l'incorporation de Zr et de Pr permet la formation de lacunes d'oxygène et améliore l'OSC. Cependant, une baisse drastique de l'OSC est observée pour de faibles teneurs en Ce dans la solution solide (Ce/Zr < 1). Les oxydes riches en Ce (jusqu'au rapport Ce/Zr = 1) possèdent donc les valeurs les plus élevées d'OSC (entre 500 et 600 $\mu\text{mol}/\text{g}$) et également les

meilleures activités pour l'oxydation du CO et la réduction de NO₂ (la meilleure activité est observée pour Pd/CZP2/1, rapport Ce/Zr = 2/1) [127]. Les oxydes riches en Zr contiennent beaucoup plus de lacunes d'oxygène ce qui, d'après les auteurs, augmente leur interaction avec le Pd et les performances catalytiques pour l'oxydation des HC et du NO [127]. La nature des sites actifs n'est cependant pas déterminée. Comme attendu, le vieillissement des catalyseurs à 1100 °C diminue leur activité catalytique à cause du frittage des NPs de Pd et de l'oxyde (chute de la surface spécifique de ~94-128 m²/g à environ 10-14 m²/g). La structure cubique est par ailleurs déstabilisée par le vieillissement à haute température pour former une phase tétragonale, voire monoclinique pour des rapports Ce/Zr = ¼ et 1/8. La meilleure stabilité thermique est obtenue pour les rapports Ce/Zr = 1/1 et 2/1.

En résumé, le nombre d'atomes de Pd à l'interface avec la cérine est crucial pour l'oxydation du CO, d'où l'intérêt de particules de très petites tailles. Les lacunes d'oxygène en surface de la cérine au voisinage des NPs de Pd permettraient d'une part de mieux disperser le Pd et d'autre part de fournir à la réaction des oxygènes provenant du support. Les plans exposés de la cérine affectent également l'activité catalytique, le plan (111) serait le plus actif pour l'oxydation du CO. Par contre, concernant l'oxydation du propane, des NPs de plus grosse taille seraient préférable bien que l'apport des lacunes d'oxygène ait été mis en évidence. La formation d'une solution solide Pd_xCeO_{2-δ} inactive est reportée dans un mélange C₃H₈/O₂.

V.3. Propriétés dynamiques des catalyseurs Pd/CeO₂

Les travaux pionniers de Toyota ont montré en 2006 que la cérine permet d'éviter le frittage du Pt à 800 °C dans un milieu oxydant grâce à la formation de liaisons rigides Pt-O-Ce [128]. Depuis, plusieurs études [129–131] ont confirmé la capacité de la cérine à stabiliser le Pt sous forme ionique à haute température en milieu oxydant. Par exemple, en 2016, le groupe de Datye [131] a étudié l'impact de la présence de cérine sur la stabilité de NPs de Pt supportées sur de l'alumine dopée par du La (1% Pt) au cours de calcinations à 800 °C. Des cérines de morphologies différentes ont été utilisées : cubes (50 m²/g), bâtonnets (90 m²/g) et polyèdres (89 m²/g). En l'absence de cérine, les NPs de Pt coalescent pour former des grosses particules (5 nm) (Figure I.22). En présence de cérine mélangée au catalyseur Pt/La-Al₂O₃, le Pt, initialement présent sous forme de NPs supportées sur l'alumine migre sur la cérine pour se stabiliser sous forme d'atomes isolés. Ce phénomène est expliqué par la volatilité du PtO₂ formé sur les grosses particules de Pt dont la vapeur serait piégée par la cérine pour produire des

liaisons stables Pt-O-Ce évitant ainsi le frittage. La morphologie cubique des cristallites de cérine est moins efficace que les bâtonnets et les polyèdres pour stabiliser le Pt car les cations Pt^{2+} seraient principalement stabilisés sous forme de cations isolés sur les marches des plans (111).

D'autres études appuyées par des calculs DFT indiquent que les cations Pt^{2+} pourraient également se stabiliser sur les plans (100) [132,133]. La formation d'atomes isolés de Pt sur la cérine avec une dispersion de 100 % laisser envisager une très bonne activité catalytique. Néanmoins, plusieurs études ont montré la faible activité catalytique voire l'inactivité des atomes isolés de Pt pour l'oxydation du CO, comparée à celle de petites NPs de Pt [129,134,135].

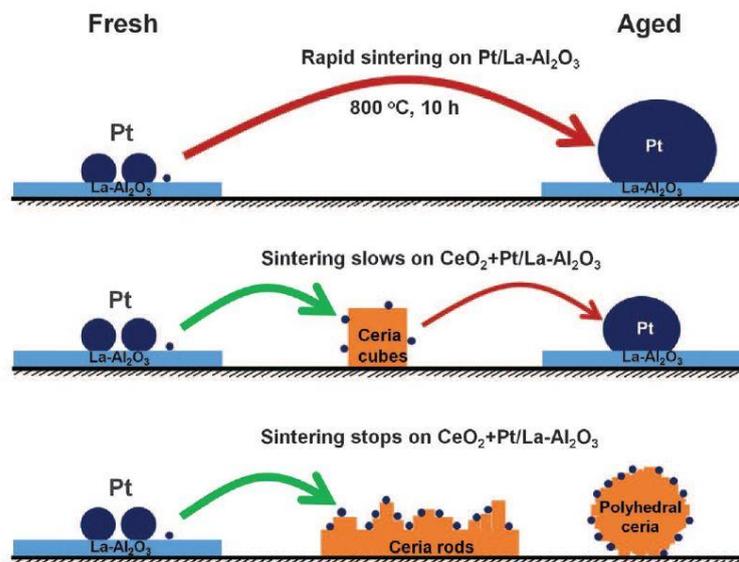


Figure I.22 : Schéma explicatif du Pt stabilisé sur différentes morphologies de cérine et son risque de frittage à 800 °C [131].

De plus, les atomes isolés de Pt sur la cérine ne sont pas stables en milieu réducteur qui conduit à la rupture des liaisons Pt-O-Ce, engendrant le frittage et la formation rapide de NPs de Pt. Une étude conjointe entre KIT (Karlsruhe Institute of Technology) et IRCELYON a montré que ces propriétés dynamiques de l'interface Pt/CeO₂ en fonction de la température et du milieu réactionnel peuvent être mise à profit pour former in-operando des NPs de Pt de taille contrôlée et optimale pour l'oxydation du CO [136]. En effet, les conditions de réduction (température, durée, nature du réducteur (H₂, CO, C₃H₆) d'un catalyseur Pt/CeO₂ contenant principalement

des atomes isolés de Pt permettent de contrôler la taille, la morphologie et l'état électronique des NPs de Pt formées (figure I.23).

Le catalyseur Pt/CeO₂ (1 % Pt, 30 m²/g, calcination initiale sous oxygène à 500 °C) a été réduit soit au cours de pulses redox (« controlled reduction ») à 250 °C en utilisant le CO, l'hydrogène ou le propène comme réducteur, soit pendant 1 h sous 2 %H₂ à une température donnée (réduction conventionnelle). L'activité catalytique maximale pour l'oxydation du CO a été obtenue en utilisant le CO dans les pulses redox. Les mesures EXAFS ont montré que le Pt se trouve sous forme dispersé (nombre de coordination Pt-Pt presque égale à 0) et oxydé (Pt²⁺) après l'étape initiale de calcination. Il y a formation de NPs de Pt au cours des pulses sous CO (nombre de coordination Pt-Pt = 3) qui sont légèrement plus grandes que celles générées sous H₂ (nombre de coordination Pt-Pt proche de 2). Dans les 2 cas, la taille de NPs est inférieure à 2 nm. La microscopie TEM environnementale (ETEM) a montré que ces NPs de Pt peuvent se redisperser probablement sous forme atomique sous O₂ dès 400 °C alors que ce n'est pas le cas pour des NPs > 2 nm. Ces propriétés dynamiques du Pt (redispersions sous atmosphère oxydante/formation de NPs sous atmosphère réductrice) n'a pas été détectée sur l'alumine (Figure I.23).

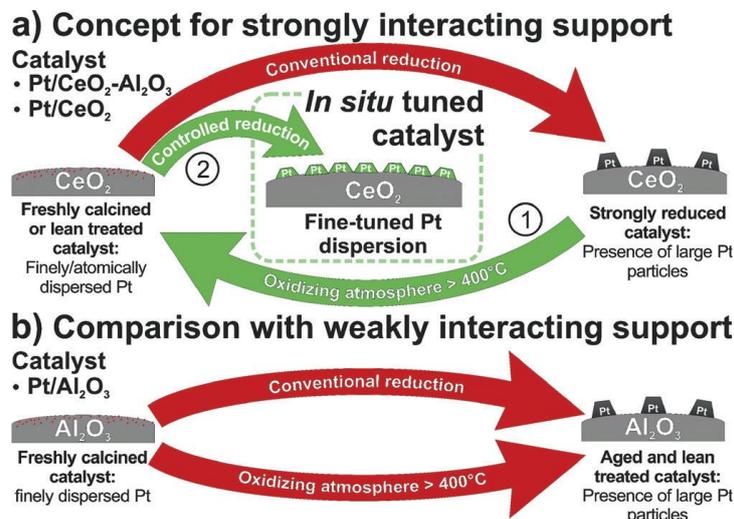


Figure I.23 : Schéma de principe du phénomène de formation de NPs de Pt et de leur redispersion (Pt/CeO₂ et Pt/Al₂O₃) [136].

L'étude des propriétés dynamiques de l'interface Pd/cérine a commencé plus récemment. En 2009, la superstructure Pd-O-Ce a été démontrée pour la première fois par Colussi *et al.* [137] sur un catalyseur Pd/CeO₂ (1 % Pd, 5,4 m²/g, calciné à 900 °C pendant 4 heures) préparé par méthode de combustion (figure I.24). La superstructure Pd-O-Ce, observée en HRTEM et

modélisée par DFT (figure I.24), est formée par un atome de Pd relié à deux atomes d'oxygène de la première couche et à deux autres atomes d'oxygène de la deuxième couche.

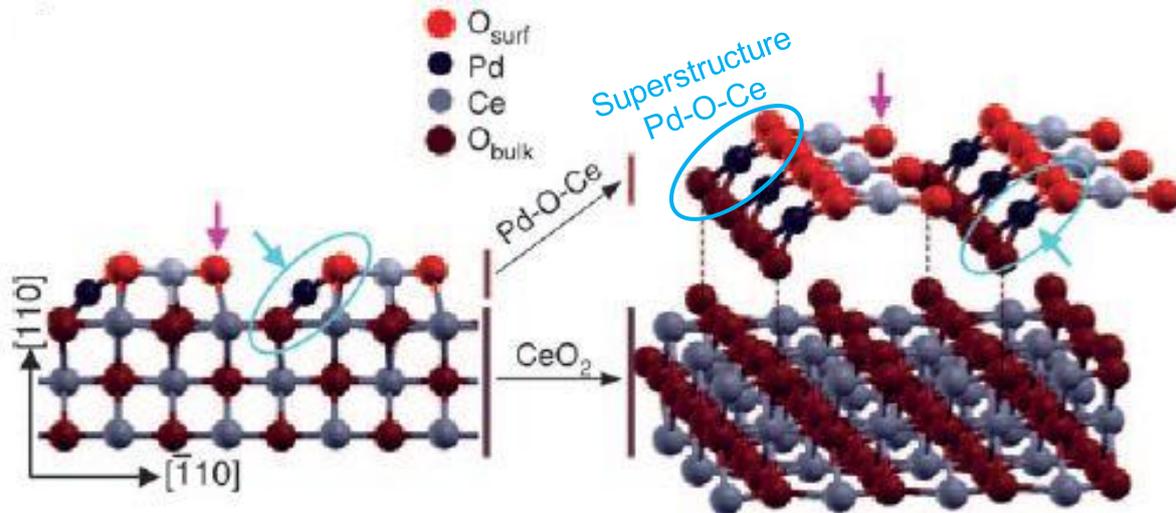


Figure I.24 : schéma montrant la superstructure Pd-O-Ce suite à des calculs DFT [137].

Cette superstructure Pd-O-Ce également dénommée carré-plan de $[PdO_4]$ (« square-planar ») permet de stabiliser des cations Pd^{2+} et des atomes d'oxygène de surface sous-coordinés (flèche rose sur figure I.24), censés être plus labiles.

D'un point de vue expérimental, en 2017, G. Spezzati *et al.* [114] ont préparé et caractérisé un catalyseur Pd/CeO₂-rod (CeO₂-rod préparé par synthèse hydrothermal et calciné à 500 °C, 1 % Pd, calciné à 300 °C pendant 4 h, surface spécifique de 78 m²/g) par AC-STEM (Aberration-Corrected Scanning Transmission Electron Microscopy), EXAFS et CO-FTIR. Ils ont vérifié que le plan majoritaire exposé des cristallites de cérine en forme de bâtonnets est le (111), plan le plus stable en surface de la cérine [138]. A l'état oxydé, aucune NP de Pd ou PdOx n'a pu être mise en évidence en microscopie. Ce résultat suggère que le Pd est à l'état très dispersé. Comme déjà évoqué, il est néanmoins très difficile de distinguer une NP de PdO ou Pd sur la cérine du fait du très faible contraste lié au numéro atomique élevé du cérium. Pour démontrer la dispersion du Pd, les chercheurs ont caractérisé le catalyseur par EXAFS. Après le prétraitement oxydant à 300 °C, le nombre de coordination Pd-Pd est proche de 0, suggérant fortement que le Pd se trouve sous forme d'atomes isolés. Après une réduction à 300 °C, des NPs de Pd de taille voisine de ~ 2 nm ont pu être visualisées par AC-TEM, démontrant la formation de NPs de Pd au cours de la réduction, phénomène similaire à celui observé sur des catalyseurs Pt/CeO₂. Néanmoins, contrairement aux catalyseurs SAC Pt/CeO₂, le catalyseur

frais contenant des atomes isolés est très actif pour l'oxydation du CO avec une conversion complète dès 170 °C. D'après le tableau I.7, les valeurs de T20 et T50 sont inférieures à celles obtenues pour un catalyseur Pd/CeO₂-cube ayant des NPs de Pd de 2 nm [118] dans les mêmes conditions opératoires. Par contre, cette étude ne donne pas les performances catalytiques du catalyseur Pd/CeO₂-rod après une étape de réduction à 300 °C, information qui pourtant permis de conclure sur l'activité des atomes isolés de Pd. D'après les auteurs, l'absence de Pd⁰ dans le catalyseur SAC permettrait d'éviter la forte adsorption inhibitrice du CO à basse température. L'adsorption du CO comme molécule sonde a, par ailleurs, été suivie par FTIR à 50 °C au cours de pulses de CO après une oxydation à 300 °C sous O₂. Les résultats montrent que l'état oxydé du Pd serait réduit sous CO à 50 °C, le CO permettant la réduction de la cérine et la formation de petits clusters de Pd très dispersés qui pourraient être l'espèce active formée sous le mélange réactionnel. La figure I.25 montre deux light-off (LO) successifs pour l'oxydation du CO jusqu'à 300 °C durant le chauffage et le refroidissement sous mélange réactionnel (2 %CO / 2 %O₂). Ces résultats démontrent la stabilité des performances et donc des espèces de Pd formées sous le mélange réactionnel à partir des atomes isolés. Des calculs DFT ont été réalisés pour attribuer les bandes DRIFT liées à l'adsorption du CO sur le catalyseur (figure I.26) [114] en présence d'oxygène. Les bandes à 2137 cm⁻¹ et 2098 cm⁻¹ sont attribuées au CO adsorbé respectivement sur PdO₂ et PdO, qui seraient les espèces actives pour l'oxydation du CO à basse température. De plus, la large et faible bande à 1900 cm⁻¹ seraient liée au CO ponté sur des petits clusters de Pd de type Pd₃O sur lesquels des atomes d'oxygènes sont adsorbés.

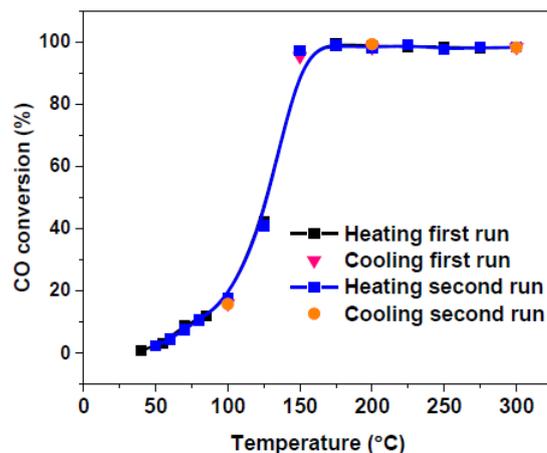


Figure I.25 : Comparaison des performances catalytiques pour l'oxydation du CO durant deux cycles pendant le chauffage et le refroidissement pour Pd/CeO₂-rod [114].

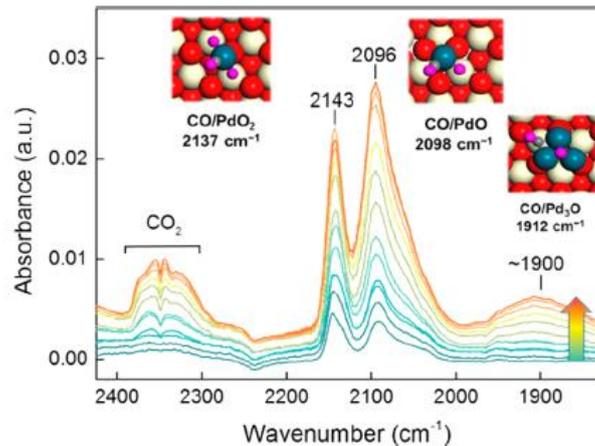


Figure I.26 : Spectres DRIFT suite à l'ajout de petites doses de CO sur Pd/CeO₂-rod à 50 °C en présence de 2 mbar d'O₂ à 50 °C (dans les configurations DFT : rouge (oxygène de surface), blanc (atome de Ce du surface), bleu (atome de Pd) et rose (oxygène adsorbé) [114].

Ce même groupe a calculé la barrière d'énergie pour la diffusion de Pd et de PdO₂ et de petits cluster Pd_n (n=2-21) à la surface des plans (111) de la CeO₂. Les espèces PdO₂ seraient plus fortement liées que les atomes de Pd et donc plus résistantes au frittage. Les calculs montrent qu'en milieu oxydant les espèces stables sont les cations isolés alors qu'en milieu réducteur les espèces stables sont les petits cluster Pd_n [114].

En 2018, You *et al.* [121] ont exploré l'activité catalytique de catalyseurs Pd/CeO₂ (~0,3 % Pd) en fonction de la nature (degré d'oxydation, interaction avec le support) du Pd. Pour faire varier ce paramètre, le Pd a été imprégné sur une cérine (39 m²/g) préalablement réduite sous 5 % d'hydrogène à différentes températures (Pd/CeO₂-T avec T= 300, 400, 500 et 600 °C). La réduction de la cérine permet de réduire les cations Ce⁴⁺ en Ce³⁺ tout en créant des lacunes d'oxygène et donc d'accroître l'interaction Pd/cérine. Cette préparation est effectuée dans une boîte à gants dans le but de garder les lacunes d'oxygène en surface de la cérine réduite. La concentration des lacunes d'oxygène augmente avec la température de réduction. L'échantillon Pd-CeO₂-500 est le plus réductible et présente sur les spectres H₂-TPR un pic de réduction intense vers 100 °C alors que les autres catalyseurs se réduisent à plus basse température [121], notamment en dessous de 0 °C pour Pd/CeO₂ de référence dont la cérine n'a pas été réduite au préalable.

Des mesures XPS, Raman et EXAFS montrent que l'imprégnation des oxydes Pd/CeO₂-400, Pd/CeO₂-500, Pd/CeO₂-600 aboutit à une dispersion totale avec des cations dans la structure carré-plan [PdO₄] décrite plus tôt [121] Au contraire, le catalyseur Pd-CeO₂ (pas de réduction préalable) contient des NPs de PdO et de Pd⁰ [121], ainsi que Pd-CeO₂-300 dans lequel le Pd est également sous forme de cations Pd²⁺ dans [PdO₄]. Néanmoins, ces conclusions ont été

obtenues à l'aide d'analyses XPS réalisées sous haut vide, qui peut probablement réduire la cérine et une partie des cations Pd. De plus, les nombres de coordination Pd-Pd ne sont pas reportés malgré des mesures EXAFS, ne permettant pas de démontrer clairement la présence de cations isolés et une dispersion atomique de 100 % du Pd. Cette étude est tout de même intéressante pour mon travail car elle décrit les performances catalytiques pour l'oxydation du propane dans un mélange réactionnel oxydant (figure I.27) au cours de LO en montée et descente de température entre 200 et 700°C, avec un plateau de 2 h à 700°C entre les deux. En montée de température, la figure I.27 montre que Pd/CeO₂ est le plus actif car contenant la plus importante teneur de NPs de PdO. Au contraire, les cations dispersés Pd²⁺ dans [PdO₄] présentent une faible performance catalytique. Tous les catalyseurs sont moins performants en descente de température qu'en montée. Néanmoins, cette désactivation est moins marquée pour Pd/CeO₂-500. Cette meilleure stabilité a été confirmée par la mesure de la conversion du propane dans le temps à 500 °C (figure I.27C). Les mesures XPS après les tests catalytiques sur le catalyseur Pd/CeO₂-500 montrent la formation de NPs de PdO aux dépens de la superstructure [PdO₄]. Ces espèces PdO peuvent être à l'origine de la meilleure activité catalytique lors de la descente de température et donc expliquer sa meilleure stabilité relative. Au contraire, les NPs de PdO dans Pd/CeO₂ et Pd/CeO₂-300 réagissent avec la cérine à haute température (après les tests catalytiques jusqu'à 700 °C et les tests de stabilité à 500 °C) pour former la solution solide PdCeO_x peu active, en accord avec l'étude Kim K. B. *et al.* [125]. En conclusion, des cations Pd²⁺ bien dispersés dans la superstructure [PdO₄] semblent évoluer dans le mélange réactionnel vers des petits clusters de PdO plutôt que vers la solution solide PdCeO_x, qui n'est pas active en catalyse. Ce résultat est en accord avec les études détaillées précédemment sur l'oxydation du propane [109,110,126].

La figure I.27A montre également que le catalyseur Pd/CeO₂-500, supposé avoir une dispersion atomique initiale du Pd dans la superstructure Pd-O-Ce, présente une faible activité pour l'oxydation du CO. Ce résultat est en contradiction avec d'autres études reportées dans la littérature parues récemment.

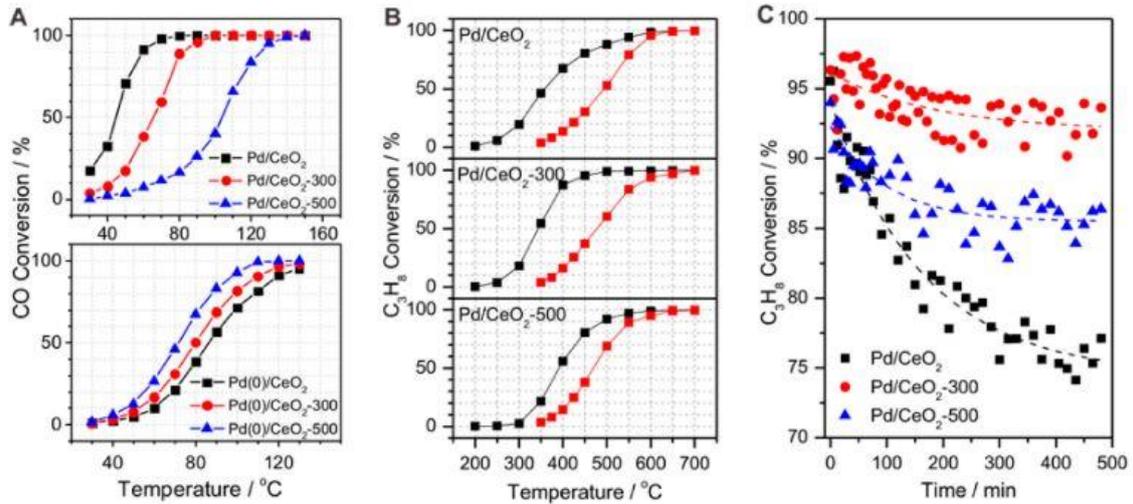


Figure I.27 : **A)** conversion du CO pour la réaction d'oxydation du CO (Pd(0) après une réduction à 200 °C sous 5 % H₂/Ar) Mélange réactionnel : CO/O₂ : 1 %/20 %.) **B)** Profils light-off pour la conversion du C₃H₈ en chauffant ■ et en refroidissant ■. **C)** Variation de la conversion du propane à 500 °C en fonction du temps pour les différents catalyseurs Pd/CeO₂, Pd/CeO₂-300, Pd/CeO₂-500 [121]. Mélange réactionnel : C₃H₈/O₂ : 0,2 %/2 %.

Par exemple, en 2020, le groupe de H. Lee [139] a étudié des catalyseurs M(Pd, Pt, Ni)/CeO₂/γ-Al₂O₃, le métal M est stabilisé sous forme d'atomes isolés ou de clusters bien dispersés. Le protocole de préparation schématisé par la figure I.28 consiste à, réduire une alumine-γ pour créer des défauts à sa surface (sites Al³⁺_{penta} insaturés), l'imprégner de cérine (10 % en masse) ensuite d'imprégner le métal (1 % en masse) sur la cérine. Trois températures d'imprégnation du métal sont utilisées (40, 60, 80 °C), tout en variant la vitesse d'évaporation pour chaque température lors des étapes d'imprégnation. La dernière étape est une calcination à 500 °C (sous air statique pendant 5 heures) suivie par une réduction toujours à 500 °C (10 % H₂/N₂ pendant 2 heures). Les catalyseurs préparés sont dénommés en fonction de la température d'imprégnation : 40M, 60M et 80M avec M= Pt, Pd, Ni. Je vais détailler les résultats liés au Pd.

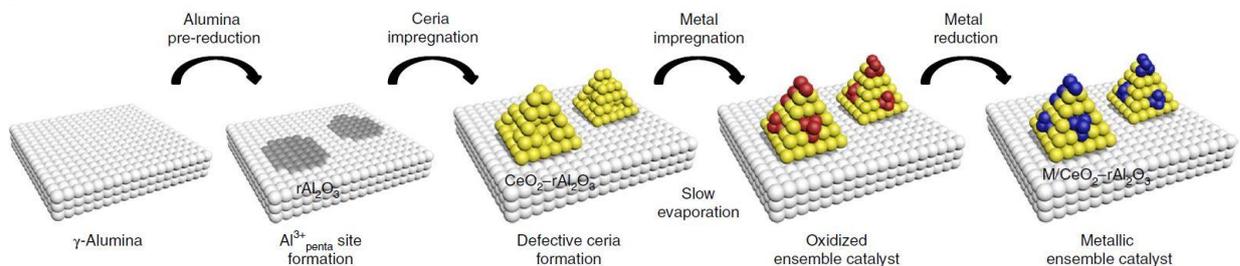


Figure I.28 : protocole expérimental pour la préparation des catalyseurs 40M, 60M et 80M [139].

Chapitre I : Etude bibliographique

Ces catalyseurs ont été caractérisés par chimisorption pulsée de CO, CO-DRIFT, XPS, XANES et STEM. Les auteurs ont pu déduire la présence d'atomes isolés de Pd pour l'échantillon 80Pd, de clusters de Pd pour l'échantillon 40Pd et des deux formes de Pd pour l'échantillon 60Pd. Tous les catalyseurs ont la même surface spécifique (proche de 45 m²/g et des teneurs comparables en Pd (tableau I.7). Une dispersion de 100 % pour les trois échantillons a été déterminée par chimisorption pulsée de CO. L'EXAFS indique un nombre de coordination Pd-Pd de 0,1 (R) pour 80Pd, 2,9 (R) pour 40Pd et 1,7 (R) pour 60Pd en accord avec l'absence de liaisons Pd-Pd pour 80Pd et donc la présence d'atomes isolés de Pd et de petits clusters de Pd pour 40Pd. Les résultats XANES et XPS montrent que le Pd est majoritairement à l'état métallique pour 40Pd et 80Pd (à noter que les mesures XPS ont été faites sous haut vide ce qui induit probablement une réduction des cations Ce⁴⁺ et Pd^{x+}). En comparant les rapports Pd⁰/Pd^{x+}, les auteurs concluent que le Pd dans le catalyseur SAC (80M) est légèrement plus oxydé.

Les auteurs ont mesuré l'activité catalytique pour la catalyse trois voies dans un mélange complexe mais également pour la réduction de NO par le CO, l'oxydation du CO et du propane. Concernant cette dernière réaction (0,2 % C₃H₈ et 2 % O₂ dans l'He), le catalyseur 40Pd contenant majoritairement des clusters de Pd présente la meilleure activité catalytique tandis que les atomes isolés (80 Pd) sont inactifs en dessous de 350 °C (figure I.29) [139]. La figure I.30 montre que l'activité catalytique pour l'oxydation du CO (mélange réactionnel 1 % CO et 1 % O₂ dans l'He) est comparable pour les deux catalyseurs **Pd ESC (40Pd)** et **Pd SAC (80Pd)**, suggérant que les cations isolés Pd²⁺ ainsi que les petits cluster PdO_x sont actifs pour l'oxydation du CO jusqu'à 140 °C ce qui est en contradiction avec l'étude détaillée précédemment de You et al. [121]. Dans le mélange réactionnel complexe (CO, NO, C₃H₆, C₃H₈, H₂O), les cations isolés perdent leur activité pour l'oxydation du CO. Cette différence proviendrait d'une compétition d'adsorption entre le CO et d'autres réactifs (NO, C₃H₆). D'une manière générale, les petits clusters subnanométriques (dispersion proche de 100 %) sont beaucoup actifs que les cations isolés quelle que soit la réaction, ce qui est, cette fois, en bon accord avec l'étude de Huang [121]. A noter que les catalyseurs ECS montrent une bonne stabilité après un prétraitement hydrothermal à 900 °C pendant 24 heures suivi par une réduction à 500 °C (10 % H₂/N₂ pendant 2 heures). L'activité catalytique est conservée ce qui n'est pas le cas pour un catalyseur commercial [139]. La taille des petits clusters est conservée après le traitement hydrothermal d'après des analyses EXAFS et DRIFT.

Les bandes obtenues en DRIFT ont été attribuées par des calculs DFT : la bande 2143 cm^{-1} est attribuée au CO adsorbé linéairement sur un atome isolé Pd_1/CeO_2 , et les bandes 2075 et 2116 cm^{-1} au CO adsorbé sur un petit cluster formé de 4 atomes de Pd (Pd_4/CeO_2) [139].

L'ensemble des modélisations DFT permettent de conclure que les nombres d'ondes supérieurs à 2000 cm^{-1} (inférieurs à 2160 cm^{-1}) correspondent au CO adsorbé soit sur des atomes isolés de Pd (cations) soit sur des clusters sub-nanométriques de Pd formés par quelques atomes de Pd (sans doute 2D). Les nombres d'onde inférieurs à 2000 cm^{-1} sont liés au CO est adsorbé sur des NPs 3D de Pd.

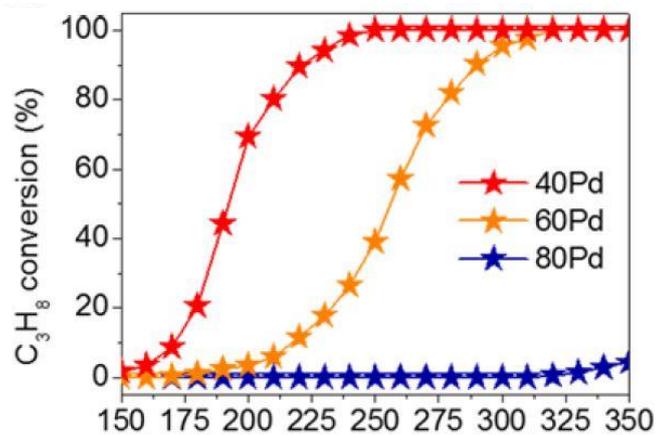


Figure I.29 : Conversion du propane pour 40Pd, 60Pd et 80Pd (0,2 % C_3H_8 et 2 % O_2 dans l'He) [139].

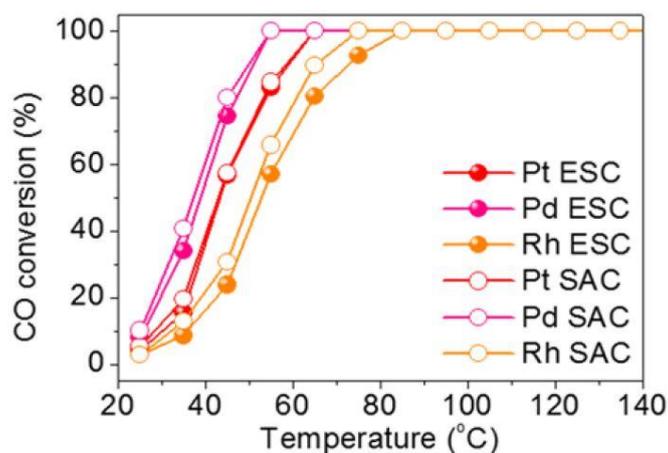


Figure I.30 : Conversion CO pour des catalyseurs ESC et SAC imprégné au Pd, Rh et Pt (mélange réactionnel 1 % CO et 1 % O_2 dans l'He) [139].

Chapitre I : Etude bibliographique

Une autre étude expérimentale sur la réactivité des atomes isolés de Pd sur la cérine a été publiée en 2020 [120]. Le support CeO_2 a été préparé par décomposition thermique du nitrate à $350\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 heures (surface spécifique : $92,3\text{ m}^2/\text{g}$). L'imprégnation du Pd (1% en masse) a été effectuée par voie d'imprégnation en humidité naissante suivie d'une étape de séchage à $80\text{ }^\circ\text{C}$ pendant une nuit. D'après cette étude, l'imprégnation du palladium améliore la stabilité thermique de la cérine après une calcination à $800\text{ }^\circ\text{C}$ [120], car sa surface spécifique conserve une valeur de $45,5\text{ m}^2/\text{g}$ au lieu de $7,3\text{ m}^2/\text{g}$ sans Pd. L'état d'oxydation du Pd et son interaction avec la cérine dépendent de la température de calcination. Le premier catalyseur a été calciné à $350\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 heures (Pd/Ce350) et le second à $800\text{ }^\circ\text{C}$ sous air pendant 8 heures (Pd/CeAT, surface spécifique : $45,5\text{ m}^2/\text{g}$) [120], ce qui permet d'augmenter la cristallinité et la concentration en défauts de l'oxyde (notamment les lacunes d'oxygène). Les auteurs évoquent une migration de surface des cations Pd^{2+} à haute température. Une troisième synthèse a été effectuée pour obtenir des NPs de PdO (PdO/CeO₂). Dans ce cas, la cérine a été calcinée à $800\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 4 h (surface spécifique : $7,3\text{ m}^2/\text{g}$) avant l'imprégnation du Pd suivie d'une étape de séchage à $120\text{ }^\circ\text{C}$ pendant une nuit et d'une calcination sous air statique pendant 4 heures à $400\text{ }^\circ\text{C}$ [120]. Enfin, les auteurs ont cherché à former la solution solide $\text{Ce}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_2$ en réalisant une co-précipitation des nitrates de Ce et de Pd dans KOH (pH = 8,8 - 9) suivie par une calcination à $450\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 4 heures [120], d'une étape de lavage pour enlever le potassium et d'une dernière calcination à $600\text{ }^\circ\text{C}$. Les mesures XANES et EXAFS montrent que le Pd est dispersé sous forme cationique Pd^{2+} dans les deux catalyseurs Pd/Ce350 et Pd/CeAT (nombre de coordination Pd-Pd proche de 0). Cependant, dans le cas de Pd/Ce350, les cations Pd^{2+} sont liés à 4 atomes d'oxygène (coordination proche de 4 comme dans la structure plan carré [PdO_4]) alors que les lacunes d'oxygène de la cérine induites par la calcination à $800\text{ }^\circ\text{C}$ provoquent une coordination moyenne des cations Pd^{2+} proche de 5, et donc la présence de cations Pd^{2+} insaturés. Dans les deux cas, ces espèces atomiquement dispersées Pd^{2+} ne sont pas stables sous le mélange réactionnel (CO/O_2 : 2 %/8 %) et se réduisent pour former des clusters de PdOx. En conséquence, les auteurs ont choisi de mesurer les performances catalytiques en descente de température entre 180 et $30\text{ }^\circ\text{C}$ (light-out) afin d'éviter au maximum la réduction et la reconstruction des cations isolés. La figure I.31 montre une comparaison des light-out pour Pd/CeAT, Pd/Ce350, PdOx/CeO₂ et $\text{Ce}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_2$. L'échantillon préparé par la méthode AT présente la meilleure activité catalytique à basse température avec une valeur de T50 de $80\text{ }^\circ\text{C}$ malgré une plus faible surface spécifique par rapport à Pd/Ce350. Les auteurs attribuent cette excellente activité aux sites insaturés Pd^{2+} induits par la présence de lacunes d'oxygène.

Cependant, ces sites étant instables, ils se réduisent sous mélange réactionnel pour former des petits clusters de PdOx et des nanoparticules de Pd⁰ [120].

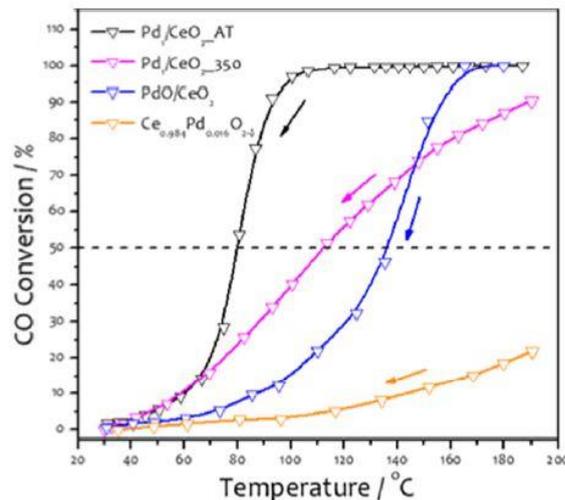


Figure I.31 : Comparaison des light-out pour l'oxydation du CO des différents catalyseurs étudiés par la référence [120]. Mélange réactionnel : CO/O₂ : 2 %/8 %.

Cette étude bibliographique montre que la détermination des sites actifs de Pd supportés sur des oxydes de cériine pour l'oxydation du propane et du CO est complexe. Néanmoins, plusieurs études semblent indiquer que les clusters sub-nanométriques de PdOx avec un rapport Pd²⁺/Pd⁰ élevé seraient les plus efficaces pour la combustion du CO et du propane. Les NPs de PdOx de petites tailles permettent de maximiser l'interface entre le Pd et la cériine. Cette interaction métal/support joue un rôle crucial dans l'activité catalytique surtout pour l'oxydation du CO. Les plans de la cériine affecte cette interaction, des études montrent que sur le plan (111) de la cériine, le Pd est stabilisé sous forme très dispersée voir atomique. Des calculs DFT montrent différents mécanismes de l'oxydation du CO qui dépendent de la nanostructure du Pd et du plan de la cériine. La réductibilité de la cériine et la présence de lacunes d'oxygène ont également un impact sur la dispersion su Pd.

Récemment, les propriétés dynamiques de l'interface Pd/CeO₂ constituent un sujet de débats dans la littérature. La présence de cations isolés de Pd²⁺ a été montré en EXAFS et modélisée par DFT (structure carré-plan [PdO₄]). L'activité catalytique des atomes isolés de Pd pour l'oxydation du CO est variable selon les publications, certainement à cause de leur instabilité sous mélange réactionnel qui dépend des conditions expérimentales (température, pressions partielles...). Concernant l'oxydation du propane, les résultats sont moins nombreux mais

convergent vers une plus forte activité de NPs de PdO_x par rapport aux atomes isolés. Néanmoins les catalyseurs initialement contenant des atomes isolés de Pd, semblent former sous mélange réactionnel ou réducteur des petites NPs actives et éviter la production des solutions solides Ce_{1-x}Pd_xO₂ inactives. A noter que toutes ces études concernent seulement Pd/CeO₂. Aucune publication (sauf une ref [127]) n'a étudié des catalyseurs à base de Pd supporté sur CZP.

Une publication parue en 2021 a étudié des catalyseurs Pd/CP pour l'oxydation du CO [122]. Plusieurs teneurs en Pr (2,5, 5, 7,5 et 10 % massique Pr) ont été incorporées dans la cérine par synthèse hydrothermale et calcinées à 400 °C pendant 2 heures sous air. Le Pd a été imprégné (0,5 % en masse) sur CP et la cérine pure pour comparaison, suivi d'une calcination à 300 °C. Les caractérisations XAS ont démontré, pour la première fois, que la cérine-praséodyme est capable de stabiliser le Pd sous forme atomique dans la structure [PdO₄] (nombre de coordination Pd-Pd proche de 0) tout comme la cérine pure. De plus, les mesures XPS, Raman et TPR semblent indiquer que l'incorporation du Pr augmente la quantité de lacunes d'oxygène autour du Pd qui seraient maximales pour 5% massique de Pr. Néanmoins, les analyses XPS ont été réalisées sous haut vide, ce qui peut réduire les cations Ce⁴⁺ et Pr⁴⁺ et donc mettre en doute le résultat sur les rapports Pr³⁺/Pr⁴⁺ notamment. Les performances catalytiques pour l'oxydation du CO ont été comparées (tableau I.7) au cours de LO jusqu'à 300 °C. Les catalyseurs imprégnés au Pr montrent des valeurs de T20 et T50 inférieures à celle de Pd/CeO₂, le catalyseur Pd/CP (5 % Pr) étant le plus actif dans toute la gamme de température. La stabilité de cette activité a été vérifiée à 160 °C pendant 100 heures [122], démontrant que l'espèce active (atomes isolés ou clusters de Pd formés sous le mélange réactionnel) est stable à cette température. A partir de caractérisations DRIFT, de mesures cinétiques (énergies d'activation et ordres de réaction) et de calculs DFT, les auteurs font l'hypothèse que l'ajout de Pr permet d'une part d'accroître la concentration en lacunes d'oxygène et donc de faciliter l'adsorption et la dissociation de l'oxygène et d'autre part de promouvoir la désorption de CO₂ en limitant la formation de carbonates. Par contre, aucune caractérisation après catalyse ne permet de clairement conclure sur la nature de l'espèce active de Pd.

Conclusion et objectifs :

Cette étude bibliographique résume les propriétés des oxydes mixtes à base de cérine pour la dépollution automobile. Le défi principal consiste à optimiser la formulation des catalyseurs pour augmenter leur activité à basse température afin de mieux répondre aux futures normes imposées. D'après la littérature, l'incorporation du Pr de valence mixte trivalente et tétravalente impacte les propriétés de réductibilité et de mobilité de l'oxygène de la cérine et par suite sa capacité à stocker l'oxygène. Les cations Pr^{4+} sont moins stables que les cations Ce^{4+} et donc se réduisent à plus basse température. De manière générale, le taux de Pr^{3+} dans une solution solide cérine-praséodyme (CP) augmente avec le taux de Pr jusqu'au rapport molaire $\text{Ce}/\text{Pr} = 1$ en générant des lacunes d'oxygènes, exaltant ainsi la mobilité des oxygènes du réseau. L'oxyde CP équimolaire présente donc la meilleure réductibilité, mobilité d'oxygène et valeur d'OSC. Le problème lié à leur faible stabilité thermique pourrait être résolu par un faible dopage au Zr.

La deuxième partie de cette étude bibliographique résume les travaux sur Pd/CeO₂ pour l'oxydation du propane et du CO. Les sites actifs pour l'oxydation du propane seraient les NPs de PdOx. Pour l'oxydation du CO, les sites actifs seraient des clusters sub-nanométriques de PdOx ayant une interaction importante avec la cérine notamment avec les plans (111). Un rapport élevé $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0$ semble être favorable pour ces réactions d'oxydation. Pour les deux réactions, une grande importance est accordée à la présence des lacunes d'oxygène en surface de la cérine favorisant la dispersion du Pd ainsi que la mobilisation de l'oxygène réticulaire du matériau. Des études récentes montrent que la présence de Pd dispersé sous forme atomique [PdO₄] permet la formation des petits clusters de PdOx sous mélange réactionnel qui sont très actifs et qui ne semblent pas évoluer vers la solution solide Pd_xCeO_{2-δ} inactive.

Les atomes isolés de Pd ne sont pas actifs pour l'oxydation du propane. En ce qui concerne l'oxydation du CO, le débat reste ouvert, la littérature montrant des résultats contradictoires selon les conditions expérimentales. D'une manière générale, la stabilité des atomes isolés de Pd dans un mélange réactionnel contenant un ou plusieurs réducteurs même en minorité reste à démontrer.

L'objectif de cette thèse est de caractériser et de comprendre l'impact du dopant (praséodyme) sur les performances catalytiques de catalyseurs à base de cérine-zircone. Il s'agit d'optimiser la composition des catalyseurs trois voies utilisés dans les véhicules essence ainsi que celle des

Chapitre I : Etude bibliographique

catalyseurs d'oxydation Diesel. Mes travaux de thèse ont porté sur les propriétés physico-chimiques et catalytiques des oxydes mixtes cérines-zircone substitués par du praséodyme.

Le chapitre II de ce manuscrit détaillera les différents protocoles expérimentaux utilisés pour caractériser les différents oxydes : texture, réductibilité, mobilité de l'oxygène, sites acido-basiques ainsi que leurs performances catalytiques.

Dans le chapitre III, nous avons choisi d'étudier des cérine-zircone dopées au Pr dénotées CZP. D'après la littérature, les compositions équimolaires en Ce et Pr, riches en Ce et Pr, devraient présenter les meilleures propriétés redox. Nous avons ainsi préparé et caractérisé deux compositions équimolaires riches en Ce et Pr : CZP45 ($\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,1}\text{Pr}_{0,45}\text{O}_2$) et CZP47 ($\text{Ce}_{0,475}\text{Zr}_{0,05}\text{Pr}_{0,475}\text{O}_2$). Afin de mieux comprendre l'impact de la teneur en Pr, nous avons comparé leurs propriétés physicochimiques avec celles d'un oxyde pauvre en Pr (CZP8 de composition $\text{Ce}_{0,62}\text{Zr}_{0,3}\text{Pr}_{0,08}\text{O}_2$) et d'une cérine-zircone sans Pr ($\text{Ce}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}\text{O}_2$). Nous avons décidé d'étudier dans un premier temps les propriétés catalytiques des CZP sans métal noble. L'oxydation du CO et du propane sont les réactions modèles utilisées dans notre étude. Pour chaque oxyde, les propriétés catalytiques ont été déterminées à la stœchiométrie (véhicules à moteur essence) et en excès d'oxygène (véhicules à moteur Diesel).

Le chapitre IV décrit les propriétés physicochimiques et catalytiques des catalyseurs contenant du Pd supporté sur CZP45. Ce dernier a été sélectionné pour ses bonnes propriétés redox et catalytiques (chapitre III). Nous avons cherché à comprendre l'impact de l'interface Pd/CZP45 sur l'activité catalytique pour l'oxydation du CO et du propane.

Références

- [1] Heck RM, Farrauto RJ. Automobile Exhaust catalysts. *Appl Catal A Gen* 2001;221:443–57.
- [2] Balaji G, Premnath D, Yuvaraj R, Kohli AS. Experimental analysis of exhaust emissions using catalytic converter. *IOP Con Ser Mater Sci Eng* 2018;402. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/402/1/012200>.
- [3] Colville RN, Hutchinson EJ, Mindell JS, Warren RF. The transport sector as a source of air pollution. *Atmos Environ* 2001;35:1537–65. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00551-3](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00551-3).
- [4] Yun YP, Lee JY, Ahn EK, Lee KH, Yoon HK, Lim Y. Diesel exhaust particles induce apoptosis via p53 and Mdm2 in J774A.1 macrophage cell line. *Toxicol Vitr* 2009;23:21–8. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2008.09.018>.
- [5] Rissler J, Swietlicki E, Bengtsson A, Boman C, Pagels J, Sandström T, et al. Experimental determination of deposition of diesel exhaust particles in the human respiratory tract. *J Aerosol Sci* 2012;48:18–33. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2012.01.005>.
- [6] Selleri T, Melas AD, Joshi A, Manara D, Perujo A, Suarez-Bertoa R. An overview of lean exhaust deNOx aftertreatment technologies and NOx emission regulations in the European Union. *Catalysts* 2021;11. <https://doi.org/10.3390/catal11030404>.
- [7] Delphi. Worldwide Emissions Standards. Passenger Cars and Light Duty. *Worldw Emiss Stand Boobklets* 2017:1–102.
- [8] Varella RA, Duarte G, Baptista P, Sousa L, Mendoza Villafuerte P. Comparison of Data Analysis Methods for European Real Driving Emissions Regulation. *SAE Tech Pap* 2017;2017-March. <https://doi.org/10.4271/2017-01-0997>.
- [9] Wang J, Chen H, Hu Z, Yao M, Li Y. A review on the Pd-based three-way catalyst. *Catal Rev - Sci Eng* 2015;57:79–144. <https://doi.org/10.1080/01614940.2014.977059>.
- [10] Gandhi HS, Graham GW, McCabe RW. Automotive exhaust catalysis. *J Catal* 2003;216:433–42. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00067-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00067-2).
- [11] Twigg M V. Automotive Exhaust Emissions Control. *Platin Met Rev* 2003;47:157–62.
- [12] Gandhi HS, Piken AG, Shelef M, Delosh RG. Laboratory Evaluation of Three-Way Catalysts. *SAE Pap* 760201 1976.
- [13] Haaß F, Fuess H. Structural characterization of automotive catalysts. *Adv Eng Mater* 2005;7:899–912. <https://doi.org/10.1002/adem.200500120>.
- [14] Webster DE. 25 years of catalytic automotive pollution control: A collaborative effort. *Top Catal* 2001;16–17:33–8. <https://doi.org/10.1023/A:1016618411613>.
- [15] Muraki H, Shinjoh H, Fujitani Y. Reduction of NO by CO Over Alumina-Supported Palladium Catalyst. *Ind Eng Chem Prod Res Dev* 1986;25:419–24. <https://doi.org/10.1021/i300023a009>.
- [16] Zheng T, He J, Zhao Y, Xia W, He J. Precious metal-support interaction in automotive exhaust catalysts. *J Rare Earths* 2014;32:97–107. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60038-7](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60038-7).
- [17] Chen X, Cheng Y, Seo CY, Schwank JW, McCabe RW. Aging, re-dispersion, and catalytic oxidation characteristics of model Pd/Al₂O₃ automotive three-way catalysts. *Appl Catal B Environ* 2015;163:499–509. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.08.018>.
- [18] Yao HC, Yao YFY. Ceria in automotive exhaust catalysts. I. Oxygen storage. *J Catal* 1984;86:254–65. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90371-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90371-3).
- [19] Misumi S, Yoshida H, Hinokuma S, Sato T, Machida M. A nanometric Rh overlayer on a metal foil surface as a highly efficient three-way catalyst. *Sci Rep* 2016;6:1–8. <https://doi.org/10.1038/srep29737>.
- [20] Xie SX, Yu YB, Wang J, He H. Effect of SO₂ on the performance of Ag-Pd/Al₂O₃ for the selective catalytic reduction of NO_x with C₂H₅OH. *J Environ Sci (China)* 2006;18:973–8. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(06\)60024-7](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(06)60024-7).

Chapitre I : Etude bibliographique

- [21] Gandhi HS, Williamson WB, Logothetis EM, Tabock J, Peters C, Hurley MD, et al. Affinity of lead for noble metals on different supports. *Surf Interface Anal* 1984;6:149–61. <https://doi.org/10.1002/sia.740060402>.
- [22] Lui YK, Dettling JC. Evolution of Pd/Rh TWC catalyst technology. *SAE Tech Pap* 1993. <https://doi.org/10.4271/930249>.
- [23] Muraki H, Shinjoh H, Fujitani Y. Effect of lanthanum on the no reduction over palladium catalysts. *Appl Catal* 1986;22:325–35.
- [24] Russell A, Epling WS. *Catalysis Reviews: Science and Diesel Oxidation Catalysts* 2011:37–41. <https://doi.org/10.1080/01614940.2011.596429>.
- [25] Patterson MJ, Angove DE, Cant NW. The effect of carbon monoxide on the oxidation of four C6 to C8 hydrocarbons over platinum, palladium and rhodium. *Appl Catal B Environ* 2000;26:47–57. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00110-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00110-7).
- [26] Takahashi N, Shinjoh H, Iijima T, Suzuki T, Yamazaki K, Yokota K, et al. The new concept 3-way catalyst for automotive lean-burn engine: NO_x storage and reduction catalyst. *Catal Today* 1996;27:63–9.
- [27] Koebel M, Madia G, Elsener M. Selective catalytic reduction of NO and NO₂ at low temperatures. *Catal Today* 2002;73:239–47. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00006-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00006-8).
- [28] V.Twigg M. Role of catalytic oxidation in control of vehicle exhaust emission. *Catal Today* 2006;117:407–18.
- [29] Maunula T, Suopanki A, Torkkell K, Härkönen M. The optimization of light-duty diesel oxidation catalysts for preturbo, closed-coupled and underfloor positions. *SAE Tech Pap* 2004. <https://doi.org/10.4271/2004-01-3021>.
- [30] Hazlett MJ, Epling WS. Heterogeneous catalyst design: Zoned and layered catalysts in diesel vehicle aftertreatment monolith reactors. *Can J Chem Eng* 2019;97:188–206. <https://doi.org/10.1002/cjce.23293>.
- [31] Zhou X, Wang M, Yan D, Li Q, Chen H. Synthesis and performance of high efficient diesel oxidation catalyst based on active metal species-modified porous zeolite BEA. *J Catal* 2019;379:138–46. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.09.029>.
- [32] Shukla PC, Gupta T, Labhsetwar NK, Agarwal AK. Development of low cost mixed metal oxide based diesel oxidation catalysts and their comparative performance evaluation. *RSC Adv* 2016;6:55884–93. <https://doi.org/10.1039/c6ra06021h>.
- [33] Ding X, Qiu J, Liang Y, Zhao M, Wang J, Chen Y. New Insights into Excellent Catalytic Performance of the Ce-Modified Catalyst for NO Oxidation. *Ind Eng Chem Res* 2019;58:7876–85. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00415>.
- [34] Colombo M, Nova I, Tronconi E. A comparative study of the NH₃-SCR reactions over a Cu-zeolite and a Fe-zeolite catalyst. *Catal Today* 2010;151:223–30. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.01.010>.
- [35] Acke F, Skoglundh M. Zeolite supported Pt catalysts for reduction of NO under oxygen excess: A comparison of C₃H₆, HNCO and NH₃ as reducing agents. *Appl Catal B Environ* 1999;20:235–42. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(98\)00114-3](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(98)00114-3).
- [36] Acke F, Skoglundh M. Comparison between ammonia and propene as the reducing agent in the selective catalytic reduction of NO under lean conditions over Pt black. *Appl Catal B Environ* 1999;20:133–44. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(98\)00100-3](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(98)00100-3).
- [37] Lietti L, Ramis G, Berti F, Toledo G, Robba D, Busca G, et al. Chemical, structural and mechanistic aspects on NO_x SCR over commercial and model oxide catalysts. *Catal Today* 1998;42:101–16.
- [38] Al-Harbi M, Epling WS. Investigating the effect of NO versus NO₂ on the performance of a model NO_x storage/reduction catalyst. *Catal Letters* 2009;130:121–9. <https://doi.org/10.1007/s10562-009-9912-3>.
- [39] Grossale A, Nova I, Tronconi E, Chatterjee D, Weibel M. NH₃-NO/NO₂ SCR for diesel exhausts aftertreatment: Reactivity, mechanism and kinetic modelling of commercial Fe- and Cu-promoted zeolite catalysts. *Top Catal* 2009;52:1837–41. <https://doi.org/10.1007/s11244-009-9354-6>.

Chapitre I : Etude bibliographique

- [40] Malpartida I, Marie O, Bazin P, Daturi M, Jeandel X. The NO/NO_x ratio effect on the NH₃-SCR efficiency of a commercial automotive Fe-zeolite catalyst studied by operando IR-MS. *Appl Catal B Environ* 2012;113–114:52–60. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.11.023>.
- [41] Erkfeldt S, Jobson E, Larsson M. The effect of carbon monoxide and hydrocarbons on NO_x storage at low temperature. *Top Catal* 2001;16–17:127–31. <https://doi.org/10.1023/A:1016647217973>.
- [42] Lesage T, Verrier C, Bazin P, Saussey J, Daturi M. Studying the NO_x-trap mechanism over a Pt-Rh/Ba/Al₂O₃ catalyst by operando FT-IR spectroscopy. *Phys Chem Chem Phys* 2003;5:4435–40. <https://doi.org/10.1039/b305874n>.
- [43] Lesage T, Saussey J, Malo S, Hervieu M, Hedouin C, Blanchard G, et al. Operando FTIR study of NO_x storage over a Pt/K/Mn/Al₂O₃-CeO₂ catalyst. *Appl Catal B Environ* 2007;72:166–77. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.10.013>.
- [44] Lesage T, Verrier C, Bazin P, Saussey J, Malo S, Hedouin C, et al. Comparison between a Pt-Rh/Ba/Al₂O₃ and a newly formulated NO_x-trap catalysts under alternate lean-rich flows. *Top Catal* 2004;30–31:31–6. <https://doi.org/10.1023/b:toca.0000029724.42807.e0>.
- [45] Visconti CG, Lietti L, Manenti F, Daturi M, Corbetta M, Pierucci S, et al. Spectrokinetic analysis of the NO_x storage over a Pt-Ba/Al₂O₃ lean NO_x trap catalyst. *Top Catal* 2013;56:311–6. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-9972-x>.
- [46] Lietti L, Daturi M, Blasin-Aubé V, Ghiotti G, Prinetto F, Forzatti P. Relevance of the Nitrite Route in the NO_x Adsorption Mechanism over Pt-Ba/Al₂O₃ NO_x Storage Reduction Catalysts Investigated by using Operando FTIR Spectroscopy. *ChemCatChem* 2012;4:55–8. <https://doi.org/10.1002/cctc.201100304>.
- [47] Schönebaum S, Dornseiffer J, Mauermann P, Wolkenar B, Sterlepper S, Wessel E, et al. Composition/Performance Evaluation of Lean NO_x Trap Catalysts for Coupling with SCR Technology. *ChemCatChem* 2021;13:1787–805. <https://doi.org/10.1002/cctc.202001761>.
- [48] Dupré J, Bazin P, Marie O, Daturi M, Jeandel X, Meunier F. Understanding the storage function of a commercial NO_x-storage-reduction material using operando IR under realistic conditions. *Appl Catal B Environ* 2014;160–161:335–43. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.05.027>.
- [49] Forzatti P, Castoldi L, Nova I, Lietti L, Tronconi E. NO_x removal catalysis under lean conditions. *Catal Today* 2006;117:316–20. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.05.055>.
- [50] Castoldi L, Matarrese R, Daturi M, Llorca J, Lietti L. Al₂O₃-supported Pt/Rh catalysts for NO_x removal under lean conditions. *Appl Catal A Gen* 2019;581:43–57. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.05.013>.
- [51] Benramdhane S, Millet CN, Jeudy E, Lavy J, Aubé VB, Daturi M. Impact of thermal and vehicle aging on the structure and functionalities of a lean NO_x-trap. *Catal Today* 2011;176:56–62. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.03.049>.
- [52] Benramdhane S, Millet CN, Jeudy E, Lavy J, Blasin-Aubé V, Daturi M. Caractérisation de l'impact du vieillissement sur l'évolution des performances d'un piège à NO_x diesel. *Oil Gas Sci Technol* 2011;66:845–53. <https://doi.org/10.2516/ogst/2011151>.
- [53] Elbouazzaoui S, Courtois X, Marecot P, Duprez D. Characterisation by TPR, XRD and NO_x storage capacity measurements of the ageing by thermal treatment and SO₂ poisoning of a Pt/Ba/Al NO_x-trap model catalyst. *Top Catal* 2004;30–31:493–6. <https://doi.org/10.1023/b:toca.0000029843.50263.cb>.
- [54] Wang X, Mi J, Wen W, Chen Z, Jiang L, Wang R. Influence of Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ loading on the sulfur poisoning and regenerability of Pt/Ba/Al₂O₃-Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ in NO_x removal by hydrogen. *Mater Res Bull* 2016;75:41–6. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.11.029>.
- [55] Castoldi L, Matarrese R, Kubiak L, Daturi M, Artioli N, Pompa S, et al. In-depth insights into N₂O formation over Rh- and Pt-based LNT catalysts. *Catal Today* 2019;320:141–51. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.01.026>.
- [56] Kubiak L, Matarrese R, Castoldi L, Lietti L, Daturi M, Forzatti P. Study of N₂O formation over Rh- and Pt-based LNT catalysts. *Catalysts* 2016;6. <https://doi.org/10.3390/catal6030036>.
- [57] Kubiak L, Righini L, Castoldi L, Matarrese R, Forzatti P, Lietti L, et al. Mechanistic Aspects of N₂O Formation Over Pt-Based Lean NO_x Trap Catalysts. *Top Catal* 2016;59:976–81.

Chapitre I : Etude bibliographique

- <https://doi.org/10.1007/s11244-016-0577-z>.
- [58] Liu S, Wu X, Weng D, Li M, Fan J. Sulfation of Pt/Al₂O₃ catalyst for soot oxidation: High utilization of NO₂ and oxidation of surface oxygenated complexes. *Appl Catal B Environ* 2013;138–139:199–211. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.02.053>.
- [59] Andana T, Piumetti M, Bensaid S, Russo N, Fino D, Pirone R. Nanostructured ceria-praseodymia catalysts for diesel soot combustion. *Appl Catal B Environ* 2016;197:125–37. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.030>.
- [60] Blanchard G, Seguelong T, Michelin J, Schuerholz S, Terres F. Ceria-based fuel-borne catalysts for series diesel particulate filter regeneration. SAE Tech Pap 2003. <https://doi.org/10.4271/2003-01-0378>.
- [61] Campenon T, Wouters P, Blanchard G, MacAudiere P, Seguelong T. Improvement and simplification of dpf system using a ceria-based fuel-borne catalyst for diesel particulate filter regeneration in serial applications. SAE Tech Pap 2004. <https://doi.org/10.4271/2004-01-0071>.
- [62] Montini T, Melchionna M, Monai M, Fornasiero P. Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂-Based Materials. *Chem Rev* 2016;116:5987–6041. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00603>.
- [63] Bickel J, Odendall B, Eigenberger G, Nieken U. Oxygen storage dominated three-way catalyst modeling for fresh catalysts. *Chem Eng Sci* 2017;160:34–53.
- [64] Shannon RD, Prewitt CT. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallogr Sect B Struct Crystallogr Cryst Chem* 1969;25:925–46. <https://doi.org/10.1107/s0567740869003220>.
- [65] Trovarelli A. Catalytic properties of ceria and CeO₂-Containing materials. *Catal Rev - Sci Eng* 1996;38:439–520. <https://doi.org/10.1080/01614949608006464>.
- [66] Engler B, Koberstein E, Schubert P. Automotive Exhaust Gas Catalysts: Surface Structure and Activity. *Appl Catal* 1989;48:71–92.
- [67] Yashima M, Arashi H, Kakihana M, Yoshimura M. Raman scattering study of Cubic-Tetragonal Phase transition in Zr_{1-x}Ce_xO₂ Solid solution. *J Am Ceram Soc* 1994;77:1067–71.
- [68] Perrichon V, Laachir A, Abouarnadasse S, Touret O, Blanchard G. Thermal stability of a high surface area ceria under reducing atmosphere. *Appl Catal A, Gen* 1995;129:69–82. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00089-5](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00089-5).
- [69] Colón G, Valdivieso F, Pijolat M, Baker RT, Calvino JJ, Bernal S. Textural and phase stability of Ce_xZr_{1-x}O₂ mixed oxides under high temperature oxidising conditions. *Catal Today* 1999;50:271–84. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00509-4](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00509-4).
- [70] Janvier C, Pijolat M, Valdivieso F, Soustelle M, Zing C. Thermal stability of Ce_{1-x}Zr_xO₂ solid solution powders. *J Eur Ceram Soc* 1998;18:1331–7. [https://doi.org/10.1016/s0955-2219\(98\)00062-4](https://doi.org/10.1016/s0955-2219(98)00062-4).
- [71] Aneggi E, Boaro M, De Leitenburg C, Dolcetti G, Trovarelli A. Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis. *J Alloys Compd* 2006;408–412:1096–102. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.12.113>.
- [72] Bedrane S, Descorme C, Duprez D. Investigation of the oxygen storage process on ceria- and ceria-zirconia-supported catalysts. *Catal Today* 2002;75:401–5. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00089-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00089-5).
- [73] Fornasiero P, Di Monte R, Rao GR, Kaspar J, Meriani S, Trovarelli A, et al. 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* 1995;151:168–77. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1019>.
- [74] Lafaye G, Barbier J, Duprez D. Impact of cerium-based support oxides in catalytic wet air oxidation: Conflicting role of redox and acid-base properties. *Catal Today* 2015;253:89–98. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.01.037>.
- [75] Marrero-Jerez J, Larrondo S, Rodríguez-Castellón E, Núñez P. TPR, XRD and XPS characterisation of ceria-based materials synthesized by freeze-drying precursor method. *Ceram Int* 2014;40:6807–14. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.11.143>.

Chapitre I : Etude bibliographique

- [76] Daturi M, Finocchio E, Binet C, Lavalley JC, Fally F, Perrichon V, et al. Reduction of high surface area CeO₂-ZrO₂ mixed oxides. *J Phys Chem B* 2000;104:9186–94. <https://doi.org/10.1021/jp000670r>.
- [77] Daturi M, Finocchio E, Binet C, Lavalley JC, Fally F, Perrichon V. Study of bulk and surface reduction by hydrogen of Ce_xZr_{1-x}O₂ mixed oxides followed by FTIR spectroscopy and magnetic balance. *J Phys Chem B* 1999;103:4884–91. <https://doi.org/10.1021/jp9905981>.
- [78] Finocchio E, Daturi M, Binet C, Lavalley JC, Fabienne Fall Y, Perrichon V, et al. Oxygen storage capacity improvement using CeO₂-ZrO₂ mixed oxides in three way catalysts. *Stud Surf Sci Catal* 1999;121:257–62. [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(99\)80076-7](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(99)80076-7).
- [79] de Rivas B, Guillén-Hurtado N, López-Fonseca R, Coloma-Pascual F, García-García A, Gutiérrez-Ortiz JI, et al. Activity, selectivity and stability of praseodymium-doped CeO₂ for chlorinated VOCs catalytic combustion. *Appl Catal B Environ* 2012;121–122:162–70. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.03.029>.
- [80] Guillén-Hurtado N, Giménez-Mañogil J, Martínez-Munuera JC, Bueno-López A, García-García A. Study of Ce / Pr ratio in ceria-praseodymia catalysts for soot combustion under different atmospheres. *Appl Catal A, Gen* 2020;590:117339. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117339>.
- [81] Luo MF, Yan ZL, Jin LY, He M. Raman spectroscopic study on the structure in the surface and the bulk shell of Ce_xPr_{1-x}O_{2-δ} mixed oxides. *J Phys Chem B* 2006;110:13068–71. <https://doi.org/10.1021/jp057274z>.
- [82] Martínez-Munuera JC, Zoccoli M, Giménez-Mañogil J, García-García A. Lattice oxygen activity in ceria-praseodymia mixed oxides for soot oxidation in catalysed Gasoline Particle Filters. *Appl Catal B Environ* 2019;245:706–20. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.076>.
- [83] Borchert H, Frolova Y V., Kaichev V V., Prosvirin IP, Alikina GM, Lukashevich AI, et al. Electronic and chemical properties of nanostructured cerium dioxide doped with praseodymium. *J Phys Chem B* 2005;109:5728–38. <https://doi.org/10.1021/jp045828c>.
- [84] Reddy BM, Thirumurthulu G, Katta L, Yamada Y, Park S-E. Structural characteristics and catalytic activity of nanocrystalline ceria-praseodymia solid solutions. *J Phys Chem C* 2009;113:15882–90. <https://doi.org/10.1021/jp903644y>.
- [85] Logan AD, Shelef M. Oxygen availability in mixed cerium/praseodymium oxides and the effect of noble metals. *J Mater Res* 1994;9:468–75. <https://doi.org/10.1557/JMR.1994.0468>.
- [86] Andana T, Piumetti M, Bensaid S, Veyre L, Thieuleux C, Russo N, et al. Nanostructured equimolar ceria-praseodymia for NO_x-assisted soot oxidation: Insight into Pr dominance over Pt nanoparticles and metal-support interaction. *Appl Catal B Environ* 2018;226:147–61. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.048>.
- [87] Sartoretti E, Fino D, Martini F, Piumetti M, Bensaid S, Russo N. Nanostructured equimolar ceria-praseodymia for total oxidations in low-O₂ conditions. *Catalysts* 2020;10. <https://doi.org/10.3390/catal10020165>.
- [88] Davó-Quiñonero A, González-Mira J, Lozano-Castelló D, Bueno-López A. Templated Synthesis of Pr-Doped Ceria with Improved Micro and Mesoporosity Porosity, Redox Properties and Catalytic Activity. *Catal Letters* 2018;148:258–66. <https://doi.org/10.1007/s10562-017-2215-1>.
- [89] Rossignol S, Descorme C, Kappenstein C, Duprez D. Synthesis, structure and catalytic properties of Zr-Ce-Pr-O mixed oxides. *J Mater Chem* 2001;11:2587–92. <https://doi.org/10.1039/b102763h>.
- [90] Si R, Zhang Y-W, Wang L-M, Li S-J, Lin B-X, Chu W-S, et al. Enhanced thermal stability and oxygen storage capacity for Ce_xZr_{1-x}O₂ (x = 0.4-0.6) solid solutions by hydrothermally homogenous doping of trivalent rare earths. *J Phys Chem C* 2007;111:787–94. <https://doi.org/10.1021/jp0630875>.
- [91] Wu X, Wu X, Liang Q, Fan J, Weng D, Xie Z, et al. Structure and oxygen storage capacity of Pr/Nd doped CeO₂-ZrO₂ mixed oxides. *Solid State Sci* 2007;9:636–43. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.04.016>.
- [92] Wang W, Lin P, Fu Y, Cao G. Redox properties and catalytic behavior of praseodymium-modified (Ce-Zr)O₂ solid solutions in three-way catalysts. *Catal Letters* 2002;82:19–27. <https://doi.org/10.1023/A:1020575604843>.

Chapitre I : Etude bibliographique

- [93] Andana T, Piumetti M, Bensaid S, Russo N, Fino D, Pirone R. CO and Soot Oxidation over Ce-Zr-Pr Oxide Catalysts. *Nanoscale Res Lett* 2016;11:278. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1494-6>.
- [94] Frizon V, Bassat JM, Pollet M, Durand E, Hernandez J, Pajot K, et al. Tuning the Pr Valence State to Design High Oxygen Mobility, Redox and Transport Properties in the CeO₂-ZrO₂-PrO_x Phase Diagram. *J Phys Chem C* 2019;123:6351–62. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11469>.
- [95] Popescu I, Martínez-Munuera JC, García-García A, Marcu IC. Insights into the relationship between the catalytic oxidation performances of Ce-Pr mixed oxides and their semiconductive and redox properties. *Appl Catal A Gen* 2019;578:30–9. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.03.021>.
- [96] Wu K, Sun LD, Yan CH. Recent Progress in Well-Controlled Synthesis of Ceria-Based Nanocatalysts towards Enhanced Catalytic Performance. *Adv Energy Mater* 2016;6:1–46. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600501>.
- [97] Wu Z, Li M, Overbury SH. On the structure dependence of CO oxidation over CeO₂ nanocrystals with well-defined surface planes. *J Catal* 2012;285:61–73. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.09.011>.
- [98] Gao W, Zhang Z, Li J, Ma Y, Qu Y. Surface engineering on CeO₂ nanorods by chemical redox etching and their enhanced catalytic activity for CO oxidation. *Nanoscale* 2015;7:11686–91. <https://doi.org/10.1039/c5nr01846c>.
- [99] Prasad DH, Park SY, Ji H-I, Kim H., Son J., Kim B-K, et al. Structural Characterization and catalytic activity of Ce_{0.65}Zr_{0.25}Re_{0.1}O₂ Nanocrystalline Powders Synthesized by the Glycine-Nitrate Process. *J Phys Chem* 2012;116:3467–76. <https://doi.org/10.1021/jp207107j>.
- [100] Bensaid S, Piumetti M, Novara C, Giorgis F, Chiodoni A, Russo N, et al. Catalytic Oxidation of CO and Soot over Ce-Zr-Pr Mixed Oxides Synthesized in a Multi-Inlet Vortex Reactor: Effect of Structural Defects on the Catalytic Activity. *Nanoscale Res Lett* 2016;11:494. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1713-1>.
- [101] Heynderickx PM, Thybaut JW, Poelman H, Poelman D, Marin GB. The total oxidation of propane over supported Cu and Ce oxides : A comparison of single and binary metal oxides. *J Catal* 2010;272:109–20. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.03.006>.
- [102] Zhao S, Gorte RJ. A comparison of ceria and Sm-doped ceria for hydrocarbon oxidation reactions. *Appl Catal A Gen* 2004;277:129–36. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.09.003>.
- [103] Shah PM, Burnett JWH, Morgan DJ, Davies TE, Taylor SH. Ceria–zirconia mixed metal oxides prepared via mechanochemical grinding of carbonates for the total oxidation of propane and naphthalene. *Catalysts* 2019;9. <https://doi.org/10.3390/catal9050475>.
- [104] Ledwa KA, Kępiński L, Ptak M, Szukiewicz R. Ru_{0.05}Ce_{0.95}O_{2-y} deposited on functionalized alumina as a smart catalyst for propane oxidation. *Appl Catal B Environ* 2020;274:1–10. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119090>.
- [105] Liu Z, Li J, Wang R. CeO₂ nanorods supported M–Co bimetallic oxides (M = Fe, Ni, Cu) for catalytic CO and C₃H₈ oxidation. *J Colloid Interface Sci* 2020;560:91–102. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.10.046>.
- [106] Fernández-García M, Iglesias-Juez A, Martínez-Arias A, Hungría AB, Anderson JA, Conesa JC, et al. Role of the state of the metal component on the light-off performance of Pd-based three-way catalysts. *J Catal* 2004;221:594–600. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.09.022>.
- [107] Specchia S, Finocchio E, Busca G, Palmisano P, Specchia V. Surface chemistry and reactivity of ceria – zirconia-supported palladium oxide catalysts for natural gas combustion. *J Catal* 2009;263:134–45. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.02.002>.
- [108] Kumar MS, Eyssler A, Hug P, Vegten N Van, Baiker A, Weidenkaff A, et al. Elucidation of structure – activity relationships of model three way catalysts for the combustion of methane. *Appl Catal B Environ* 2010;94:77–84. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.10.023>.
- [109] Wang G, Meng M, Zha Y, Ding T. High-temperature close coupled catalysts Pd/Ce-Zr-M/Al₂O₃ (M = Y , Ca or Ba) used for the total oxidation of propane. *Fuel* 2010;89:2244–51. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.03.031>.
- [110] Li M, Weng D, Wu X, Wan J, Wang B. Importance of re-oxidation of palladium by interaction with

Chapitre I : Etude bibliographique

- lanthana for propane combustion over Pd/Al₂O₃ catalyst. *Catal Today* 2013;201:19–24. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.03.047>.
- [111] Tereshchenko A, Polyakov V, Guda A, Lastovina T, Pimonova Y, Bulgakov A, et al. Ultra-Small Pd Nanoparticles on Ceria as an Advanced Catalyst for CO Oxidation. *Catalysts* 2019;9:385.
- [112] Wang X, Wu G, Guan N, Li L. Supported Pd catalysts for solvent-free benzyl alcohol selective oxidation : Effects of calcination pretreatments and reconstruction of Pd sites. *Appl Catal B, Environ* 2012;115–116:7–15. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.12.011>.
- [113] Baidya T, Bera P, Mukri B, Parida S, Kröcher O, Elsener M, et al. DRIFTS studies on CO and NO adsorption and NO + CO reaction over. *J Catal* 2013;303:117–29. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.03.020>.
- [114] Spezzati G, Su Y, Hofmann JP, Benavidez AD, DeLaRiva AT, McCabe J, et al. Atomically dispersed Pd-O species on CeO₂(111) as highly active sites for low-temperature CO oxidation. *ACS Catal* 2017;7:6887–91. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02001>.
- [115] Sheu L, Karpinski Z, Sachtler WMH. Effects of Palladium Particle Size and Palladium Silicide Formation Infrared Spectra of CO Adsorbed on Pd/SiO₂ Catalysts. *J Phys Chem* 1989;93:4890–4.
- [116] Tereshchenko A, Guda A, Polyakov V, Rusalev Y, Butova V, Soldatov A. Pd nanoparticle growth monitored by DRIFT spectroscopy of adsorbed CO. *Analyst* 2020;145:7534–40. <https://doi.org/10.1039/d0an01303j>.
- [117] Cargnello M, Doan-Nguyen VVT, Gordon TR, Diaz RE, Stach EA, Gorte RJ, et al. Control of metal nanocrystal size reveals metal-support interface role for ceria catalysts. *Science (80-)* 2013;341:771–3. <https://doi.org/10.1126/science.1240148>.
- [118] Spezzati G, Benavidez AD, DeLaRiva AT, Su Y, Hofmann JP, Asahina S, et al. CO oxidation by Pd supported on CeO₂(100) and CeO₂(111) facets. *Appl Catal B Environ* 2019;243:36–46. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.015>.
- [119] Liu B, Liu J, Li T, Zhao Z, Gong XQ, Chen Y, et al. Interfacial Effects of CeO₂-Supported Pd Nanorod in Catalytic CO Oxidation: A Theoretical Study. *J Phys Chem C* 2015;119:12923–34. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b00267>.
- [120] Jiang D, Wan G, García-Vargas CE, Li L, Pereira-Hernández XI, Wang C, et al. Elucidation of the Active Sites in Single-Atom Pd1/CeO₂ Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation. *ACS Catal* 2020;10:11356–64. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02480>.
- [121] You R, Li Z, Cao T, Nan B, Si R, Huang W. Synthesis in a Glovebox : Utilizing Surface Oxygen Vacancies To Enhance the Atomic Dispersion of Palladium on Ceria for Carbon Monoxide Oxidation and Propane Combustion. *ACS Appl Nano Mater Appl Nano Mater* 2018. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01116>.
- [122] Deng Y, Tian P, Liu S, He H, Wang Y, Ouyang L, et al. Enhanced catalytic performance of atomically dispersed Pd on Pr-doped CeO₂ nanorod in CO oxidation. *J Hazard Mater* 2021;127793. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127793>.
- [123] Bensalem A, Muller J, Tessier D, Bozon-verduraz F. Spectroscopic study of CO adsorption on palladium-ceria catalysts. *J Chem Soc* 1996;92:3233–7.
- [124] Monteiro RS, Dieguez LC, Schmal M. The role of Pd precursors in the oxidation of carbon monoxide over Pd/Al₂O₃ and Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts. *Catal Today* 2001;65:77–89.
- [125] Kim KB, Kim M., Kim Y., Song K., Park ED. Propane combustion over supported Pd catalysts. *Res Chem Intermed* 2010;36:603–11. <https://doi.org/10.1007/s11164-010-0178-6>.
- [126] Lopez-Gonzalez D, Couble J, Aouine M, Massin L, Mascunan P, Díez-Ramírez J, et al. Effect of the Reduction Step on the Catalytic Performance of Pd–CeMO₂ Based Catalysts (M = Gd, Zr) for Propane Combustion. *Top Catal* 2016;59:1638–50. <https://doi.org/10.1007/s11244-016-0683-y>.
- [127] Yang X, Yang L, Lin S, Zhou R. Investigation on properties of Pd/CeO₂-ZrO₂-Pr₂O₃ catalysts with different Ce/Zr molar ratios and its application for automotive emission control. *J Og Hazard Mater* 2015;285:182–9.

Chapitre I : Etude bibliographique

- [128] Nagai Y, Hirabayashi T, Dohmae K, Takagi N, Minami T, Shinjoh H, et al. Sintering inhibition mechanism of platinum supported on ceria-based oxide and Pt-oxide – support interaction. *J Catal* 2006;242:103–9. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.06.002>.
- [129] Dvořák F, Camellone MF, Tovt A, Tran N, Negreiros FR, Fabris S. Creating single-atom Pt-ceria catalysts by surface step decoration. *Nat Commun* 2016;7:10801. <https://doi.org/10.1038/ncomms10801>.
- [130] Kunwar D, Carrillo C, Xiong H, Peterson E, Delariva A, Ghosh A, et al. Investigating anomalous growth of platinum particles during accelerated aging of diesel oxidation catalysts. *Appl Catal B Environ* 2020;266:118598. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118598>.
- [131] Jones J, Xiong H, DeLaRiva AT, Peterson EJ, Pham H, Challa SR, et al. Thermally stable single-atom platinum-on-ceria catalysts via atom trapping. *Science* 2016;353:150–4. <https://doi.org/10.1126/science.aaf8800>.
- [132] Wang C, Gu XK, Yan H, Lin Y, Li J, Liu D, et al. Water-Mediated Mars-Van Krevelen Mechanism for CO Oxidation on Ceria-Supported Single-Atom Pt₁ Catalyst. *ACS Catal* 2017;7:887–91. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02685>.
- [133] Bruix A, Lykhach Y, Matolinova I, Neitzel A, Skala T, Tsud N, et al. Maximum noble-metal efficiency in catalytic materials: Atomically dispersed surface platinum. *Angew Chemie - Int Ed* 2014;53:10525–30. <https://doi.org/10.1002/anie.201402342>.
- [134] Ferré G, Aouine M, Bosselet F, Burel L, Aires FJCS, Geantet C, et al. Exploiting the dynamic properties of Pt on ceria for low-temperature CO oxidation. *Catal Sci Technol* 2020;10:3904–17. <https://doi.org/10.1039/d0cy00732c>.
- [135] Wang H, Liu J, Allard LF, Lee S, Liu J, Li H, et al. Surpassing the single-atom catalytic activity limit through paired Pt-O-Pt ensemble built from isolated Pt₁ atoms. *Nat Commun* 2019:1–12. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11856-9>.
- [136] Gänzler AM, Casapu M, Vernoux P, Loridant S, Cadete Santos Aires FJ, Epicier T, et al. Tuning the Structure of Platinum Particles on Ceria In Situ for Enhancing the Catalytic Performance of Exhaust Gas Catalysts. *Angew Chemie - Int Ed* 2017;56:13078–82. <https://doi.org/10.1002/anie.201707842>.
- [137] Colussi S, Gayen A, Camellone MF, Boaro M, Llorca J, Fabris S, et al. Nanofaceted Pd-O Sites in Pd-Ce Surface Superstructures : Enhanced Activity in Catalytic Combustion of Methane. *Angew Chemie - Int Ed* 2009;48:8481–4. <https://doi.org/10.1002/anie.200903581>.
- [138] Agarwal S, Lefferts L, Mojet BL, Ligthart DAJM, Hensen EJM, Mitchell DRG, et al. Exposed Surfaces on Shape-Controlled Ceria Nanoparticles Revealed through AC-TEM and Water – Gas Shift Reactivity. *ChemSusChem* 2013, 2013;6:1898–906. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300651>.
- [139] Jeong H, Kwon O, Kim BS, Bae J, Shin S, Kim HE, et al. Highly durable metal ensemble catalysts with full dispersion for automotive applications beyond single-atom catalysts. *Nat Catal* 2020;3:368–75. <https://doi.org/10.1038/s41929-020-0427-z>.

Chapitre II : Matériels et méthodes

Chapitre II : Matériels et méthodes

Chapitre II : Matériels et méthodes	73
I. Préparation des catalyseurs	75
I.1. Préparation des oxydes par co-précipitation en milieu basique	75
I.2. Imprégnation des supports au Pd	76
II. Caractérisation des oxydes	77
II.1. Analyse Chimique.....	77
II.2. Diffraction des rayons X.....	77
II.3. Granulométrie	78
II.4. Analyse texturale	79
II.5. Détermination du rapport Pr ⁴⁺ /Pr ³⁺ par mesure magnétique.....	81
II.6. Etude de la réductibilité	82
II.6.1. TPR sur les oxydes mixtes sans métal noble :	83
II.6.2. TPR des oxydes mixtes imprégnés avec du Palladium	84
II.7. Observations par microscopie électronique à transmission	85
II.8. Caractérisations par IR <i>in situ</i> des propriétés de surface par adsorption d'une molécule sonde	86
II.8.1. Description du bâti IR dénommé PELICAEN	86
II.8.2. Adsorption d'une molécule sonde :	87
III. Banc de gaz synthétique	89
III.1. Banc catalytique	89
III.2. Le réacteur	92
III.3. Protocole de désorption en température programmée d'oxygène	93
III.4. Protocole de réduction en température programmée sous propane	94
III.5. Protocole de mesure des activités catalytiques	95
III.5.1. Protocole utilisé pour les oxydes sans Pd	95
III.5.2. Protocole utilisé pour les catalyseurs Pd/CZP45	97
III.6. Mesure des paramètres cinétiques	98
III.6.1. Protocole pour la détermination de l'ordre apparent de réaction en O ₂	99
III.6.2. Protocole pour déterminer l'ordre apparent de réaction en C ₃ H ₈	99
Références	100

I. Préparation des catalyseurs

I.1. Préparation des oxydes par co-précipitation en milieu basique

Les catalyseurs utilisés durant ma thèse ont été préparés par nos collègues du projet ANR CORAL à l'ICMBC à Bordeaux. Des oxydes mixtes de cérium-zircone-praséodyme ont été synthétisés par la méthode de co-précipitation en milieu basique.

Les oxydes $Ce_{1-x-y}Zr_xPr_yO_2$ (avec x et y respectivement les pourcentages atomiques de Zr et de Pr) seront nommés CZPy. Les oxydes mixtes préparés sont les suivants (tableau II.1) : CZ (l'oxyde de référence sans Pr avec x = 0,30), CZP8 (x = 0,30 et y = 0,08), CZP45 (avec x = 0,10 et y = 0,45) et CZP47 (avec x = 0,05 et y = 0,47). Dans le cas de CZP45, HS indique que l'oxyde possède une grande surface spécifique (High Surface) tandis que LS désigne une petite surface spécifique (Low Surface).

Les précurseurs utilisés pour la synthèse des oxydes mixtes sont des nitrates de cérium, de zirconium et de praséodyme. Après le calcul des quantités nécessaires de chaque précurseur pour obtenir la composition voulue, ils sont mélangés avec de l'eau distillée. La solution obtenue est versée goutte à goutte dans une solution d'ammoniaque sous agitation. A pH = 10 et à température ambiante, la précipitation de l'hydroxyde ou de l'oxy-hydroxyde mixte (diagramme de Pourbaix) se déroule. Ensuite le précipité obtenu est lavé 6 fois à l'ammoniaque (M/100) puis deux fois à l'éthanol. L'étape suivante consiste à sécher le précipité à 50 °C dans un bain à sable pendant une nuit complète. La poudre obtenue est broyée dans un mortier en agate et calcinée pendant 12 heures à 600 °C sous air. Dans le cas de CZP45-HS la calcination a été effectuée à 700 °C. Le nombre de lavage et la centrifugation sont un point clé pour limiter la quantité d'ammoniac afin d'obtenir une surface spécifique plus élevée dans le cas de CZP45-HS.

Tableau II.1 : Liste des échantillons étudiés, leurs codes et leurs compositions.

Composition	Code	Pourcentage atomique théorique		
		Ce	Zr	Pr
$Ce_{0,70}Zr_{0,30}O_{2-x}$	CZ	70	30	-
$Ce_{0,62}Zr_{0,30}Pr_{0,08}O_{2-x}$	CZP8	63	30	8
$Ce_{0,45}Zr_{0,10}Pr_{0,45}O_{2-x}$	CZP45-LS	45	10	45
$Ce_{0,45}Zr_{0,10}Pr_{0,45}O_{2-x}$	CZP45-HS	45	10	45
$Ce_{0,475}Zr_{0,05}Pr_{0,475}O_{2-x}$	CZP47	47,5	5	47,5

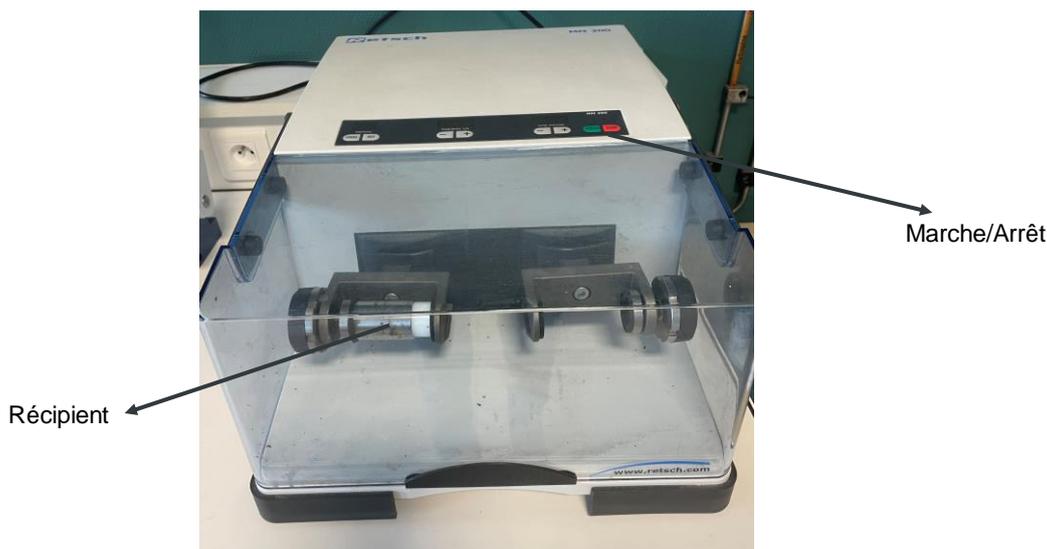


Figure II.1 : Vibro-broyeur MM-200-Retsch.

La moitié de la quantité préparée de chaque oxyde a été broyée à l'aide d'un vibro-broyeur MM-200-Retsch (figure II.1) en utilisant deux billes de zircone de diamètre 5 mm chacune dans un bol de broyage. Le broyage des poudres dure 6 heures en utilisant une fréquence de 10 Hz et une masse de 1 g.

I.2. Imprégnation des supports au Pd

L'oxyde CZP45 a été choisi pour être imprégné par du palladium. La méthode utilisée est l'imprégnation par voie humide dans le but d'obtenir une dispersion maximale du Pd, notamment des atomes isolés piégés à la surface de la cérine (« Atom Trapping »[1,2]). Le précurseur utilisé est une solution de nitrate de tetraaminopalladium (II) de formule $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (sigma Aldrich, 10 %wt dans H_2O , pureté 99,99 %). Le volume de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ nécessaire pour obtenir 0,17 % en masse de Pd imprégné est calculé et est dissout dans 5 mL d'eau distillé. L'oxyde CZP45 (3 g) est introduit dans un ballon monocolé de 250 mL et placé sous vide primaire pendant 1 heure à l'aide d'un évaporateur rotatif à température ambiante et à une vitesse de rotation de 150 tours/minute. Ensuite, les 5 mL de la solution de Pd sont ajoutés dans le ballon. Le mélange obtenu est agité pendant 1 heure à la température ambiante et avec une vitesse de rotation de 150 tours/minute puis ensuite chauffé progressivement jusqu'à 90 °C pour évaporer l'eau pendant 1 heure. La poudre est récupérée et séchée pendant une nuit complète à 80 °C dans une étuve. La poudre est ensuite introduite dans

un réacteur à flux traversé pour subir une étape de calcination qui a lieu à 800 °C pendant 12 heures et sous air synthétique, en utilisant un débit total de 6 L/h.

II. Caractérisation des oxydes

II.1. Analyse Chimique

Le pourcentage atomique de Ce, Zr et Pr dans ces oxydes mixtes a été vérifié par analyse chimique en utilisant la méthode ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry, ICP-OES Agilent 580). Le principe de la méthode ICP-OES consiste à ioniser l'échantillon dans un plasma d'argon. Une fois les ions formés, ils émettent des lumières de longueurs d'ondes spécifiques à chaque élément présent. Ces longueurs d'ondes sont analysées pour quantifier la concentration de l'élément présent. La préparation des échantillons consiste à minéraliser la poudre à analyser dans un mélange d'acide H₂SO₄, d'eau régale (HNO₃+ HCL) et de HF vers 200 °C. Cette solution est ensuite injectée dans le spectromètre. La teneur en Pd des catalyseurs Pd/CZP45 a été déterminée en suivant ce même protocole.

II.2. Diffraction des rayons X

La structure cristalline d'un matériau est déterminée par la diffraction des rayons X. Les rayons X d'un faisceau incident monochromatique de longueur d'onde λ bombarde l'échantillon. Les rayons en contact avec un plan cristallin vont être déviés dans plusieurs directions en suivant la loi de Bragg (figure II.2).

Equation 14:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta)$$

Avec n est l'ordre de diffraction

λ est la longueur d'onde du faisceau incident de rayons X (Å)

θ est l'angle de Bragg (rad)

d_{hkl} est la distance entre deux plans cristallographiques (h, k et l sont les indices de Miller)

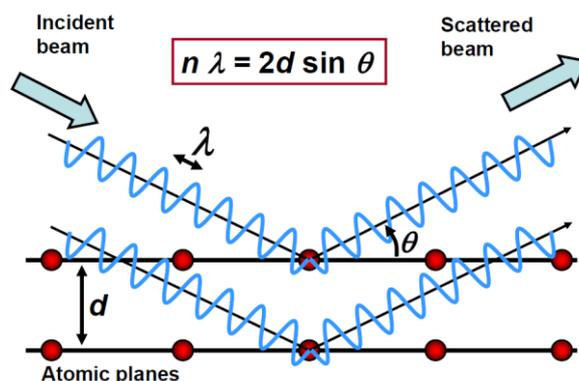


Figure II.2 : Principe de la diffraction des rayons X [3].

La position des pics (2θ) obtenus dans les diffractogrammes enregistrés seront comparés à celle de données de référence pour identifier la phase. Le diffractomètre utilisé est de type Bruker D8, équipé d'un détecteur LynxEye XE-T et d'une anticathode en cuivre. L'émission de la raie $K\alpha_{1,2}$ de l'anticathode de cuivre a une longueur d'onde (λ) moyenne de 1,54184 Å. L'analyse DRX est effectuée en variant l'angle de diffraction (2θ) de 4 à 80° et en utilisant un pas de 0,020469999 °. Le temps d'acquisition par point est de 96 s et le temps par pas de détecteur est de 0,5 s/pas. Les diffractogrammes obtenus ont été analysés par affinement Rietveld en se servant du logiciel Jana2006, tout en utilisant une fonction Thompson-Cox-Hastings afin de déterminer les paramètres de maille des oxydes. La taille des cristallites est calculée en utilisant la formule de Scherrer d'après la largeur à mi-hauteur du pic principal, via le logiciel EVA.

II.3. Granulométrie

La distribution en taille des particules de chaque oxyde avant et après broyage a été déterminée en utilisant un granulomètre « Mastersizer S Granulometer (Malvern Instrument) ». Cet appareil mesure la diffraction d'un faisceau Laser traversant une particule. Pour les particules de petites tailles, le faisceau diffuse avec un angle supérieur à celui mesuré dans le cas des particules plus grandes. L'analyse de l'angle de diffusion ainsi que son intensité permet de déterminer la taille des particules en suspension dans l'eau. 40 mg de chacune des poudres de catalyseur ont été versés dans l'eau distillée et agités sous ultrasons avant d'effectuer la mesure. Un logiciel spécifique permet de calculer la distribution en taille des particules.

II.4. Analyse texturale

Dans le but de déterminer la surface spécifique ainsi que la taille des pores et le volume poreux, l'adsorption et la désorption d'azote ont été mises en œuvre à -196 °C (température de l'azote liquide). La physisorption du gaz N₂ se fait grâce à des liaisons faibles de type Van Der Waals sur les atomes à la surface de la poudre. En traçant le volume du gaz adsorbé en fonction de la pression relative (P/P₀) à une température constante, on obtient l'isotherme d'adsorption (P est la pression à l'équilibre et P₀ est la pression de la vapeur saturante) et l'isotherme de désorption en diminuant la pression. Les isothermes d'adsorption/désorption permettent de déterminer la taille des pores (microporosité/mésoporosité) en se basant sur le classement IUPAC [4] qui attribue à chaque isotherme un type de porosité (figure II.3) [5]. Le type I est caractéristique des poudres microporeuses ou sans pore, le type II et III des solides macroporeux. Le type IV et V correspondent aux solides mésoporeux (comme pour nos oxydes). L'isotherme de type VI, appelés isotherme à marche, est rarement obtenu [5,6].

La surface spécifique, le volume poreux ainsi que le diamètre des pores ont été mesurés en utilisant un appareil Tristar de Micromeritics. Une étape de prétraitement est primordiale avant d'effectuer l'analyse. Elle consiste à un dégazage sous vide primaire pendant une nuit à 300 °C pour décarbonater la surface. Ensuite, les isothermes d'adsorption/désorption ont été mesurés à -196 °C. La quantité d'azote adsorbée permet de calculer la surface spécifique en utilisant la méthode BET (cette méthode a été développée par Brunauer, Emmett et Teller) d'après l'équation reliant la surface occupée par une molécule de N₂ (σ), le volume de la molécule de N₂ adsorbé relatif à la formation d'une monocouche (V) ainsi que le nombre d'Avogadro et le volume molaire à 77 K (v_m) :

Equation 15 :

$$S_{\text{BET}} = \frac{\sigma \times v_m \times N_A}{V}$$

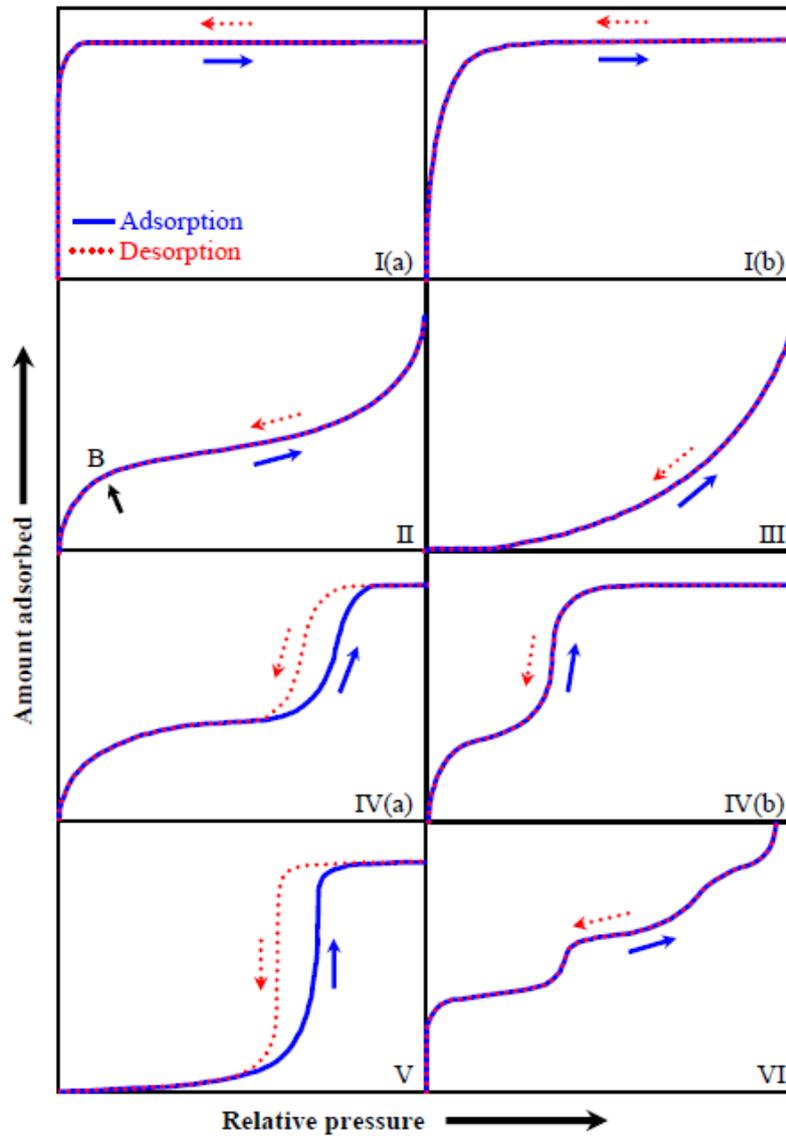


Figure II.3 : Les différents type d'isotherme d'adsorption/désorption d'azote [5].

La distribution de la taille des pores est déterminée par la méthode BJH (Barret, Joyner et Halenda) en utilisant l'équation reliant l'épaisseur de la couche adsorbée (t) à la pression à l'équilibre :

Equation 16 :

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

R_p : le rayon des pores

p_0 : la pression à saturation

C : la constante caractéristique de l'adsorbat

Cette équation permet de calculer la taille des pores entre 1,7 et 50 nm.

II.5. Détermination du rapport $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ par mesure magnétique

La détermination du rapport $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ présent dans les composés CZP45-LS, CZP45-HS et CZP47 a été effectuée par la mesure du magnétisme. Cette technique consiste à mesurer la susceptibilité magnétique de chacun de ces oxydes à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant Microsense EZ7. Ces analyses ont été réalisées par nos collègues du laboratoire ICMCB à Bordeaux.

Une masse comprise entre 40 et 50 mg de l'échantillon est utilisée pour faire la mesure de l'aimantation M en appliquant un champ magnétique H de 18 kOe. La température T varie de 220 K à 373 K en utilisant une rampe de 10 K/min. Un flux d'azote liquide permet le refroidissement de l'échantillon jusqu'aux faibles températures.

La susceptibilité magnétique χ sera déterminée grâce à l'équation suivante :

Equation 17 :

$$M = \chi \times H$$

La variation linéaire de l'inverse de la susceptibilité paramagnétique molaire en fonction de la température suit la loi de type Curie-Weiss définie par :

Equation 18 :

$$\chi_M = C/(T + \theta_p)$$

χ_M est la susceptibilité paramagnétique mesurée pour l'échantillon M par mole de Pr (uem(CGS)/mol).

C est la constante de Curie (/mol d'espèces paramagnétiques).

T est la température (en Kelvin).

θ_p est la température de Weis (en Kelvin)

La configuration électronique de Pr^{4+} est identique à celle de Ce^{3+} : $[\text{Xe}]4f^1$.

La configuration électronique de Pr^{3+} est $[\text{Xe}]4f^2$.

Ces deux configurations permettent de déterminer le moment magnétique effectif de ces cations :

$$\mu_{\text{effPr}^{4+}} = \mu_{\text{effCe}^{3+}} = 2,54 \mu_B \text{ et } \mu_{\text{effCe}^{3+}} = 2,54 \mu_B.$$

D'après ces valeurs on peut obtenir les constantes de Curie de ces cations d'après l'équation 19 :

$$\mu_{\text{eff}} = 2,82\sqrt{C}$$

$$C(\text{Pr}^{4+}) = C(\text{Ce}^{3+}) = 0,80 \text{ uem CGS/K et } C(\text{Pr}^{3+}) = 1,6 \text{ uem CGS/K.}$$

D'après l'équation (18) de la droite obtenue en traçant $\frac{1}{\chi} = f(T)$, on peut déterminer la constante de Curie ainsi que θ_p pour chaque composé respectivement d'après la pente et l'ordonnée à l'origine de l'équation suivante.

Equation 20 :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{C}{T + \theta_p}$$

En supposant que dans les conditions de températures utilisées durant les mesures, l'oxyde mixte contient 100 % de Ce^{4+} , on considère qu'il contient un mélange de Pr^{3+} et de Pr^{4+} . De ce fait on travaille seulement avec la constante de Curie du Pr. Par suite on peut calculer le rapport $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ dans le volume des oxydes CZP sous air.

II.6. Etude de la réductibilité

Dans le but de comprendre l'impact du praséodyme sur la réductibilité des oxydes mixtes, des mesures de réduction en température programmée (TPR) ont été réalisées. Ces mesures TPR ont été effectuées à l'aide d'un instrument THERMO SCIENTIFIC appelé TPD/R/O 1100 (figure II.4). Cet instrument permet de faire des réductions (TPR), des désorptions (TPD) et des oxydations (TPO) en température programmée. Les échantillons sont placés dans un réacteur alimenté par la ligne prétraitement ou analyse. Les gaz de prétraitement (He , 5 % O_2/He et 5 %

H₂/Ar) permettent l'activation de l'échantillon et les gaz d'analyse (Ar, He, 5 % O₂/He et 5 % H₂/Ar) permettent d'effectuer des TPD, TPR, TPO et des chimisorptions par pulses. Le réacteur utilisé est en quartz de forme tubulaire permettant le passage du gaz sur l'échantillon en lit traversé. Ce réacteur possède une vanne de bypass (gaz hors ou sur réacteur). Le débit du gaz choisi est réglé à l'aide d'un débitmètre massique électronique placé avant le réacteur. En sortie du réacteur, le gaz passe par un piège contenant un tamis moléculaire qui adsorbe l'eau et le CO₂. L'analyse est réalisée par un détecteur TCD (Thermal Conductivity Detector) placé dans un four régulé à une température constante de 120 °C. La tension mesurée par le TCD varie à cause de la différence de conductibilité thermique par rapport au gaz vecteur (Ar ou He) Un logiciel spécifique à cet instrument permet le pilotage et la programmation de l'expérience ainsi que l'analyse des données et l'enregistrement du signal TCD en mV en fonction de la température de l'échantillon et du temps.

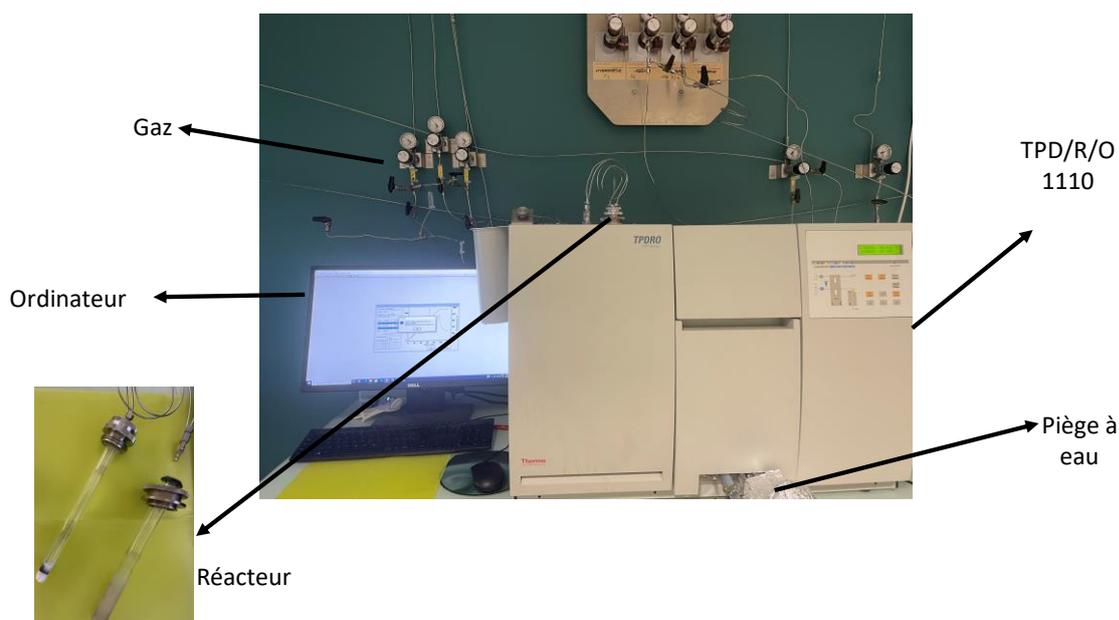


Figure II.4: Instrument THERMO SCIENTIFIC TPD/R/O 1110.

II.6.1. TPR sur les oxydes mixtes sans métal noble :

Une masse de 100 mg de l'oxyde est introduite dans le réacteur entre deux couches de laine de quartz. Le protocole expérimental est schématisé dans la figure II.5. La première étape est une étape de prétraitement qui consiste à nettoyer la surface de l'oxyde en milieu oxydant, pour désorber notamment H₂O, CO₂ et des polluants présents dans l'air ambiant. Ce prétraitement est effectué en chauffant sous 5 % O₂/He (Air Product, 99,99 % de pureté) avec un débit de 40 ml/min de la température ambiante jusqu'à 500 °C en utilisant une rampe de 10 °C/min, suivie

par un palier de 1 heure à 500 °C. Ensuite, un refroidissement sous 5 % O₂/He jusqu'à la température ambiante est effectué. Après le prétraitement oxydant, l'oxygène est purgé par l'Ar avec un débit de 40 ml/min. L'étape suivante est la TPR sous 5% H₂/Ar (Linde, 99,99 % de pureté) à 40 mL/min en chauffant jusqu'à 800 °C avec une rampe de 10 °C/min, suivie d'un plateau d'une heure.

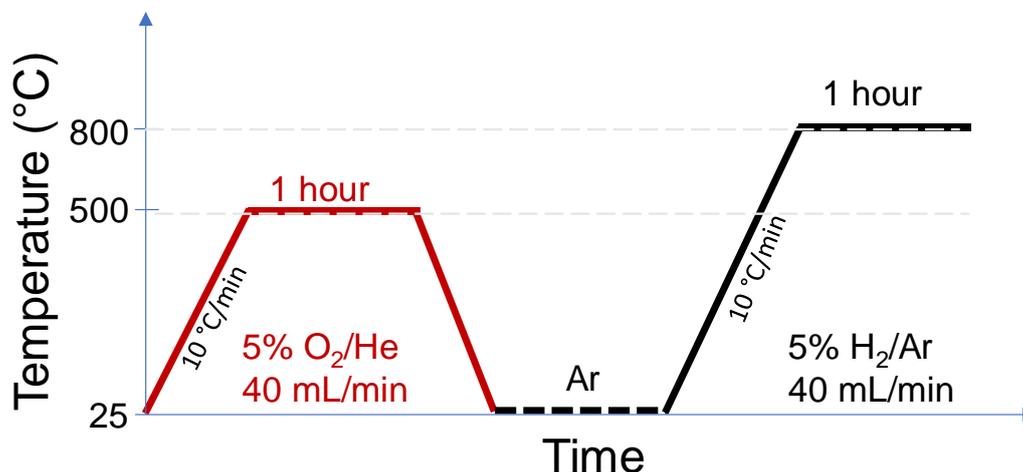


Figure II.5 : Schéma de la réduction en température programmée (TPR) des oxydes sans Pd.

II.6.2. TPR des oxydes mixtes imprégnés avec du Palladium

La figure II.6 schématise le protocole expérimental utilisé pour les TPR des catalyseurs imprégnés par du Pd. Environ 100 mg du catalyseur seront utilisés. D'abord un **prétraitement** oxydant est effectué à 500 °C pendant 1 heure sous 5 % O₂/He suivi par un refroidissement sous 5% O₂/He jusqu'à la température ambiante. Une **réduction à température ambiante** est ensuite réalisée. Cette étape consiste à envoyer 40 mL/min d'Ar dans le réacteur pendant 7 minutes pour bien purger le réacteur et le remplir d'argon. Le réacteur est ensuite fermé manuellement. Une fois le signal du TCD stabilisé à 0 mV sous 5% H₂/Ar (40 mL), le réacteur est ouvert pour être balayé sous 5% H₂/Ar. Un pic de consommation d'hydrogène apparaît, qui est nommé **Pic 1**. Ce premier pic obtenu correspond au volume mort et à la réduction à la température ambiante du catalyseur (si le catalyseur se réduit à température ambiante). La même procédure est appliquée une seconde fois, mais cette fois-ci le pic de consommation d'hydrogène (**Pic 2**) correspond seulement au volume mort du réacteur. La différence entre les aires du **Pic 1** et du **Pic 2** permet de quantifier la réduction à la température ambiante de l'échantillon.

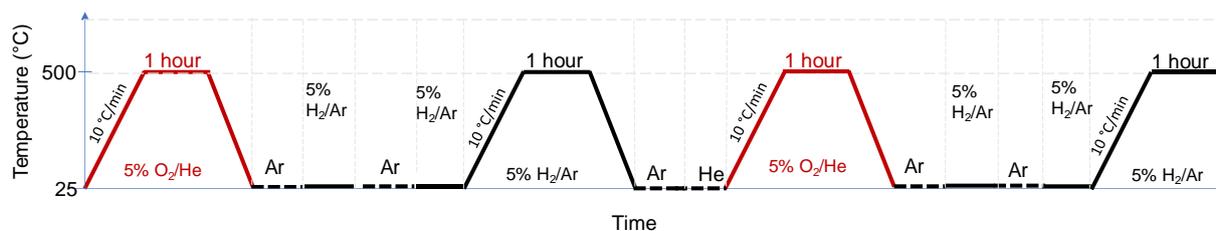


Figure II.6: Schéma de la réduction en température programmé (TPR) des oxydes mixtes imprégnés au Pd.

Cette étape est suivie par une première **TPR** en chauffant de la température ambiante jusqu'à 500 °C sous 5 % H₂/Ar à 40 mL/min et avec une rampe de 10 °C/min, suivi par un palier à 500 °C pendant 1 heure. Après refroidissement jusqu'à la température ambiante, le même protocole décrit précédemment est répétée une deuxième fois en faisant un prétraitement oxydant, suivi par deux réductions à température ambiante, pour finir avec une TPR jusqu'à 500 °C.

Les résultats regroupés dans un fichier TEXT contiennent le signal du TCD en mV en fonction du temps en seconde (s) et de la température en °C. Pour pouvoir quantifier la quantité de H₂ consommé un facteur de calibration a été déterminé à partir de la réduction de l'oxyde de cuivre. Ce facteur est de $2 \times 10^{-7} \text{ mmolH}_2 \cdot \text{mV}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour un débit de 40 mL/min de 5 % H₂/Ar.

II.7. Observations par microscopie électronique à transmission

Les échantillons avant et après imprégnation au Pd ont été observés *ex situ* dans un microscope électronique à transmission environnemental TITAN : Ly-ETEM, ThermoScientific™ TITAN ETEM G2 80–300 kV. L'avantage de ce microscope est qu'il permet l'imagerie atomique avec une grande résolution grâce au mode Bright Field TEM and Annular Dark Field-STEM (ADF-STEM). Les images seront prises à 300 kV et sous vide avancé. Un correcteur « d'objectifs » permet l'aberration de la sphéricité pour obtenir des images de haute résolution. L'échantillon de catalyseur est mis en suspension dans l'éthanol. Il est transféré sur une grille de microscopie en cuivre enrobé par un film de carbone et possédant des trous permettant les observations.

Pour les échantillons imprégnés au Pd la visualisation a été effectuée après un prétraitement réducteur identique au prétraitement réducteur effectué avant LO2 Réduit (définis dans la partie suivante) dans le but de prouver la formation des nanoparticules de Pd formées après la réduction et d'estimer la taille de ces nanoparticules de Pd.

Ce microscope est aussi couplé à un détecteur EDX (énergie dispersive des rayons X) permettant de vérifier la composition atomique des différents composants (cérium, zirconium, praséodymium et Pd) ainsi que la présence d'éventuelles traces d'impuretés (comme le silicium).

II.8. Caractérisations par IR *in situ* des propriétés de surface par adsorption d'une molécule sonde

Cette technique permet de caractériser les premières couches de surface du catalyseur qui jouent un rôle primordial dans la performance catalytique en catalyse hétérogène.

II.8.1. Description du bâti IR dénommé PELICAEN

La figure II.7 montre le bâti utilisé (PELICAEN). Il est constitué d'une première partie permettant l'application du vide (primaire et secondaire) ainsi qu'un jeu de vannes pour l'envoi du gaz contenant la molécule sonde à adsorber sur l'échantillon mis en forme de pastille de 16 mm de diamètre et une centaine de μm d'épaisseur. La deuxième partie est la cellule infrarouge et le spectromètre IR. Le système de pompage permet d'appliquer un vide allant du primaire jusqu'au vide secondaire (10^{-6} Torr). Des jauges permettent de mesurer la pression du gaz envoyé dans le bâti ainsi que dans la cellule IR. La cellule IR est équipée d'un porte-échantillon amovible afin de tenir en suspension dans le faisceau ou déplacer la pastille. Trois positions sont possibles : (i) dans le four (position supérieure) piloté à l'aide d'un programmeur de température, (ii) en dessous du four (position intermédiaire) afin de refroidir la pastille et d'enregistrer le background et (iii) devant le faisceau IR (position inférieure) permettant l'enregistrement du spectre IR. La cellule IR peut être isolée à l'aide de trois vannes verre-métal. Une grande vanne verre-métal permet d'évacuer la cellule et deux petites vannes verre-métal permettant de régler l'entrée d'une petite dose de la molécule sonde gazeuse. La position de la pastille est pilotée à l'aide d'un logiciel spécifique depuis l'ordinateur. L'acquisition des spectres se fait à l'aide du logiciel OMNIC.

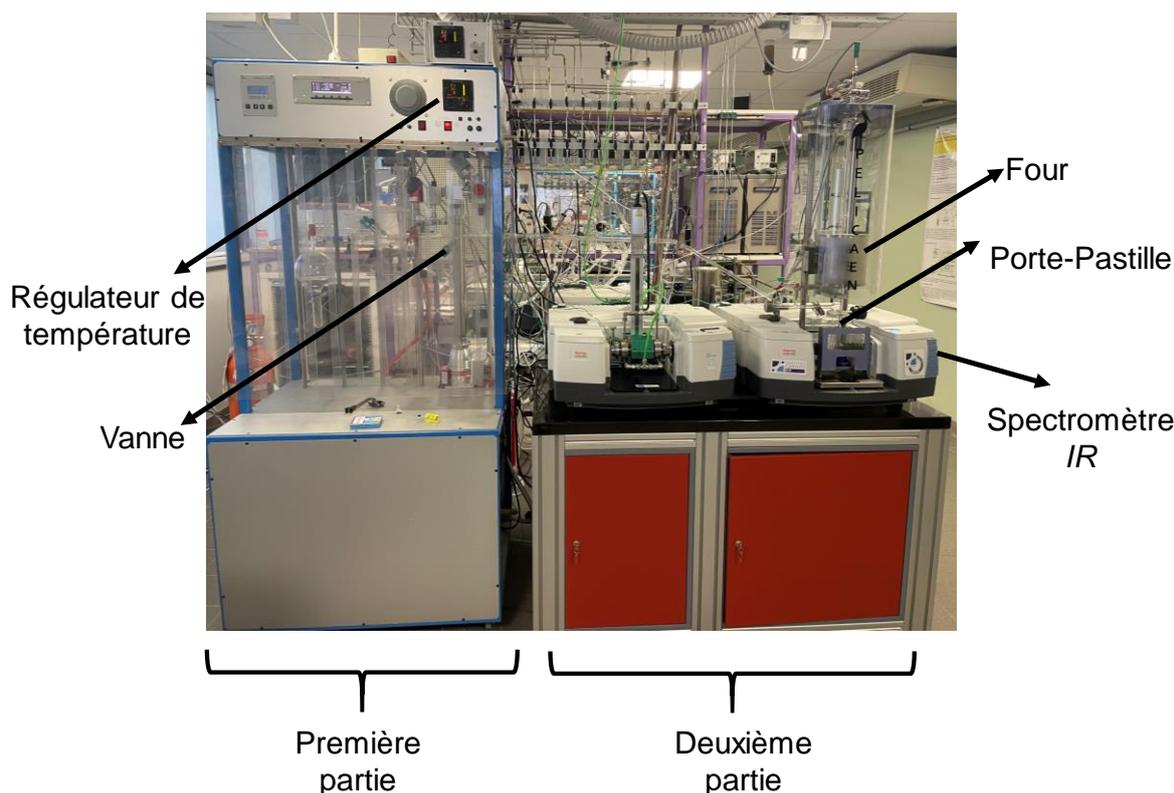


Figure II.7 : Photographie du Bati IR dénommé PELICAEN.

II.8.2. Adsorption d'une molécule sonde :

Entre 20 et 30 mg de poudre de catalyseurs sont broyés dans un mortier en agate et pressés à l'aide d'une presse (2 tonnes) pour former une pastille d'environ 2 cm^2 (moule de 16 mm de diamètre). La pastille est ensuite placée dans le porte échantillon. Deux molécules sondes ont été utilisées : le méthanol et le CO. Le méthanol permet de sonder les sites cationiques de surface et la capacité de stockage de l'oxygène par le matériau. La première étape est l'activation de la pastille (désorption sous vide des molécules adsorbées en surface). Un vide primaire puis secondaire sont appliquées, pour atteindre une pression de l'ordre 10^{-6} Torr. La pastille est placée en position supérieure dans le four et elle est chauffée de la température ambiante jusqu'à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ en utilisant une rampe de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ suivi d'un palier à 500°C de deux heures. Ensuite, le vide est arrêté et 100 Torr d'oxygène ($100 \% \text{ O}_2$) sont introduits dans la cellule pendant 20 minutes afin d'oxyder la surface. La pastille est mise ensuite en position intermédiaire pour la refroidir avant de prendre un premier spectre IR en position inférieure sous O_2 . Ensuite l' O_2 est évacué par la pompe et le vide secondaire est appliqué jusqu'à atteindre 10^{-6} Torr pour enregistrer un spectre IR de référence qui sera soustrait de celui obtenu après adsorption de la molécule sonde. Une pression de 1 Torr de méthanol est ensuite introduite dans

la cellule, un spectre IR est enregistré. Enfin, l'acquisition d'un dernier spectre IR est réalisé sous vide secondaire après évacuation de la molécule sone.

Le même protocole a été répété avec un prétraitement réducteur après le prétraitement initial oxydant d'activation dans le but de caractériser les sites cationiques après la réduction. Ce prétraitement consiste en deux réductions successives sous 100 Torr d'H₂ pendant 30 minutes chacune à 400 °C dans le four (pastille en position supérieure). Une fois ce prétraitement réducteur réalisé, l'H₂ est évacué pendant 30 min à 400 °C. Ensuite la pastille est refroidie en position intermédiaire avant d'adsorber le méthanol comme précédemment.

Après cette étape et à l'aide des deux petites vanes dans la cellule IR, des petites doses d'O₂ de volume bien défini sont introduites dans la cellule pour réoxyder la pastille. Après chaque dose ajoutée un spectre IR est enregistré. Cette méthode permet de calculer la capacité de stockage de l'oxygène qui sera détaillée plus tard.

Pour Pd/CZP45-LS et Pd/CZP45-HS le CO est utilisé comme une molécule sonde.

Le CO a été utilisé comme une molécule sonde pour déterminer l'état électronique du Pd après un prétraitement oxydant et différents prétraitements réducteurs.

Le prétraitement oxydant consiste en deux cycles d'oxydation successifs sous 50 Torr d'O₂ à l'équilibre séparés par une évacuation sous vide à température ambiante comme le montre la figure II.8. Après ce prétraitement oxydant, des petites doses de CO de volume bien défini sont introduites dans la cellule et suivies par l'envoi de 1 Torr de CO à l'équilibre. Le spectre IR est enregistré après chaque dose envoyée.

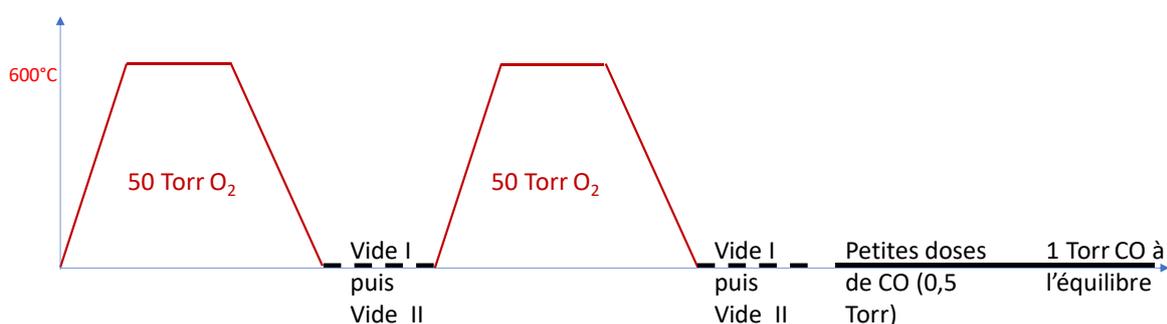


Figure II.8 : Schéma de l'adsorption du CO des oxydes mixtes imprégnés au Pd après un prétraitement oxydant.

La figure II.9 montre le traitement réducteur sous H₂ et sous CO à 500 °C (conditions utilisées lors des tests catalytiques) avant d'envoyer le CO de la même manière que celle expliquée précédemment. Chaque réduction est précédée par une oxydation pendant 15 minutes sous 50

Torr d'O₂ à 600 °C et un refroidissement sous O₂ jusqu'à 500 °C. A 500 °C, l'O₂ est évacué et le gaz réducteur est introduit (100 Torr H₂ pendant 1 heure ou 2 fois 10 torr de CO pendant 30 minutes). Après l'adsorption du CO sur la pastille réduite, un traitement oxydant est à nouveau appliqué comme le montre la figure II.9 pour déterminer si l'état électronique du Pd est retourné à son état initial avant l'étape de réduction.

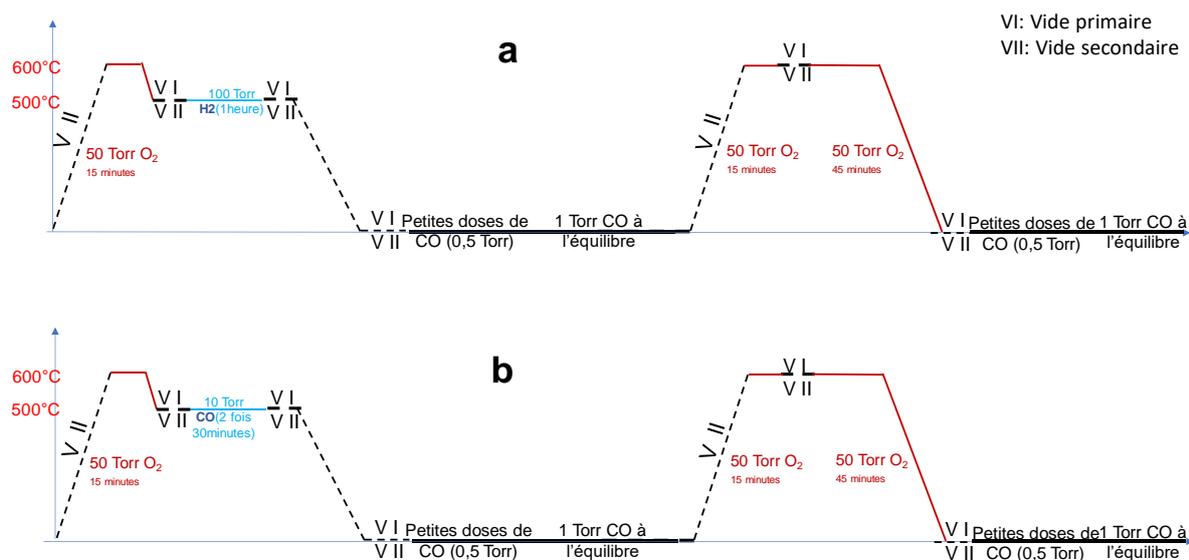


Figure II.9 : Schéma de l'adsorption du CO des oxydes mixtes imprégnés au Pd après un prétraitement réducteur **a)** sous H₂ et **b)** sous CO.

III. Banc de gaz synthétique

III.1. Banc catalytique

La figure II.11 montre une photographie du banc de gaz synthétique (BGS) utilisé pour faire les expériences de C₃H₈-TPD, O₂-TPD et les mesures catalytiques. Son schéma est présenté dans la figure II.10. Ce banc permet la régulation de 6 arrivées de gaz (4 pour les réactifs et 2 pour les prétraitements). Les débits des gaz constituant le mélange réactionnel sont contrôlés par 4 débitmètres massiques Bronkorst El-Flow® pilotés par un logiciel spécifique depuis l'ordinateur. Les 4 réactifs utilisés sont l'O₂ (1 % O₂/He, Air Product ou 5 % O₂/He Air Product ou 100 % O₂ Linde), le propane (8000 ppm C₃H₈/He d'Air Product, 99,99 % de pureté), le CO (0,5 % CO/He, 99,99 % de pureté) et l'He (Air Product, 99,99% pureté) comme gaz de dilution. Nous avons réalisé des mélanges réactionnels contenant CO/O₂/He et C₃H₈/O₂/He. La voie

oxygène alimentée par une bouteille de 5 % O₂ dans l'He a été utilisée pour les prétraitements oxydants durant tous les tests.

Les deux gaz de prétraitement sont l'He et l'H₂ à 100 %. Le débit de ces deux gaz est contrôlé à l'aide de deux débitmètres manuels à aiguille (Brooks pour l'He et Porter pour l'H₂). Le débit total du gaz a été vérifié à l'aide d'un débitmètre à bulle placé dans la ligne d'évent. Un système de trois vannes 4 voies (V1, V2 et V3) permet de sélectionner les gaz (réactif ou prétraitement) qui vont vers le réacteur et les analyseurs. Ce système de vannes permet de toujours maintenir un gaz circulant dans le réacteur (dans le même sens). Par exemple, les gaz réactifs peuvent être analysés sans passer sur le réacteur pendant que le catalyseur est balayé par le gaz de prétraitement. La vanne V4 permet d'envoyer ou pas le mélange des gaz réactifs dans un bulleur rempli d'eau placé dans un bain thermostaté. Durant toute l'étude, ce bulleur a été by-passé afin de travailler avec un mélange réactionnel sans vapeur d'eau. Le réacteur est couplé à un thermocouple qui permet de mesurer la température près du lit catalytique. Cette température est enregistrée par le logiciel ASA4 sur l'ordinateur. Le réacteur est placé dans un four tubulaire (ERALY) contrôlé par un régulateur de température permettant de définir le programme de chauffage (température désirée, rampe de chauffage, durée du palier).

En sortie du réacteur, l'eau produite par la réaction (dans le cas de l'oxydation du propane) est condensée dans un refroidisseur à effet Peltier (marque M&C TechGroup, modèle ECP1000-SS) permettant d'abaisser la température du mélange gazeux à 2°C. La partie analyse du banc comprend un micro-chromatographe (μ GC SRA, modèle R-3000) et un analyseur infrarouge en ligne pour détecter le CO₂ formé. Le μ GC est équipé de 3 modules intégrant chacun un système d'injection, une micro-colonne et un micro-détecteur de type TCD. Le première module contient une colonne de type tamis moléculaire de 14 m de longueur permettant de séparer O₂, N₂ et CO. Une pré-colonne courte (PPU PoraPLOT U de 2 mètres de longueur) est placée en en amont du tamis pour éviter que les molécules plus grosses (CO₂, C₃H₈, ...) ne rentrent dans le tamis. La deuxième colonne est de type VAR PPU de 8 m de longueur et permet de séparer CO₂, C₃H₈ et C₂H₄. La troisième colonne de type VAR PPQ de 10 mètres de longueur permet de détecter C₃H₆. Ce μ GC est piloté par le logiciel SOPRANE qui permet de définir une méthode analytique. Après la calibration de chaque gaz, ce logiciel calcule la concentration de chaque composé en intégrant les pics formés sur les chromatographes. Dans notre cas, une méthode d'analyse d'une durée totale de 150 s a été mise au point pour détecter et quantifier O₂, N₂, CO, C₃H₈, C₂H₄, C₃H₆ et CO₂.

Le deuxième instrument d'analyse est un détecteur infrarouge en ligne de marque Horiba VA-3000. Ce détecteur permet de quantifier le CO₂ (0-1000 ppm). Le logiciel ASA-4 permet d'enregistrer la concentration du CO₂ en fonction du temps (jusqu'à un point par seconde) et de la température. L'intérêt de ce détecteur IR est de permettre le suivi de l'évolution de la performance catalytique à l'échelle de la seconde.

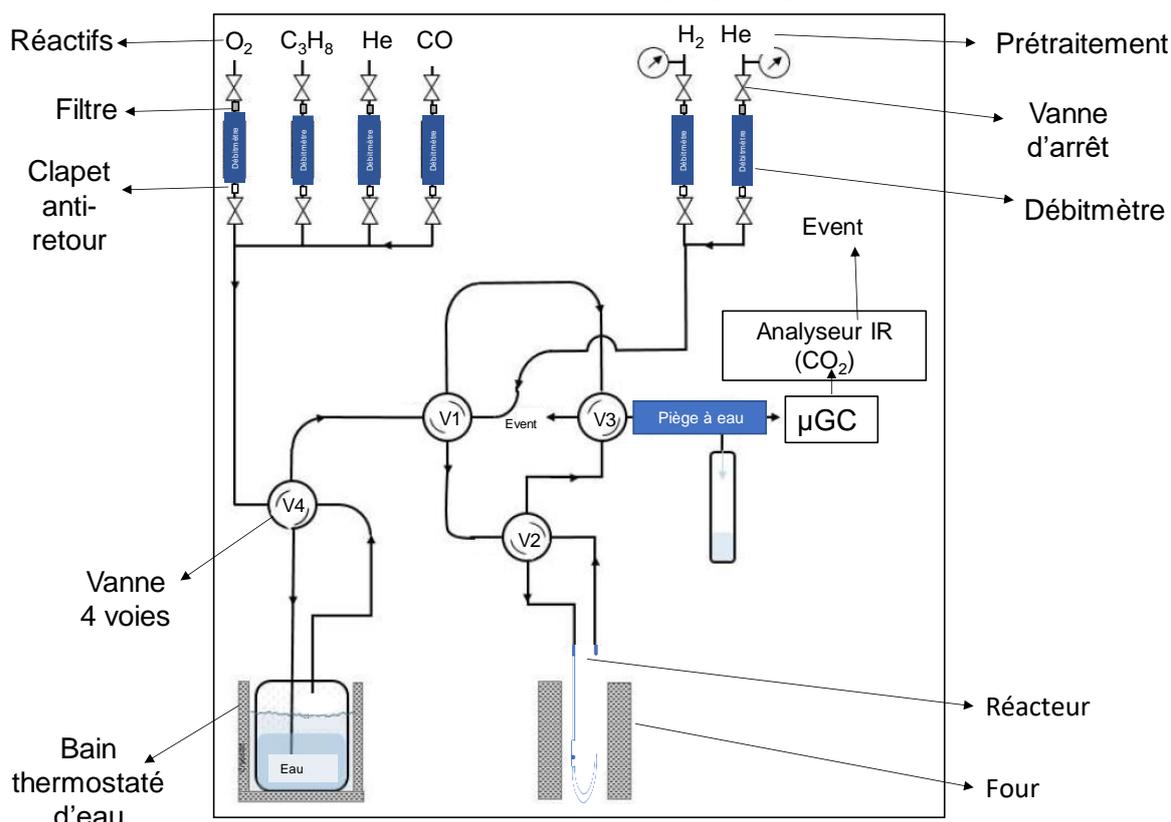


Figure II.10 : Schéma montrant les différents composants du BGS.

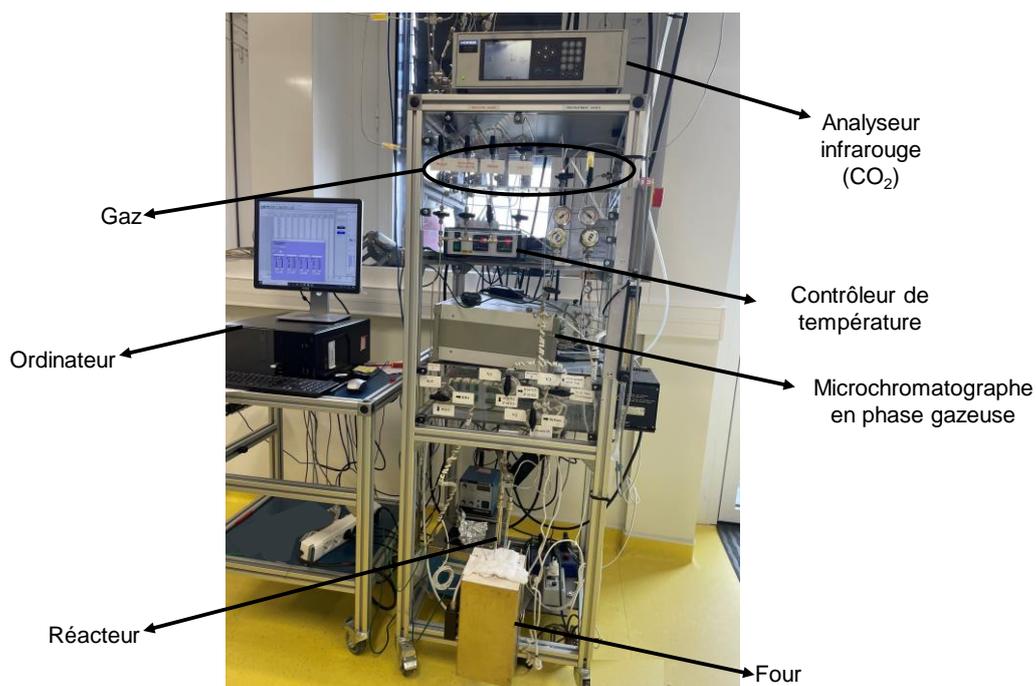


Figure II.11 : Photographie du BGS.

III.2. Le réacteur

Le réacteur utilisé est un réacteur en forme de U en quartz à lit fixe muni d'un fritté poreux (porosité 3 : 17 à 40 microns) (figure II.12). Le diamètre du fritté est de 13 mm. La poudre est introduite dans le réacteur à l'aide d'un entonnoir spécifique contenant un bout en plastique malléable. La poudre doit couvrir toute la surface du fritté pour éviter les chemins préférentiels. Le gaz envoyé vers le réacteur passe à travers la poudre supportée sur le fritté en quartz.

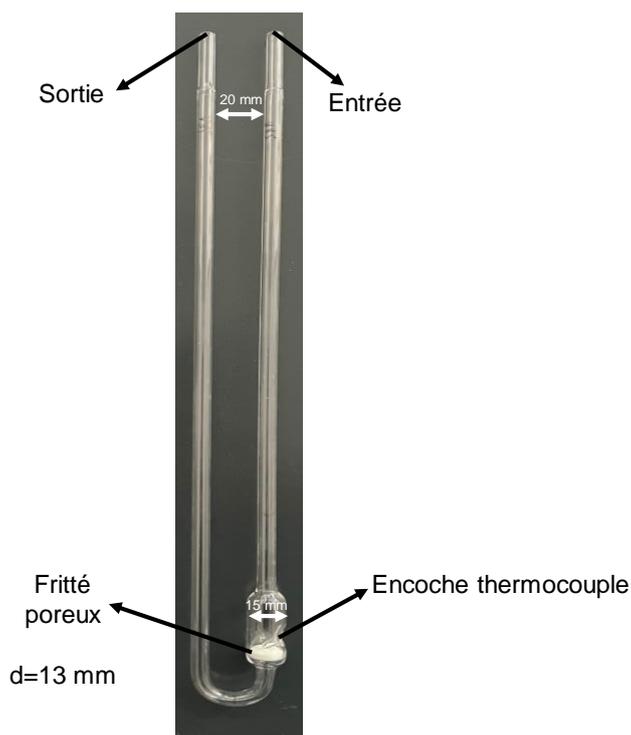


Figure II.12 : Photographie du réacteur en U utilisé.

III.3. Protocole de désorption en température programmée d'oxygène

Les mesures de désorption en température programmée d'oxygène (TPD-O₂) ont été effectuées sur ce BGS. Le protocole de ces expériences est le suivant :

- Masse du catalyseur : 100 mg. Cette masse est introduite dans le réacteur (Figure II.12).
- Purge sous He de 10 minutes à température ambiante pour évacuer l'air présent dans le réacteur et les tubes.
- Etape de prétraitement oxydant sous 5 % O₂/He à 3 L/h en chauffant de la température ambiante jusqu'à 500 °C, suivi d'un plateau à 500 °C pendant 1 heure.
- Refroidissement sous 5 % O₂/He jusqu'à la température ambiante.
- Purge sous He pendant 1 heure
- Désorption sous He (3 L/h) de la température ambiante jusqu'à 800 °C en utilisant une rampe de 10 °C/min. La température est maintenue pendant 1 heure à 800 °C. En chauffant sous He, l'oxygène désorbé est analysé par le μ GC (une analyse toutes les 150 s). Cette désorption correspond à l'oxygène chimisorbé en surface lors de l'étape d'oxydation à 500 °C et à la réduction de l'oxyde mixte sous He (oxygène de réseau).

III.4. Protocole de réduction en température programmée sous propane

Dans le but de vérifier que l'oxygène désorbé au cours des expériences de TPD-O₂ est capable d'oxyder le propane, nous avons réalisé des réductions en température programmée en présence de propane (C₃H₈-TPR) sur des catalyseurs préalablement oxydés. Le protocole de mesure sur les oxydes CZP est le suivant :

- 100 mg de l'échantillon sont pesés et introduits dans le réacteur.
- Prétraitement oxydant identique à celui des tests TPD-O₂ à 500°C.
- Purge pendant 1 heure sous He à température ambiante pour évacuer les molécules d'oxygène physisorbées.
- TPR sous un flux gazeux de 2000 ppm C₃H₈ dans l'He de la température ambiante jusqu'à 600 °C en utilisant une rampe de 10 °C/min, plateau de 10 min à 600 °C. Analyse des gaz par le μGC (propane, CO, CO₂, O₂, ...).

Dans le cas des catalyseurs Pd/CZP45-HS, nous avons réalisé deux TPR successives (Figure II. 13) en intégrant un traitement redox à 500°C (1 h 5 % O₂/ 1 h 100 % H₂ / 1h 5 % O₂) entre les deux. Le même protocole a été appliqué sur l'échantillon Pd/CZP45-LS, et en le répétant plusieurs fois en changeant la température de réduction (250 °C, puis 360 °C et enfin 500 °C).

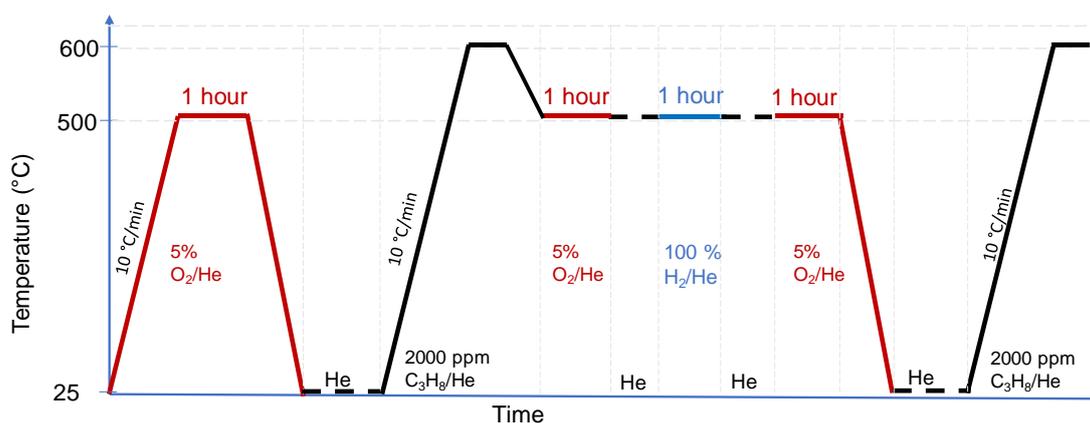


Figure II.13 : Protocole expérimental des mesures C₃H₈-TPR pour catalyseurs Pd/CZP45.

III.5. Protocole de mesure des activités catalytiques

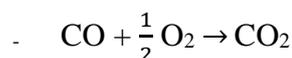
III.5.1. Protocole utilisé pour les oxydes sans Pd

Quatre mélanges réactionnels différents ont été utilisés (débit total : 12 L/h, masse de catalyseur : 100 mg)

- M_{1-Lean} : 1910 ppm CO, 9 % O₂, He.
- $M_{1-Stoech}$: 2000 ppm CO, 0.1 % O₂, He
- M_{2-Lean} : 1960 ppm C₃H₈, 9 % O₂, He.
- $M_{2-Stoech}$: 2040 ppm C₃H₈, 1 % O₂, He

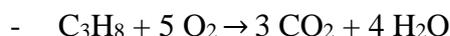
Equation 21 :

Oxydation du CO :



Equation 22 :

Oxydation du C₃H₈ :



L'étude des performances catalytiques pour l'oxydation du CO (*équation 21*) et du propane (*équation 22*) en excès d'oxygène et à la stœchiométrie ont été étudiées durant 5 light-off (LO) successifs (Figure II.14). Chaque LO est précédé par une étape de prétraitement oxydant de 1 h à 500 °C sous 5 % O₂. L'échantillon est ensuite refroidi sous 5 % O₂ jusqu'à 100 °C ou 200 °C pour respectivement l'oxydation du CO et du propane. Les 5 LO successifs ont ensuite été réalisés dans cet ordre :

- LO1 sous mélange réactionnel M_{1-Lean}
- LO2 sous mélange réactionnel $M_{1-Stoech}$
- LO3 sous mélange réactionnel M_{2-Lean}
- LO4 sous mélange réactionnel $M_{2-Stoech}$
- et LO5 sous mélange réactionnel M_{1-Lean} (identique LO1).

Le but du LO5 est de vérifier si les résultats sont identiques à ceux obtenus au cours du LO1 afin de tester la stabilité des oxydes. Chaque LO consiste en une montée en température jusqu'à 500 °C (pour CO) et 600 °C (pour propane) avec une rampe de 2 °C/min et un palier de 10 minutes à la température maximale.

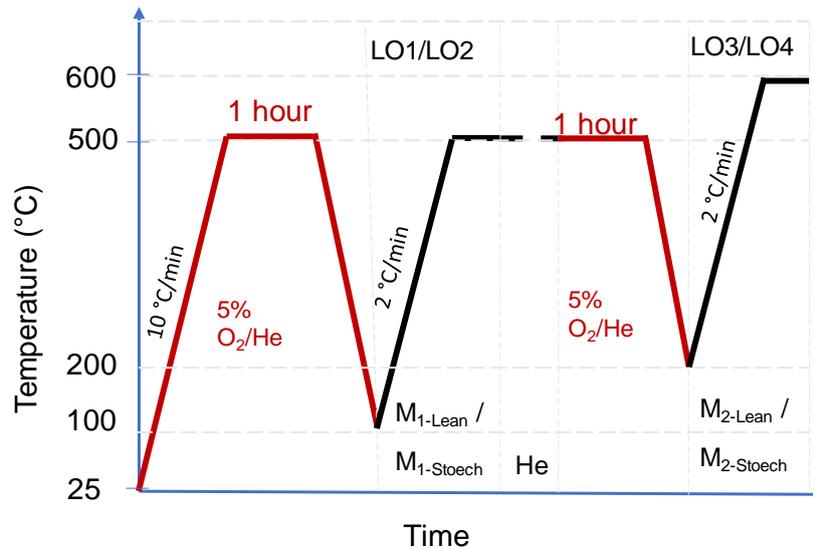


Figure II.14 : Schéma explicatif des 4 LO successifs réalisés sur les oxydes sans Pd.

Le VVH est calculé suivant l'équation 23. Dans notre cas le VVH est de 90400 h⁻¹.

Equation 23 :

$$\text{Vitesse volumique horaire (VVH)} = \frac{\text{débit } \left(\frac{L}{h}\right)}{\text{Volume du catalyseur (L)}} \quad (\text{h}^{-1})$$

$$\text{Equation 24 : Conversion CO} = \frac{[\text{CO}]_{\text{initial}} - [\text{CO}]_t}{[\text{CO}]_{\text{initial}}} \times 100 \quad (\%)$$

$$\text{Equation 25 : Conversion C}_3\text{H}_8 = \frac{[\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{initial}} - [\text{C}_3\text{H}_8]_t}{[\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{initial}}} \times 100 \quad (\%)$$

$$\text{Equation 26 : Balance C (oxydation du CO)} = \frac{[\text{CO}]_{\text{initial}} - ([\text{CO}]_t + [\text{CO}_2]_t)}{[\text{CO}]_{\text{initial}}} \times 100 \quad (\%)$$

$$\text{Equation 27 : Balance C (oxydation du propane)} = \frac{[\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{initial}} - \left([\text{C}_3\text{H}_8]_t + \frac{[\text{CO}_2]_t}{3}\right)}{[\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{initial}}} \times 100 \quad (\%)$$

$$\text{Equation 28 : vitesse intrinsèque} = \frac{[X]_{\text{initial}} \times \text{Conversion} \times D \times 273}{m \times Vm \times 10^6 \times 298 \times 3600 \times SSA} \quad (\text{mol/s/m}^2)$$

AVEC

[X]_{initial} Concentration initiale à l'entrée du réacteur en ppm

[X]_t Concentration au temps t à la sortie du réacteur en ppm

D Débit en L/h

Conversion en %

V_m volume molaire 22,4 L/mol

m Masse en g

III.5.2. Protocole utilisé pour les catalyseurs Pd/CZP45

Les mesures des activités catalytiques sur les catalyseurs Pd/CZP45 ont concerné l'oxydation du propane dans un mélange proche de la stœchiométrie ($M_{2-Stoech}$: 2040 ppm C_3H_8 , 1 % O_2 , He) et oxydant (M_{2-Lean} : 1985-2040 ppm C_3H_8 , 9 % O_2 , He) ainsi que l'oxydation du CO mais uniquement en présence d'un mélange oxydant (M_{1-Lean} : 1910 ppm CO, 9 % O_2 , He). Le débit total est constant à 12 L/h et la masse de catalyseur est d'environ 100 mg (VVH est de 90400 h⁻¹).

La figure II.15 décrit le protocole du test qui contient 4 LO successifs entre 200 et 600 °C en utilisant une rampe de 5 °C/min (palier de 10 minutes à 600 °C). Le premier LO (LO1 oxydé) a été obtenu après une étape d'oxydation à 600°C (1 h, 5% O_2/He). A la suite du LO1 oxydé, le catalyseur est refroidi jusqu'à 500 °C sous mélange réactionnel, purgé sous He pendant 30 minutes, réduit sous un flux de 100 % H_2 (6 L/h) pendant 1 heure, refroidi toujours sous H_2 jusqu'à 200 °C et à nouveau purgé sous He pendant 30 minutes. Cette étape de réduction est suivie par 3 LO successifs : **LO2 Réduit**, **LO3 Réduit** et **LO4 Réduit**.

Pour Pd/CZP45-HS, l'étape de réduction a également été réalisée sous CO (1 h 500 °C, 0,5 % CO, 8 L/h).

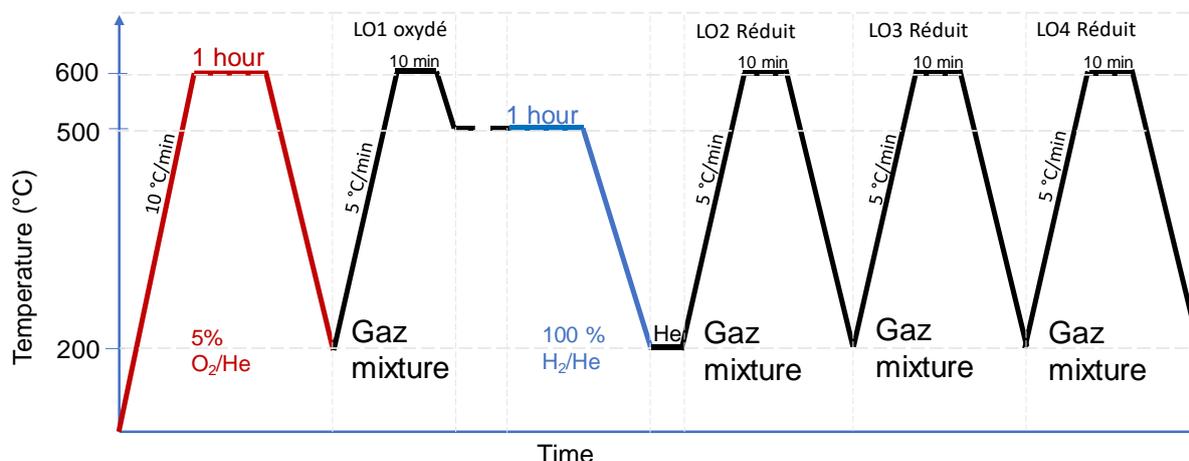


Figure II.15 : Schéma explicatif du protocole expérimental de la mesure des activités catalytiques des catalyseurs Pd/CZP45.

III.6. Mesure des paramètres cinétiques

L'ordre apparent de réaction par rapport à O₂ et au C₃H₈ de la réaction de combustion du propane a été déterminé pour Pd/CZP45-LS et Pd/CZP45-HS à une température pour laquelle la conversion du propane est inférieure à 20 % pendant LO1 oxydé, afin de s'assurer que la réaction soit en régime chimique. La température choisie est de respectivement 400 °C et 360 °C pour Pd/CZP45-LS et Pd/CZP45-HS. Les vitesses intrinsèques ont été mesurées pour différents débits totaux en conservant la même concentration de O₂ et de C₃H₈. La composition du mélange réactionnel utilisé est la suivante : M_{2-Léan} : 1985 ppm C₃H₈, 8,9 % O₂, He. Les différents débits totaux utilisés sont les suivants : 7,4 L/h, 8,3 L/h, 10,4 L/h et 12 L/h. Nous avons montré que les vitesses intrinsèques varient peu avec le débit et donc que la réaction est bien en régime chimique.

Pour déterminer les ordres partiels de réaction (*équation 29*), nous avons mesuré la vitesse intrinsèque en fixant la concentration de l'un des deux réactifs (O₂ ou C₃H₈) et en faisant varier l'autre à 400°C pour Pd/CZP45-LS et 360°C pour Pd/CZP45-HS au cours d'un palier d'une vingtaine de minutes. Les ordres de réaction ont été déterminés à la fois pour un catalyseur oxydé (prétraitement oxydant) et réduit (prétraitement réducteur). Le prétraitement oxydant est identique à celui défini précédemment et effectué juste avant LO1 oxydé (Figure II.15). Le prétraitement réducteur, réalisé après le conditionnement oxydant, est identique au prétraitement réducteur effectué à 500 °C avant LO2 Réduit (Figure II.15). Afin de conserver l'état réduit du catalyseur, ce prétraitement réducteur a été systématiquement reproduit avant chaque mesure de vitesse intrinsèque. De plus, la valeur de la vitesse utilisée pour le calcul des ordres de réaction est la valeur maximale mesurée au cours du palier de 20 min. En général, cette valeur maximale est obtenue quelques secondes après l'envoi du mélange réactionnel sur le catalyseur.

Equation 29 : vitesse de la réaction

$$V = k \times P_{O_2}^\alpha \times P_{C_3H_8}^\beta$$

P pression en Pa

K constante de réaction

α et β ordre partiel de réaction

III.6.1. Protocole pour la détermination de l'ordre apparent de réaction en O₂

- Débit total : 12 L/h
- Concentration en propane : $198,5 \pm 9$ Pa ;
- Pressions partielles d'oxygène : 4485 ± 200 Pa, 9145 ± 457 Pa, 58905 ± 2945 Pa et 87715 ± 4385 Pa.

III.6.2. Protocole pour déterminer l'ordre apparent de réaction en C₃H₈

- Débit total : 12 L/h
- Concentration en oxygène : 89000 ± 4450 Pa.
- Pressions partielles de propane : $60,1 \pm 3$ Pa, $90,1 \pm 4$ Pa, $198,5 \pm 9$ Pa, $283,1 \pm 14$ Pa.

L'énergie d'activation a été calculée d'une part à partir des valeurs de vitesses mesurées pendant les LO (LO1 oxydé et LO2 réduit) pour des conversions inférieures à 20 % (régime chimique), et d'autre part au cours de plateaux de température sous mélange réactionnel M_{2-Lean} après le prétraitement oxydant à 600 °C. D'après l'*équation 31* déduite de l'*équation 30* la pente de la droite permet de calculer l'énergie d'activation Ea.

Equation 30 : vitesse de la réaction

$$v = K \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \text{ (loi d'Arrhenius)}$$

avec :

Ea énergie d'activation en *J/mol*

K facteur pré-exponentiel

R constante des gaz parfait : $8,314 \text{ J/mol/K}$

T température en *K*

Equation 31 :

$$\log v = f\left(\frac{1000}{T}\right).$$

Dans le cas de Pd/CZP45-LS, la vitesse intrinsèque a été mesurée pour les températures suivantes : 338, 360, 380 et 400 °C. Alors que dans le cas de Pd/CZP45-HS, les paliers ont été réalisés aux températures suivantes : 300, 322, 342, 363 et 386 °C.

Références

- [1] Jones J, Xiong H, DeLaRiva AT, Peterson EJ, Pham H, Challa SR, et al. Thermally stable single-atom platinum-on-ceria catalysts via atom trapping. *Science* 2016;353:150–4. <https://doi.org/10.1126/science.aaf8800>.
- [2] Jiang D, Wan G, García-Vargas CE, Li L, Pereira-Hernández XI, Wang C, et al. Elucidation of the Active Sites in Single-Atom Pd₁/CeO₂ Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation. *ACS Catal* 2020;10:11356–64. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02480>.
- [3] Nasir S, Hussein MZ, Zaniat Z, Azah N, Afif S, Mustapha I. Potential valorization of by-product materials from Oil palm: A review of alternative and sustainable carbon sources for carbon-based nanomaterials synthesis. *Bioresources* 2020;14:2352–88.
- [4] Thommes M, Kaneko K, Neimark A V., Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem* 2015;87:1051–69. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [5] Rahman MM, Muttakin M, Pal A, Shafiullah AZ, Saha BB. A statistical approach to determine optimal models for IUPAC-classified adsorption isotherms. *Energies* 2019;12. <https://doi.org/10.3390/en12234565>.
- [6] Alothman ZA. A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials (Basel)* 2012;5:2874–902. <https://doi.org/10.3390/ma5122874>.

**Chapitre III: Pr-rich cerium-
zirconium-praseodymium mixed
oxides for automotive exhaust
emission control**

Chapitre III : Pr-rich cerium-zirconium-praseodymium mixed oxides for automotive exhaust emission control

Chapitre III: Pr-rich cerium-zirconium-praseodymium mixed oxides for automotive exhaust emission control	101
I. Introduction	103
II. Experimental	105
II.1. Synthesis	105
II.2. Catalysts characterisation.....	106
II.3. Catalytic activity measurements	108
III. Results and discussions	109
III.1. Structural and textural properties	109
III.2. Magnetic measurements on Pr-rich CZP oxides	111
III.3. Reducibility	112
III.4. Oxygen evolution	115
III.5. Lattice oxygen reactivity	118
III.6. Methanol-FTIR measurements on Pr-rich CZP oxides	121
III.7. Catalytic activity measurements	123
IV. Conclusions	127
Supplementary information (A)	128
References	134

Pr-rich cerium-zirconium-praseodymium mixed oxides for automotive exhaust emission control

I. Introduction

Ceria-based oxides have a pivotal role in heterogeneous catalysis [1,2]. The $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ redox couple confers to these oxides relevant properties for catalysis such as a high oxygen storage capacity (OSC) combined with reactive lattice oxygen. Ceria doped with isovalent Zr^{4+} cations forms a solid solution that improves the thermal stability, the reducibility of Ce^{4+} cations and the OSC. The main application of these mixed oxides concerns the vehicles emission control as ceria-zirconia (CZ) enters into the composition of three-way converters (TWC), commonly used to remove unburnt hydrocarbons, CO and NO_x in the exhaust of gasoline engines. Ceria-based oxides are also intensively investigated for catalytic soot oxidation to regenerate Diesel and gasoline particulate filters and for many other reactions like water-gas shift, reforming, selective oxidation or oxidative hydrogenation [1,3,4]. Even if CZ mixed oxides are industrially applied, they are not used as active catalytic phases, but mainly as supports to disperse noble metal nanoparticles and optimize their catalytic activity. The drastic decrease of PGM (Pt Group Metal) loadings in the catalyst formulation is required to develop sustainable processes and to reduce cost. To achieve this objective, the redox and catalytic properties of CZ mixed oxides have to be further improved for, on one hand optimizing metal/support interaction at mid-term and, on the other hand, being active without PGM at long-term. To boost the catalytic properties of CZ oxides, two strategies are reported in the literature. The first one deals with the development of well-controlled preparation methods to optimize the texture and the morphology of nano-ceria such as the type of exposed crystal plans [5]. The second route is intended to tailor the CZ composition with the introduction of other elements with variable oxidation state. Among all the different investigated dopants, Pr is of great interest as, with this reducible element, the two Pr^{3+} and Pr^{4+} valence states can co-exist in a CZ solid solution even in oxidizing conditions at high temperature. This mixed valence state of Pr cations offers many advantages like improving the reducibility, the concentration of oxygen vacancies, which can be mobile in the network and then the OSC values. For instance, Abel et al. [5] have explored

the structural and redox properties of $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) solid solutions and found that the Pr^{3+} rate in the mixed oxide increases with the Zr content since short $\text{Zr}^{4+} - \text{O}^{2-}$ bonds can compensate larger $\text{Pr}^{3+} - \text{O}^{2-}$ ones in the network.

Several studies [2,6] evidenced the fast and reversible oxygen uptake and evolution, as well as a high reducibility of a Pr rich CP oxide ($\text{Pr}_{0.55}\text{Ce}_{0.45}\text{O}_{2-x}$). More recently [7], a similar equimolar CP composition ($\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_{2-x}$) was found to present the highest OSC, oxygen bulk mobility and the greatest catalytic activity for soot oxidation among a series of $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-y}$ ($x = 0, 0.1, 0.25, 0.5$). Such good catalytic properties of Pr rich CP oxides for oxidation reactions are described in the literature for NO oxidation [8–10], NO_x -assisted soot oxidation [8,10], soot, CO, methane, ethylene, propylene and 1-2-dichloroethane combustion [11–15]. All these Pr rich CP oxides are p-type semiconductors [15], stabilizing O^- ionic species on their surface, which are quite effective for oxidation reactions and especially oxygen mobility assisted by $\text{Pr}^{4+}(4f^1) + \text{O}^{2-}(2p^6) \Leftrightarrow \text{Pr}^{3+}(4f^2) + \text{O}^-(2p^5)$ [16] charge transfer equilibrium. Furthermore, many studies have observed a surface Pr enrichment versus the nominal bulk CP composition, which could amplify the beneficial impact of Pr on the catalytic properties. This Pr enrichment on the surface and at the domain boundaries increases with the calcination temperature and the Pr rate [12,17]. This makes Pr rich CP oxides promising catalysts for oxidation reactions. Unfortunately, their thermal stability is weak and low surface areas are reported for oxides calcined at temperature above 700 °C [6,9,18,19]. On another hand, zirconium- praseodymium (ZP) mixed oxides supporting Pd also present interesting properties for exhaust emissions oxidation without the formation of secondary pollutants such as noxious species [20].

Pr rich cerium-zirconium-praseodymium (CZP) mixed oxides could combine the promising properties of Pr rich CP or ZP with the thermal stability of CZ materials. For instance, Rossignol et al. [19] have shown that the surface area after a calcination at 900 °C of $\text{Ce}_{0.45}\text{Zr}_{0.1}\text{Pr}_{0.45}\text{O}_{2-x}$ is much higher than that of the equimolar CP oxide (20 vs. 4 m^2/g), highlighting the beneficial role of Zr in the thermal stability. Furthermore, this CZP compound exhibited the highest OSC. More recently, we found that a mixed oxide with the same composition exhibits a very high reducibility and electrical conductivity, as already observed for Pr rich CP oxides [16]. Furthermore, magnetic measurements have confirmed that high Pr^{3+} rates can be stabilized in air in CZP solid solutions [16], which can reach 56% for Zr-rich composition like $\text{Ce}_{0.33}\text{Zr}_{0.33}\text{Pr}_{0.33}\text{O}_{2-x}$. The electronic conductivity is mainly associated with electron exchange between Pr^{3+} and Pr^{4+} cations [21]. The remarkable electrical property of Pr rich CZP is

supposed to promote the surface oxygen exchange reaction as it is accompanied by a counter flow of electrons towards the surface.

Nevertheless, to the best of our knowledge, the catalytic performances of Pr rich CZP mixed oxides are not reported in the literature. Only a few studies have described the activity of Pr poor CZP materials containing atomic Pr loading lower than 11% for CO and soot oxidation [22–24].

This study describes the textural, structural, redox properties and oxygen reactivity of two Pr rich CZP oxides ($\text{Ce}_{0.45}\text{Zr}_{0.10}\text{Pr}_{0.45}\text{O}_{2-x}$ and $\text{Ce}_{0.475}\text{Zr}_{0.05}\text{Pr}_{0.475}\text{O}_{2-x}$) as well as their catalytic activity for CO and propane oxidation in both stoichiometric and lean conditions. Their Pr^{3+} concentration was estimated by magnetic measurements and methanol adsorption recorded by FTIR, aiming to evaluate its impact on the catalytic properties. For comparison, a CZ mixed oxide ($\text{Ce}_{0.70}\text{Zr}_{0.30}\text{O}_2$) and a Pr poor CZP compound ($\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.30}\text{Pr}_{0.08}\text{O}_2$) were also synthesized and characterized.

II. Experimental

II.1. Synthesis

Pr-doped CZ oxides have been prepared by the coprecipitation method [16] from nitrate precursors in basic medium (pH = 10) and calcined in static air at 600 °C for 12 h. A CZ mixed oxide was also prepared for comparative purposes by using the same method. Between the coprecipitation process and the annealing at high temperatures in oven, maturation step under air (4h) at room temperature and finally several washing/centrifugation using diluted ammonia (M/1000) followed by drying in ethanol at T= 50°C during one night, allow getting pure phases with sufficient surface area after calcination under air. The nomenclature of the prepared oxides (Table III.1) refers to their cationic composition and their Pr content, e.g. CZP45 for 45 molar % Pr, 45 molar % Ce and 10 molar% Zr. Table III.1 gives the list of prepared oxides, their nomenclature and their nominal composition. After the calcination step, all samples were grinded with a mixer-mill (MM-200-Retsch) in a ball-mortar containing two zirconia balls of 5 mm diameter at 10 Hz for 6 h. Raw powders contained large grains with a bimodal distribution centred at around 40-60 μm and 180-240 μm (Figure. A1). After grinding, the granulometry becomes monomodal with a d50 lower than 10 μm (Figure A1, Table III.1).

Table III.1: Nomenclature of the grinded catalysts, composition and granulometry

Composition	Name	d50 (μm)	at. % from ICP		
			Ce	Zr	Pr
$\text{Ce}_{0.70}\text{Zr}_{0.30}\text{O}_{2-x}$	CZ	7	72.4	27.6	-
$\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.30}\text{Pr}_{0.08}\text{O}_{2-x}$	CZP8	7	64.2	27.6	8.2
$\text{Ce}_{0.45}\text{Zr}_{0.10}\text{Pr}_{0.45}\text{O}_{2-x}$	CZP45-LS	5	45.5	9.3	45.2
$\text{Ce}_{0.475}\text{Zr}_{0.05}\text{Pr}_{0.475}\text{O}_{2-x}$	CZP47	10	48.7	4.6	46.7
$\text{Ce}_{0.45}\text{Zr}_{0.10}\text{Pr}_{0.45}\text{O}_{2-x}$	CZP45-HS	5	45.4	9.4	45.1

*LS low specific surface area and HS high specific surface area

II.2. Catalysts characterisation

The content of Ce, Zr and Pr in the oxides was quantified by inductively coupled plasma emission spectroscopy (ICP-OES) in an Activa spectrometer from Horiba. N_2 adsorption-desorption at $-196\text{ }^\circ\text{C}$ was performed on a Tristar instrument from Micromeritics. Before the measurement, the samples were degassed at $300\text{ }^\circ\text{C}$ overnight under vacuum (10^{-5} bar). The specific surface area (SSA) of each sample was obtained by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method while the mean pore size diameter was calculated by the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method applied to the desorption curve. The X-ray diffraction pattern of all samples was recorded at room temperature using X-ray powder diffractometer Bruker D8 Advance A25 with $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ average radiation ($\lambda = 0.15418\text{ nm}$) in a wide range of Bragg angles 2θ ($20\text{--}80^\circ$) with a step of 0.020° and a counting time of 100 s. The XRD whole powder pattern decomposition were performed using Le-Bail method (Jana 2006) with conventional reliability factors. The unit cell and profile parameters used to determine the average crystallite size were refined.

The granulometry of the samples was measured with a Mastersizer S Granulometer (Malvern Instrument) from around 40 mg of the mixed oxides in deionised water suspension.

The Curie constants and Weiss temperatures (θ_p) were deduced from magnetic susceptibility measurements ($1/\chi = (T + \theta_p)/C$, $\chi = \text{MH}$), with the magnetizations being recorded between 125 and 300 K (speed rate: $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$) in ambient air in a magnetic field of 18 000 Oe. Magnetic measurements were performed on a MicroSense EZ7 vibrating magnetometer. Considering that only diamagnetic Ce^{4+} ($4f^0$) species are stabilized in these complex oxides, as the Curie constant is proportional to paramagnetic species concentration, the Pr^{3+} ($4f^2$, $C = 1.6\text{ uem CGS}$) and Pr^{4+} ($4f^1$, $C = 0.8\text{ uem CGS}$) contents in the various complex oxides can be deduced from magnetic data.

The reducibility of the mixed oxide was assessed by H_2 -Temperature Programmed Reduction (TPR) experiments in a Thermoquest TPDRO 1100 equipped with a thermal conductivity detector (TCD). Around 200 mg of samples were first pre-treated at $500\text{ }^\circ\text{C}$ ($10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) for

Chapitre III: Pr-rich cerium-zirconium-praseodymium mixed oxides for automotive exhaust emission control

1 h with $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ of 5% O_2/He and then cooled-down under 5 vol.% O_2 in He to room temperature. TPR were recorded during heating ramps ($10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) in $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ of 5% H_2/He up to $800 \text{ }^\circ\text{C}$. The samples were maintained for 1 h at $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

O_2 -Temperature Programmed Desorption (O_2 -TPD) experiments were performed to investigate the oxygen evolution of the mixed oxides. The catalyst (around 200 mg) was placed in a U-shaped quartz reactor and was pretreated at $500 \text{ }^\circ\text{C}$ in O_2 (5 vol.% in He) for 1 h to clean (carbonate decomposition) and oxidize the surface. Then, it was cooled down to room temperature under the same atmosphere. After purging the system with He (15 min), O_2 -TPD experiments were performed by heating up to $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ($10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) in He (3 L h^{-1}). Online analysis of O_2 and CO_2 concentration was performed with a micro gas-chromatograph (SRA 3000) equipped with two TCD detectors, a molecular sieve and a Porapak Q column for O_2 , CO, C_3H_8 and CO_2 analysis.

C_3H_8 -TPR analysis were also performed to probe the reactivity of surface and bulk oxygen of ceria-based oxides. Around 100 mg of each oxide were pretreated using the same procedure as for O_2 -TPD. C_3H_8 -TPD experiments were operated with 2000 ppm C_3H_8 in He ($10 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$) up to $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ($10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$). Online analysis of O_2 , CO, CO_2 and C_3H_8 was performed with the same micro gas-chromatograph and with an on-line IR analyzer for CO_2 (Horiba). The carbon balance closure was found to be below 2% for all the catalysts below $550 \text{ }^\circ\text{C}$. Above this temperature, side reactions like cracking and reforming seem to occur and the carbon balance increases and exceeds 4%.

Ex situ scanning transmission electron microscopy (STEM) investigations were performed with an environmental transmission electron microscope (Ly-ETEM, ThermoScientific™ TITAN ETEM G2 80–300 kV) corrected for the aberrations of the objective lens. For this purpose, the samples were suspended in ethanol and transferred onto a carbon-covered Cu-grid. Bright Field TEM and Annular Dark Field-STEM (ADF-STEM) images were acquired at 300 kV under high vacuum.

The surface cationic sites were identified by using methanol as a probe molecule using *in-situ* IR measurements. The catalysts (24–28 mg) were pressed ($\sim 1 \text{ ton} \cdot \text{cm}^{-2}$) into cylindrical pellets with a diameter of 16 mm. The pellets were pre-treated at $500 \text{ }^\circ\text{C}$ under pure O_2 for 20 min; after that, the samples were evacuated for 20 min at $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Then, the pellets were cooled-down to room temperature and 133 Pa of methanol was introduced. After several minutes, methanol was evacuated. IR spectra was recorded after the evacuation. The same protocol was carried

out after two successive reduction steps in 100 vol.% of H₂ at 400 °C for 30 min each one, followed by a gas evacuation before the methanol adsorption step.

II.3. Catalytic activity measurements

A mass of ca. 100 mg of each catalyst was placed in a U-shaped quartz reactor fitted with a fine-quartz fritted disk. The same pre-treatment as for O₂-TPD and C₃H₈-TPD was conducted before each catalytic test. These latter were performed using a 10 L · h⁻¹ total gas flow, yielding a gas hourly space velocity of around 50 000 h⁻¹ and 100 L · g_{cat}⁻¹ · h⁻¹. A typical experiment consisted of 5 successive light-offs (LO) from 150 °C to 500 °C and 600 °C for CO and for C₃H₈, respectively (heating ramp: 2 °C · min⁻¹) with a 5 min plateau at the maximal temperature. The catalytic performance for CO oxidation was investigated during the two first LO, in lean (1910 ppm CO, 9 vol.% O₂ in He) and stoichiometric (2000 ppm CO, 1000 ppm O₂ in He) during the 1st and 2nd LO, respectively. The 3rd and 4th LO dealt with propane combustion, in lean (1960 ppm C₃H₈, 9 vol.% O₂ in He) and stoichiometric (2040 ppm C₃H₈, 1 vol.% O₂ in He) conditions, respectively. To check the stability of the catalysts, a 5th LO using identical conditions as the 1st one was conducted, which was found to be very similar (Figure A2). These results demonstrate the catalytic properties stability of the ceria-based oxides in the operating conditions of this study, i.e. up to 600 °C in the reactive feed.

Reactants and products were analysed with the same gas micro-chromatograph and online CO₂ IR analyser as for C₃H₈-TPD experiments. Reactants were provided by Linde with certified standards C₃H₈ in He (8006 ppm), CO in He (4971 ppm) and O₂ (1 vol.% or 5 vol.% or 99.999%) that could be further diluted in He (99.999%). The conversions (X_i) of CO and C₃H₈ were calculated as follows:

$$X_{\text{CO}}(\%) = 100 * \frac{[\text{CO}]_{\text{In}} - [\text{CO}]_{\text{Out}}}{[\text{CO}]_{\text{In}}} \quad (1)$$

$$X_{\text{C}_3\text{H}_8}(\%) = 100 * \frac{[\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{In}} - [\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{Out}}}{[\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{In}}} \quad (2)$$

The carbon balance closure was found to be below 5 vol.% CO₂ was the predominant carbon-based product detected during propane oxidation catalytic tests. However, a small propylene and ethylene (max. 100 ppm) production was observed on all oxides above 350 °C and 450 °C, respectively.

III. Results and discussions

III.1. Structural and textural properties

The bulk chemical composition of the mixed oxides determined by ICP (Table III.1) was closed to the theoretical one even if the Zr content was systemically slightly lower. All catalysts, annealed at 600 °C in air, crystallised in a single phase (Figure A3) corresponding to the cubic fluorite-structure (SG: Fm-3m) except for CZ which also contains a minor contribution of the tetragonal phase (P42/nmc). Peaks of Pr-rich CZ (CZP45 and CZP47) were slightly shifted towards lower angles with respect of those of CZ and CZP8. This displacement was the result of a lattice parameter expansion. This could be also due to the lower Zr content in Pr-rich CZ compounds as the Zr⁴⁺ ionic radius (0.84 Å in coordination 8) is smaller than those of Ce⁴⁺ (0.99 Å) and Pr⁴⁺ (0.97 Å) cations. Furthermore, the expected presence of Pr³⁺ cations (1.12 Å) in CZP45 and CZP47 could also accentuate this peaks shift. The unit cell parameters of CZP45 and CZP47 are closed to those found in the literature for equimolar CP oxides calcined at 500 °C [12]. This parameter is expected to be lower with the zirconium content, explaining the smaller lattice parameter of CZ and CZP8 compared to that of CZP45 and CZP47 (Table III.2). The presence of Pr³⁺ could also explain the slightly higher CZP8 lattice parameter compared to CZ. CZP45-LS exhibits the same lattice parameter (5.422 Å) as CZP47 despite a higher Zr rate and a larger one than CZP45-HS. All these results suggest a high Pr³⁺ content in CZP45-LS.

Table III.2: Structural and textural properties of the oxides after grinding

Catalyst	Average crystal size (nm) ^a	Lattice parameter (Å)	S _{BET} (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Mean pore size (nm)	Pr ⁴⁺ /Pr ³⁺ ratio ^b
CZ	6(1)	5.387 (1)	44	0.072	5	-
CZP8	6(1)	5.392(1)	52	0.073	4	-
CZP45-LS	7(1)	5.422(1)	14	0.022	5	30(1)/70(1)
CZP47	7(1)	5.422(1)	12	0.015	6	51(1)/49(1)
CZP45-HS ^c	8(1)	5.411(1)	52	0.096	6	80(1)/20(1)

^a calculated using Scherrer's equation, ^bfrom magnetic measurements, ^ccalcined at 700°C with a modified method.

Interestingly, the lattice parameters of Pr-rich CZP oxides slightly increase after grinding (Tab. A1). This increase is expected to be related to the enhancement of the amount of Pr³⁺ due to the grinding effect.

Chapitre III: Pr-rich cerium-zirconium-praseodymium mixed oxides for automotive exhaust emission control

The average crystallite size was deduced from the determination of Lorentzian shape of diffraction peak and the Full Width at Half Maximum (FWHM) function of 2θ (Bragg) angle (Jana 2006 program and fundamental approach). However, as already observed [16], the insertion of a high Pr rate in the mixed oxides significantly decreases the specific surface area (Table III.2). The S_{BET} values drop from around $44\text{-}52 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ for CZ and CZP8 down to $12\text{-}14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ for CZP45-LS and CZP47. The lowest Zr content in Pr rich oxides most probably also contributes to the surface area decrease. The non-correlation between S_{BET} and crystal size r (in spherical approximation, $r \text{ (nm)} = 3/(\rho \cdot S_{\text{BET}})$ where ρ is the compound density) indicates that particles are not spherical and aggregation occurs limiting the pore size. High Pr loading decreases the intergranular porosity in line with the drop of the porous volume observed for CZP45-LS and CZP47 (Table III.1). Catalysts contain small mesopores (4-6 nm) in accordance with previous studies on CZP compounds [16].

In order to achieve CZP45 solids with higher surface area, the key step is the washing and centrifugation process in order to limit the ammonia content which contribute to limit the pore size and to decrease the surface area after annealing at $T=700^\circ\text{C}$.

The modification of the preparation method, despite the higher calcination temperature (700°C), strongly increases the pore volume and then the SSA of CZP45-HS to reach a value similar to that reported in a previous study [16]. We also notice that the grinding has a positive impact of the SSA of Pr-rich CZP with a low SSA (CZP45-LS and CZP47), increasing the pore volume (Table A1).

HR-TEM observations confirm that crystallites of CZP oxides are not spherical (Figure III.1). The size distribution of CZP8 crystallites is clearly narrower than that of Pr-rich CZP oxides. These latter contain a wide crystallite size distribution from around 4 up to 11 nm. In addition, they seem to stick to each other, highlighting a coalescence process triggered during the calcination at 600°C , in agreement with their SSA. This is particularly evident for CZP47 such as on Figure III.1e where two crystallites have started to coalesce. FFT image analysis characterizes the presence of a fluorite cubic structure with d-spacing of 0.27 nm for the (200) plan (Figure III.1e, inset).

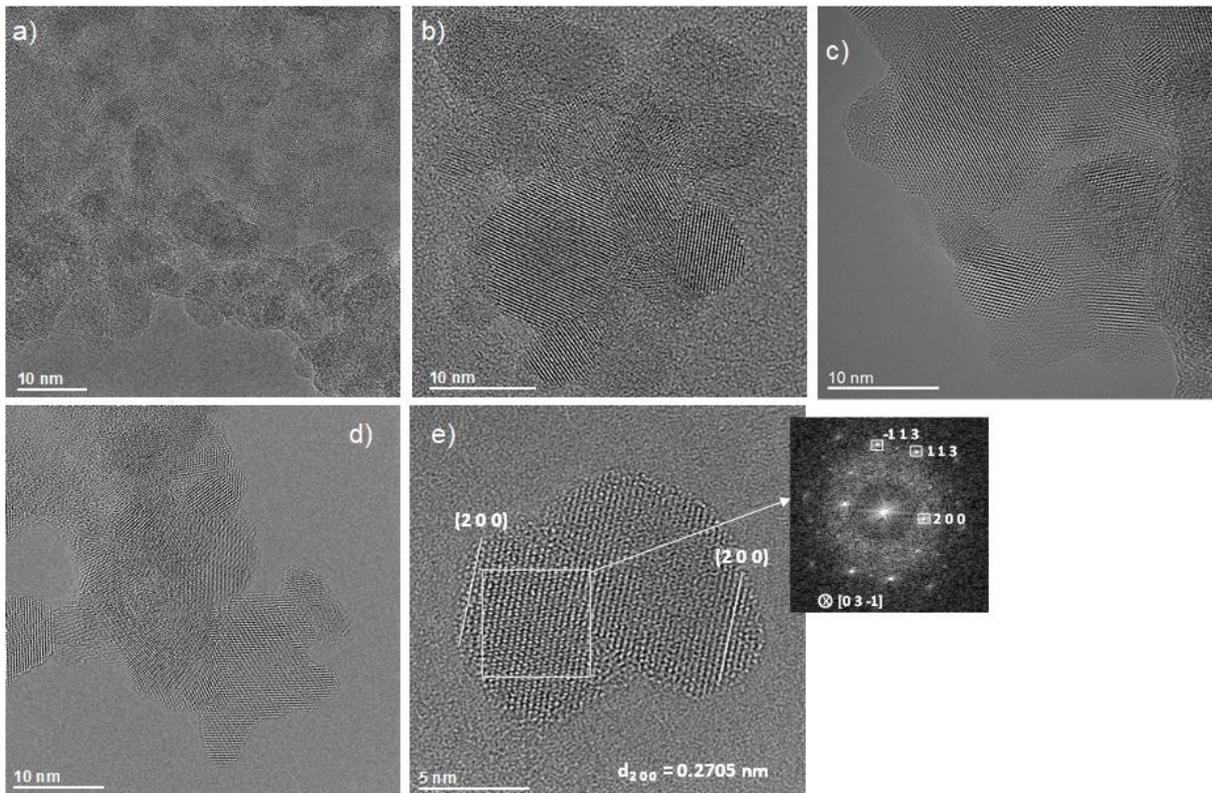


Figure III.1: Representative HRTEM micrographs of CZP oxides: a) CZP8, b) CZP45-LS, c) CZP45-HS and d) and e) CZP47. The inset in e) is the corresponding FFT (fast Fourier transform) diffraction image.

III.2. Magnetic measurements on Pr-rich CZP oxides

We have determined the bulk $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ ratio in air at low temperature (125-300 K) in the Pr-rich CZP oxides from their magnetic susceptibility (Table III.2). As previously observed, the higher the Zr rate, the lower the Pr^{4+} content due to inductive effect. The more covalent Zr-O bonding induces a more ionic Pr-O bond, then stabilizing a larger content of Pr^{3+} in CZP45-LS compared to CZP47. This is also in line with the lattice parameter values (Table III.2). The modified preparation method combined with a higher calcination temperature drastically decreases the Pr^{3+} concentration, which drops from 70% in CZP45-LS down to 20% on CZP45-HS, in accordance with lattice parameter values (Table III.2). A similar Pr^{3+} rate (19 %) was found by magnetic measurements in previous CZP45 prepared by the same method and calcined at the same temperature [19]. Therefore, two CZP45 oxides were successfully prepared showing different SSAs and Pr^{3+} concentrations. The high surface energy of CZP45-HS compared to CZP45-LS helps to stabilize a high content of less-coordinated $\text{Pr}^{4+}\text{-VO}_2$ species at the surface. One should have to notice that the $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ cation ratio in CZP45-HS is close to that found in Pr_6O_{11} , 66% Pr^{4+} / 33% Pr^{3+} the stable form of Pr binary oxide. The competition between

Madelung lattice energy in the bulk and surface energy is the regulator to tune the metastable Pr^{4+} content at the surface.

Taking into account what we observed by comparing the $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ cation ratio in CZP45-LS and -HS, surprisingly, we found that the mechanical grinding of the low-surface Pr-based oxides almost doubles the Pr^{3+} concentration (Table A1) in CPZ45-LS and CZP47, in good agreement with lower lattice parameters measured before grinding. This suggests that the high energy mechanical grinding process is reductive and not oxidative by stabilizing oxygen vacancies in Pr-rich CZP oxides, leading to the stabilization of more Pr^{3+} cations.

III.3. Reducibility

The H_2 -TPR profile of CZ displays a non-symmetrical H_2 consumption peak centred at 580 °C linked to the reduction of Ce^{4+} cations [25], on the surface at low temperature and in the bulk above 500 °C (Figure III.2). The presence of Pr strongly improves the reducibility of the mixed oxides below 500 °C, in good agreement with previous studies [16,22,24]. A second non-symmetrical peak appears at around 460-480 °C attributed to Pr^{4+} reduction [25]. This latter clearly grows with the Pr rate and becomes predominant for rich-CZP compounds. We recently proposed [16] that this Pr^{4+} reduction may occur in two successive steps, depending on the oxygen environment in the crystal network. The most labile oxygen atoms, released below 400 °C during H_2 -TPR, would be in Pr rich sites $\text{OCe}_1^{4+}\text{Pr}_2^{4+}\text{Zr}_1^{4+}$, while the second consumption peak at 460-480 °C would be linked to oxygen in the sites $\text{OCe}_1^{4+}\text{Pr}_1^{4+}\text{Zr}_2^{4+}$. This is in line with the apparent small temperature peak at 396 °C in the CZP8 TPR curve, which is present as a shoulder in the profiles of CZP45-LS and CZP47. The TPR profile of CZP45-HS is clearly shifted to lower temperatures probably because of its higher SSA, confirming that the low temperature reduction of all CZP compounds below 400 °C corresponds to the surface Pr^{4+} cations reduction. We also notice that the Pr^{4+} reduction in CZP47 seems to be slightly shifted to higher temperatures compared to CZP45. This could be attributed to the lower Zr^{4+} content linked with a lower SSA (Table III.2). The peak area of the Ce^{4+} reduction at 580 °C decreases with the Pr content as expected, but it is still centred at the same temperature, indicating that the reduction of some Ce^{4+} cations is not affected by the presence of Pr in the lattice.

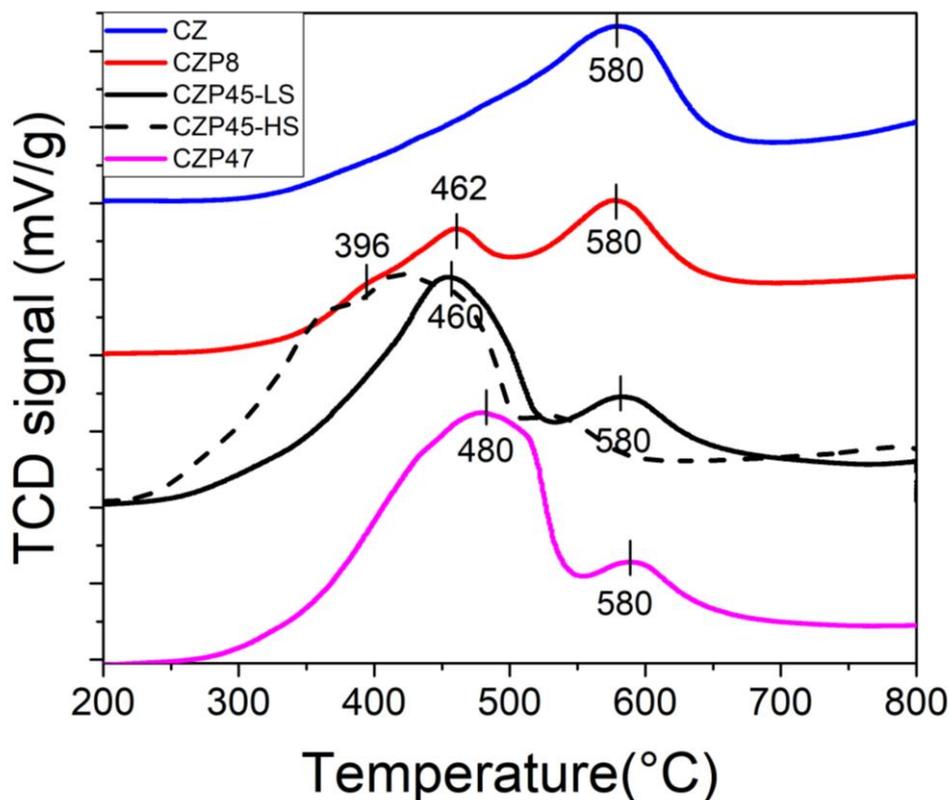


Figure III.2: H₂-TPR profiles of the catalysts.

Figure III.3 displays that the grinding has no impact on the TPR curve of CZ while significantly enhancing the intensity of the low temperature reduction of CYP oxides. This grinding effect is particularly pronounced for CYP47 since the increase of the low-temperature reduction peak is accompanied by a shift of around 50 °C to lower temperature. The grinding increases both the SSA and the Pr³⁺ loading (Tables III.2 and A1) of the oxides. For instance, these two parameters are twice after grinding on CYP47. The grinding most probably enhances the intergranular porosity. A higher SSA promotes the H₂ adsorption while a higher Pr³⁺ loading is supposed to enhance the oxygen bulk mobility, leading to a greater low-temperature reducibility by keeping a high content of low-coordinated Pr⁴⁺-V_{O2}- species at the surface.

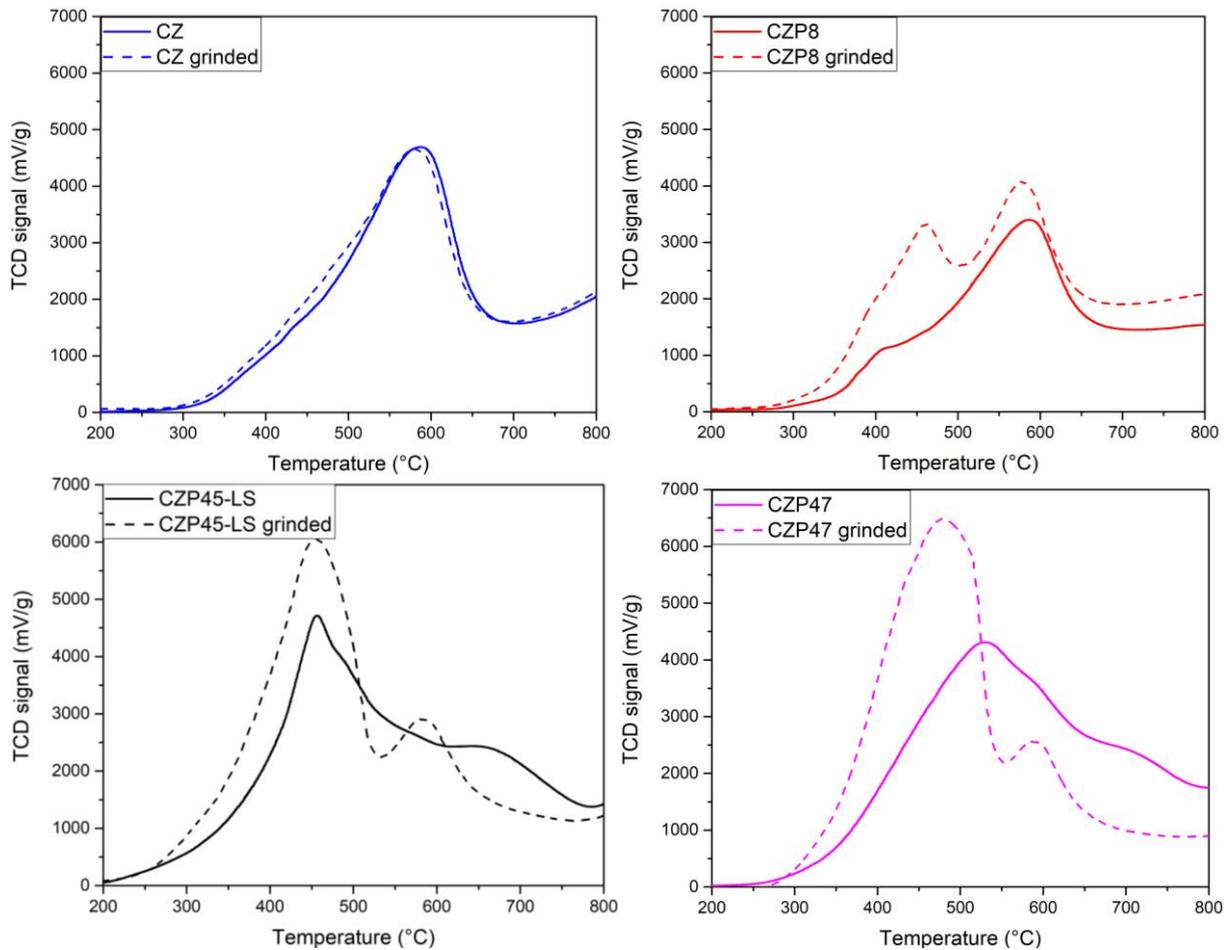


Figure III.3: H₂-TPR comparison profiles of the catalysts before and after grinding.

Table III.3 confirms that the H₂ consumption below 500 °C is much higher for Pr-rich CZ oxides. Assuming predominant the reduction of Pr⁴⁺ vs. Ce⁴⁺ below 500 °C, an initial Ce⁴⁺ concentration of 100 °C and the initial Pr⁴⁺/Pr³⁺ ratio defined by magnetic measurements, the Pr⁴⁺/Pr³⁺ and Ce⁴⁺/Ce³⁺ ratios were estimated at 500 °C from the H₂ consumption (Table III.3). All Pr⁴⁺ cations of CZP oxides are reduced into Pr³⁺ below 500 °C. Furthermore, the overall reduction of Pr⁴⁺ cations, both on the surface and in the bulk, is achieved below 400 °C on Pr-rich CZP oxides, suggesting a very high oxygen bulk mobility. CZP45-LS exhibits the greatest rate of Ce³⁺ (36%) at 500 °C and the lowest temperature of full Pr⁴⁺ reduction in accordance with its high initial Pr³⁺ concentration. For the other oxides, the Ce³⁺ concentration at 500 °C is similar in the range 9-14%. This indicates a huge surface concentration of oxygen vacancies on CPZ45-LS.

Table III.3: H₂ consumption, concentrations of Ce⁴⁺/Ce³⁺ and Pr⁴⁺/Pr³⁺ and O loss estimated from H₂-TPR.

	H ₂ uptake (μmol/g) up to 500 °C	Pr ⁴⁺ /Pr ³⁺ at 500°C	Temperature of full reduction of Pr ⁴⁺ (°C)	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺ at 500 °C	H ₂ uptake (μmol/g) up to 700 °C	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺ at 700 °C	%O loss 500/700 °C
CZ	311	-	-	86/14	1057	53/47	2.5/8.3
CZP8	453	0/100	427	90/10	1130	56/44	3.6/8.9
CZP45-LS	887	0/100	350	64/36	1410	25/75	7.4/11.8
CZP45-HS	1196	0/100	395	91/9	1556	64/36	10/13
CZP47	851	0/100	363	90/10	1420	50/50	7.2/12

The overall H₂ consumption at 700 °C is still larger on Pr-rich CZ oxides, showing that their total reducibility is also higher. The reducibility of Pr-rich CZP compounds at 700 °C follows the rank: CZP45-LS (75% Ce³⁺) > CZP47 (50% Ce³⁺) > CZP45-HS (36% Ce³⁺). Around 12-13% of oxygen atoms of Pr-rich CZP oxides were consumed by H₂ at 700 °C. The total hydrogen consumption of Pr-rich CZP oxides is in the same range than reported in the literature for Ce_{0.45}Pr_{0.55}O_{2-x} [6] (1396.5 μmol H₂· g⁻¹).

III.4. Oxygen evolution

The oxygen evolution of these oxides was investigated in He during TPD up to 800 °C (Figure III.4).

The oxygen evolution rate of the Pr-free sample (CZ) is rather low (blue curve, right y axis in Figure III.4). A very small level of oxygen desorption starts from 300 °C and increases up to 600 °C to reach a peak centred at 800 °C. The insertion of a small Pr rate in CZ promotes the oxygen evolution, as the O₂-TPD profile of CZP8 (red curve, right axis in Figure III.4) displays a peak centred at around 360 °C, most probably linked with the surface desorption of oxygen associated with the presence of Pr³⁺ cations and oxygen vacancies.

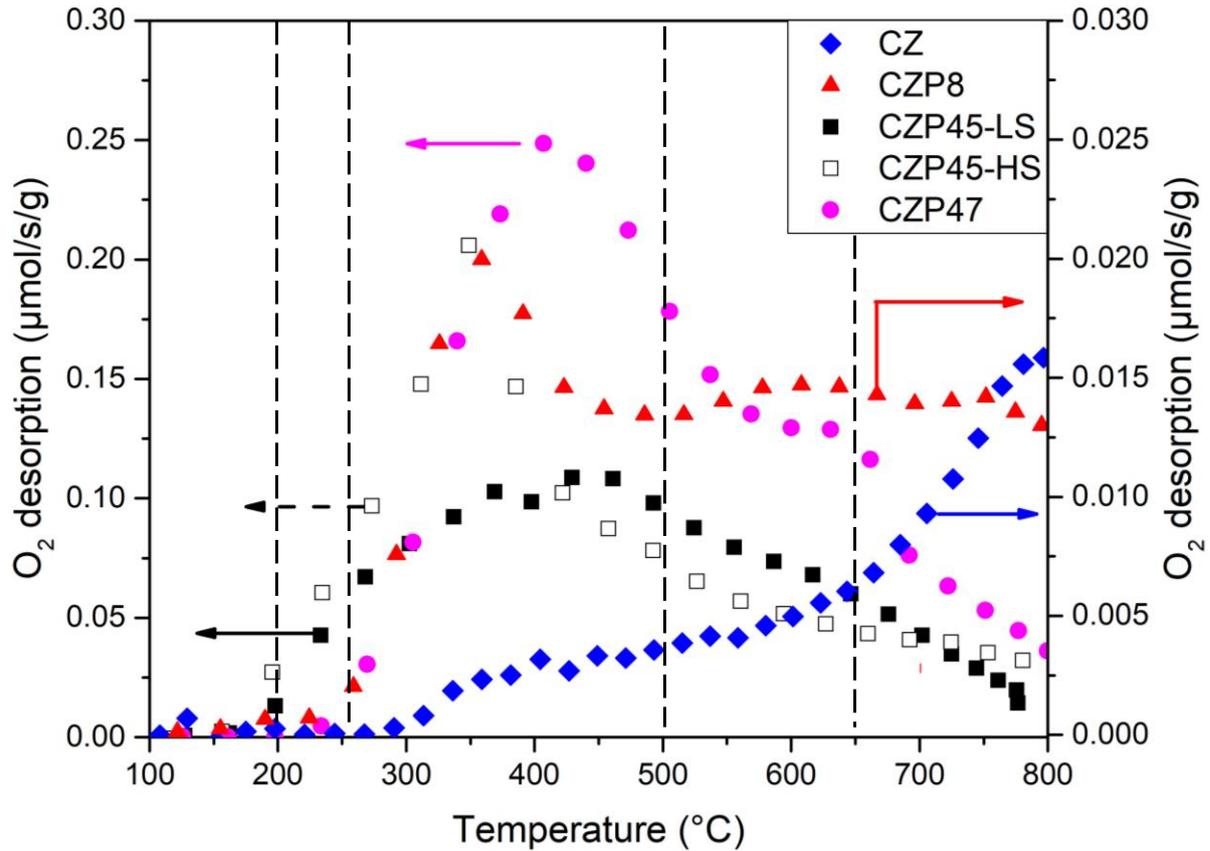


Figure III.4: O₂-TPD profiles of the catalysts.

The overall O₂ evolution of CZP8 is more than twice than that of CZ (Table III.4). Considering a mean oxygen surface density of 21.7 μmol O · m⁻² in ceria-based oxides [26], the O₂ evolution of CZ and CZP8 only concerns surface oxygen species. These latter can be either adsorbed on surface oxygen vacancies during the pretreatment in O₂ at 500 °C or originate from the reduction of surface Pr⁴⁺ and Ce⁴⁺ cations during the TPD in He. The low temperature O₂ peak at 360 °C on CZP8 is most probably linked to the initial Pr³⁺ rate in the oxide surface, which triggers the formation of surface oxygen vacancies, active sites for oxygen chemisorption. In our previous study, we have measured an initial Pr³⁺ concentration of 38% in a similar CZP10 oxide [16]. At high temperature, the surface reduction of Pr⁴⁺ and Ce⁴⁺ cations may occur in He from around 500 °C and 600 °C, respectively (Figure III.4). We estimated (Table III.4) that 21% of Pr⁴⁺ cations were reduced during the TPD on CZP8.

Table III.4: O₂ evolution, percentage of oxygen released and of reduced Pr⁴⁺ cations.

	Overall O ₂ evolution μmol/m ²	μmol O ₂ /g up to 500 °C	Pr ⁴⁺ /Pr ³⁺ ratio at 500 °C	% O at 500 °C	μmol O ₂ /g up to 800 °C	% O at 800 °C	Pr ⁴⁺ /Pr ³⁺ ratio at 800 °C	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺ ratio at 800 °C	CO ₂ / μmol/m ²
CZ	0.37	4	-	-	21	0.3	-	98/2	-
CZP8	0.89	19	85/15	0.3	46	0.7	64/36	100/0	0.17
CZP45-LS	18	148	27/73	2.5	251	4.0	0/100	93/7	3
CZP45-HS	6.2	198	63/37	3.3	281	4.7	48/52	100/0	0.87
CZP47	40	256	28/72	4.3	446	7.6	0/100	87/13	5

The oxygen evolution rate of Pr-rich CZ oxides is much higher (Figure III.4, left y axis). The overall oxygen evolution of CZP47 is more than two order of magnitude higher than that of CZ (Table III.4) and similar to values reported in the literature for CP oxides near to the equimolar Ce/Pr composition [2,12]. For CZP45-LS and CZP47, the O₂ evolution rate is maximal at 400 °C and starts from 200 °C and 250 °C for CZP45 and CZP47, respectively. The O₂ evolution is shifted to lower temperature for CZP45-HS with an onset and maximum temperature at 150 °C and 350 °C, respectively. The CZP47 oxygen evolution is larger than that of CZP45-LS and CZP45-HS below 500 °C (Table III.4), indicating a better bulk oxygen mobility. The oxygen evolution of CZP45-LS and CZP47 not only concern surface species but at least 2 and 4 involved atomic layers, respectively. This highlights the high bulk oxygen mobility of these two oxides compositions, especially CZP47, which could be due, as proposed for Ce_{0.45}Pr_{0.55}O_{2-x} [2], to the formation of oxygen vacancies channels in good agreement of high Pr³⁺ rates measured on these two oxides. Furthermore, by dividing by two the Zr rate on CZP47, the accessibility of Pr⁴⁺ at the surface was strongly enhanced. It is worth noting that the total amount of oxygen released (446 μmol O₂ · g⁻¹) in He at 800 °C from CZP47 fairly corresponds to half of the H₂ consumption at 500 °C during TPR (425 μmol H₂ · g⁻¹), then leading to the similar redox state of the oxide and the same oxygen loss. Considering the same assumptions as for TPR, we estimated the Pr⁴⁺/Pr³⁺ ratios at 500 and 800 °C during TPD experiments in He (Table III.4). Results confirm the high rates of Pr³⁺ on CZP45-LS and CZP47 in agreement with their huge surface and sub-surface oxygen mobility.

The desorption of CO₂ during O₂-TPD was also recorded (Figure III.5). As the oxides were pre-treated at 500 °C, the CO₂ production started above this temperature and corresponds to the decomposition of stable surface carbonates species. The desorption of CO₂ was found to be

negligible on CZ. The formation of stable carbonate on the surface is clearly linked to the Pr content. On CZP47, the CO₂ desorption is maximal at 800 °C, highlighting strongly adsorbed carbonate species and an enhanced basicity of the Pr-rich oxide surface [27]. This basicity is indeed linked with the Pr³⁺ surface content. The quantification of the overall desorbed CO₂ up to 800 °C (Table III.4) indicates that the surface Pr³⁺ concentration is the highest on CZP47 and CZP45-LS in agreement with magnetic measurements, TPR and XRD data. The surface basicity of CZP47 is probably strengthened by a lower Zr⁴⁺ rate compared to CZP45. These results also suggest that a non-negligible part of the CZP47 and CZP45-LS surface is covered by carbonates even after a calcination step at 500 °C in oxygen. CZP45-HS desorbs a much less CO₂ quantity, in line with its lower Pr³⁺ concentration (Table III.2).

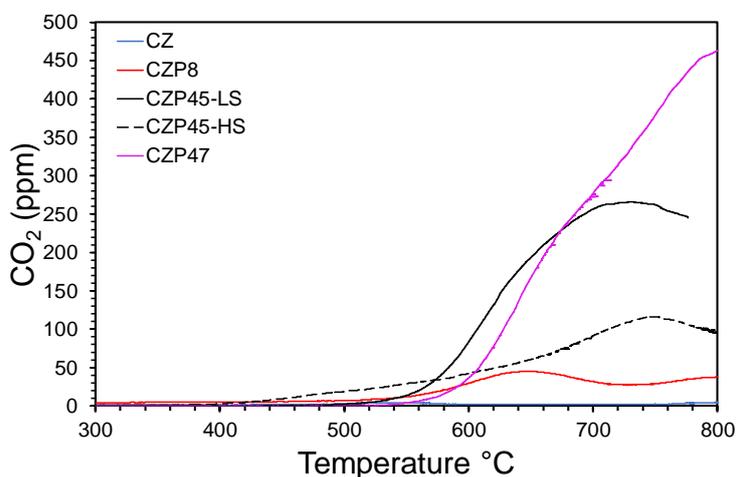


Figure III.5: Production of CO₂ as a function of temperature during O₂-TPD experiments.

To check the reversibility of the outstanding redox properties of CZP47, four successive O₂-TPD experiments were performed in He up to 500 °C with a 1 h step of re-oxidation at 500 °C (temperature of the initial pretreatment) in 5vol% O₂/He (Figure A4) after each TPD. We obtained 4 fairly similar TPD profiles, demonstrating the full reversibility of the oxygen evolution (in He) and uptake (in O₂) in CZP47.

III.5. Lattice oxygen reactivity

O₂-TPD experiments demonstrated that few % of oxygen in CZP45 and CZP47 (up to 4.3%) can be released below 500 °C in He and then could be available for catalytic reactions. To probe the reactivity of these oxygen species, C₃H₈-TPR experiments have performed after a similar

pretreatment as for O₂-TPD. We have chosen propane as a reductant as it is one of the most abundant unburned hydrocarbons in Diesel and gasoline engine exhausts. The propane oxidation on ceria is supposed to proceed via a Mars and Van Krevelen (MvK) mechanism [28]. Propane deep oxidation requires active oxygen species that originate not only from the catalyst surface but also from the lattice via anionic mobility. Propane is supposed to remove surface lattice oxygen leading to the formation of oxygen vacancies and consequent replenishment of vacancies by gas phase oxygen. In addition, the cleavage of the first C-H bond of propane, which is the rate-limiting step, is energy demanding, leading to an activation energy of ca. 70-80 kJ/mol.

Figure III.6 displays the CO₂ production as a function of the temperature on the different catalysts during C₃H₈-TPR experiments. The CO₂ emission proves that propane is deeply oxidized by reactive oxygen species available on the different catalysts. Figure A5 evidences that the CO₂ production matches with the propane consumption.

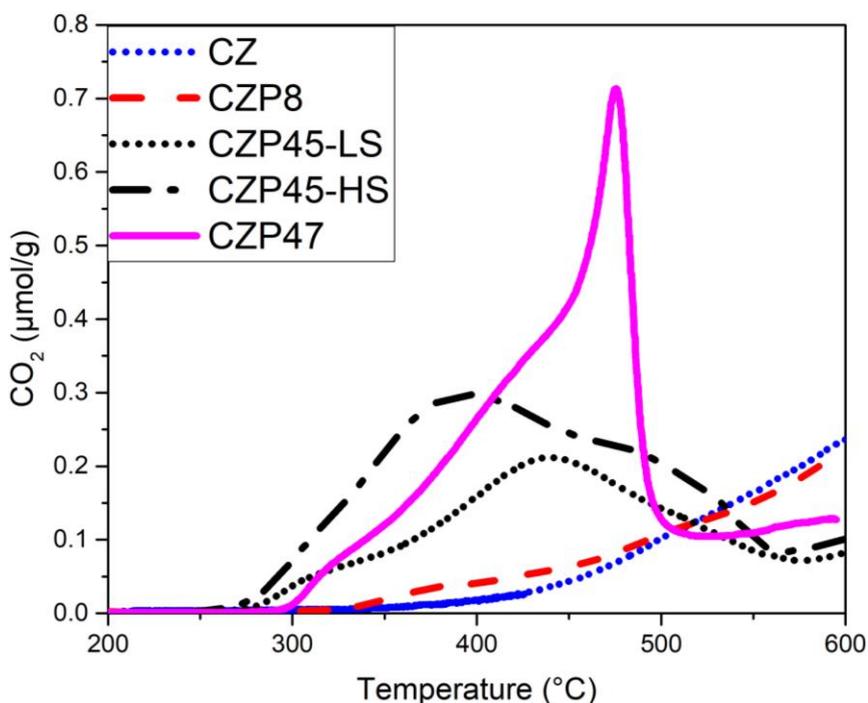


Figure III.6: C₃H₈-TPR profiles of the catalysts.

CZ and CYP8 show two similar C₃H₈-TPR profiles (Figure III.6) with an onset temperature of around 330-350 °C followed by a gradual increase of the CO₂ production with the temperature. We observed a slightly better CO₂ evolution on CYP8 between 350 and 450 °C in line with the O₂ evolution peak (Figure III.4) observed during O₂-TPD. The onset temperature of the CO₂

production is shifted to lower values on CZP45-LS, CZP45-HS and CZP47, demonstrating that oxygen species on these Pr-rich compounds can activate propane below 500 °C. On CZP45-LS and CZP45-HS, the propane oxidation starts even below 300 °C. Contrarily to CZ and CZP8, the C₃H₈-TPR profiles of Pr-rich CZP oxides display several CO₂ production peaks below 500 °C. The largest overall CO₂ production was observed on CZP47 in line with its enhanced oxygen evolution. In addition, the CZP47 profile exhibits an abrupt drop of the CO₂ production with a concomitant production of CO at 480 °C (Figure A6). This can be explained by the consumption by propane of all the reservoir of active oxygen species in the oxide. From 480 °C, the lack of oxygen triggers side reactions such as reforming or cracking leading to the production of CO. Considering the stoichiometry of the propane combustion (3), the total CO₂ production at 500 °C (Table III.5) of CZP47 and CZP45-LS corresponds to a total Pr⁴⁺ reduction and a partial Ce⁴⁺ reduction of 19 and 8%, respectively. The CO₂ production of CZP45-HS is much higher below 400 °C than that of CZP47 and CZP45-LS. This could be due to its less surface carbonation and a higher surface concentration of active sites to chemisorb and activate propane.



Table III.5: CO₂ production during C₃H₈-TPR experiment.

	CO ₂ production up to 500 °C / μmol/g	Pr ⁴⁺ /Pr ³⁺ ratio at 500 °C	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺ ratio at 500 °C	CO ₂ (up to 500 °C) / O ₂ ^a	CO ₂ production up to 600 °C / μmol/g	CO ₂ (up to 600 °C)/ O ₂ ^a
CZ	37	-	95/5	-	132	-
CZP8	51	33/67	100/0	-	142	-
CZP45-LS	154	0/100	92/8	1	210	1.42
CZP45-HS	288	11/89	100/0	1.45	368	1.85
CZP47	293	0/100	81/19	1.15	370	1.44

^a Ratio between CO₂ (μmol/g) produced during C₃H₈-TPR (up to 500 °C or 600 °C) and O₂ (μmol/g) released up to 500 °C (Table III.4) during O₂-TPD, the theoretical ratio according to propane combustion (3) stoichiometry is 1.66.

The ratio between the produced CO₂ during C₃H₈-TPR and the total oxygen evolution during O₂-TPD was also calculated. Table III.5 shows that this ratio for Pr-rich CZP oxides is in a

reasonable agreement with the propane deep oxidation stoichiometry ($\text{CO}_2/\text{O}_2 = 1.66$). All these results confirm that lattice mobile oxygen species are active for the propane oxidation.

III.6. Methanol-FTIR measurements on Pr-rich CZP oxides

We chemisorb methanol as methoxy species on the surface of CZP45-LS, CZP45-HS and CZP47 to probe by using FTIR spectroscopy the Ce^{4+} , Ce^{3+} and Pr^{3+} cationic sites. The position of the $\nu(\text{OC})$ vibration of methoxy is very sensitive to the nature of the adsorption site (number of atoms, nature (Ce, Zr, Pr) and degree of oxidation). Due to their low SSA, it has been tricky to prepare thin pellets of CZP47 and CZP45-LS, so explaining their low absorbance during FTIR experiments.

Figure III.7A shows the FTIR spectrum of methoxys adsorbed on cationic sites of CZP45-HS in the range of the $\nu(\text{OC})$ vibrational mode, consequent to the dissociative adsorption of methanol. After having pretreated the sample by an oxidizing step, the spectrum shows bands at 1104 cm^{-1} , 1155 cm^{-1} and 1120 cm^{-1} , relative to methoxy linearly adsorbed on Ce^{4+} [29,30], Zr^{4+} [31], and Pr^{3+} [32] cations, respectively. The intense band at $\sim 1075\text{ cm}^{-1}$ corresponds to bridged adsorption of methoxy species on both Ce, Zr and Pr cations (mainly Zr^{4+}) [29,32].

The small band at 1120 cm^{-1} confirms the presence of Pr^{3+} cations on the oxide even after an oxidation step at $500\text{ }^\circ\text{C}$. This band shifts to higher wavenumbers (from 1120 to 1130 cm^{-1}) on CZP45-LS and CZP47 (Figures III.7B and III.C). This shift could be attributed [29] to the presence of Pr^{3+} cations surrounded by oxygen ions or oxygen vacancies.

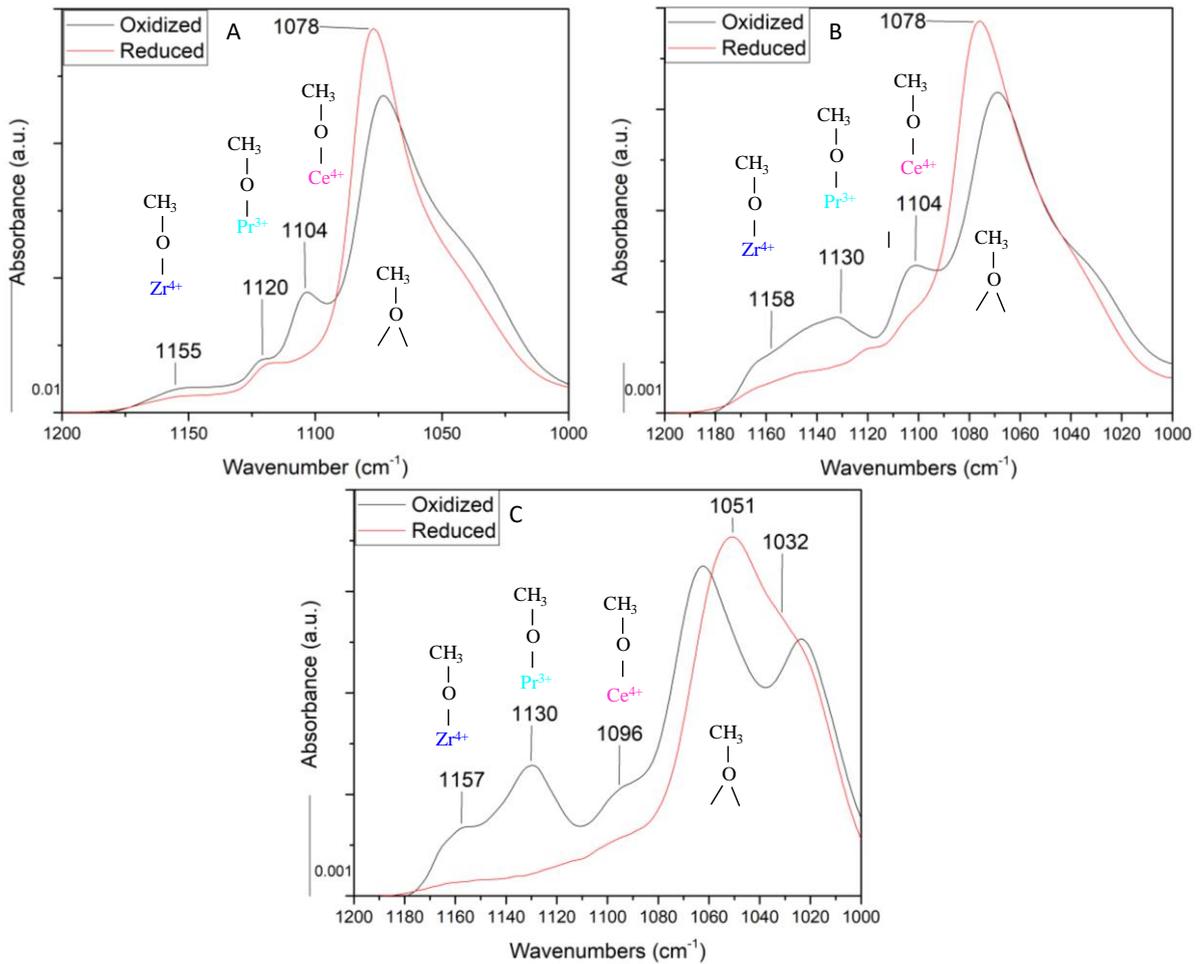


Figure III.7: FTIR spectra of methanol adsorbed at room temperature on: CZP after an oxidation step (500 °C 1h O₂) in black and after two successive reduction steps in red (at 400 °C 30 min in H₂). A) CZP45-HS, B) CZP45-LS and C) CZP47.

We have deconvoluted the FTIR spectra (Figure A7) to estimate the area of each band. Table III.6 gives the area ratios of bands relative to Ce⁴⁺ and Pr³⁺. This ratio was found to be larger on CZP45-HS indicating a low concentration of Pr³⁺ cations vs. Ce⁴⁺ ones, in agreement with magnetic measurements. This ratio is lower than 1 for CZP45-LS and CZP47, confirming a high Pr³⁺ rate on these two oxides after an oxidation step. Spectra after H₂ reduction of CZP45-HS and LS show a decrease in the intensity of the band at 1104 cm⁻¹ due to the reduction of Ce⁴⁺ and a growth of the band 1078 cm⁻¹ relative to bridged methoxy (type II-A) species adsorbed on either on Pr³⁺ or Ce³⁺ cations formed after reduction [29,32]. The reduction of CZP47 also triggers the growth of the band II' at 1032 cm⁻¹, corresponding to bridged adsorption of methoxy species on both Ce⁴⁺ or Pr⁴⁺ cations surrounded by an oxygen vacancy [30,32], indicating a high surface concentration of oxygen vacancies on CZP47 after a reduction step at 400 °C.

Table III.6: Area ratios of bands relative to Ce⁴⁺ and Pr³⁺ (FTIR spectra after an oxidation step)

	Area ratio between the Ce ⁴⁺ band at 1096-1104 cm ⁻¹ and the Pr ³⁺ band at 1120-1130 cm ⁻¹
CZP45-HS	2.3
CZP45-LS	0.45
CZP47	0.55

III.7. Catalytic activity measurements

The catalytic properties have been explored during five successive LOs for propane and CO oxidation, in lean and stoichiometric conditions as detailed in the experimental part. To check the stability and reproductivity of the catalytic properties, the first and last LO of a series of experiments were systemically performed under the same operating conditions (CO/O₂, lean conditions). Figure A2 displays that the catalytic performances recorded during these first and final LOs are identical for all samples, demonstrating the stability of the catalytic properties of the oxides.

Figure III.8, III.9 and Table III.7 summarize the catalytic performances of the oxides. The CO₂ production rates below 440 °C (Figures III.8B and III.9B) indicate that the onset temperature is ca. 310-320 °C for all catalysts in both stoichiometric and lean conditions except for CZP45-HS which starts to be active from 290 °C. This onset temperature is similar to that recorded during C₃H₈-TPR experiments without any oxygen in the feed, confirming that the propane activation is the rate-determining step. Nevertheless, the catalytic performances of all the oxides are better in lean conditions than in stoichiometric ones. Values of T10 and T50 (temperatures at 10 and 50% conversion, respectively) are systematically higher in stoichiometric conditions, showing a positive impact of the oxygen partial pressure on the activity.

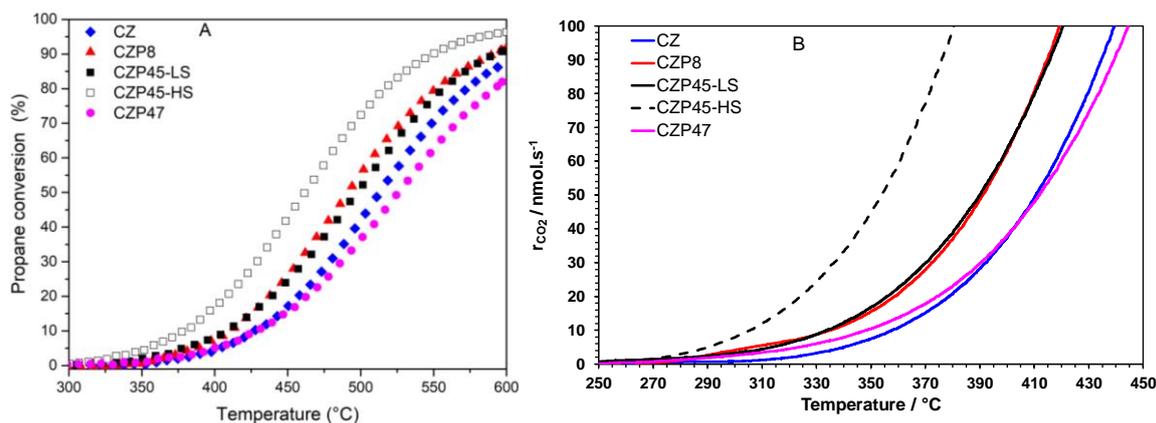


Figure III.8: Catalytic properties of mixed oxides for propane oxidation in lean condition (reactive mixture: C₃H₈/O₂: 2000 ppm / 9%): A) Variation of the propane conversion as a function of the temperature and B) Variation of the CO₂ production rate (below 450 °C).

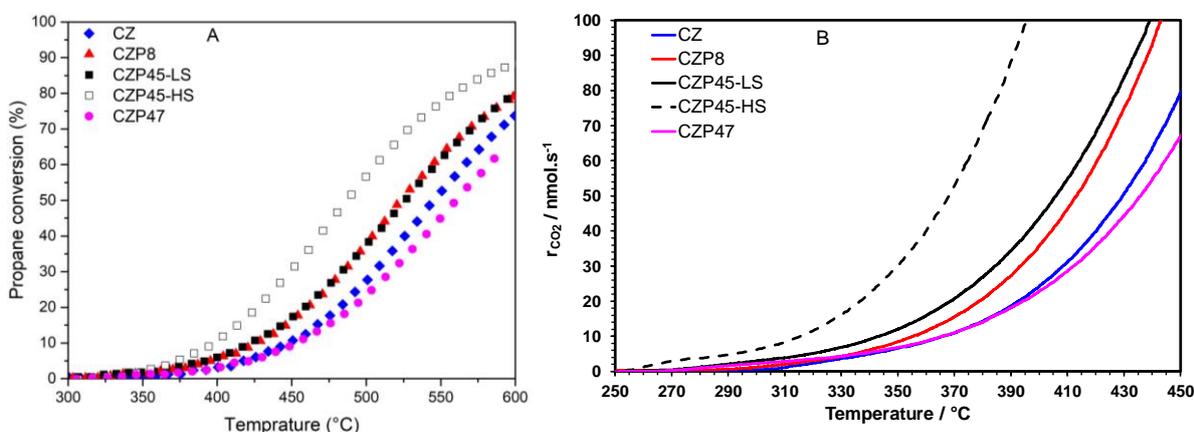


Figure III.9: Catalytic properties of mixed oxides for propane oxidation in stoichiometric condition (reactive mixture: C₃H₈/O₂: 2000 ppm / 1%): A) Variation of the propane conversion as a function of the temperature and B) Variation of the production rate of CO₂ (250-450 °C range).

Catalytic performances of the oxides are, of course, SSAs dependent. By comparing oxides with similar SSAs in the range 44-52 m² · g⁻¹ (CZ, CZP8 and CZP45-HS), conclusions can be clearly drawn on the promoting impact of Pr on the catalytic performances for propane oxidation. Values of T₁₀ and T₅₀ decrease with the Pr rate in the oxides. For instance, T₅₀ values in stoichiometric conditions drop from 546 °C for CZ down to 524 °C for CZP8 and 473 °C for CZP45-HS. However, despite a much lower SSA, T₁₀ values of CZP45-LS are lower in both conditions than CZP8 and CZ, confirming the key role of Pr cations. However, CZP47 exhibits the lowest catalytic performances. This could be due to an excessive carbonation of the surface (Figure III.5), cumulated with a low SSA. We have also compared the intrinsic catalytic rates of CO₂ production, expressed in mol/s/m², at 450 °C. Pr-rich CZP oxides show the highest catalytic activities, according to this classification: CZP45-LS > CZP47 > CZP45-HS >> CZP8

> CZ. For instance, the intrinsic catalytic of CZP45-LS is 3 to 5 times higher at 450 °C than on CZ and CZP8 in (Table III.7) and 15 times larger than that reported in the literature for Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ [33]. The apparent activation energy estimated below 440 °C (for low propane conversions) slightly decreases with the Pr rate in the oxide (Table III.7). The apparent activation energy for propane oxidation on Pr-rich CZP oxides is ca. 87 ± 4 kJ/mol, in line with the cleavage of the first C-H bond of the hydrocarbon [28,34]. All these results emphasize the promoting effect of Pr⁴⁺/Pr³⁺ pairs and the resulting concentration of oxygen vacancies on the catalytic activity for propane oxidation. A small propylene and ethylene production were observed both in lean and stoichiometric conditions above 350 °C and 450 °C, respectively (Figures A8 and A9). Pr-rich oxides promote this formation of propylene and ethylene, which is, as expected, higher in stoichiometric conditions. This underlines that Pr-rich CZP oxides contain specific sites for the partial oxidation of propane. High concentrations of Pr³⁺ measured on CZP45-LS and CZP47 (Table III.2) seem to promote this ethylene production.

Table III.7: Catalytic activity parameters for propane oxidation.

	Lean conditions				Stoichiometric conditions			
	T10	T50	r at 450°C nmol/s/m ²	Ea kJ/mol	T10	T50	r at 450 °C nmol/s/m ²	Ea kJ/mol
CZ	427	514	7.6	105 ± 4	450	546	4.8	93 ± 5
CZP8	413	492	9.4	91 ± 5	429	524	6.2	99 ± 5
CZP45-LS	408	497	33.5	90 ± 5	425	527	24	88 ± 4
CZP45-HS	381	463	16.9	88 ± 4	397	473	14	86 ± 4
CZP47	431	526	27.5	87 ± 4	453	560	17.1	86 ± 4

The catalytic performances of the oxides for CO oxidation in both lean and stoichiometric conditions are reported in Figures A10, A11 and in Table III.8. CO oxidation starts from ca. 200 °C for all catalysts for both conditions. Performances are greater in lean conditions, showing the importance of the gaseous oxygen exchange on oxygen vacancies. Catalytic performances of CZ, CZP8 and CZP45-HS are very similar in line with their comparable SSAs. In the same way, low-SSA oxides (CZP45-LS and CZP47) are poorly active. The addition of Pr does not enhance the catalytic performances of ceria-zirconia oxides for CO oxidation.

Nevertheless, CZP45-LS shows the highest intrinsic rate at 300 °C, suggesting a higher surface concentration of active sites on this oxide. One can assume that oxygen vacancies produced by high rates of Pr³⁺ cations could promote the CO oxidation. However, the high intrinsic concentration of oxygen vacancies on CZP45-LS and CZP47 does not fully counter-balance their low SSAs. Furthermore, CO is a much more reducible agent than propane, and it can locally reduce Pr⁴⁺ and/or Ce⁴⁺ cations to operando form surface oxidation vacancies. In addition, CO oxidation occurs at much lower temperature than propane combustion in a temperature domain where the oxygen mobility seems to be not high enough.

Table III.8: Catalytic activity parameters for CO oxidation.

	Lean conditions			Stoichiometric conditions		
	T10	T50	r at 300°C nmol/s/m ²	T10	T50	r at 300°C nmol/s/m ²
CZ	280	350	7.4	292	369	6
CZP8	277	342	7.5	295	373	4.3
CZP45-LS	292	368	17.2	310	398	10.6
CZP45-HS	280	351	7.8	287	372	6.1
CZP47	303	387	11.1	325	415	7.2

IV. Conclusions

This study reports the textural, structural, redox, lattice oxygen reactivity and catalytic properties for propane and CO oxidation of Pr rich (45 and 47.5 mol. %) cerium-zirconium-praseodymium (CZP) mixed oxides. We confirmed that Pr³⁺ cations can be stabilised on these oxides. Their concentration depends on the Zr content but also on the preparation method. For instance, a grinding step was found to strongly enhance the Pr³⁺ rate. Therefore, the Pr³⁺ rate and the resulting oxygen vacancies concentration in CZP can be tuned according to the composition and the preparation method. High loadings of Pr in CZP mixed oxides enhance their low-temperature reducibility, oxygen mobility and catalytic activity for propane deep oxidation. For instance, the intrinsic catalytic rate of CZP45 (Ce_{0.45}Zr_{0.10}Pr_{0.45}O_{2-x}) is 5 times higher at 450°C than that of a ceria-zirconia oxide (Ce_{0.70}Zr_{0.30}O_{2-x}). Nevertheless, a minimal Zr⁴⁺ loading (10 mol. % such as in CZP45) seems to be necessary to counter-balance the high basicity of Pr³⁺ cations, which can cause a detrimental surface carbonation. Pr-rich CZP oxides are less relevant for CO oxidation which is mainly driven by the specific surface areas of the mixed oxides. Globally, all the oxides present a better performance for lean conditions, suggesting their possible role in Diesel oxidation catalysts applications.

Acknowledgements

The French National Research agency ‘Agence Nationale de la Recherche’ (ANR), project CORAL (ANR-17-CE08-0022-02) is acknowledged for their financial support. The authors thank the CLYM for access to the Ly-ETEM.

Supplementary information (A)

Table A1: Properties of the oxides before grinding.

Catalyst	Lattice parameter (Å)	S _{BET} (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Mean pore size (nm)	Pr ⁴⁺ /Pr ³⁺ ratio ^a
CZ	5.391	45	0.073	6	-
CZP8	5.396	50	0.07	5	-
CZP45-LS	5.418	10	0.018	5	63/37
CZP47	5.418	6	0.012	6	74/26

^aFrom magnetic measurements

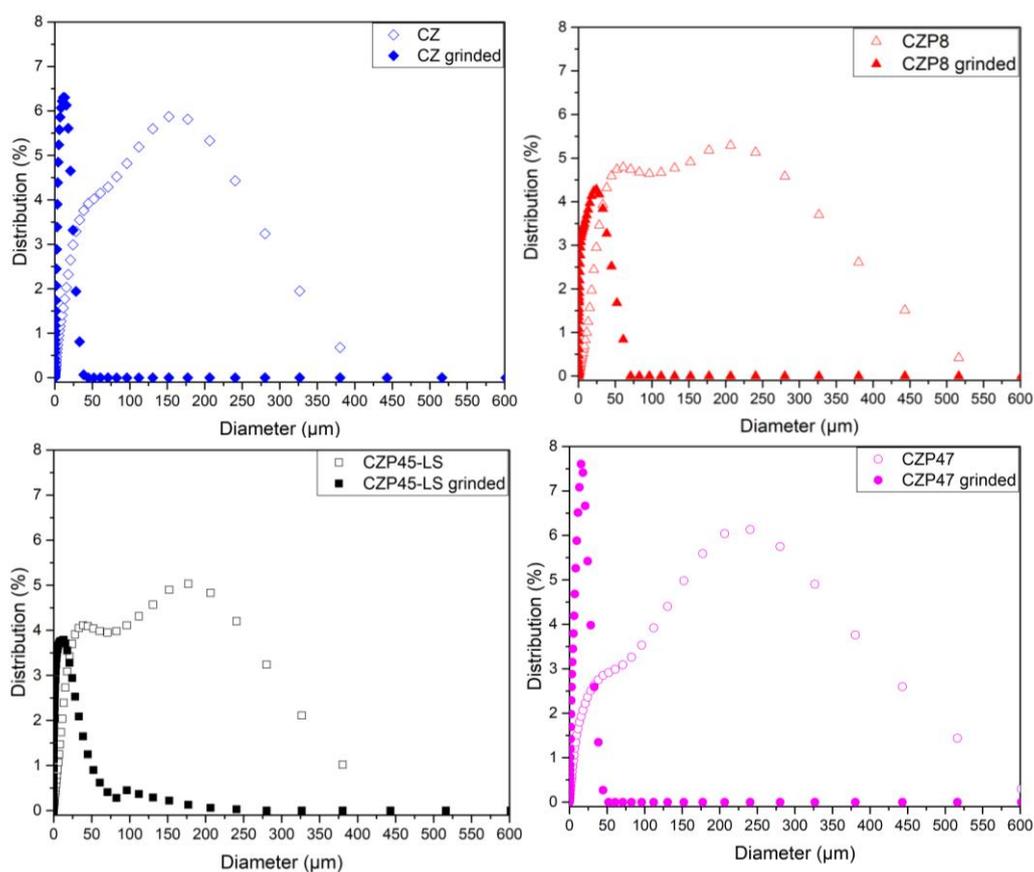


Figure A1: Grain size distribution of raw and grinded catalysts.

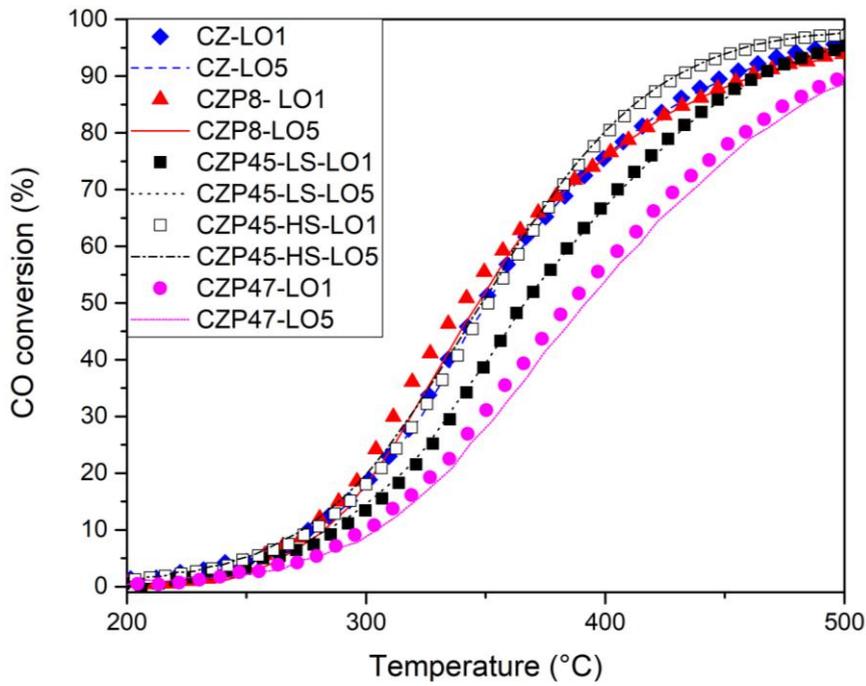


Figure A2: Comparison of the 1st and 5th LO for CO oxidation of the catalysts. Solid lines: LO1 and dashed lines: LO5. Reactive mixture: CO/O₂: 2000 ppm / 9vol%, overall flow: 10 L h⁻¹.

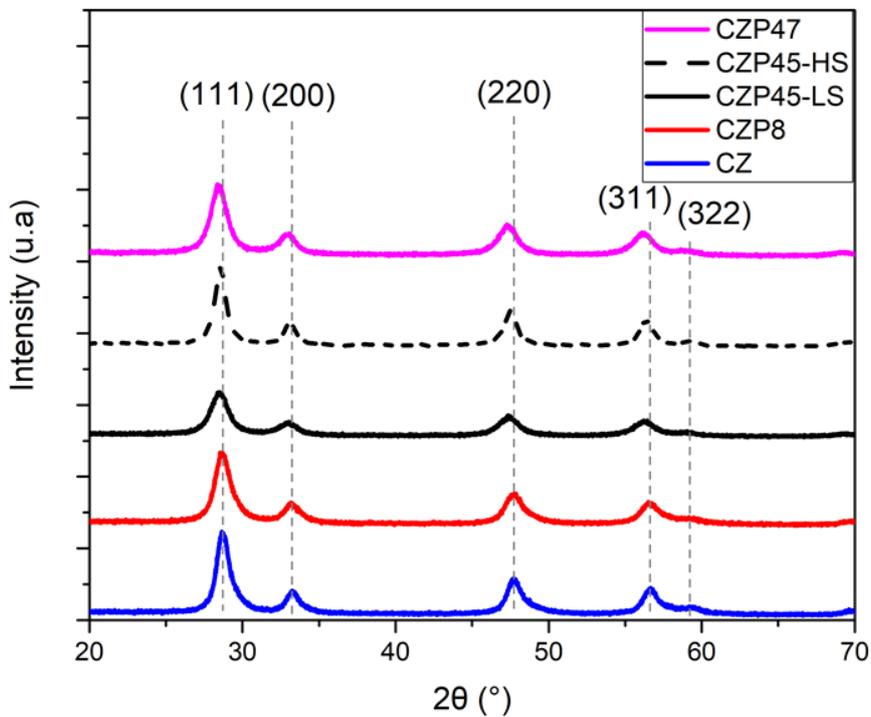


Figure A3. X-ray diffractogram of all mixed oxides.

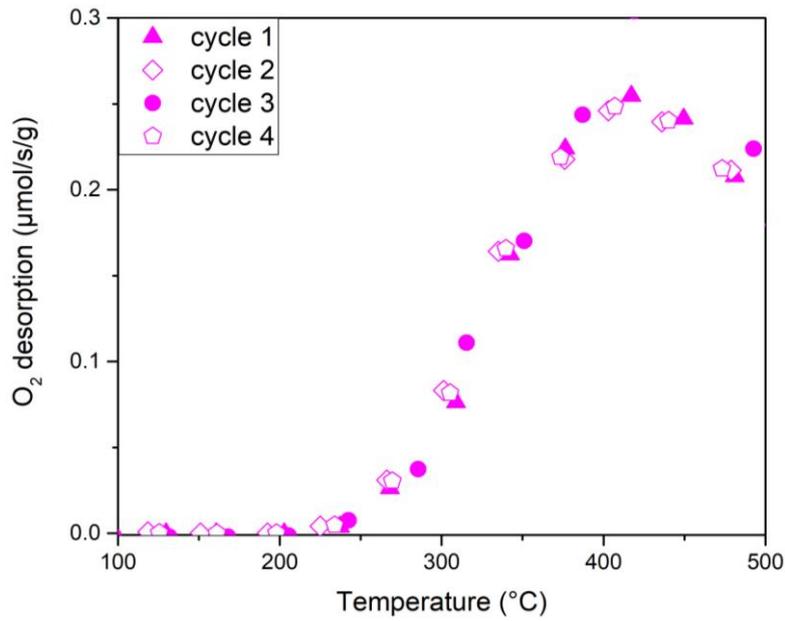


Figure A4: Four successive O₂-TPD profiles of CZP47 up to 500 °C in He. After each TPD, CZP47 is re-oxidized at 500 °C for 1 h in 5vol% O₂/He.

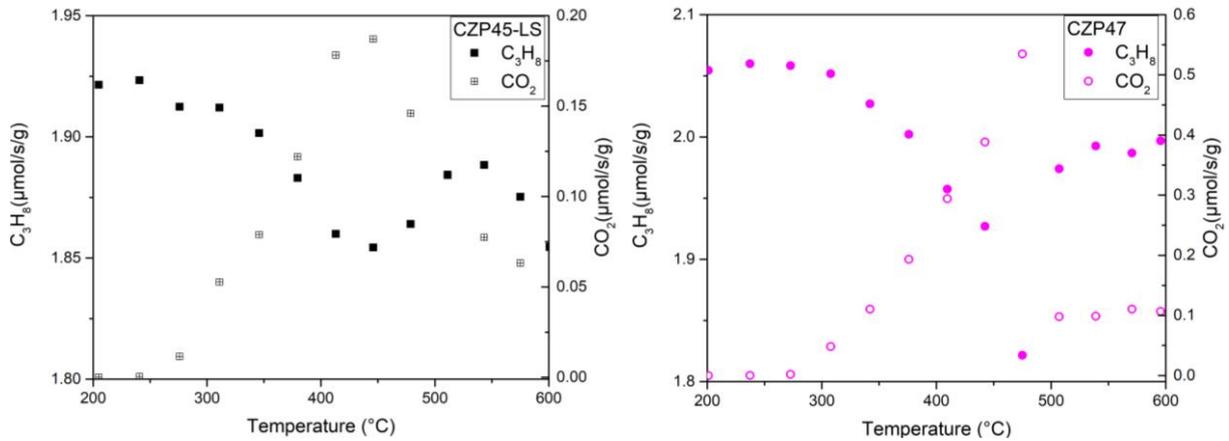


Figure A5: Variation of the consumption rate of propane and production rate of CO₂ as a function of temperature for CZP45-LS (left) and CZP47 (right).

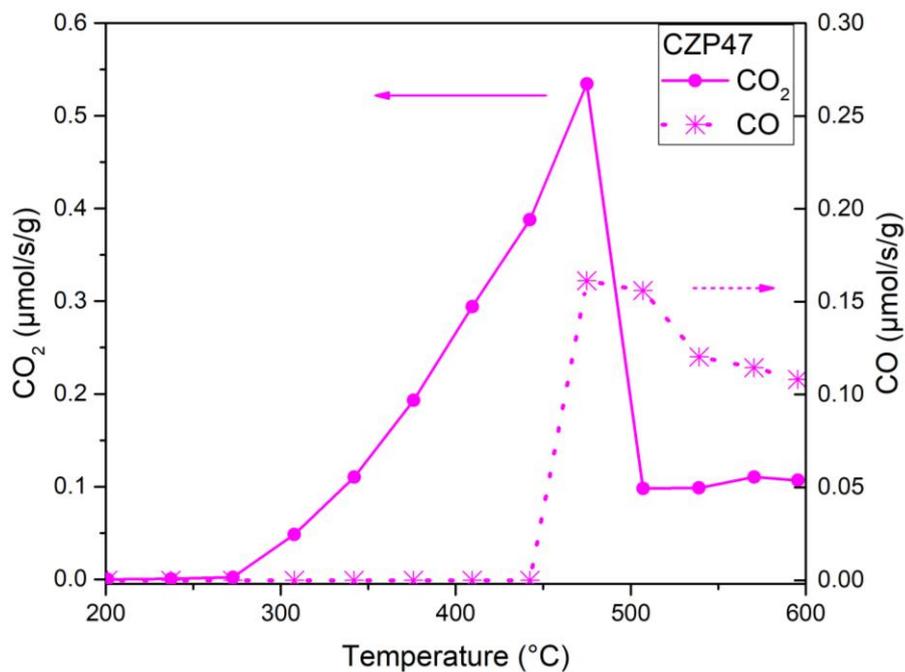


Figure A6: Variation of the production rates of CO and CO₂ as a function of temperature for CZP47.

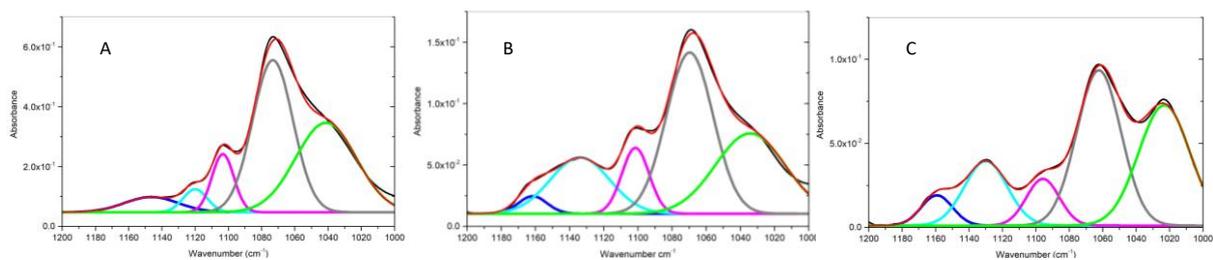


Figure A7: Deconvolution profiles of the spectra recorded after the oxidation step for A) CZP45-HS, B) CZP45-LS and C) CZP47

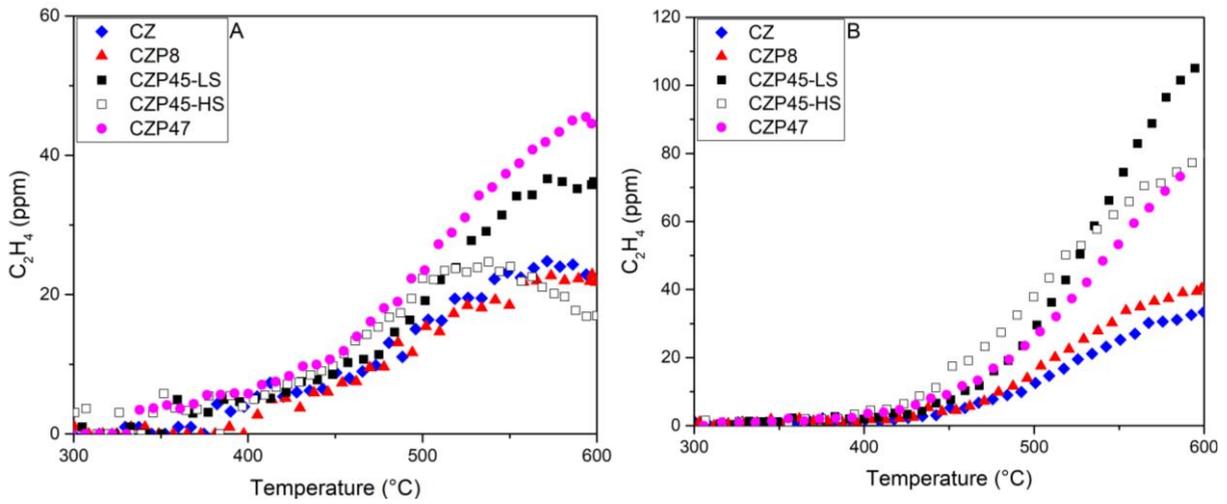


Figure A8: Variation of the production of C_2H_4 as a function of temperature during C_3H_8 oxidation experiments A) in lean conditions and B) in stoichiometric conditions.

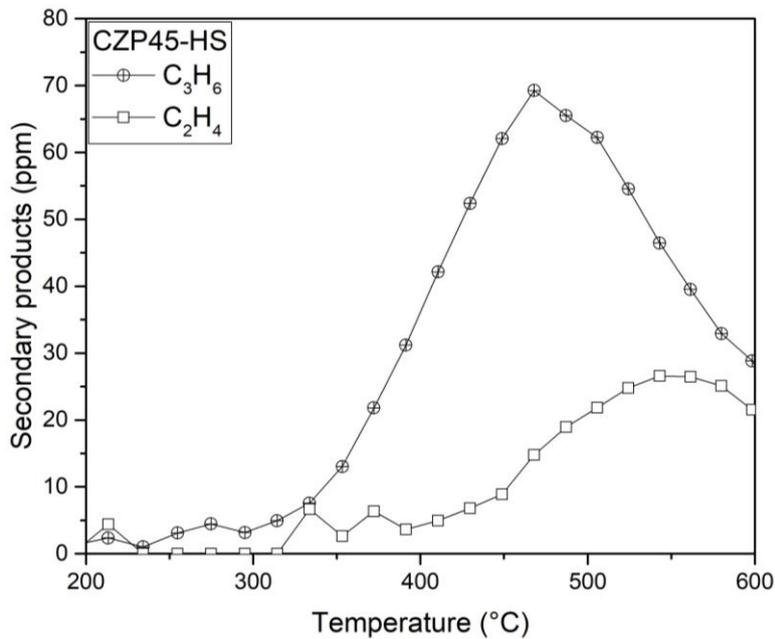


Figure A9: Variation of the production of C_2H_4 and C_3H_6 as a function of temperature during C_3H_8 oxidation experiments in lean conditions on CZP45-HS.

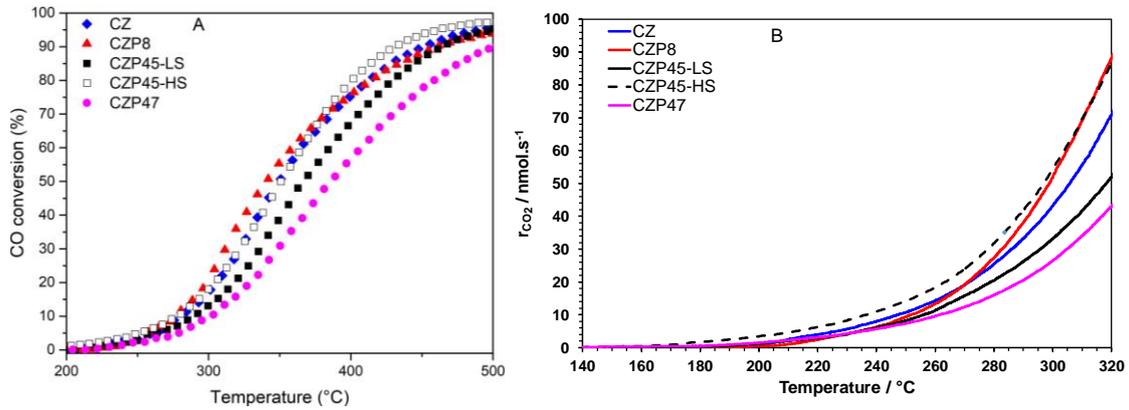


Figure A10: Catalytic properties for CO oxidation of mixed oxide in lean condition (reactive mixture: CO/O₂: 2000 ppm / 9vol%): A) Variation of the CO conversion as a function of the temperature and B) Variation of the production rate of CO₂ (below 320 °C).

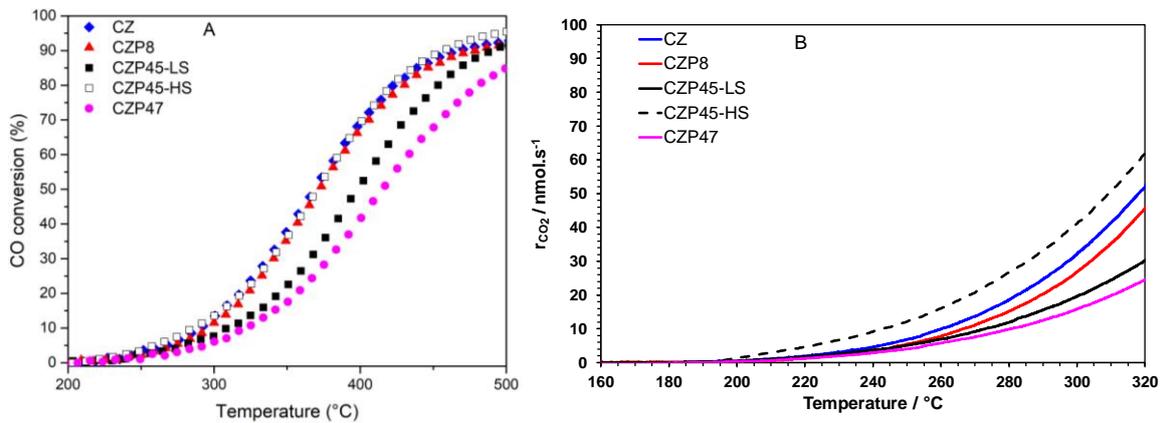


Figure A11: Catalytic properties of mixed oxide for CO oxidation in stoichiometric condition (CO/O₂: 2000 ppm / 1000 ppm): A) Variation of the CO conversion as a function of the temperature and B) Variation of production rate of CO₂ (below 320 °C).

References

- [1] Trovarelli A. Catalytic properties of ceria and CeO₂-Containing materials. *Catal Rev - Sci Eng* 1996;38:439–520. <https://doi.org/10.1080/01614949608006464>.
- [2] Sinev MY, Graham GW, Haack LP, Shelef M. Kinetic and structural studies of oxygen availability of the mixed oxides Pr_{1-x}M_xO_y (M = Ce, Zr). *J Mater Res* 1996;11:1960–71. <https://doi.org/10.1557/JMR.1996.0247>.
- [3] Wu X, Wu X, Liang Q, Fan J, Weng D, Xie Z, et al. Structure and oxygen storage capacity of Pr/Nd doped CeO₂-ZrO₂ mixed oxides. *Solid State Sci* 2007;9:636–43. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.04.016>.
- [4] Devaiah D, Reddy LH, Park SE, Reddy BM. Ceria–zirconia mixed oxides: Synthetic methods and applications. *Catal Rev - Sci Eng* 2018;60:177–277. <https://doi.org/10.1080/01614940.2017.1415058>.
- [5] Abel J, Lamirand-Majimel M, Majimel J, Bellière-Baca V, Harlé V, André G, et al. Oxygen non-stoichiometry phenomena in Pr_{1-x}Zr_xO_{2-y} compounds (0.02 < x < 0.5). *J Chem Soc Dalt Trans* 2014;43:15183–91. <https://doi.org/10.1039/c4dt01545b>.
- [6] Logan AD, Shelef M. Oxygen availability in mixed cerium/praseodymium oxides and the effect of noble metals. *J Mater Res* 1994;9:468–75. <https://doi.org/10.1557/JMR.1994.0468>.
- [7] Andana T, Piumetti M, Bensaid S, Russo N, Fino D, Pirone R. Nanostructured ceria-praseodymia catalysts for diesel soot combustion. *Appl Catal B Environ* 2016;197:125–37. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.030>.
- [8] Andana T, Piumetti M, Bensaid S, Veyre L, Thieuleux C, Russo N, et al. Nanostructured equimolar ceria-praseodymia for NO_x-assisted soot oxidation: Insight into Pr dominance over Pt nanoparticles and metal–support interaction. *Appl Catal B Environ* 2018;226:147–61. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.048>.
- [9] Giménez-Mañogil J, Guillén-Hurtado N, Fernández-García S, Chen X, Calvino-Gámez JJ, García-García A. Ceria-Praseodymia Mixed Oxides: Relationships Between Redox Properties and Catalytic Activities Towards NO Oxidation to NO₂ and CO-PROX Reactions. *Top Catal* 2016;59:1065–70. <https://doi.org/10.1007/s11244-016-0591-1>.
- [10] Guillén-Hurtado N, Giménez-Mañogil J, Martínez-Munuera JC, Bueno-López A, García-García A. Study of Ce/Pr ratio in ceria-praseodymia catalysts for soot combustion under different atmospheres. *Appl Catal A Gen* 2020;590:117339. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117339>.
- [11] Narula CK, Haack LP, Chun W, Jen HW, Graham GW. Single-phase PrO_y-ZrO₂ materials and their oxygen storage capacity: A comparison with single-phase CeO₂-ZrO₂, PrO_y-CeO₂, and PrO_y-CeO₂-ZrO₂ materials. *J Phys Chem B* 1999;103:3634–9. <https://doi.org/10.1021/jp984383n>.

Chapitre III: Pr-rich cerium-zirconium-praseodymium mixed oxides for automotive exhaust emission control

- [12] Martínez-Munuera JC, Zoccoli M, Giménez-Mañogil J, García-García A. Lattice oxygen activity in ceria-praseodymia mixed oxides for soot oxidation in catalysed Gasoline Particle Filters. *Appl Catal B Environ* 2019;245:706–20. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.076>.
- [13] Wu K, Sun LD, Yan CH. Recent Progress in Well-Controlled Synthesis of Ceria-Based Nanocatalysts towards Enhanced Catalytic Performance. *Adv Energy Mater* 2016;6:1–46. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600501>.
- [14] de Rivas B, Guillén-Hurtado N, López-Fonseca R, Coloma-Pascual F, García-García A, Gutiérrez-Ortiz JI, et al. Activity, selectivity and stability of praseodymium-doped CeO₂ for chlorinated VOCs catalytic combustion. *Appl Catal B Environ* 2012;121–122:162–70. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.03.029>.
- [15] Popescu I, Martínez-Munuera JC, García-García A, Marcu IC. Insights into the relationship between the catalytic oxidation performances of Ce-Pr mixed oxides and their semiconductive and redox properties. *Appl Catal A Gen* 2019;578:30–9. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.03.021>.
- [16] Frizon V, Bassat JM, Pollet M, Durand E, Hernandez J, Pajot K, et al. Tuning the Pr Valence State to Design High Oxygen Mobility, Redox and Transport Properties in the CeO₂-ZrO₂-PrO_x Phase Diagram. *J Phys Chem C* 2019;123:6351–62. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11469>.
- [17] Luo MF, Yan ZL, Jin LY, He M. Raman spectroscopic study on the structure in the surface and the bulk shell of Ce_xPr_{1-x}O_{2-δ} mixed oxides. *J Phys Chem B* 2006;110:13068–71. <https://doi.org/10.1021/jp057274z>.
- [18] Rajendran M, Mallick KK, Bhattacharya AK. Combustion synthesis, powder characteristics and crystal structure of phases in Ce-Pr-O system. *J Mater Sci* 1998;33:5001–6. <https://doi.org/10.1023/A:1004459024431>.
- [19] Rossignol S, Descorme C, Kappenstein C, Duprez D. Synthesis, structure and catalytic properties of Zr-Ce-Pr-O mixed oxides. *J Mater Chem* 2001;11:2587–92. <https://doi.org/10.1039/b102763h>.
- [20] Colinot F, Meunier F, Daturi M. Low temperature oxidation catalysis for diesel engine emission control by FT-IR. *Spectrosc Eur* 2009;21:9–12.
- [21] Takasu Y, Sugino T, Matsuda Y. Electrical conductivity of praseodymia doped ceria. *J Appl Electrochem* 1984;14:79–81.
- [22] Andana T, Piumetti M, Bensaid S, Russo N, Fino D, Pirone R. CO and Soot Oxidation over Ce-Zr-Pr Oxide Catalysts. *Nanoscale Res Lett* 2016;11:278. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1494-6>.
- [23] Bensaid S, Piumetti M, Novara C, Giorgis F, Chiodoni A, Russo N, et al. Catalytic Oxidation of CO and Soot over Ce-Zr-Pr Mixed Oxides Synthesized in a Multi-Inlet Vortex Reactor: Effect of Structural Defects on the Catalytic Activity. *Nanoscale Res Lett* 2016;11:494. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1713-1>.
- [24] Piumetti M, Andana T, Bensaid S, Fino D, Russo N, Pirone R. Ceria-Based Nanomaterials as Catalysts for CO Oxidation and Soot Combustion: Effect of Zr-Pr Doping and Structural Properties on the Catalytic

Chapitre III: Pr-rich cerium-zirconium-praseodymium mixed oxides for automotive exhaust emission control

- Activity. *AIChE J* 2017;63:215–28. <https://doi.org/10.1002/aic>.
- [25] Wang W, Lin P, Fu Y, Cao G. Redox properties and catalytic behavior of praseodymium-modified (Ce-Zr)O₂ solid solutions in three-way catalysts. *Catal Letters* 2002;82:19–27. <https://doi.org/10.1023/A:1020575604843>.
- [26] Madier Y, Descorme C, Le Govic AM, Duprez D. Oxygen mobility in CeO₂ and Ce_xZr_(1-x)O₂ compounds: Study by CO transient oxidation and ¹⁸O/¹⁶O isotopic exchange. *J Phys Chem B* 1999;103:10999–1006. <https://doi.org/10.1021/jp991270a>.
- [27] Tankov I, Pawelec B, Arishtirova K, Damyanova S. Structure and surface properties of praseodymium modified alumina. *Appl Surf Sci* 2011;258:278–84. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.08.046>.
- [28] Heynderickx PM, Thybaut JW, Poelman H, Poelman D, Marin GB. The total oxidation of propane over supported Cu and Ce oxides : A comparison of single and binary metal oxides. *J Catal* 2010;272:109–20. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.03.006>.
- [29] Binet C, Daturi M. Methanol as an IR probe to study the reduction process in ceria-zirconia mixed compounds. *Catal Today* 2001;70:155–67. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00415-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00415-1).
- [30] Wu Z, Li M, Mullins DR, Overbury SH. Probing the surface sites of CeO₂ nanocrystals with well-defined surface planes via methanol adsorption and desorption. *ACS Catal* 2012;2:2224–34. <https://doi.org/10.1021/cs300467p>.
- [31] Daturi M, Binet C, Lavalley J, Sporken R. Surface investigation on Ce_xZr_{1-x}O₂ compounds. *Phys Chem Chem Phys* 1999;1:5717–24.
- [32] LAHOUGUE A. Etude de nouveaux systèmes catalytiques de type piège à NO x à base de terres rares. 2008.
- [33] Shah PM, Day AN, Davies TE, Morgan DJ, Taylor SH. Mechanochemical preparation of ceria-zirconia catalysts for the total oxidation of propane and naphthalene Volatile Organic Compounds. *Appl Catal B Environ* 2019;253:331–40.
- [34] Ledwa KA, Kępiński L, Ptak M, Szukiewicz R. Ru_{0.05}Ce_{0.95}O_{2-y} deposited on functionalized alumina as a smart catalyst for propane oxidation. *Appl Catal B Environ* 2020;274:1–10. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119090>.

**Chapitre IV: Pd supported on Pr-rich
cerium-zirconium-praseodymium
mixed oxides for propane and CO
oxidation**

**Chapitre IV : Pd supported on Pr-rich cerium-zirconium-praseodymium mixed oxides
for propane and CO oxidation**

Chapitre IV: Pd supported on Pr-rich cerium-zirconium-praseodymium mixed oxides for propane and CO oxidation	137
I. Introduction	139
II. Experimental	142
II.1. Synthesis	142
II.2. Catalyst characterizations	143
II.3. Catalytic activity measurement.....	144
III. Results and Discussion	145
III.1. Structural and textural properties	145
III.2. Reducibility	148
III.3. C ₃ H ₈ -TPR	150
III.4. Probing Pd sites using CO.....	152
III.5. Catalytic activity measurements.....	154
IV. Conclusions	161
Supplementary information (B)	162
References	168

Pd supported on Pr-rich cerium-zirconium-praseodymium mixed oxides for propane and CO oxidation

I. Introduction

Ceria-based oxides are commonly used to support platinum group metal (PGM) nanoparticles in Three-Way Catalytic (TWC) converters and Diesel Oxidation Catalysts (DOC). These catalytic materials, developed for exhaust aftertreatment systems of gasoline and Diesel vehicles, are prone to deactivation at high temperatures due to sintering and collapse of the support as well as agglomeration of the active phase [1]. In addition to be thermally stable, TWCs and DOCs need to be active in urban mode at temperatures as low as 150 °C to meet the legislation. Cold start phases are the bottleneck of these technologies since they account for a significant part of the total emissions. This is particularly an issue for alkanes which are more difficult to oxidize than CO and alkenes. Pd and Pt-based catalysts are similarly attractive and often associated in the composition of TWCs and DOCs, the choice of their respective loading being determined by the price difference. Pd/CeO₂ catalysts are extensively investigated for CH₄ oxidation and seem to be more promising for low-temperature alkane oxidation. Below 877 °C, temperature of its decomposition in pure oxygen, PdO is the thermodynamically stable phase. In lean burn conditions, such as encountered in Diesel exhausts, PdO is proposed to be the active phase via a Mars-van-Krevelen (MVK) mechanism involving oxygen active species on PdO. Their consumption creates vacancies that are refilled with O atoms from the support [2,3]. Nevertheless, some studies report that a pre-reduction step can enhance the low temperature activity for methane and propane oxidation of Pd-based catalysts [4–7], indicating that Pd, a combination of Pd/PdO or a new layer of PdO formed at low-temperature on Pd surface (in contrast to bulk PdO) can also play a crucial role. However, this activated state of the catalyst after a reduction step is not stable and it is lost under oxidizing conditions [7]. The dynamic and reversible conversion of Pd into PdO makes the active sites difficult to be clearly identified. Oxygen chemisorbed on Pd sites at room temperature can slowly oxidize the surface and sub-

surface of Pd clusters to finally form a bulk PdO particle above 350 °C. The kinetic of Pd oxidation at low temperature, typically below 450 °C, depends on many parameters such the oxygen partial pressure, the cluster size and nanostructure, and the nature of the support. For instance, Pd oxidation into PdO was found to be faster on redox supports such ceria [3,6] In addition, the presence of H₂O in the reaction mixture deactivates the Pd-based catalysts for low-temperature CH₄ oxidation. This was explained by strongly adsorbed OH species on PdO which inhibit the CH₄ adsorption [8]. Pd seems to present more resistance to water inhibition than PdO due to a different activation mechanism of CH₄. Active pair of sites are supposed to be a Pd²⁺ cation coupled with a lattice oxygen (Pd²⁺-O²⁻) for PdO or two active oxygen species (O*-O*) chemisorbed on Pd [9]. The alloying of Pd with Pt was found to prevent the PdO formation and then to reduce the water poisoning [10].

Aside from boosting the oxidation of Pd, ceria is known to maintain a high dispersion of PGM at high temperature[11–13]. Recent studies [12], dealing with the control of the metal-support interaction between PGM and ceria, have demonstrated the possibility to stabilize very small supported Pt and Pd clusters on ceria and even single-atom catalysts (SAC), optimizing the utilisation of costly PGM. Moreover, these SACs exhibit dynamic properties under redox conditions, able to form metal NPs during rich phases that can be re-dispersed in lean atmospheres. For instance, the dynamic response of Pt/CeO₂ SACs can be cycled and exploited to tailor very active Pt clusters, including rafts, for CO oxidation [14,15]. In 2009, the pioneer study of Colussi et al. [16] proved, by using HR-TEM and DFT calculations, the ability of ceria to stabilize Pd atoms, after a high-temperature calcination at 900 °C, in a square planar [PdO₄] surface superstructure similar to that reported for Pt/CeO₂ [17]. According to You et al. [18], a high surface concentration of oxygen vacancies promotes the full dispersion of isolated Pd species on ceria. Spezzati et al.[19] have determined the energy barriers of diffusion of Pd and PdO₂ on the CeO₂(111) surface to show that isolated PdO₂ species are stable in oxidizing conditions while the formation of Pd clusters is favorable in rich atmospheres. They have prepared, by a conventional hydrothermal preparation route, a Pd/CeO₂(111) SAC in which the presence of single atoms was confirmed by aberration-corrected TEM and EXAFS. Interestingly, this Pd/CeO₂ SAC was found to be very active for CO oxidation, reaching a full conversion from 170 °C. In-situ CO-FTIR characterizations have shown the formation (in the reaction mixture at 50 °C) of very small Pd/PdO clusters that could be the active sites for low-temperature CO oxidation. This is in line with other studies which report that isolated Pd species evolve to more active clusters after a pre-reduction step or in-situ in the reaction mixture

[18,20,21]. Recently, sub-nanometric 2D PdOx rafts, stabilized on Pt/CeO₂ SAC, were found to be thermally stable in oxidizing conditions, efficient for the methane oxidation and resistant to water poisoning [13]. On the other hand, Pd/CeO₂ SACs seem to be not active for the oxidation of propane, which is more difficult to oxidize than CO and is thought to behave differently than methane on Pd catalysts. According to Jeong et al., the propane conversion of a Pd/CeO₂ SAC is negligible up to 350 °C in an oxidizing reaction mixture, suggesting that isolated Pd species do not form cluster in these operating conditions. On the contrary, some studies report the formation of a non-catalytically active CePdOx solid solution in propane/oxygen reaction mixture [22,23]. Interestingly, a very recent study [24] has shown that Pd cations can be also fully dispersed and stabilized on a Pr-doped ceria (CP). Pr is a highly reducible element with two Pr³⁺ and Pr⁴⁺ valence states which can co-exist in oxidizing conditions, leading to the stabilisation of oxygen vacancies in ceria. Deng et al. [24] proposed that the better catalytic performances for CO oxidation observed on Pd/CP SACs with respect to Pd/CeO₂ SAC should be linked to oxygen vacancies in the vicinity of in-situ formed Pd clusters. We have recently shown that the concentration of oxygen vacancies in Cerium-Zirconium-Praseodymium (CZP) mixed oxides can be tuned by the quantity of stabilized Pr³⁺ cations which depend both on the preparation method and the composition [25]. For instance, we found that a grinding step can double this Pr³⁺ concentration, resulting in a strong enhancement of the low-temperature reducibility, bulk oxygen mobility and catalytic activity for propane deep oxidation of Pr-rich CZP oxides such as Ce_{0.45}Zr_{0.10}Pr_{0.45}O_{2-x} (CZP45). In this present study, we have investigated the impact of this highly reducible CZP45 support on the catalytic activity of Pd for both CO and propane oxidation. A low loading (< 0.2 wt.%) of Pd was impregnated on CZP45 to finely disperse Pd. We follow standard light off protocols to investigate the impact of a pre-reduction step of the catalysts on the catalytic activity. Temperature programmed reduction (TPR) with H₂ and propane, scanning transmission electron microscopy (STEM) and CO-FTIR experiments were performed to unravel the Pd/CZP45 interaction.

II. Experimental

II.1. Synthesis

Two CZP mixed oxides with the same composition ($\text{Ce}_{0.45}\text{Zr}_{0.10}\text{Pr}_{0.45}\text{O}_{2-x}$) were prepared using a coprecipitation method described in chapter III. Two variants of this preparation method have led to the synthesis of two materials with different specific surface areas (SSA), denoted as CZP45-LS and CZP45-HS for low and high SSA, respectively. These oxides were grinded with a mixer-mill (MM-200-Retsch) in a ball-mortar containing two zirconia balls of 5 mm diameter at 10 Hz for 6 h. This grinding step was found to enhance the stabilization of Pr^{3+} cations in CZP mixed oxides (chapter III). A low loading of Pd (<0.2 wt.%) was then dispersed on these two oxides by wet impregnation in order to obtain efficient catalysts for oxidation reactions and avoiding the high price by using a small amount of Pd. Tetraaminepalladium (II) nitrate ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ sigma Aldrich, 10 wt.% in H_2O , purity 99.99%) was used as Pd precursor, dissolved in 5 ml of water and mixed with the mixed oxides powder. The obtained mixture was stirred under vacuum for 1 h in a rotavapor (150 rpm) and then evaporated by progressively heating until 90 °C. The achieved powder was dried overnight at 80 °C in a furnace, then calcined under flowing air for 8 h at 800 °C. According to Jiang *et al.* [20], this high-temperature calcination should promote the stabilization of isolated Pd^{2+} on the ceria surface. The final catalysts are called Pd-LS and Pd-HS (Table IV.1), corresponding to Pd supported on CZP45-LS and CZP45-HS, respectively.

Table IV.1: Catalysts characterization by means of N_2 -physisorption, XRD and elemental analysis.

Catalysts	Composition	Pd wt.% ^a	Pd $\mu\text{mol/g}$	SSA (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Lattice parameter (Å)	Average crystal size (nm) ^b
Pd-LS	$\text{Pd}/\text{Ce}_{0.45}\text{Zr}_{0.10}\text{Pr}_{0.45}\text{O}_{2-x}$	0.17	16	6	0.016	5.409	11.6 ± 0.5
Pd-HS	$\text{Pd}/\text{Ce}_{0.45}\text{Zr}_{0.10}\text{Pr}_{0.45}\text{O}_{2-x}$	0.14	13	27	0.093	5.398	8.1 ± 0.4

^a determined by ICP-OES analysis, ^b calculated using the Scherrer's equation.

II.2. Catalyst characterizations

The Pd content in the catalysts was quantified by inductively coupled plasma emission spectroscopy (ICP-OES) by using an Activa spectrometer from Horiba. N₂ physisorption at -196 °C was performed with a Tristar instrument from Micromeritics after a degassing step under vacuum (10⁻⁵ bar) at 300 °C overnight. The SSA was calculated according to the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. The X-ray diffraction pattern of the catalysts was recorded at room temperature using a X-ray powder diffractometer (Bruker D8 Advance A25) with the CuK α _{1,2} radiation ($\lambda = 0.1518$ nm) in a wide range of Bragg angles 2θ (20–80 °) with a step of 0.020 ° and a counting time of 100 s. The lattice parameter was calculated using the Vegard's law and the crystal size using the Scherrer's equation.

H₂-Temperature Programmed Reduction (TPR) experiments were performed on a Thermoquest TPDRO 1100 analyzer equipped with a thermal conductivity detector (TCD). First, the catalyst (around 100 mg) was pre-treated at 500 °C (10 °C min⁻¹) for 1 h with 40 mL.min⁻¹ of 5 % O₂/He to clean the surface and then cooled-down to room temperature still under O₂. After an He purge, the H₂ consumption at room temperature (RT) was measured by quantifying the consumption during two successive introductions of H₂ (40 mL min⁻¹ of 5 % H₂/He) with a 10 min purge under He in between. The difference in the two H₂ profiles gave the H₂ consumption due to the reduction of the sample at RT. Then, a first TPR was recorded during a heating ramp (10 °C min⁻¹) up to 500 °C followed by a plateau of 1 h in 40 mL min⁻¹ of 5 % H₂/He. After an He rich purge, the same cycle was repeated to perform a second TPR after a re-oxidation at 500 °C for 1 h.

C₃H₈-TPR analysis were also performed to probe the reactivity of surface and bulk oxygen of the catalysts. Around 100 mg of each sample was pretreated at 500 °C in O₂ (5 %) for 1 h to clean and oxidize the surface. Then, it was cooled down to RT under O₂ (5 %). C₃H₈-TPD experiments were operated with 2000 ppm C₃H₈ in He (12 L h⁻¹) up to 600 °C (10 °C min⁻¹). C₃H₈-TPD after an oxidizing pretreatment is named "oxidized". A second C₃H₈-TPD experiment was carried out after a redox pretreatment and named "redox". This latter took place at 500 °C and consisted of an oxidation step for 1 h under 5 % O₂, followed by a reduction in pure H₂ for 1 h and a re-oxidation phase in 5 % O₂ for 1 h. Analysis of O₂, CO, CO₂, C₂H₄, C₃H₆ and C₃H₈ during C₃H₈-TPR was performed with a micro gas-chromatograph (SRA 3000) equipped with two TCD detectors, a molecular sieve and a Porapak Q column. The CO₂ concentration was also recorded by an on-line IR analyzer (Horiba).

Ex situ scanning transmission electron microscopy (STEM) was used to observe Pd nanoparticles with an environmental transmission electron microscope (Ly-E TEM, ThermoScientific™ TITAN ETEM G2 80–300 kV) corrected for the aberrations of the objective lens and equipped with energy-dispersed X-ray spectroscopy (EDX). For this purpose, the samples were suspended in ethanol and transferred onto a carbon-covered Cu-grid. Bright Field TEM and Annular Dark Field-STEM (ADF-STEM) images were acquired at 300 kV under high vacuum.

Pd sites were identified by using CO as a probe molecule using *in-situ* IR measurement. The catalysts (24-28 mg) were pressed ($\sim 1 \text{ ton.cm}^{-2}$) into cylindrical thin pellets with a diameter of 16 mm. These latter were pre-treated at 600 °C under pure O₂ for 20 minutes. Experiments were also performed after a reduction step at 500 °C under 100 mbar of pure H₂ for 1 h, or after two successive reduction steps in 10 mbar of CO for 30 min each one. This pre-treatment was followed by an evacuation for 20 min under vacuum at 500 °C. Then, the pellets were cooled-down to room temperature and 133 Pa of CO was introduced and IR spectra recorded (64 scans). The signature of CO in the phase gas was systemically subtracted from all FTIR spectra.

II.3. Catalytic activity measurement

A mass of ca. 100 mg of each catalyst was placed in a U-shaped quartz reactor equipped with a porous fine-quartz fritted disk. The catalytic performances were measured during successive light-offs (LO). These latter were performed using a 12 L h⁻¹ total gas flow, yielding a gas hourly space velocity of around 50 000 h⁻¹ and 100 L g_{cat}⁻¹ h⁻¹. An oxidizing pre-treatment at 600 °C in O₂ (5 %) for 1 h followed by a cooling-down in O₂ were systematically performed before the first LO denoted as LO1. After that, the catalyst was reduced in pure H₂ at 500 °C for 1 h for reducing PdO into Pd. The cooling down to 200 °C was performed under the same atmosphere to avoid the Pd re-oxidation. The reactive mixture was introduced at 200 °C after a short He purge. Then, three successive LO, denoted as LO2, LO3 and LO4, were raised without any treatment in between. For propane combustion a typical experiment consisted of 4 successive LOs (LO1, LO2, LO3 and LO4) from 200 up to 600 °C using a heating ramp of 4 °C min⁻¹ with a 5 min dwell at the maximal temperature. 4 successive LOs from 200 °C until 360 °C and 400 °C for Pd-HS and Pd/-LS, respectively, were performed. The catalytic performance for C₃H₈ combustion was investigated in lean dry condition (1985 ppm C₃H₈, 9 %

O₂ in He). Water was not introduced in the reaction mixture to clearly highlight the impact of the pre-reduction step.

Isothermal measurements were also performed after a pretreatment step at 500 °C for 1 h (either in O₂ or in H₂) by varying the partial pressure of propane and O₂ at 360 °C and 400 °C for Pd-HS and Pd-LS, respectively. It was checked, by varying the overall gas flow, that the propane oxidation was in a chemical regime at 360 °C and 400 °C.

A similar protocol was used for CO oxidation, except that the reaction mixture (1910 ppm CO and 9 % O₂ in He) was introduced at RT instead of 200 °C up to 500 °C. Reactants and products were analyzed with the same gas micro-chromatograph and online CO₂ IR analyzer as for C₃H₈-TPD experiments. Reactants were Linde certified standards C₃H₈ in He (8006 ppm), CO in He (4971 ppm) and O₂ (three used concentrations: 1 %, 5 % and 99.995 %) that could be further diluted in He (99.995 %). The carbon balance closure was found to be below 5% for both CO and propane oxidation. CO₂ was the predominant carbon-based product detected during propane oxidation catalytic tests. However, ethylene and propene were also detected as discussed in the results part.

III. Results and Discussion

III.1. Structural and textural properties

Figure IV.1 shows the catalysts diffractogram. For both catalysts, identified patterns are relative to crystallized fluorite-structure (SG: Fm-3m) of CeO₂ comparable to our previous results on CZP45 without Pd (chapter III). By zooming around 40 ° (insert in Figure IV.1), no characteristic peak of PdO (JCPDS data (41-1107) [26] or metallic Pd (JPCDS 05-0681) [24] has been detected. This could be explained by the extremely low Pd loading and by a good dispersion of Pd. SSA of Pd-HS is more than 3 times larger than that of Pd-LS (Table IV.1), in agreement with the SSA measured on Pd-free supports in chapter III. The crystal size of Pd-HS, estimated by using the Scherrer's equation on the more intense diffraction peak (111), is only slightly lower than that of Pd-LS. This indicates that the particles are not spherical. The highest SSA of Pd-HS can be mainly attributed to a larger intergranular porosity in line with porous volumes (Table IV.1).

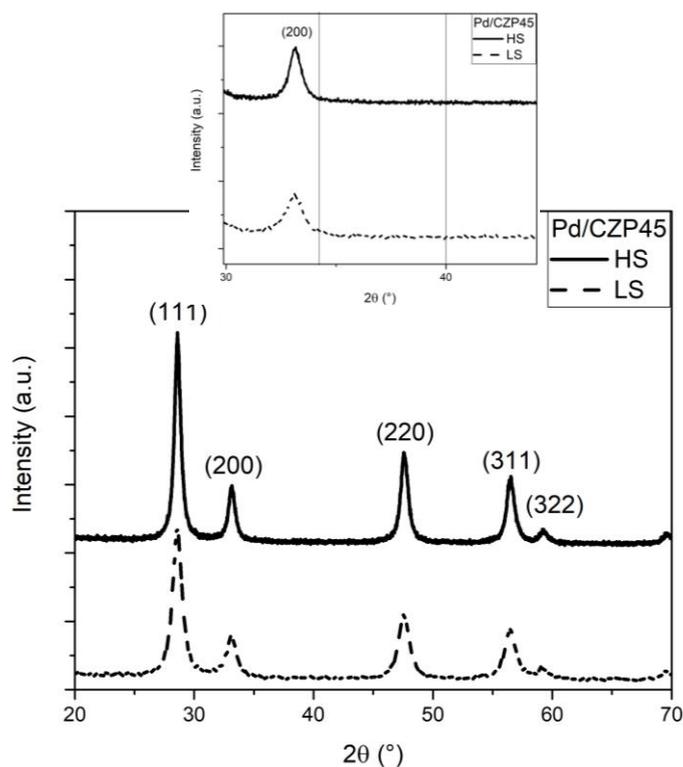


Figure IV.1: X-Ray diffractogram of Pd-HS and Pd-LS.

The lattice parameters (Table IV.1) of the two mixed-oxides are lower than those measured in chapter III. This suggests a decrease in the rate of stabilised Pr^{3+} in the two oxides, probably due to the higher calcination temperature used in the present study (800 °C vs. 700 °C). The lattice parameter of Pd-LS is only slightly higher than that of Pd-HS (Table IV.1), indicating a similar concentration of Pr^{3+} .

HAADF-STEM coupled with EDX analysis was used to observe the nanostructure of the two catalysts before and after reduction. Figure B1 displays representative STEM images of Pd-HS after the initial calcination step. Figures B.1 a, b and c confirm the presence of nanometric non-spherical crystallites with a fluorite structure according to the distance between atomic columns of Ce/Pr and O. Ce and Pr atoms have similar size and atomic number and then cannot be distinguished. EDX mappings (Figures B.1 d, e and f) evidence a homogeneous distribution of the different elements inside the crystallites. However, it was not possible to detect PdO NPs or clusters, suggesting a very high Pd dispersion. Similar conclusions can be drawn for Pd-LS (not shown). Please note that the contrast between Pd and ceria is quite small due to the lowest atomic number of Pd. Furthermore, theoretical interplanar distances of PdO and CeO_2 are very close, making also very tricky the detection of a PdO cluster on ceria.

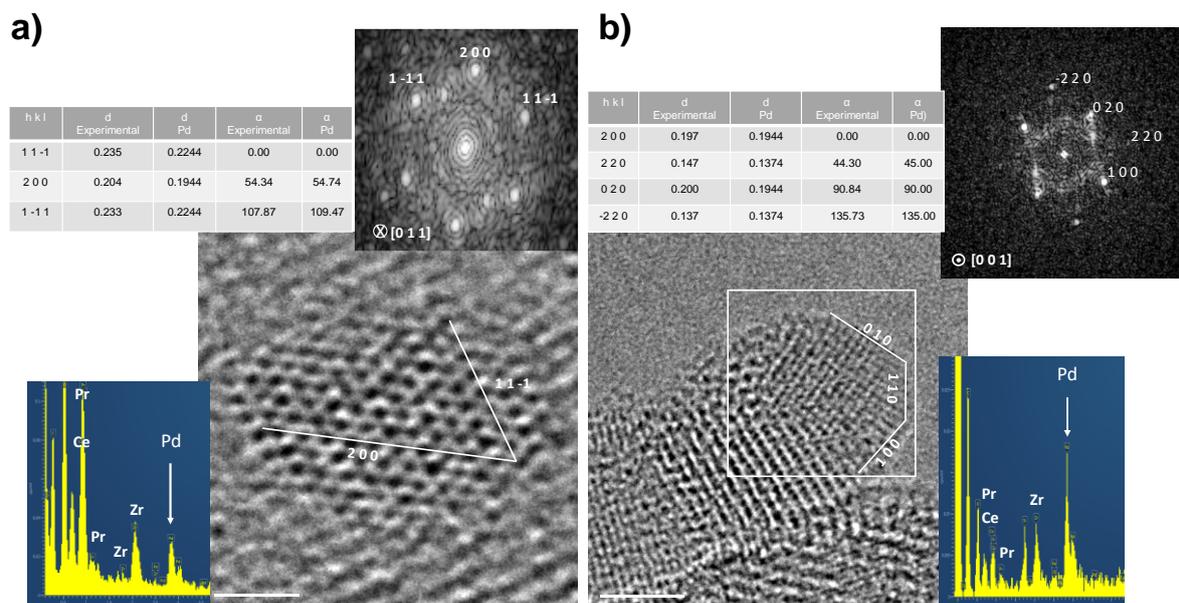


Figure IV.2: Representative HAADF-STEM micrographs of Pd clusters observed on Pd-HS after a reduction step at 500 °C for 1 h in a) 100 % H₂ and b) 1 % CO/He. The insets are the corresponding FFT (fast Fourier transform) patterns and EDX spectra.

STEM images and the corresponding EDX mapping of Pd-HS after reduction, either in H₂ (Figure B2) or in CO (Figure B3) do not clearly detect the presence of Pd clusters, suggesting that Pd is highly dispersed on the support even after a reduction step. Nevertheless, few Pd NPs in the size range 2-3 nm can be observed after a reduction step. Figure IV.2 gives representative STEM micrographs of Pd NPs formed after a reduction in H₂ (Figure IV.2a) and in CO (Figure IV.2b). EDX analysis (bottom insets in Figure IV.2) confirm that these are Pd NPs. The crystal structure of these NPs has been obtained from the Fast Fourier Transform (FFT) (diffractograms Figure IV.2). The two diffractograms can be indexed to a cubic Pd structure (JCPDS-03-065-6174) with a lattice parameter of 0.3887 nm. These results demonstrate that metallic Pd NPs have been formed during a reduction step at 500 °C. Few NPs were observed probably due to the low Pd loading and the bad contrast and it is therefore difficult to generalize. Nevertheless, after a reduction in H₂, Pd clusters look like hemispherical (Figure IV.2a) while after a CO reduction, Pd NPs (Figure IV.2b) appear more faceted.

III.2. Reducibility

Figure IV.3 shows H₂-TPR profiles of Pd-HS and Pd-LS. The two successive TPR experiments are denoted HS1/HS2 and LS1/LS2. Please remind that the second TPR was run after a redox sequence at 500 °C as described in the experimental part. The overall H₂ consumption during LS1 and HS1 far exceeds the theoretical reduction of PdO into Pd (16 μmol/g for LS1 and 13.1 μmol/g for HS1), reaching a similar value for both catalysts (Table IV.2). Their TPR profiles display a non-symmetrical H₂ consumption peak centered at 304 °C and 360 °C, for Pd-HS and Pd-LS respectively. The reduction of both catalysts starts from around 90 °C and then slowly and gradually grows up to 170 °C on Pd-HS and 250 °C on Pd-LS. According to the literature, the reduction of bulk PdO NPs supported on ceria is generally taking place below 100 °C depending on their size [21,23,27], while small PdOx clusters in close interaction with the support or Pd²⁺ incorporated into ceria such as in Pd-O-Ce bonds [28] are reduced at higher temperatures. Therefore, the two catalysts after the initial calcination step predominantly contain very small PdOx species strongly interacting with CZP45. Furthermore, the reduction of Pd-LS and Pd-HS starts at higher temperature than that of Pd/CeO₂ sample in which Pd²⁺ cations were incorporated in the fluorite structure [28], suggesting that Pd is mainly dispersed as isolated Pd²⁺ cations on CZP45. The slow initial growth of the reduction at low temperature could correspond to the formation of small Pd clusters by the cleavage of Pd-O-Ce bonds, a prerequisite to trigger the support reduction via the H₂ spillover. As observed on the bare supports in chapter III, a highest SSA promotes the H₂ spill-over, explaining the shift to low temperatures of the main reduction peak of Pd-HS compared to Pd-LS. We also notice that the addition of Pd on CPZ45 shifts TPR curves to lower temperatures, confirming the key role of Pd, even at very low loading, in the H₂ chemisorption.

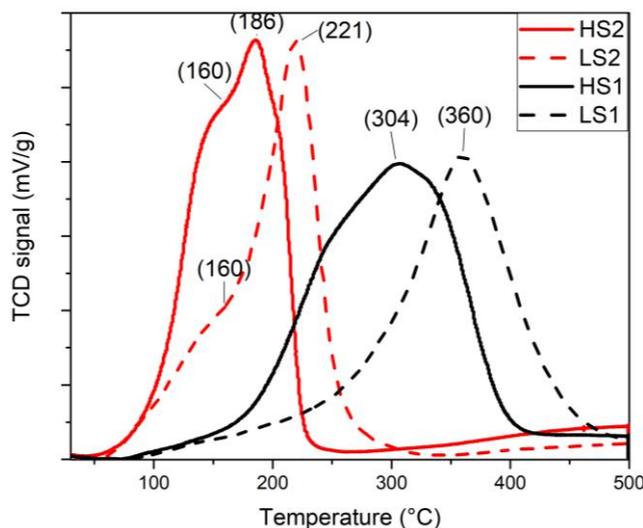


Figure IV.3: H₂-TPR profiles for Pd-HS and for Pd-LS

The second run of TPR (LS2 and HS2) is different from the first one, showing that the two catalysts have not returned to their initial state after the redox sequence at 500 °C. For both catalysts, the reduction is shifted to low temperature (main peaks centered at 186 °C and 221 °C for Pd-HS and Pd-LS) with a significant increase of the low temperature contribution as evidenced by a shoulder at around 160 °C for both catalysts. These results demonstrate that Pd NPs formed during the first TPR were not fully re-dispersed as isolated Pd²⁺ cations during the re-oxidation step at 500 °C. Furthermore, the overall H₂ consumption is ca. 25 % lower than during the first TPR run (Table IV.2). This could be due to a weakly interaction of Pd with CZP45 which results in a less efficient H₂ spillover over the oxides and/or the oxidation conditions were not sufficient. The reduction of both samples is taking place below 300 °C. According to the literature [25], one can assume that only Pr⁴⁺ cations are reduced in this low-temperature range. Considering this hypothesis, the overall H₂ consumption below 300 °C would correspond to the reduction of around 80 % of Pr atoms in the mixed oxides, suggesting an initial stabilized Pr³⁺ rate near 20 % (Table IV.2).

In summary, TPR experiments suggest that, after the initial calcination step, both catalysts mainly contain isolated Pd²⁺ cations strongly bonded to the support, while the redox sequence at 500 °C triggers the formation of small PdO clusters.

Table IV.2: H₂ consumption during H₂-TPR and Pr⁴⁺/Pr³⁺ ratios.

Catalysts	First TPR	Second TPR	
	(1)	(2)	
	H ₂ uptake (μmol/g) T<500 °C	H ₂ uptake (μmol/g) T<500 °C	Estimation of initial Pr ⁴⁺ /Pr ³⁺
Pd-HS	1509	1150	81/19
Pd-LS	1472	1105	78/22

III.3. C₃H₈-TPR

We used C₃H₈-TPR experiments to probe the reactivity of oxygen species contained in the catalysts to oxidize propane. Oxygen is stored either in PdO NPs or, mainly, in CZP45 mixed oxides. We have recently shown (chapter III), that lattice mobile oxygen species in CZP45 can oxidize propane into CO₂ from 270 °C during similar C₃H₈-TPR experiments.

After the pretreatment in oxygen at 500 °C, the CO₂ production starts from 225 °C and 250 °C for Pd-HS and Pd-LS, respectively (Figure IV.4). These temperatures are slightly lower than those observed on bare supports in chapter III. CO₂ production profiles are composed of two peaks, a small one at low temperatures (centered at around 250-300 °C) and a predominant one centered in the range 370-400 °C. The low-temperature peak should correspond to the propane oxidation with chemisorbed oxygen on the catalysts surface. It is more intense on Pd-HS since its SSA is much higher. Furthermore, the temperature range of this peak coincides with the onset temperature of the oxygen desorption from CZP45 measured during O₂-TPD in chapter III. The high-temperature peaks are linked to the propane oxidation by bulk oxygen species of the mixed oxides. Above 350 °C, we have also observed an important production of CO on both catalysts (Figure B4), suggesting that, at this temperature, the concentration of available lattice oxygen is no more sufficient to deeply oxidize propane. The consumption of lattice oxygen by propane is counter-balanced by the reduction of Pr⁴⁺ and to a lesser extent of Ce⁴⁺ above 400 °C.

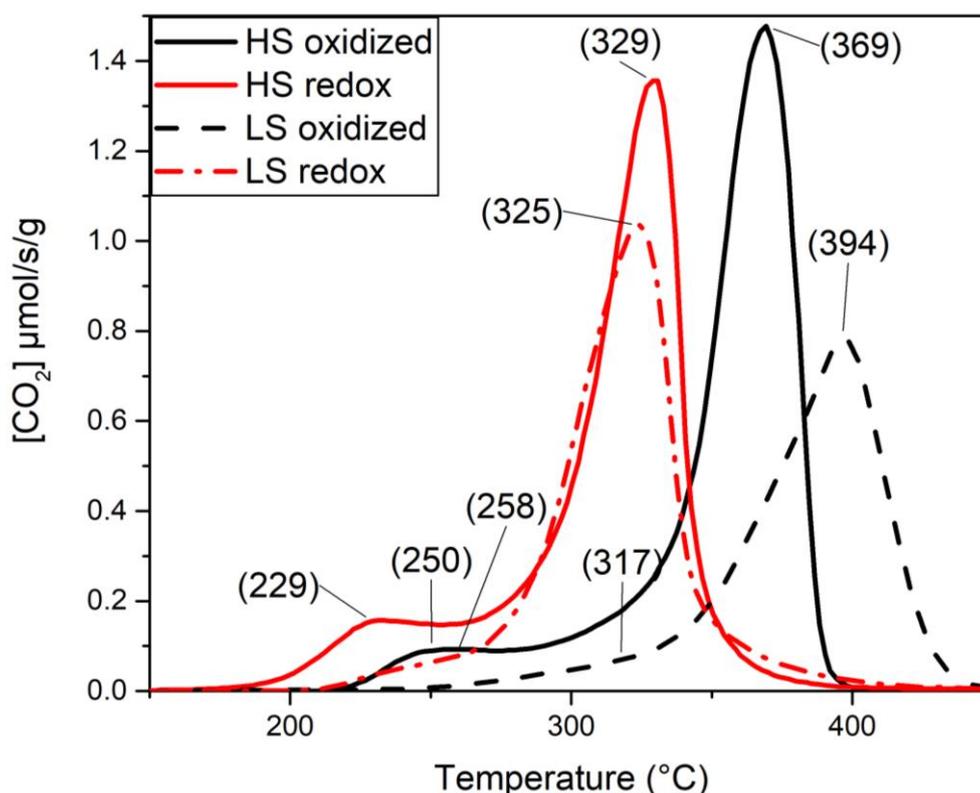


Figure IV.4: C₃H₈-TPR profiles for Pd-HS and Pd-LS.

Compared to bare supports, CO₂ production peaks are narrower and shifted to low temperature. Our assumption is that propane, similarly to H₂, can cleave Pd-O-Ce bonds (from 225 °C instead of 90 °C in H₂) to form Pd NPs and then accelerate the process. As observed during H₂-TPR, the dynamic formation of Pd NPs seems to be less efficient on Pd-LS, explaining the higher temperature of the peak (Table IV.2). After the redox sequence at 500 °C, C₃H₈-TPR profiles are shifted to lower temperatures (Figure IV.4 and Table IV.3) similarly as H₂-TPR. This is due to the formation of Pd NPs during reduction step in H₂ at 500 °C which are not fully re-dispersed but re-oxidized during the re-oxidation phase. These PdO NPs promote the propane adsorption and its oxidation with chemisorbed and lattice oxygen species. Low-temperature peaks correspond to low surface concentrations of oxygen (Table IV.3), relevant to the oxidation of propane with chemisorbed oxygen on the catalysts surface, considering a mean oxygen surface density of 21.7 μmol O.m⁻² in ceria-based oxides [29]. The preponderant CO₂ production peak is taking place at the same temperature on both catalysts, indicating that the redox sequence has triggered the formation of similar size-range and concentration of PdO NPs. The overall CO₂ productions are similar to those measured during the first TPR run (Table IV.3). The two catalysts are also producing CO above 350 °C (Figure B4) but with a slightly lower

concentration. Considering the overall production of CO₂ and CO at 500 °C, we calculated that 57 % and 66 % of Pr⁴⁺ cations were reduced into Pr³⁺ in Pd-LS and Pd-HS, respectively. As expected, the reduction in propane is less pronounced than in H₂ (Table IV.3). Pd-LS exhibits a lower surface/volume ratio than Pd-HS, explaining that less Pr⁴⁺ cations are affected by the reduction since probably too far from the surface.

Table IV.3: Main characteristics of C₃H₈-TPR experiments.

	After oxidation		After a redox sequence			
	Low / high temperature peak / °C	CO ₂ μmol/g	Low / high temperature peak / °C	CO ₂ μmol/g	1 st peak μmol O.m ⁻²	CO μmol/g
Pd-HS	250/369	309	229/328	312	2.9	347
Pd-LS	317/394	231	258/329	254	4.9	288
CZP45-HS*	-	368				
CZP45-LS*	-	210				

*Data from Chapter III measured during similar C₃H₈-TPD up to 600 °C.

III.4. Probing Pd sites using CO

CO adsorption at RT on Pd-HS was followed by FTIR spectroscopy to get further insights into the Pd sites. The catalyst was exposed to only 1 Torr of CO (1.3 mbar) for 1 min to limit a possible reduction and/or rearrangement. Due its low SSA, it was not possible to prepare a thin pellet with Pd-LS.

After the initial calcination, the CO adsorption on the catalyst only produces a very weak band at 2138 cm⁻¹ (Figure IV.5a). According to the literature [19,30,31], this band could be attributed to CO linearly adsorbed on Pd²⁺, i.e. a Pd single atom bound to CeO₂ via two bridged oxygens. More likely, this is the typical feature of physisorbed CO on the support [32], indicating that there are no metallic or cationic sites available for the carbon monoxide coordination in these conditions. The reduction at 500 °C in H₂ strongly modifies the FTIR spectrum of CO adsorption. Broad, weak, but well defined bands appear below 2000 cm⁻¹, which are generally assigned to CO adsorption on metallic Pd NPs [31]. For instance, bands at 1947 cm⁻¹ and 1860

cm^{-1} are attributed to bridged species ($\text{Pd}^0\text{-CO-Pd}^0$) on the Pd(100) crystal planes and triply bridged over Pd(111) planes [33–36], respectively. These results confirm that the reduction step at 500 °C triggers the formation of Pd NPs on CZP45, as shown by STEM. The FTIR spectrum also contains a band at 2057 cm^{-1} attributed to linear CO adsorbed on low coordinated Pd atoms on Pd(111) facet edge [34,37]. The band at 2174 cm^{-1} is assigned to linear CO adsorbed on unsaturated Ce^{4+} [33,38] cations formed during the reduction step.

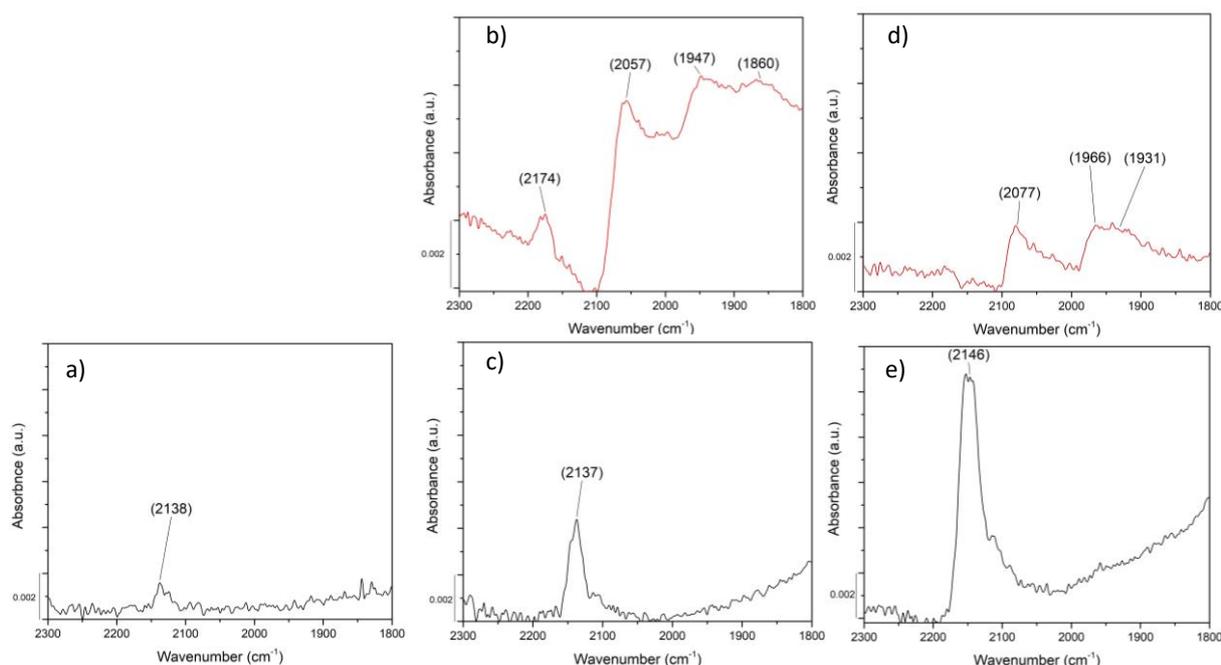


Figure IV.5: FTIR spectra of Pd-HS after different pretreatments: a) after two successive oxidation step in O_2 at 600 °C for 30 min each, b) after a reduction in H_2 at 500 °C for 1 h, c) after a re-oxidation step at 600 °C for 1 h, d) after two successive reduction steps in CO at 500 °C for 30 min each and e) after a re-oxidation step at 500 °C in O_2 . The spectrum of gaseous CO was subtracted. (a, b, c, d: 1 Torr CO. e: 1.46 Torr CO).

After a re-oxidation at 500 °C, the spectrum (Figure IV.5c) is similar to that of the fresh sample (Figure IV.5a), suggesting that Pd NPs formed during the reduction step were re-oxidised atoms at 500 °C in O_2 . The band at 2138 cm^{-1} , is even more intense than in Figure IV.5a. However, a broad band below 2000 cm^{-1} indicates that some metallic NPs are still present, meaning that some NPs were not re-oxidised, in agreement with TPR results.

The sample was also reduced in CO at 500 °C for 1 h (Figure IV.5d). As expected, the band at 2138 cm^{-1} has disappeared while bands characteristics of metallic Pd NP appear, demonstrating

the formation of Pd NPs during the CO reduction step. The band at 2077 cm^{-1} is relative to linear CO adsorbed on low coordinated Pd atoms such as ones located on terraces of Pd clusters [34]. The shift of the linearly coordinated carbonyls to higher wavenumbers upon increasing the reduction temperature indicates that the initial low-coordinated Pd structure collapse, extending the number of coupled $\nu(\text{CO})$ vibrators. Therefore the $\nu(\text{CO})$ wavenumber of on-top CO species increases [37].

The band at 1966 and 1931 cm^{-1} could be attributed to CO bridged on two Pd° ($\text{Pd}^{\circ}\text{-CO-Pd}^{\circ}$) on (100) and (111) planes, respectively [37]. The reducing agent, either H_2 or CO, during the reduction step impacts the size and nanostructure of formed Pd° NPs as witnessed by the differences in the bands in FTIR spectra below 2000 cm^{-1} (Figure IV.5b and d). After the CO reduction, a final re-oxidation step leads to a similar FTIR spectrum as Figure IV.5c, confirming the partial the reversibility of the process.

III.5. Catalytic activity measurements

Catalytic performances for propane oxidation were measured in lean-burn conditions during four successive light-offs (Figure IV.6). A reduction step at $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 1 h either in H_2 (Figure IV.6a, c and d) or CO (Figure IV.6b) was performed in between the first (LO1) and second light-off (LO2). The catalytic performances of both catalysts during LO1 are poor and comparable to those recorded on bare CZP45 oxides in chapter III. Figure B5 evidences that the catalytic performances of Pd-HS and CZP45-HS are similar. In addition, activation energies, E_a , estimated in the low-temperature part of the light-offs (below 20 % of conversion) are also in the same range, $81\text{-}85\text{ kJ/mol}$ for Pd-HS and Pd-LS versus $88\text{-}90\text{ kJ/mol}$ for CZP45-HS and CZP45-LS mentioned in chapter III. Therefore, the two Pd-based catalysts behave like the bare supports. Another proof of this interpretation is the small production of propene (up to 80 ppm at $450\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Figure B6) and to a lesser extent of ethylene (up to 20 ppm above $550\text{ }^{\circ}\text{C}$) observed in LO1, which is due to the ability of CZP45 to catalyze the oxidative dehydrogenation of propane as shown in chapter III. All these results underline that the catalytic activity of isolated Pd^{2+} cations, stabilized after the initial calcination step, is negligible for propane oxidation in accordance with previous studies [18,21] and coherently with the IR results reported above. This also indicates that the formation of Pd clusters does not occur in a lean propane/oxygen feed. For comparison, the catalytic performances for CO oxidation of both

catalysts were also investigated during only one light-off up to 200 °C, recorded after an oxidation step (Figure IV.7).

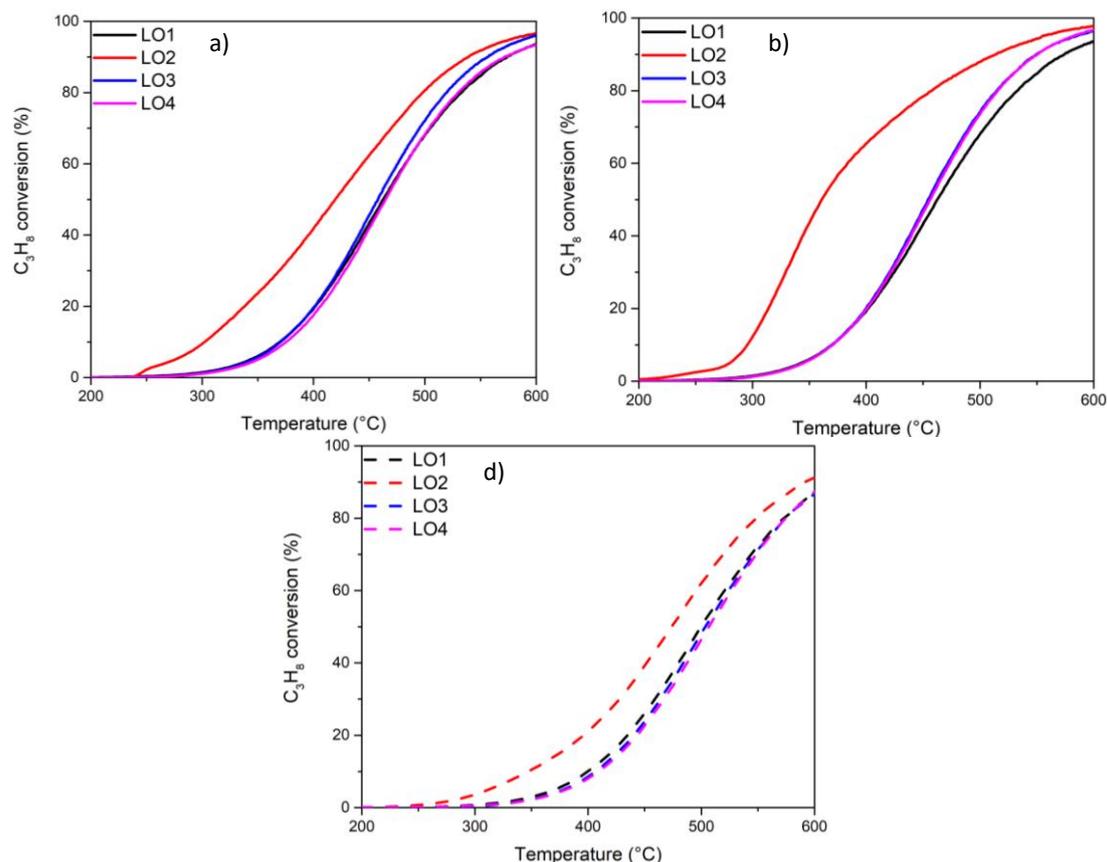


Figure IV.6: Variation of the propane conversion as a function of the temperature a) for Pd-HS (reduction step in H_2), b) for Pd-HS (reduction step in CO), c) for Pd-LS (reduction step in H_2). Reaction mixture: C_3H_8/O_2 : 2000 ppm / 9%.

Both catalysts exhibit great performances for CO oxidation, reaching a full conversion at 150 °C. Pd-HS is already active at RT. These results corroborate recent studies which have evidenced a high catalytic activity of Pd/CeO₂ SAC [18–21] for CO oxidation, attributed to the *operando* formation of very small active PdOx clusters. The catalytic activity of Pd-HS is comparable to that of the best Pd/CeO₂ SACs recently reported in the literature (Table IV.4), despite the smallest SSA of CZP45. Our results highlight that the *operando* construction of active PdOx clusters in a CO/O₂ reaction mixture can also take place on a Pr-rich CZP mixed oxide.

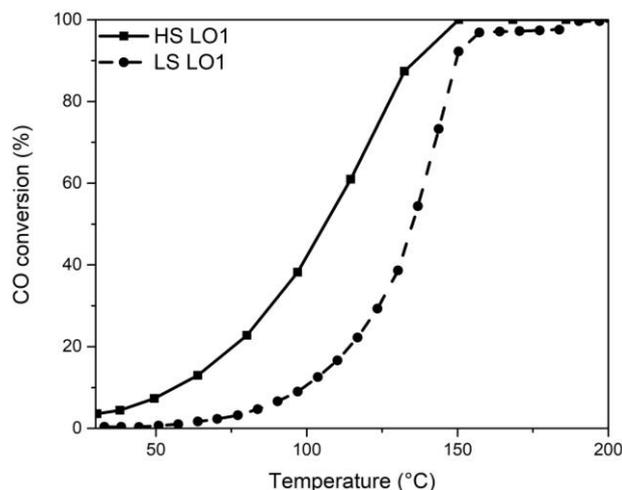


Figure IV.7: CO conversion for Pd/CZP45-LS and Pd/CZP45-HS. Reaction mixture: CO/O₂: 1910 ppm/9 %.

Tableau IV.4: Catalytic activity for CO oxidation of Pd-HS and Pd-LS, comparison with literature data.

Catalysts	Reaction mixture	GHSV / L.g ⁻¹ .h ⁻¹	r CO /mol.g ⁻¹ Pd.s ⁻¹ x 10 ⁻⁵			ref
			50°C	130°C	200°C	
Pd-HS	CO/O ₂ : 1910 ppm/9 %	120	12.5	156	196	This study
Pd-LS	CO/O ₂ : 1910 ppm/9 %	120	1.02	59	152	This study
1% Pd/CeO ₂ SAC	2% CO/0.1 % C ₃ H ₆ / 0.1 % C ₃ H ₈ /500 ppm NO/ 1.75 % O ₂ / 5 % H ₂ O	200	-	-	89	[21]
1 % Pd/CeO ₂ SAC	CO/O ₂ : 2 %/8 %	300	34	682	-	[20]
1 % Pd/CeO ₂ -Rod	CO/O ₂ : 1 %/20 %	300	20	-	-	[39]
0.5 % Pd/Pr-CeO ₂ 5%	CO/O ₂ : 1 %/20 %	72	-	32	164	[24]

To improve the catalytic activity for propane combustion, we tried to trigger the formation of Pd clusters with a pre-reduction step. This latter performed at 500 °C strongly enhances the catalytic performances for propane oxidation of Pd-HS (Figure IV.6a and b) and Pd-LS (Figure IV.6c). For instance, values of T₁₀, corresponding to 10 % of conversion of propane, measured during LO2 (after a reduction step in H₂) is 150-160 °C lower than that observed during LO1. The activation energies also drop after a reduction step (Table IV.5), suggesting different active sites before and after reduction. On the opposite, a reduction step has no impact on the catalytic

performances of CZP45-HS (Figure B7). As described in chapter III, a reduction step at 500 °C in H₂ can reduce all Pr⁴⁺ cations into Pr³⁺, and then creating a high concentration of oxygen vacancies. Nevertheless, these Pr³⁺ cations are most probably rapidly re-oxidized at

Table IV.5: Catalytic properties for propane oxidation

	LO1			Reduction at 500 °C	LO2			LO3/LO4		
	T10	T50	Ea kJ/mol		T10	T50	Ea kJ/mol	T10	T50	Ea kJ/mol
Pd-HS	370	460	81	100 %H ₂	302	419	63	370	458	81
	370	460	81	1 %CO	296	360	45	371	455	81
Pd-LS	400	500	85	100 %H ₂	347	474	75	406	502	85

the introduction of the lean reaction mixture at 200 °C. These results prove that the reduction step only impacts the rearrangement of Pd. The strong decrease of the propene and ethylene production during LO2 (Figure B6) confirms this assumption. We assume that metallic Pd NPs, formed during the reduction phase as demonstrated by STEM and CO-FTIR, become the active sites for propane combustion. The beneficial impact of a reduction in CO is more pronounced than in H₂ (Table IV.5) since the T50 value of Pd-HS drops from 460 °C down to 360 °C (instead of 419 °C after an H₂ reduction) and the activation energy from 81 to 45 kJ/mole (instead of 63 kJ/mol after a H₂ reduction). This suggests that Pd NPs formed in CO are in greater number and/or more effective than those generated in H₂. The shape of the LO₂ curve also depends on the reducing agent. The propane conversion on Pd-HS, pre-reduced in H₂, slowly and quasi-linearly increases with temperature between 280 and 530 °C, while it abruptly raises between 280 °C and 370 °C after a CO reduction. Furthermore, the production of propene and ethylene is suppressed by the CO reduction (Figure B6). These different behaviors could indicate a higher concentration of Pd active sites after a CO reduction. Nevertheless, the activated state of the reduced catalysts is only temporary as it is lost in the third LO which is fairly similar to LO1. The forth LO (LO4) is also comparable to LO1 and LO3, highlighting a

stable state of the two catalysts. Xiong et al. [7] have reported similar results on a Pd/Al₂O₃ catalyst (2 wt.% Pd) and have concluded that metallic Pd obtained after reduction is more active than PdO for propane oxidation. However, metallic Pd NPs are slowly oxidized in the reaction mixture, explaining the lost in activity. The situation is more complex in our study since the reduction step also triggers the formation of NPs while a partial redispersion of these NPs may occur in the reaction mixture during light-offs up to 600 °C. To get further insight in the re-dispersion, we performed three successive light-offs up to 360 °C and 400 °C on Pd-HS and Pd-LS, respectively, instead of 600 °C in previous experiments. A reduction in H₂ for 1 h at 500 °C was performed in between LO1 and LO3. Figure B8 confirms the better performances of the two reduced catalysts (LO2). Very interestingly, the catalytic properties during the third LO (LO3) are intermediate between those of LO1 and LO2, demonstrating that the activated state of the reduced catalysts partially persists during LO3. This demonstrates that the redispersion of Pd NPs is thermally activated and can take place below 400 °C, even if it is more efficient at 600 °C. Isothermal experiments were run at 400 °C on a reduced Pd-LS catalyst (500 °C 1 h H₂) in a lean reaction mixture and a rich one (Figure IV.8a). Similar isothermal experiments were performed at 360 °C on a pre-reduced Pd-HS (Figure B9a). On Pd-LS, the intrinsic catalytic rate is around 235 nmol/s/m² and constant with time in a rich mixture (C₃H₈/O₂ = 2000 ppm / 4485 ppm), demonstrating that active Pd NPs formed in the pre-reduction phase are stable at 400 °C in these specific operating conditions. Same conclusion can be drawn at 360 °C on Pd-HS (Figure B9a). In a lean mixture, corresponding to the one used during light-offs (Figure IV.6), the initial rate is a little bit lower on Pd-LS to that recorded in the rich atmosphere, but rapidly decays with time to reach around 85 nmol/s/m² after 20 min, i.e. the same value recorded in LO1. A similar trend is observed at 360 °C on Pd-HS (Figure B9b). This indicates that the redispersion of Pd NPs at 360 °C is already fast, as 20 min seem to be sufficient to fully recover the activity before reduction. The redispersion is most probably boosted by the high bulk mobility of CZP45. We have also investigated the impact of the propane concentration on the deactivation at 360 °C and 400 °C for Pd-HS (Figure B9b) and Pd-LS (Figure IV.8b), respectively. For both catalysts, the initial catalytic rate increases with the propane concentration. We calculated that the reaction order in propane, considering the initial rates, is around +0.6, confirming that the rate-determining step is the activation of propane. The deactivation does not seem to depend on the propane concentration in these operating conditions (high excess of oxygen).

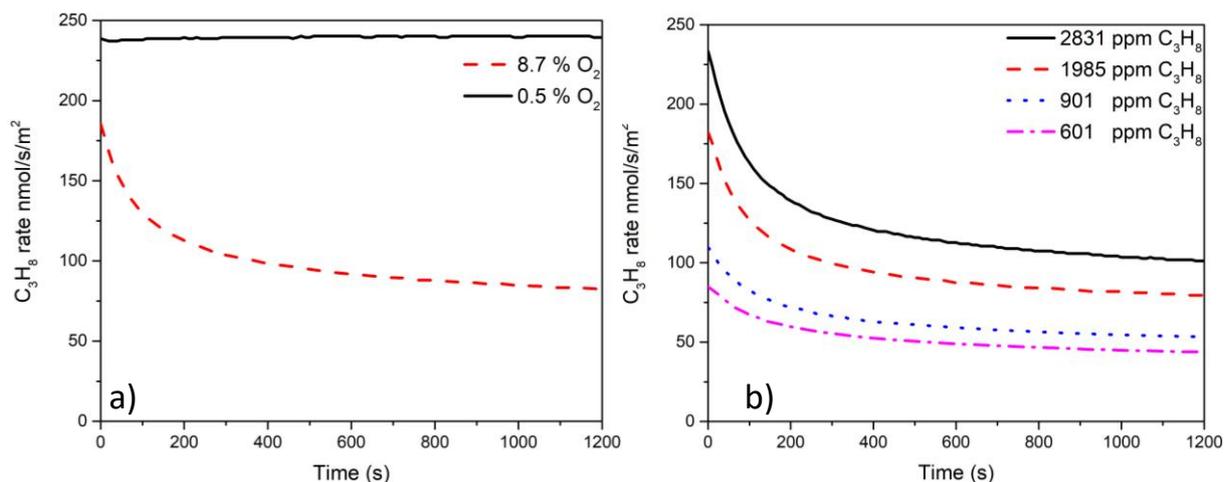


Figure IV.8: Variation of propane conversion as a function of time for Pd/CZP45-LS at 400 °C a) for two different oxygen concentrations using 1985 ± 9 ppm of C_3H_8 and b) for different C_3H_8 concentrations using $8.7 \% \pm 0.44 \%$ of O_2 .

Table IV.6 compares the catalytic activity for propane oxidation of Pd-LS and Pd-HS after a reduction step with data reported in the literature for Pd/CeO₂ and Pd/Al₂O₃ catalysts. We found that Pd-HS outperforms all these catalysts. For instance, at 320 °C and 350 °C, the catalytic activity of Pd-HS is 5 to 6 times higher than that of a fresh Pd/Al₂O₃ catalyst, containing 3 wt.% of Pd, in similar operating conditions. The activity of Pd-LS is similar to that of Pd/CZ (ceria-zirconia) and Pd/GDC (Gadolinia-doped-Ceria) catalysts after a similar reduction step despite a much higher SSA (34 and 52 m².g⁻¹ for Pd/GDC and Pd/CZ, respectively). This underlines the outstanding catalytic activity of Pd-LS and Pd-HS catalysts for propane oxidation after a reduction step. The activation of propane on finely dispersed Pd NPs, formed during the reduction step, coupled with the very high oxygen mobility of CZP45 explains the good performances of these materials. However, the re-oxidation of Pd promoted by the fast oxygen mobility of the support rapidly deactivates the catalysts in lean conditions. Nevertheless, we have shown that the optimized state of Pd/CZP45 catalysts can be maintained in a rich reaction mixture. For instance, the catalytic activity of Pd-HS reaches 0.96 mmol. g⁻¹ Pd.s⁻¹ at 360 °C (Figure B9). For comparison, the catalytic activity of a Pd/GDC catalyst (1 wt.% Pd, SSA = 34 m².g⁻¹), pre-reduced at 500 °C in H₂ for 1 h, is around 3 times lower (0.35 mmol.g⁻¹ Pd.s⁻¹) at 360°C in a stoichiometric propane/O₂ feed.

Tableau IV.6: Catalytic activity for C₃H₈ oxidation and comparison with the literature data.

Catalysts	Reaction mixture	GHSV / L.g ⁻¹ .h ⁻¹	Pre-treatment	r C ₃ H ₈ / mol.g ⁻¹ Pd.s ⁻¹ x 10 ⁻⁵		Ref
				320 °C	350 °C	
Pd-HS	C ₃ H ₈ /O ₂ : 2000 ppm / 9%	120	CO reduction, 500 °C, 1 h	46	84	This study
Pd-HS	C ₃ H ₈ /O ₂ : 2000 ppm / 9%	120	H ₂ reduction, 500 °C, 1 h	28	45	This study
Pd-LS	C ₃ H ₈ /O ₂ : 2000 ppm / 9%	120	H ₂ reduction, 500 °C, 1 h	9.7	16	This study
0.3 % Pd/CeO ₂	0.2 % C ₃ H ₈ / 2 % O ₂	30	Ar, 200 °C, 0.5 h	12	22	[18]
0.3 % Pd/CeO ₂ SAC	0.2 % C ₃ H ₈ / 2 % O ₂	30	Ar, 200 °C, 0.5 h	3.8	9	[18]
1 % Pd/CeO ₂ -O (octahedron)	0.2 % C ₃ H ₈ / 2 % O ₂	300	H ₂ reduction, 200°C, 0.5 h	10	-	[39]
1 % Pd/CeO ₂ - cube	0.2 % C ₃ H ₈ / 2 % O ₂	300	H ₂ reduction, 200°C, 0.5 h	1.6	-	[39]
1 % Pd/CeO ₂ - Rod	0.2 % C ₃ H ₈ / 2 % O ₂	300	H ₂ reduction, 200°C, 0.5 h	0.8	-	[39]
2 % Pd/CeZr/AL ₂ O ₃	0.3 % C ₃ H ₈ / 3 % O ₂	30	Calcination 900 °C, 2h	0.7	2.9	[40]
2 % Pd/Ce-Zr- Y/AL ₂ O ₃	0.3 % C ₃ H ₈ / 3 % O ₂	30	Calcination 900 °C, 2h	0.7	2.9	[40]
3 % Pd/Al ₂ O ₃	0.175 % C ₃ H ₈ / 2 % O ₂	300	N ₂ , 500°C, 0.5 h	9.9	14	[41]
1.1 % Pd/Al ₂ O ₃	0.05 % C ₃ H ₈ / 5 % O ₂ / 5 % H ₂ O	768	H ₂ reduction, 250°C, 0.5 h	1.1	1.9	[7]
0.5 % Pd/CeO ₂	0.5 % C ₃ H ₈ / 5 % O ₂	15	Calcination 500 °C, 4h	3.4	5.7	[42]
1% Pd/GDC (Ce _{0.8} Gd _{0.2} O ₂)	0.2% C ₃ H ₈ / 1% O ₂	360	H ₂ reduction, 500°C, 1 h	12.5	28	[23]
1% Pd/CZ (Ce _{0.62} Zr _{0.38} O ₂)	0.2% C ₃ H ₈ / 1% O ₂	360	H ₂ reduction, 500°C, 1 h	10	18	[23]

IV. Conclusions

A small loading of Pd (<0.2 wt. %) was dispersed on Pr-rich CZP mixed oxides (CZP45: $\text{Ce}_{0.45}\text{Zr}_{0.10}\text{Pr}_{0.45}\text{O}_{2-x}$). After the initial calcination at 800°C, Pd is mainly in the form of fully dispersed isolated cations in strong interaction with CZP45. Their catalytic performances for propane oxidation are similar to those of the bare supports, demonstrating their inactivity. On the opposite, as-prepared Pd/CZP45 catalysts are quite efficient for low-temperature CO oxidation, suggesting that isolated Pd cations *operando* evolve to small active PdOx clusters. Pd/CZP45 catalysts were pre-reduced to trigger the formation of Pd nanoparticles and promote the propane oxidation. The finely dispersed Pd NPs, formed during the reduction step, coupled with the very high oxygen mobility of CZP45 lead to outstanding catalytic activity for propane oxidation starting from 250 °C. However, the re-oxidation of Pd nanoparticles and their partial re-dispersion, promoted by the fast oxygen mobility of the mixed oxide, rapidly deactivate the catalysts in lean conditions. For instance, the catalytic activity was found to return to its value before the reduction step in less than 20 min at 360 °C. Additional experiments could be quite interesting to investigate the stability of the catalytic performances below 300°C. Nevertheless, the optimized state of a pre-reduced Pd/CZP45 catalysts can be maintained in a rich reaction mixture at 400°C, as encountered in three-way catalytic converters.

Supplementary information (B)

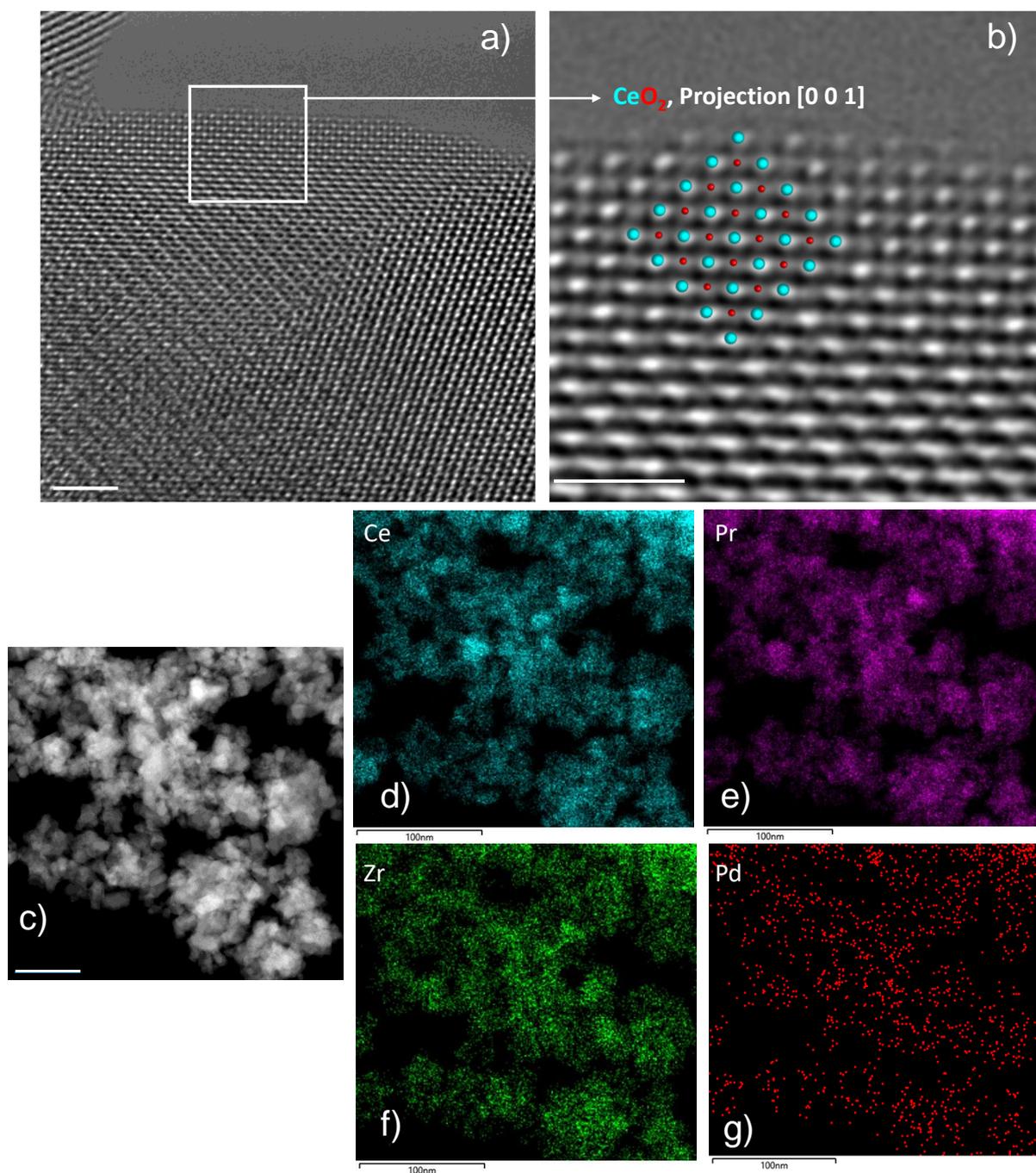


Figure B1: a) and c) representative HAADF-STEM images of Pd-HS, b) zoom in the with square of a) showing atomic columns of Ce and O characteristic of a plan (001) of a CeO₂ fluoritic structure, d) e) f) and g) EDX mappings of Ce, Pr, Zr and Pd, respectively.

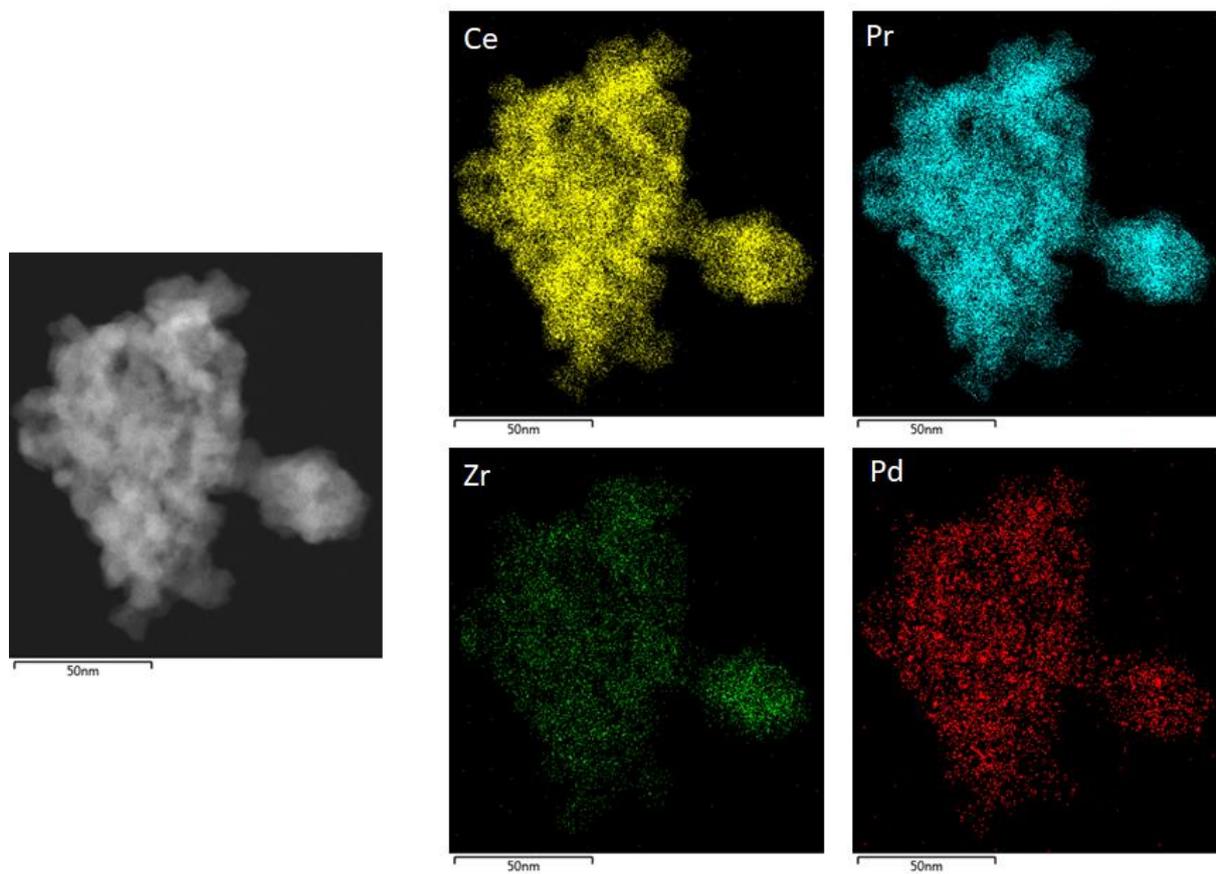


Figure B2: TEM image of Pd-HS after reduction in H₂ (500 °C, 1 h, 100 % H₂) and EDX mapping of Ce, Pr, Zr and Pd.

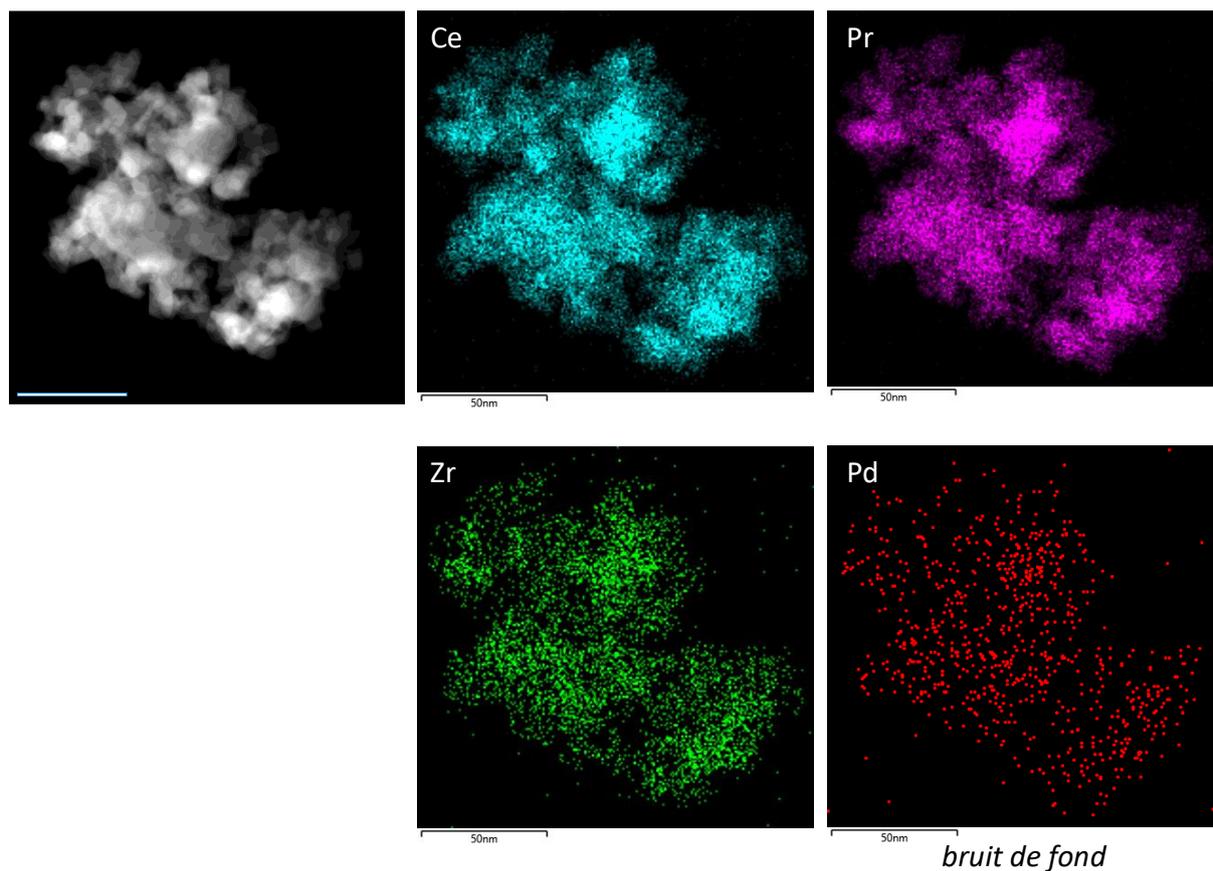


Figure B3: TEM image of Pd-HS after reduction in CO (500 °C, 1 h, 1% CO) and EDX mapping of Ce, Pr, Zr and Pd.

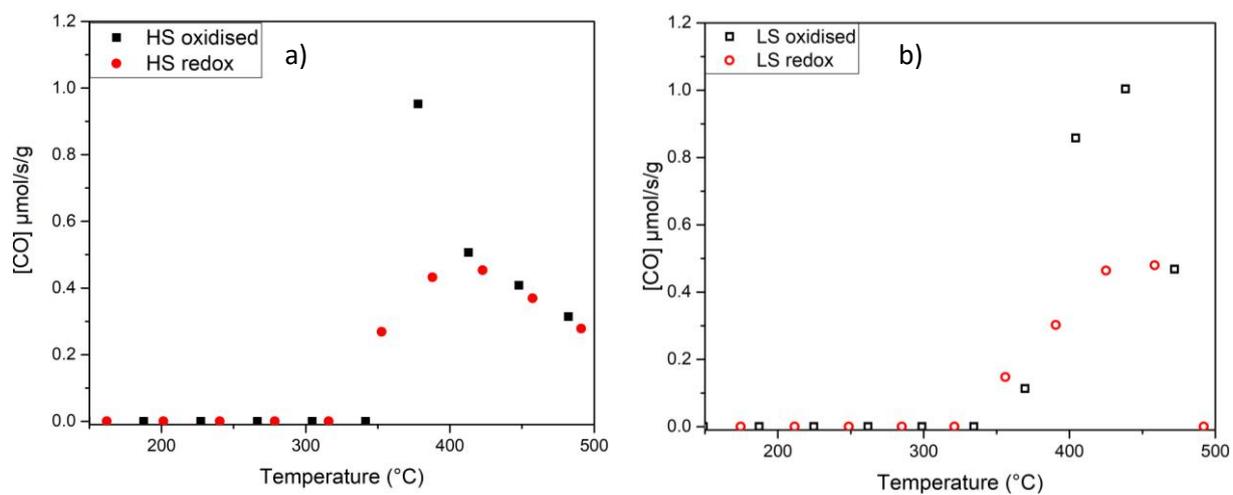


Figure B4: Variation of the CO production as a function of temperature for a) Pd-HS and b) Pd-LS during C₃H₈-TPD experiments

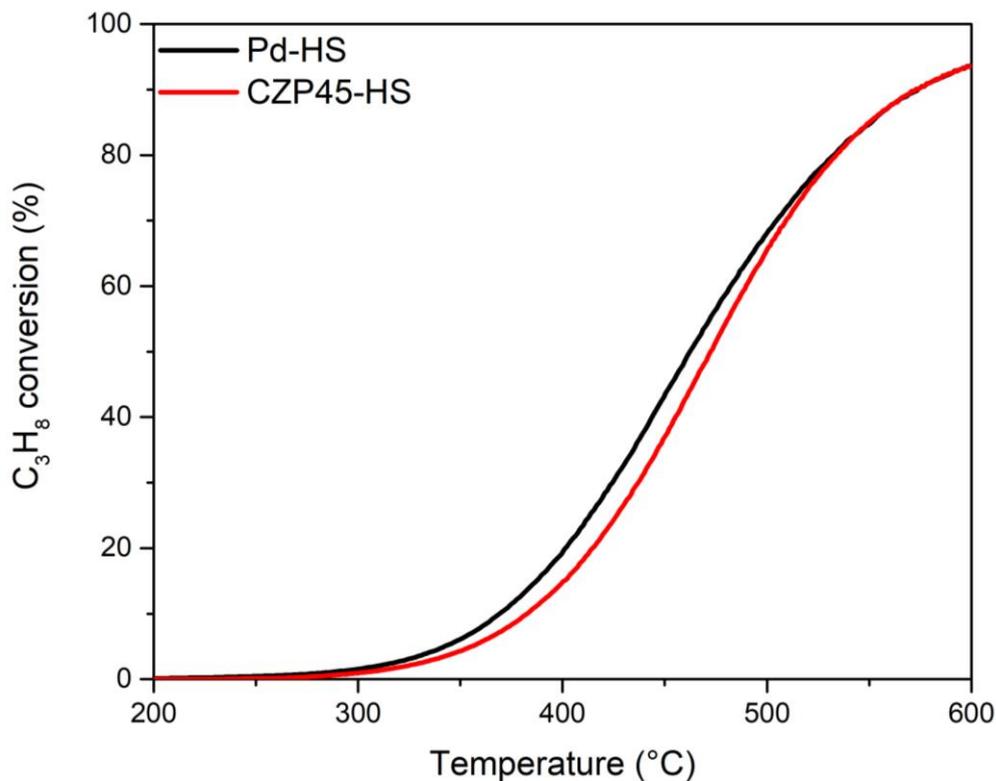


Figure B5: Variation of the propane conversion as a function of the temperature for Pd-HS (catalyst mass = 100 mg) and CZP45-HS (catalyst mass = 90 mg). Reactive mixture: C_3H_8/O_2 : 2000 ppm / 9%.

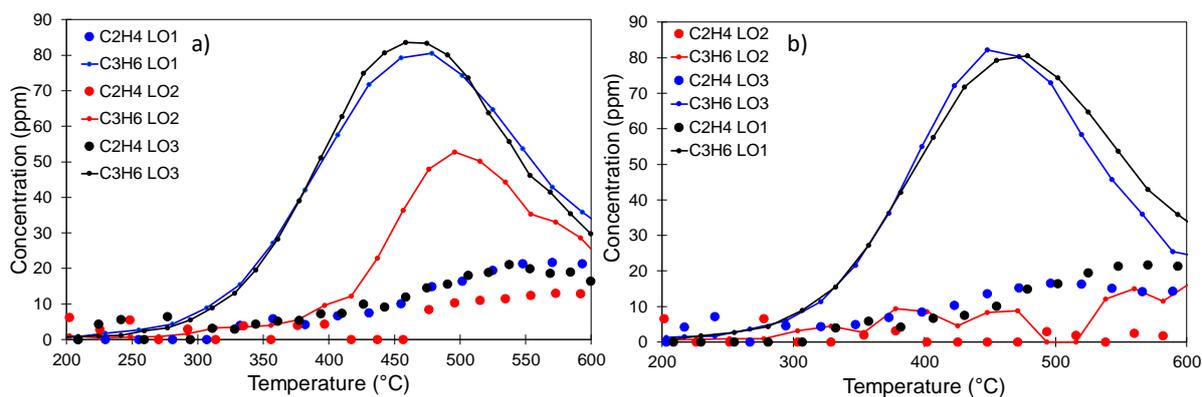


Figure B6: Secondary products analyzed during propane oxidation experiments on Pd-HS: a) LO2 after an H_2 reduction and b) LO2 after a CO reduction.

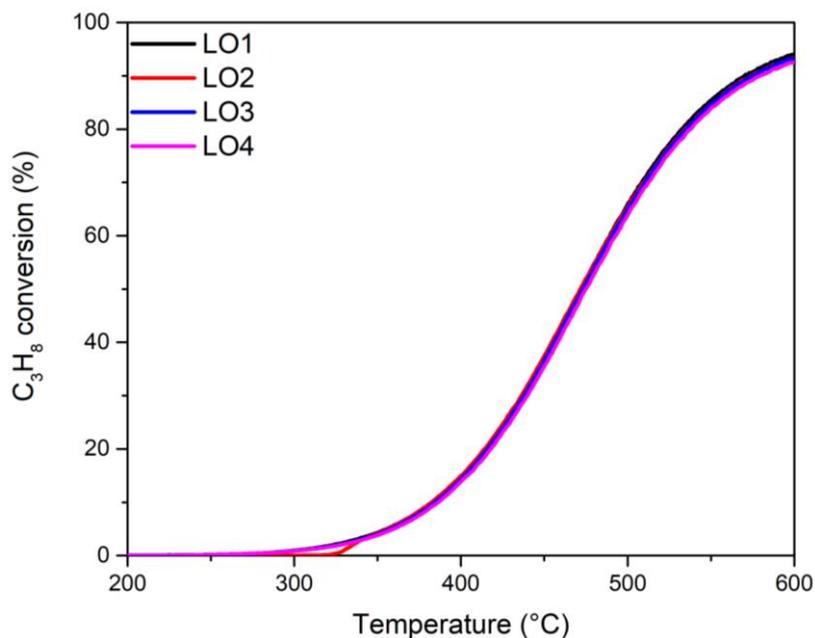


Figure B7: Variation of the propane conversion as a function of the temperature for CZP45-HS (reduction step in H₂.) Reactive mixture: C₃H₈/O₂: 2000 ppm / 9%. Catalysts mass = 90 mg.

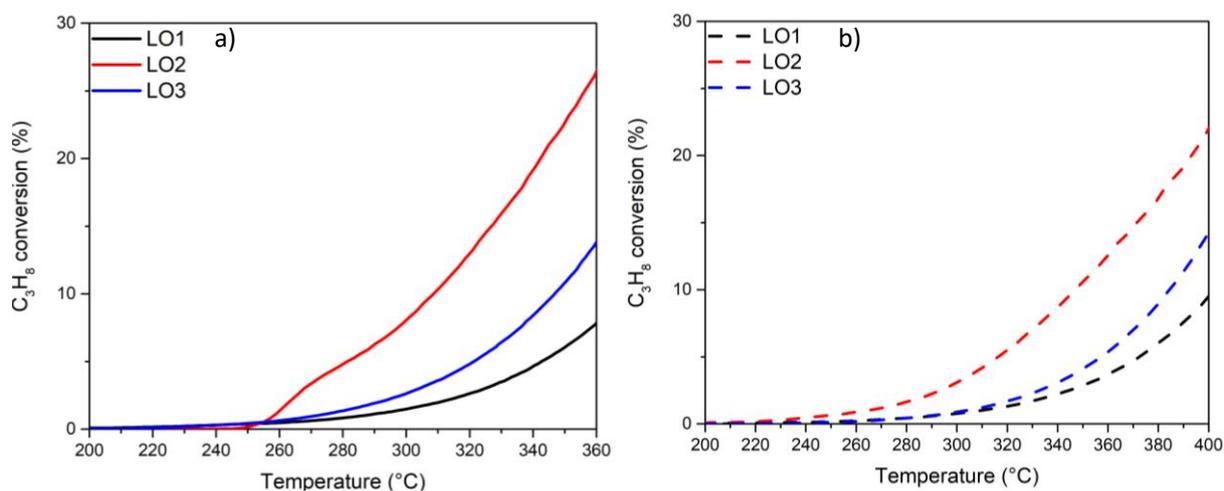


Figure B8: Variation of the propane conversion as a function of the temperature: a) on Pd-HS up to 360°C and b) on Pd-LS up to 400 °C. The reduction step between LO1 and LO2 was performed in H₂.

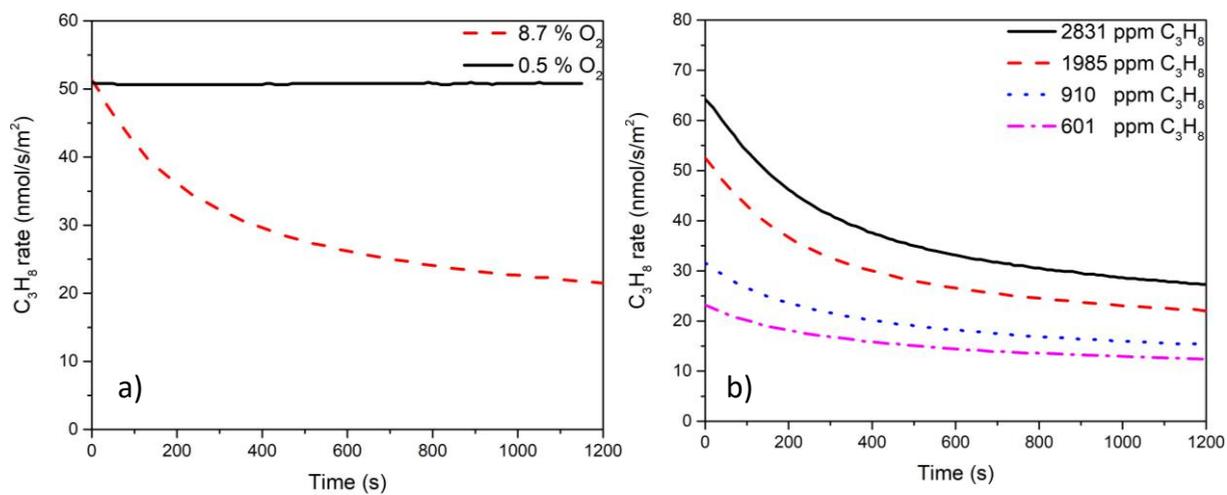


Figure B9: Variation of the intrinsic catalytic rate as a function of time for Pd-HS at 360 °C a) for different oxygen concentrations using 1985 ± 9 ppm of C₃H₈ and b) for different C₃H₈ concentration using 8.7 % of O₂.

References

- [1] Farrauto RJ, Deeba M, Alerasool S. Gasoline automobile catalysis and its historical journey to cleaner air. *Nat Catal* 2019;2:603–13. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0312-9>.
- [2] Au-Yeung J, Chen K, Bell AT, Iglesia E. Isotopic studies of methane oxidation pathways on PdO catalysts. *J Catal* 1999;188:132–9. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2643>.
- [3] Colussi S, Trovarelli A, Groppi G, Llorca J. The effect of CeO₂ on the dynamics of Pd-PdO transformation over Pd/Al₂O₃ combustion catalysts. *Catal Commun* 2007;8:1263–6. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.11.020>.
- [4] Lott P, Dolcet P, Casapu M, Grunwaldt JD, Deutschmann O. The effect of prereduction on the performance of Pd/Al₂O₃ and Pd/CeO₂ catalysts during methane oxidation. *Ind Eng Chem Res* 2019;58:12561–70. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01267>.
- [5] Wang D, Gong J, Luo J, Li J, Kamasamudram K, Currier N, et al. Distinct reaction pathways of methane oxidation on different oxidation states over Pd-based three-way catalyst (TWC). *Appl Catal A Gen* 2019;572:44–50. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.12.022>.
- [6] Karinshak KA, Lott P, Harold MP, Deutschmann O. In situ Activation of Bimetallic Pd–Pt Methane Oxidation Catalysts. *ChemCatChem* 2020;12:3712–20. <https://doi.org/10.1002/cctc.202000603>.
- [7] Xiong H, Wiebenga MH, Carrillo C, Gaudet JR, Pham HN, Kunwar D, et al. Design considerations for low-temperature hydrocarbon oxidation reactions on Pd based catalysts. *Appl Catal B Environ* 2018;236:436–44. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.049>.
- [8] Ciuparu D, Perkins E, Pfefferle L. In situ DR-FTIR investigation of surface hydroxyls on γ -Al₂O₃ supported PdO catalysts during methane combustion. *Appl Catal A Gen* 2004;263:145–53. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.12.006>.
- [9] Chin YH, Buda C, Neurock M, Iglesia E. Consequences of metal-oxide interconversion for C-H bond activation during CH₄ reactions on Pd catalysts. *J Am Chem Soc* 2013;135:15425–42. <https://doi.org/10.1021/ja405004m>.
- [10] Goodman ED, Dai S, Yang AC, Wrasman CJ, Gallo A, Bare SR, et al. Uniform Pt/Pd Bimetallic Nanocrystals Demonstrate Platinum Effect on Palladium Methane Combustion Activity and Stability. *ACS Catal* 2017;7:4372–80. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00393>.
- [11] Nagai Y, Hirabayashi T, Dohmae K, Takagi N, Minami T, Shinjoh H, et al. Sintering inhibition mechanism of platinum supported on ceria-based oxide and Pt-oxide-support interaction. *J Catal* 2006;242:103–9. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.06.002>.
- [12] Jones J, Xiong H, DeLaRiva AT, Peterson EJ, Pham H, Challa SR, et al. Thermally stable single-atom platinum-on-ceria catalysts via atom trapping. *Science* 2016;353:150–4. <https://doi.org/10.1126/science.aaf8800>.
- [13] Xiong H, Kunwar D, Jiang D, García-Vargas CE, Li H, Du C, et al. Engineering catalyst supports to stabilize PdO_x two-dimensional rafts for water-tolerant methane oxidation. *Nat Catal* 2021;4:830–9. <https://doi.org/10.1038/s41929-021-00680-4>.
- [14] Gänzler AM, Casapu M, Maurer F, Störmer H, Gerthsen D, Ferré G, et al. Tuning the Pt/CeO₂ Interface by in Situ Variation of the Pt Particle Size. *ACS Catal* 2018;8. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00330>.
- [15] Ferré G, Aouine M, Bosselet F, Burel L, Aires FJCS, Geantet C, et al. Exploiting the dynamic properties of Pt on ceria for low-temperature CO oxidation. *Catal Sci Technol* 2020;10:3904–17. <https://doi.org/10.1039/d0cy00732c>.
- [16] Colussi S, Gayen A, Camellone MF, Boaro M, Llorca J, Fabris S, et al. Nanofaceted Pd-O Sites in Pd-Ce Surface Superstructures : Enhanced Activity in Catalytic Combustion of Methane. *Angew Chemie - Int Ed* 2009;48:8481–4. <https://doi.org/10.1002/anie.200903581>.
- [17] Bruix A, Rodriguez JA, Ramírez PJ, Senanayake SD, Evans J, Park JB, et al. A new type of strong metal-

Chapitre IV: Pd supported on Pr-rich cerium-zirconium-praseodymium mixed oxides for propane and CO oxidation

- support interaction and the production of H₂ through the transformation of water on Pt/CeO₂(111) and Pt/CeO_x/TiO₂(110) catalysts. *J Am Chem Soc* 2012;134:8968–74. <https://doi.org/10.1021/ja302070k>.
- [18] You R, Li Z, Cao T, Nan B, Si R, Huang W. Synthesis in a Glovebox : Utilizing Surface Oxygen Vacancies To Enhance the Atomic Dispersion of Palladium on Ceria for Carbon Monoxide Oxidation and Propane Combustion. *ACS Appl Nano Mater Appl Nano Mater* 2018. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01116>.
- [19] Spezzati G, Su Y, Hofmann JP, Benavidez AD, DeLaRiva AT, McCabe J, et al. Atomically dispersed Pd-O species on CeO₂(111) as highly active sites for low-temperature CO oxidation. *ACS Catal* 2017;7:6887–91. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02001>.
- [20] Jiang D, Wan G, García-Vargas CE, Li L, Pereira-Hernández XI, Wang C, et al. Elucidation of the Active Sites in Single-Atom Pd₁/CeO₂ Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation. *ACS Catal* 2020;10:11356–64. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02480>.
- [21] Jeong H, Kwon O, Kim BS, Bae J, Shin S, Kim HE, et al. Highly durable metal ensemble catalysts with full dispersion for automotive applications beyond single-atom catalysts. *Nat Catal* 2020;3:368–75. <https://doi.org/10.1038/s41929-020-0427-z>.
- [22] Kim KB, Kim M., Kim Y., Song K., Park ED. Propane combustion over supported Pd catalysts. *Res Chem Intermed* 2010;36:603–11. <https://doi.org/10.1007/s11164-010-0178-6>.
- [23] Lopez-Gonzalez D, Couble J, Aouine M, Massin L, Mascunan P, Díez-Ramírez J, et al. Effect of the Reduction Step on the Catalytic Performance of Pd–CeMO₂ Based Catalysts (M = Gd, Zr) for Propane Combustion. *Top Catal* 2016;59:1638–50. <https://doi.org/10.1007/s11244-016-0683-y>.
- [24] Deng Y, Tian P, Liu S, He H, Wang Y, Ouyang L, et al. Enhanced catalytic performance of atomically dispersed Pd on Pr-doped CeO₂ nanorod in CO oxidation. *J Hazard Mater* 2021;127793. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127793>.
- [25] Frizon V, Bassat JM, Pollet M, Durand E, Hernandez J, Pajot K, et al. Tuning the Pr Valence State to Design High Oxygen Mobility, Redox and Transport Properties in the CeO₂-ZrO₂-PrO_x Phase Diagram. *J Phys Chem C* 2019;123:6351–62. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11469>.
- [26] Colussi S, Trovarelli A, Cristiani C, Lietti L, Groppi G. The influence of ceria and other rare earth promoters on palladium-based methane combustion catalysts. *Catal Today* 2012;180:124–30. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.03.021>.
- [27] Luo MF, Hou ZY, Yuan XX, Zheng XM. Characterization study of CeO₂ supported Pd catalyst for low-temperature carbon monoxide oxidation. *Catal Letters* 1998;50:205–9. <https://doi.org/10.1023/a:1019023220271>.
- [28] Hiley CI, Fisher JM, Thompsett D, Kashtiban RJ, Sloan J, Walton RI. Incorporation of square-planar Pd²⁺ in fluorite CeO₂: Hydrothermal preparation, local structure, redox properties and stability. *J Mater Chem A* 2015;3:13072–9. <https://doi.org/10.1039/c5ta02007g>.
- [29] Madier Y, Descorme C, Le Govic AM, Duprez D. Oxygen mobility in CeO₂ and Ce_xZr_(1-x)O₂ compounds: Study by CO transient oxidation and ¹⁸O/¹⁶O isotopic exchange. *J Phys Chem B* 1999;103:10999–1006. <https://doi.org/10.1021/jp991270a>.
- [30] Spezzati G, Benavidez AD, DeLaRiva AT, Su Y, Hofmann JP, Asahina S, et al. CO oxidation by Pd supported on CeO₂(100) and CeO₂(111) facets. *Appl Catal B Environ* 2019;243:36–46. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.015>.
- [31] Muravev V, Spezzati G, Su YQ, Parastaev A, Chiang FK, Longo A, et al. Interface dynamics of Pd–CeO₂ single-atom catalysts during CO oxidation. *Nat Catal* 2021;4:469–78. <https://doi.org/10.1038/s41929-021-00621-1>.
- [32] Bazin P, Saur O, Lavalley JC, Daturi M, Blanchard G. FT-IR study of CO adsorption on Pt/CeO₂: Characterisation and structural rearrangement of small Pt particles. *Phys Chem Chem Phys* 2005;7:187–94. <https://doi.org/10.1039/b414159h>.
- [33] Craciun R, Daniell W, Knözinger H. The effect of CeO₂ structure on the activity of supported Pd catalysts used for methane steam reforming 2002;230:153–68.

Chapitre IV: Pd supported on Pr-rich cerium-zirconium-praseodymium mixed oxides for propane and CO oxidation

- [34] Colinot F, Meunier F, Daturi M. Low temperature oxidation catalysis for diesel engine emission control by FT-IR. *Spectrosc Eur* 2009;21:9–12.
- [35] Bensalem A, Muller J, Tessier D, Bozon-verduraz F. Spectroscopic study of CO adsorption on palladium-ceria catalysts. *J Chem Soc* 1996;92:3233–7.
- [36] Binet C, Jadi A, Lavalley JC, Boutonnet-Kizling M. Metal-support interaction in Pd/CeO₂ catalysts: Fourier-transform infrared studies of the effects of the reduction temperature and metal loading. Part 1. - Catalysts prepared by the microemulsion technique. *J Chem Soc Faraday Trans* 1992;88:2079–84. <https://doi.org/10.1039/FT9928802079>.
- [37] Badri A, Binet C, Lavalley JC. Metal-support interaction in Pd/CeO₂ catalysts. Part 2. - Ceria textural effects. *J Chem Soc - Faraday Trans* 1996;92:1603–8. <https://doi.org/10.1039/FT9969201603>.
- [38] Tereshchenko A, Polyakov V, Guda A, Lastovina T, Pimonova Y, Bulgakov A, et al. Ultra-Small Pd Nanoparticles on Ceria as an Advanced Catalyst for CO Oxidation. *Catalysts* 2019;9:385.
- [39] Hu Z, Liu X, Meng D, Guo Y, Guo Y, Lu G. Effect of Ceria Crystal Plane on the Physicochemical and Catalytic Properties of Pd/Ceria for CO and Propane Oxidation. *ACS Catal* 2016;6:2265–79. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02617>.
- [40] Wang G, Meng M, Zha Y, Ding T. High-temperature close coupled catalysts Pd/Ce-Zr-M/Al₂O₃ (M = Y , Ca or Ba) used for the total oxidation of propane. *Fuel* 2010;89:2244–51. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.03.031>.
- [41] Li M, Weng D, Wu X, Wan J, Wang B. Importance of re-oxidation of palladium by interaction with lanthana for propane combustion over Pd/Al₂O₃ catalyst. *Catal Today* 2013;201:19–24. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.03.047>.
- [42] Luo JY, Meng M, Yao JS, Li XG, Zha YQ, Wang X, et al. One-step synthesis of nanostructured Pd-doped mixed oxides MO_x-CeO₂ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) for efficient CO and C₃H₈ total oxidation. *Appl Catal B Environ* 2009;87:92–103. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.08.017>.

Conclusion générale

Mes travaux de thèse ont porté sur les propriétés physico-chimiques et catalytiques d'oxydes mixtes cérine-zircone substitués par du praséodyme de valence mixte (3+/4+) pour des applications en dépollution automobile. La texture, la structure, la réductibilité, la mobilité de l'oxygène, les propriétés acido-basiques ainsi que les performances catalytiques des différents oxydes ont été caractérisées avec et sans l'ajout de Pd.

La synthèse des oxydes cérine-zircone-praséodyme (CZP) a été réalisée par l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) par des méthodes de co-précipitation. L'étude a porté sur les oxydes mixtes suivants : un oxyde cérine-zircone de référence dénommé CZ ($\text{Ce}_{0,70}\text{Zr}_{0,30}\text{O}_2$, 52 m²/g) et trois oxydes CZP contenant différentes teneurs en Pr : CZP8 ($\text{Ce}_{0,62}\text{Zr}_{0,30}\text{Pr}_{0,08}\text{O}_2$, 52 m²/g), CZP45-LS ($\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,1}\text{Pr}_{0,45}\text{O}_2$, 14 m²/g) et CZP47 ($\text{Ce}_{0,475}\text{Zr}_{0,1}\text{Pr}_{0,475}\text{O}_2$, 12 m²/g). L'incorporation dans la solution solide d'une grande concentration de Pr diminue la surface spécifique. Néanmoins, une variante de la méthode de préparation a permis d'obtenir un oxyde CZP45 (CZP45-HS, 52 m²/g) de plus grande surface spécifique. Après la calcination initiale, tous les oxydes ont subi une étape de broyage. Ils cristallisent dans la structure cubique fluorite (Fm-3m) sauf CZ qui contient une contribution mineure de la phase tétragonale (P42/nmc).

Des mesures de susceptibilité magnétique, réalisées également à l'ICMCB, ont permis de mesurer le rapport $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ dans les oxydes sous air en utilisant la loi de Curie-Weiss à basse température (125-300 K). La teneur en Pr^{3+} influe sur la concentration en lacunes d'oxygène et donc sur les propriétés redox et catalytiques des oxydes mixtes. La teneur en Pr^{3+} stabilisée sous air (exprimé en %) est de 70, 49 et 20 pour, respectivement, CZP45-LS, CZP47 et CZP45-HS. Comme déjà démontré dans la littérature, les cations Zr^{4+} permettent de stabiliser le praséodyme sous forme Pr^{3+} . Par ailleurs, nous avons montré qu'une étape de broyage augmente la teneur en Pr^{3+} stabilisée dans les oxydes CZP riches en Pr (CZP45 et CZP47) et dans une moindre mesure leur surface spécifique. Ces résultats ont été confirmés par la spectroscopie infrarouge. L'utilisation du méthanol a permis de sonder les sites cationiques de surface. Cette technique a validé la présence des cations Pr^{3+} en surface des CZP riches en Pr même après une étape d'oxydation, et par suite la présence d'un environnement lacunaire. La déconvolution des bandes IR associées aux espèces linéaires indique le même classement concernant la teneur en Pr^{3+} que les mesures magnétiques : CZP45-LS > CZP47 > CZP45-HS. Ces résultats démontrent

qu'il est possible de contrôler la teneur en Pr^{3+} stabilisé dans les oxydes CZP en jouant sur leur composition (taux de Zr par exemple) et la méthode de préparation (étape de broyage par exemple). Ils montrent aussi que bulk et surface des matériaux ont une composition cohérente.

La réductibilité de ces oxydes a été analysée par réduction en température programmée (H_2 -TPR) sous hydrogène (5 % H_2/Ar). Les résultats TPR montrent que l'incorporation du Pr dans ces oxydes mixtes améliore la réductibilité à basse température. Le pic basse-température de consommation d'hydrogène est lié à la réduction des cations Pr^{4+} en Pr^{3+} (tous les cations Pr^{4+} sont réduits avant 500 °C), la réduction des cations Ce^{4+} ayant lieu à plus haute température. L'oxyde CZP45-HS montre la meilleure réductibilité à basse température attribuée à sa plus grande teneur en Pr^{4+} ainsi qu'à sa surface spécifique élevée. Néanmoins, CZP45-LS possède la meilleure réductibilité totale jusqu'à 700 °C, reflétant la présence de la plus grande quantité de lacunes d'oxygène dans son réseau.

La mobilité des oxygènes de réseau des différents oxydes a été évaluée par la méthode de désorption en température programmée (TPD) sous He. La quantité d'oxygène désorbé des CZP riches en Pr est deux ordres de grandeur supérieure à celle observée sur CZ et CZP8. La présence d'un réseau de lacunes d'oxygène induite par la stabilisation des cations Pr^{3+} pourrait expliquer la très forte mobilité de l'oxygène des oxydes CZP45 et CZP47. Les expériences de TPD ont également mis en évidence une désorption de CO_2 au-dessus de 500 °C, liée à la décomposition des carbonates accumulés en surface des oxydes. La quantité de CO_2 désorbé dépend de la basicité de surface qui augmente avec la teneur en Pr^{3+} et diminue avec la concentration en Zr^{4+} . En conséquence, CZP47 présente la surface la plus basique et donc la plus fortement carbonatée. Des expériences de TPD ont également été réalisées dans un flux de propane/hélium afin d'étudier la réactivité des oxygènes de réseau pour l'oxydation du propane, selon un mécanisme de Mars et Van-Krevelen (MvK). Les oxydes CZP riches en Pr sont capables d'oxyder le propane dès 300°C, voire 270°C pour CZP45-LS et CZP45-HS. CZP45-HS est plus efficace que CZP45-LS et CZP47 pour oxyder le propane en dessous de 400°C, grâce à sa plus grande surface spécifique et à sa plus faible basicité, qui évite une carbonatation de surface excessive.

Les propriétés catalytiques de ces oxydes ont été évaluées pour l'oxydation du propane et du CO en excès d'oxygène (conditions véhicules Diesel) et à la stœchiométrie (conditions véhicules essence). Les résultats montrent l'effet promoteur de la présence des cations Pr^{3+} ainsi que des lacunes d'oxygène résultantes pour l'oxydation du propane. Par exemple, l'activité

catalytique de CZP45-LS à 450°C est 5 fois plus élevée que celle de CZ en condition stœchiométriques. Par contre, CZP47 est moins performant malgré une forte teneur en Pr³⁺. Nous avons émis l'hypothèse que sa forte basicité de surface pouvait engendrer une carbonatation de surface excessive et donc un empoisonnement des sites actifs. Il semble donc qu'une teneur minimale en Zr⁴⁺ (10 % molaire) soit nécessaire pour contrebalancer la forte basicité des cations Pr³⁺. La détermination des énergies d'activation apparente laisse supposer que l'étape limitante reste l'activation du propane et notamment la rupture de la liaison C-C sur un site acide qui pourrait être une lacune d'oxygène. Ces résultats montrent l'effet prometteur de la présence d'une grande quantité de cations Pr³⁺ et de lacunes d'oxygène générées sur l'oxydation du propane, notamment en conditions oxydantes. Dans le cas de l'oxydation du CO, l'ajout de Pr ne semble pas avoir un impact puisque CZ et CZP45-HS présentent des performances similaires. L'activité catalytique dépend essentiellement de la surface spécifique des oxydes. Il est possible que les lacunes d'oxygène de surface soient générées *in situ* dans le mélange réactionnel, du fait du pouvoir réducteur fort du CO.

Le dernier chapitre décrit l'interaction du Pd avec CZP45. Nous avons choisi de disperser une faible teneur en Pd (< 0,2 % massique) sur CZP45-LS et CZP45-HS, les deux oxydes les plus performants pour la combustion du propane. La calcination initiale à 800°C a permis de stabiliser le Pd majoritairement sous forme de cations isolés en forte interaction avec le support. Néanmoins, ces catalyseurs frais présentent la même activité pour l'oxydation du propane (en conditions oxydantes) que les oxydes sans Pd, ce qui démontre que les cations isolés de Pd ne sont pas actifs. Au contraire, les catalyseurs Pd/CZP45-LS et Pd/CZP45-HS sont très performants pour l'oxydation du CO à basse température. D'après la littérature, des clusters nanométriques de PdOx formés sous le mélange réactionnel CO/O₂ seraient à l'origine de cette activité catalytique. Nous avons donc pré-réduit les catalyseurs afin d'initier la formation de nanoparticules de Pd et promouvoir l'oxydation du propane. Les catalyseurs pré-réduits Pd/CZP45 se sont avérés très efficaces pour l'oxydation du propane, probablement grâce à une synergie entre les nanoparticules de Pd finement dispersées et la forte mobilité en oxygène des supports. Par contre, la réoxydation des nanoparticules de Pd associée à une re-dispersion partielle désactivent rapidement les catalyseurs en conditions oxydantes. Par exemple, l'activité catalytique pour l'oxydation du propane retourne à sa valeur précédant la réduction en moins de 20 minutes à 360 °C. Néanmoins, l'état optimisé des catalyseurs après une étape de réduction est préservé dans un mélange propane/oxygène sous-stœchiométrique. Des expériences complémentaires dans un mélange réactionnel représentatif d'un échappement essence

contenant des hydrocarbures et du CO dans des conditions proches de la stœchiométrie seraient intéressantes pour étudier la nature et la durée de vie des sites actifs dans les catalyseurs Pd/CZP45. Des caractérisations plus poussées des sites actifs pourraient être effectuées à l'aide de techniques in situ comme le NAP-XPS (spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X), l'EXAFS (spectroscopie de structure fine d'absorption étendue des rayons X) et le XANES (Spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X). Le défi consiste à stabiliser les nanoparticules de Pd actives en modifiant la composition des oxydes mixtes afin d'abaisser la mobilité des oxygènes de réseau tout en préservant une concentration de surface en Pr^{3+} suffisante.

Etude des oxydes mixtes Cérium-Zirconium-Praséodyme pour l'oxydation des composés imbrulés émis par les moteurs à essence et Diesel.

Mots clés : cérite-zircone, praséodyme, propriétés redox, mobilité de l'oxygène, lacunes d'oxygène, oxydation du propane, oxydation du CO, Pd, dépollution automobile.

Résumé

Ce manuscrit de thèse porte sur l'étude des oxydes mixtes cérium-zirconium-praséodyme (CZP : $Ce_{1-x-y}Zr_xPr_yO_{2-\delta}$) afin de comprendre l'impact de l'incorporation du praséodyme de valence mixte Pr^{4+}/Pr^{3+} sur leur propriété catalytique pour l'oxydation des composés imbrulés présents dans les échappements automobiles. La stabilisation de cations Pr^{3+} dans les oxydes CZP riches en Pr permet la formation de lacunes d'oxygène et donc l'amélioration des propriétés redox et de la mobilité de l'oxygène. La teneur stabilisée en cations Pr^{3+} peut être ajustée par la composition de l'oxyde (taux de Zr) et la méthode de préparation. Par exemple, une étape de broyage permet d'accroître la concentration en cations Pr^{3+} . Les lacunes d'oxygène ont un rôle crucial sur l'activité catalytique des oxydes CZP pour la combustion du propane. L'oxyde mixte CZP45 ($Ce_{0,45}Zr_{0,10}Pr_{0,45}O_{2-x}$) contenant un taux élevé de Pr^{3+} et une quantité suffisante de Zr^{4+} (10%) pour compenser la forte basicité des Pr^{3+} , est le plus actif notamment en condition oxydante et semble donc particulièrement prometteur pour le post-traitement des véhicules Diesel. Par contre, l'addition de Pr n'a pas d'effet sur l'activité catalytique pour l'oxydation du CO qui dépend essentiellement de la surface spécifique des oxydes mixtes. Une faible teneur de Pd (< 0,2 % massique) dispersée sur CZP45 est inactive pour la combustion du propane mais très performante pour l'oxydation du CO à basse température. Une étape de pré-réduction du catalyseur Pd/CZP45 est nécessaire pour promouvoir l'oxydation du propane en initiant la formation de nanoparticules de Pd. Cet état optimisé du catalyseur n'est cependant que transitoire dans un mélange réactionnel propane/ O_2 oxydant.

Abstract

This manuscript reports the impact of praseodymium incorporation, showing a dual Pr^{3+}/Pr^{4+} valence, in cerium-zirconium-praseodymium mixed oxides (CZP: $Ce_{1-x-y}Zr_xPr_yO_{2-\delta}$) on their catalytic properties for the oxidation of unburned compounds containing in automotive exhausts. The stabilization of Pr^{3+} cations in Pr-rich CZP oxides results in the formation of oxygen vacancy and then in the improvement of the redox properties and the oxygen mobility. The stabilized amount of Pr^{3+} cations can be tuned by the oxide composition (Zr amount) and by the preparation method. For example, a grinding step was found to increase the Pr^{3+} cations concentration. The oxygen vacancies play a crucial role in the catalytic activity of CZP oxides for propane combustion. The mixed oxide CZP45 ($Ce_{0,45}Zr_{0,10}Pr_{0,45}O_{2-x}$), combining a high concentration of Pr^{3+} and a sufficient amount of Zr^{4+} , to compensate the strong basicity of Pr^{3+} , is especially active under lean condition, and then could be promising for the post-treatment system of Diesel vehicles. On the other hand, the incorporation of Pr has no effect on the catalytic activity for CO oxidation which mainly depends on the specific surface area of the mixed oxides. A low content of Pd (< 0.2 % wt.) dispersed over CZP45 is inactive for propane combustion but highly efficient for low-temperature CO oxidation. A pre-reduction step of the catalyst Pd/CZP45 is required to promote the propane oxidation by triggering the formation of Pd nanoparticles. However, this optimized catalyst state is only transitory as the activity is rapidly lost in an oxidizing propane/ O_2 reaction mixture.