



HAL
open science

Etude fondamentale de la dynamique structurale de catalyseurs Pt/CeO₂ et son utilisation pour accélérer la réaction de gaz à l'eau

Clement Molinet-Chinaglia

► To cite this version:

Clement Molinet-Chinaglia. Etude fondamentale de la dynamique structurale de catalyseurs Pt/CeO₂ et son utilisation pour accélérer la réaction de gaz à l'eau. Catalyse. Université Claude Bernard - Lyon I, 2023. Français. NNT : 2023LYO10005 . tel-04881302

HAL Id: tel-04881302

<https://theses.hal.science/tel-04881302v1>

Submitted on 12 Jan 2025

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

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



N°d'ordre NNT :
2023LYO10005

**THESE de DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1**

**Ecole Doctorale N° ED206
(Ecole Doctorale de Chimie de Lyon)**

Spécialité de doctorat : Chimie
Discipline : Catalyse

Soutenue publiquement le 11/01/2023, par :
Clément Molinet-Chinaglia

**Étude fondamentale de la dynamique
structurale de catalyseurs Pt/CeO₂ et
son utilisation pour accélérer la
réaction de gaz à l'eau**

Devant le jury composé de :

BION, Nicolas
ROGER, Anne-Cécile
LIOTTA, Leonarda Francesca
DANIELE, Stéphane

Chargé de Recherche – IC2MP
Professeure – ICPEES
Directrice de Recherche – ISMN-CNR
Professeur – CP2M

Rapporteur
Rapporteuse
Examinatrice
Président du jury

LORIDANT, Stéphane
PICCOLO, Laurent
VERNOUX, Philippe
MICHEL, Carine

Directeur de Recherche – IRCELYON
Directeur de Recherche – IRCELYON
Directeur de Recherche – IRCELYON
Chargée de Recherche – ENS Lyon

Directeur de thèse
Co-directeur de thèse
Invité
Invitée

Remerciements

En premier lieu, je remercie mes directeurs de thèse : **Stéphane Loridant** et **Laurent Piccolo**, pour m’ avoir accueilli et guidé pendant ces trois années. Cette période passée sous leur supervision m’a permis de m’accomplir dans le milieu académique. Leur disponibilité et compétence m’ont permis librement de discuter des résultats scientifiques et de débattre de toutes les possibilités pour mener à bien ce projet. Je remercie Stéphane pour sa confiance. Sa rigueur et son encadrement ont contribué à mon enrichissement scientifique ainsi qu’au développement de mon manuscrit de thèse. Je le remercie également pour nos échanges concernant mon avenir professionnel. J’ai eu la chance, entre autres, de participer **au projet ANR DYCAT** impliquant l’IRCELYON, le KIT (Karlsruhe) et le LC-ENS (Lyon), projet coordonné par **P. Vernoux** (IRCELYON) et **J.D. Grunwald** (KIT). Les membres de ce projet ont joué un rôle essentiel au bon avancement de ces travaux, grâce aux discussions et aux différentes opportunités offertes. Je remercie **Luis Cardenas** qui m’a donné la chance de participer à deux expérimentations au sein des synchrotrons ALBA et SOLEIL. Je n’oublierai pas sa participation positive durant ces deux semaines intenses. Merci à **Mimoun Aouine** qui a passé de longues heures avec moi à chercher ces fameux ‘*single atoms*’ de platine. Merci aussi à ma stagiaire d’IUT **Clara Lepercq** pour l’aide apportée pendant les derniers mois de ma thèse.

Remerciements à **Nicolas Bion** et **Anne-Cécile Roger** pour avoir accepté de juger la qualité de mes travaux de thèse. A **Leonarda Francesca Liotta** et **Stéphane Daniele** pour leur participation au jury de thèse. Je retiens particulièrement les discussions enrichissantes que nous avons eues sur mes travaux. Remerciements à **Carine Michel** et **Philippe Vernoux** pour leur contribution en tant qu’invités à ma soutenance de thèse.

Ce travail a été réalisé au sein de l’**Institut de Recherches sur la Catalyse et l’Environnement de Lyon (IRCELYON)** avec un financement de l’**Ecole doctorale de Lyon**. L’IRCELYON m’a permis d’accéder à de nombreux services scientifiques et administratifs importants pour le bon déroulement de ma thèse. Reconnaissance envers l’ensemble du personnel des Services Scientifiques et Techniques : **Pascale Mascunan** et **Nicolas Bonnet**, pour leur coopération dans la complexité des matériaux à base de cérium ; **Laurence Burel** pour la microscopie, **Françoise Bosselet** pour son aide importante à la compréhension des affinements de *Rietveld* et **Yoann Aizac** pour les nombreuses analyses XRD.

Remerciements également à tous les membres de l'équipe **CATREN**, anciennement ECI2D, pour leur accueil dans la bonne humeur. Remerciements spécifiques à **Bastien Lunardelli** et **Ruben Checa** avec qui j'ai réglé de nombreux problèmes techniques, toujours dans la joie. Merci à **Bastien, Thomas, Alissa, Nha, Félix, Christophe, Aurore, Lucie, Bruno et Jean**, pour les nombreux débats et blagues en salle café.

Enfin, je souhaite adresser ma reconnaissance à **Céline**, ma conjointe, qui a su m'épauler dans les bons et les mauvais moments. Sa compréhension et son dévouement m'ont permis de mener à bien mon projet. Elle aura été pour moi source de réconfort au cours de ces trois années et toujours force de proposition pour m'aider à déconnecter du travail. Pour finir, j'aimerais souligner le soutien important de **mes parents** au cours de mes études, qui par leurs conseils avisés, m'ont permis de prendre du recul et être fier de mon travail. Un dernier merci à toutes les personnes qui, d'une façon ou d'une autre, ont pu contribuer à mon travail et qui n'aurait pas été citées.

Résumé

Bien que très performants pour la réaction de gaz à l'eau, les catalyseurs Pt/CeO₂ doivent être rendus compétitifs économiquement en limitant leur teneur en platine. Ainsi, ces travaux de thèse ont eu pour objectif d'optimiser leur activité catalytique en utilisant leur dynamique structurale pour maximiser les sites actifs. Cependant, les mécanismes associés sont encore méconnus. Une méthode innovante, à partir de mélanges mécaniques, a permis de mettre en évidence une faible mobilité des atomes de platine à l'échelle des grains de poudre lors d'un prétraitement oxydant à 500 °C. Celui-ci induit également des modifications redox liées aux espèces adsorbées et désorbées en surface de la cérine, comme montré à l'aide de spectroscopies Raman et infrarouge *in situ/operando* et de méthodes en température programmée. En partant d'un état ultradispersé du platine à différentes concentrations surfaciques, il a été montré que les nanoparticules de platine métallique sont les espèces les plus actives pour la réaction de gaz à l'eau. L'utilisation de prétraitements réducteurs et de post-traitements oxydants a permis d'activer jusqu'à un facteur de 4 des catalyseurs à faible teneur en platine par la formation de ces nanoparticules. De plus, un pré ou post-traitement oxydant permet de limiter l'agglomération excessive du platine. La complexité de ces modifications structurales montre qu'un prétraitement adéquat doit être choisi pour chaque catalyseur.

Mots-clés : Catalyse hétérogène, Dynamique structurale, Pt/CeO₂, Hydrogène, Réaction de gaz à l'eau, spectroscopies vibrationnelles

Although very efficient for the water-gas shift reaction, Pt/CeO₂ catalysts must be made economically competitive by limiting the platinum content. Thus, the aim of this thesis work was to optimize their catalytic activities by using the catalyst structural dynamics to maximize the active sites. However, the associated mechanisms are still poorly understood. An innovative method, based on mechanical mixtures, has highlighted the low mobility of platinum atoms on the scale of powder grains during an oxidative pretreatment at 500 °C. This treatment also induces redox modifications linked to the species adsorbed and desorbed on/from the ceria surface, as revealed by *in situ/operando* Raman and infrared spectroscopies as well as temperature-programmed methods. Starting from an ultradispersed state of platinum and different surface concentrations, it was shown that metallic nanoparticles are the most active species for the water-gas shift. The use of reducing pretreatments and oxidizing posttreatments allowed the activation up to a factor of 4 of catalysts with low amount of platinum through the

formation of such nanoparticles. Additionally, an oxidizing pre or posttreatment can limit the detrimental agglomeration of platinum at high contents. The complexity of the catalyst structural modifications shows that a suitable pretreatment must be chosen for each catalyst.

Keywords: Heterogeneous catalysis, Structural dynamics, Pt/CeO₂, Hydrogen, Water-gas shift reaction, vibrational spectroscopies

Table des matières

Liste des abréviations	11
Introduction générale	12
Chapitre 1 : Etude bibliographique	17
1.1. Généralités sur l'hydrogène	18
1.1.1. Applications industrielles et enjeux économiques	18
1.1.2. L'hydrogène comme vecteur énergétique	18
1.2. Production d'hydrogène	20
1.2.1. Procédés de production d'hydrogène	22
1.3. Réaction de gaz à l'eau	24
1.3.1. Généralités	24
1.3.2. Voie d'amélioration	27
1.3.3. Métaux supportés potentiels pour la réaction LTS	28
1.3.4. M/CeO ₂ pour la réaction LTS	30
1.3.5. Mécanisme de la réaction de gaz à l'eau	33
1.3.6. Platine sur cérine pour la réaction de gaz à l'eau	37
1.4. Propriétés de la cérine	44
1.4.1. Généralités	44
1.4.2. Structure	44
1.4.3. Propriétés acido-basiques de la cérine	45
1.4.4. Réductibilité de la cérine	45
1.5. Propriétés et caractérisations des catalyseurs Pt/CeO₂	47
1.5.1. Interaction métal et cérine	47
1.5.2. Propriétés d'oxydo-réduction du composé Pt/CeO ₂	49
1.5.3. Méthodes de caractérisation <i>operando</i> et <i>in situ</i> de composés M/CeO ₂	50
1.6. Dynamique structurale des catalyseurs métal/cérine	60
1.6.1. Principe de la dynamique structurale	60
1.6.2. Modification de la dispersion du métal en surface	61
1.6.3. Dynamique structurale des catalyseurs Pt/CeO ₂ pour la réaction de gaz à l'eau	65
1.7. Objectifs	66

Chapitre 2 : Partie expérimentale	67
2.1. Produits chimiques utilisés	68
2.2. Préparation des catalyseurs	69
2.2.1. Pt/CeO ₂	69
2.2.2. Dopage de Pt/CeO ₂	70
2.2.3. Nomenclature des catalyseurs	72
2.3. Etude de la dynamique structurale	72
2.4. Tests catalytiques	73
2.4.1. Banc de test pour la réaction de gaz à l'eau	73
2.4.2. Protocole des tests catalytiques et exploitation des résultats	74
2.4.3. Protocole des cycles redox avant réaction	76
2.4.4. Protocole de régénération oxydante	77
2.4.5. Validation des tests catalytiques	78
2.5. Caractérisation des catalyseurs	80
2.5.1. Mesure de la surface spécifique par méthode BET	80
2.5.2. Analyse élémentaire du platine et des dopants	81
2.5.3. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie	83
2.5.4. Diffraction des rayons X	83
2.5.5. Etude de la diffusion du platine dans le réseau cristallin de la cérine par XRD <i>in situ</i>	84
2.5.6. Microscopie électronique en transmission à balayage	86
2.5.7. Spectroscopie microRaman	86
2.5.8. Résonance paramagnétique électronique	88
2.5.9. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X	89
2.5.10. Spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse	90
2.5.11. Analyse sous réduction en température programmée	94
2.5.12. Réduction en température programmée sous H ₂	95
2.5.13. Réduction en température programmée sous CO	95
Chapitre 3 : Etude de la dynamique structurale du platine pour le système Pt/CeO₂ à différentes échelles	97
3.1. Introduction	98
3.2. Redispersion du platine pour des catalyseurs Pt/CeO₂	99
3.2.1. Réductibilité de la cérine au cours de cycles d'oxydoréduction	100
3.2.2. Analyse microRaman au cours de cycles d'oxydoréduction	103
3.2.3. Dispersion du platine suivie par chimisorption de CO	105

3.2.4.	Résumé	108
3.3.	Diffusion intergranulaire du platine à la surface de la cérine	108
3.3.1.	Suivi de la diffusion intergranulaire par SEM-EDX	109
3.3.2.	Suivi de la diffusion intergranulaire par cartographie microRaman <i>in situ</i>	110
3.3.3.	Réductibilité de la cérine du mélange mécanique	119
3.3.4.	Résumé	125
3.4.	Diffusion du platine dans le réseau cristallin de la cérine	126
3.4.1.	Impact de la teneur en Pt et du traitement oxydant sur le paramètre de maille	126
3.4.2.	Suivi par désorption en température programmée de catalyseurs Pt/CeO ₂	134
3.4.3.	Propriétés paramagnétiques après un traitement oxydant	135
3.5.	Conclusion	137
Chapitre 4 : Réaction de gaz à l'eau - influence de la teneur en platine sur les propriétés structurales et catalytiques du système Pt/CeO₂		139
4.1.	Introduction	140
4.2.	Caractérisation des espèces platine à l'état frais	141
4.2.1.	Analyses XRD	141
4.2.2.	Analyses STEM-ADF	142
4.2.3.	Analyses microRaman	143
4.2.4.	Analyses CO-DRIFTS à température ambiante	144
4.2.5.	Résumé	146
4.3.	Influence de la teneur en platine sur la performance des catalyseurs en WGS	146
4.4.	Caractérisations structurales et texturales Pt/CeO₂ après réaction	150
4.5.	Caractérisation des espèces platine après réaction	151
4.5.1.	Analyses XRD	151
4.5.2.	Analyses STEM-ADF	152
4.5.3.	Analyses microRaman <i>ex situ</i>	153
4.5.4.	Analyses CO-DRIFTS <i>ex situ</i> à température ambiante	154
4.5.5.	Résumé	155
4.6.	Caractérisation de la réductibilité des catalyseurs Pt/CeO₂ à l'état frais	156
4.6.1.	Analyses H ₂ -TPR	157
4.6.2.	Analyses CO-TPR	161
4.6.3.	Analyses CO-DRIFTS-TPR	164
4.6.4.	Résumé	168

4.7.	Caractérisation des catalyseurs sous conditions <i>operando</i>	169
4.7.1.	Analyses XPS et ResPES	169
4.7.2.	Analyses DRIFTS <i>operando</i>	172
4.8.	Conclusion	181
<i>Chapitre 5 : Optimisation des propriétés structurales et redox du système Pt/CeO₂ pour la réaction de gaz à l'eau</i>		183
5.1.	Introduction	184
5.2.	Minimiser l'agglomération des atomes de Pt	186
5.2.1.	Influence des alcalins sur la vitesse de réaction	186
5.2.2.	Analyse DRIFTS <i>operando</i> de catalyseurs dopés par des alcalins	187
5.2.3.	Influence de post-traitements oxydants sur la vitesse de réaction	188
5.2.4.	Caractérisation des espèces Pt suite aux post-traitements sous O ₂	193
5.2.5.	Analyse DRIFTS <i>operando</i> après post-traitements oxydants sous O ₂	201
5.2.6.	Résumé	206
5.3.	Maximiser la réductibilité du catalyseur	207
5.3.1.	Influence de prétraitements réducteurs sous H ₂ sur la vitesse de réaction	207
5.3.2.	Influence des dopants sur la vitesse de réaction	209
5.3.3.	Influence des dopants sur la réductibilité de Pt/CeO ₂	210
5.3.4.	Influence des prétraitements réducteurs sur la réductibilité de Pt/CeO ₂	211
5.3.5.	Analyse DRIFTS <i>operando</i> après un prétraitement réducteur	213
5.4.	Conclusion	216
<i>Conclusion et perspectives</i>		219
<i>Références</i>		225
<i>Annexes</i>		251

Liste des abréviations

BET : Brunauer, Emmett et Teler

CLYM : Consortium Lyon Saint-Etienne de microscopie

DFT : *Density Functionnal Theory*

DRIFTS : *Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy*

EPR : *Electron paramagnetic resonance*

H₂-TPR et CO-TPR : *Temperature-programmed reduction*

ICP-OES : *Inductively coupled plasma- optical emission spectrometry*

MS : *Mass spectrometry*

NAP-XPS : *Near ambient pressure – X-ray photoelectron spectroscopy*

ResPES : *Resonant Photoemission Spectroscopy*

STEM-ADF : *Scanning transmission electron microscopy-Annular dark field*

TGA : *Thermogravimetric analysis*

TPD : *Temperature-programmed desorption*

XRD : *X-ray diffraction*

XRF : *X-ray fluorescence spectroscopy*

Introduction générale

La dynamique structurale est une notion développée récemment dans la littérature de catalyse hétérogène. Elle correspond à la modification d'un paramètre structural, tel que la dispersion, la morphologie ou le changement de phase du catalyseur, impactant ses propriétés catalytiques. Plus précisément, l'environnement de Pt peut être modifié par la dispersion du Pt au cours d'un traitement oxydant ou la formation de nanoparticules (NPs) sous traitement réducteur. La compréhension des phénomènes de restructuration fait appel à des techniques d'analyse *operando* de pointe permettant la caractérisation temporelle et/ou spatiale de la dynamique. Pour étudier la dynamique structurale, le système Pt/CeO₂ est défini comme un catalyseur modèle dans la littérature avec une forte interaction entre le métal et le support (EMSI). Depuis les années 2000, plusieurs auteurs ont montré la possibilité de stabiliser des structures de Pt à la surface de CeO₂ et ainsi de modifier l'environnement de Pt.

Ce travail fait suite à une thèse (G. Ferré, 2019) menée à l'IRCELYON dans le cadre du projet ANR « ORCA », qui a établi de nouvelles connaissances sur la dynamique structurale des catalyseurs Pt/CeO₂ afin d'accélérer l'oxydation de CO à basse température dans les échappements de moteur diesel. Cependant, plusieurs questions subsistent sur le mécanisme de la dynamique structurale. En effet, la majorité des mécanismes de dispersion et d'agglomération ont uniquement été décrits à la surface de cristallites. La mise en évidence d'une mobilité des atomes de Pt à des échelles plus importantes que la cristallite de CeO₂ (micrométrique, solution solide) permettrait un contrôle de la dispersion de Pt au-delà de ce qui a été décrit dans la littérature. De plus, son utilisation a uniquement été explorée en postcombustion. Dans ce contexte, ce manuscrit porte sur une étude fondamentale de la dynamique structurale de catalyseurs Pt/CeO₂ et son utilisation pour accélérer la réaction de gaz à l'eau (*Water-gas shift*, WGS) dans des conditions modèles (CO et H₂O).

La réaction de gaz à l'eau vise à la production d'hydrogène, qui est un sujet d'actualité. Il est reconnu que l'Humanité fait face à une crise énergétique et écologique. C'est pourquoi la recherche se tourne aujourd'hui vers de nouvelles solutions facilitant la transition énergétique. L'hydrogène, par sa versatilité en production et en consommation est qualifié de vecteur d'énergie à fort potentiel. Au-delà de son utilisation majeure comme réactif pour les procédés industriels, l'hydrogène est aujourd'hui utilisé pour fournir de l'électricité à partir de piles à combustible. La production décarbonée en hydrogène à partir de l'électrolyse de l'eau n'est pas

encore suffisante pour faire face à une demande émergente à court-terme. Il est donc nécessaire d'améliorer les anciennes voies de synthèse de l'hydrogène afin d'aider à la transition énergétique. La voie industrielle actuelle est le vaporeformage du méthane suivi d'une réaction de gaz à l'eau, elle-même divisée en deux étapes. Cependant, les catalyseurs industriels FeCrO_x et $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ utilisés pour la réaction de gaz à l'eau à haute température (HTS) et à basse température (LTS) ne sont pas adaptés à une demande fluctuante et à de faibles tonnages. En effet, un procédé de production d' H_2 divisé en deux étapes, à deux températures différentes, limite la compacité de l'installation. Un catalyseur actif à basse température (pour ne pas être limité par la thermodynamique de réaction) est donc nécessaire pour remplacer les deux catalyseurs industriels précédemment cités. Les catalyseurs Pt/CeO_2 sont aujourd'hui rapportés parmi les catalyseurs les plus actifs pour la réaction de gaz à l'eau à basse température. Face au coût du platine et afin de le rendre compétitif économiquement, des solutions doivent être apportées pour maîtriser sa dispersion et améliorer son activité. L'utilisation de la dynamique structurale est une voie intéressante à explorer pour rendre viable le système Pt/CeO_2 dans un procédé de production d'hydrogène.

En plus de son intérêt dans le domaine énergétique, la réaction de gaz à l'eau a été choisie pour son mélange réactionnel fortement réducteur. En effet, la dynamique structurale a été initialement étudiée afin de lutter contre la redispersion du platine sous les conditions d'échappement d'un moteur diesel qui sont oxydantes, mais rarement sous conditions réductrices. C'est pourquoi, ce projet concerne l'utilisation de la dynamique structurale pour lutter contre l'agglomération du platine.

Les objectifs de cette thèse sont donc de deux ordres :

- établir des connaissances sur l'agglomération et la redispersion,
- puis d'utiliser ces connaissances pour une réaction de gaz à l'eau peu favorable à la stabilité des catalyseurs à base de métaux supportés.

Ce second objectif a été réalisé dans le cadre du projet collaboratif ANR « DYCAT » impliquant l'IRCELYON, le KIT (Karlsruhe) et le LC-ENS (Lyon), et coordonné par P. Vernoux (IRCELYON) et J.D. Grunwald (KIT). L'ensemble du travail de thèse a été effectué sous la direction de S. Loridant et L. Piccolo.

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres :

Le premier fait un état de l'art sur les différentes méthodes de production de l'hydrogène, les différents catalyseurs utilisés pour la réaction de gaz à l'eau et les propriétés du système Pt/CeO₂. Une dernière partie met l'accent sur la définition et l'utilisation de la dynamique structurale dans le domaine de la catalyse hétérogène.

Le chapitre 2 résume les différents protocoles expérimentaux (synthèse des catalyseurs, tests catalytiques et techniques de caractérisation) mis en œuvre pour l'obtention des résultats présentés dans ce manuscrit.

Le chapitre 3 porte sur une étude fondamentale de la dynamique structurale lors de traitements réducteurs et oxydants sous H₂ et sous O₂. L'objectif a été de déterminer l'échelle de diffusion des atomes de Pt au cours de la redispersion et de l'agglomération. L'étude n'a pas été uniquement focalisée sur la mobilité des atomes de Pt mais aussi sur la mobilité d'autres espèces présentes en surface. Une première partie confirme des résultats antérieurs obtenus à l'IRCELYON et les complète par des analyses de spectroscopie infrarouge (CO-DRIFTS). La diffusion des atomes de platine à l'échelle intergranulaire est étudiée dans une seconde partie à partir de mélanges mécaniques de Pt/CeO₂ et CeO₂. Leur incorporation dans le réseau cristallin de CeO₂ est abordée dans une dernière partie.

Le chapitre 4 étudie l'influence de la teneur en platine sur l'activité des catalyseurs, en s'attachant à caractériser les espèces Pt les plus actives en WGS et le support CeO₂ par différentes techniques (XRD, CO-DRIFTS, STEM-ADF et spectroscopie Raman), ainsi que par NAP-XPS, ResPES (en rayonnement synchrotron), et DRIFTS *operando* sous conditions réactionnelles.

Le dernier chapitre a pour objectif d'améliorer l'activité catalytique du système Pt/CeO₂ pour la réaction de gaz à l'eau. Pour cela, les connaissances issues des chapitres 3 et 4 ont été utilisées en criblant différents dopants et en appliquant différents traitements. En outre, une étude porte sur l'influence de post-traitements oxydants suite à un vieillissement sous conditions réactionnelles. Une autre porte sur l'influence de prétraitements réducteurs sur l'activité des catalyseurs. Chaque étude s'appuie sur des analyses H₂-TPR et DRIFTS *operando* pour comprendre l'évolution des performances des catalyseurs.

Pour résumer, ce travail a permis de définir les limitations d'échelle de la dispersion et de l'agglomération de Pt, tout en apportant de nouvelles connaissances sur des phénomènes

redox ayant lieu à la surface de CeO₂. Des tests catalytiques et des caractérisations ont permis de déterminer les espèces actives pour la réaction de gaz à l'eau encore au cœur du débat dans la littérature. Enfin, la dynamique structurale de Pt a été utilisée comme un outil innovant pour former les espèces actives et lutter contre l'agglomération sous conditions réactionnelles.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

1.1. Généralités sur l'hydrogène

1.1.1. Applications industrielles et enjeux économiques

La production et la consommation de dihydrogène, plus communément appelé hydrogène, ne font que croître depuis ces dernières décennies (Figure 1-1). La production d'H₂ a atteint plus de 70 Mt/an, ce qui correspond à une demande équivalente de plus de 330 Mt en essence.¹ Cette production permet de desservir différents procédés tels que la production d'engrais, l'hydrotraitement des essences pour supprimer les traces de soufre, l'hydrogénation des hydrocarbures lourds en diesel, l'hydrogénation partielle des oléfines pour stabiliser les huiles comestibles et, dernièrement, son utilisation pour produire de l'énergie avec les piles à combustible.² La production et la consommation d'H₂ devraient connaître un essor important avec la démocratisation des piles à combustible pour différentes applications.

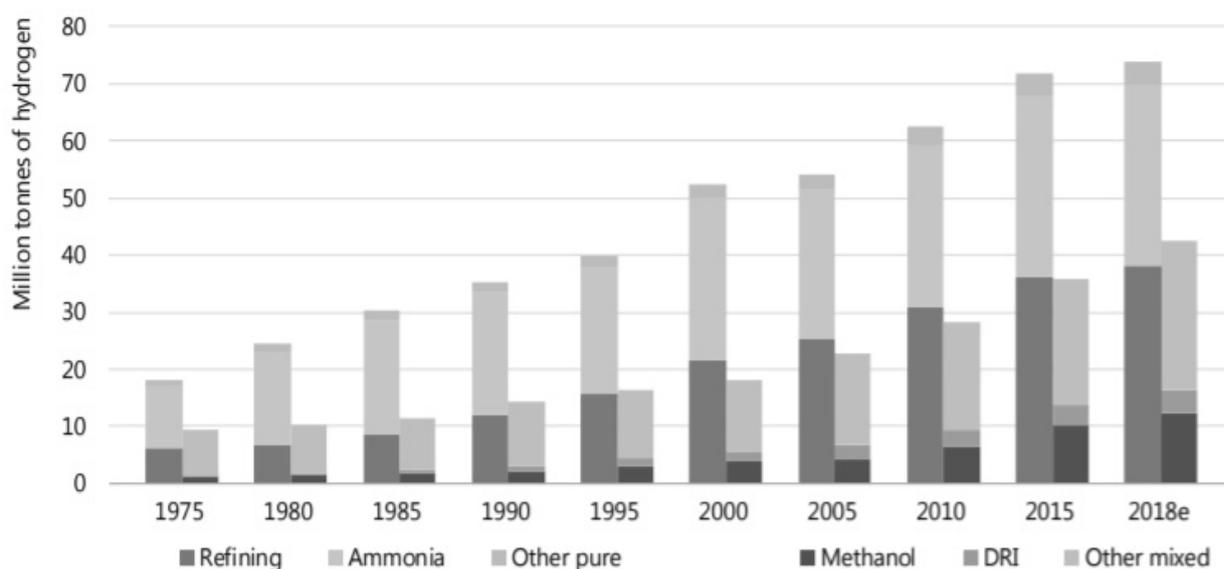


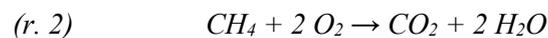
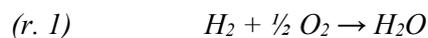
Figure 1-1 : Evolution de la demande en Mt des parts de marché de l'hydrogène.¹

1.1.2. L'hydrogène comme vecteur énergétique

C'est en 1970 que le Professeur J. Bockris et les ingénieurs de General Motors donnent naissance au terme « économie de l'hydrogène ». A travers ce terme, il a voulu montrer l'essor d'un marché mondial par la découverte de nouvelles applications et de futures technologies

utilisant l'hydrogène en tant que molécule vectrice d'énergie.² L'intérêt porté à l'hydrogène vient essentiellement de ses propriétés de stockage, de combustion et d'abondance qui répondent à plusieurs critères indispensables à la transition énergétique. Liste non exhaustive des propriétés de l'hydrogène, qui en font une molécule compétitive pour la transition énergétique :³

- L'hydrogène possède une énergie de combustion massique 2,5 fois supérieure à celle du gaz naturel couramment employé (Figure 1-2). Avec cette énergie de combustion massique très élevée, l'hydrogène liquéfié est intéressant pour le stockage de l'énergie.
- L'élément hydrogène est l'un des plus abondants dans l'Univers et sur Terre.
- Au cours de sa combustion, l'hydrogène rejette uniquement de la vapeur d'eau (r. 1), contrairement aux énergies fossiles (r. 2).
- L'hydrogène n'est pas toxique pour l'Homme et l'environnement.
- Il peut générer de l'énergie à partir des piles à combustible mais aussi à partir de sa combustion rendant ses applications multiples.
- Il peut être produit à partir d'énergies renouvelables (parc éolien, centrale nucléaire, panneaux solaires etc.) par électrolyse de l'eau.



Au-delà de ses propriétés physico-chimiques, l'hydrogène peut être produit à partir de ressources renouvelables et de ressources fossiles.³ La versatilité de sa production permet ainsi une transition énergétique douce. Par conséquent, l'hydrogène offre une alternative pour centraliser et minimiser le rejet de dioxyde de carbone. Ainsi, une économie basée sur l'hydrogène améliorerait la qualité de l'air et donc de vie sur Terre. C'est pourquoi, son utilisation est soutenue et subventionnée par de nombreux Etats, notamment la France qui a récemment lancé le « Plan de déploiement de l'hydrogène pour la transition énergétique ».⁴ Ce plan vise à remplacer les énergies fossiles dans de nombreux secteurs (transport, chimie, énergie, etc.) mis en cause pour leur rejet de gaz à effet-de-serre.

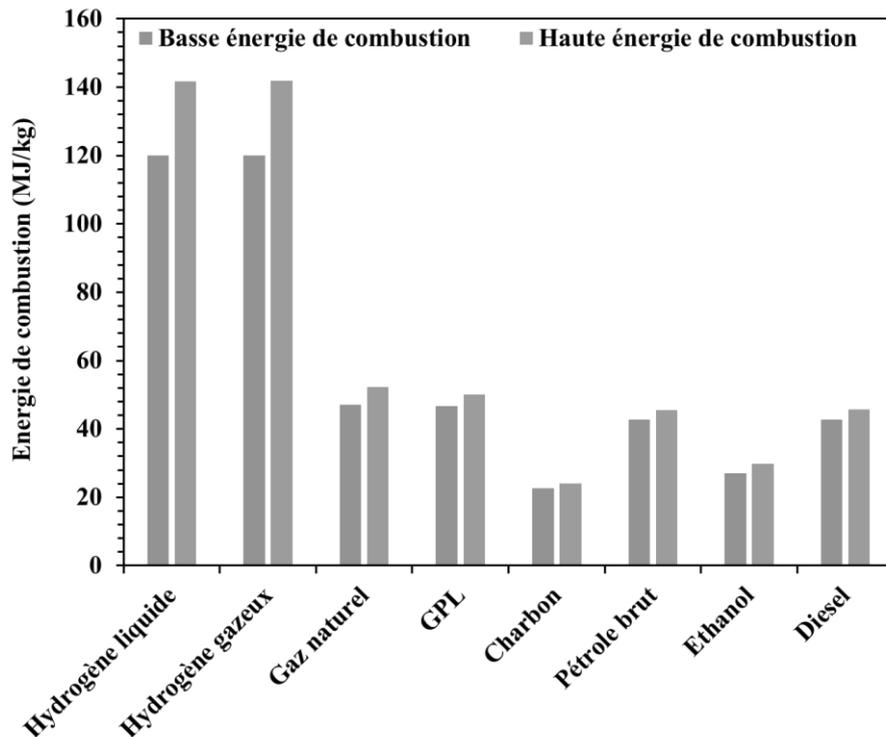


Figure 1-2 : Energie de combustion massique de différentes matières premières. (Haute énergie : définie comme la quantité de chaleur dégagée d'une combustion initialement à 25 °C et revenant à 25 °C en prenant en compte la chaleur latente de vaporisation de l'eau ; Basse énergie : définie comme la quantité de chaleur dégagée d'une combustion initialement à 25 °C et revenant à 150 °C ne prenant pas en compte la chaleur latente de vaporisation de l'eau).³

Ce fort investissement permet de multiplier le nombre de projets de recherche sur l'hydrogène. En effet, de nombreux procédés voient le jour comme le montre le rapport de l'Agence Internationale de l'Energie (IEA).¹ Parmi quelques exemples, on trouvera des hydrures métalliques en tant que matériaux pour stocker l'hydrogène, des piles à combustible à haute température pour produire de l'énergie etc.

1.2. Production d'hydrogène

La nécessité de synthétiser H₂ peut s'expliquer par sa faible quantité et accessibilité sur Terre bien que l'atome d'hydrogène soit l'un des éléments les plus abondants (Figure 1-3).⁵ De plus, cette molécule est difficile à séparer du gaz environnant. L'atome d'hydrogène se trouve sous différentes formes telles que l'eau, la biomasse, les ressources fossiles, etc.² Compte tenu de la quantité importante de ces ressources, différents procédés sont utilisés pour les convertir en H₂.

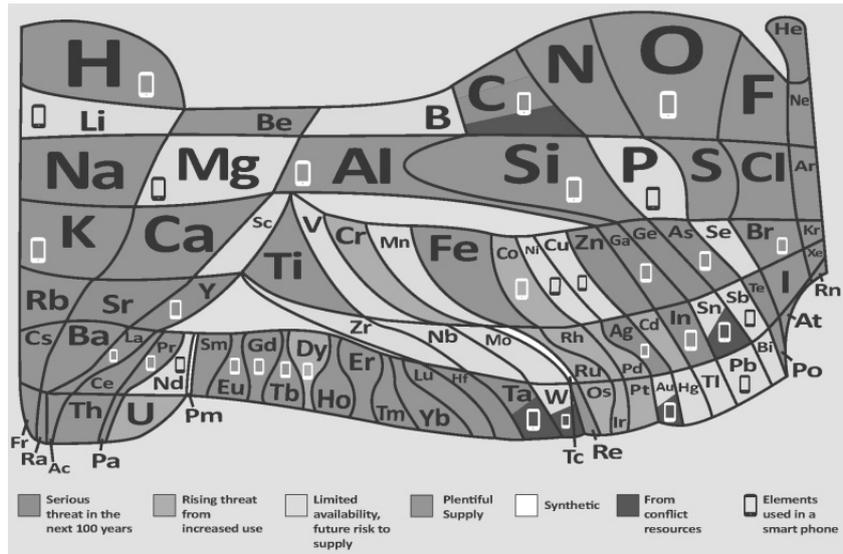


Figure 1-3 : Représentation périodique de l'abondance des éléments sur Terre.⁶

L'eau, en plus de sa facilité de stockage et en tant que ressource non carbonée, est la ressource la plus abondante pour produire de l'hydrogène. Au cours de l'électrolyse de l'eau, H₂ est co-produit avec O₂ par craquage de l'eau (*water splitting*). Cependant, pour des problèmes de coût, de rendement énergétique, de transport et de stockage, la production d'H₂ par électrolyse de l'eau n'est pas encore viable pour faire face à une forte demande énergétique.⁷

La biomasse, qui constitue une matière première renouvelable peu coûteuse et facilement accessible, est également très intéressante pour produire l'hydrogène. Bien que le coût de production par gazéification soit bien plus faible que par électrolyse de l'eau, il reste 2 à 3 fois supérieur à celui du vaporeformage du méthane.⁸ Une autre problématique à l'utilisation de la biomasse est la formation de goudron et la forte variation en composition de la matière première.⁸

Les matières premières les plus utilisées à ce jour sont les ressources fossiles, avec 6% du gaz naturel et 2% du charbon extraits utilisés pour la production d'hydrogène. L'utilisation de ces ressources occasionne un rejet de carbone de 830 MtCO₂/an qui pourrait être réduit par l'utilisation de ressources renouvelables telle que la biomasse et l'eau citée précédemment.¹ La quantité potentielle d'hydrogène contenue dans la matière organique est souvent corrélée au ratio H/C. Plus ce ratio sera important, plus la quantité d'eau et donc d'hydrogène produit pourra être importante.⁹ Le gaz formé par reformage est un mélange de CO et H₂, nommé gaz de synthèse, dont la composition dépend de la matière première et de l'espèce oxydante.

1.2.1. Procédés de production d'hydrogène

En fonction des différentes matières premières, de nombreux procédés ont été mis en place pour produire H₂. Un résumé des procédés est présenté dans le Tableau 1-1. Les procédés les plus utilisés et les plus matures à ce jour sont le reformage (reformage à la vapeur, oxydation partielle catalytique et reformage autothermique) et la gazéification du charbon ou de la biomasse.¹⁰ La production actuelle provient majoritairement des procédés de reformage du méthane avec plus de 50% de l'approvisionnement en H₂ sous forme pure ou en gaz de synthèse.¹¹

Le procédé de production d'hydrogène d'eau conventionnel est décrit à l'aide de la Figure 1-4. Il est composé d'une première étape de vapocraquage des hydrocarbures à l'aide d'un catalyseur à base de Nickel pour donner un mélange de CO et H₂, appelé gaz de synthèse, et de CO₂.

Le monoxyde de carbone contenu dans le mélange pose de nombreux problèmes, que ce soit l'empoisonnement des catalyseurs employés dans les procédés industriels (catalyseurs utilisés pour l'hydrotraitement, électrode en platine des piles à combustible pour la production d'électricité), les quantités de CO fixées par la réglementation^{12,13} ou la pureté d'hydrogène désirée. Par exemple, des traces supérieures à 50 ppm de CO dans le gaz peuvent détériorer l'efficacité de la pile à combustible en empoisonnant l'électrode en platine.¹⁴ Il est par conséquent nécessaire de réduire sa teneur. Ainsi, la réaction de gaz à l'eau qui constitue la deuxième étape de production d'H₂ permet de minimiser la quantité de CO par son oxydation en présence d'H₂O, formant CO₂ et H₂. La dernière étape est une étape de purification de l'hydrogène. En effet, des coproduits et réactifs sont présents en sortie du réacteur, avec une composition d'environ 86% H₂, 12% CO₂, 0,4% CO et 1,6% CH₄. Un piégeage de CO₂ et une étape de méthanation (réaction inverse du vaporeformage du méthane) permettent de minimiser les quantités de CO et CO₂ restantes. Une dernière étape est souvent ajoutée pour retirer le dioxyde de carbone résiduel. Plusieurs techniques de purification peuvent être employées, avec chacune des avantages et un taux de purification spécifique. Les purifications les plus couramment employées sont la séparation cryogénique, l'adsorption sélective, la séparation par une membrane en Pd ou en polymère, la chimisorption d'H₂ par formation d'hydrure métallique, le traitement par liquide de lavage cuivré et la liquéfaction etc.^{11,15}

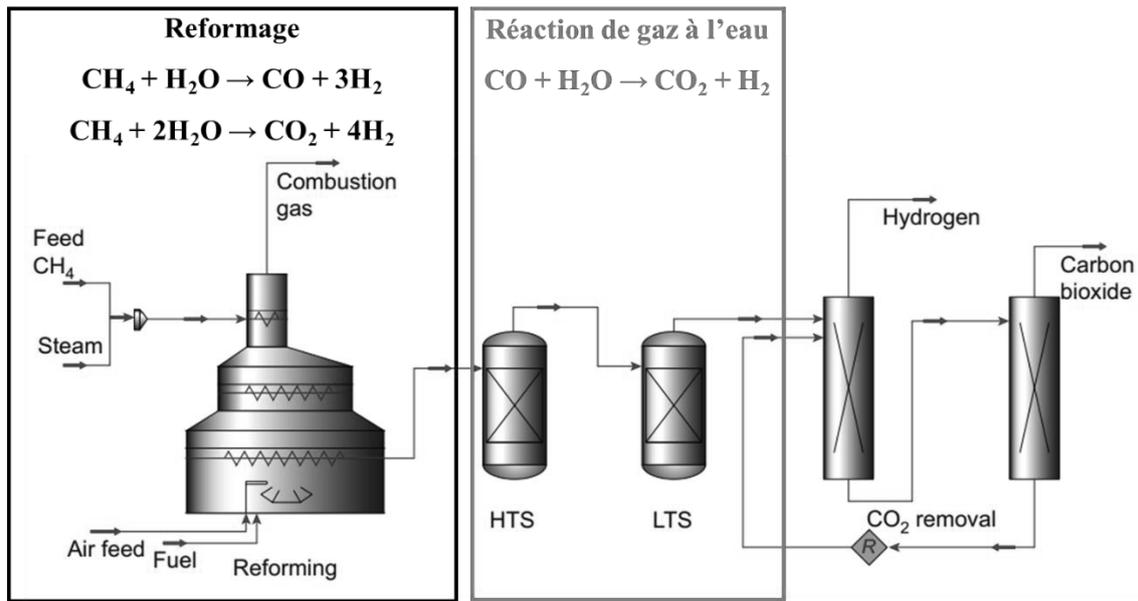


Figure 1-4 : Procédé du reformage à la vapeur d'eau du méthane pour la production d'hydrogène pur.¹¹

Tableau 1-1 : Résumé des différents procédés utilisés pour la production d'hydrogène.^{2,10,16}

Nom du procédé	Matières premières	Produits	Rendement énergétique
Reformage à la vapeur d'eau (vaporeformage)	Hydrocarbures et H_2O Matière végétale et H_2O Charbon et H_2O	$\text{H}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	70 – 85%
Reformage autothermique	Hydrocarbures, H_2O , O_2	$\text{CO} + 2\text{H}_2$	60 – 75%
Oxydation partielle	Hydrocarbures et air/ O_2	$\text{CO} + 2\text{H}_2$	60 – 75%
Décomposition par arc plasma	Hydrocarbures CH_4	$\text{C} + 2\text{H}_2$	9 – 85%
Conversion thermochimique de la biomasse gazéification, reformage de biofuel	Biomasse, H_2 (parfois), H_2O et O_2	tar + $\text{H}_2 + \text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}$	35 – 50%
Gazéification du charbon	Charbon, H_2 (parfois), H_2O et O_2	$\text{CO} + \text{H}_2 + \text{CO}_2$	35 – 50%
Fermentation dans le noir Photofermentation	Matières organiques Bactéries	$\text{H}_2 + \text{CO}_2$	60 - 80% 0,1%

Nom du procédé	Matières premières	Produits	Rendement énergétique
Photocatalyse	H ₂ O, éthanol etc.	H ₂ , + O ₂ ou CO ₂ , CH ₄ , CH ₃ CHO etc.	12,4%
Electrolyse	H ₂ O	H ₂ + ½ O ₂	50 – 70%
Thermolyse de l'eau Décomposition thermochimique	H ₂ O Diiodure et acide sulfurique	H ₂ + ½ O ₂	Non défini
Photosynthèse artificielle	H ₂ O et CO ₂	½ O ₂ + H ₂ + sucres	0,5%

1.3. Réaction de gaz à l'eau

1.3.1. Généralités

Face à la difficulté de séparer CO et H₂ sans occasionner de coût économique et écologique important, il est préférable de consommer CO afin de diminuer sa teneur dans le gaz. Une des solutions, découverte en 1780 par F. Fontana, est la réaction de gaz à l'eau, au cours de laquelle CO est oxydé par H₂O pour donner H₂ et CO₂ (r. 3).



La réaction de gaz à l'eau est pour la première fois citée dans une publication en 1888 par Mond et Langer.¹⁷ En 1914, Bosch et Wild ont découvert la possibilité d'utiliser un amalgame d'oxyde de fer et de chrome pour catalyser cette réaction¹⁸ qui a été largement utilisée depuis pour le procédé Haber-Bosch produisant de l'ammoniac à grande échelle. Ce procédé inclut d'une part, la production d'H₂ par vaporeformage du méthane et réaction de gaz à l'eau et, d'autre part, la synthèse de NH₃ à partir de N₂ et H₂ (r. 4).¹⁹ La réaction de gaz à l'eau est réalisée majoritairement en sortie d'autres procédés, et donc à partir de mélanges gazeux complexes notés dans le Tableau 1-2.



La réaction de gaz à l'eau est décrite comme une réaction équilibrée et exothermique d'environ -41,1 kJ/mol, dans des conditions standards, dans le sens de la formation d'H₂ et CO₂.²⁰ Elle devient thermodynamiquement défavorable pour des températures supérieures à

827 °C avec une enthalpie libre positive au-delà de ces températures.²¹ A partir de l'enthalpie libre, Demirel et Ayas ont conclu que la concentration d'H₂ maximale est atteinte pour une température de 27 °C et un ratio H₂O/CO = 2. De nombreuses formules empiriques ont été proposées pour décrire l'équilibre de la réaction, selon les conditions de température.²² Une formule empirique, suffisamment précise entre 200 et 550 °C, a été publiée par Moe en 1962 (eq. 1).²³

$$eq. 1 \quad K_{eq} = \exp\left(\frac{4577,8}{T_{emp}}\right) - 4,33$$

Tableau 1-2 : Composition des gaz (%) issus de différents procédés, rapport H₂O/gaz et pression (bar) utilisés pour la réaction de gaz à l'eau.¹⁵

	Composition du gaz en entrée (%)		
	Production de NH ₃	Reformage d'hydrocarbures	Oxydation partielle d'hydrocarbures
CO	12,8	10,3	46,0
CO ₂	7,8	11,4	6,9
H ₂	56,4	74,5	47,0
N ₂	22,4	0,1	-
CH ₄	0,3	3,7	0,1
Ar	0,3	-	-
H ₂ O/gaz (molaire)	0,6	0,9-1,0	1,0-2,2
Pression (bar)	25-30	20-30	12-30

Du fait de l'équilibre et de l'exothermie de la réaction, le procédé répond souvent à un compromis entre équilibre thermodynamique et cinétique de réaction. Comme le montre la Figure 1-5, l'équilibre thermodynamique limite la production d'H₂ et de CO₂ à haute température. Pour minimiser la quantité de CO en sortie de réacteur, il est donc nécessaire de réaliser la réaction à basse température. Un compromis s'impose entre diminuer au maximum la teneur en CO et conserver une cinétique adéquate. Ainsi, l'industrie a mis en place deux étapes (Figure 1-5) :

- une première étape à haute température, en anglais *High Temperature Shift* (HTS), pour atteindre un équilibre et une faible teneur en CO rapidement (optimisation de la vitesse de réaction),
- et une deuxième étape à basse température, en anglais *Low Temperature Shift* (LTS), pour réduire au maximum la teneur en CO dans le mélange gazeux.

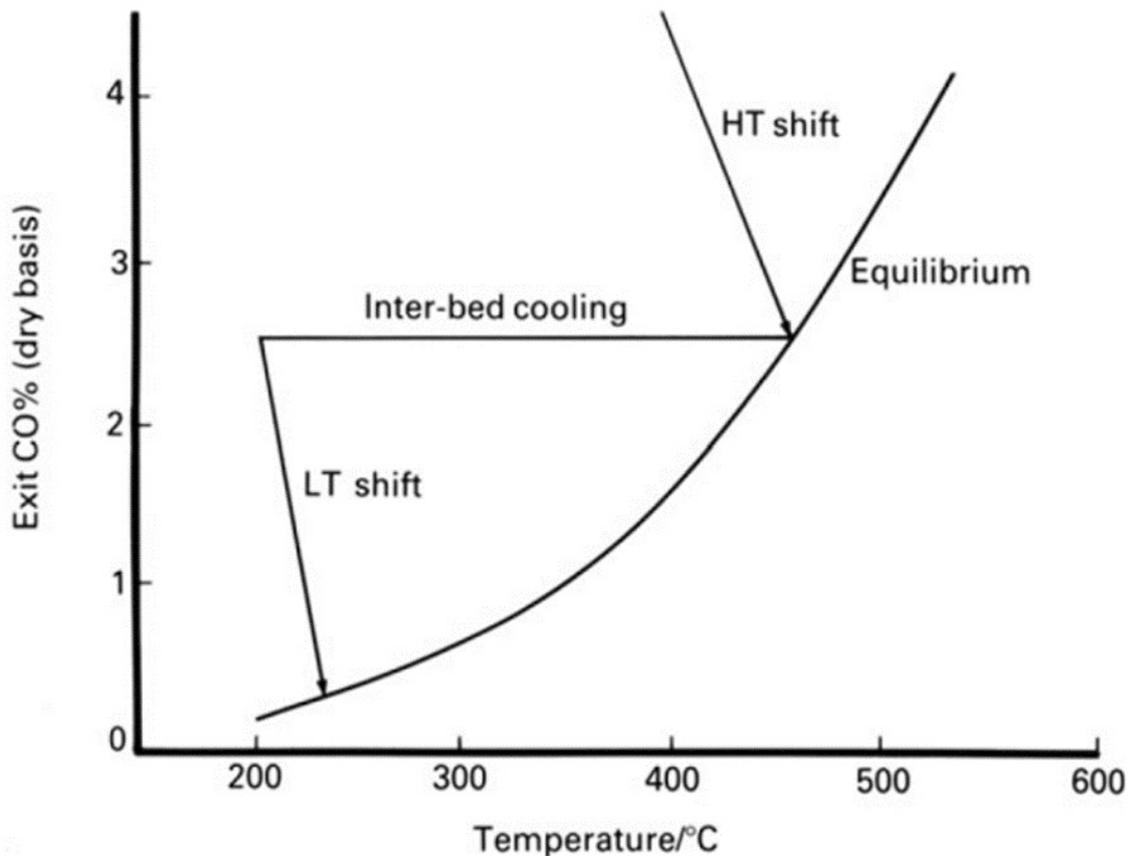


Figure 1-5 : Représentation de la courbe d'équilibre de la teneur en CO pour la réaction de gaz à l'eau en fonction de la température.²⁴

La première étape est réalisée généralement entre 350 et 450 °C en présence d'un catalyseur FeCrO_x. Un amalgame de FeCrO_x (environ 8% d'oxyde de chrome) est utilisé car l'oxyde de fer seul se désactive à haute température dans les conditions d'oxydo-réduction de la réaction. Cette première étape permet d'atteindre des teneurs en CO d'environ 2-5%, la teneur en sortie étant directement corrélée à la teneur en entrée, qui est de 10-50% (Tableau 1-2), et du catalyseur utilisé.^{15,25}

La deuxième étape est réalisée entre 200 et 260 °C. Plusieurs catalyseurs ont été développés pour la réaction LTS en fonction des impuretés en entrée. Le plus fréquemment, les

catalyseurs employés sont à base de Cu tels que Cu-ZnO, Cu-ZnO-Cr₂O₃, Cu-Zn-Mn-Cr₂O₃ et plus particulièrement Cu-ZnO-Al₂O₃. Cette dernière étape permet d'atteindre des teneurs inférieures à 0,6% selon les normes de qualité nécessaires, allant jusqu'à 0,3% en CO pour certains procédés.^{15,25}

Des catalyseurs Co(Ni)-MoO₃-Al₂O₃ tolérants au soufre ont été développés pour le procédé Haber-Bosch. Les catalyseurs à base de Co et de Mo sont uniquement actifs en présence de soufre. Ils sont fréquemment utilisés à des températures intermédiaires (250 °C – 350 °C) en amont d'un catalyseur HTS ou en remplacement des catalyseurs HTS et LTS sensibles au soufre.¹⁵

1.3.2. Voie d'amélioration

Pour faire face à la nouvelle demande en hydrogène, le rapport de l'IEA s'est focalisé sur l'installation de stations provisoires pour recharger les voitures à hydrogène.¹ Une solution envisagée économiquement, pour subvenir à cette demande, est l'installation de petites productions de reformage d'hydrocarbures à la vapeur d'eau (Figure 1-6).²⁶

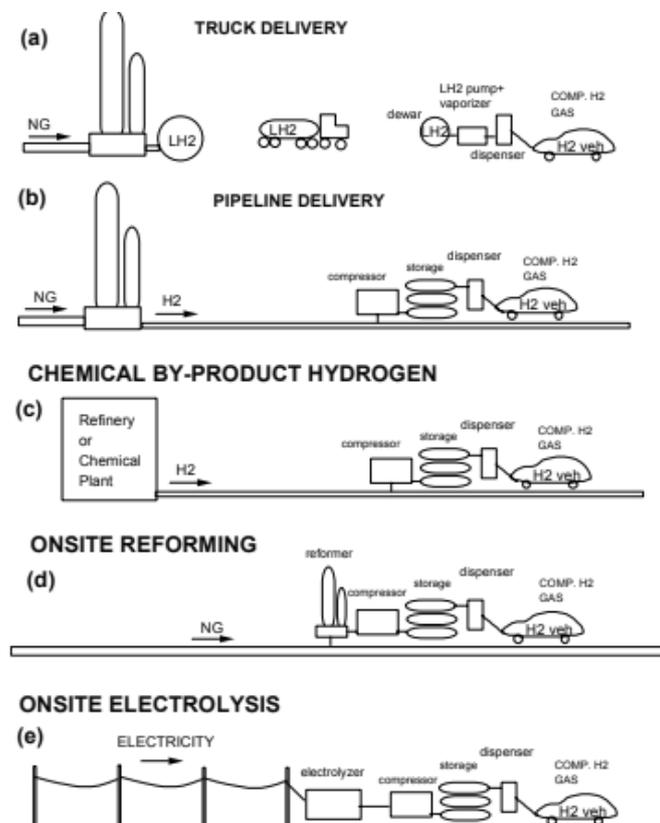


Figure 1-6 : Installation de stations d'hydrogène pour les prochaines décennies afin d'alimenter la nouvelle demande des voitures à hydrogène.²⁶

Cependant, le changement d'échelle de production rend obsolète les catalyseurs utilisés par la production d'H₂ dans le procédé de vaporeformage. Cette nouvelle production d'H₂ doit faire face à de nouvelles contraintes, telles que la nécessité de réaliser des démarrages et arrêts rapides des installations en raison d'une faible demande et de la fluctuation du marché, réduisant par la même occasion la masse de catalyseur utilisable (Tableau 1-3). Par conséquent, le catalyseur doit répondre aux attentes suivantes : durabilité en présence d'air, installation compacte et économiquement viable.^{15,25}

Tableau 1-3 : Prérequis et inconvénients des catalyseurs industriels actuels pour une production à petite échelle.

Prérequis	Inconvénients des catalyseurs industriels
Démarrages et arrêts fréquents	Prétraitement réducteur avant toute mise en route Risque d'inflammation à l'air et donc faible durabilité
Lit compact face aux faibles volumes produits	Deux lits catalytiques Grosse quantité en raison d'une faible productivité

Pour toutes ces raisons, il est nécessaire de mettre au point un nouveau catalyseur performant et stable pour la réaction de gaz à l'eau. A ce jour, de nombreux catalyseurs supportés ont été testés dans cet objectif.¹⁵ Pour rendre le procédé moins volumineux, les catalyseurs devront être suffisamment actifs à basse température (LTS) pour s'affranchir de l'étape à haute température (HTS).

1.3.3. Métaux supportés potentiels pour la réaction LTS

De nombreux catalyseurs ont été développés (Tableau 1-4) avec pour objectif de trouver une alternative au catalyseur industriel Cu-ZnO-Al₂O₃ (LTS). En effet, ce catalyseur n'est pas suffisamment actif pour s'affranchir d'une étape à haute température (HTS). Parmi les catalyseurs proposés se trouvent des métaux non nobles, actifs à haute température, et des métaux nobles, actifs sur une large gamme de température. Cependant, comme pour Cu-ZnO-Al₂O₃, les métaux non nobles présentent des activités insuffisantes dans les conditions de LTS. C'est pourquoi, récemment, un intérêt particulier a été porté sur les métaux nobles établis comme des candidats potentiels par leur activité et leur stabilité importantes à basse température.

Tableau 1-4 : Liste non-exhaustive de catalyseurs à base de métal du groupe du platine (PGM) testés pour la réaction de gaz à l'eau à basse température (LTS) et d'un catalyseur Cu-ZnO-Al₂O₃ industriel.

Système catalytique	Conditions	Activité	Référence
Cu-ZnO-Al ₂ O ₃	350 °C 7,7% CO et 23,1% H ₂ O	0,005 molCO/(molCu.s)	27
Supports oxydes réductibles			
1% Pt/CeO ₂	200 °C 7% CO, 8,5% CO ₂ , 22% H ₂ O, 37% H ₂ , 25% Ar	0,116 molCO/(molPt.s)	28
0,5% Pt/ZrO ₂	250 °C 3% CO et 10% H ₂ O	0,28 molCO/(molPt.s)	29
0,5% Pt/Fe ₂ O ₃		<0,01 molCO/(molPt.s)	29
2% Pt/TiO ₂	260 °C 11% CO, 21% H ₂ O, 43% H ₂ , 6% CO ₂ , 19% N ₂	0,24 molCO/(molPt.s)	30
Supports oxydes faiblement réductibles			
2% Pd/Al ₂ O ₃	280 °C 6,8% CO, 8,5% CO ₂ , 21,9% H ₂ O, 37,4% H ₂ , 1 atm	3×10^{-3} molH ₂ /(molPd.s)	31
1% Pt/Al ₂ O ₃	200 °C 7% CO, 8,5% CO ₂ , 22% H ₂ O, 37% H ₂ , 25% Ar	6×10^{-4} molCO/(molPt.s)	28
0,5% Pt/La ₂ O ₃	250 °C 3% CO et 10% H ₂ O	0,20 molCO/(molPt.s)	29
0,5% Pt/MgO		<0,01 molCO/(molPt.s)	29
0,5% Pt/SiO ₂		<0,01 molCO/(molPt.s)	29
Supports non réductibles			
1% Pt/Mo ₂ C	240 °C 11% CO, 21% H ₂ O, 43% H ₂ , 6% CO ₂ , 19% N ₂	1,423 molCO/(molPt.s)	30
Pt/C	300 °C 24% CO et 31% H ₂ O	<<0,01 molCO/(molPt.s)	32

Le Tableau 1-4 montre que les métaux supportés par des oxydes réductibles présentent des activités plus importantes que les autres supports pour la réaction de gaz à l'eau à basse température. Il faut cependant souligner que les conditions de réaction sont rarement similaires et donc difficilement comparables. Pour aller plus loin dans les comparaisons, il est nécessaire de citer des études au cours desquelles des criblages de catalyseurs ont été menés.

Grenoble *et al.* ont étudié l'effet de support sur l'activité du platine pour la réaction de gaz à l'eau. Les auteurs ont montré que l'activité augmentait selon l'ordre suivant : Pt/Al₂O₃ >> Pt/SiO₂ > Pt/C. Ils ont ainsi trouvé une activité bien plus importante pour des supports oxydes que pour le charbon actif.³² Cette publication a mis en évidence le rôle clé de la dualité entre le métal et le support pour l'activité du catalyseur. Une autre étude a comparé différents catalyseurs à base de platine supporté à 250 °C sous 3% CO et 10% H₂O. Elle a montré l'ordre d'activité suivant : Pt/TiO₂ (0,46 s⁻¹) > Pt/CeO₂ (0,40 s⁻¹) > Pt/ZrO₂ (0,28 s⁻¹) > Pt/Co₃O₄ (0,26 s⁻¹) > Pt/Nd₂O₃ (0,22 s⁻¹) > Pt/La₂O₃ (0,20 s⁻¹) > Pt/Cr₂O₃ (0,10 s⁻¹) > Pt/Y₂O₃ (0,07 s⁻¹) > Pt/Al₂O₃ (0,02 s⁻¹) > Pt/MgO (0,01 s⁻¹) > Pt/MnO (0,009 s⁻¹) > Pt/SiO₂ (0,005 s⁻¹) > Pt/Fe₂O₃ (0,002 s⁻¹).²⁹ La forte activité du catalyseur supporté sur cérine a été confirmée par la suite par Roh *et al.* en comparant des catalyseurs Pt/CeO₂, Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂, Pt/MgO et Pt/MgO-Al₂O₃.³³ Ces études montrent que les catalyseurs Pt supportés sur CeO₂ et TiO₂ sont les plus actifs pour la réaction de gaz à l'eau à basse température.^{34,35}

La cérine, plus spécialement, possède des propriétés redox particulières et une interaction forte avec le métal. Ces propriétés expliquent son utilisation fréquente pour des réactions redox (e.g. pots catalytiques, le reformage ou la réaction de gaz à l'eau).³⁶ La cérine est donc un support de choix pour la réaction de gaz à l'eau.

1.3.4. M/CeO₂ pour la réaction LTS

Dans la littérature, les métaux des séries VIII et IB sont fréquemment employés pour la réaction de gaz à l'eau. Grenoble *et al.* ont montré que l'activité des métaux supportés sur alumine dépend de la chaleur d'adsorption de CO sur le métal, avec un optimum pour le cuivre métallique.³² Cependant, ce modèle, valable pour des supports similaires à Al₂O₃, montre de réelles limitations pour des supports interagissant fortement avec les métaux nobles, comme TiO₂ ou CeO₂.

En effet, à de nombreuses reprises, le support et le métal ont montré une dualité et par conséquent une complexité importante pour la compréhension des phénomènes en jeu. Une

façon simple de le justifier est de comparer l'activité du métal seul, de la cérine seule et de l'ensemble, comme cela a été réalisé par l'équipe de Pérez pour l'or et le cuivre.^{37,38} Ces travaux ont mis en évidence une activité bien plus importante pour le métal en interaction avec la cérine que pour le métal seul. Pour la plupart des métaux, que ce soit pour l'étude de la méthode de dépôt,³⁹ de la morphologie de la cérine, de la dispersion du métal,³⁹ ou de la spéciation du métal,⁴⁰ les travaux ont mis en avant le rôle important de l'interaction entre la cérine et le métal pour l'activité du catalyseur.

Tableau 1-5 : Liste non-exhaustive de catalyseurs à base de CeO₂ testés pour la réaction de gaz à l'eau à basse température (LTS), conditions expérimentales et performances associées.

Système catalytique	Conditions	Activité par mole de métal recalculée	Référence
1 wt % Pt/CeO ₂	200 °C 7% CO, 8,5% CO ₂ , 22% H ₂ O, 37% H ₂ , 25% Ar	0,116 molCO/(molPt.s)	28
0,5 wt% Pt/CeO ₂	250 °C 3% CO et 10% H ₂ O	0,40 molCO/(molPt.s)	29
0,5 wt% Rh/CeO ₂		0,03 molCO/(molRh.s)	29
0,5 wt% Ru/CeO ₂		0,02 molCO/(molRu.s)	29
0,5 wt% Pd/CeO ₂		<<0,01 molCO/(molPd.s)	29
0,29 wt% Fe/CeO ₂	250 °C 2 % CO et 52% H ₂ O	0,012 molCO/(molFe.s)	41
0,30 wt% Co/CeO ₂		<0,01 molCO/(molCo.s)	41
0,30 wt% Ni/CeO ₂		0,03 molCO/(molNi.s)	41
0,33 wt% Cu/CeO ₂		0,01 molCO/(molCu.s)	41
1,00 wt% Au/CeO ₂		0,01 molCO/(molAu.s)	41
Sans métal		Environ 2% de conversion en CO	41
1 wt% Pt/CeO ₂		0,24 molCO/(molPt.s)	41
1 wt% Ni/ CeO ₂	227 °C 2,9% CO et 3,2% H ₂ O	0,005 molCO/(molNi.s)	42
1 wt% Pd/CeO ₂		0,007 molCO/(molPd.s)	42
1 wt% Co/ CeO ₂		<0,001 molCO/(molCo.s)	42
1 wt% Fe/ CeO ₂		<0,001 molCO/(molFe.s)	42
2 wt% Pt/CeO ₂	300 °C 10% CO, 10% CO ₂ , 20% H ₂ O, 30% H ₂ et 30% Ar	0,15 molCO/(molPt.s)	43, 44
1,7 wt% Pd/CeO ₂		0,005 molCO/(molPd.s)	43, 44
5 wt% Au/CeO ₂		0,11 molCO/(molAu.s)	43, 44
2,1 wt% Cu/CeO ₂		0,05 molCO/(molCu.s)	43, 44
8,9 wt% Cu/CeO ₂		0,01 molCO/(molCu.s)	43, 44

Bien que plusieurs métaux des séries VIII et IB soient intéressants pour leur coût, leur activité ou leur stabilité, le platine revient souvent comme le métal le plus actif pour la réaction de gaz à l'eau (Tableau 1-5).^{41,45}

Même si quelques études mesurent des activités similaires pour les différents métaux supportés sur cérine,^{46,47} la plupart des criblages de métaux montrent une forte influence du métal sur l'activité du catalyseur. Jacobs a notamment montré un lien direct entre l'activité des différents catalyseurs M/CeO₂ et la réductibilité de la surface de la cérine.⁴¹ Dans cette étude, l'ordre d'activité suivant a été établi : Pt > Ni > Fe > Cu = Au = Co. Le platine a donc été décrit comme un métal prometteur pour la réaction de gaz à l'eau. Cela a été confirmé par la suite par Bruix *et al.*, qui ont conclu que le platine est le métal le plus actif à basse teneur surfacique en comparant différentes données de la littérature (Figure 1-7). Il est intéressant d'observer que Rh et Ru sont décrits comme très actifs pour la conversion de CO, mais à basse température ces métaux catalysent aussi la formation de méthane par réaction avec H₂, contrairement à Pt, Pd et Au.^{15,44} L'état de l'art sera donc focalisé sur l'utilisation de catalyseurs Pt/CeO₂ pour la réaction de gaz à l'eau.

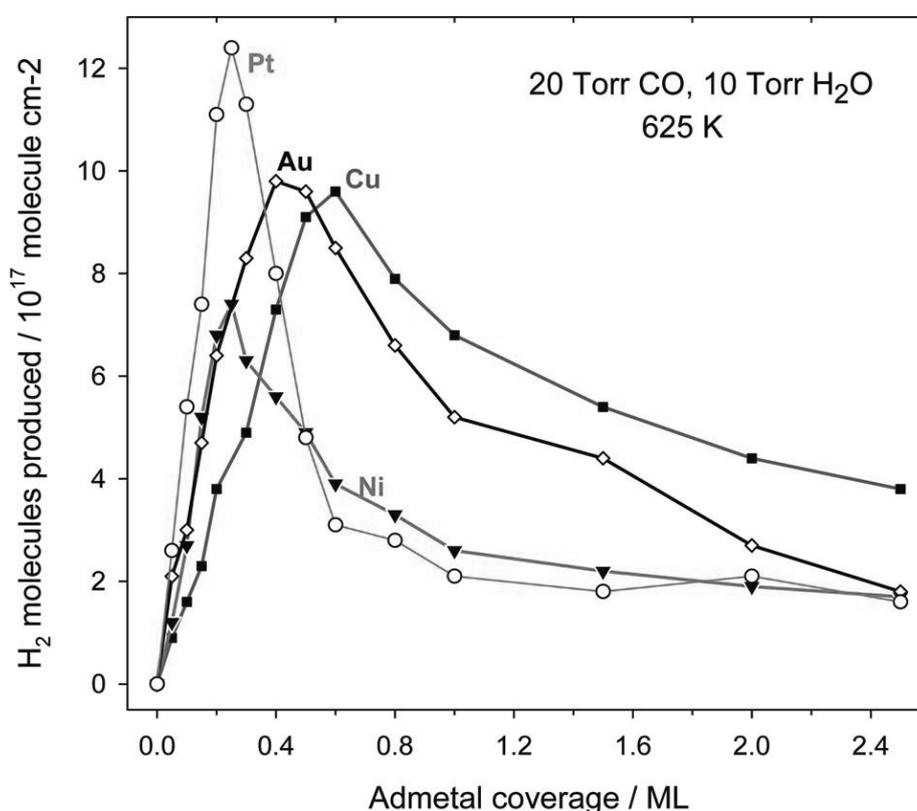


Figure 1-7 : Comparaison entre différents métaux supportés sur cérine pour la réaction de gaz à l'eau en fonction du taux de recouvrement en métal à la surface de CeO₂ (111).⁴⁸

1.3.5. Mécanisme de la réaction de gaz à l'eau

1.3.5.1. Généralités sur les mécanismes redox et associatif

Ces dernières décennies, deux mécanismes ont été majoritairement proposés dans la littérature pour la réaction de gaz à l'eau :⁴⁹

- Le mécanisme redox, (Figure 1-8 – A et B) autrement appelé mécanisme de régénération⁵⁰
- Le mécanisme associatif suivant un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (Figure 1-8 – C et D)

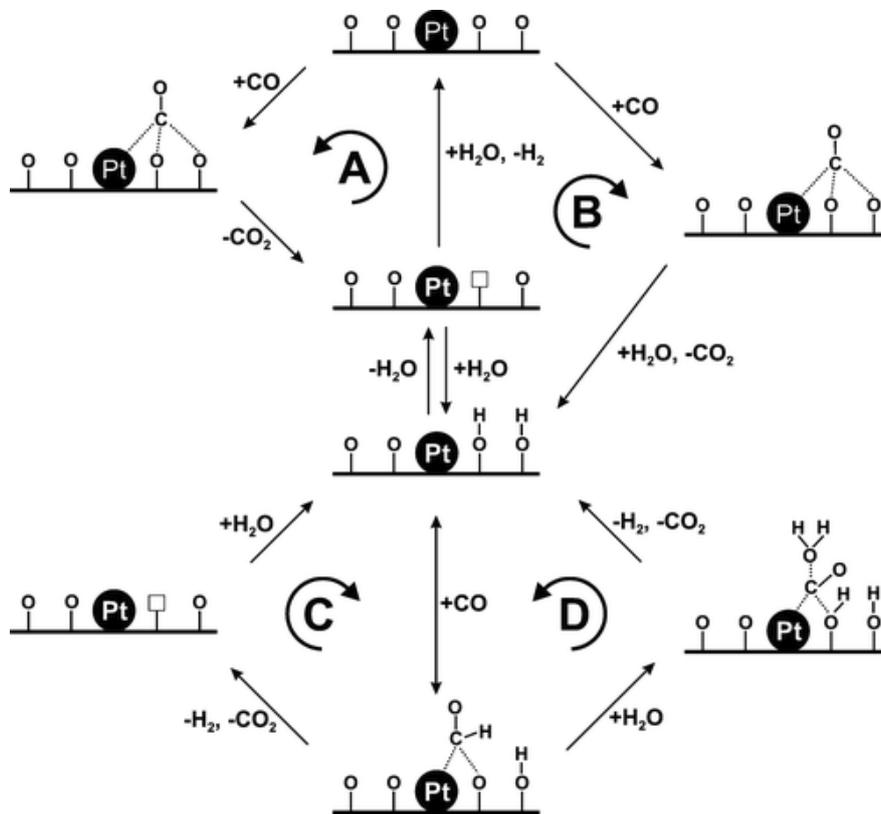


Figure 1-8 : (A, B) Mécanisme redox et (C, D) mécanisme associatif définis pour le système Pt/CeO₂.⁵¹

Le mécanisme redox consiste en l'adsorption d'une molécule de CO sur le métal, la formation d'une lacune d'oxygène à l'interface entre la surface du métal et de CeO₂, et la désorption de CO₂. La lacune est ensuite comblée par chimisorption dissociative d'H₂O pour former H₂ (Figure 1-8A et B).⁴⁷

Le mécanisme associatif a été introduit pour la première fois en 1922. Il correspond à la chimisorption de CO et H₂O pour former un intermédiaire carboné tel que le formiate ou d'autres molécules hydratées. Ces intermédiaires se décomposent ensuite en H₂ et CO₂ (Figure 1-8C et D).⁵² Ce mécanisme est souvent déduit des études de spectroscopie infrarouge, lors desquelles des espèces formiates sont détectées.^{53,54} D'autres intermédiaires peuvent intervenir dans le mécanisme associatif : notamment une alternative proposée pour ce mécanisme est le passage par des intermédiaires carboxylates (Figure 1-9).⁵⁵⁻⁵⁹

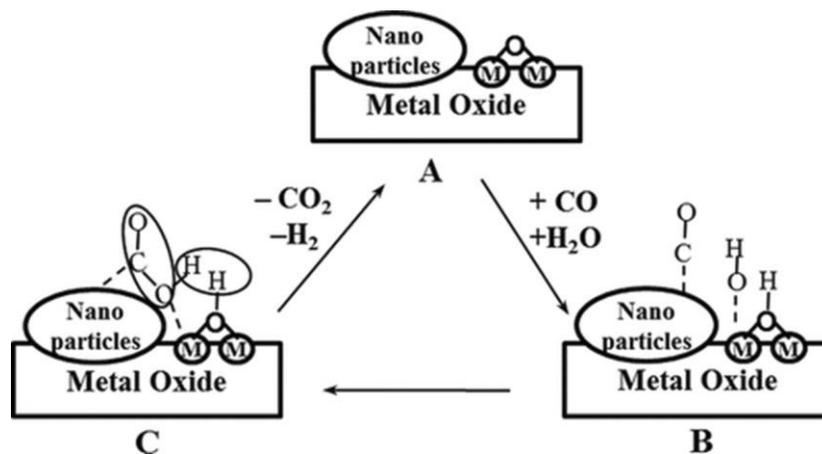


Figure 1-9 : Schéma réactionnel de la voie associative avec une espèce carboxylate comme intermédiaire.⁶⁰

Il est généralement admis que le mécanisme redox se déroule à haute température (HTS) et est majoritaire, comparativement au mécanisme associatif.^{50,61} Cependant, le mécanisme de la réaction à basse température (LTS) dépend fortement du métal, de la réductibilité du support et des conditions opératoires.⁶² C'est pourquoi, il est possible de trouver les deux types de mécanismes pour un grand nombre de systèmes identiques, comme cela a été décrit par Burch.⁶³ Ainsi, un même système catalytique peut donner:

- Un mécanisme associatif avec majoritairement la décomposition des intermédiaires formiates pour une température intermédiaire et un excès d'eau,
- Un mécanisme associatif avec majoritairement la décomposition des intermédiaires carboxylates à basse température,
- Un mécanisme redox à plus haute température par augmentation de la concentration des OH en surface.

Même si le mécanisme majoritaire fait toujours débat, le mécanisme redox reste le plus décrit pour des conditions de réaction de gaz à l'eau en présence d'un oxyde. Par exemple,

Ammal et Heyden proposent à partir d'une étude DFT et la réalisation d'un modèle microcinétique, que la réaction passe majoritairement par le mécanisme redox pour des clusters ou des atomes isolés de Pt supportés sur TiO₂ (110).^{64,65} Plus généralement, il a été conclu par Burch *et al.*, dans une revue sur le mécanisme de la réaction de gaz à l'eau, que la voie associative formiate était privilégiée uniquement pour des catalyseurs peu actifs.⁶⁶ Selon ces auteurs, les principaux formiates observés par spectroscopie infrarouge seraient des spectateurs de la réaction. En effet, le taux de recouvrement des intermédiaires carbonés serait trop faible pour conclure sur la présence d'un mécanisme associatif.

1.3.5.2. Mécanisme réactionnel pour le système Pt/CeO₂

Comme pour les autres catalyseurs, le mécanisme de la réaction de gaz à l'eau à la surface du catalyseur Pt/CeO₂ fait toujours débat dans la littérature. En effet, celui-ci dépend fortement des conditions de réaction et du catalyseur utilisé. A 250 °C, une étude menée par Jacobs *et al.* a montré que le mécanisme suivait la voie associative « formiates ». ^{67,68} Il a par la suite été conclu que le mécanisme passait par une voie inconnue à plus basse température (de 220 à 160 °C).⁶⁹ Meunier *et al.* ont souligné que ce mécanisme pouvait être une voie associative en présence d'intermédiaires carboxylates.

Aujourd'hui, pour ce système et des conditions de LTS, le mécanisme associatif avec des formiates pour intermédiaires a largement été écarté (Tableau 1-6). En effet, plus récemment, il a été mis en évidence que le mécanisme majoritaire est la voie redox pour des teneurs en platine de 0,1 à 2% pds d'un catalyseur Pt/CeO₂ à 300 °C.⁷⁰ Par méthode d'échange isotopique à l'état stationnaire (SSITKA), il a été observé que le système Pt/CeO₂ présentait uniquement un mécanisme redox à 200 °C. Alors que dans la même étude, il a été observé à 300 °C une combinaison des mécanismes redox et associatif due à l'augmentation de la concentration en OH. Selon cette étude, les formiates deviendraient actifs à partir de 220 °C, mais la voie redox resterait majoritaire.⁵¹ De la même manière, Tibiletti *et al.* ont montré par des mesures SSITKA en spectroscopie infrarouge que les espèces formiates étaient spectatrices pour la réaction de gaz à l'eau sur un catalyseur Pt/CeO₂.⁷¹ Cependant, le mécanisme associatif impliquant des espèces carboxyles en tant qu'intermédiaires est présenté comme une voie non négligeable pour la réaction de gaz à l'eau à la surface de Pt/CeO₂. Cette dernière est décrite comme une combinaison entre un mécanisme associatif et une régénération redox.^{57,72,73}

Tableau 1-6 : Liste non-exhaustive des mécanismes de la LTS proposés dans la littérature pour des systèmes proches des catalyseurs Pt/CeO₂, triés en fonction de l'année de publication.

Système	Conditions	Méthode utilisée	Mécanisme proposé	Année	Référence
Pt/CeO ₂	200 – 300 °C 1 – 7%CO 22 – 40%H ₂ O 37 – 40%H ₂	DFT Microcinétique	Combinaison du mécanisme redox/associatif carboxylate avec régénération redox (majoritaire)	2014	60
Pt/Ce _(1-x) La _x O _{2-δ}	250 – 300 °C 3%CO 10%H ₂ O	SSITKA - in situ DRIFTS - MS	Combinaison du mécanisme redox/associatif (carboxylates et formiates)	2013	74
Pt/Ce _x Zr _(1-x) O ₂ % pds Pt variable	200 – 300 °C 3%CO 10%H ₂ O	SSITKA - in situ DRIFTS - MS	Combinaison du mécanisme redox (majoritaire) /associatif formiate	2012	75
Pt/CeO ₂ % pds Pt variable	250 – 300 °C 3%CO 10%H ₂ O	SSITKA - in situ DRIFTS - MS	Redox (majoritaire)	2011	70
Pt(111)	-	DFT Microcinétique Test catalytique	Associatif carboxylate avec régénération redox (majoritaire) Formiates spectateurs	2008	76
Au/CeZrO ₄ et Pt/CeO ₂	100 – 220 °C 2%CO 7%H ₂ O	SSITKA - in situ DRIFTS - MS	Associatif formiates <10% Intermédiaire majoritaire inconnu	2007	77
Pt/CeO ₂	2%CO 7%H ₂ O	SSITKA - in situ DRIFTS - MS	Formiates spectateurs et intermédiaire majoritaire inconnu à 160 °C Formiates intermédiaires à 220 °C	2007	69
Pt-Mg/CeO ₂	300 °C 60% H ₂ 3% CO 6,6% H ₂ O	Spectroscopie DRIFTS	Associatif formiates	2007	78

Système	Conditions	Méthode utilisé	Mécanisme proposé	Année	Référence
Pt/CeO ₂	2,7% CO 90% H ₂ O	Corrélation DRIFTS et test catalytique	Mécanisme associatif formiates	2005	79
Pt/CeO ₂	-	DRIFTS et XANES sous TPO eau	Mécanisme associatif formiates à ne pas exclure	2004	80
Pt, Pd, Rh/CeO ₂	Environ 300 °C H ₂ O/CO < 1	Etude cinétique	Mécanisme redox	1998	47

1.3.6. Platine sur cérine pour la réaction de gaz à l'eau

1.3.6.1. Influence de la méthode de préparation sur les performances du catalyseur

De nombreuses études portant sur la méthode de préparation des catalyseurs Pt/CeO₂ ont été menées. Celles-ci ont permis de remonter aux propriétés physico-chimiques importantes pour augmenter les performances des catalyseurs.

L'utilisation de différentes méthodes de synthèse de la cérine a permis de mieux appréhender les propriétés redox qu'elle doit posséder pour la réaction de gaz à l'eau. Palma *et al.* ont, par exemple, observé une activité supérieure pour un catalyseur Pt/CeO₂ préparé en présence de CO₂ supercritique et de Ce(acac)₃ que par imprégnation d'une cérine commerciale. Ils ont justifié la différence d'activité par une réductibilité supérieure de la cérine synthétisée.⁸¹ De la même manière, des études ont mis en évidence une augmentation des activités lorsqu'une étape de digestion à pH neutre de la cérine est ajoutée à la synthèse. Par exemple, Potdar *et al.* ont montré une activité plus importante lorsque la cérine est digérée pendant 4 h avant le dépôt de platine.⁸² Ils ont par la suite supposé que l'augmentation de l'activité de la cérine digérée provenait d'une quantité plus importante d'espèces Ce-PtO_x formées. Les espèces Ce-PtO_x incluent des atomes d'oxygène plus disponibles pour l'oxydation de CO, et donc plus de lacunes d'oxygène pour la dissociation d'H₂O.⁸³

La morphologie de la cérine a un impact important sur l'activité de Pt/CeO₂ pour la réaction de gaz à l'eau. Tang *et al.* ont observé que du platine déposé sur des nanofibres de cérine était plus actif à basse température que des NPs de Pt supportées sur CeO₂. L'étude de Torrente-Murciano et Garcia-Garcia a mis en avant une activité plus importante pour le platine supporté par des nano-bâtonnets de CeO₂.⁸⁴ De la même manière, Mei *et al.* ont trouvé que le platine sur des nano-bâtonnets présentait une activité supérieure à celle de Pt supporté sur des nanopolyhédres et des nanocubes de cérine.⁸⁵ La différence d'activité a été expliquée à partir de spectres XPS montrant une quantité de Ce³⁺ supérieure pour les nanobâtonnets.

La méthode d'ajout du platine modifie également l'activité des catalyseurs Pt/CeO₂ pour la réaction de gaz à l'eau. Par exemple, Park *et al.* ont étudié l'effet du précurseur de platine pour la réaction de gaz à l'eau. Ils ont comparé 4 précurseurs de platine : Pt(NO₂)₂(NH₃)₃, Pt(NH₃)₄(NO₃)₂, (NH₄)₂PtCl₄ et K₂PtCl₄. Le précurseur Pt(NO₂)₂(NH₃)₃ favorise la dispersion du platine en surface ainsi que sa stabilité et son activité pendant la réaction de gaz à l'eau.⁸⁶ Pastor-Perez *et al.* ont comparé différentes méthodes d'imprégnation du platine à la surface de la cérine : la précipitation homogène, la synthèse hydrothermale assistée par micro-ondes et la synthèse hydrothermale assistée par la présence d'un polymère.⁸⁷ La première méthode a montré les meilleures performances pour la réaction de gaz à l'eau. Cette différence d'activité a été attribuée à l'augmentation de la réductibilité de la cérine déterminée par analyses H₂-TPR et XPS. Mei *et al.* ont étudié le dépôt du platine sur des nanobâtonnets de CeO₂ à partir d'un précurseur H₂PtCl₆.xH₂O.⁸⁵ Les auteurs ont observé que l'imprégnation du platine augmentait l'activité par rapport à une précipitation en présence de NH₄OH et de NH₄CO₃. Jain *et al.* ont étudié la méthode de dépôt réactif par spray et conclu que cette méthode permettait d'obtenir une activité plus importante que les méthodes conventionnelles d'ajout de Pt.⁸⁸ Cette étude a montré que la différence d'activité venait principalement de la dispersion du métal et donc de l'interaction entre le platine et la cérine. De manière analogue, une méthode de synthèse pour laquelle la nucléation de particules de Pt est favorisée sous rayonnement UV a permis d'augmenter les performances catalytiques. La différence d'activité est attribuée à une plus grande dispersion du platine obtenue à partir d'acide 4-benzyolbenzoïque.⁸⁹

1.3.6.2. Sites actifs pour la réaction de gaz à l'eau

De nombreux efforts ont été réalisés pour identifier les sites actifs pour la réaction de gaz à l'eau, mais ceux-ci font toujours débat dans la littérature.⁹⁰ En effet, certains groupes,

notamment celui de Stephanopoulos, ont développé un protocole de lixiviation des nanoparticules (NPs) métalliques par du cyanure.^{91,92} Celui-ci a permis de montrer que l'activité du catalyseur n'était pas impactée par un lavage par des anions CN^- . Les analyses XPS ont permis de conclure qu'uniquement la présence d'oxyde de Pt était préservée pendant les lavages. Les auteurs en ont conclu que la réaction de gaz à l'eau se déroulerait majoritairement à la surface du platine à l'état oxydé et que l'état métallique serait spectateur de la réaction. Il faut toutefois souligner que la méthode utilisée a été contestée à de nombreuses reprises, notamment dans le cas de l'or, pour lequel les conditions de lixiviation utilisées ne seraient pas suffisamment sélectives vis-à-vis des NPs de métal à l'état métallique et pourraient modifier leurs structures.^{93,94} Dans une démarche similaire, Tiwari *et al.* ont défini l'optimum de teneur en Pt à 0,9% pds ($\sim 0,30$ atomes/nm²) pour une température comprise entre 140 et 180 °C. Ils ont expliqué la différence d'activité par une quantité de sites Pt^{2+} plus importante pour une faible teneur à partir de spectres XPS. Selon cette même étude, la désactivation est majoritairement due à la réduction des cations Pt^{2+} en Pt^0 au cours de la réaction de gaz à l'eau.⁹⁵ A l'opposé de ces travaux, une étude a montré qu'entre des atomes isolés, des clusters de 0,8 nm et des NPs de Pt, les NPs de 3,8 nm étaient plus actives. Ces NPs seraient composées en majorité de $\text{Pt}^{\delta+}$ pendant la réaction de gaz à l'eau, en contradiction avec l'hypothèse que les sites les plus actifs sont les atomes isolés oxydés à l'état Pt^{2+} .⁹⁶ D'autres travaux, plus récents, concluent que Pt^0 est la forme active pour la réaction de gaz à l'eau.^{75,97}

Pour la majorité de ces études, il est admis que les sites actifs sont localisés à l'interface entre le platine et la cérine, quel que soit l'état d'oxydation de Pt.^{47,98} En effet, il a été montré que la vitesse spécifique variait proportionnellement à la circonférence des NPs et, par conséquent, que la réaction se déroulait majoritairement à l'interface entre les atomes de Pt et CeO_2 .⁷⁰ Une étude en STEM environnemental menée par Li *et al.* a notamment mis en évidence que le site actif est situé à l'interface entre les NPs de Pt et la cérine. D'après les analyses TEM et DRIFTS, un des sites actifs serait un atome de Pt^0 au niveau des coins de la particule en contact avec un atome de Ce^{3+} et une lacune d'oxygène ($\text{Pt}^0\text{-}\square\text{-Ce}^{3+}$).⁹⁷ De la même manière, l'étude de Yuan *et al.* a suggéré par analyse XPS et DRIFTS que le site actif serait à l'interface entre le platine et la cérine avec des espèces oxydées $\text{Pt}^{\delta+}\text{-}\square\text{-Ce}^{3+}$.⁹⁶

1.3.6.3. Effet de la teneur en platine

Plusieurs auteurs ont étudié l'influence de la teneur en platine sur l'activité du système Pt/CeO₂ pour la réaction de gaz à l'eau. Les comparaisons ont majoritairement été réalisées après une réduction sous H₂ (entre 300 et 500 °C) pour modifier la taille des particules de platine. Jacobs *et al.* ont comparé la conversion de CO pour différentes teneurs en platine. Ils ont observé que la conversion augmentait avec la teneur de 0 à 5% pds.⁶⁷ Si une activité est recalculée à partir de leurs résultats en prenant en compte la charge nominale de platine, un optimum est trouvé pour 1% pds à 250 °C. Après réduction de catalyseurs Pt/CeO₂, Panagiotopoulou et Kondarides ont montré que la *turnover frequency* (TOF) était indépendante de la taille des NPs de platine au cours de la réaction de gaz à l'eau.⁴⁵ De la même manière, en comparant différentes teneurs en platine après une réduction à 300 °C pendant 2 h, Kalamaras *et al.* ont conclu que le TOF était indépendant de la taille des particules de platine à 275 °C et 300 °C.⁷⁰ Dans cette même étude, il a été observé que le TOF variait légèrement avec la taille des NPs à plus basse température. Plus récemment, une étude a mis en évidence une évolution sous forme de courbe volcan entre le TOF et la taille des particules de platine à 250 °C avec un optimum à 3,8 nm.⁹⁶

Certains travaux comparent les activités des catalyseurs après un traitement oxydant. Pierre *et al.* ont étudié différentes méthodes d'imprégnation et différentes teneurs en platine. Pour une synthèse par co-précipitation, le TOF pour une teneur de 0,3% pds était supérieur à celui obtenu pour une teneur de 0,8% pds. Il est intéressant de noter que pour une synthèse sol-gel avec de l'urée comme agent précipitant, les fortes teneurs (de 1,1 et 5,3% pds) présentent des activités quasiment identiques.⁹² Une autre étude, après calcination du catalyseur, a montré des conversions en CO quasiment identiques entre 1,2% pds et 2,4% pds ainsi qu'une conversion plus faible quand la teneur augmente à 4,8% pds.⁹⁹

A partir de ces résultats, il est difficile de conclure sur l'effet de la teneur en platine. Cependant, plusieurs travaux s'accordent à conclure sur une activité similaire lorsque des NPs de platine métalliques sont formées. La vitesse de réaction dépendrait de l'étendue de l'interface entre les NPs de Pt et le support CeO₂.

1.3.6.4. Désactivation et régénération des catalyseurs à base de CeO₂

La majorité des travaux reprenant des conditions proches de celles utilisées dans l'industrie évoquent la désactivation par le soufre ou le chlore. Le système Pt/CeO₂ montre une forte tolérance à ces deux éléments chimiques. En effet, Liu *et al.* ont montré qu'un catalyseur 1% pds Pt/CeO₂ était stable sous conditions de gaz à l'eau à une température de 400 °C en présence de 20 ppm d'H₂S.¹⁰⁰

La plupart des catalyseurs Pt/CeO₂ se sont avérés très stables en conversion dans les conditions de LTS en l'absence de H₂S ou HCl.⁴⁷ Cependant, certaines publications ont mis en évidence une désactivation par sur-réduction de la cérine,¹⁰¹ agglomération du métal¹⁰² et formation de carbonates très stables à la surface de ces catalyseurs.^{42,103,104}

Plusieurs voies de désactivation ont donc été proposées. Une première est que la désactivation se fait par modification structurale de la cérine. Une étude menée par Bunluesin *et al.* a conclu que l'activité du catalyseur chutait par le frittage de la cérine sous O₂.⁴⁷ Cette diminution d'activité a été reliée à la diminution de la surface spécifique de CeO₂ induisant une diminution de sa réductibilité. La présence d'H₂ dans un gaz d'entrée reproduisant les conditions en sortie du reformage désactive fortement un catalyseur Pt/CeO₂.¹⁰¹ Cette désactivation a été expliquée par la formation de carbonates et de bicarbonates stables à la surface de la cérine sur-réduite. W. Deng et M. Flytzani-Stephanopoulos ont montré la possibilité de stabiliser le catalyseur en minimisant la sur-réduction de la cérine par la présence d'O₂ dans le gaz d'entrée.¹⁰⁵

Hilaire *et al.* ont supposé que la présence de carbonates pourrait diminuer la vitesse de réaction d'un catalyseur Pd/CeO₂ en limitant la vitesse de réoxydation de la cérine.⁴² Liu *et al.* ont étudié l'impact de cycles de température sur le système Pt/CeO₂ pour la réaction de gaz à l'eau.¹⁰³ Ils n'ont pas remarqué de désactivation en conditions stationnaires pendant 70 h à 250 °C et 300 °C. Cependant, une désactivation a été observée au cours d'un protocole de cycles d'arrêt et de démarrage de la chauffe avec une baisse de conversion en CO de 85% à 15% en seulement 7 cycles. La désactivation surviendrait principalement par la formation irréversible de carbonates en surface au cours de la diminution en température. Une solution proposée est la régénération sous air à des températures supérieures à 400 °C, qui permet de se rapprocher des activités avant vieillissement.

De manière analogue, Ruettinger *et al.* ont étudié l'impact d'arrêts et de redémarrages de la chauffe du réacteur en appliquant des cycles de température sur un catalyseur Pt/CeO₂-ZrO₂.¹⁰⁶ Des pertes d'activité de 65% ont été rapportées. Cependant le mécanisme de désactivation a été attribué au frittage du platine en surface du support, ce qui n'est pas le cas pour le système Pt/CeO₂. Wang *et al.* ont tiré des conclusions similaires pour le système Pd/CeO₂ : la baisse de conversion en CO de 26 à 15% a été expliquée par une diminution de la dispersion en Pd passant de 23 à 15% sous flux réactionnel.¹⁰² En testant différents traitements, il a été montré que le frittage du palladium provenait majoritairement de l'effet réducteur de CO, que CO₂ diminuait faiblement l'activité et que H₂O et H₂ avait peu d'effet sur le catalyseur. Une oxydation à 600 °C sous O₂ a permis de partiellement retrouver l'activité du catalyseur.

1.3.6.5. Dopages

Le dopage, pour ce manuscrit, a été pris au sens large du terme. Il définit l'ajout d'un élément, en volume ou en surface, avec pour objectif d'améliorer les performances des catalyseurs. La majorité des dopages rapportés dans la littérature concerne le support CeO₂ auquel est ajouté une certaine quantité de ZrO₂, Al₂O₃, TiO₂ ou un deuxième métal supporté pour améliorer certaines de ses propriétés (réductibilité, capacité en oxygène OSC etc.). Par exemple, l'utilisation du système Ni-Pt/CeO₂ en tant que catalyseur bimétallique permet d'obtenir une activité catalytique supérieure par augmentation de la réductibilité de CeO₂ et de la force de liaison Pt-CO.¹⁰⁷ Deux autres dopants de surface ont particulièrement été étudiés, le rhénium et les alcalins.

Pour l'étude du dopage par le rhénium, trois catalyseurs différents xPt/yRe/CeO₂ (x/y = 1/2, 1/1 et 2/1 avec x + y ≈ 1% pds) ont été comparés.¹⁰⁸ Le ratio 2/1 présente une conversion 1,6 fois supérieure à celles obtenues pour les ratios 1/1 et 1/2 à 292 °C. Cependant, aucune comparaison n'a été faite avec Pt/CeO₂ seul. Selon les analyses H₂-TPR, le changement d'activité viendrait d'une augmentation de la réductibilité de la cériine avec un pic de réduction centré à 327 °C pour les ratios 1/1 et 1/2 et une température de seulement 277 °C pour le ratio 2/1.

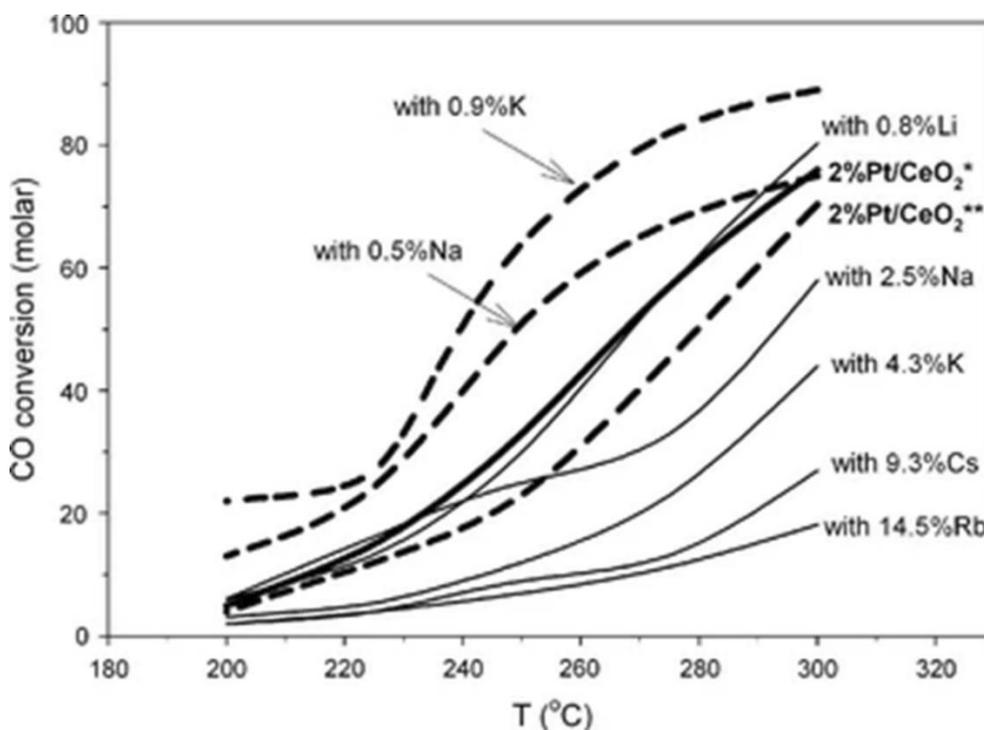


Figure 1-10 : Conversion de CO en fonction de la température pendant la réaction de gaz à l'eau pour un système Pt/CeO₂ dopé avec des alcalins et une composition 2,8% CO: 46,7% H₂O: 50,5% H₂.¹⁰⁹

Evin *et al.* ont observé que le dopage du système Pt/CeO₂ par des alcalins permettait d'améliorer les performances catalytiques mais qu'une teneur trop élevée empoisonnait le catalyseur (Figure 1-10).^{109,110} Selon les résultats de H₂-TPR et DRIFTS, l'amélioration viendrait d'une consommation plus élevée des intermédiaires formiates en affaiblissant la liaison C-H alors que l'empoisonnement viendrait d'un encombrement stérique des sites Pt.¹⁰⁹ Gunay *et al.* ont montré que le dopage par le potassium était effectif uniquement en présence de CO₂ et d'H₂.¹¹¹ De la même manière, une étude en présence d'H₂ et de CO₂ (7,0 %vol CO, 8,5 %vol CO₂, 22,0 %vol H₂O, 37 %vol H₂) a confirmé une amélioration de l'activité d'un catalyseur 1% pds Pt/CeO₂ en ajoutant 1,64% pds de Na, malgré la diminution de la réductibilité de CeO₂.¹¹² D'après des analyses TEM, TPD, XPS et IR, le dopant électrodonneur n'affecte pas la dispersion du platine mais semble modifier ses propriétés électroniques, favorisant ainsi le mécanisme associatif avec des formiates. En effet, le sodium augmenterait la quantité de groupements OH actifs facilitant ainsi la formation des formiates.

De nombreux dopants ont été testés sur des systèmes différents de Pt/CeO₂ pour la réaction de gaz à l'eau. Par exemple, l'ajout d'une monocouche de plusieurs dopants a été testé sur des catalyseurs Pd/CeO₂.¹¹³ Parmi ces dopants, les éléments Tb, Gd, Y, Sn, Sm, Pr, Eu, Bi, Cr, V ne modifient pas ou peu l'activité du catalyseur, tandis que Pb et Mo l'empoisonnent.

Une forte augmentation de la vitesse de consommation de CO a été observée pour un dopage par Fe, jusqu'à atteindre des activités huit fois supérieures à celle du catalyseur non dopé. En revanche, l'oxyde de fer n'a montré aucun effet sur l'activité du catalyseur Pt/CeO₂.¹¹⁴

1.4. Propriétés de la cérine

1.4.1. Généralités

Le cérium est l'une des « terres rares » les plus abondantes sur Terre (Figure 1-3 – p.21). L'extraction du cérium sous forme d'oxalates, d'hydroxydes de cérium ou de cérine est à ce jour très polémique, en raison de problèmes géopolitiques (quasi-monopole de la Chine) et environnementaux. Cependant, les nouvelles technologies d'extraction mises en place à partir de déchets technologiques rendent l'utilisation de terres rares de plus en plus respectueuse de l'environnement.¹¹⁵

1.4.2. Structure

Le cérium est un élément de la famille des lanthanides, possédant deux états d'oxydation stables, +III et +IV. La cérine (CeO₂) possède une structure cubique à faces centrées dite fluorite (Figure 1-11), chaque cation Ce⁴⁺ étant entouré de 8 anions O²⁻ (site cubique) et chaque anion O²⁻ entouré de 4 cations Ce⁴⁺ (site tétraédrique). CeO₂ a pour groupe d'espace Fm3m avec un paramètre de maille d'environ 5,41 Å.^{116,117}

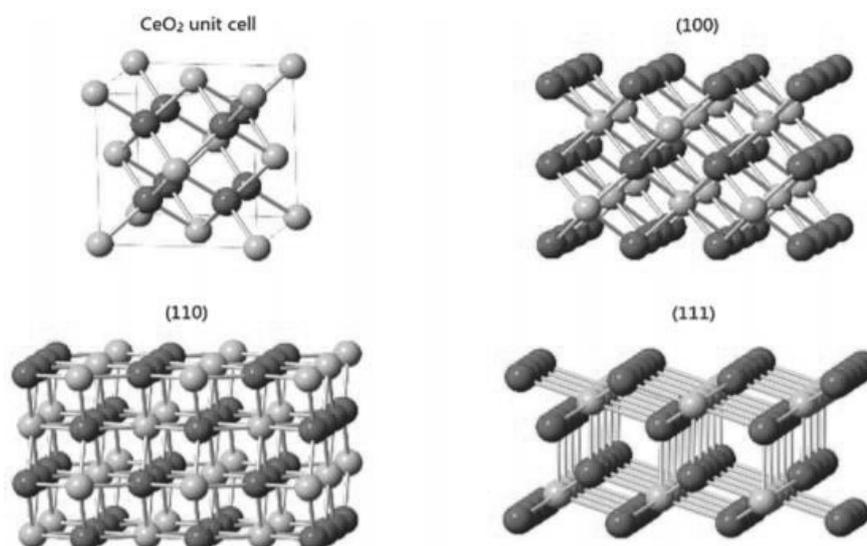


Figure 1-11 : Structure fluorite de la cérine et représentation des plans cristallins principaux.¹¹⁸

La cérine présente majoritairement les plans (111), (110) et (100) en surface. La stabilité des plans a été établie selon l'ordre suivant : (111) >> (110) > (100).²⁹ Le plan (100) est plus favorable à l'adsorption de molécules et à la formation de défauts. La cérine de morphologie cubique présente majoritairement une orientation (110), celle sous forme octaédrique une orientation (111) et celle sous forme de bâtonnets une orientation (100).

1.4.3. Propriétés acido-basiques de la cérine

La cérine possède des propriétés acido-basiques intéressantes avec une surface amphotère. En effet, elle présente des acides de Lewis faibles (Ce^{4+} et Ce^{3+} de surface) et des bases de Lewis fortes (O^{2-} de surface). La forme, la taille et les facettes exposées des NPs de cérine permettent de contrôler la basicité et l'acidité du matériau. Par exemple, la basicité d'un anion oxygène et l'acidité d'un cation cérium augmentent lorsque leur nombre de coordination diminue. Par conséquent, la facette {100} sera plus basique que les facettes {111} et {110}, tandis que les facettes {100} et {110} seront plus acides que la facette {111}. Le taux de réduction intervient aussi dans l'acido-basicité de la cérine car un cation Ce^{3+} présente une acidité plus faible qu'un cation Ce^{4+} .¹¹⁹

1.4.4. Réductibilité de la cérine

Au-delà de ses propriétés acido-basiques, la cérine est souvent décrite pour ses propriétés d'oxydo-réduction particulières. En effet, CeO_2 est un support efficace pour des réactions d'oxydo-réduction telles que l'oxydation de CO ,^{118,120-122} la conversion de CO_2 ,¹²³ le reformage de CH_4 ,¹²⁴ la réduction de NO ¹²⁵ ou la réaction de gaz à l'eau. Ses propriétés d'oxydo-réduction peuvent s'expliquer par le couple oxydant-réducteur $\text{Ce}(+\text{IV}) / \text{Ce}(+\text{III})$, par une capacité de stockage en oxygène importante et une forte mobilité des anions O^{2-} .

Le cérium peut donc passer facilement et réversiblement d'un état d'oxydation +IV (Ce^{4+}) à un état +III (Ce^{3+}). La facilité à réduire un cation Ce^{4+} en Ce^{3+} s'explique par un niveau d'énergie proche entre les états électroniques 5d et 4f, une faible barrière énergétique pour la redistribution des électrons et le changement de structure électronique associé. La réduction de cations Ce^{4+} en Ce^{3+} sous atmosphère réductrice s'accompagne d'un dégagement d' O_2 et de la formation de lacunes d'oxygène dans la cérine. Sa structure évolue vers celle du sesquioxyde Ce_2O_3 de structure hexagonale lorsque le taux de réduction augmente.^{117,126} Plus précisément,

la réduction de la cérine est souvent décrite en plusieurs étapes : une première étape à basse température (environ 500 °C) où la réduction se déroule uniquement en surface et subsurface, et une deuxième étape à haute température (environ 900 °C) où la réduction de la cérine se produit pour l'ensemble du réseau, en formant Ce_2O_3 (Figure 1-12B). Le mécanisme est décrit ainsi (Figure 1-12A) : (1) dissociation d' H_2 et formation d'espèces OH, (2) formation d'une lacune d'oxygène et réduction de deux cations Ce^{3+} voisins, (3) désorption d'eau, (4) diffusion des lacunes dans le réseau. Il est important de noter qu'au cours de la réduction, la cérine conserve sa structure cubique à faces centrées jusqu'à former Ce_2O_3 (contenant uniquement des cations Ce^{3+}) au cours de l'étape (4).¹¹⁶

La quantité d'oxygène consommée suite à sa réduction à basse température définit sa capacité de stockage en oxygène (OSC) δ (r. 5). Notons que la réduction de la cérine est réversible sous atmosphère oxydante (r. 6). L'OSC, normalement déterminée par « pulse » réducteur, est souvent approximée et déterminée à partir d'un taux de réduction lors d'une analyse TPR.

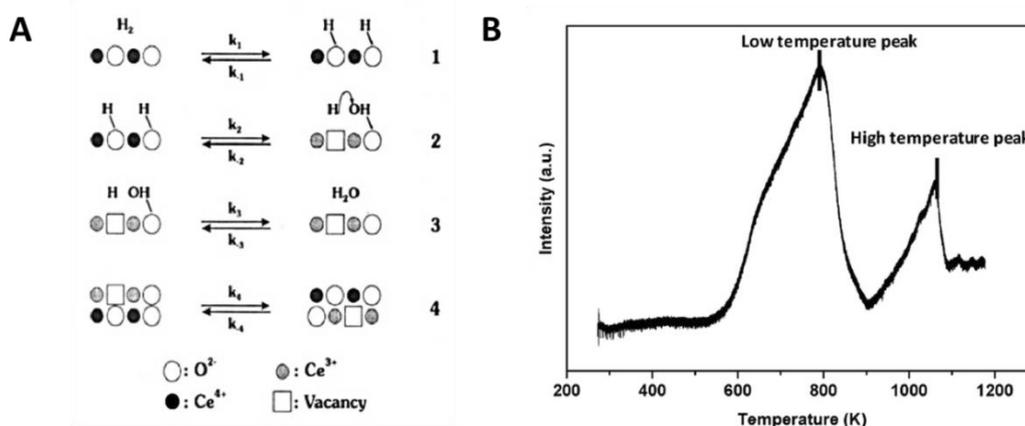
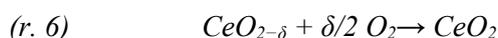
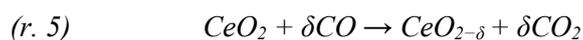


Figure 1-12 : (A) Schéma descriptif des étapes de réduction et d'oxydation de la cérine.¹²⁷ (B) Signal de la consommation d' H_2 mesuré au cours d'une réduction en température programmée (TPR) d'une cérine à haute surface spécifique.¹¹⁷

Les lacunes d'oxygène formées au cours de la réduction peuvent être situées en surface ou en sous-surface, avec une stabilité proche (seulement 0,2 eV de différence).¹²⁸ La mobilité des lacunes, et donc des espèces anioniques O^{2-} , se fait par un mécanisme de saut de lacunes qui a un rôle clé dans la mobilité des anions au cours de la réduction de CeO_2 en profondeur.¹¹⁷

La présence de défauts anioniques de Frenkel (anions O^{2-} en position interstitielle laissant des sites vacants) ou de Schottky (lacunes anioniques et cationiques associées) favorise la mobilité des espèces oxygène.¹¹⁶

Une diminution de la taille des particules aura pour conséquence d'augmenter la surface exposée et donc le taux de réduction en surface de la cérine^{116,129-132} jusqu'à atteindre un taux optimum pour des tailles entre 2 et 5 nm.^{129,131} De la même manière, la taille des particules modifie la réductibilité de la cérine.^{129,130,133,134} Le changement de morphologie, et donc des facettes exposées, pourra impacter la température de réduction en changeant l'énergie de formation de lacunes anioniques par la modification du nombre de coordination de l'oxygène, selon le plan exposé.^{130,131,135,136} Pour comprendre les phénomènes se déroulant à la surface des catalyseurs métal/CeO₂, il est donc impératif de maîtriser la taille^{129,137} et la morphologie des cristallites,^{118,120,122,137} et donc la voie de synthèse de CeO₂.¹³⁸

1.5. Propriétés et caractérisations des catalyseurs Pt/CeO₂

1.5.1. Interaction métal et cérine

Malgré ses nombreuses propriétés, la cérine seule reste un matériau limité dans son activité catalytique. C'est pourquoi, un intérêt particulier a été porté ces dernières décennies aux couples M/CeO₂ (M = métal), avec pour objectif de modifier les propriétés de la cérine, voire du métal.

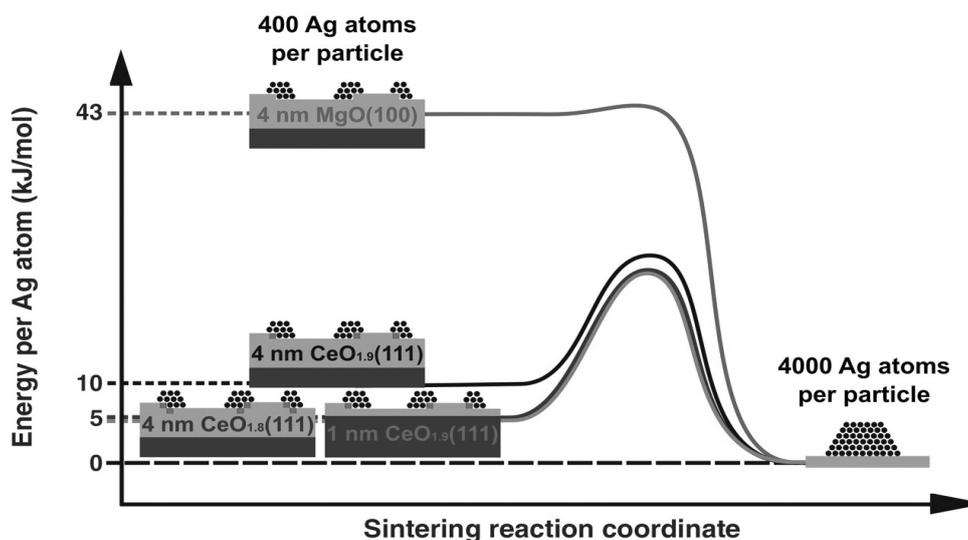


Figure 1-13 : Stabilité de clusters d'Ag à la surface de CeO₂ en comparaison de celle sur MgO pour prévenir leur agglomération.¹³⁹

Un aspect important de l'interaction M/CeO₂ est la résistance au frittage des particules métalliques à la surface de la cérine qui a été démontrée à de nombreuses reprises.¹⁴⁰ Lors de la recherche de catalyseurs résistants à des conditions de vieillissement accéléré, notamment pour les pots catalytiques, il a été montré que la cérine était un matériau intéressant pour maintenir la dispersion des métaux nobles, par la formation de liaisons fortes Pt-O-Ce.¹⁴¹ Des études ont mis en évidence la résistance au frittage du métal sur la cérine jusqu'à 1000 °C sous des conditions oxydantes et jusqu'à 500 °C sous des conditions réductrices.^{142,143} Campbell *et al.* ont conclu par calculs DFT que des clusters d'argent sont plus stables à la surface de CeO₂ que de MgO (Figure 1-13), et que la stabilisation est liée au caractère particulier de l'interaction M-CeO₂.¹³⁹

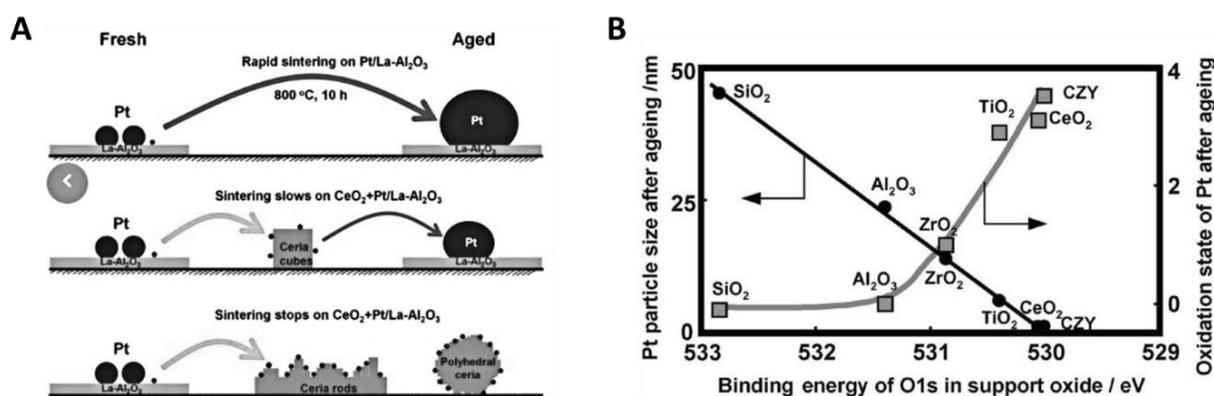


Figure 1-14 : (A) Schéma du comportement des atomes de Pt en présence d'alumine et de cérine sous traitement oxydant à 800 °C.¹⁴⁴ (B) Etat d'oxydation et taille des particules de Pt après un traitement à 800 °C sous air.¹⁴³

Une étude a montré la migration du platine de la surface de l'alumine vers celle de la cérine par la formation d'atomes isolés sous traitement oxydant (Figure 1-14A), démontrant encore une fois une interaction forte entre le métal et CeO₂, supérieure à celle avec l'alumine.¹⁴⁴ Nagai *et al.* ont démontré que CeO₂ favorisait la formation de liaisons avec les métaux bien plus forte que SiO₂, Al₂O₃ et ZrO₂ (Figure 1-14B).¹⁴³ Lors de cette étude, les auteurs ont établi une corrélation entre l'état d'oxydation de Pt, la taille des NPs après vieillissement et le niveau de cœur O1s de l'oxyde. Ils ont conclu que la formation d'une liaison forte avec le métal provenait d'une densité électronique de l'oxygène importante. De ce fait, le platine comme les autres éléments du groupe VIII, peut être stabilisé sous un état oxydé et atomiquement dispersé à la surface de la cérine. Cela explique son utilisation fréquente pour la formation et l'étude d'atomes isolés.

L'interaction entre la cérine et les métaux était auparavant considérée comme une « interaction forte entre le métal et le support » par encapsulation du métal (SMSI).¹⁴² Depuis peu, l'interaction est considérée comme une interaction électronique entre le métal et le support (EMSI), notamment grâce aux travaux menés par Rodriguez.⁴⁸ Le caractère particulier de cette interaction serait provoqué par le transfert de charge métal-cérine, comme a pu l'introduire Campbell.¹⁴⁵ Plus précisément, l'interaction EMSI occasionnerait des perturbations électroniques au sein du matériau, modifiant l'activité à l'interface entre le métal et l'oxyde. En somme, cette interaction, dans le cas de la cérine, permet de stabiliser les métaux nobles, de changer leurs propriétés électroniques et par conséquent leur réactivité.

1.5.2. Propriétés d'oxydo-réduction du composé Pt/CeO₂

Il a été montré que dans le cas de la cérine, l'ajout de métal pouvait améliorer ses propriétés redox. En effet, la présence d'un métal à la surface de la cérine diminue généralement la température au pic de réduction^{146,147} et augmente le taux de réduction en surface de la cérine,¹⁴⁸ comme cela a été révélé par de nombreuses analyses TPR dans la littérature. Comme pour la réduction de CeO₂, deux pics de réduction sont observés lors de la réduction de Pt/CeO₂ (Figure 1-15A). Le premier pic de réduction est le seul à diminuer en température après ajout de métal. Il correspond à la réduction de la cérine en surface. Le changement de réductibilité vient de la formation de NPs de platine qui facilite la réduction de la surface de CeO₂ par dissociation d'H₂ et épandage de l'hydrogène (Figure 1-15B).

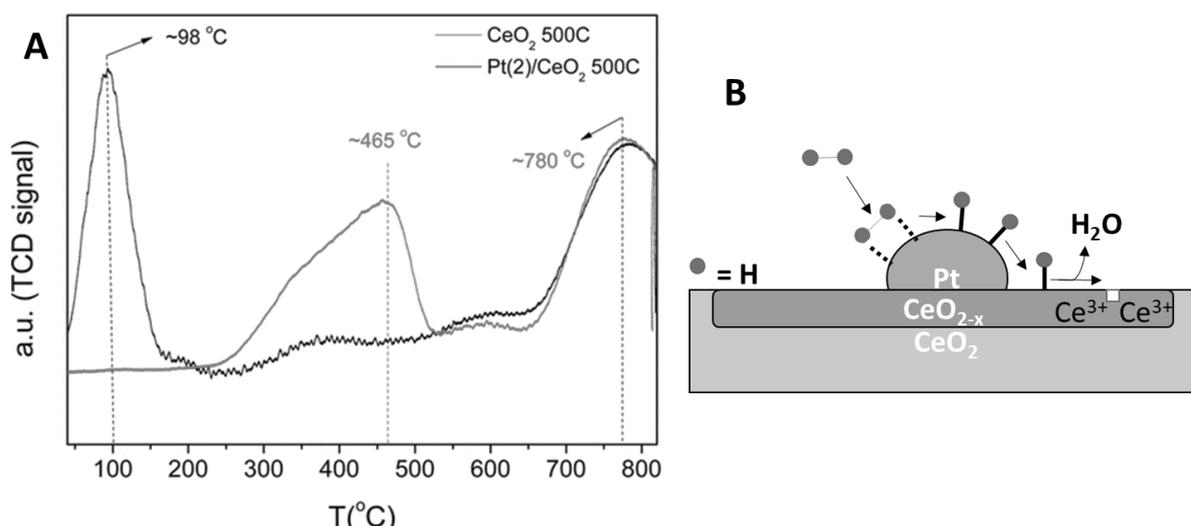


Figure 1-15 : (A) Comparaison de la consommation d'H₂ d'échantillons de Pt/CeO₂ et de CeO₂ déterminée au cours d'analyses H₂-TPR par signal TCD.¹⁴⁹ (B) Schéma de la dissociation d'H₂ et l'épandage de l'hydrogène à la surface du composé Pt/CeO₂.

De plus, des analyses par spectroscopie Raman après réduction à différentes températures et chimisorption de O₂ à -100 °C ont mis en évidence que des espèces peroxy, plus labiles, sont formées à plus basses températures de réduction en présence de platine (Figure 1-16A). La Figure 1-16A montre une formation conséquente d'espèces peroxy après réduction à 400 °C, uniquement pour le système Pt/CeO₂. De plus, la bande $\nu(\text{O}=\text{O})$ à 854-862 cm⁻¹ correspond à une espèce peroxy plus labile que celle à 831-834 cm⁻¹ (force de liaison O=O plus élevée), témoignant de la formation de nouveaux sites vacants en oxygène.¹⁵⁰ Ainsi, comme pour l'analyse H₂-TPR, la spectroscopie Raman permet de conclure sur une modification des propriétés redox de surface de l'oxyde par l'ajout de métal. Les nouvelles propriétés redox, induites par l'interaction métal-cérine, ont aussi été mises en évidence par des analyses UV-visible, qui montrent que l'énergie de la bande interdite diminue avec la présence de Pt (Figure 1-16B).^{87,151} L'ajout de Pt aurait donc directement un impact sur la facilité à réaliser la transition électronique entre Ce³⁺ et Ce⁴⁺.⁸⁷

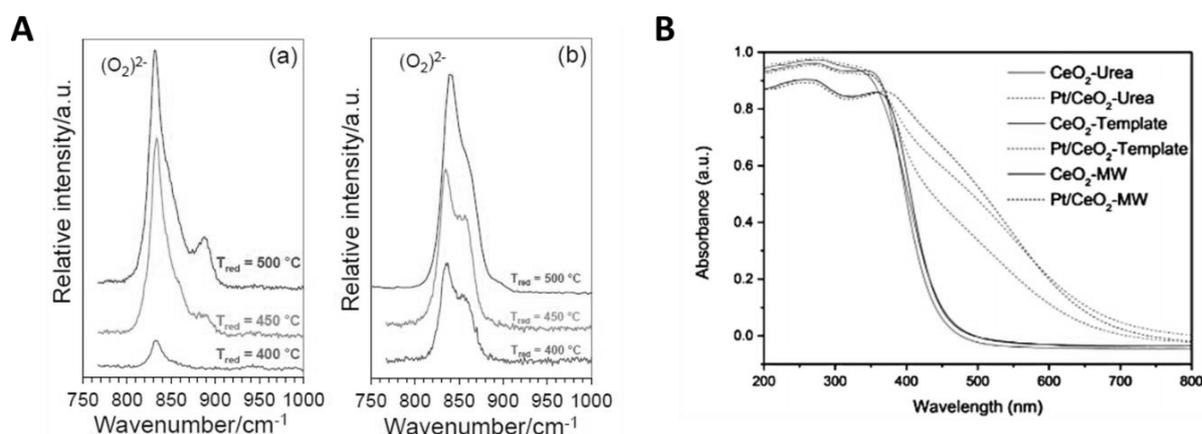


Figure 1-16 : (A) Comparaison de spectres Raman entre 750 et 1000 cm⁻¹ pour les systèmes (a) CeO₂ seule et (b) Pt/CeO₂ après réduction sous H₂ et chimisorption d'O₂ à -100 °C.¹⁵⁰ (B) comparaison entre les spectres UV-visible pour différentes cérines avec et sans platine.⁸⁷

1.5.3. Méthodes de caractérisation *operando* et *in situ* de composés M/CeO₂

Pour décrire les différentes propriétés que possèdent les catalyseurs M/CeO₂ sous conditions *in situ* ou *operando*, plusieurs techniques sont couramment employées dans la littérature. Les analyses *operando* les plus communes sont des techniques de spectroscopie listées dans le Tableau 1-7. La microscopie ETEM et la spectroscopie NAP-XPS (ou ResPES) peuvent être utilisées sous faible pression de gaz seulement. Les différentes informations fournies par chacune des techniques sont reportées dans le Tableau 1-7.

Tableau 1-7 : Récapitulatif des techniques d'analyse couramment utilisées pour les analyses *operando* ou *in situ*.¹⁵²

Techniques d'analyses	Informations	Conditions
Spectroscopie infrarouge	Espèces adsorbées, sites d'adsorption, état de réduction	<i>Operando</i>
Spectroscopie Raman	Espèces adsorbées et structure	<i>Operando</i>
XAS	Structure à l'échelle atomique et état d'oxydation	<i>Operando</i>
SAXS	Taille des NPs et morphologie	<i>Operando</i>
XRD	Phases cristallines	<i>Operando</i>
ETEM	Structure à l'échelle atomique	Basse pression
NAP-XPS et ResPES	Composition chimique et état d'oxydation	Basse pression

1.5.3.1. Structure de la cérine

Les techniques d'analyse, couramment employées pour caractériser la structure de la cérine, sont décrites dans cette partie.

La spectroscopie Raman donne accès à de nombreuses informations sur la structure de la cérine. En effet, des bandes caractéristiques du matériau peuvent être observées sur le spectre.¹⁵⁰ D'après la théorie des groupes, les vibrations de la structure fluorite de CeO₂ peuvent être décomposées en deux groupes distincts :

- Une vibration de symétrie F_{2g} observable en spectroscopie Raman à 466 cm⁻¹.
- Une vibration de symétrie F_{1u} qui présente un caractère longitudinal (LO) ou transversal (TO) en fonction des directions de propagation/polarisation. Il est possible d'observer par spectroscopie Raman l'harmonique 2LO à 1180 cm⁻¹ et le mode de vibration TO à 272 cm⁻¹.

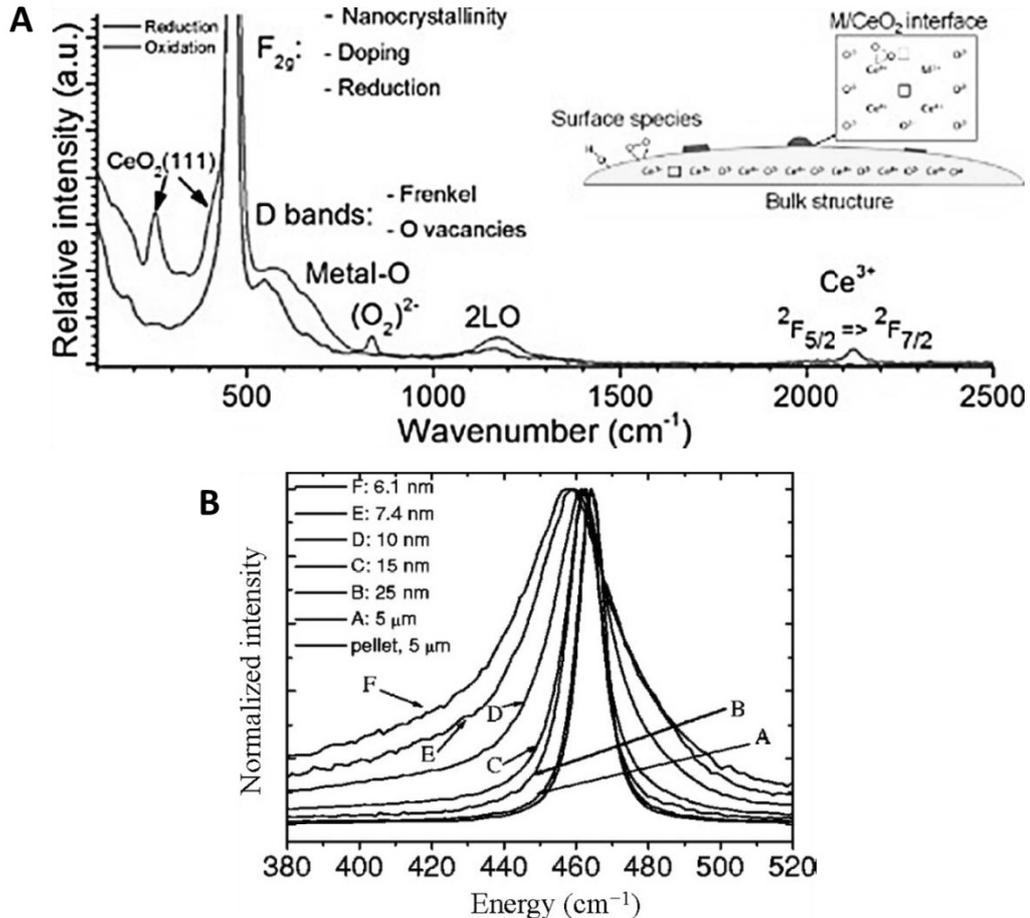


Figure 1-17 : (A) Spectre Raman d'un catalyseur M/CeO₂ à l'état oxydé et réduit.¹⁵⁰ (B) Spectres Raman montrant l'évolution de la bande F_{2g} avec la taille de cristallites de CeO₂.¹⁵³

Ainsi, la bande principale de CeO₂ à l'état oxydé est la bande F_{2g} à 466 cm⁻¹ qui correspond principalement à des elongations $\nu(\text{Ce-O})$. Elle permet de caractériser l'état nanocristallin de CeO₂ car elle s'élargit, se déplace vers les faibles nombres d'onde et devient asymétrique lorsque la taille de cristallite diminue en dessous de 20 nm.^{150,154-156} Ses caractéristiques spectrales peuvent donc être recoupées avec celles obtenues à partir de l'analyse XRD (paramètre de maille et taille de cristallite). Le spectre contient également les harmoniques du mode de vibration longitudinale à 1180 cm⁻¹ (2LO) et 1770 cm⁻¹ (3LO). D'autres bandes à 560 cm⁻¹ et entre 590 et 600 cm⁻¹, nommées bandes D, témoignent de la présence de défauts¹⁵⁷⁻¹⁵⁹ contenant ou non des lacunes d'oxygène dans les nanocristallites.¹⁶⁰

Les travaux menés par Hess montrent la pertinence de l'analyse Raman *operando* au cours de la réaction de gaz à l'eau sur des catalyseurs à base de CeO₂.¹⁶¹⁻¹⁶³ Un décalage réversible de la bande F_{2g} de 1 – 3 cm⁻¹ vers de plus faibles nombres d'onde a été observé pour un catalyseur Au/CeO₂ sous 2%CO et 8% H₂O à 120 °C. Le décalage de la bande est

accompagné de la disparition réversible des modes de surface du plan CeO_2 (111) à 243 cm^{-1} et 402 cm^{-1} . Ces deux phénomènes ont été expliqués par la formation de lacunes d'oxygène sous CO et leur disparition sous H_2O comme l'atteste respectivement l'augmentation et la diminution des bandes des défauts à 540 et 590 cm^{-1} . Selon une étude DFT, la bande à 540 cm^{-1} contiendrait un cation Ce^{3+} avec une lacune d'oxygène dans sa sphère de coordination ($\text{Ce}^{3+}\text{O}_7\text{V}_\text{O}$) alors que la seconde à 590 cm^{-1} n'en contiendrait pas (Ce^{3+}O_8).¹⁵⁴

1.5.3.2. Structure du métal : cas du platine

La spectroscopie Raman permet d'observer les oxydes de Pt et d'en déduire des informations sur leur dispersion et leur quantité relative. Pour des catalyseurs Pt/ CeO_2 , les bandes à 562 cm^{-1} et à 667 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations $\nu(\text{Pt-O-Ce})$ et $\nu(\text{Pt-O})$.¹⁶⁴ Ces bandes disparaissent après réduction du platine (Figure 1-18A). La bande $\nu(\text{Pt-O-Ce})$ peut permettre de sonder l'interface entre le platine et la cérique mais se superpose aux bandes D.

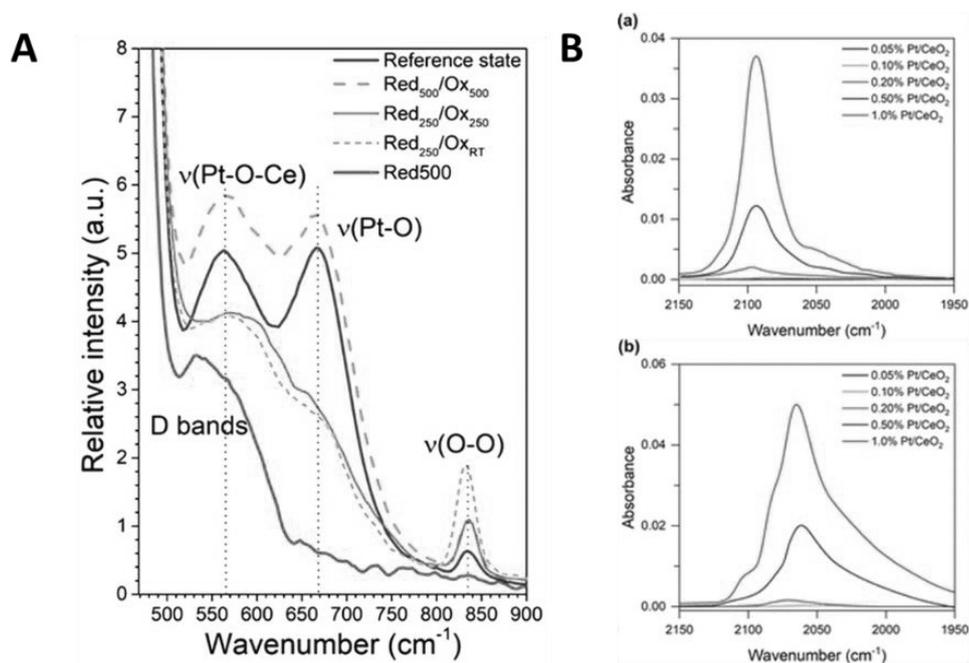


Figure 1-18 : (A) Spectres Raman de la zone des bandes de PtO_x d'un catalyseur Pt/ CeO_2 à température ambiante suite à différents traitements redox.¹⁶⁴ (B) Spectres IR de catalyseurs Pt/ CeO_2 à différents teneurs en Pt sous CO à T_{amb} (a) après oxydation à 300 °C pendant 1 h et (b) après réduction à 250 °C pendant 1 h.¹⁶⁵

L'adsorption de CO suivie par spectroscopie IR est une technique très utilisée pour caractériser la nature des espèces de Pt en surface. En effet, les vibrations $\nu(\text{CO})$ alors observées sont caractéristiques du site de chimisorption. Selon la littérature, une molécule de CO chimisorbée sur un atome isolé de platine (Pt_1) à la surface de CeO_2 donnerait lieu à une bande à 2091 cm^{-1} ,^{166,167} 2096 cm^{-1} ,^{165,168,169} ou 2103 cm^{-1} ,¹⁶⁹ en fonction de la méthode de préparation et de la température de calcination.^{167,170} Grunwaldt *et al.* ont émis l'hypothèse que la bande caractéristique de Pt_1 se situerait autour de 2090 cm^{-1} après activation sous CO à température ambiante.¹⁶⁷ Selon Christopher *et al.*, la bande attribuée à Pt_1 serait dans la même zone spectrale que les clusters d'oxyde de Pt, contrairement aux clusters métalliques présentant une bande autour de 2050 cm^{-1} .¹⁶⁵ Dans cette même étude, aucune bande de CO chimisorbé n'a été détectée à température ambiante pour des faibles teneurs en Pt, soulignant l'incapacité des atomes isolés à chimisorber CO (Figure 1-18B). Ces différentes études aboutissent donc à des conclusions contradictoires, et aujourd'hui l'attribution de la bande à 2090 cm^{-1} n'est toujours pas clarifiée.

La bande $\nu(\text{CO})$ des clusters de PtO_x se situe entre 2080 et 2120 cm^{-1} et celle des particules de Pt métallique entre 2020 et 2080 cm^{-1} .¹⁷¹⁻¹⁷³ Les positions des bandes des différentes espèces Pt sont reportées dans le Tableau 1-8. En conditions réactionnelles, le taux de recouvrement en carbonyle, la présence d'autres espèces chimisorbées et la température ont un impact important sur la position et l'aire des bandes.

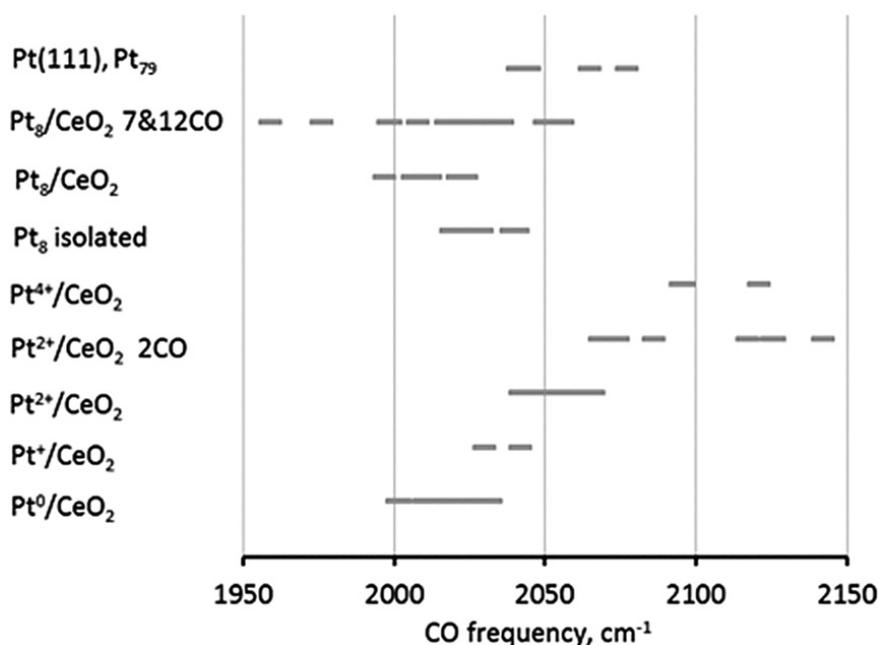


Figure 1-19 : Calcul théorique des positions des bandes $\nu(\text{CO})$ après chimisorption sur différentes espèces de Pt, avec le nombre de CO chimisorbé sur les espèces Pt.¹⁷¹

La complexité des spectres est bien résumée par l'étude menée par Aleksandrov *et al.* qui montre par calculs DFT les chevauchements possibles des bandes d'atomes isolés et de NPs selon leurs états électroniques (Figure 1-19).¹⁷¹

1.5.3.3. Propriétés redox de la cérine

De nombreuses techniques autres que l'analyse H₂-TPR ont été utilisées pour déterminer les propriétés redox de la cérine. L'analyse XRD par exemple permet de remonter au paramètre de maille de la cérine, qui dépend de son taux de réduction. Ce paramètre de maille est caractéristique de la quantité de lacunes d'oxygène et de cations Ce³⁺ formés au cours de la réduction.¹⁷⁴

Les analyses XRD et TPR possèdent cependant une faible sensibilité et ne permettent pas d'identifier les espèces impliquées dans les mécanismes redox. D'autres techniques de spectroscopie apportent une richesse en information importante sur les types de défauts formés.

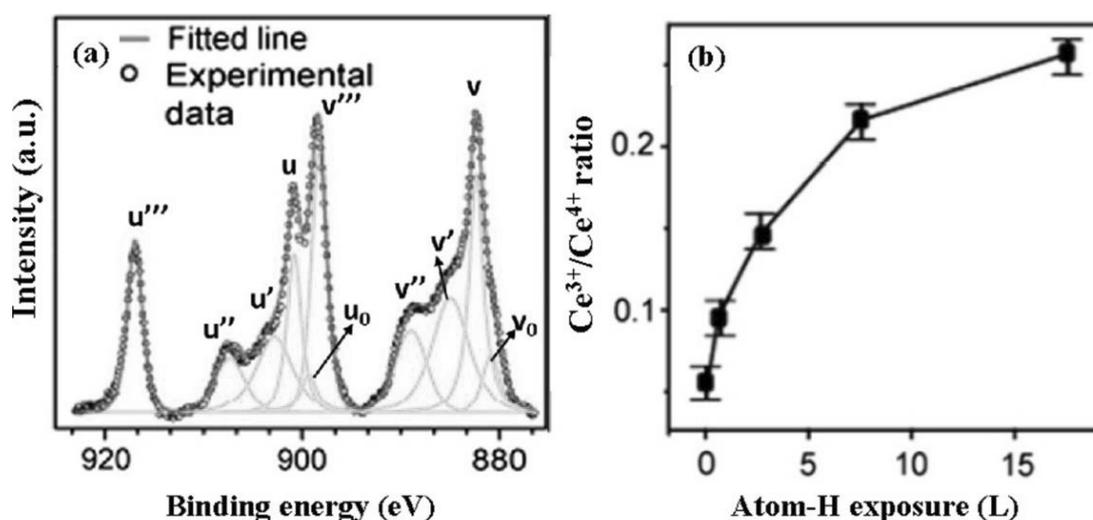


Figure 1-20 : Données XPS pour un monocristal de CeO₂ (A) décomposition spectrale des niveaux de cœur Ce3d (923.1 – 876.0 eV) après soustraction du fond de Shirley et affinement avec des fonctions Gaussienne-Lorentziennes (B) Changement du ratio Ce³⁺/Ce⁴⁺ lors d'un traitement sous H₂.¹⁷⁵

La spectroscopie XPS est une technique intéressante pour remonter à la quantité de cations Ce³⁺. En effet, les orbitales 4f de la cérine sont remplies par des électrons lors de sa réduction. Cette occupation peut être observée à partir des électrons localisés dans les orbitales 3d. Cinq paires de doublets (3d_{5/2} et 3d_{3/2}) peuvent être observées par XPS (Figure 1-20A). Les trois doublets u/v (Ce⁴⁺ 3d⁹4f² O 2p⁴), u''/v'' (Ce⁴⁺ 3d⁹4f¹ O 2p⁵) et u'''/v''' (Ce⁴⁺ 3d⁹4f⁰ O 2p⁶) sont dus à la présence de cations Ce⁴⁺ et les deux autres, u₀/v₀ (Ce³⁺ 3d⁹4f⁰

O 2p⁶) et u'/v' (Ce³⁺ 3d⁹4f¹ O 2p⁶), sont dus à la présence de Ce³⁺.¹⁷⁵ Les aires de ces bandes permettent de remonter à un ratio Ce³⁺/Ce⁴⁺ (Figure 1-20B). Cependant, ces résultats sont à prendre avec précaution. Une photoréduction induite par les rayons X et une réduction provoquée par les faibles pressions (ultravide) peuvent donner lieu à une surestimation de la quantité de Ce³⁺.¹⁷⁶

Malgré la difficulté à obtenir une analyse quantitative, les spectroscopies Raman et IR sont deux méthodes de choix pour caractériser les propriétés redox de la cérine. En effet, une bande caractéristique de cations Ce³⁺ est observable entre 2100 et 2150 cm⁻¹ avec ces deux techniques.¹⁷⁷⁻¹⁸¹ La bande IR correspond à la transition électronique directe ²F_{5/2} → ²F_{7/2} alors que la bande Raman correspond à une transition électronique indirecte via un niveau d'énergie virtuel (diffusion Raman électronique). En plus de permettre la détection de cations Ce³⁺, la spectroscopie Raman renseigne sur l'état d'oxydation à partir de la position de la bande F_{2g} qui se décale vers les faibles nombres d'onde au cours de la réduction en raison de l'augmentation du paramètre de maille et la diminution de la force des liaisons Ce-O. De plus, le déplacement de la bande de défauts D vers de plus faibles nombres d'onde lors d'une réduction^{182,183} a été attribué à une augmentation de la quantité de défauts (Ce³⁺O₇V_O).^{184,185} La spectroscopie UV-Raman, plus sensible à ces défauts par effet de résonance, permet de déterminer leur quantité relative à partir du ratio entre l'intensité des bandes D et F_{2g} (I_D/I_{F2g}) et le taux de réduction à partir du nombre d'onde de la bande D.¹⁸⁵

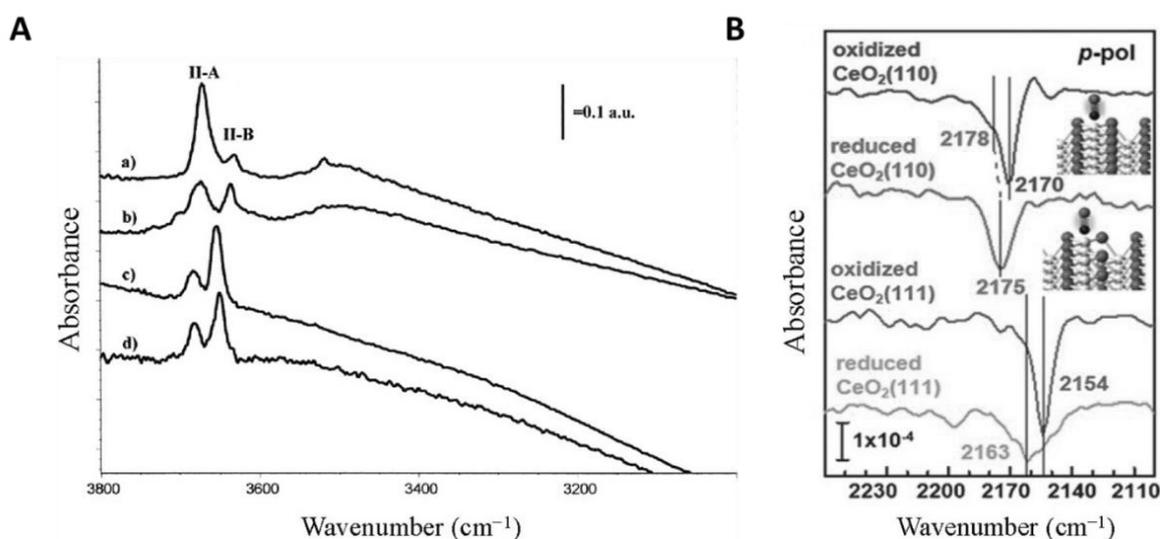


Figure 1-21 : (A) Spectres DRIFTS de la zone des hydroxydes d'un échantillon de CeO₂ après 30 min sous H₂ à a) 200 °C b) 250 °C c) 300 °C et d) 400 °C.¹⁸⁶ (B) Spectres IR en réflexion-absorption dans la zone des carbonyles après chimisorption de 1 ML de CO sur différentes facettes de CeO₂ à 80 K selon l'état d'oxydation.¹⁸⁷

La spectroscopie FTIR fournit aussi des informations sur l'environnement des espèces présentes en surface et peut donc renseigner sur les propriétés redox de la cérine. Plus particulièrement, les vibrations $\nu(\text{OH})$ et $\nu(\text{CO})$ (Figure 1-21) des groupements hydroxyle et carbonyle permettent de caractériser l'état de réduction de CeO_2 . Pour une cérine stœchiométrique, les hydroxyles peuvent donner naissance à quatre bandes $\nu(\text{OH})$ situées à 3710, 3660, 3640 et 3600 cm^{-1} dont les attributions sont résumées dans le Tableau 1-9 (section suivante 1.5.3.5).

Au cours de la réduction, les hydroxyles monodentés disparaissent tandis que les bandes des espèces OH de types II A et B changent de position et d'intensité.¹⁸⁸ Les carbonyles peuvent aussi caractériser le taux de réduction de la cérine à travers leurs interactions avec les acides de Lewis Ce^{3+} et Ce^{4+} . Pour les plans (111) et (110), respectivement, la vibration $\nu(\text{CO})$ de sites CO-Ce^{4+} se situe à 2154 et 2170 cm^{-1} et à 2163 et 2175 cm^{-1} pour des sites CO-Ce^{3+} .¹⁸⁷

1.5.3.4. Caractérisation de l'interface entre le platine et la cérine

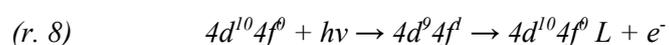
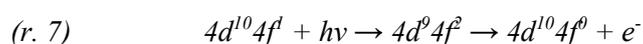
Tableau 1-8 : Résumé des bandes des carbonyles chimisorbés sur différentes espèces de Pt observées par analyse IR.

Espèces	Nombre d'onde (cm^{-1})	Référence
Pt²⁺	2090-2120	172, 173
Pt^{δ+}	2080	192
Pt⁰	Terrasse 2080-2070 Arête 2060-2040	173, 193
Interface Pt/CeO₂	2007-2020 1950-2000	96, 97, 190, 193

L'adsorption de CO suivie par spectroscopie infrarouge est une des rares techniques qui permette de sonder l'interface entre le platine et la cérine. En effet, deux bandes à ~ 2010 et ~ 1950 cm^{-1} ont été observées sur des clusters de très faibles tailles.^{97,189} Bazin *et al.* ont montré que l'intensité de la bande à environ 1950 cm^{-1} diminue alors que celle à 2010 cm^{-1} augmente lorsque des groupements méthoxy sont chimisorbés sur des cations Ce^{4+} de la cérine.¹⁹⁰ La bande à 1950 cm^{-1} serait due à une liaison pontante de CO entre un atome de Pt et un cation

cérium alors que celle à 2010 cm⁻¹ serait due uniquement à l'interaction avec l'atome de platine situé à l'interface. Panagiotopoulou *et al.* ont attribué la bande à 1950 cm⁻¹ à la vibration $\nu(\text{CO})$ d'une molécule de CO pontée entre un atome de platine et un cation Ce³⁺, Pt-(CO)-Ce³⁺.^{97,191}

Une technique intéressante pour sonder la surface de la cérine et donc l'interface platine – cérine est la spectroscopie de photoémission par résonance (ResPES). L'analyse ResPES permet de déterminer le taux d'occupation des électrons dans la bande de 4f. Par absorption de photons X, elle donne lieu à des photoémissions correspondant aux cations Ce³⁺ et Ce⁴⁺ respectivement décrites par les équations (r. 7) et (r. 8). D'après Matolín *et al.*, la résonance de Ce⁴⁺ se situe à 124,5 eV et celle de Ce³⁺ à 121,5 eV.¹⁹⁴



Les amplitudes des bandes de Ce³⁺ ($D(\text{Ce}^{3+})$) et de Ce⁴⁺ ($D(\text{Ce}^{4+})$) sont directement proportionnelles à la quantité d'espèces présentes. Le rapport de ces amplitudes permet donc de connaître la proportion de Ce³⁺ de manière semi-quantitative. Plusieurs analyses ResPES ont été menées sous conditions réactionnelles. Pour citer un exemple se rapprochant des conditions de réaction de gaz à l'eau, Lykhach *et al.* ont étudié la chimisorption et la dissociation de l'eau à la surface de CeO₂ et de Pt/CeO₂. Les auteurs ont montré une augmentation de l'amplitude $D(\text{Ce}^{3+})$ au cours de la chimisorption d'H₂O. Celle-ci a été attribuée à une dissociation de l'eau à la surface de défauts.¹⁹⁵ Les travaux de Lykhach *et al.* montrent l'intérêt de cette analyse pour étudier l'interface entre le platine et la cérine. Le transfert de charge à l'interface a été quantifié en fonction de la taille des NPs de platine déposées.¹⁹⁶

1.5.3.5. Espèces chimisorbées

L'analyse IR permet de caractériser une large gamme d'espèces telles que les carbonates,^{188,197} les formiates,¹⁹⁷ les hydroxyles^{186,188,198} ou les espèces métalliques par chimisorption de CO.¹⁷⁰ Le Tableau 1-9 résume de manière non-exhaustive les différentes espèces observées sous conditions de réaction de gaz à l'eau, sous CO ou sous air. La spectroscopie IR, avec une réponse souvent plus intense que la spectroscopie Raman, est largement privilégiée pour l'analyse *in situ* ou *operando* des mécanismes réactionnels.¹⁷⁰

De la même manière, la spectroscopie Raman permet de caractériser de nombreuses espèces de surface, telles que les espèces hydroxyles, peroxy, carbonates, formiates, etc. Par

exemple, comme avec la spectroscopie IR, on peut observer les groupements OH pontants vers 3656, 3669 et 3691 cm^{-1} ou les OH terminaux à 3716 cm^{-1} .^{159,199-203} Schilling et Hess ont, par exemple, montré la formation de formiates (1590, 1375 et 1254 cm^{-1}) et d'hydrogénocarbonates (1650 cm^{-1}) à la surface d'un catalyseur Au/CeO₂ au cours de la réaction de gaz à l'eau.¹⁶² Par sa faible sensibilité²⁰⁴ et l'augmentation du coefficient d'adsorption de la cérine dans des conditions réductrices,²⁰⁵ l'analyse Raman présente cependant des limitations de détection pour l'analyse d'espèces adsorbées en conditions *operando*.

Tableau 1-9 : Liste non-exhaustive des espèces pouvant être observées par spectroscopie IR à la surface de CeO₂.

Espèces	Position de la bande (cm^{-1})	Références
Carbonates		
Monocarbonate	850-854 ; 1040-1085 ; 1351-1383 ; 1454-1530	193, 172, 206, 173, 207, 188, 208, 209
Carbonate bidenté	830-854 ; 1009-1030 ; 1250-1310 ; 1560-1610	193, 172, 206, 207, 188, 208, 209
Carbonate pontant	1020-1180 ; 1260-1270 ; 1590-1630	173
Polycarbonate	854-880 ; 1050-1066 ; 1350-1400 ; 1420-1490	210, 193, 207, 188, 208, 209
Hydrogénocarbonate	820-840 ; 1025-1045 ; 1217 ; 1390-1410 ; 1599-1613 ; 3617	188
Formiates		
Formiate bidenté	2936 ; 2848 ; 1545 ; 1372 et 1360	193
Formiate pontant	2950; 2844; 1582; 1372 et 1330	193
Hydroxyles		
Hydroxyle terminal I	3690-3720	172, 186, 188, 193
Hydroxyle bidenté IIA	3658-3685 selon la présence de lacunes	186, 188, 193
Hydroxyle bidenté IIB	3620-3650 selon la présence de lacunes	186, 188, 193
Hydroxyle tridenté III	3500-3520	186, 188

1.6. Dynamique structurale des catalyseurs métal/cérine

1.6.1. Principe de la dynamique structurale

Initialement, la catalyse hétérogène a été rationalisée en utilisant des modèles statiques qui ont rapidement montré leurs limites. En effet, les modifications subies par les matériaux étudiés sous conditions réactionnelles rendent difficiles les corrélations entre les propriétés du catalyseur et l'activité catalytique, pour ne pas dire l'observation des sites actifs.²¹¹ Les avancées majeures en analyses spectroscopiques et microscopiques *in situ* ont permis de mettre en évidence l'importance de la modification des sites actifs et des propriétés de nombreux catalyseurs sous conditions réactionnelles. C'est pourquoi, récemment, la notion de « dynamique structurale » a émergé dans le monde de la catalyse hétérogène.¹⁵²

La dynamique structurale correspond à une modification d'un paramètre structural du catalyseur dans des conditions particulières. Dans le cas d'un métal supporté, ces modifications peuvent se produire sur le support mais aussi sur le métal. Une liste non-exhaustive de différentes évolutions structurales du métal est représentée dans la Figure 1-22A.

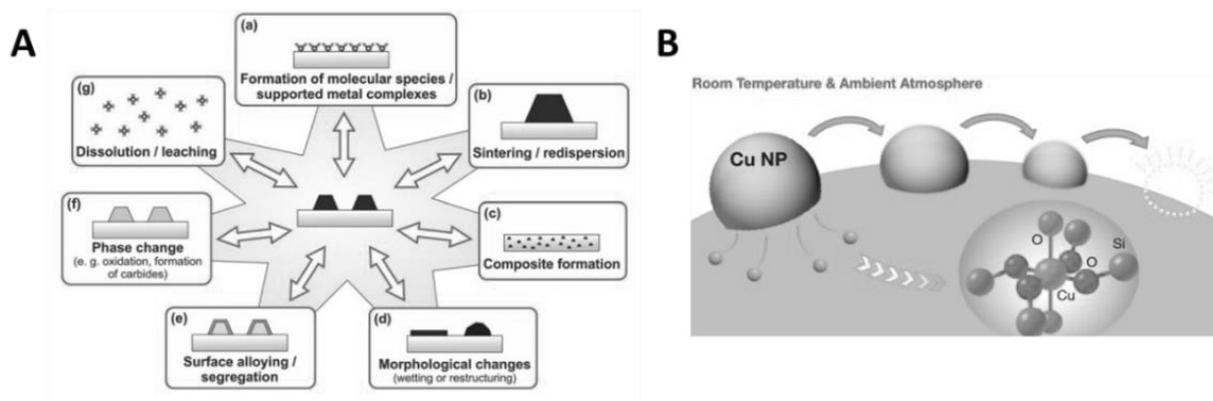


Figure 1-22 : (A) Exemples de changements structuraux pour une NP de Pt supportée.²¹² (B) Schéma de la redispersion d'une particule de Cu supportée sur SiO₂ dans les conditions ambiantes.²¹³

La publication de Kim *et al.* illustre parfaitement la difficulté de maîtriser la dynamique structurale pour un métal supporté.²¹³ Les auteurs ont mis en évidence une redispersion du cuivre à la surface de la silice dans les conditions ambiantes (Figure 1-22B). Ces conclusions soulignent l'étendue des phénomènes qui peuvent intervenir dans des conditions non contrôlées, même sans passer par des hautes températures ou des conditions redox sévères.

La dispersion du métal affecte l'activité du catalyseur dans de nombreuses réactions.²¹⁴ C'est pourquoi la dynamique structurale a majoritairement été étudiée par le prisme de la dispersion du métal à la surface du support, sous conditions réactionnelles et de prétraitements. Des procédés industriels comme le vaporéformage d'hydrocarbures ou le traitement des gaz d'échappement ont révélé une désactivation importante par le frittage du métal dans les conditions de réaction. Le post-traitement des gaz d'échappement illustre parfaitement les modifications que peuvent subir les catalyseurs à base de CeO₂. Face aux conditions variables de gaz en entrée, le métal montre un frittage important à la surface de CeO₂ du pot catalytique.²¹⁵⁻²¹⁸

Cependant, les modifications structurales ne se limitent pas à la diminution ou l'augmentation de la dispersion du métal (Figure 1-22A). D'autres phénomènes ont lieu comme le changement morphologique de NPs après adsorption d'espèces,^{152,219-225} la modification de l'aire d'interface,^{152,220,226} la formation d'oxydes, de carbures ou de sulfures,^{152,227-234} la ségrégation de métaux dans le cas des nanoalliages,^{152,235-238} ou la formation de solutions solides.^{152,239-241}

Pour une meilleure compréhension d'un système catalytique, il est donc important de contrôler l'évolution structurale du catalyseur dans les conditions réactionnelles par l'utilisation de techniques adaptées. Il est même souvent considéré que l'analyse par différentes techniques combinées en conditions *operando* est essentielle à la compréhension du système.²⁴²

1.6.2. Modification de la dispersion du métal en surface

1.6.2.1. Redispersion du métal

Une évolution structurale est souvent observée et subie en conditions réactionnelles. Par exemple, les catalyseurs subissent fréquemment une désactivation lente par frittage du métal,²⁴³ comme rapporté pour le vaporéformage,²⁴⁴ la réaction de Fischer-Tropsch²⁴⁵ ou pour la réaction de gaz à l'eau.¹⁰² La dynamique structurale est toutefois rarement utilisée pour contrôler la morphologie et l'état électronique du métal à la surface du support.

Pour faire face à l'agglomération du métal, différentes stratégies ont été proposées. On peut par exemple citer la méthode de synthèse, qui permet de contrôler la taille de particules métalliques jusqu'à former des atomes isolés,²⁴⁶ le ralentissement du frittage (par encapsulation du métal,²⁴⁷⁻²⁴⁹ le traitement redox,²⁴⁶ et le confinement du métal dans des matériaux poreux²⁵⁰),

ainsi que la stabilisation du métal (par l'ajout de dopants,^{251–253} de ligands²⁴⁶ ou par le dépôt sélectif du métal sur des facettes ou défauts particuliers du support²⁴⁶). Néanmoins, ces techniques sont rarement suffisantes sous conditions réactionnelles.

C'est la raison pour laquelle des régénérations sont couramment employées en milieu industriel.^{254–257} Le principe est d'utiliser la dynamique structurale du métal pour retrouver sa dispersion initiale.²⁴² Le Tableau 1-10 présente une liste non exhaustive de techniques ayant démontré leur efficacité pour redisperser le métal. Comme le montre cette liste, la redispersion ou l'agglomération de métaux impliquent majoritairement la modification de leur état d'oxydation par un traitement réducteur ou oxydant.²⁴² Fernández-García *et al.* ont mis en avant la possibilité de modifier sa dispersion à l'aide de cycles NO/(CO et O₂) sans modifier son état d'oxydation.²⁵⁸ Dans le cas de la régénération du métal par des traitements oxydants ou des cycles redox, la température a une importance primordiale. Par exemple, Tatarchuk *et al.* ont montré que la redispersion de Fe à la surface de TiO₂ se produisait uniquement à partir de 600 °C sous H₂, et que son agglomération avait lieu à des températures inférieures.^{259–261}

Tableau 1-10: Liste non-exhaustive de techniques de redispersion et des catalyseurs associés.²⁴²

Stratégie	Catalyseur	Référence
Oxydation	Pt/MgO	262
	Pt/Al ₂ O ₃	263–265
	Pt/CeO ₂	141
Réduction	Fe/TiO ₂	259–261
Cycle réducteur - oxydant	Pd/ perovskite	239
	Pt/Al ₂ O ₃	266
Chloration	Rh/Al ₂ O ₃ , Pt/Al ₂ O ₃ , Pt-Rh/Al ₂ O ₃	267
Stratégie	Catalyseur	Référence
Oxychloration	Pt/MgO	262
	Pt/ Zéolithe	268
	Pt-Re/Al ₂ O ₃	269
	Pt/Al ₂ O ₃	270–274
	Pd/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	275
Traitement thermique avec iodométhane ou iodohydrocarbure	Au/CeZrTiO _x	276
	Rh/C	277
	Au/C	278, 279, 280
	Au/Al ₂ O ₃ Au/TiO ₂ Au/SiO ₂	281

Les travaux menés par Nishita *et al.* sur la régénération de catalyseurs automobiles contenant Pd sont souvent cités dans la littérature.²³⁹ Les auteurs ont montré la réversibilité du changement de dispersion du palladium selon les conditions d'entrée pauvre ou riche en O₂ du pot catalytique, permettant de ralentir la perte de sites métalliques au cours des réactions.

Le comportement du platine sous traitement oxydant, quant à lui, est tout autre. Il est bien plus difficile pour des atomes de Pt d'être redispersé à haute température sous O₂ que pour des atomes de Pd ou Rh, allant jusqu'au frittage de celui-ci pour des températures supérieures à 550 °C.²⁸² Il a même été montré la nécessité de réaliser un nombre important de cycles redox avant de redisperser le Pt à la surface de l'alumine,²⁶⁵ voire que les cycles redox peuvent occasionner son frittage.²⁵³ Une solution est de modifier le support afin de favoriser la mobilité du platine à sa surface sous conditions oxydantes. Par exemple, Lieske *et al.* montrent la possibilité de redisperser des particules de Pt à partir de traitements oxydants en présence d'ions chlorures.^{215,270} Cependant, la modification du support n'est pas toujours envisageable : l'utilisation d'ions chlorure, au-delà de changer la mobilité du platine, peut aussi l'empoisonner pour certaines réactions.^{280,283-285}

Pour s'affranchir de l'utilisation d'ions Cl⁻, il est possible de changer le type de support. Un support comme CeO₂ par son interaction forte avec le métal permet de favoriser un état dispersé de Pt. C'est pourquoi, la plupart des traitements de régénération développés pour le platine sans modification du support se font à partir de matériaux formant facilement un composite avec le métal, ou possédant une interaction forte avec le métal en conditions oxydantes. A l'aide d'un support avec une densité électronique en oxygènes importante, il est possible de contrôler l'interaction Pt-O-Support et donc d'inhiber l'agglomération.¹⁴³ Un exemple est le support MgO qui permet de stabiliser le platine dans un état dispersé après un traitement oxydant à 900 °C.²⁸⁶ L'oxyde de magnésium permettrait, par la même occasion, la redispersion du platine sous gaz d'émission automobile. Les auteurs ont expliqué ces phénomènes par une interaction forte entre le métal et le support (formation de Mg₂PtO₄). De la même manière, de nombreux travaux montrent une interaction forte entre le métal et le support pour des matériaux à base CeO₂. Par exemple, Nagai *et al.* ont mis en évidence la possibilité de redisperser le platine sous air synthétique pour des particules de diamètre inférieur à 20 nm à une température comprise entre 700 et 800 °C.¹⁴¹ Mais, une interaction forte entre le support et le métal ne permet pas toujours une redispersion favorable : elle pourra être limitée par une température et une pression partielle d'oxygène trop basse, ou une taille de particules de platine trop importante.¹⁴¹

1.6.2.2. Contrôle de la dispersion de Pt

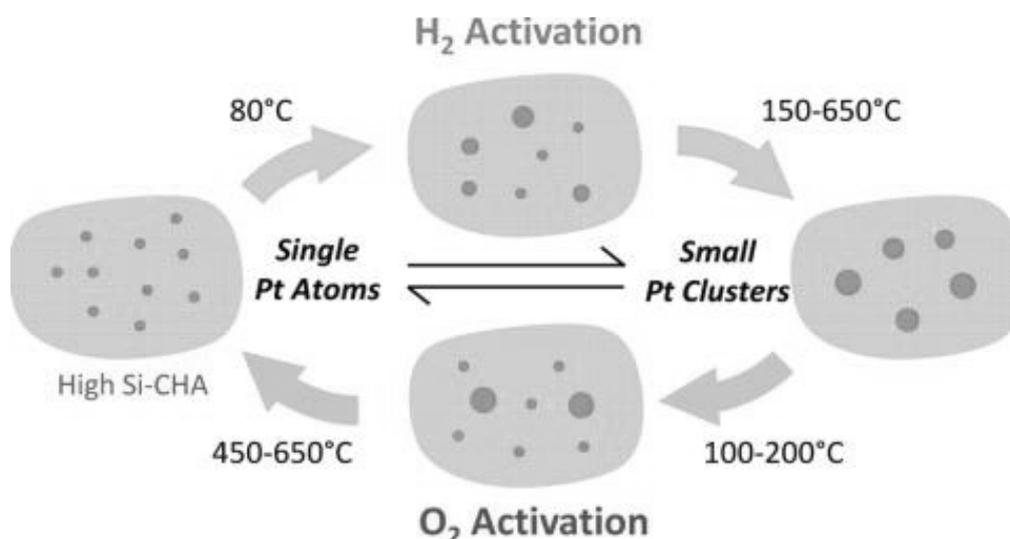


Figure 1-23 : Schéma de l'utilisation de la dynamique structurale pour le métal Pt à la surface d'un zéotype silicique.²⁵⁰

Les traitements thermiques de redispersion ne proposent généralement aucun contrôle fin de la dispersion et sont souvent limités par la thermodynamique au vu des températures et des temps de traitement employés. Pour aller plus loin, Moliner *et al.*, au-delà de montrer une stabilité accrue de NPs de Pt au sein d'une zéolite dans des conditions réductrices, ont rapporté la possibilité de contrôler la taille de ces NPs par l'utilisation de cycles oxydants et réducteurs.²⁵⁰ Comme l'illustre la Figure 1-23, de tels traitements à des températures définies permettent de modifier finement la dispersion du platine de manière réversible. Plus récemment, il a été montré la possibilité d'affiner la taille et la morphologie de NPs à partir de traitements réducteurs et oxydants sans encapsuler le platine (Figure 1-24). Effectivement, pour des métaux supportés possédant une interaction forte avec le support, l'utilisation de traitements redox à basse température permet de contrôler finement la taille, voire la morphologie, des objets métalliques. Par exemple, Gänzler *et al.* ont mis en évidence la possibilité de modifier la taille des particules de Pt à la surface de la cérine de manière réversible (Figure 1-24A).²⁸⁷ A partir des cycles redox, l'activité pour l'oxydation de CO a été optimisée par la formation de NPs de 1,4 nm. Les auteurs ont montré que l'utilisation de cycles redox rapides en conditions de gaz d'échappement riches et pauvres d'un moteur diesel permettait de contrôler la dispersion et l'état d'oxydation de Pt. Ferré *et al.*, en jouant sur les conditions de température des cycles redox, ont obtenu des clusters monocouche de Pt à la surface de CeO₂ (Figure 1-24B).¹⁶⁴ Ces

clusters présentent une forte activité pour l'oxydation de CO en présence d'H₂O, grâce à une interface importante entre Pt et CeO₂.

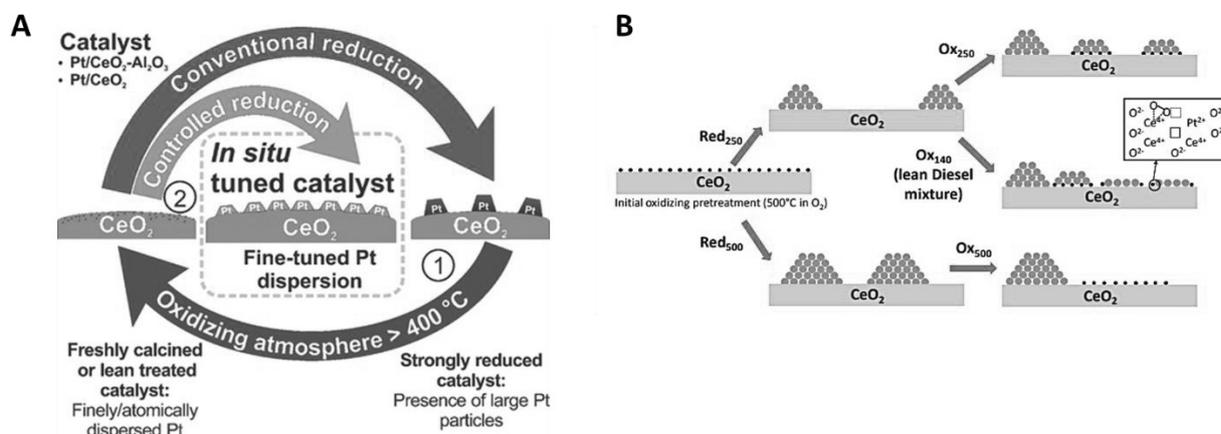


Figure 1-24 : (A) Schéma du contrôle de la taille des NPs de Pt à la surface de CeO₂ à l'aide de traitements redox à basse température.²⁸⁷ (B) Schéma de la modification structurale du platine à la surface de CeO₂ en fonction de différents traitements redox.¹⁶⁴

1.6.3. Dynamique structurale des catalyseurs Pt/CeO₂ pour la réaction de gaz à l'eau

La dynamique structurale du système Pt/CeO₂ a été étudiée, notamment pour l'oxydation de CO ou les post-traitements catalytiques automobiles. Il a par exemple été montré la possibilité de former des clusters monocouches Pt₈O₁₄ très actifs pour l'oxydation de CO après une réduction à 200 °C sous H₂.²⁸⁸ Cependant, cette partie sera focalisée sur la dynamique structurale de Pt/CeO₂ sous réaction de gaz à l'eau.

En général, une agglomération rapide de Pt est observée sous conditions de réaction de gaz à l'eau. Liu *et al.* ont montré l'impact de la température et de l'atmosphère sur la dispersion de Pt dans une zéolithe par microscopie TEM *in situ*.²⁸⁹ En conditions d'oxydation de CO, les auteurs ont observé une agglomération de Pt entre 100 et 300 °C, et inversement sa redispersion au-dessus de 300 °C. A l'opposé, dans des conditions de réaction de gaz à l'eau, la redispersion du platine n'est pas détectée. Au contraire, la taille des particules de Pt augmente avec la température de réaction. Pour un catalyseur Pt/CeO₂, les conditions réactionnelles entraînent une restructuration des NPs de Pt sous forme de cuboctaèdre.²⁹⁰ Selon Reina *et al.*, la restructuration coïncide avec l'activation du catalyseur. Un point important soulevé est que le platine reste métallique sous conditions de réaction de gaz à l'eau. Une autre étude a mis en évidence par microscopie ETEM que les atomes de Pt à la périphérie entre les particules de Pt et CeO₂ sont dynamiques sous conditions réactionnelles, contrairement aux autres atomes de

surface.⁹⁷ Ces atomes ont été considérés comme les sites actifs de la réaction. Lee *et al.* ont observé la formation d'une nanocouche de cérine autour des particules de Pt après une réduction à 250 °C sous H₂ et à 800 °C sous N₂.^{291,292} Ce traitement permet de ralentir la dissociation d'H₂ et donc de limiter l'adsorption compétitive entre CO et H₂. Ces études très récentes montrent qu'il reste de nombreuses zones d'ombre sur la dynamique structurale au cours de la réaction de gaz à l'eau, notamment sur le comportement d'atomes isolés de Pt.

1.7. Objectifs

La littérature montre bien la possibilité de redisperser ou d'agglomérer les atomes de platine à l'échelle de la cristallite de CeO₂. Cependant, les phénomènes de dynamique structurale restent encore assez méconnus. En effet, peu d'études définissent l'échelle de la dynamique que ça soit par une diffusion intra-cristallite (surface, subsurface, volume de la cérine) ou inter-cristallites (aux joints de grain, entre les particules primaires et agglomérats). Il est donc important de compléter la littérature pour définir les limites de la dynamique structurale.

Au-delà de la dynamique structurale, un débat porte toujours sur l'identification des sites actifs de Pt pour la réaction de gaz à l'eau, notamment sur leur état d'oxydation et de dispersion sous conditions réactionnelles. De plus, peu d'études détaillent les modifications structurales encourues sous conditions réactionnelles à partir d'un état dispersé. Il est donc intéressant de compléter ces études pour définir les sites actifs de la réaction tout en étudiant les modifications structurales sous conditions réactionnelles.

L'utilisation de la dynamique structurale a été étudiée essentiellement sous les conditions d'oxydation de CO et d'échappement d'un moteur diesel, mais rarement sous conditions réductrices. C'est pourquoi, il reste à étudier son utilisation pour de nombreuses réactions de référence notamment la réaction de gaz à l'eau.

Chapitre 2 : Partie expérimentale

2.1. Produits chimiques utilisés

Au cours de ces travaux, différents solvants, produits chimiques, matériaux et gaz ont été utilisés. Ils sont listés dans le Tableau 2-1 avec leurs taux de pureté ainsi que leur fournisseur.

Tableau 2-1 : Produits utilisés pour les réactions, les traitements et les synthèses décrits dans le manuscrit.

Produit	Pureté	Fournisseur
Eau déminéralisée	Résistivité >18 MΩ.cm	IRCELYON
H ₂ , He, Ar	>99%	IRCELYON
O ₂	>99,999%	Messer
CO	>99,9%	Air Liquide
1% CO/He	>99,9%	Messer
1% O ₂ /He	>99%	Messer
10% H ₂ /He	>99,9%	Air Liquide
air	>99%	IRCELYON
Précurseur métallique		
Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	>99,995	Sigma-Aldrich
Précurseur pour le dopage		
Na(NO ₃)	>99%	Sigma-Aldrich
K(NO ₃)	>99%	Sigma-Aldrich
Ca(NO ₃) ₂ , 4H ₂ O	>99%	Sigma-Aldrich
(NH ₄) ₂ HPO ₄	>99%	Sigma-Aldrich
Sc(NO ₃) ₃ , H ₂ O	>99%	Sigma-Aldrich
Ga(NO ₃) ₃ , H ₂ O	>99%	Sigma-Aldrich
Gd(NO ₃) ₃ , 6H ₂ O	>99%	Strem Chemicals
Support		
CeO ₂	>99,50%	Solvay

2.2. Préparation des catalyseurs

2.2.1. Pt/CeO₂

Dans le cadre du projet, une cérine de haute surface spécifique (150 m²/g) provenant de Solvay Special Chem Company a été utilisée. Ce support a été majoritairement imprégné par voie humide. Cette méthode consiste à disperser, de manière homogène, le support dans une solution de précurseur. Les précurseurs utilisés sont des nitrates pour leurs solubilités élevées en solution aqueuse.

Lors des imprégnations par voie humide, une masse de cérine a été introduite dans une solution mère de tetraamineplatine (II) nitrate (TAPN) sous agitation. La concentration massique de la cérine a été fixée à 0,08 g/mL. Celle en TAPN est variable selon la teneur visée (généralement entre 0,1% pds et 4% pds en platine). La solution a été maintenue à 60 °C sous une agitation de 400 rotations/min pour une durée de 4 h. Les imprégnats obtenus ont été séparés de la solution aqueuse à l'aide d'un évaporateur rotatif à 70 °C et 200 mbar.

Les solides secs récupérés ont été calcinés sous 100 NmL/min d'air comprimé à 500 °C pendant 4 h avec une rampe de 10 °C/min. Après calcination, le catalyseur est nommé **frais**. La température de calcination correspond à la température maximale de résistance au frittage de la cérine. Pour vérifier que le précurseur se décompose bien au cours du traitement oxydant, les analyses thermogravimétrique (TGA) du précurseur et de l'imprégnat ont été réalisées. La perte en masse du précurseur commence à environ 220 °C et finit à 260 °C (Figure 2-1A), ce qui est proche de la valeur de 240 °C mesurée par Hernandez et Choren.²⁹³ La décomposition du précurseur se fait donc bien en dessous de 500 °C. Après imprégnation de CeO₂, deux pertes de masse sont constatées :

- une première entre 20 °C et 240 °C équivalant à 4% de la masse totale
- une deuxième entre 240 °C et 533 °C équivalant à 1% de la masse totale

La première correspond à la désorption d'eau et de dioxyde carbone à la surface de la cérine (Figure 2-1C). La deuxième correspond à la perte de masse occasionnée par la décomposition du précurseur TAPN. La température de décomposition du TAPN est donc déplacée vers les plus hautes températures lorsqu'il est en présence de cérine. Cependant, la température de fin de décomposition du précurseur reste inférieure à la température de calcination.

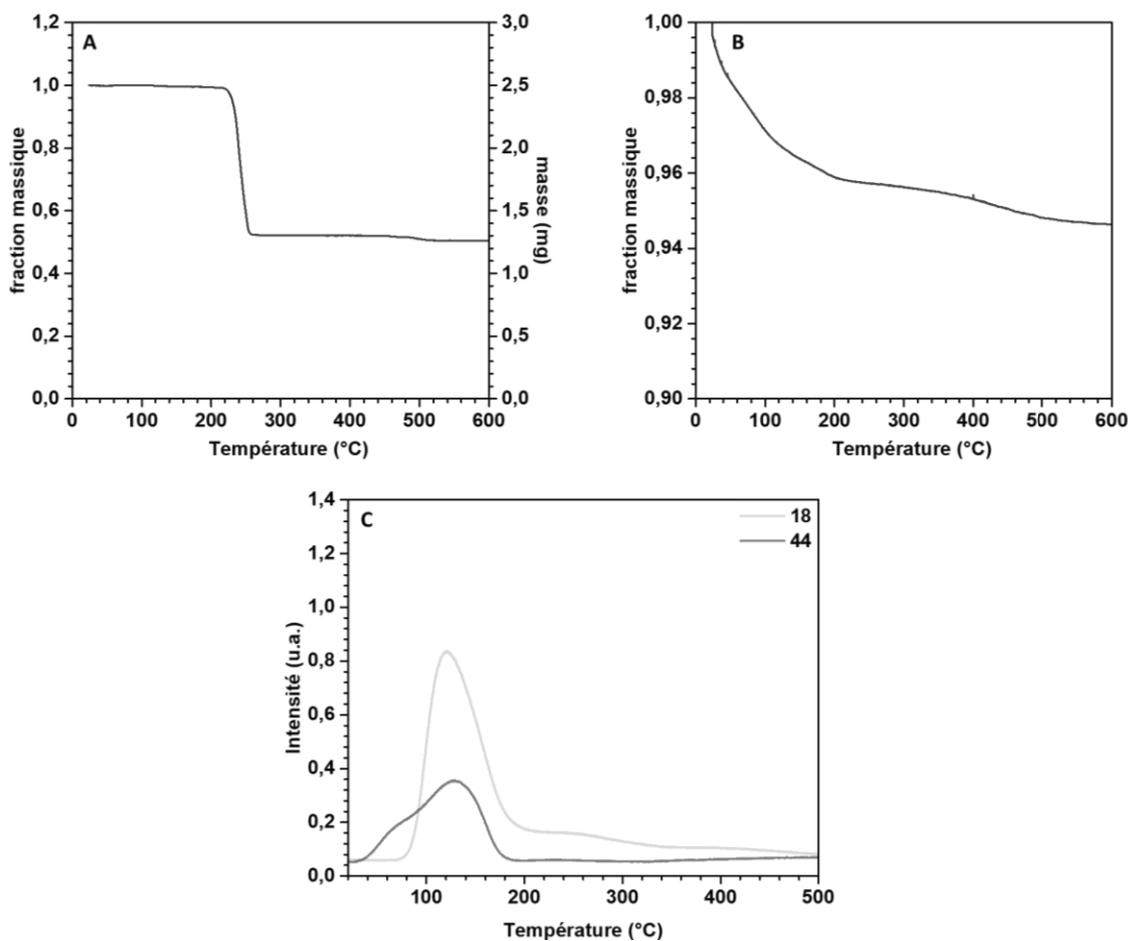


Figure 2-1 : Perte de masse au cours d'une rampe de température de 2 °C/min sous air pour (A) le précurseur de platine (TAPN) et (B) un imprégnât à 1% pds en platine soit environ 2% pds de TAPN. (C) Signal MS en fonction de la température au cours d'une désorption de la cérine sous 40 NmL/min d'air synthétique avec une rampe de 10 °C/min.

2.2.2. Dopage de Pt/CeO₂

Le protocole suivant a été appliqué de la même manière pour tous les dopants listés dans le Tableau 2-1. Les catalyseurs Pt/CeO₂ frais ont été utilisés pour réaliser l'imprégnation par voie humide. Comme pour le platine, les précurseurs employés ont été majoritairement des nitrates, excepté le phosphate dibasique (NH₄)₂HPO₄.

Un volume de 32 mL d'eau par gramme de Pt/CeO₂ a été utilisé avec une concentration variable en dopant. La solution a été agitée à 400 rpm à température ambiante pendant une durée de 24 h. L'imprégnât obtenu a été séparé de la phase liquide à l'aide d'un évaporateur rotatif à une température de 70 °C sous un vide de 200 mbar. Le solide récupéré a été ensuite calciné sous un débit d'air comprimé de 100 NmL/min à 500 °C pendant 4 h avec une rampe de température de 5 °C/min.

Comme pour le précurseur de platine (TAPN), les nitrates de gadolinium ($Gd(NO_3)_3, 6H_2O$) et de scandium ($Sc(NO_3)_3, H_2O$) ont été analysés par TGA (Figure 2-2). $Sc(NO_3)_3, H_2O$ étant fortement hygroscopique, il est probable qu'il se transforme rapidement en $Sc(NO_3)_3, 6H_2O$ sous air ambiant. Melnikov a montré que dans le cas de $Sc(NO_3)_3, 6H_2O$, la décomposition se fait en cinq étapes, avec le bilan donné par l'équation (r. 9).²⁹⁴ D'après Fukuda, $Gd(NO_3)_3, 6H_2O$ se décompose en 3 étapes décrites par le bilan global (r. 10).²⁹⁵

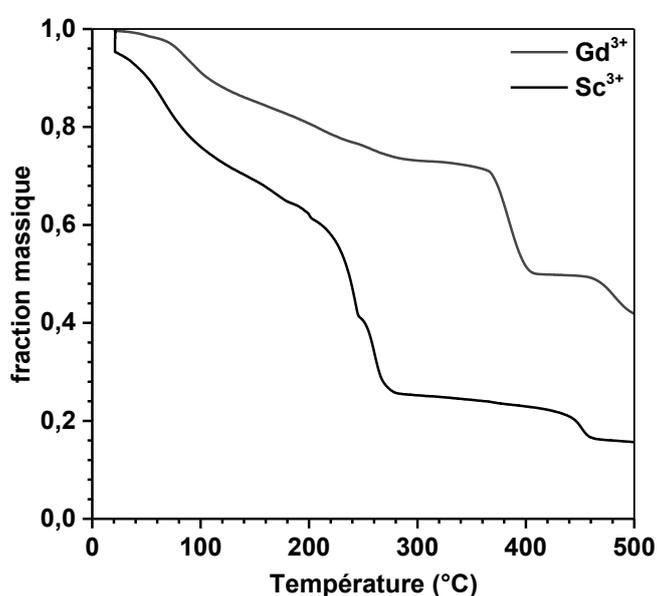
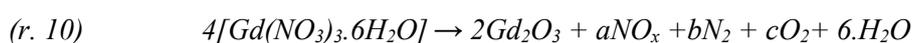


Figure 2-2 : Perte de masse au cours d'une rampe de température de 5 °C/min sous air pour les précurseurs $Gd(NO_3)_3, 6H_2O$ et $Sc(NO_3)_3, H_2O$ massiques.

Pour les deux précurseurs, une première perte de masse correspond à la désorption d'eau physisorbée et de cristallisation (Tableau A - 1). Les autres diminutions sont dues à la décomposition des nitrates, comme décrit par (r. 9) et (r. 10). La perte d'eau physisorbée est importante, ce qui s'explique par le fait que les solides, hygroscopiques et non conservés en milieu inerte, se sont hydratés à l'air ambiant. Pour les deux précurseurs, la décomposition se fait avant 500 °C, justifiant ainsi la température de calcination utilisée (Figure 2-2). En effet, les deux précurseurs atteignent des pertes massiques de 16% pour le scandium et de 41% pour le gadolinium à 500 °C. Ces valeurs correspondent à la fraction massique solide de Gd_2O_3 et Sc_2O_3 , respectivement égales à 17% et 39% en considérant la masse moléculaire de l'eau adsorbée (Tableau A - 1).

2.2.3. Nomenclature des catalyseurs

Pour simplifier la lecture et la compréhension, une nomenclature est attribuée aux catalyseurs après imprégnation et calcination : « teneur massique en % » Pt. Par exemple, la notation 1,72Pt désigne un catalyseur Pt/CeO₂ avec une teneur massique de 1,72% pds.

2.3. Etude de la dynamique structurale

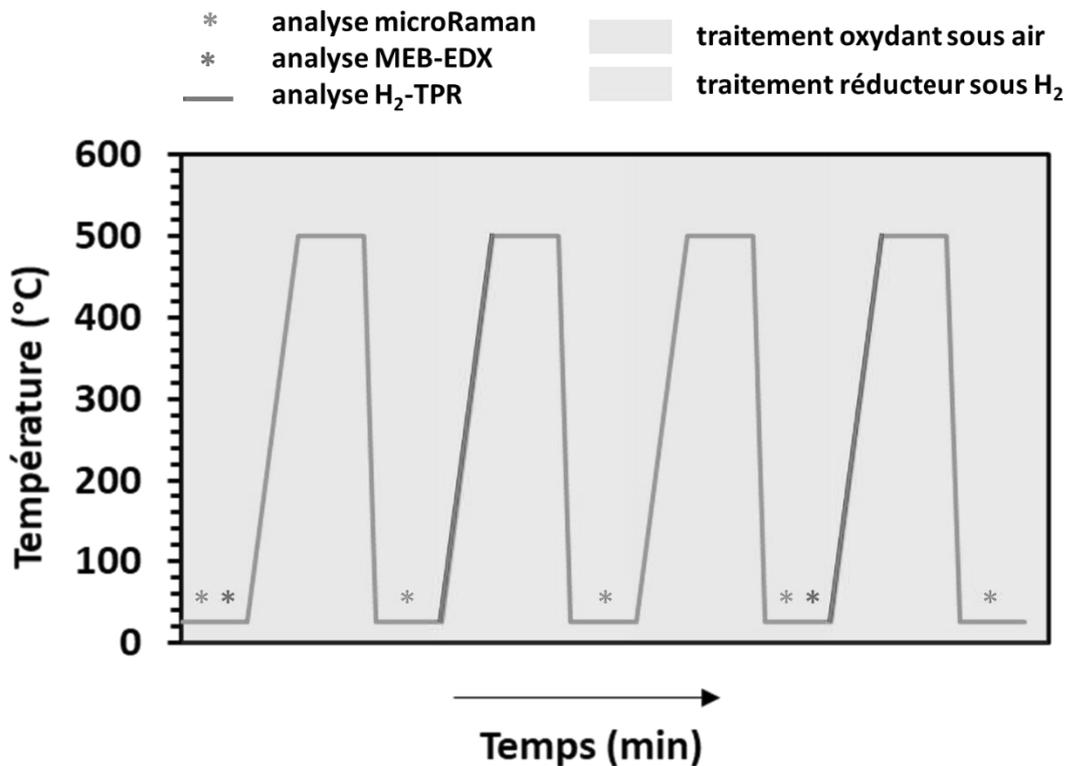


Figure 2-3 : Profil de températures et traitements pour étudier la diffusion du platine par analyses microRaman, SEM-EDX et H₂-TPR.

Un catalyseur de référence 0,80Pt a été utilisé pour réaliser un mélange mécanique. Pour ce faire, différentes fractions massiques de CeO₂ et de Pt/CeO₂ (0,80Pt) ont été mélangées à la spatule. Les matériaux de référence (CeO₂ et 0,80Pt) et les fractions 25%, 50%, 66%, 75% et 88% de CeO₂ ont ainsi été étudiés. L'objectif était de disposer d'un matériau hétérogène favorable à la diffusion du platine pour lequel l'homogénéisation est facilement détectable. La diffusion du platine a été suivie au cours de cycles d'oxydation sous air et de réduction sous H₂ à 500 °C, connus dans la littérature pour respectivement redisperser et agglomérer le platine.¹⁶⁴ L'étude s'est appuyée sur la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie dans un microscope électronique à balayage (SEM-EDX), la cartographie microRaman et la réduction

en température programmée sous H₂ (H₂-TPR). Pour toutes les analyses, le protocole de traitements et de températures est décrit par la Figure 2-3.

2.4. Tests catalytiques

2.4.1. Banc de test pour la réaction de gaz à l'eau

Les tests catalytiques de réaction de gaz à l'eau ont été réalisés sur un appareillage présenté à la Figure 2-4. Les catalyseurs ont été positionnés dans un réacteur droit en Pyrex d'un diamètre interne de 1 cm. Un fritté FP2 a permis de positionner et de retenir le lit catalytique à mi-hauteur du four. Un doigt de gant a été placé en dessous du fritté pour obtenir un relevé de température proche du lit catalytique. La température relevée à partir d'un thermocouple de type K a été définie comme la température de réaction. La régulation du four a été faite à l'aide de deux autres thermocouples (de régulation et de sécurité) situés entre la plaque chauffante du four et le réacteur en Pyrex.

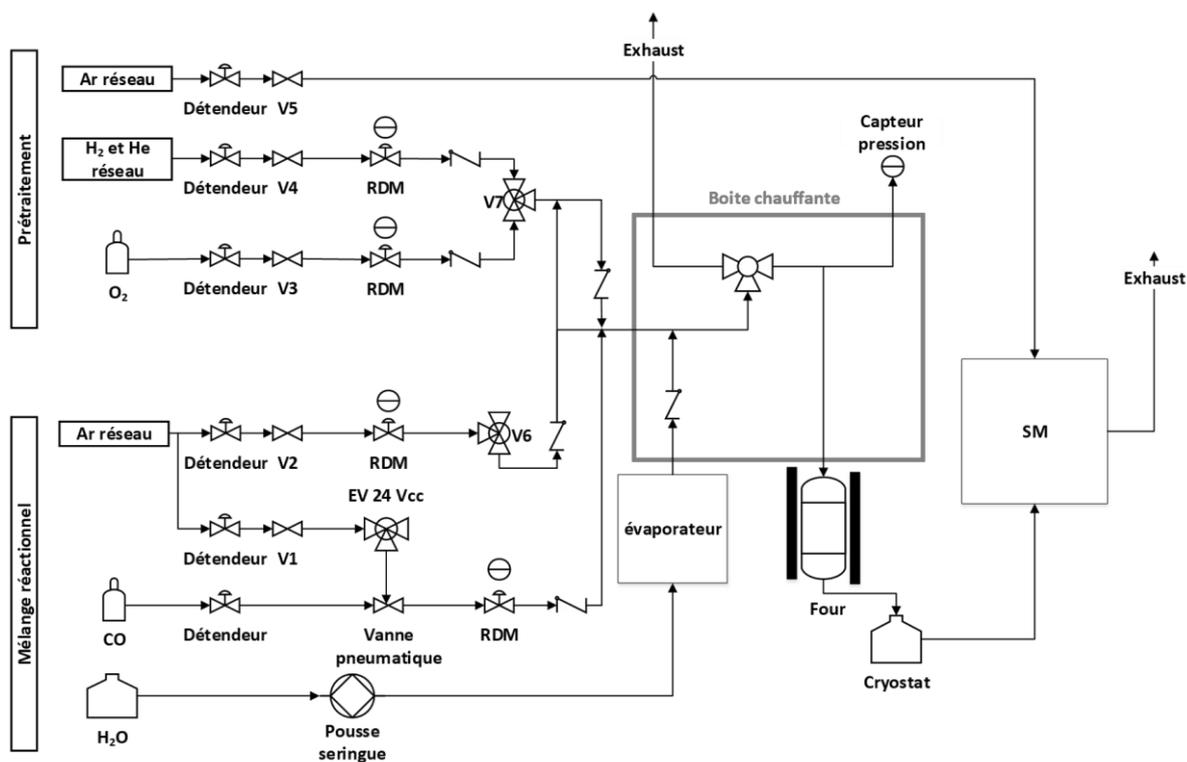


Figure 2-4 : Schéma de l'appareillage de tests catalytiques pour la réaction de gaz à l'eau.

Les lignes de gaz ont été séparées en deux parties : une pour le mélange réactionnel et une autre pour les prétraitements. En effet, le réacteur était alimenté par différentes voies de

gaz permettant de réaliser des mélanges à partir d'Ar et He en tant que gaz vecteurs, d'H₂ pur ou O₂ pur pour les prétraitements, et enfin H₂O et CO purs pour la réaction. La voie He, étant partagée avec celle d'H₂, était purgée avant toute utilisation. L'hélium a été utilisé comme gaz étalon pour l'analyse par spectrométrie de masse.

L'ajout d'H₂O a été fait à partir d'un pousse-seringue KDS avec une seringue d'un volume de 25 mL de la marque Terumo. La ligne d'H₂O passait par un évaporateur à 150 °C, permettant d'évaporer l'eau en amont du mélange réactionnel. Hormis pour H₂O, les débits ont été contrôlés par des débitmètres Bronkhorst pour les gaz He, H₂, O₂ et Brooks pour les gaz CO, Ar. Le mélange des gaz a été fait dans une boîte chauffante à une température de 150 °C. Son but était de maintenir l'eau sous la forme de vapeur tout en homogénéisant le mélange réactionnel. Tous les gaz utilisés pour les traitements et la réaction possédaient une pureté >99% comme décrit dans le Tableau 2-1.

Dans le but d'homogénéiser le mélange réactionnel avant le début de réaction, une vanne 3 voies en amont du réacteur a permis de réaliser un « court-circuit » de celui-ci tout en conservant une atmosphère inerte. Pour protéger l'instrumentation d'analyse, un piège permettant de condenser l'eau avec une trempe à 1 °C a été placé en aval du réacteur. L'analyse en sortie a été faite à l'aide d'un spectromètre de masse (MS) Transpector CPM 3 de la marque Inficon. La méthode d'analyse a permis d'enregistrer en continu les unités de masse atomique (m/z) suivantes : 2; 4; 12; 14; 16; 18; 28; 32; 40 et 44. Les données ont été récupérées à partir du logiciel d'acquisition FabGuard.

Le banc utilise un système d'arrêt d'urgence connecté à un détecteur Honeywell de CO et un capteur de pression vérifiant l'aspiration de la hotte. Le déclenchement du système de sécurité provoque l'arrêt du débit de CO et enclenche une alarme en cas de fuite.

2.4.2. Protocole des tests catalytiques et exploitation des résultats

Les tests catalytiques, sauf contre-indication, ont été réalisés dans des conditions isothermes. Dans tous les cas, la vitesse volumique horaire massique (VVHM) sélectionnée est de 36 000 L.h⁻¹.kg⁻¹ selon eq. 2.

$$eq. 2 \quad VVHM \left(L.h^{-1}.kg_{catalyseur}^{-1} \right) = \frac{\text{Débit volumétrique total } (L.h^{-1})}{\text{Masse du catalyseur } (kg)}$$

Pour éviter la migration des grains dans le fritté et les limitations diffusionnelles internes, une masse de catalyseur de 200 mg a été placée dans le réacteur avec une granulométrie comprise entre 106 et 180 μm . Avant tout test catalytique, un traitement sous 100 NmL/min d'un mélange 20% O_2/Ar a été réalisé à 500 °C pendant 1 h. L'objectif est de partir d'un même état de référence tout en éliminant de la surface les différentes espèces chimisorbées. Après chaque traitement, des purges sous argon et hélium ont été réalisées pour une durée de 10 min. La composition sélectionnée du mélange réactionnel a été la suivante : un ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{CO} = 4$; Débits de CO de 10 NmL/min et d'Ar de 65 NmL/min. A ce mélange réactionnel a été ajouté un débit d'He de 5 NmL/min utilisé comme étalon interne pour l'analyse MS. Le ratio de l'intensité du signal MS de l'hélium avant l'étalonnage et avant chaque réaction (Ar à 65 NmL/min et He à 5 NmL/min) est utilisé pour recalibrer les droites d'étalonnage des différents signaux.

Les équations suivantes ont été utilisées afin de déterminer l'activité du catalyseur :

$$\text{eq. 3} \quad \text{Conversion } X_{\text{CO}} (\%) = a \times \frac{[P_{\text{CO},\text{in}}] - [P_{\text{CO},\text{out}}]}{[P_{\text{CO},\text{in}}]} \times 100$$

$$\text{eq. 4} \quad \text{Rendement } Y_{\text{H}_2} (\%) = \frac{[P_{\text{H}_2,\text{out}}]}{[P_{\text{CO},\text{out}}] + [P_{\text{H}_2,\text{out}}]} \times 100$$

$$\text{eq. 5} \quad \text{Rendement } Y_{\text{CO}_2} (\%) = \frac{[P_{\text{CO}_2,\text{out}}]}{[P_{\text{CO},\text{out}}] + [P_{\text{CO}_2,\text{out}}]} \times 100$$

$$\text{eq. 6} \quad \text{Activité (mol}_{\text{H}_2}\text{/molPt/s)} = \frac{Y_{\text{H}_2} \times F_{\text{CO}}}{n_{\text{Pt}}}$$

Les calculs de conversion, rendement et activité sont réalisés avec a le facteur de contraction de la fraction volumique au cours de la conversion, $[P_{\text{X},\text{out}}]$ la pression partielle (bar) du composé X en sortie, $[P_{\text{X},\text{in}}]$ la pression partielle (bar) en entrée, F_{CO} le débit molaire de CO (mol/s).

Les équations de calcul du rendement n'ont été appliquées que dans le cas où la sélectivité était de 100%, et donc que lorsque $[\text{CO}_{\text{in}}] = [\text{CO}_{\text{out}}] + [\text{H}_2,\text{out}]$ avec un ratio CO_2/H_2 obtenu de 1. Les fractions molaires variant fortement entre l'entrée et la sortie par la condensation de l'eau, le choix de ne pas utiliser dans les calculs les mesures de concentrations en entrée a été fait. Pour la suite, une activité molaire correspond à l'activité par mole de Pt et l'activité massique à l'activité par masse de catalyseur.

2.4.3. Protocole des cycles redox avant réaction

Différents traitements réducteurs et/ou oxydants ont été appliqués au catalyseur. En plus du prétraitement oxydant à 500 °C (OX500) réalisé avant chaque réaction, deux types de traitements ont été appliqués : un réducteur (RED) avec l'utilisation de CO ou H₂ et un oxydant (OX) avec l'utilisation d'O₂ ou H₂O. Les conditions expérimentales pour les traitements sont résumées dans le Tableau 2-2.

Tableau 2-2 : Conditions et nomenclatures pour les traitements « redox » appliqués au catalyseur.

	Conditions	Température	Nomenclature
OX500	20% O ₂ /Ar (100 NmL/min pendant 1 h)	500 °C	-
OX sous O₂	20% O ₂ /Ar (100 NmL/min pendant 1 h)	250 ou 500 °C	OX « température »
OX sous H₂O	20% H ₂ O/Ar (100 NmL/min pendant 1 h)	250 ou 500 °C	OX(H ₂ O) « température »
RED sous H₂	20% H ₂ /Ar (100 NmL/min pendant 1 h)	250 ou 500 °C	RED « température »
RED sous CO	20% CO/Ar (100 NmL/min pendant 1 h)	250 ou 500 °C	RED(CO) « température »

Les traitements sont notés de la manière suivante : « traitement » (« composé si différent de H₂ ou O₂ ») « valeur de la température » (Tableau 2-2). Parfois, plusieurs traitements ont été réalisés à la suite. Par exemple, si un catalyseur 0,80Pt subit un traitement réducteur sous monoxyde de carbone, puis un traitement oxydant sous oxygène à 500 °C, la notation sera RED(CO)500-OX500. Dans le cas où uniquement le prétraitement a été appliqué, la nomenclature sera OX500. Pour l'étude de l'effet des traitements réducteurs et oxydants sur l'activité catalytiques, les étapes suivantes ont été réalisées :

- prétraitement du catalyseur (OX500) : oxydation à 500 °C pendant 1 h,
- traitement (RED ou RED-OX) à 250 °C ou 500 °C pendant 1 h,
- test catalytique (WGS) à 230 °C.

2.4.4. Protocole de régénération oxydante

Pour étudier l'effet de différents traitements oxydants après vieillissement sous mélange réactionnel, un protocole de traitements à basse et haute températures a été mis en place (Figure 2-5). Ce protocole a été, par la suite, appliqué pour les analyses DRIFTS *operando*.

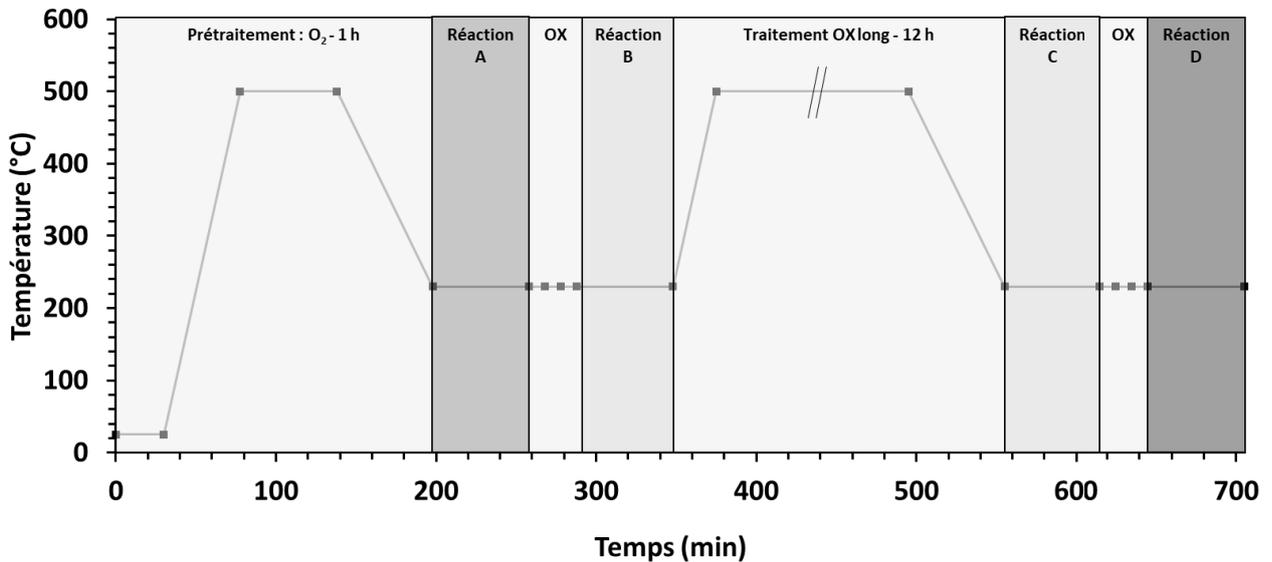


Figure 2-5 : Schéma du profil de température pour l'étude de la régénération du catalyseur après un traitement oxydant à la température de réaction (230 °C) pendant 10 min ou à 500 °C pendant 12 h.

Les annotations « Réaction A, B, C ou D » font référence à la Figure 2-5. Comme le montre cette figure, on peut décomposer les étapes du test catalytique de la manière suivante :

- prétraitement du catalyseur (OX500) : oxydation à 500 °C pendant 1 h,
- test catalytique pendant 1 h à 230 °C (**réaction A**),
- traitement court de 10 min en conditions oxydantes (O₂ ou H₂O) à 230 °C,
- test catalytique pour 1 h à 230 °C (**réaction B**),
- traitement long oxydant de 12 h à 500 °C, après une rampe de température de 10 °C/min,
- test catalytique pendant 1 h à 230 °C (**réaction C**),
- traitement court de 10 min en conditions oxydantes (O₂ ou H₂O) à 230 °C,
- test catalytique (WGS) pendant 1 h à 230 °C (**réaction D**).

2.4.5. Validation des tests catalytiques

2.4.5.1. Absence de limitations diffusionnelles

Les conditions de la réaction de gaz à l'eau ont été choisies de sorte à ne pas avoir de limitations diffusionnelles ou thermodynamiques (Figure 2-6 et Figure 2-7). Pour ce faire, différentes températures, ratios H₂O/CO, temps de contact et granulométrie ont été criblés pour des catalyseurs Pt/CeO₂.

Une vitesse de réaction constante a été trouvée en comparant plusieurs temps de contact pour deux masses distinctes de catalyseur (Figure 2-6A). Nous n'avons donc pas observé de limitations diffusionnelles externes sur une large gamme de conversion.

De la même manière, la diffusion interne a été étudiée pour un catalyseur 0,80Pt en mesurant la conversion pour différentes granulométries. Trois granulométries ont été testées et ont abouti à des conversions de CO et des rendements en H₂ et CO₂ similaires (Figure 2-6B). Ainsi, la diffusion interne ne semble pas limitante pour la réaction de gaz à l'eau.

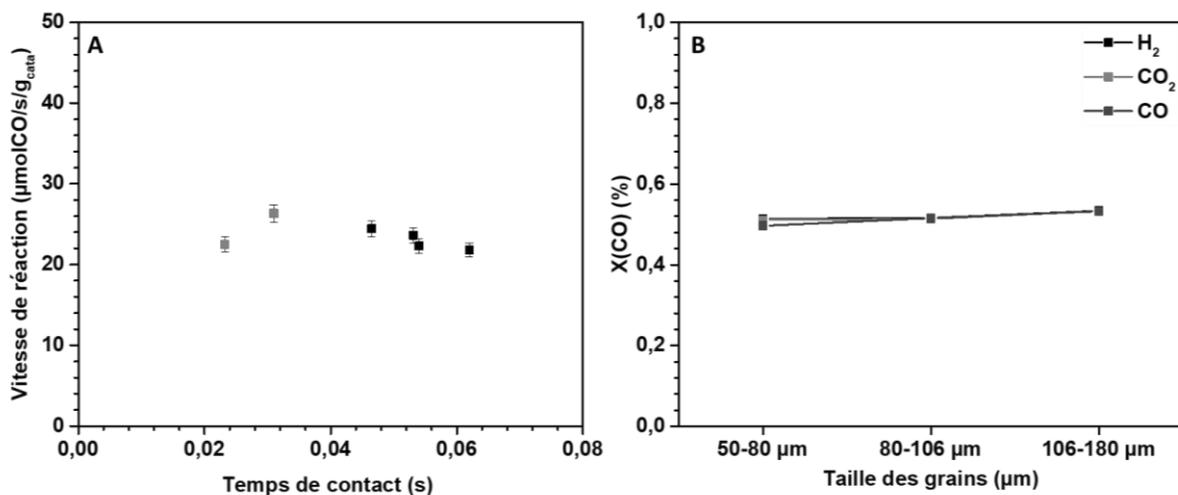


Figure 2-6: Etude de la conversion de CO au cours de la réaction de gaz à l'eau sur un catalyseur 0,80Pt : (A) vitesse de réaction en fonction du temps de contact (50 mg de catalyseur et 150 mg de SiC en rouge – 200 mg de catalyseur en noir; 250 °C, ratio H₂O/CO = 4, 8%CO, débit = 40-162 NmL/min) et (B) conversion de CO et rendements en H₂ et CO₂ pour différentes granulométries (250 °C, ratio H₂O/CO = 2, 8%CO, VVHM= 36 000 L.h⁻¹.kg⁻¹).

2.4.5.2. Comparaison avec les données de la littérature

La Figure 2-7A présente l'impact du ratio H_2O/CO sur la conversion au cours de la réaction de gaz à l'eau pour différentes températures. Ce ratio semble avoir un faible effet sur la conversion de CO en dessous de 40%. Contrairement aux autres ratios H_2O/CO , un plateau est constaté à partir de 60% de conversion pour le ratio $H_2O/CO = 2$. Ces résultats sont cohérents avec les travaux de Luengnaruemitchai *et al.*, qui montrent une limitation cinétique plus importante lorsque le ratio H_2O/CO eau diminue de 5 à 0,7.⁵ La limitation provoquée par l'eau serait due à son rôle important pour promouvoir la formation d'hydroxyles en surface. A partir de ces résultats, un ratio H_2O/CO de 4 a été fixé pour les tests catalytiques. Il a été défini comme le meilleur compromis entre un débit en eau suffisamment faible, pour ne pas saturer le piège à eau trop rapidement, et une cinétique de formation d'hydroxyles à la surface de la cérine qui ne soit pas limitante. La température de réaction, quant elle, a été fixée à 230 °C.

En traçant le diagramme d'Arrhenius entre 180 °C et 250 °C (Figure 2-7B), une valeur d'énergie d'activation de 74 ± 5 kJ/mol est obtenue. Elle est similaire aux valeurs de la littérature comprises entre 60 et 80 kJ/mol.^{101,191,296-298}

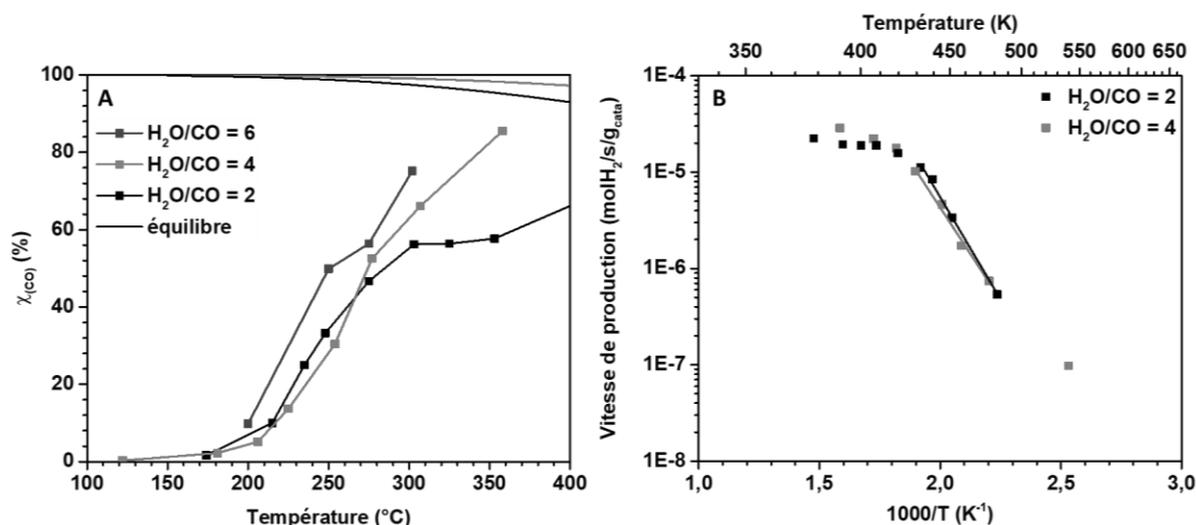


Figure 2-7 : Réaction de gaz à l'eau sur un catalyseur 0,80Pt : (A) conversion en fonction de la température pour différents ratios CO/H_2O (avec 8%CO, 16% – 42% H_2O , $VVHM = 36\ 000\ L.h^{-1}.kg^{-1}$) (B) vitesse de production d' H_2 (mol/s/g_{catal}) en fonction de l'inverse de la température (K^{-1}).

La représentation en échelle logarithmique de la vitesse de production en fonction des pressions partielles (Figure 2-8) permet de déterminer les ordres partiels apparents de CO, H_2O , H_2 et CO_2 pour la réaction de gaz à l'eau. La température de réaction a été variée entre 200 et

250 °C pour obtenir des conversions inférieures à 20%. Les ordres partiels ont été déterminés afin de vérifier leur correspondance avec ceux rapportés dans la littérature. Ils sont d'environ 0 pour CO et CO₂, 0,6 pour H₂O et -0,2 pour H₂. CO et CO₂ ne semblent donc pas avoir d'effet sur la cinétique de réaction. Ces résultats sont en accord avec les ordres partiels de -0.03 pour CO, -0.09 pour CO₂, -0,38 pour H₂ et 0,44 pour H₂O trouvés par Phatak *et al.* pour le système Pt/CeO₂.²⁹⁹ Le catalyseur n'est donc pas empoisonné par CO et CO₂. Pour H₂, l'effet est négatif sur la réaction de gaz à l'eau en raison d'une compétition d'adsorption avec CO à la surface des particules de platine.²⁹⁹ L'eau, quant à elle, a un effet positif sur la cinétique de réaction. Ces tests catalytiques préliminaires sont donc en accord avec les résultats de la littérature.

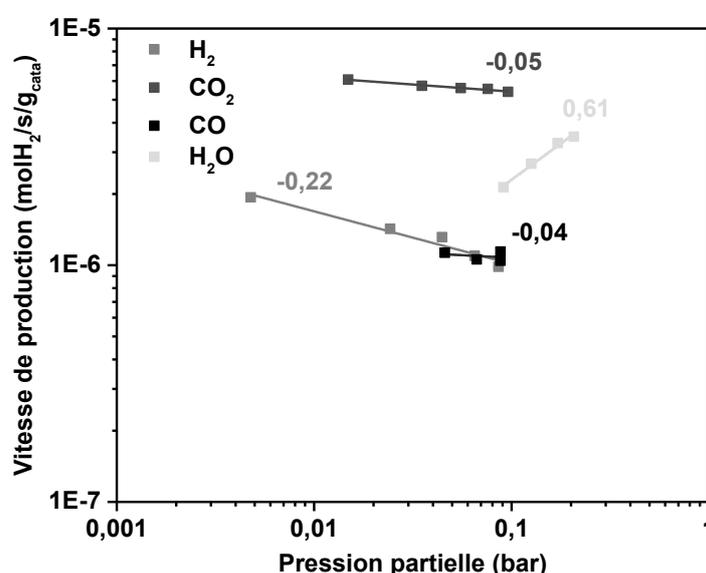


Figure 2-8 : Représentation logarithme de la vitesse de production de H₂ au cours de la réaction de gaz à l'eau en fonction de la pression partielle d'H₂, CO₂, CO et H₂O (pour une température comprise entre 200 °C et 250 °C et un ratio H₂O/CO entre 1 et 4).

2.5. Caractérisation des catalyseurs

2.5.1. Mesure de la surface spécifique par méthode BET

L'objectif principal de cette mesure a été de vérifier la stabilité de la cérine commerciale au cours de la synthèse et de la réaction de gaz à l'eau. Les surfaces spécifiques ont été mesurées par volumétrie d'azote physisorbé à -196 °C à l'aide d'un appareil Micromeritics ASAP 2020 et d'une cellule en Pyrex de masse connue.

Avant toute mesure, une masse d'environ 150 mg de l'échantillon a été placée dans une cellule en Pyrex équipée d'une vanne. L'échantillon subit ensuite une désorption à 300 °C

jusqu'à stabilisation du vide à 10^{-3} mbar. La cellule, une fois remplie d'azote, a été pesée pour déterminer la masse exacte de l'échantillon. Les isothermes d'adsorption ont été ensuite déterminées par adsorption de N_2 à la température de l'azote liquide (-196°C) avec l'équation eq. 7.

$$\text{eq. 7} \quad S_{BET} = \frac{\sigma \times v_m \times N_A}{V}$$

Les calculs de la surface spécifique (S_{BET}) sont réalisés à partir de σ la surface occupée par une molécule de N_2 ($1,62 \text{ nm}^2$ à la température de l'azote liquide -196°C), v_m le volume d'une monocouche de gaz adsorbé, N_A le nombre d'Avogadro et V le volume molaire à -196°C .

2.5.2. Analyse élémentaire du platine et des dopants

L'analyse de la teneur en platine et en dopants a été réalisée en utilisant la spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF) et la spectrométrie d'émission optique (ICP-OES). Ces analyses ont été réalisées par le service d'analyse chimique de l'IRCELYON.

2.5.2.1. Spectroscopie de fluorescence X

Le faisceau X possède une énergie supérieure à l'énergie d'ionisation et permet donc d'ioniser l'atome en arrachant les électrons de cœur. L'atome est alors dans un état excité. Pour retourner à son état fondamental une possibilité est la fluorescence X, se traduisant par l'émission d'un photon X lors de la transition d'un électron de plus haute énergie vers le niveau de cœur. L'analyse est dite dispersive en énergie, avec un semi-conducteur discriminant la longueur d'onde du photon X et convertissant son énergie en impulsions électriques. Comme chaque transition est caractéristique des atomes analysés, le spectre d'émission permet de quantifier différents éléments dans l'échantillon.

La spectroscopie de fluorescence des rayons X (XRF) a été privilégiée pour son gain de temps lors de la préparation des échantillons en comparaison à l'ICP-OES. Cette technique d'analyse a été principalement utilisée pour déterminer la quantité de platine dans le cas des matériaux non dopés. Pour les dopants, l'analyse ICP-OES a été privilégiée pour s'affranchir des effets de matrice. En effet, en XRF, les atomes constituant l'échantillon, tels que les dopants, modifient l'intensité du signal et donc la réponse du platine.

La quantification du platine a été réalisée à l'aide d'une droite d'étalonnage (Figure 2-9) sur un spectromètre Epsilo 4 de la marque Malvern Panalytical. Elle a été établie à partir d'étalons externes Pt/CeO₂ dont les teneurs en platine ont été quantifiées par ICP-OES. Une quantité d'environ 1 g d'échantillon, préalablement broyé, a été placée dans une capsule. L'analyse a été faite sous un flux d'He. La raie sélectionnée pour la quantification du Pt est la L α .

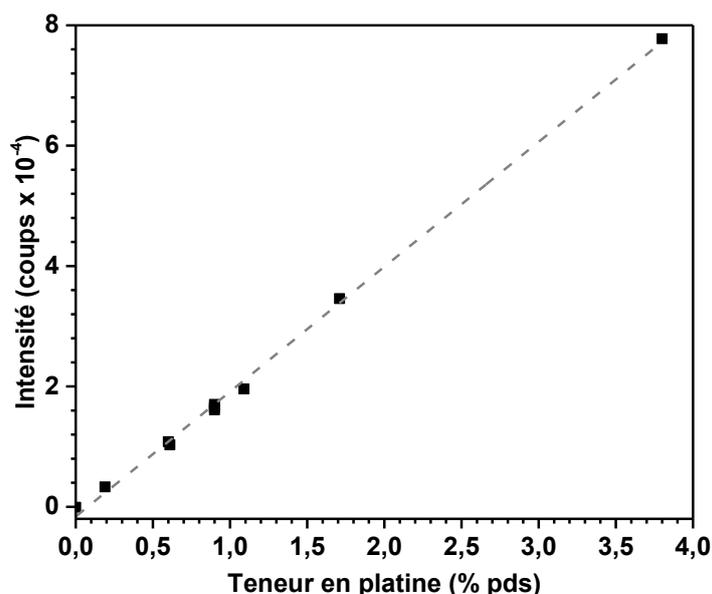


Figure 2-9 : Droite d'étalonnage XRF de l'intensité mesurée à 9,71 keV en fonction de la teneur en Pt.

2.5.2.2. Spectroscopie à plasma à couplage inductif

La quantification des dopants et du platine pour la droite d'étalonnage a été obtenue à partir d'un spectromètre d'émission optique (ICP-OES : *Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry*) ACTIVA (Jobin Yvon). Les solides à analyser ont été minéralisés par attaque acide (H₂SO₄ + eau régale HNO₃/HCl) à une température comprise entre 150 et 200 °C. La solution a été diluée avant d'être injectée dans l'appareil. Un capillaire permet de prélever la solution et former un aérosol au niveau d'un plasma d'argon. L'échantillon est alors évaporé et ionisé par le plasma. Les électrons des atomes entrent dans un état excité et émettent un rayonnement à une longueur d'onde caractéristique de l'atome analysé lors de la désexcitation. L'intensité des photons émis permet alors de déterminer la quantité de Pt en comparaison avec une référence dont la quantité est connue. L'analyse du platine a été réalisée aux longueurs d'onde 265,945 et 214,423 nm.

2.5.3. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

La spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX) a été réalisée avec un microscope QUATTRO (Thermofischer Scientific) appartenant au Consortium Lyon Saint-Etienne de Microscopie (CLYM). Les images de microscopie électronique à balayage (SEM) ont été enregistrées avec une énergie de 20 kV et un grandissement de 2500 à basse pression. Pour chaque analyse, 100 zones rectangulaires (2 x 2 μm) ont été analysées par la sonde EDX, de manière à obtenir une analyse statistique la plus représentative possible de l'échantillon. Les temps d'acquisition des spectres étaient de 40 s. Pour mesurer la quantité de platine dans chaque zone, la bande $M\alpha$ à 2,1 keV du spectre EDX a été intégrée.

Les analyses *ex situ* ont été réalisées à l'état frais pour vérifier l'hétérogénéité de l'échantillon (mélange mécanique) et après des traitements réducteurs-oxydants (voir Figure 2-3 p.72). Les cycles ont été réalisés à 500 °C avec un débit total de 100 NmL/min. Ils étaient composés d'un traitement oxydant avec de l'air synthétique, d'un traitement réducteur sous 20% d' H_2 puis d'un dernier traitement oxydant (Figure 2-3).

2.5.4. Diffraction des rayons X

2.5.4.1. Analyse de routine

La diffraction des rayons X (XRD) permet de déterminer la composition cristalline d'un échantillon. Les analyses ont permis de calculer la taille des cristallites grâce à l'équation de Scherrer (eq. 8) et de détecter l'éventuelle présence de platine cristallin en surface. Les analyses ont été effectuées dans une configuration optique de Bragg-Brentano sur un appareil Bruker D8 Advance A25 équipé d'un détecteur LynxEye XE-T. Le diffractomètre utilise l'émission de la raie $K\alpha$ du cuivre dont la longueur d'onde (λ) est de 1,54184 Å. Les diffractogrammes ont été acquis en faisant varier l'angle de diffraction 2θ de 20 à 80 ° avec un goniomètre utilisant un pas de 0,035 ° et un temps d'acquisition de 4 s par pas.

Les traitements des diffractogrammes ont été réalisés à partir du logiciel Diffrac.eva. Pour chaque diffractogramme, la ligne de base et le signal dû à la radiation $K\alpha_2$ du cuivre ont été soustraits. Le logiciel a permis de déterminer la largeur à mi-hauteur des raies et donc la taille des cristallites selon l'équation eq. 8. Le calcul de la taille de cristallite (t) en nm est réalisé avec k le facteur de correction de la largeur de 0,9, λ la longueur d'onde incidente, s la largeur

optique instrumentale de $0,025^\circ$, θ la moitié de la déviation d'onde et H la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction.

$$\text{eq. 8} \quad t = \frac{k \times \lambda}{(H-s) \times \cos(\theta)}$$

2.5.5. Etude de la diffusion du platine dans le réseau cristallin de la cérine par XRD *in situ*

Pour réaliser des expériences *in situ*, un diffractomètre D8 Advance de Bruker a été utilisé. Il est équipé d'un détecteur LynxEye XE-T et d'une source de rayonnement en Cu d'une puissance de 1,6 kW (40 kV et 40 mA). La cellule *in situ* est pourvue d'une chambre chauffante Anton Paar XRK900 et de lignes d'air, N₂, O₂ et H₂. Comme pour l'appareil de routine, il fonctionne en géométrie de Bragg-Brentano.

Des mesures XRD *in situ* ont été réalisées sur des solides séchés et catalyseurs frais (après calcination) pour étudier l'incorporation du platine dans le volume de la cérine. Le protocole de température est décrit à la Figure 2-10. L'objectif a été de suivre l'évolution du paramètre de maille de la cérine à différents paliers de température sous 25 NmL/min d'air synthétique. Pour chaque palier ; les conditions d'acquisition étaient de $0,035^\circ/\text{pas}$ et 4 s/pas de 20° à 100° (2θ). Pour les trois dernières analyses à 500°C , le pas a été changé pour une valeur de 2 s/pas.

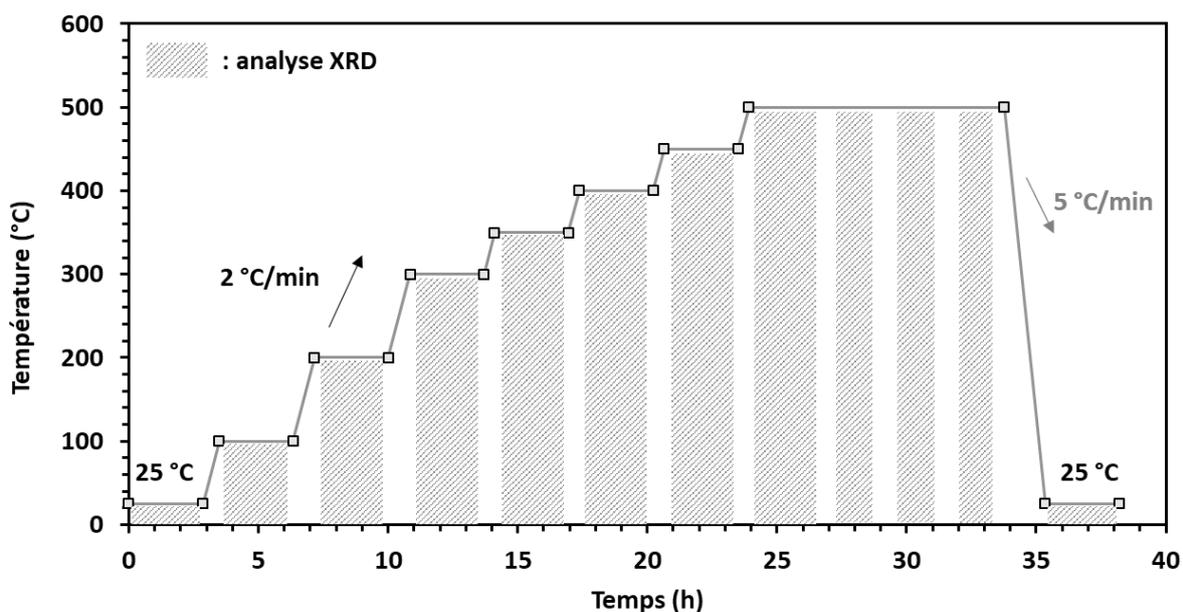


Figure 2-10 : Programme de température et d'analyses XRD *in situ* sous air.

Le paramètre de maille a été calculé à l'aide d'un affinement de Rietveld avec le logiciel Fullprof (Figure 2-11). Les données de départ pour l'affinement ont été choisies à partir de la base de données du centre international de diffraction (ICDD). Pour chaque affinement, l'erreur instrumentale a été prise en compte. En tout, 17 paramètres ont été ajustés au cours de la méthode par une fonction de Thompson Cox Hastings pseudo-Voigt. L'ordre des paramètres affinés a été le suivant :

- 10 paramètres de la cérine : affinement du bruit de fond par 6 paramètres, la fonction de déplacement de la hauteur de surface de l'échantillon par la fonction SyCos, le facteur d'échelle cristallographique (Sc), le paramètre de maille (a_{CeO_2}), la taille des cristallites de la cérine (Y),
- les facteurs d'agitation thermique $B(Ce)$ et $B(O)$ en vérifiant qu'ils ne soient pas négatifs,
- la taille des particules ($GausSiz$),
- la contrainte (U),
- les paramètres du pic du platine à $2\theta = 40^\circ$: l'échelle cristallographique (Sc), la taille des cristallites (Y), et le paramètre de maille (a_{Pt}).

Après chaque affinement, le facteur R-Bragg (mesure de l'accord entre l'intensité expérimentale et affinée) a été vérifié pour justifier de la fiabilité des résultats.

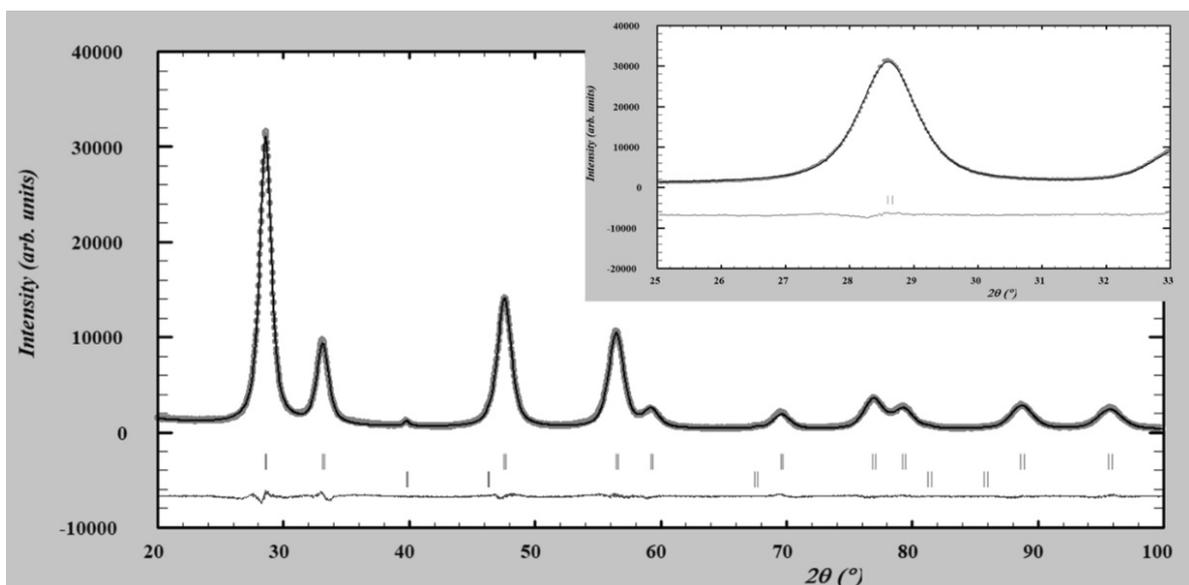


Figure 2-11 : Exemple d'affinement de Rietveld obtenu pour un catalyseur 3,80Pt à partir du logiciel Fullprof.

2.5.6. Microscopie électronique en transmission à balayage

Les échantillons analysés par microscopie électronique étaient des échantillons frais ou ayant servi à catalyser la réaction de gaz à l'eau. L'objectif de l'analyse était d'observer les espèces platine à la surface de la cérine. Les analyses de microscopie ont été réalisées au sein du CLYM sur le microscope électronique en transmission environnemental (*Environmental Transmission Electron Microscope*, ETEM) situé à l'IRCELYON. Il s'agit d'une version Titan G2 80-300 kV (FEI) équipée d'un correcteur d'aberration sphérique de l'objectif. Les analyses ont été majoritairement réalisées en mode STEM (*Scanning Transmission Electron Microscope*)- ADF (*Annular Dark Field*) pour lequel une résolution de 0,136 nm est obtenue.

Pour chaque préparation, quelques milligrammes de l'échantillon ont été broyés et mis en suspension dans de l'éthanol sous ultrasons. Deux à trois gouttes de la suspension ont été déposées à la surface du film carboné troué d'une grille de cuivre de maillage 300 *mesh*. L'échantillon a été ensuite séché à l'air à l'aide d'une lampe incandescente. La grille a été nettoyée avant toute analyse pendant 30 s sous plasma O₂/Ar à l'aide d'un appareil GaLa Instrumente Plasma Prep 5 afin d'éliminer toutes traces de composés volatils ou carbonés.

2.5.7. Spectroscopie microRaman

2.5.7.1. Analyse de routine et acquisition de cartographie

La spectroscopie microRaman consiste à analyser la diffusion inélastique de photons monochromatiques par un échantillon. Le spectre Raman permet d'analyser des modes de vibration caractéristiques de l'échantillon. Cette analyse a permis de suivre les modifications de l'état d'oxydation des espèces Pt et de la structure de la cérine au cours de la réaction de gaz à l'eau. Pour chaque échantillon, des analyses *ex situ* ont été réalisées avant et après réaction.

Les spectres Raman ont été enregistrés avec un spectromètre LabRAM HR de Jobin Yvon (Horiba). L'échantillon était excité avec une lumière monochromatique à 514,53 nm d'un laser à argon. En amont de l'échantillon, le chemin optique comprenait des miroirs de renvoi, une densité optique pour réduire la puissance du laser et un objectif x50 focalisant le laser sur une surface d'environ 2 μm . Celui-ci servait également à recueillir la lumière rétrodiffusée par l'échantillon, qui traversait un filtre *edge* pour fortement atténuer la diffusion Rayleigh, et un trou confocal pour filtrer spatialement le signal. Un réseau de diffraction 300 traits.mm⁻¹

permettait de disperser la lumière Raman avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} sur un détecteur CCD Open Electrode (1024x256 pixels) refroidi à -75 °C par effet Peltier.

Avant chaque analyse, une plaque de silicium a été analysée pour calibrer sa bande principale à 521 cm^{-1} . L'échantillon a été placé sous l'objectif x 50 et la réponse du détecteur a été optimisée en modifiant légèrement la distance focale sous un faisceau de lumière blanche. Celle-ci était utilisée afin d'acquérir une image nette de la zone d'analyse. Selon l'information voulue, une densité optique a été utilisée pour obtenir une puissance de 1 mW ou 0,15 mW à la surface de l'échantillon. Cette dernière valeur a permis d'obtenir une qualité spectrale suffisante sans déstabiliser des espèces (peroxo notamment) avec le faisceau laser. Lorsque le temps d'analyse le permettait, le temps d'acquisition par cycle a été choisi de telle sorte que le nombre de coups de la bande F_{2g} (bande la plus intense) soit maximal (environ 40 000 coups) sans saturer le détecteur. Pour supprimer les pics parasites et augmenter le rapport signal/bruit de fond, l'analyse d'une zone a toujours été répétée deux fois. Le traitement des spectres a été réalisé avec le logiciel Labspec. Les traitements incluaient la soustraction de la ligne de base, la normalisation sur la bande F_{2g} ou 2LO des spectres et le lissage.

Le spectromètre Raman permet également de cartographier un échantillon avec sa platine motorisée XY d'une résolution de $0,1 \text{ }\mu\text{m}$. La platine est commandée par le logiciel d'acquisition Labspec et permet donc d'obtenir des images hyperspectrales. Le traitement des cartographies permet de réaliser des images composées de pixels définis par un paramètre spectral sélectionné (aire, rapport d'aire, position, intensité, largeur, etc.). La Figure 2-12 montre un exemple réalisé à partir de l'aire de la bande $\nu(\text{Pt-O})$ à 680 cm^{-1} . Les cartographies ont été utilisées pour déterminer l'homogénéité du platine à la surface des échantillons à l'échelle micrométrique et pour obtenir un spectre moyen représentatif des catalyseurs.

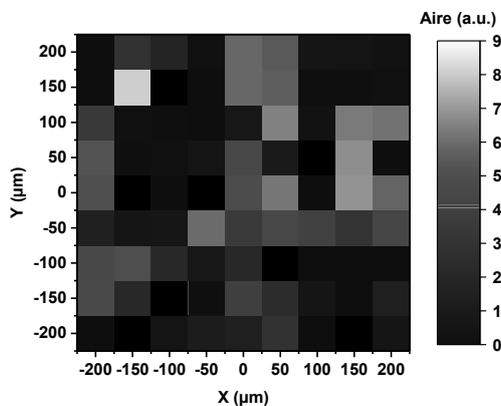


Figure 2-12 : Exemple d'image hyperspectrale réalisée à partir de l'aire de la bande de $\nu(\text{Pt-O})$ à 680 cm^{-1} . Les spectres ont été normalisés sur la hauteur de la bande F_{2g} .

2.5.7.2. *Analyse in situ et operando*

Les études *in situ* et *operando* ont été réalisées dans une cellule THMS600 (Linkam) pour la cartographie ou dans une cellule « maison » composée d'un fritté et d'un doigt de gant.

La cellule Linkam fonctionnant en lit léché a été utilisée pour les études *in situ*. Elle est composée d'un bloc métallique chauffé par une résistance permettant d'atteindre des températures de 600 °C. L'échantillon a été déposé sous forme de couche fine à la surface du bloc pour éviter les pertes thermiques. Un circuit de refroidissement permet de protéger des fortes températures la fenêtre de la cellule, le joint d'étanchéité ainsi que l'objectif du microscope. Un thermocouple est situé dans le bloc chauffant pour réguler la température de la cellule. Pour connaître la température réelle du lit de poudre, une calibration a été réalisée en fonction de la température du bloc chauffant. Le lit de poudre est léché par un gaz pouvant être composé d'H₂, O₂, N₂ et CO₂.

2.5.7.3. *Cartographie microRaman in situ*

Les mêmes conditions d'analyse que celles de routine ont été utilisées pour les études *in situ* dans la cellule commerciale Linkam THMS600. La puissance du laser a été fixée à 0,29 mW avec un temps d'analyse de 40 s après oxydation et de 450 s à l'état réduit. Pour visualiser la diffusion du platine, des images Raman hyperspectrales ont été réalisées en cartographiant une surface de 400 x 400 µm avec un incrément de 50 µm, soit un total de 81 analyses. Une première cartographie de l'échantillon a été réalisée à l'état frais avant tout traitement. L'échantillon a d'abord été oxydé à 500 °C sous 40 NmL/min d'air synthétique avec un rampe de température de 10 °C/min. Il a été ensuite réduit et réoxydé à 500 °C respectivement sous 40 NmL/min de 20% H₂ ou 20% O₂/N₂ pendant 1 h avec une rampe de température de 10 °C/min. Les cartographies ont été enregistrées après chaque traitement afin de suivre la diffusion du platine (Figure 2-3).

2.5.8. Résonance paramagnétique électronique

La résonance paramagnétique électronique repose sur l'effet Zeeman et permet de détecter des espèces paramagnétiques au sein de l'échantillon. Les espèces paramagnétiques sont des éléments possédant un électron non apparié (sels, radicaux, éléments de transition).

Fréquemment, le nombre de spin est de $\frac{1}{2}$ et présente un seul signal, sauf dans le cas de couplage hyperfin avec des spins nucléaires. L'analyse paramagnétique a permis de mettre en avant la présence de cations Ce^{3+} , de centres colorés et d'espèces superoxo pour les différents échantillons.

Les spectres EPR ont été acquis avec un spectromètre Bruker. Les analyses ont été réalisées à une température de 120 K, une fréquence micro-ondes de 9,6456 GHz, une puissance de 1,6 mW ainsi qu'une modulation de 0,5 mT et 100 kHz. Les interprétations ont été réalisées à partir de 3 éléments : le champ de résonance pour attribuer les sites paramagnétiques (facteur de Landé, eq. 9), la double intégration du signal pour quantifier le nombre de spin et la largeur du signal.³⁰⁰

$$eq. 9 \quad g = \frac{hf}{\mu_B H}$$

2.5.9. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X

La spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) est une technique qui consiste à mesurer l'énergie cinétique de photoélectrons suite à l'irradiation de photons X. L'énergie des rayons X permet d'analyser les électrons de cœur des éléments. L'énergie cinétique de l'électron recueilli par le détecteur sera caractéristique de l'élément et de son état d'oxydation. Des expériences sous conditions de pression proche de la pression atmosphérique (NAP-XPS) ont été réalisées sur la ligne de CIRCE au synchrotron ALBA avec la collaboration de Luis Cardenas, d'Ignacio Villar et Virginia Pérez Dieste. L'appareil est muni d'un réseau monochromatique permettant de travailler avec une énergie incidente comprise entre 100 et 2000 eV.

Les échantillons ont été mis en suspension dans l'éthanol à l'aide d'un bain à ultrasons avant d'être déposés à la surface d'une feuille d'Ag. Le dépôt a été contrôlé de sorte à minimiser l'épaisseur de l'échantillon et donc les effets de charge de la cérine. La feuille d'Ag a permis de calibrer l'énergie cinétique des spectres d'émission sur le niveau de Fermi et de réduire les effets de charge par sa forte conductivité électronique. Les niveaux de cœur C1s, Ag3d et Pt4f ont été acquis à 500 eV tandis que les niveaux O1s et Ce3d ont été acquis à 1100 eV.

Des analyses de spectroscopie de photoémission résonante (ResPES) de la bande de valence ont été réalisées en variant l'énergie entre 110 et 130 eV. Cette dernière analyse a pour objectif d'exalter la réponse de Ce^{3+} et ainsi d'obtenir une mesure semi-quantitative de ces ions

en surface. Contrairement aux autres analyses à plus hautes énergies (500 et 1100 eV) et à l’XPS classique, la technique ResPES induit moins de photoréduction de la surface des catalyseurs.³⁰¹

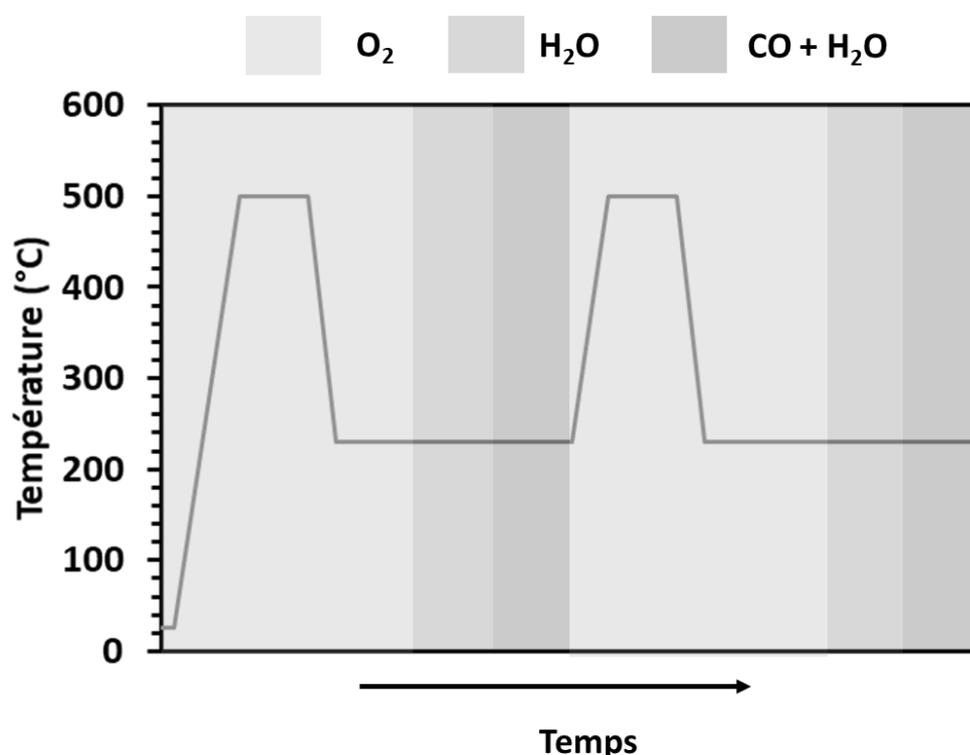


Figure 2-13 : Protocole de température et des gaz pour les analyses NAP-XPS.

Les analyses ont été réalisées à une pression de 2 mbar pour ne pas trop diminuer l’intensité du signal. Le protocole, comme le montre la Figure 2-13, consistait en un traitement oxydant à 500 °C sous 2 mbar d’O₂, d’un passage sous H₂O à 230 °C, puis sous conditions de réaction de gaz à l’eau avec un ratio H₂O/CO de 2. Une analyse MS complémentaire permet de contrôler la production de CO₂ et d’H₂. Après stabilisation du signal MS, après 1 h sous CO et H₂O, des spectres XPS et ResPES ont été acquis sur les niveaux d’énergies cités précédemment. Tous les spectres ont été décomposés en utilisant une fonction pseudo-Voigt.

2.5.10. Spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse

La spectroscopie infrarouge (IR) est une méthode d’analyse des états vibrationnels de la matière. Elle consiste généralement en l’absorption par l’échantillon d’une lumière infrarouge comprise entre 10 et 4000 cm⁻¹. Les fréquences d’absorption de l’échantillon correspondent à celles de modes de vibration des molécules et matériaux.

Dans le cadre de ces travaux, la méthode employée est la spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse à transformée de Fourier (DRIFTS). Les spectres IR ont été obtenus à partir d'un spectromètre Thermo Nicolet IR-TF 6700 muni d'une source céramique, et d'une source laser en complément pour localiser le point d'impact du faisceau. Les analyses DRIFT *in situ* et *operando* ont été réalisées dans une cellule Harrick-HVC-DRP. La cellule peut être réglée en température de -100 °C à 600 °C. Sa géométrie se rapproche de celle d'un réacteur sous flux à lit fixe avec une alimentation en gaz par le haut et un solide pulvérulent (environ 30 mg) retenu par une grille en acier inoxydable dans un creuset. Un thermocouple est placé dans le bloc chauffant pour déterminer la température de la cellule. Pour connaître la température réelle, une calibration de la température du lit de poudre en fonction de la température de la cellule a été réalisée à l'aide d'un pyromètre IR. La cellule DRIFTS est équipée de fenêtres de ZnSe absorbant faiblement dans l'IR. Le faisceau IR diffusé à la surface de l'échantillon a été analysé par un détecteur MCT à haute sensibilité, refroidi par de l'azote liquide.

Le schéma du montage pour l'analyse infrarouge est décrit par la Figure 2-14. Les lignes de gaz ont permis de délivrer dans la cellule les gaz O₂, H₂, CO et He. Les débits pour réaliser les mélanges sont contrôlés à partir de débitmètres Brooks. L'étanchéité de la cellule est assurée par un joint refroidi à l'aide d'un circuit de refroidissement.

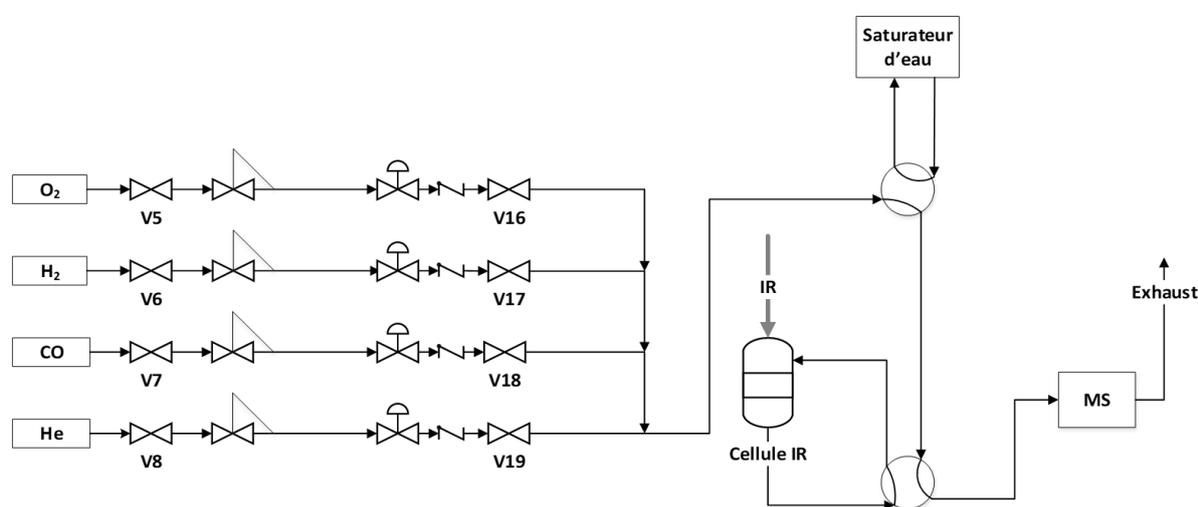


Figure 2-14 : Schéma du banc d'analyse DRIFTS *operando*.

Le logiciel Thermo OMNIC a été utilisé pour enregistrer les spectres IR. Les analyses ont été réalisées de 700 à 4000 cm⁻¹ avec une analyse de 32 scan et une résolution de 4 cm⁻¹. Avant chaque analyse, la focalisation a été optimisée pour maximiser l'absorbance. Le spectre de fond (*background*) a été choisi selon les interprétations souhaitées. Il a été réalisé soit sur

l'échantillon après prétraitement, soit sur de la poudre de KBr soumise à des pressions partielles de gaz et à des températures identiques.

2.5.10.1. Chimisorption de CO à température ambiante

Avant chaque adsorption de CO, les catalyseurs ont été prétraités à 500 °C pendant 1 h sous air synthétique ou sous He après vieillissement pendant la réaction de gaz à l'eau. L'adsorption de CO a été réalisée entre -10 et 20 °C sur 50 mg de catalyseur, sous un flux de 2% CO/He à 25 NmL/min. Les analyses ont été réalisées pendant 30 min sous CO puis pendant 30 min sous purge d'He à 0 °C, puis à 20 °C.

2.5.10.2. Chimisorption de CO lors d'une montée en température

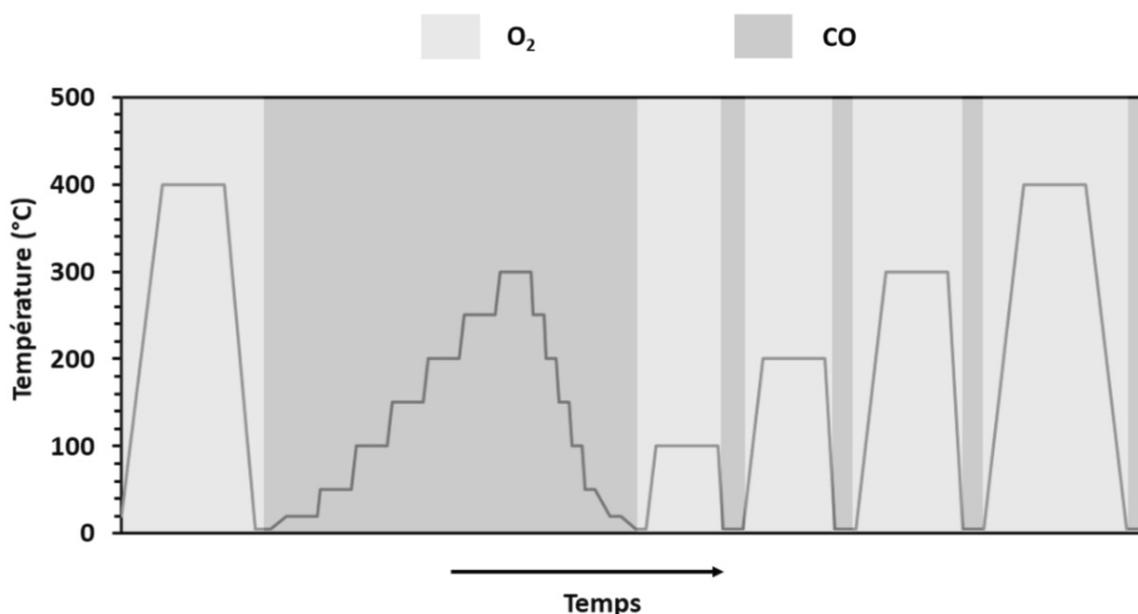


Figure 2-15 : Programme de température et gaz utilisés pour la chimisorption réactive de CO.

Le protocole de température et de l'utilisation des gaz pour la chimisorption de CO est représenté sur la Figure 2-15. Dans un premier temps, un prétraitement des catalyseurs sous air synthétique a été réalisé entre 400 et 500 °C. Une rampe de température de 10 °C/min sous 25 NmL/min de 2% CO/He a ensuite été appliquée à la cellule DRIFTS avec des paliers à 50, 100, 150, 200, 250 et 300 °C de 30 min chacun. Pendant chaque palier, trois analyses ont été réalisées : une dès la première minute, une à 15 min et une dernière avant le début de la nouvelle rampe de température. Au cours de la redescente en température, des paliers de 15 min ont été réalisés aux mêmes températures qu'à la montée. Deux analyses ont été réalisées à chaque palier

de la redescende en température. Une fois la température de 0 °C atteinte, les catalyseurs ont été réoxydés à 100 °C, 200 °C, 300 °C et 400 °C sous air synthétique. Après chaque réoxydation, une chimisorption de CO a été réalisée à 0 °C pour suivre la redispersion du platine. Pour traiter ces analyses, des spectres de KBr sous 2% CO/He avec un débit de 25 NmL/min ont été soustraits aux spectres de chimisorption de CO.

2.5.10.3. *Suivi operando*

Les pressions partielles d'eau utilisées ne pouvaient pas être similaires à celles des tests catalytiques. Un saturateur a été ajouté au montage équipé d'une vanne by-pass afin d'utiliser la pression de vapeur saturante en eau. Les conditions opératoires sont résumées dans le Tableau 2-3.

Tableau 2-3 : Comparaison des conditions opératoires de réaction de gaz à l'eau sur le banc de test et dans la cellule DRIFTS.

	Test catalytique	Cellule DRIFTS
Pression partielle CO (mbar)	80	5
Pression partielle H₂O (mbar)	320	20
Ratio H₂O/CO	4	4
Température (°C)	230	230
VVHM (L.h⁻¹.g⁻¹)	36	60
Temps de contact (s)	0,1	0,06

Au cours d'une analyse *operando*, le ratio H₂O/CO = 4 a été maintenu, avec les pressions partielles suivantes : P_{CO} = 5 mbar et P_{H₂O} = 20 mbar. Les analyses ont été réalisées toutes les deux minutes au cours de la réaction avec une soustraction du fond réalisée après le prétraitement oxydant à 230 °C. Un spectromètre de masse Transpector CPM 3 de la marque Inficon a été placé à l'évent pour analyser les gaz d'entrée et de sortie. Les protocoles de prétraitement « redox » et de régénération par post-traitement oxydant, effectués lors des tests catalytiques, ont été directement appliqués aux catalyseurs dans la cellule DRIFTS.

2.5.11. Analyse sous réduction en température programmée

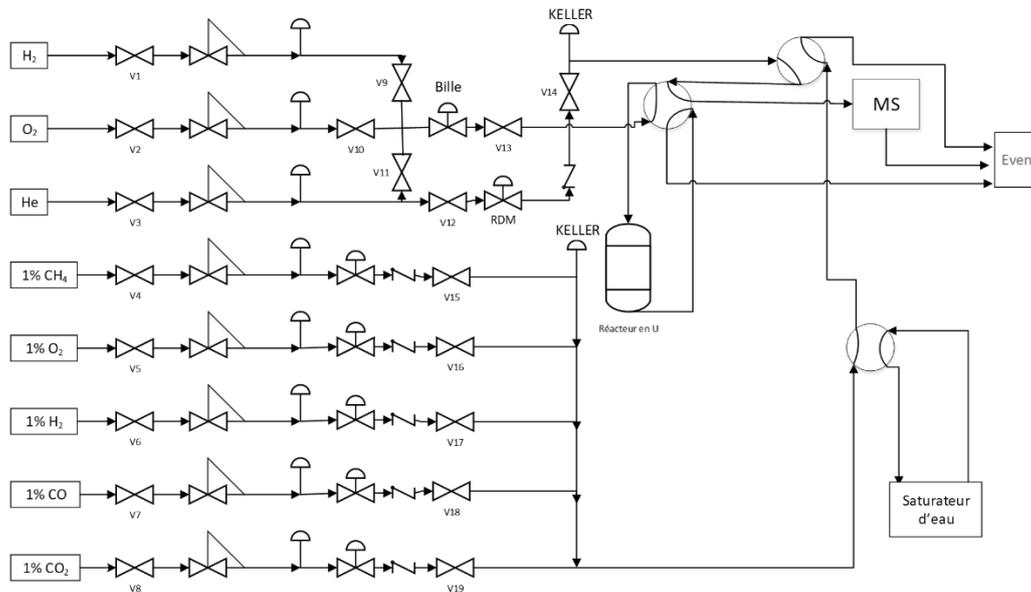


Figure 2-16 : Schéma du banc de mesures TPR, TPO et TPD.

Les analyses de réduction en température programmée (TPR) sous H_2 ou CO ont été réalisées dans un réacteur en U avec le catalyseur positionné sur de la laine de quartz. La régulation du four a été faite à l'aide d'un thermocouple situé entre le four et le réacteur. La température a été relevée à l'aide d'un thermocouple annexe situé dans le four au niveau du lit catalytique.

Le réacteur était alimenté par des voies de gaz dédiées soit aux prétraitements des solides, soit aux traitements par réduction/oxydation/désorption programmées. Les mélanges utilisés pour caractériser les catalyseurs étaient : $10\%H_2/He$, $1\%CO/He$, ou $1\%O_2/He$. En amont du réacteur, une vanne quatre voies débouchant sur un saturateur d'eau a été ajoutée pour réaliser des réactions de gaz à l'eau et des mesures TPR *in situ* après réaction. Pour les traitements du catalyseur, O_2 , He et H_2 purs étaient délivrés à l'aide d'un débitmètre à bille. Les débits des gaz de caractérisation, quant à eux, étaient contrôlés par des débitmètres Brooks. Tous les traitements et analyses ont été réalisés sous un débit de 40 NmL/min pour une VVHM comprise entre 24 et $48 \text{ L.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$, selon la masse de catalyseur. Une purge sous He de minimum 10 min a été réalisée avant chaque changement de conditions expérimentales.

L'analyse en sortie a été faite à l'aide d'un spectromètre de masse 9 Omnistar GSD 301 O_2 de marque Pfeiffer Vacuum. Comme pour les tests catalytiques, la méthode d'analyse sélectionne les masses atomiques suivantes : 2 ; 4 ; 12 ; 14 ; 16 ; 18 ; 28 ; 32 ; 40 et 44 . Le système

de vannes 4 voies et 6 voies a permis d'analyser en continu les gaz dilués pendant les traitements oxydants/réducteurs du catalyseur.

2.5.12. Réduction en température programmée sous H₂

Les analyses H₂-TPR ont été réalisées sur 50 mg de catalyseur sous un débit de 40 NmL.min⁻¹, soit une VVHM de 48 L.h⁻¹.g⁻¹. Un premier prétraitement a été réalisé sur le solide à 500 °C sous air synthétique pendant 1 h, avec une rampe de température de 10 °C/min pour désorber les espèces de surface. Différents prétraitements ont pu être appliqués aux catalyseurs, selon le phénomène à observer. Avant toute analyse TPR, le lit catalytique est traversé deux fois par un flux d'H₂ à température ambiante jusqu'à stabilisation du signal, avec une purge d'He entre les deux. L'objectif a été d'analyser la chimisorption d'H₂ à température ambiante. Plusieurs cycles de réduction et oxydation ont été réalisés à 500 °C avec une rampe de température de 10 °C/min. Pour la réduction, une fois la température de 500 °C atteinte, le catalyseur était placé sous H₂ pur pendant 1 h. Après un cycle de réduction, les catalyseurs ont été réoxydés à 500 °C sous air synthétique pendant 1 h avec une rampe de température de 10 °C/min. Deux cycles de réduction ont généralement été réalisés sur chaque catalyseur pour étudier l'effet des traitements « redox ».

Pour l'analyse des mélanges mécaniques, une masse de catalyseur de 100 mg était balayée par un débit de 40 NmL.min⁻¹ soit une VVHM de 24 L.h⁻¹.g⁻¹. La masse a été augmentée pour bien observer les phénomènes de réduction de la cérine pure. Trois cycles d'oxydation et de réduction ont été réalisés pour étudier la diffusion du platine.

2.5.13. Réduction en température programmée sous CO

Les analyses CO-TPR ont été réalisées sur 50 mg de catalyseur balayé par un débit de 40 NmL.min⁻¹, soit une VVHM de 48 L.h⁻¹.g⁻¹. Un prétraitement a été réalisé à 500 °C sous O₂ pendant 1 h avec une rampe de température de 10 °C/min pour désorber les espèces de surface. Comme pour la réduction sous H₂, le volume chimisorbé à température ambiante a été déterminé en balayant deux fois le catalyseur par un mélange 1% CO/He. Après stabilisation du signal de CO ($m/z = 28$), une rampe de température de 10 °C/min a été lancée jusqu'à atteindre 500 °C. Une fois revenue à la température ambiante, une désorption sous He et une oxydation sous 1%O₂/He ont été réalisées à 500 °C avec un palier d'une heure.

**Chapitre 3 : Etude de la dynamique
structurale du platine pour le système
Pt/CeO₂ à différentes échelles**

3.1. Introduction

Les propriétés catalytiques du système Pt/CeO₂ dépendent fortement de l'environnement atomique du platine.³⁰² Celui-ci peut être modifié lors de traitements oxydants ou réducteurs car ils induisent respectivement une redispersion ou une agglomération des atomes de platine. Même si ce phénomène de dynamique structurale a bien été décrit dans la littérature à l'échelle d'un cristallite grâce à la microscopie électronique en transmission,^{164,287} la diffusion intra-cristallite (surface, subsurface, volume de la cérine) et inter-cristallites (aux joints de grain, entre les particules primaires et agglomérats) du platine reste aujourd'hui méconnue (Figure 3-1). Ainsi, avant d'utiliser la dynamique du platine pour optimiser la réaction de gaz à l'eau, il a été nécessaire d'asseoir et de compléter les connaissances sur ce phénomène. Pour ce faire, des catalyseurs Pt/CeO₂ ont été étudiés à partir d'un état de référence le plus dispersé possible, suite à un prétraitement oxydant OX500, afin de maximiser les phénomènes d'agglomération et de redispersion au cours de la dynamique structurale.

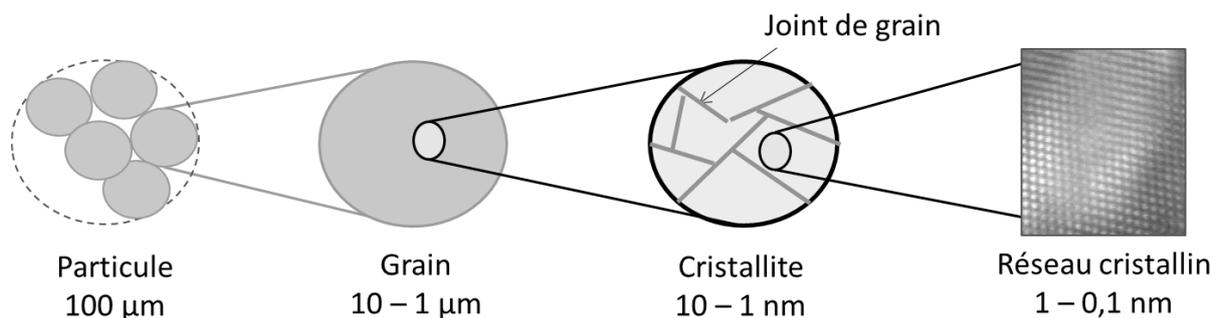


Figure 3-1 : Structure de CeO₂ à différentes échelles

Dans une première partie de ce chapitre, la redispersion du platine est étudiée au cours de cycles d'oxydo-réduction par analyses TPR, caractérisations microRaman et CO-DRIFTS au regard de l'état de l'art. Cette première partie permet de confirmer et de compléter les précédentes études menées au sein de l'IRCELYON.

Par ailleurs, la diffusion intergranulaire du platine a très peu été étudiée dans le cas du système Pt/CeO₂, notamment à une température inférieure à 600 °C. Une diffusion intergranulaire de Pt sous conditions réductrices occasionnerait une agglomération importante de Pt sous conditions réactionnelles. Inversement, une diffusion intergranulaire sous conditions oxydantes permettrait une redispersion homogène de Pt. Il a donc été jugé important de décrire

les phénomènes de diffusion intergranulaire pour le système Pt/CeO₂. La majorité des études ont été réalisées à des températures supérieures à 600 °C, à laquelle la diffusion n'est plus cinétiquement limitante.^{303,304} Kwak *et al.* ont déterminé un facteur de diffusion du platine dans les joints de grain de 2.10⁻¹⁸ cm²/s à 650 °C sous conditions réductrices.³⁰⁵ Cette étude montre que la diffusion du platine, du manganèse, du fer, du cobalt, du nickel et du cuivre sont non négligeables dans les joints de grain de la cérine. Dans ce contexte, l'objectif de la seconde partie est de déterminer si la diffusion du platine a lieu, à 500 °C, à une échelle spatiale plus importante que celle des joints de grain, à savoir celle des agglomérats de particules primaires et donc à une échelle micrométrique. La température de traitement a été limitée à 500 °C en raison de la faible stabilité thermique des cristallites nanométriques de CeO₂ au-delà de cette température. Une méthodologie originale a ainsi été utilisée pour des mélanges mécaniques Pt/CeO₂-CeO₂ caractérisés par SEM, spectroscopie microRaman et analyses TPR.

La diffusion de Pt dans le réseau cristallin (volume) de CeO₂ permet un contrôle important de l'agglomération et de la redispersion de Pt.^{306,307} Ainsi, la dissolution de Pt pourrait être une solution majeure pour former les espèces actives en surface ou limiter l'agglomération sous réaction de gaz à l'eau. De plus, la dissolution de Pt permettrait de redisperser les NPs de Pt par un traitement oxydant. La majorité des études XRD portant sur des solutions solides Pt-CeO₂ ont montré une contraction du paramètre de maille de la cérine après ajout du platine.³⁰⁷⁻³¹¹ Cependant, certaines montrent une expansion.^{312,313} Par conséquent, une étude XRD *in situ* a été réalisée dans une dernière partie pour conclure sur l'incorporation (la diffusion) du platine dans le volume de la cérine en comparant les résultats avec ceux de la littérature. Ils seront complétés par des analyses TPD et ESR.

3.2. Redispersion du platine pour des catalyseurs Pt/CeO₂

Cette partie a pour objectif de caractériser la modification des espèces Pt, notamment leur redispersion, à la surface des cristallites de cérine au cours de cycles d'oxydo-réduction. Il s'agit avant tout de vérifier les précédents résultats obtenus au sein de l'IRCELYON par spectroscopie microRaman et analyse H₂-TPR sur un catalyseur de référence. Ces analyses ont été réalisées pour différentes teneurs en Pt et complétées par une analyse CO-DRIFTS *in situ*.

3.2.1. Réductibilité de la cérine au cours de cycles d'oxydoréduction

La Figure 3-2 montre les courbes H₂-TPR entre 20 °C et 500 °C d'un catalyseur 0,80Pt après différents traitements. Pour simplifier les notations, TPR1 correspond à la réduction du catalyseur frais après un traitement oxydant OX500, TPR2 à la réduction après TPR1+OX500 et TPR3 à la réduction après TPR2+OX500.

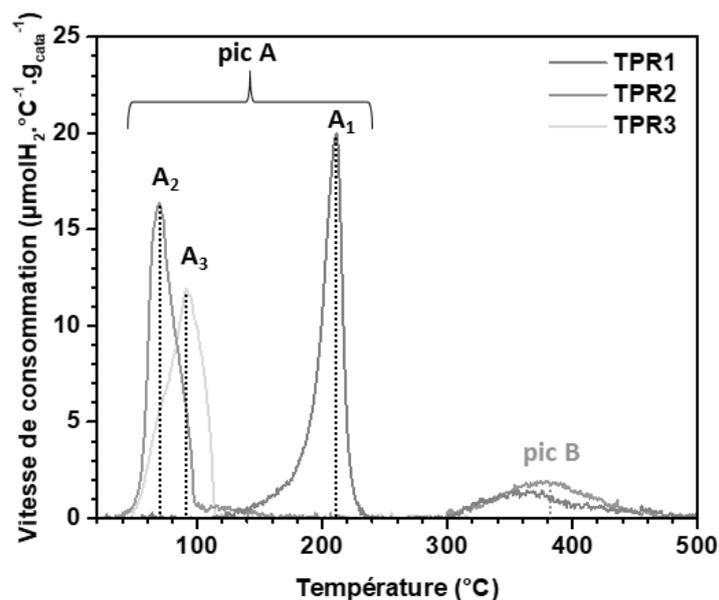


Figure 3-2 : Vitesse de consommation en H₂ déterminée par analyse H₂-TPR d'un catalyseur 0,80Pt sous un flux de 1%H₂/He à 40 NmL/min après différents traitements réducteurs et oxydants.

La première courbe TPR (TPR1) montre deux pics de consommation d'H₂ à 211 °C et 380 °C, notés respectivement A₁ et B. Le pic A₁ correspond à une consommation de 480 µmol/g_{cata} d'H₂. Au cours de cette réduction, le platine est réduit sous forme de nanoparticules (NPs, >1 nm) de platine permettant la dissociation d'H₂ puis l'épandage (« *spillover* ») d'hydrogène sur une partie de la surface de CeO₂.^{146,149,314,315} Une température de réduction proche de 200 °C témoigne de la présence d'atomes isolés et de clusters (<1 nm) d'oxyde de Pt (PtO_x) fortement liés à la surface de la cérine.¹⁶⁵ Comme la réduction de l'oxyde de platine PtO consomme seulement 37 µmol/g_{cata} d'H₂, l'essentiel du pic est dû à la réduction en surface de la cérine suffisamment proche du platine.¹⁴⁶ Le pic B, quant à lui, correspondrait à la réduction de la surface de la cérine éloignée du platine.³¹⁶ Il est intéressant de remarquer que le pic B correspond à une consommation de 127 µmol/g_{cata} d'H₂, ce qui suggère que la proportion de surface éloignée affectée par la réduction est non négligeable en comparaison avec 480 µmol/g_{cata} pour le pic A.

Après un premier cycle de réduction-oxydation à 500 °C, la température au premier pic de réduction sur la courbe TPR2, noté A₂, diminue fortement, passant de 210 °C à 70 °C (Figure 3-2). Cette diminution est confirmée lors de la troisième analyse (TPR3) avec un maximum du pic A₃ à 91 °C et un épaulement à 70 °C équivalent à A₂. Il est intéressant de noter que l’oxydation à 500 °C ne permet pas de revenir à la réductibilité initiale. Un phénomène similaire a été constaté à plusieurs reprises.^{84,92,164} Comme pour notre catalyseur 0,80Pt, Ferré *et al.* ont montré que la température diminuait de 250 °C à 120 °C entre deux cycles de réduction pour une teneur en platine de 0,9% pds.¹⁶⁴ La diminution de la température au pic de réduction serait provoquée par une redispersion partielle ou une réoxydation du platine à la surface de la cérine. En effet, pour obtenir une température de réduction basse, il est nécessaire que, soit des particules de Pt métallique (Pt⁰) soient présentes au début de l’analyse TPR, soit qu’elles se forment facilement sous H₂. Ainsi, si des oxydes de Pt sont reformés, ils seraient moins ancrés à la cérine. Selon Resasco *et al.*, une température de réduction inférieure à 250 °C témoigne de la présence de clusters de PtO_x. Pour des températures supérieures à 250 °C, le catalyseur est majoritairement composé d’atomes isolés.¹⁶⁵ Il est donc fort probable que la quantité de clusters PtO_x soit augmentée après des cycles de réduction-oxydation.

Cependant, il faut souligner que la température du premier pic de réduction ne diminue pas jusqu’à la température ambiante. Les NPs oxydées, avec une forte réductibilité, ainsi que les NPs métalliques, sont connues pour faciliter la réduction de la cérine sous H₂ à des températures inférieures à 25 °C.¹⁴⁹ Une température intermédiaire de 70 – 90 °C pour la consommation d’hydrogène suggère que les NPs de platine sont redispersées sous forme de clusters oxydés de manière réversible. Ferré *et al.*, à l’inverse, ont observé une diminution de la température au pic de réduction entre le 2^{ème} et le 3^{ème} cycle, attribuée à la formation de NPs de Pt⁰. Les pics de réduction A₂ et A₃ observés comprennent donc la réduction des clusters oxydés suivie de la réduction en surface de la cérine.

Tableau 3-1 : Consommations d’H₂ déterminées par intégration des pics de réduction A et B de la Figure 3-2. La consommation à température ambiante (T_{amb}) est déterminée par chimisorption. (ND = non déterminé). Le taux de réduction x de CeO_(2-x) est calculé à partir de la consommation totale en H₂.

	Consommation d’H ₂ (μmol/g _{cata})				Taux de réduction x
	T _{amb}	Pic A	Pic B	Total	
TPR1	<1	480	127	608	0,10
TPR2	<1	463	173	636	0,11
TPR3	<1	450	ND	ND	ND

Pour confirmer l'absence de NPs métalliques, il est important de s'assurer que le catalyseur ne consomme pas d' H_2 à température ambiante.¹⁴⁹ Avant chaque analyse H_2 -TPR, une chimisorption sous H_2 a été réalisée à température ambiante sur les catalyseurs. Pour les trois analyses, aucune consommation d'hydrogène n'a été constatée au cours de la chimisorption (Tableau 3-1). L'absence de consommation confirme l'absence de NPs métalliques capables de dissocier H_2 au début de l'analyse TPR.

Les consommations d' H_2 aux différents pics de réduction sont reportées dans le Tableau 3-1. La consommation au pic A diminue légèrement au cours des cycles d'oxydo-réduction. Le pic B suit la tendance inverse avec une augmentation de son aire entre les analyses TPR1 et TPR2 (de 127 à 173 $\mu\text{mol/g}$). La diminution du pic A traduit une diminution de la surface de CeO_2 en interaction avec le platine. Une explication pourrait être que la dispersion du platine (proportion des atomes en contact avec le support ou les réactifs) diminue au cours des cycles d'oxydoréduction, et donc aussi le nombre de particules induisant l'épandage. Inversement, la surface de CeO_2 sans interaction avec le platine augmente, induisant une augmentation de la proportion du pic B à 380 °C. Comme pour l'évolution de la réductibilité, les taux de réduction de la cérine montrent donc bien une diminution de la dispersion du platine au cours des cycles d'oxydoréduction.

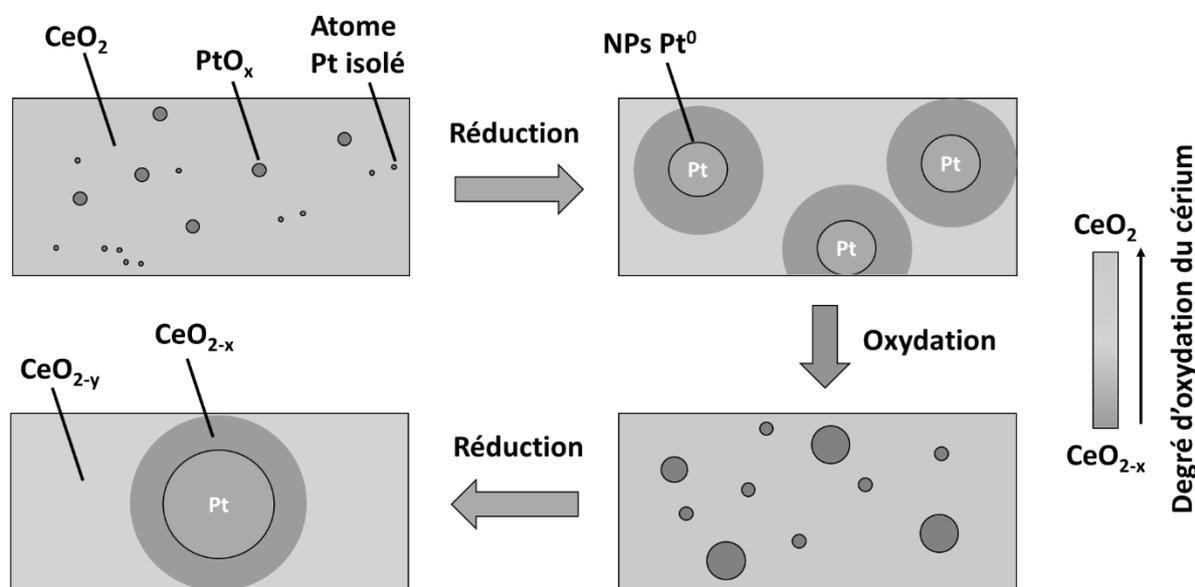


Figure 3-3 : Schéma de l'effet des cycles de réduction-oxydation à 500 °C sur le catalyseur 0,80Pt.

Ainsi, sans surprise, un traitement réducteur à 500 °C agglomère le platine à la surface de CeO_2 . Pour le traitement oxydant à 500 °C, il est difficile de déterminer si la redispersion, la

réoxydation de Pt ou les deux prennent place. Cependant, l'analyse H₂-TPR a permis de conclure sur l'irréversibilité des modifications structurales des espèces Pt suite au premier traitement réducteur à 500 °C. L'agglomération de Pt et l'irréversibilité suite à un traitement réducteur sont résumées par la Figure 3-3.

3.2.2. Analyse microRaman au cours de cycles d'oxydoréduction

Des spectres microRaman ont été réalisés pour étudier la structure du catalyseur 0,80Pt au cours de cycles d'oxydoréduction (Figure 3-4). La bande à 1165 cm⁻¹ correspond à la bande 2LO, une vibration de symétrie F_{1u} avec un caractère longitudinal (LO), de la cérine.²² Celles observées à 560 cm⁻¹ et 650 cm⁻¹ à l'état oxydé ont été attribuées aux vibrations $\nu(\text{Pt-O-Ce})$ et $\nu(\text{Pt-O})$ d'espèces PtO_x.¹⁵⁰ Ces bandes traduisent donc la présence de platine oxydé en surface de la cérine. La bande à 826 cm⁻¹ correspond à des vibration $\nu(\text{O=O})$ d'espèces peroxy adsorbées sur des lacunes d'oxygène et en interaction avec des cations Ce³⁺. Les bandes $\nu(\text{Pt-O})$ et $\nu(\text{Pt-O-Ce})$ disparaissent à l'état réduit (RED500), avec l'apparition de la bande Raman électronique de Ce³⁺ à 2100 cm⁻¹.¹⁵⁰ L'étape RED500 permet donc de réduire les espèces PtO_x en Pt⁰ et la cérine avec formation de cations Ce³⁺ et de lacunes d'oxygène. Après réoxydation (OX500), les bandes $\nu(\text{Pt-O})$ et $\nu(\text{Pt-O-Ce})$ réapparaissent sur le spectre tandis que la bande de Ce³⁺ disparaît. Le traitement OX500 induit donc une réoxydation de la cérine et des particules de Pt⁰. Des résultats identiques de réoxydation sont rapportés par Ferré *et al.* après des cycles de réduction-oxydation à 500 °C.¹⁶⁴

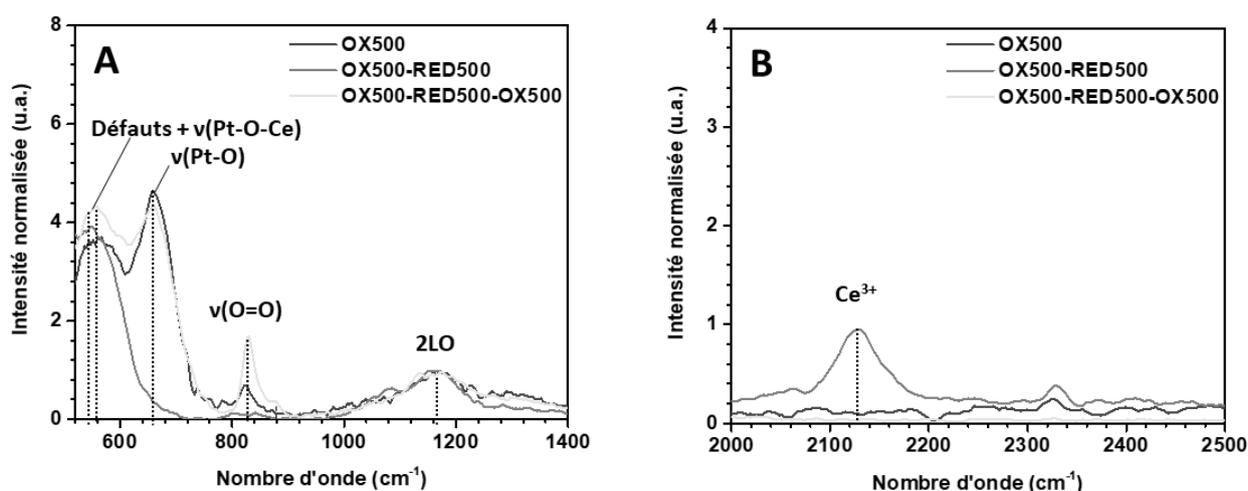


Figure 3-4 : Spectres Raman entre (A) 520 et 1400 cm⁻¹ et (B) 2000 et 2500 cm⁻¹ après les traitements OX500, OX500-RED500 et OX500-RED500-OX500 du catalyseur 0,80Pt. Les spectres sont présentés après soustraction de la ligne de base et normalisation sur l'amplitude de la bande 2LO.

Par ailleurs, l'intensité de la bande à 826 cm^{-1} , et donc la quantité d'espèces peroxy formées, est bien plus importante après réoxydation. La modification de l'intensité associée aux espèces peroxy à la surface de la cérine n'est pas observée pour la cérine seule (Annexes - Figure A- 1). Ferré *et al.* ont observé une évolution similaire et proposé que la présence de cations Pt^{2+} au niveau de l'interface entre les particules de platine et la cérine induirait la présence de lacunes d'oxygène et la formation d'espèces peroxy.¹⁶⁴ Des calculs DFT ont montré que la présence de cations isolés Pt^{2+} favorise la formation d'espèces peroxy.^{317,318} Suite à un prétraitement OX500, d'après Ferré *et al.*, le catalyseur est principalement composé de Pt^{2+} et Pt^{4+} .^{164,319} Ce résultat suggère que la fraction de cations Pt^{4+} incorporés dans les sous-couches de la cérine diminue au cours du cycle réducteur-oxydant avec la stabilisation de cations Pt^{2+} .

De plus, une nouvelle bande de vibration $\nu(\text{O}=\text{O})$ est observée à 871 cm^{-1} en plus de celle à 826 cm^{-1} . Cette nouvelle bande traduit la formation d'un nouveau site de chimisorption d' O_2 .³²⁰ L'espèce peroxy formée est plus labile, avec une énergie de liaison $\nu(\text{O}=\text{O})$ plus élevée, et donc une interaction avec les cations plus faible. La formation d'espèces $(\text{O}_2)^{2-}$ à partir d' O_2 nécessite la consommation de deux électrons et donc la présence de cations réduits. Ces nouveaux sites pourraient être dus à la formation de clusters de platine favorisant la présence de cations Ce^{3+} à l'interface.³⁰² La séquence OX500-RED500-OX500 induirait donc la formation de nouveaux clusters de platine.

Ainsi, l'analyse microRaman confirme la réoxydation des atomes de Pt observée par analyse H_2 -TPR. Cependant, elle ne permet pas de conclure sur leur éventuelle redispersion en surface.

3.2.3. Dispersion du platine suivie par chimisorption de CO

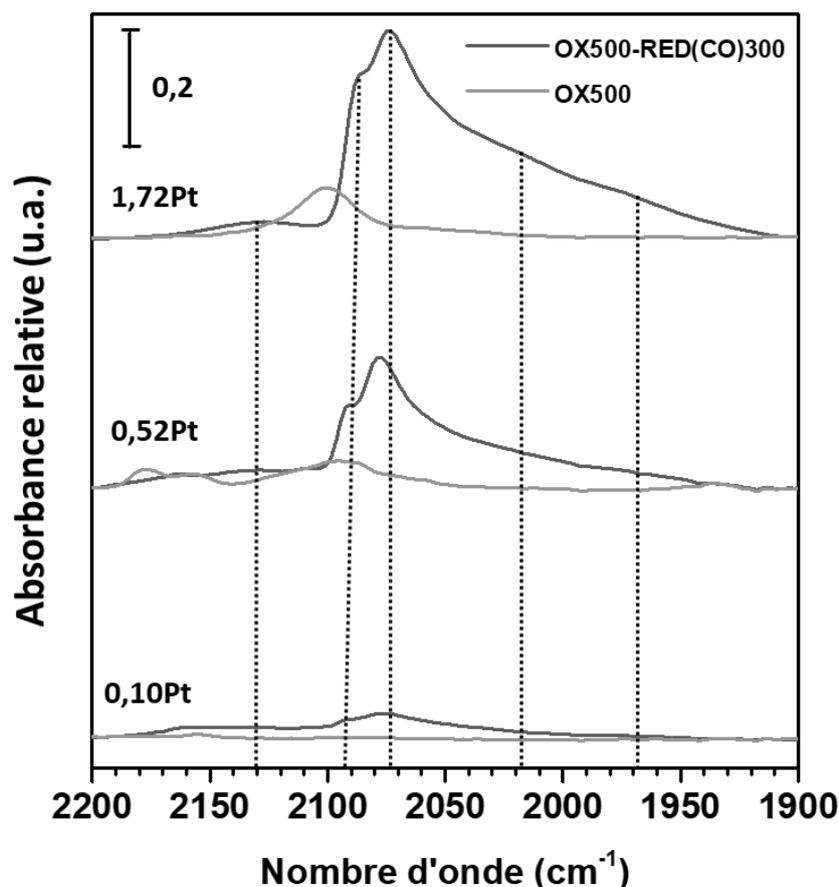


Figure 3-5 : Spectres CO-DRIFTS à 5 °C des catalyseurs 0,10Pt, 0,52Pt et 1,72Pt après un traitement OX500 et OX500-RED(CO)300. Les spectres sont présentés après soustraction de la ligne de base et du signal $\nu(\text{CO})_{\text{gaz}}$.

La Figure 3-5 présente une comparaison entre les spectres DRIFTS sous CO enregistrés à 5 °C après le prétraitement oxydant (OX500) et après un traitement réducteur sous CO à 300 °C. Pour les trois teneurs, le catalyseur à l'état prétraité présente une bande située aux alentours de 2090-2110 cm^{-1} . Elle correspond à la vibration d'élongation $\nu(\text{CO})$ à la surface de clusters PtO_x .^{165,172} Après réduction sous CO à 300 °C, des bandes $\nu(\text{CO})$ sont observées à 2090-2080 et à 2072 cm^{-1} ainsi qu'un épaulement large aux alentours de 2000 cm^{-1} . D'après Pozdnyakova *et al.*, ces bandes correspondent respectivement à des molécules de CO chimisorbées à la surface de terrasses, de marches et à l'interface entre des NPs Pt^0 et CeO_2 .¹⁹³ Ainsi, pour les trois teneurs en platine, le platine est réduit à l'état métallique et agrégé sous forme de NPs (>1 nm) après une réduction sous CO à 300 °C. La bande à 2130 cm^{-1} correspond à la transition électronique directe ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ des cations Ce^{3+} .¹⁶⁵ En accord avec l'analyse microRaman, elle révèle la réduction de CeO_2 suite au traitement réducteur.

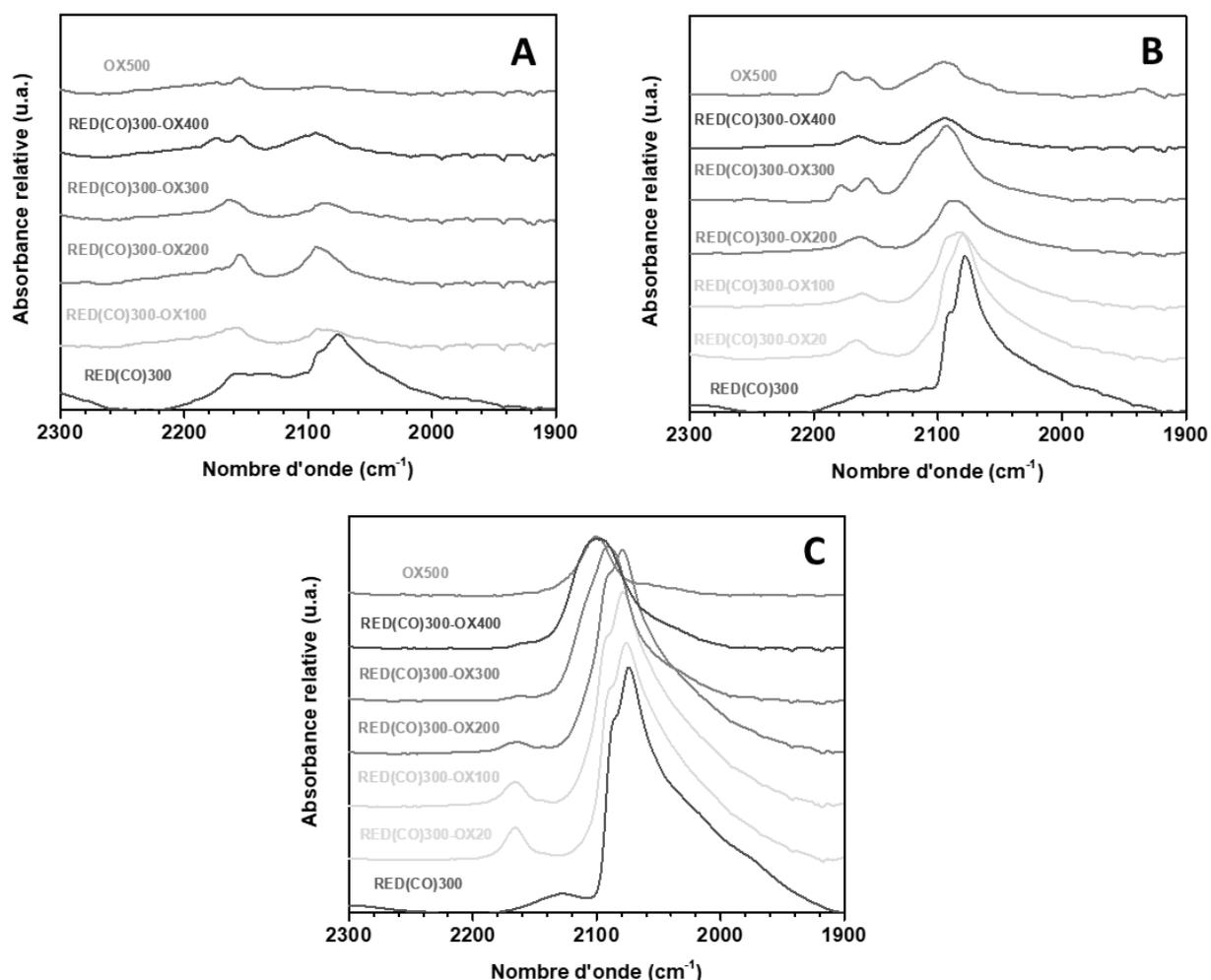


Figure 3-6 : Spectres CO-DRIFTS à 5 °C des catalyseurs (A) 0,10Pt (B) 0,52Pt et (C) 1,72Pt pour différents traitements oxydants et réducteurs OX500-RED(CO)300 – OX20 à OX400. Les spectres sont présentés après soustraction de la ligne de base et du signal $\nu(\text{CO})_{\text{gaz}}$.

Les spectres de CO-DRIFTS enregistrés à 5 °C permettent de comparer les espèces platine à la surface d'un catalyseur à l'état frais et après réduction RED(CO)300 suivie d'une réoxydation à différentes températures (Figure 3-6). L'augmentation de la température de réoxydation déplace les bandes $\nu(\text{CO})$ vers de plus grands nombres d'onde. En effet, à partir de 300 °C, la bande $\nu(\text{CO})$ à 2072 cm^{-1} correspondant aux terrasses de NPs de Pt^0 disparaît pour laisser place à une bande large à 2090-2110 cm^{-1} caractéristique des clusters PtO_x . Ce changement spectral témoigne donc de l'oxydation des espèces platine en surface. Il est cependant impossible de conclure quant à la formation d'atomes isolés à partir de cette analyse. La bande à 2130 cm^{-1} disparaît dès la réoxydation à 20 °C, révélant la facilité à réoxyder sous air synthétique les cations Ce^{3+} en cations Ce^{4+} . Enfin, les spectres montrent des bandes à 2160 et 2180 cm^{-1} caractéristiques d'une interaction coulombienne entre CO et des cations Ce^{3+} et/ou Ce^{4+} , acides de Lewis.³²¹

La comparaison entre l'état frais et l'état réoxydé à 400 °C montre un changement de la bande principale $\nu(\text{CO})$ pour les catalyseurs 0,10Pt et 1,72Pt. En effet, le catalyseur 0,10Pt ne présente aucune bande de chimisorption de CO à l'état frais contrairement, à l'état réoxydé à 400 °C qui correspond à une bande $\nu(\text{CO})$ à 2090 cm^{-1} . Pour le catalyseur 1,72Pt, la largeur de la bande augmente de 37 à 47 cm^{-1} . De plus, le spectre après réoxydation à 400 °C présente un épaulement à 2050 cm^{-1} . Cet épaulement révèle la présence de NPs métalliques.¹⁶⁵ A partir de ces résultats, il est possible de conclure que la redispersion et la réoxydation du platine n'est que partielle et qu'une réoxydation à 400 °C est insuffisante pour retrouver l'état frais. Étonnamment, pour le catalyseur 0,52Pt, la bande $\nu(\text{CO})$ observée après oxydation à 400 °C est quasiment similaire à celle de l'état frais. La formation de clusters oxydés semble donc être réversible dans ce cas.

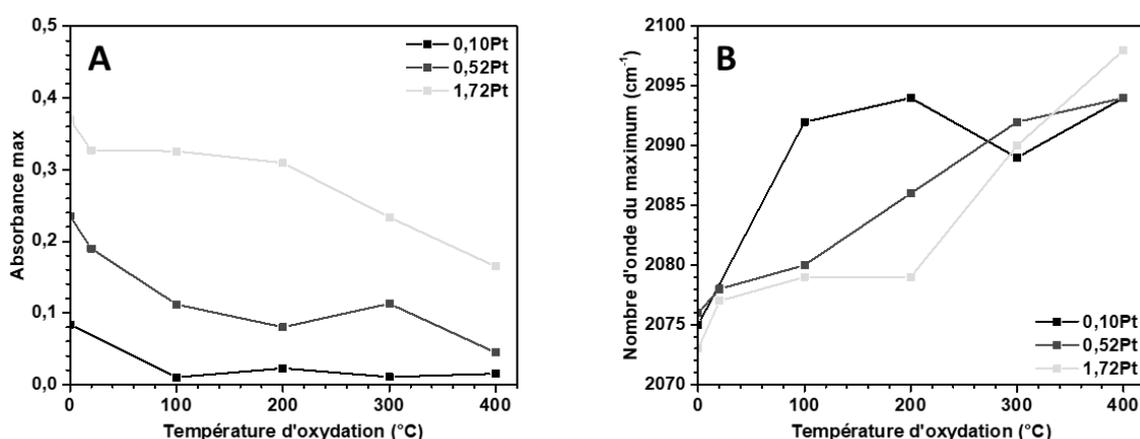


Figure 3-7 : (A) Absorbance maximale et (B) position de la bande la plus intense dans la zone 1900-2300 cm^{-1} en fonction de la température d'oxydation pour les catalyseurs 0,10Pt, 0,52Pt et 1,72Pt. Les valeurs sont déterminées à partir des spectres CO-DRIFTS sous flux de 2%CO/He (Figure 3-6).

Pour aller plus loin dans l'interprétation, l'absorbance et la position de la bande principale $\nu(\text{CO})$ ont été tracées en fonction de la température d'oxydation pour 3 teneurs en platine (Figure 3-7A et B). Pour les catalyseurs 0,10Pt et 0,52 Pt, l'absorbance diminue dès 100 °C alors qu'une température de 200 °C est nécessaire pour le catalyseur 1,72Pt. La position du maximum de la bande $\nu(\text{CO})$ est déplacée vers de plus grands nombres d'onde dès 100 °C pour le catalyseur 0,10Pt, 200 °C pour 0,52Pt et 300 °C pour 1,72Pt. Ainsi, la réoxydation est défavorisée par l'augmentation de la teneur surfacique et la formation de NPs de Pt de tailles plus élevées.

3.2.4. Résumé

A partir de ces résultats, il est possible de conclure que la réoxydation du platine opère à des températures comprises entre 300 et 500 °C, mais que celle-ci dépend fortement de la teneur surfacique de l'échantillon. En effet, les analyses CO-DRIFTS *in situ*, microRaman et H₂-TPR révèlent la formation de clusters d'oxydes de faibles tailles suite à une réoxydation. Les analyses sous CO-DRIFTS ont montré la difficulté à oxyder les atomes de Pt lorsque la teneur augmente. Cependant, à partir de ces analyses, il est difficile de conclure sur leur redispersion à la surface de CeO₂. L'analyse CO-DRIFTS pourrait indiquer une redispersion de Pt par le décalage des bandes vers de plus grands nombres d'onde. Cependant, ce dernier pourrait aussi être induit par l'interaction électronique entre Pt et CeO₂, le taux de recouvrement de CO et l'état d'oxydation de Pt.

Un point important, mis en évidence par les analyses H₂-TPR, microRaman et CO-DRIFTS est que la réoxydation à 500 °C, après réduction à 500 °C, ne permet pas de retrouver l'état frais du catalyseur. En effet, le platine se trouve alors majoritairement sous forme de clusters ou de cations isolés en interaction plus faible avec le support CeO₂, comme le résume la Figure 3-8.

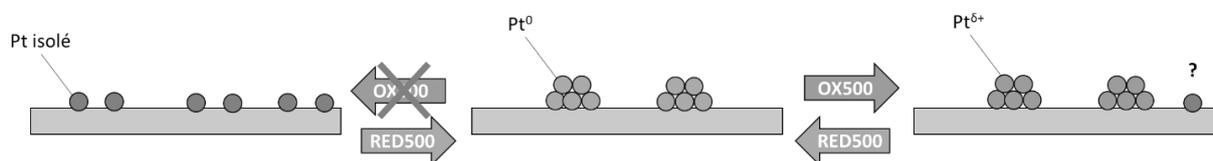


Figure 3-8 : Schéma de l'effet des cycles de réduction-oxydation et de la température sur les catalyseurs Pt/CeO₂.

3.3. Diffusion intergranulaire du platine à la surface de la cérine

Dans cette partie, la diffusion intergranulaire du platine à la surface de la cérine est abordée. Pour étudier la diffusion, il a été nécessaire d'élaborer un matériau le plus hétérogène possible afin de favoriser la diffusion du platine et faciliter sa caractérisation. Après différents essais, un mélange mécanique du catalyseur 0,80Pt et du support CeO₂ en proportion massique 50/50% a été sélectionné pour étudier la diffusion intergranulaire. Ainsi, ci-dessous, différentes analyses statistiques et spatiales sont décrites pour ce mélange au cours de traitements redox Pt/CeO₂ pour favoriser la diffusion du platine. Ce travail a été complété par des analyses H₂-TPR de mélanges mécaniques ayant des proportions différentes. La nomenclature utilisée

pour les mélanges mécaniques est la suivante : « fraction du catalyseur Pt/CeO₂ (0,80Pt) »A. Par exemple, un mélange mécanique composé de 13% de 0,80Pt et de 77% de CeO₂ sera nommé « 13A ».

3.3.1. Suivi de la diffusion intergranulaire par SEM-EDX

Il est impossible de distinguer les grains de CeO₂ et de 0,80Pt à partir du contraste des images de microscopie électronique à balayage (Figure A- 2). C'est pourquoi, cent spectres du mélange 50A frais et pastillé ont été enregistrés sur des zones différentes par analyse SEM-EDX. Pour chaque spectre, l'intégration de la bande à 2,1 keV a permis de déterminer la quantité de Pt.

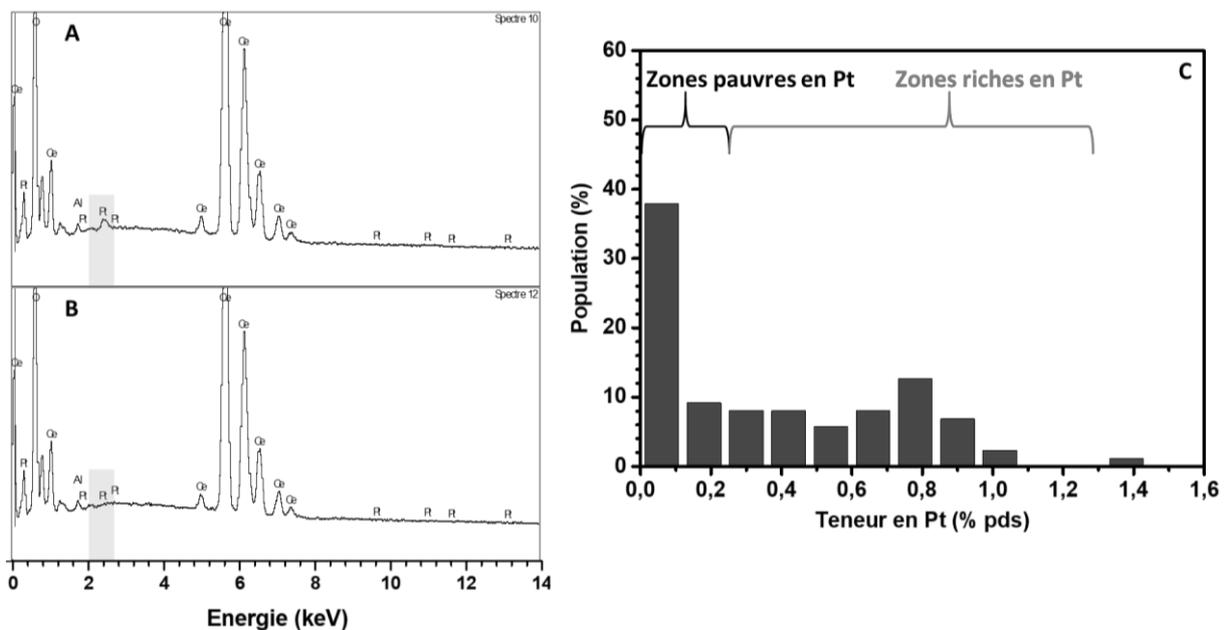


Figure 3-9 : Exemples de spectres EDX réalisés sur des zones (A) avec et (B) sans platine pour un mélange mécanique 50A à l'état frais. La zone bleue correspond à la raie à 2,1 keV du platine intégrée pour quantifier sa teneur locale. (C) Distribution de la teneur en platine d'un mélange 50A à l'état frais.

Pour s'assurer de la fiabilité du mode opératoire, il est nécessaire de vérifier l'hétérogénéité du mélange mécanique à l'état frais (non-prétraité). Comme attendu, des zones riches en platine à environ 0,80% pds (Figure 3-9A) et des zones pauvres à environ 0% pds en platine (Figure 3-9B) sont observées à la surface du mélange mécanique. La distribution de la teneur en platine montre bien des zones riches et pauvres en proportion proche de 50/50% (Figure 3-9C). Le protocole pour l'analyse SEM-EDX est donc validé pour étudier la diffusion intergranulaire des atomes de Pt.

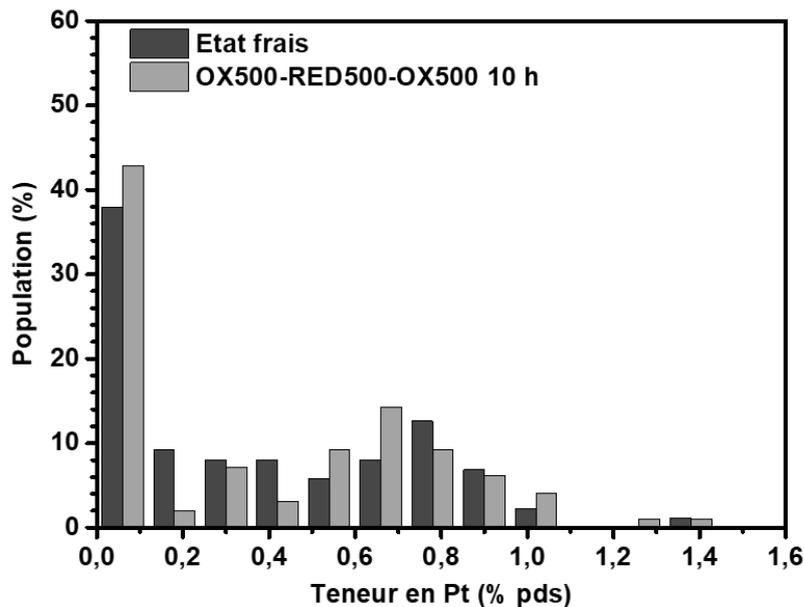


Figure 3-10 : Comparaison des distributions de la teneur en platine entre (A) l'état frais sans prétraitement et (B) à la suite des traitements consécutifs OX500-RED500-OX500 avec une durée de 10 h par traitement. La teneur en platine est calculée à partir de la raie $M\alpha$ à 2,1 keV pour 100 spectres EDX d'un mélange mécanique 50A.

Suite aux traitements consécutifs OX500-RED500-OX500 d'une durée de 1 h chacun, deux populations similaires à celles de l'état frais sont observées (Figure A- 3, Figure 3-10). Dans l'hypothèse d'une diffusion intergranulaire du platine au cours des traitements, les deux populations devraient tendre vers une population unique centrée à 0,40% pds (50% de 0,80% pds). Au vu de ces résultats, une telle diffusion n'a pas lieu au cours des traitements à 500 °C pendant 1 h, ou bien se réalise avec une ampleur si faible qu'on ne peut la différencier des incertitudes de mesure. Pour tenter d'exclure une limitation cinétique, des traitements consécutifs OX500, RED500 et OX500 de 10 h chacun ont également été réalisés. De nouveau, les deux populations sont présentes à l'issue de ces traitements (Figure 3-10). Les deux populations sont centrées à 0,1% pds et 0,8% pds, avec des populations proches de celles de l'état frais. Ainsi, la diffusion intergranulaire du platine semble inexistante à 500 °C dans les conditions expérimentales choisies.

3.3.2. Suivi de la diffusion intergranulaire par cartographie microRaman *in situ*

Pour compléter les résultats obtenus par SEM-EDX, des cartographies ont été réalisées par microscopie Raman *in situ*. Le suivi de la diffusion du platine a été réalisé en enregistrant les spectres sur une centaine de zones d'analyse du mélange mécanique 50A. Au-delà de l'analyse statistique, ces cartographies ont permis de générer des images hyperspectrales et de

les comparer, ce qui n'était pas le cas avec l'analyse SEM-EDX. Pour ce faire, l'aire des bandes a été représentée spatialement pour la bande Raman électronique de Ce^{3+} à 2100 cm^{-1} , la bande $\nu(\text{O}=\text{O})$ des espèces peroxy à 835 cm^{-1} et la bande $\nu(\text{Pt}-\text{O})$ des espèces PtO_x à 630 cm^{-1} .

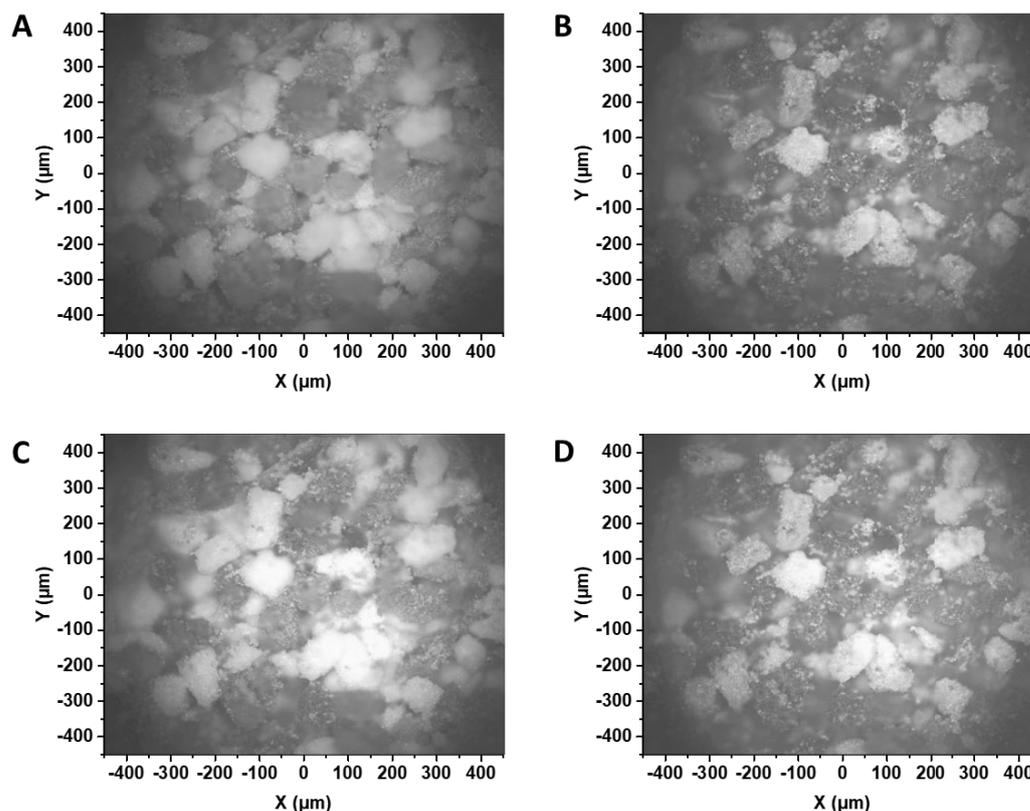


Figure 3-11 : Images en lumière blanche du mélange mécanique 50A après les traitements (A) OX500, (B) OX500-RED500, (C) OX500-RED500-OX500 et (D) OX500-RED500-OX500-RED500.

Les images capturées en lumière blanche avant l'analyse microRaman permettent déjà d'appréhender si la diffusion du platine a lieu à la surface de la cérine (Figure 3-11). En effet, pour la cérine, la couleur est un indicateur important de la présence de centres colorés (lacunes d'oxygène piégeant des électrons) et du ratio $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$.³²²⁻³²⁵ Au départ, le mélange mécanique présente deux couleurs distinctes, jaune et orange (Figure 3-11A). La couleur jaune de la cérine vient de la présence de centres colorés au sein du réseau cristallographique de la cérine nanocristallisée.^{324,325} Les grains du catalyseur 0,80Pt sont en revanche de couleur orange, provenant de la diminution de la bande interdite de la cérine en raison de l'interaction avec le platine.⁸⁷ Après réduction (Figure 3-11B et D), ces grains deviennent noirs suite à la formation de Ce^{3+} , de lacunes d'oxygène et de Pt^0 absorbant fortement dans le visible.³²⁶ Après les différents traitements, aucune modification de la couleur des grains de CeO_2 initialement

dépourvus de platine n'est observée. Ces résultats laissent penser que la diffusion du platine n'a pas lieu entre les grains du catalyseur 0,80Pt et ceux de CeO₂.

3.3.2.1. Spectres moyens des cartographies microRaman

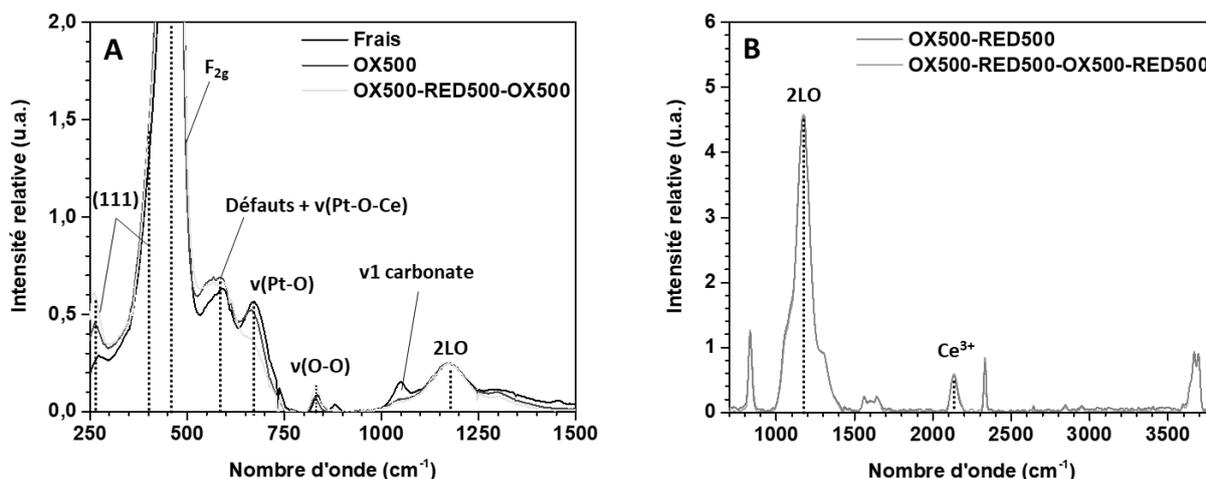


Figure 3-12 : Spectres moyens des cartographies Raman du mélange mécanique 50A après les différents traitements oxydants et réducteurs sur deux zones spectrales différentes (A) entre 225 et 1500 cm⁻¹ à l'état oxydé et (B) entre 800 et 3800 cm⁻¹ à l'état réduit. Les spectres ont été lissés, après soustraction de la ligne de base et normalisation sur l'amplitude de la bande 2LO après réduction.

Le spectre moyen correspond à la moyenne de la centaine de spectres acquis au cours d'une cartographie. Celui de la cartographie réalisée après traitement OX500 (Figure 3-12A) montre bien les différentes bandes de la cérine : les modes de surface (111) à 260 et 400 cm⁻¹, la bande triplement dégénérée F_{2g} de la cérine à 460 cm⁻¹, la bande des défauts à 600 cm⁻¹ et la bande de second ordre 2LO à 1165 cm⁻¹.¹⁵⁰ A l'état frais, une bande à 1050 cm⁻¹ témoigne de la présence de carbonates (vibration ν₁ de l'anion (CO₃)²⁻)³²⁷ à la surface de la cérine. Sa disparition après OX500 montre qu'ils sont décomposés au cours de ce traitement. L'intensité moyenne de la bande ν(Pt-O) diminue après traitement OX500-RED500-OX500. Cette diminution pourrait être due à la diffusion du platine dans le mélange mécanique ou à une modification de l'environnement du platine après ces traitements. Comme montré précédemment dans la section 3.2.2 p.103, la bande à 835 cm⁻¹ des espèces peroxy augmente au cours de ce traitement en raison de l'augmentation de la teneur en cations Pt²⁺ à l'interface avec CeO₂. Par conséquent, les intensités relatives des bandes ν(Pt-O) et ν(O=O) ont été analysées statistiquement et spatialement pour étudier l'éventuelle diffusion intergranulaire au cours du traitement oxydant.

Dans le cas du traitement OX500-RED500 (Figure 3-12B), les spectres moyens montrent la bande Raman électronique de Ce^{3+} à 2130 cm^{-1} confirmant la réduction de CeO_2 . La réduction de la cérine est due à la dissociation d' H_2 sur les particules de platine métallique et l'épandage des atomes d'hydrogène à la surface de la cérine sur une certaine distance. L'intensité relative de la bande à 2130 cm^{-1} a donc également été analysée statistiquement et spatialement.

3.3.2.2. Analyse statistique des cartographies microRaman du mélange 50A

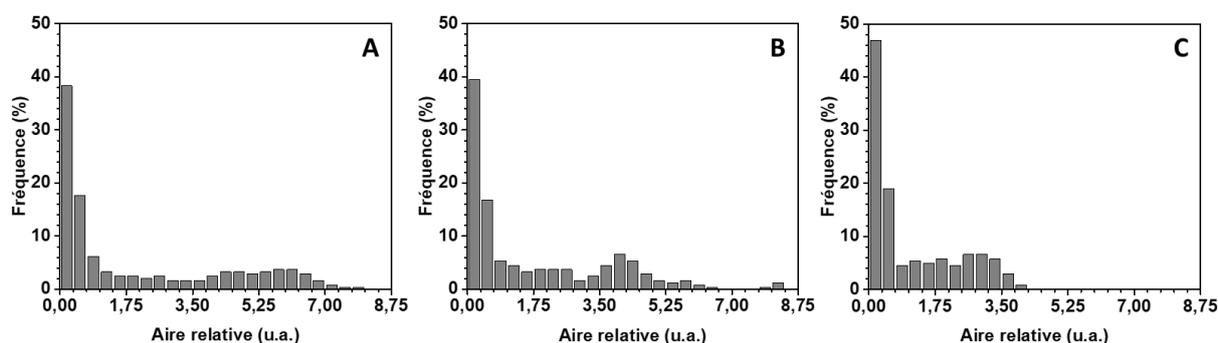


Figure 3-13 : Histogramme de l'aire de la bande $\nu(Pt-O)$ pour un mélange 50A (A) à l'état frais et après les traitements (B) OX500 et (C) OX500-RED500-OX500. L'aire a été déterminée entre 650 et 750 cm^{-1} après soustraction de la ligne de base et normalisation sur l'amplitude de la bande F_{2g} .

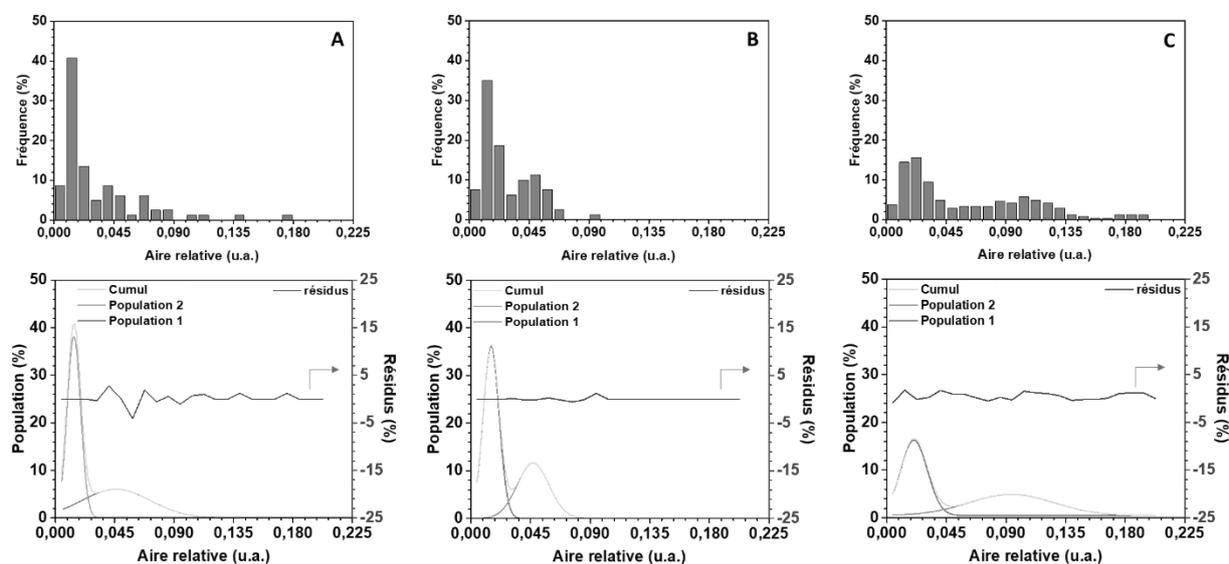


Figure 3-14 : Histogramme de l'aire de la bande $\nu(O=O)$ d'un mélange 50A et son ajustement numérique en gaussienne (A) à l'état frais, après les traitements (B) OX500 et (C) OX500-RED500-OX500. L'aire a été déterminée entre 750 et 900 cm^{-1} après soustraction de la ligne de base et normalisation sur l'amplitude de la bande F_{2g} .

Une première analyse statistique des aires des bandes $\nu(\text{Pt-O})$ et $\nu(\text{O=O})$ d'un mélange 50A a été réalisée à l'état frais (Figure 3-13A et Figure 3-14A) : la présence des deux populations montre que la méthode d'analyse est adaptée pour observer l'hétérogénéité du mélange mécanique à l'échelle micrométrique. Après les traitements OX500 et OX500-RED500-OX500, les histogrammes montrent toujours deux populations distinctes (Figure 3-13B,C et Figure 3-14B,C).

Tableau 3-2 : Valeurs obtenues à partir de l'ajustement numérique en deux gaussiennes des histogrammes de population de l'aire de la bande $\nu(\text{O=O})$.

Traitement	Gaussienne 1		Gaussienne 2	
	Centre (u.a.)	Proportion (%)	Centre (u.a.)	Proportion (%)
Frais	0,01	56 ± 7	0,05	44 ± 7
OX500	0,02	60 ± 2	0,05	40 ± 2
OX500-RED500-OX500	0,02	49 ± 7	0,09	51 ± 7

Un ajustement numérique en deux fonctions gaussiennes n'a été réalisé que pour les aires de la bande $\nu(\text{O=O})$. Celui-ci permet de remonter aux centres et aires relatives des deux fonctions correspondant aux deux populations. Les valeurs obtenues sont résumées dans le Tableau 3-2. Dans le cas d'une diffusion du platine, les centres des deux fonctions devraient converger. Cependant, celui de la population 1 avec un centre de 0,02 est constant au cours des traitements. Ainsi, la diffusion du platine ne semble pas avoir lieu à la surface de la cérine pure. En revanche, le centre de la seconde population diminue au cours des traitements. Une tendance similaire est observée pour l'aire de la bande $\nu(\text{Pt-O})$ (Figure 3-13) bien que les histogrammes n'aient pas pu être affinés. Cette modification de la distribution des aires des bandes $\nu(\text{Pt-O})$ et $\nu(\text{O=O})$ montre qu'un changement d'environnement électronique du platine s'opère au cours des traitements.

La comparaison de l'aire relative des deux gaussiennes suggère une diminution de la population 1 de 60% à 49% suite au traitement OX500-RED500-OX500 (Tableau 3-2). Toutefois, cette évolution est faible au regard de l'erreur expérimentale et de l'incertitude de l'affinement.

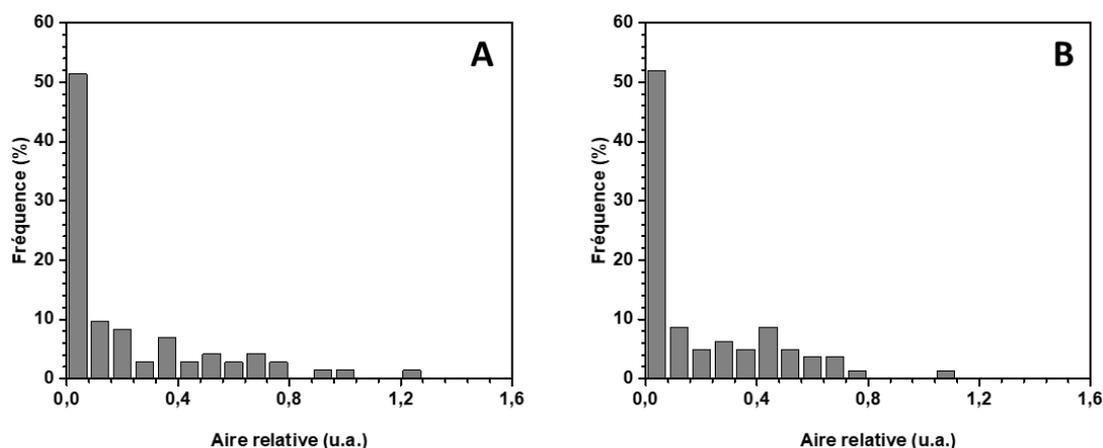


Figure 3-15 : Histogrammes de l'aire de la bande Raman électronique de Ce^{3+} d'un mélange 50A après les traitements (A) OX500-RED500 et (B) OX500-RED500-OX500-RED500. L'aire a été déterminée entre 2050 et 2200 cm^{-1} après soustraction de la ligne de base et normalisation sur l'amplitude de la bande 2LO.

De la même manière, l'aire de la bande Raman électronique de Ce^{3+} donne lieu à deux populations après les traitements OX500-RED500 et OX500-RED500-OX500-RED500 (Figure 3-15). La fréquence entre 0 et 0,08 en aire de la bande Raman électronique de Ce^{3+} correspond aux grains de cérine sans platine. Pour les deux traitements, cette population atteint une valeur de 50% identique à celle du mélange mécanique 50A frais, indiquant que la diffusion du platine entre les grains de cérine est inexistante à 500 °C sous H_2 .

Tableau 3-3 : Ecart à la moyenne relatif (S) de l'aire des bandes vibrationnelles $\nu(Pt-O)$ et $\nu(O=O)$ et de la bande Raman électronique de Ce^{3+} à l'état frais et après différents traitements. $S = \frac{\sum(Aire - \overline{Aire})}{n_{pixel} \times Aire}$

Traitement	Ecart à la moyenne relatif des aires (S)		
	$\nu(Pt-O)$	$\nu(O=O)$	Ce^{3+}
Frais	0,99	0,71	-
OX500	0,95	0,55	-
OX500-RED500	-	-	1,01
OX500-RED500-OX500	0,97	0,72	-
OX500-RED500-OX500-RED500	-	-	0,94

Les écarts-moyens relatifs des aires des bandes $\nu(Pt-O)$, $\nu(O=O)$ et Ce^{3+} ont été calculés pour les différents traitements (Tableau 3-3). Dans le cas d'une homogénéisation du mélange

mécanique en raison de la diffusion du platine, l'écart à la moyenne relatif devrait diminuer au cours des traitements. La première observation est que les écarts à la moyenne ne varient quasiment pas. De plus, ils sont élevés avec des valeurs d'environ 100%, montrant que l'échantillon reste hétérogène au cours des traitements appliqués.

Ainsi, les analyses statistiques confirment que la diffusion intergranulaire n'a pas lieu au sein du mélange mécanique. Ces mêmes données ont été traitées spatialement pour compléter l'interprétation statistique.

3.3.2.3. Analyse hyperspectrale du mélange mécanique 50A

Les cartographies ont été réalisées de sorte à obtenir des positions d'analyse (x,y) identiques pour chaque traitement. Comme pour l'analyse statistique précédente, les aires des bandes $\nu(\text{Pt-O})$, $\nu(\text{O=O})$ et Ce^{3+} ont été analysées. L'objectif de cette analyse spatiale est de comparer l'intensité pour chaque pixel entre les traitements. L'échelle d'intensité (en z) est identique pour chaque image hyperspectrale afin de comparer les variations de contraste.

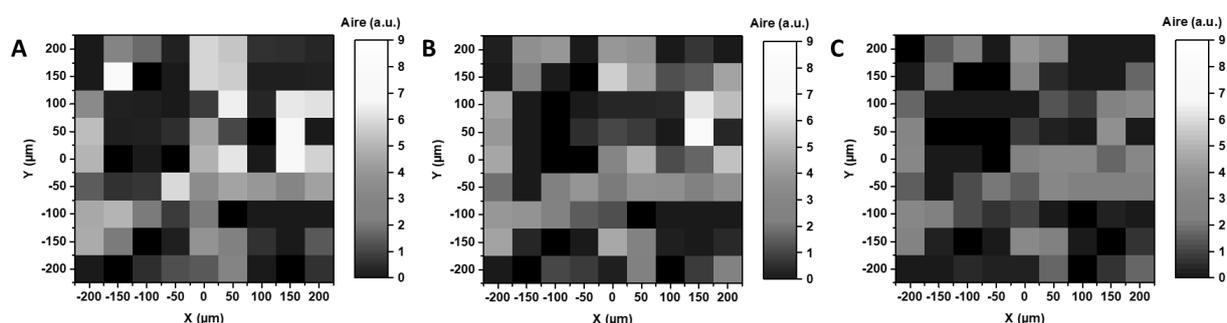


Figure 3-16 : Image hyperspectrale de l'aire de la bande $\nu(\text{Pt-O})$ (A) à l'état frais, après les traitements (B) OX500 et (C) OX500-RED500-OX500. L'aire a été déterminée entre 650 et 750 cm^{-1} après soustraction de la ligne de base et normalisation sur l'amplitude de la bande F_{2g} .

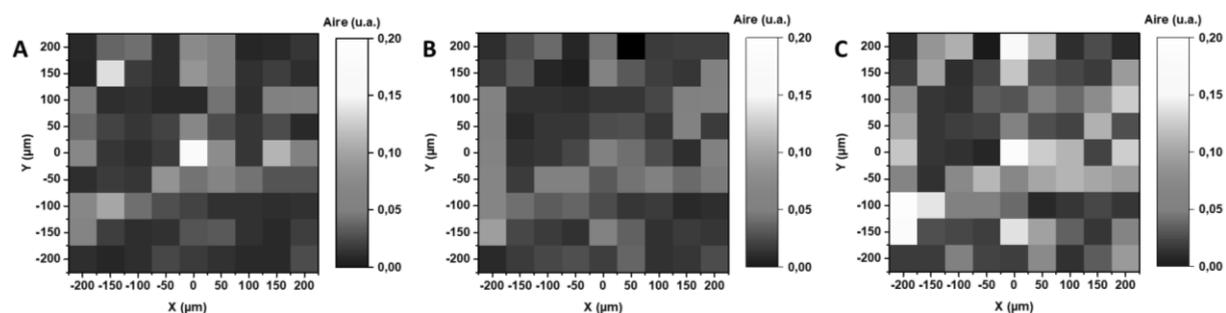


Figure 3-17 : Image hyperspectrale de l'aire de la bande $\nu(\text{O=O})$ (A) à l'état frais, après les traitements (B) OX500 et (C) OX500-RED500-OX500. L'aire a été déterminée entre 750 et 900 cm^{-1} après soustraction de la ligne de base et normalisation sur l'amplitude de la bande F_{2g} .

A l'état frais, les images de l'aire des bandes $\nu(\text{Pt-O})$ et $\nu(\text{O=O})$ montrent des zones de couleur jaune clair (Figure 3-16 et Figure 3-17). Ces pixels correspondent à des spectres avec une aire élevée de la bande $\nu(\text{Pt-O})$ ou $\nu(\text{O=O})$, et donc à une position où la teneur en platine est importante. A l'opposé, les zones noires correspondent à des spectres avec une aire quasiment nulle et donc une position où la teneur en platine est proche de zéro. La comparaison entre la Figure 3-16 et la Figure 3-17 montre une corrélation entre la présence de platine et d'espèces peroxy en surface, confirmant que la présence de cations Pt^{2+} génère des lacunes d'oxygène et stabilise des espèces peroxy.

La comparaison des zones avec une aire intense des bandes $\nu(\text{Pt-O})$ et $\nu(\text{O=O})$ montre qu'elles restent identiques pour les traitements OX500 et OX500-RED500-OX500. Ce résultat confirme que la diffusion du platine entre les grains de cérine est faible ou inexistante.

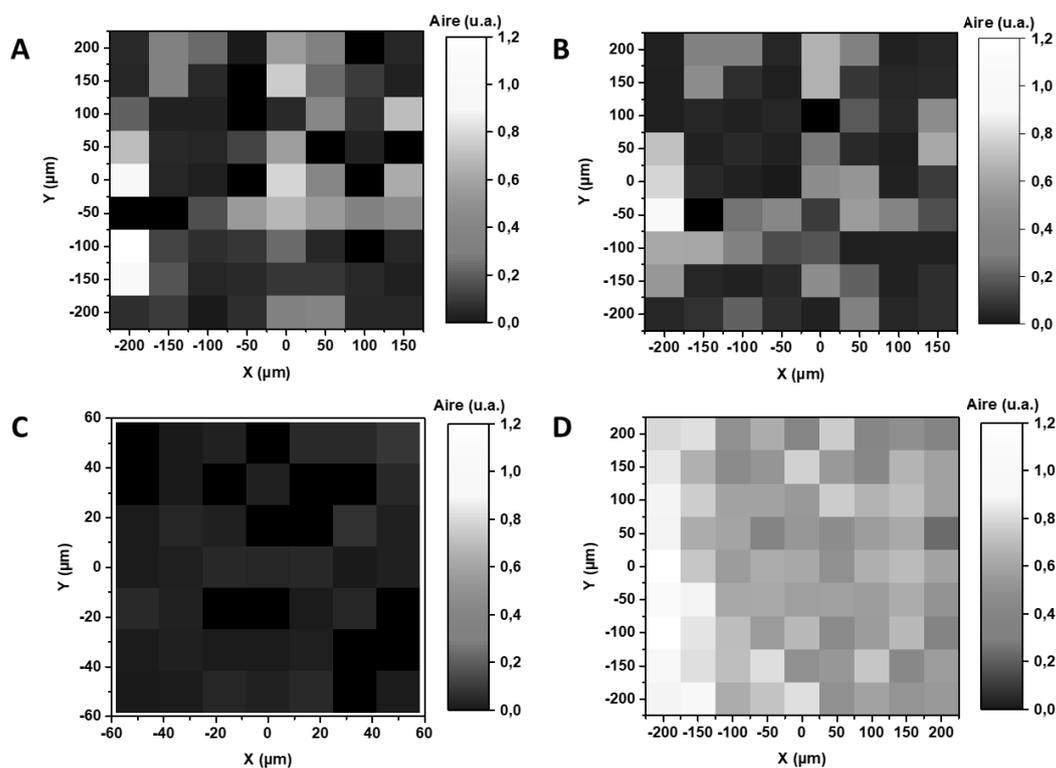


Figure 3-18 : Image hyperspectrale de l'aire de la bande Raman électronique de Ce^{3+} après traitements (A) OX500-RED500, (B) OX500-RED500-OX500-RED500 du mélange mécanique 50A, (C) OX500-RED500 de CeO_2 et (D) OX500-RED500 de 0,80Pt. L'aire a été déterminée entre 2050 et 2250 cm^{-1} après soustraction de la ligne de base et normalisation sur l'amplitude de la bande 2LO.

De la même manière, l'image de l'aire de la bande Raman électronique de Ce^{3+} après traitement RED500 du mélange 50A montre des pixels blancs et jaunes qui correspondent à des positions où la cérine est réduite et des pixels noirs qui correspondent à des positions où la

cérine est peu réduite (Figure 3-18A). La présence de cations Ce^{3+} témoigne indirectement de la présence de platine. En effet, l'image hyperspectrale équivalente obtenue pour CeO_2 après réduction ne donne que des pixels sombres (absence ou faible quantité de Ce^{3+} , Figure 3-18C), contrairement à celle obtenue pour le catalyseur 0,80Pt (Figure 3-18D). Comme pour l'aire de la bande $\nu(Pt-O)$, deux populations sont observées sur les images pour les traitements OX500-RED500 et OX500-RED500-OX500-RED500 (Figure 3-18A et B). Des pixels clairs sont retrouvés aux mêmes positions que sur les images de l'aire de la bande $\nu(Pt-O)$ après oxydation, montrant encore une fois que le platine reste sur les grains de catalyseur et ne migre pas sur les grains de CeO_2 nus.

Étonnamment, le mélange mécanique présente des espèces peroxy en surface après réduction (Figure 3-19A et B). Ces espèces peroxy peuvent provenir de la chimisorption d' O_2 résiduel à la surface de lacunes d'oxygène, induisant l'oxydation de deux cations Ce^{3+} en Ce^{4+} pour chaque espèce peroxy formée (Figure 3-20).³²⁰ Un autre processus redox pouvant se produire durant la réduction consisterait à former une espèce peroxy à partir de deux anions O^{2-} de réseau parallèlement à la formation de deux lacunes d'oxygène et de deux cations Ce^{3+} (Figure 3-20). Ce mécanisme semble peu probable et n'a pas été rapporté dans la littérature.

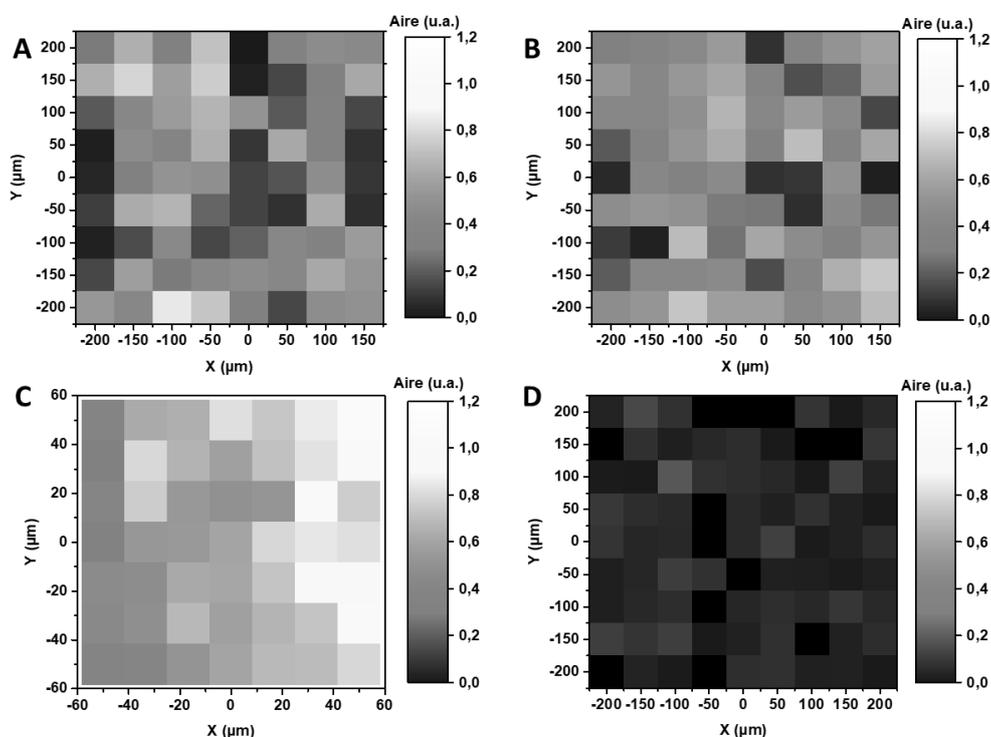


Figure 3-19 : Image hyperspectrale de l'aire de la bande des peroxy $\nu(O=O)$ après traitement (A) RED500, (B) RED500-OX500-RED500 du mélange mécanique 50A, (C) RED500 de CeO_2 et (D) RED500 de 0,80Pt. L'aire a été déterminée entre 750 et 900 cm^{-1} après soustraction de la ligne de base et normalisation sur l'amplitude de la bande 2LO.

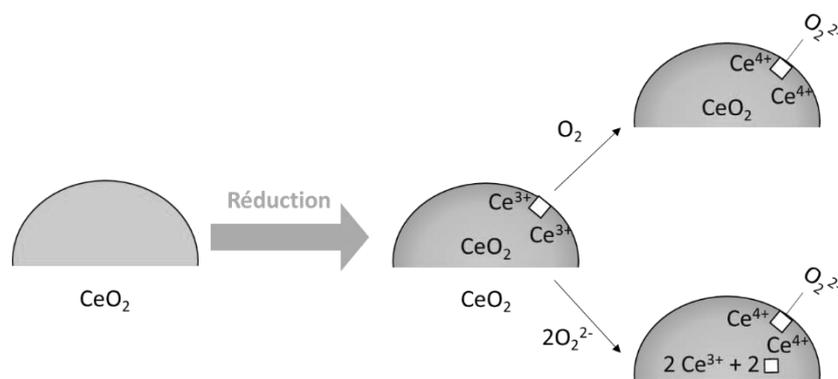


Figure 3-20 : Schéma représentant la formation d'espèces peroxo à la surface de la cérine induite par des traces d' O_2 ou des anions O^{2-} du réseau.

En comparant la Figure 3-16 et la Figure 3-19, une corrélation inverse est trouvée entre l'intensité de la bande $\nu(\text{Pt-O})$ après oxydation et celle de la bande des peroxo $\nu(\text{O=O})$ après réduction. La présence d'espèces peroxo après réduction est donc favorisée uniquement à la surface de la cérine sans platine. Pour vérifier que ce phénomène n'est pas dû de la présence de platine dans le mélange mécanique, deux cartographies ont été enregistrées après réduction de CeO_2 et du catalyseur 0,80Pt à 500 °C. Comme pour le mélange mécanique, le catalyseur 0,80Pt ne présente pas d'espèces peroxo en surface contrairement à CeO_2 (Figure 3-19C et D). La présence d'espèces peroxo ne provient donc pas du mélange mécanique mais bien des propriétés intrinsèques des matériaux mélangés. Enfin, en comparant les Figure 3-18 et Figure 3-19, on remarque une corrélation inverse entre les quantités de Ce^{3+} et d'espèces peroxo. Un processus de chimisorption de traces d' O_2 sur des lacunes d'oxygène de grains de CeO_2 sans platine suivi de la formation d'espèces peroxo est donc le plus probable.

Ainsi, le traitement statistique et spatial des analyses microRaman montre que la migration des atomes de Pt n'a pas lieu entre les grains de CeO_2 . Cependant, il est difficile de conclure sur un quelconque changement de réductibilité ou de taux de réduction uniquement à partir de la présence d'espèces peroxo. De ce fait, des analyses H_2 -TPR ont été réalisées sur des mélanges mécaniques.

3.3.3. Réductibilité de la cérine du mélange mécanique

Des analyses H_2 -TPR ont été réalisées sur des mélanges mécaniques de différentes compositions et après différents traitements (Figure 3-21). Rappelons que, lors d'une analyse H_2 -TPR d'un catalyseur Pt/ CeO_2 , la consommation d' H_2 provient essentiellement de la réduction de surface de CeO_2 , dans un premier temps celle à proximité des particules de Pt puis

celle éloignée (voir partie 3.2.1). Cette analyse pourrait permettre de mettre en évidence la diffusion du platine entre les grains d'un mélange mécanique de CeO₂ et Pt/CeO₂ en plus de déterminer ses propriétés de réductibilité.

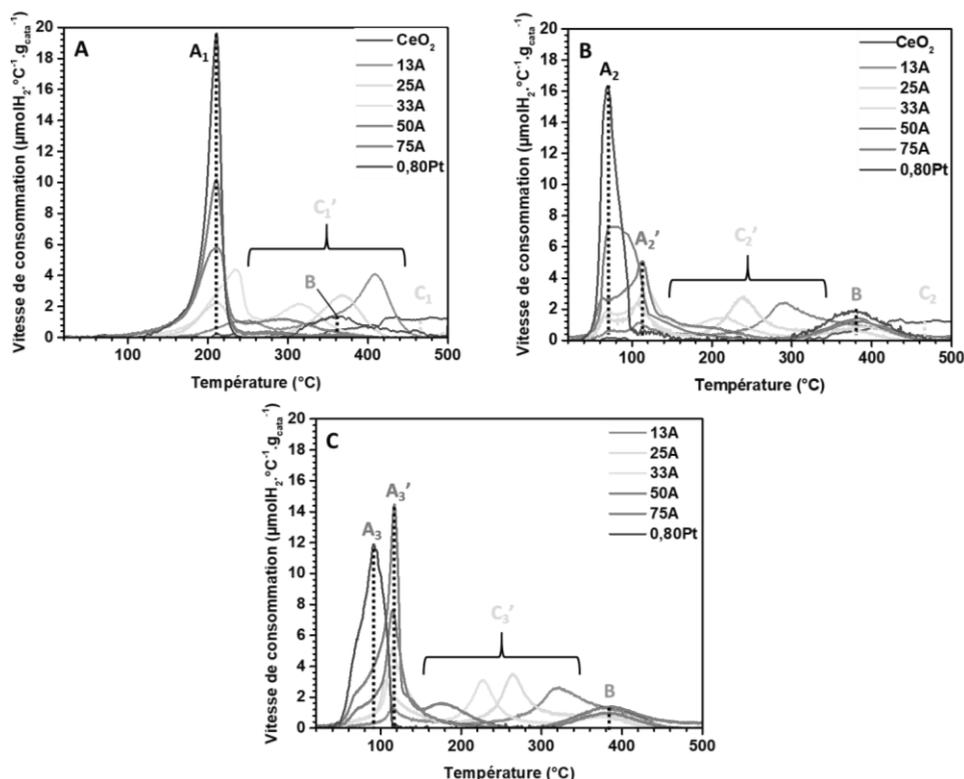


Figure 3-21 : Vitesse de consommation d'H₂ en fonction de la température déterminée par analyse H₂-TPR sous 1%H₂ pour différents mélanges mécaniques après traitement (A) OX500 (TPR1) (B) OX500-RED500-OX500 (TPR2) et (C) OX500-RED500-OX500-RED500-OX500 (TPR3).

L'analyse H₂-TPR après OX500 (Figure 3-21A) pour 0,80Pt montre deux pics de réduction à 210 °C et à 380 °C (pic A₁ et pic B). Ces pics ont été attribués à partir de la Figure 3-2 au cours de l'étude sur la redispersion du platine à la surface de la cérine (p. 100). La cérine pure, quant à elle, présente une faible consommation d'hydrogène (pic C₁) entre 400 et 500 °C. Cette consommation d'H₂ est en accord avec l'observation d'espèces peroxy par analyse microRaman révélant la présence de lacunes d'oxygène après réduction à 500 °C.

Pour les autres mélanges mécaniques, deux pics de réduction sont apparents vers 200 °C et entre 250 et 450 °C (pic A₁ et pic C₁'). Le premier pic de réduction qui se situe à une température similaire à celle du catalyseur 0,80Pt (211 °C) correspondrait donc à la réduction de sa fraction massique. Le pic C₁', quant à lui, se déplace vers de plus fortes températures lorsque la fraction en catalyseur 0,80Pt diminue. Par élimination, ce pic correspondrait donc à la réduction des grains de CeO₂ sans platine. Il est intéressant de noter que ce 2^{ème} pic de

réduction ne correspond ni à la température, ni à l'aire du pic de réduction de la cérine. La modification de température montre que le mélange mécanique a un effet sur la réductibilité des grains de CeO₂ sans platine. Deux hypothèses peuvent expliquer ce phénomène :

- Du platine diffuse des grains du catalyseur 0,80Pt vers les grains de CeO₂ sans platine.
- La distance de l'épandage d'hydrogène est suffisante pour réduire les grains de CeO₂ en contact direct des grains de 0,80Pt.

Pour les deux autres analyses H₂-TPR après des cycles de réduction-oxydation (Figure 3-21B et C), les mêmes observations sont faites qu'après OX500. En effet, pour tous les mélanges mécaniques, les pics de réduction A₂ et A₃ sont observés aux alentours de 90 °C, comme pour le catalyseur 0,80Pt. Les pics de réduction C₂' , C₃' compris entre 300 et 400 °C correspondraient à la réduction de la fraction de CeO₂. Cependant, le nombre de pics observés et les températures des pics diffèrent de la première TPR avec l'apparition des pics de réduction A₂' et A₃'. Pour mieux comprendre les changements observés, la température des différents pics de réduction a été tracée en fonction de la fraction de catalyseur 0,80Pt pour les différents cycles de réduction-oxydation (Figure 3-22).

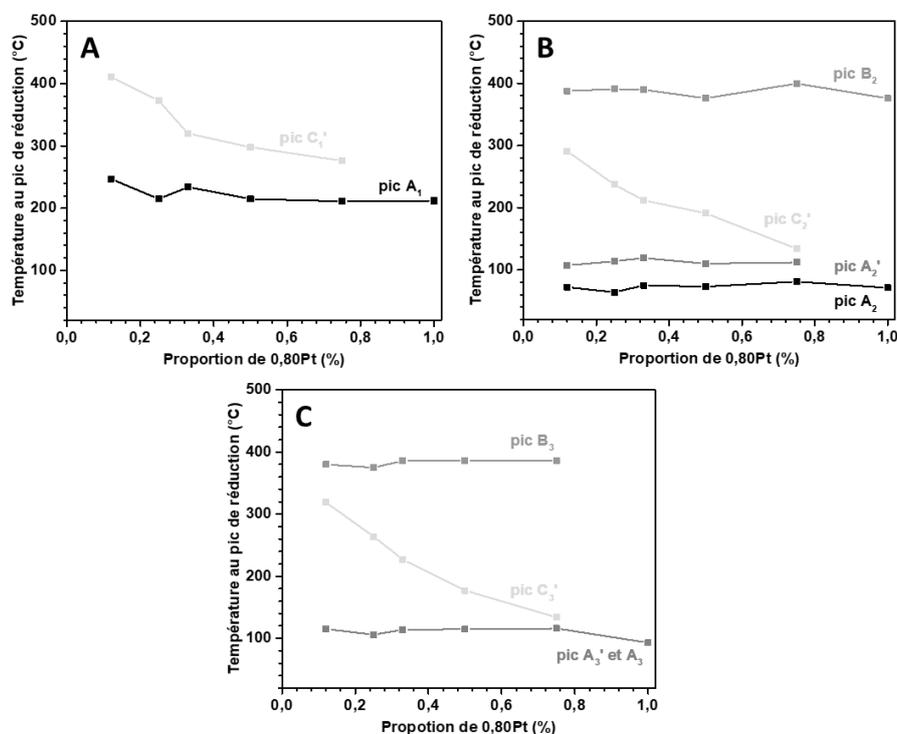


Figure 3-22 : Températures des maxima des pics de réduction en fonction de la proportion de catalyseur 0,80Pt. Les courbes correspondent à différents cycles d'oxydoréduction : (A) OX500 (TPR1), (B) OX500-RED500-OX500 (TPR2) et (C) OX500-RED500-OX500-RED500-OX500 (TPR3).

Pour faciliter la lecture des données, les valeurs de température seront directement comparées avec celles de la fraction pure du catalyseur 0,80Pt (Figure 3-22). Après les cycles de réduction-oxydation, les pics A_2 , A_2' , A_3 et A_3' ont des positions en température quasiment similaires quelle que soit la proportion de 0,80Pt. Comme les pics A_2 et A_3 correspondent au catalyseur 0,80Pt, il est considéré que les pic A_2' et A_3' sont tous les deux dus à la réduction de la fraction de 0,80Pt. Cependant, il est intéressant de noter qu'en présence de CeO_2 , la réductibilité du catalyseur 0,80Pt est légèrement diminuée car le pic de réduction A_2' se situe à plus haute température que le pic A_2 (Figure 3-22B et C). En plus de ces deux pics, le pic de réduction B à 380 °C est retrouvé pour toutes les fractions. Ce pic a été décrit dans la partie 3.2.1 (p.100) et correspond à la réduction des grains de 0,80Pt. Les pics de réduction A_2/A_3 vers 90 °C, A_2'/A_3' à 110 °C et B_2/B_3 à 380 °C sont donc liés à la réduction de 0,80Pt.

Contrairement aux autres pics de réduction, les pics C_1' , C_2' et C_3' représentés par la courbe en vert ne sont observables que pour les mélanges du catalyseur 0,80Pt avec CeO_2 (Figure 3-22). La température de réduction de C_2' est plus faible que celle de C_1' suite à une réoxydation. La réductibilité de la fraction de CeO_2 augmente donc au cours des cycles d'oxydoréduction. Au bout de la 3^{ème} TPR, la réductibilité de la cérine (pic C_3') se stabilise autour des mêmes valeurs de température que celle du pic C_2' . Pour les trois analyses TPR, la température aux pics de réduction C_1' , C_2' et C_3' diminue avec l'augmentation de la proportion de 0,80Pt. Cette fraction aurait donc bien un effet sur la réductibilité de la fraction de CeO_2 . La faible évolution de la température aux pics de réduction C_2' et C_3' montre que dans le cas d'une diffusion de Pt, elle se déroulerait majoritairement au prétraitement oxydant OX500.

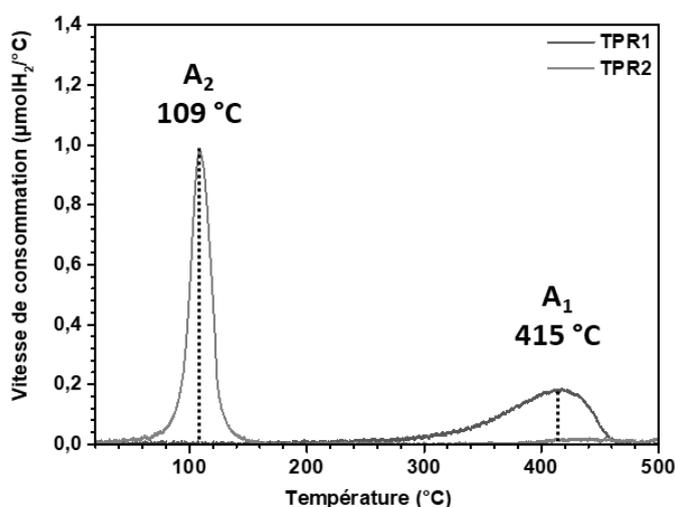


Figure 3-23 : Vitesse de consommation d' H_2 déterminée par analyse H_2 -TPR d'un catalyseur 0,10Pt sous un flux de 1% H_2/He à 40 NmL/min après OX500 (TPR1) et OX500-RED500-OX500 (TPR2).

Dans l'hypothèse d'une diffusion des atomes de Pt, la fraction de CeO₂ devrait se comporter comme un catalyseur avec une faible teneur en platine. Ainsi, les profils d'analyse H₂-TPR des mélanges mécaniques ont été comparés à ceux réalisés sur un catalyseur 0,10Pt (Figure 3-23). Le maximum du pic de consommation d'H₂ de 0,10 Pt (pic A₁) au cours de la TPR1 se situe à une température de 415 °C. Cette valeur est similaire aux températures du pic C₁' (fraction de CeO₂) trouvées pour les mélanges 12A et 25A. La fraction de CeO₂ dans les mélanges mécaniques et le catalyseur 0,10Pt présentent donc une réductibilité similaire. Dans l'hypothèse où 0,10% pds de Pt a migré à la surface de la fraction CeO₂, la cérine du mélange mécanique doit présenter une réductibilité similaire à celle du catalyseur 0,10Pt au cours de la TPR2. Cependant, la température au pic de réduction diminue à 109 °C (pic A₂), ce qui diffère de celle de C₂', comprise entre 200 et 300 °C pour les mélanges 12A et 25A. Par conséquent, la modification de la réductibilité ne semble pas provenir de la diffusion de 0,10% pds de Pt à la surface de la fraction CeO₂, mais bien de ses propriétés de réductibilité induites par le contact avec la fraction 0,80Pt.

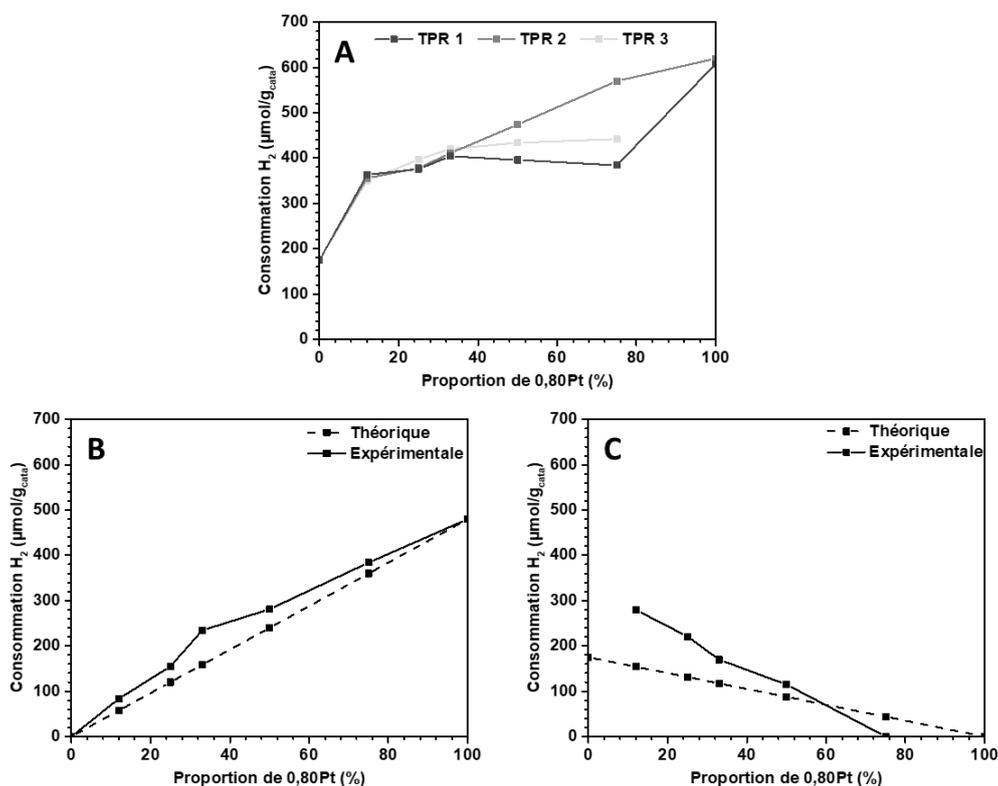


Figure 3-24 : Consommation d'H₂ (A) pour la totalité du mélange mécanique lors des trois analyses TPR (B) pour la fraction 0,80Pt et (C) pour la fraction CeO₂. La consommation totale a été calculée à partir de l'aire des pics de réduction de la Figure 3-21. La consommation d'H₂ de la fraction 0,80Pt est calculée en intégrant le pic A₁. La consommation d'H₂ de la fraction CeO₂ est calculée en intégrant les pics C₁' et C₁. La valeur théorique a été calculée à partir d'une combinaison linéaire de la consommation de CeO₂ et de 0,80Pt.

Pour vérifier les attributions des pics de réduction, il a été nécessaire d'étudier le taux de réduction du mélange mécanique (Figure 3-24). Lorsque le taux de réduction totale de la cérine (dans 0,80Pt et CeO₂ pur) est analysé, aucune corrélation linéaire n'est observée entre la fraction de 0,80Pt et la consommation totale d'H₂ (Figure 3-24A). En effet, pour deux systèmes CeO₂ et 0,80Pt indépendants, le taux de réduction devrait être le suivant : $x(CeO_2) \times n_0(CeO_2, pic D) + (1 - x(CeO_2)) \times n_0(0,80Pt, pic A et C)$ avec n_0 la consommation d'H₂ pour une fraction pure. Par conséquent, il est possible d'affirmer que les deux fractions ne sont pas indépendantes.

Pour aller plus loin dans l'interprétation, la consommation totale en hydrogène des pics A₁ (Figure 3-24B) et C₁' (Figure 3-24C) a été tracée en fonction de la proportion de 0,80Pt après OX500. Cette consommation est directement comparée aux valeurs de consommation totale théorique calculées à partir des consommations en hydrogène des fractions pures CeO₂ (eq. 10) et 0,80Pt (eq. 11). Les calculs ont été réalisés avec n_{th} la consommation théorique en hydrogène (μmol/g), x la fraction massique de la phase étudiée, n_0 la consommation en hydrogène pour une fraction massique de 100% (μmol/g).

$$eq. 10 \quad n_{th}(CeO_2) = x(CeO_2) \times n_0(CeO_2, pic C)$$

$$eq. 11 \quad n_{th}(0,80Pt) = x(0,80Pt) \times n_0(0,80Pt, pic A)$$

La consommation d'hydrogène de la fraction 0,80Pt se rapproche des valeurs théoriques calculées (Figure 3-24B). De ces résultats, il est possible de déduire que la quantité de lacunes formées à la surface de la fraction 0,80Pt n'est pas affectée par la présence de cérine. La fraction de CeO₂, quant à elle, montre une consommation d'H₂ plus élevée que les valeurs théoriques pour une fraction inférieure à 50% (Figure 3-24C). La quantité de lacunes formées à la surface de la fraction de CeO₂ est donc augmentée en présence de platine sur des grains à proximité.

Cependant, pour des proportions en 0,80Pt inférieures à 33%, l'aire du pic B est indissociable de l'aire du pic C₁' avec des valeurs de température trop proches. A partir de la fraction pure 0,80Pt, il est possible d'estimer l'impact de l'aire du pic B. La valeur d'intégration du pic B pour 0,80Pt donne une consommation de 127 μmol/g_{0,80Pt}. Dans le cas d'une proportion en 0,80Pt inférieure à 33%, cette consommation est donc inférieure à 42 μmol/g_{cata} (33% de 127 μmol/g_{0,80Pt}). Par conséquent, la consommation d'hydrogène provenant du pic de réduction B à 380 °C, comprise entre 15 et 42 μmol/g_{cata}, n'est pas suffisante pour expliquer une différence entre les valeurs expérimentales et théoriques, comprises entre 52 et 125 μmol/g_{cata}.

3.3.4. Résumé

Les résultats de SEM-EDX et microRaman obtenus sur des mélanges de catalyseur 0,80Pt et de CeO_2 pur indiquent que la diffusion du platine entre les grains de cérine est négligeable ; même après un traitement long de 10 h sous flux oxydant. Une légère réduction des grains de cérine initialement sans platine, observée par une analyse H_2 -TPR, pourrait provenir de la diffusion d'une faible quantité de platine depuis les grains de 0,80Pt ou d'une réduction de la cérine par un épandage au niveau des zones de contact avec ces grains.

Les analyses H_2 -TPR montrent l'influence du catalyseur Pt/ CeO_2 sur la cérine pure environnante par une augmentation de son taux de réduction et de sa réductibilité. Là encore, cette modification pourrait provenir d'une très faible diffusion du platine, comme l'illustre la Figure 3-25. Cependant, les faibles changements de réductibilité et de taux de réduction sont majoritairement observés suite à la première oxydation au cours des cycles redox, suggérant que la diffusion du platine a uniquement lieu au cours de ce premier traitement (OX500). Une autre hypothèse est qu'un épandage d'hydrogène opère au niveau des zones de contact entre les grains de 0,80Pt et de cérine pure, facilitant la réduction de ces derniers (Figure 3-26). Cependant, le taux de réduction de CeO_2 pur n'augmente pas avec l'augmentation de la fraction 0,80Pt. Il est donc plus probable qu'une quantité inférieure à 0,10% pds de Pt migre entre les grains de CeO_2 .

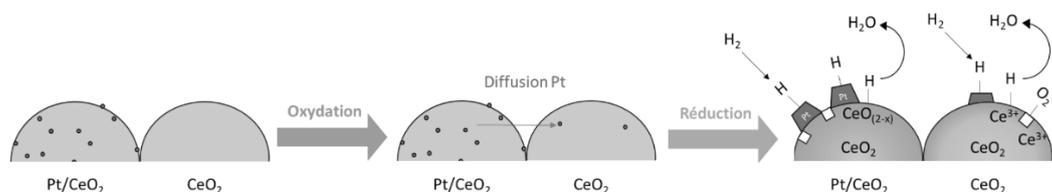


Figure 3-25 : Evolution structurale lors d'un cycle redox dans l'hypothèse d'une faible diffusion du platine entre les grains de catalyseur 0,80Pt et CeO_2 .

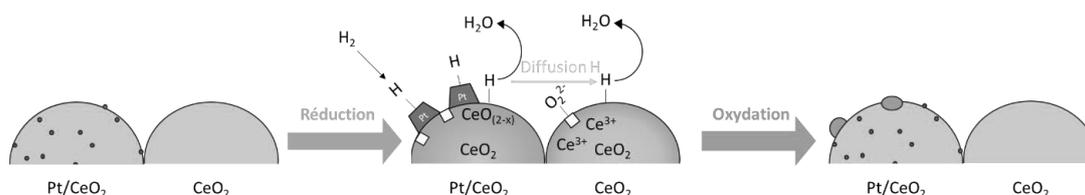


Figure 3-26 : Evolution structurale lors d'un cycle redox en l'absence de diffusion de platine entre les grains de catalyseur 0,80Pt et CeO_2 . L'épandage de l'hydrogène sur des longues distances induit la réduction de CeO_2 .

3.4. Diffusion du platine dans le réseau cristallin de la cérine

Dans cette partie, la possible incorporation de platine dans le réseau cristallin (volume) de la cérine est étudiée. Des diffractogrammes de rayons X ont été réalisés pour différentes teneurs en platine. L'objectif est de déterminer si le paramètre de maille de la cérine évolue avec la teneur en Pt, jusqu'à une valeur correspondant à la limite de solubilité. Les paramètres de maille sont également comparés entre les catalyseurs calcinés et non calcinés afin de mettre en évidence une éventuelle incorporation au cours de la calcination. La notation pour les catalyseurs non calcinés est « teneur massique en % » NPt. Par exemple, la notation 1,72NPt désigne un catalyseur Pt/CeO₂ avec une teneur massique de 1,72% pds qui n'a pas été calciné suite à l'imprégnation du nitrate de platine.

Dans cette étude, des analyses XRD *ex situ* et *in situ* ont été réalisées et les paramètres de maille ont été déterminés par un affinement de Rietveld. Des analyses TPD et ESR ont permis de compléter les interprétations faites à partir de l'analyse XRD.

3.4.1. Impact de la teneur en Pt et du traitement oxydant sur le paramètre de maille

3.4.1.1. Diffractogrammes pour différentes teneurs en Pt

La Figure 3-27 montre les diffractogrammes X pour différentes teneurs en platine et différents temps de calcination. Les valeurs obtenues par l'affinement de Rietveld sont résumées dans le Tableau A - 2 (Annexe). Les valeurs de contrainte U , le facteur de Debye-Waller B (comprises entre 0,4 et 1) et les tailles de cristallite sont quasiment constantes. De plus, les facteurs R_{Bragg} sont nettement inférieurs à 5, indiquant que les diffractogrammes simulés et expérimentaux sont proches. Cependant, un léger décalage du pic (111) vers les faibles angles est observé entre les différentes teneurs en Pt (Figure 3-27B). En effet, une augmentation du paramètre de maille (a), supérieure à l'incertitude, est observée quand la teneur en platine augmente. Pour la suite de l'étude, les analyses sont donc focalisées sur la valeur de paramètre de maille de CeO₂ (a_{CeO_2}).

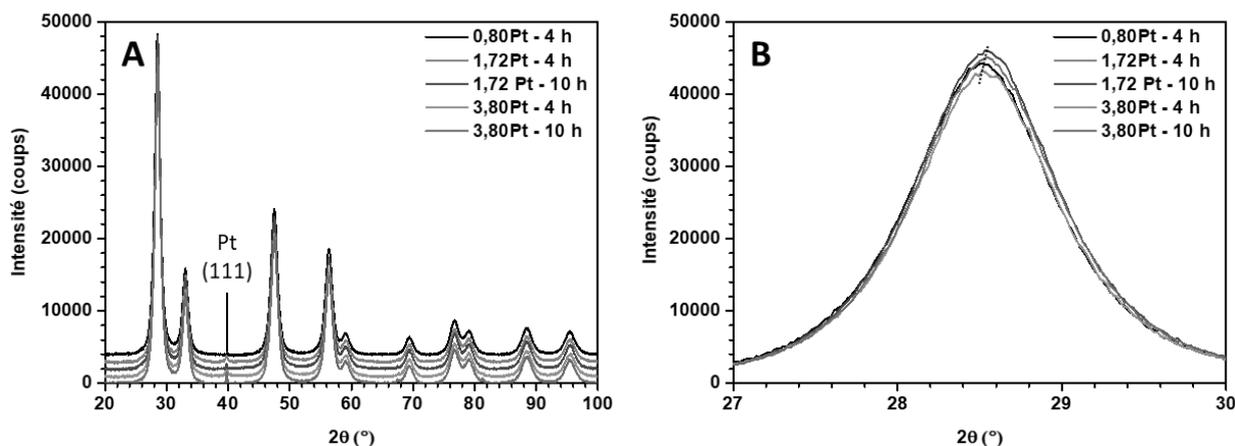
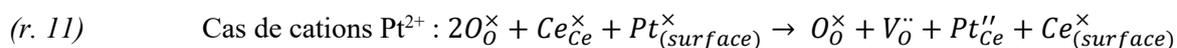


Figure 3-27 : Diffractogrammes de rayons X des catalyseurs pour différentes teneurs en Pt et différents temps de calcination : (A) entre 20 et 100 ° et (B) zoom sur le pic de diffraction des plans (111) de CeO₂.

3.4.1.2. Origine de l'évolution du paramètre de maille

Avant d'interpréter la variation du paramètre maille de CeO₂, il est nécessaire de décrire les différents phénomènes possibles pour l'incorporation d'atomes de Pt dans le réseau cristallin. Plusieurs mécanismes d'incorporation sont décrits dans la littérature, comme l'insertion d'atomes en sites interstitiels, la substitution d'un cation ou la formation d'une nouvelle phase dans la maille cristalline. Il a par exemple été montré que le paramètre de maille de la cérine augmentait suite à l'incorporation du palladium en conformation plan-carré après substitution d'un atome de cérium³²⁸ ou la diffusion d'atomes de nickel dans des sites interstitiels de CeO₂.³²⁹ Cependant, avec des rayons atomiques très proches, le mécanisme d'incorporation le plus probable est la substitution d'un atome de cérium par un atome de platine, selon les équations (r. 11) et (r. 12). Les équations sont notées selon la nomenclature de Kröger et Vink.³³⁰ Une étude théorique et expérimentale a montré que Pt²⁺ est plus stable en surface que Pt⁴⁺ qui se stabilise par substitution d'un cation Ce⁴⁺.^{317,319}



Pour comprendre comment évolue le paramètre de maille de la cérine, il est nécessaire de comparer les rayons ioniques des cations Pt et Ce. Cette comparaison (Tableau 3-4) montre que, quel que soit la sphère de coordination ou l'état d'oxydation pris en compte, le cérium possède un diamètre supérieur à celui du platine. Dans le cas d'une substitution du cérium par le platine dans le réseau cristallin, le paramètre de maille devrait donc chuter. Compte tenu de

l'équilibre des charges, la substitution par un atome de platine peut entraîner d'autres phénomènes plus complexes qu'une simple distorsion du réseau cristallin.³¹⁷ En effet, il est probable que des lacunes (r. 11) et des cations Ce^{3+} soient formés lors de l'oxydation de cations Pt^{2+} en Pt^{4+} (r. 13)³¹² ou de clusters PtO_x .³³¹ La formation de lacunes pour compenser la charge d'un dopant diminue le paramètre de maille.³³² Inversement, la formation de cations Ce^{3+} , même associée à celle de lacunes d'oxygène, augmente le paramètre de maille, comme l'ont montré des suivis XRD *in situ* de la réduction de CeO_2 .³⁷

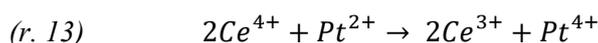


Tableau 3-4 : Rayons ioniques du cérium et du platine en fonction de l'état d'oxydation et de la géométrie de coordination.^{333,334}

Cérium			Platine		
Etat d'oxydation	Coordination	Rayon ionique (pm)	Etat d'oxydation	Coordination	Rayon ionique (pm)
Ce(III)	octaédrique	115	Pt(II)	plan-carré	74
Ce(IV)	octaédrique	101	Pt(II)	octaédrique	94
Ce(III)	cubique	128	Pt(IV)	octaédrique	77
Ce(IV)	cubique	111	Pt(V)	octaédrique	71

3.4.1.3. Comparaison des paramètres de maille par analyse *ex situ*

La comparaison des paramètres de maille de la cérine pour différents teneurs en platine et durées de calcination est présentée par la Figure 3-28. L'ordre $a(0,80Pt) = a(1,72Pt) < a(3,80Pt)$ est observé pour une calcination de 4 h. Si la durée de calcination est augmentée à 10 h, le paramètre de maille augmente. Cependant, plusieurs études ont rapporté une contraction du paramètre de maille de la cérine après ajout de platine.³⁰⁷⁻³¹⁰ Bera *et al.* ont préparé un catalyseur Pt/CeO₂ par une méthode de combustion en solution, adaptée à l'obtention d'une solution solide, et observé que le paramètre de maille diminuait de 0,541128 nm à 0,541048 nm après ajout de platine.³⁰⁸ Plus récemment, Bugrova *et al.* ont également montré que le paramètre de maille diminuait avec l'augmentation de la teneur en platine, soit l'opposé des résultats obtenus ici. Leurs catalyseurs ont été préparés par

imprégnation du platine en voie humide comme dans le travail présent, écartant une différence provenant de la voie de synthèse.³¹⁰ A l’opposé, Singh et Hedge ont montré que la substitution du platine dans le réseau de la cérine occasionnait une augmentation du paramètre de maille par la formation de cations Ce^{3+} à 600 °C.³¹² Il est donc très difficile de conclure à partir de la littérature.

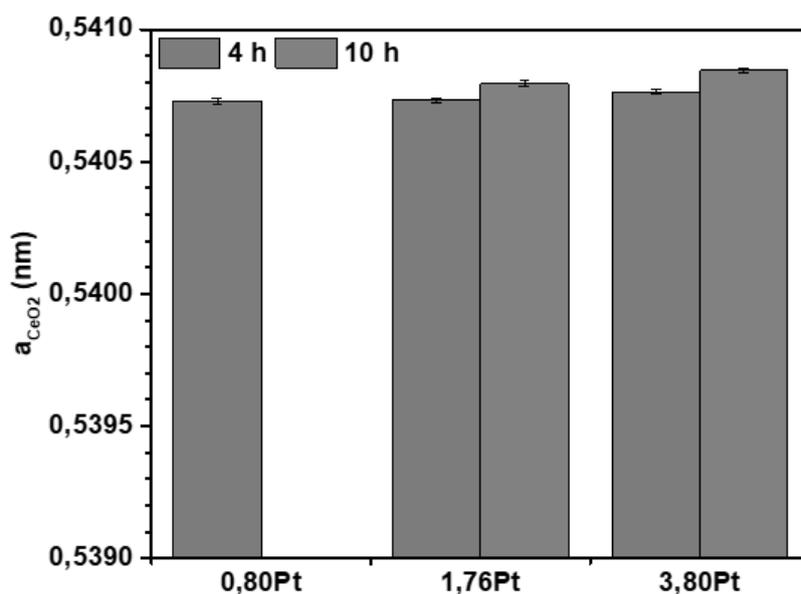


Figure 3-28 : Comparaison du paramètre de maille de la cérine pour différentes teneurs en platine et des temps de calcination à 500 °C de 4 ou 10 h.

Les résultats obtenus sont contraires à ceux attendus dans l’hypothèse d’une incorporation de platine au sein du volume de CeO_2 . En effet, dans le cas de la substitution d’un cation Ce^{4+} par un cation Pt^{2+} ou un Pt^{4+} , le paramètre de maille devrait diminuer par la formation de lacunes (r. 11) et/ou un rayon ionique du platine inférieur à celui du cérium. Ainsi, ces deux hypothèses n’expliquent pas l’augmentation du paramètre de maille avec la teneur en Pt et le temps de calcination mise en évidence dans ce travail. C’est pourquoi, d’autres phénomènes impliquant la formation de lacunes et de cations Ce^{3+} et leur diffusion en subsurface ou dans le volume, sans diffusion du platine, ne sont pas à écarter.³³⁵ En effet, il a été montré que les lacunes d’oxygène en subsurface étaient plus stables qu’en surface.¹²⁸ De plus, la forte concentration de lacunes à proximité du platine favorise la diffusion de lacunes dans le volume de la cérine.¹¹⁷

Pour aller plus loin dans l’interprétation de l’augmentation du paramètre de maille, des catalyseurs ont été caractérisés par des mesures XRD *in situ* pendant l’étape de calcination.

3.4.1.4. Comparaison du paramètre de maille par analyse *in situ*

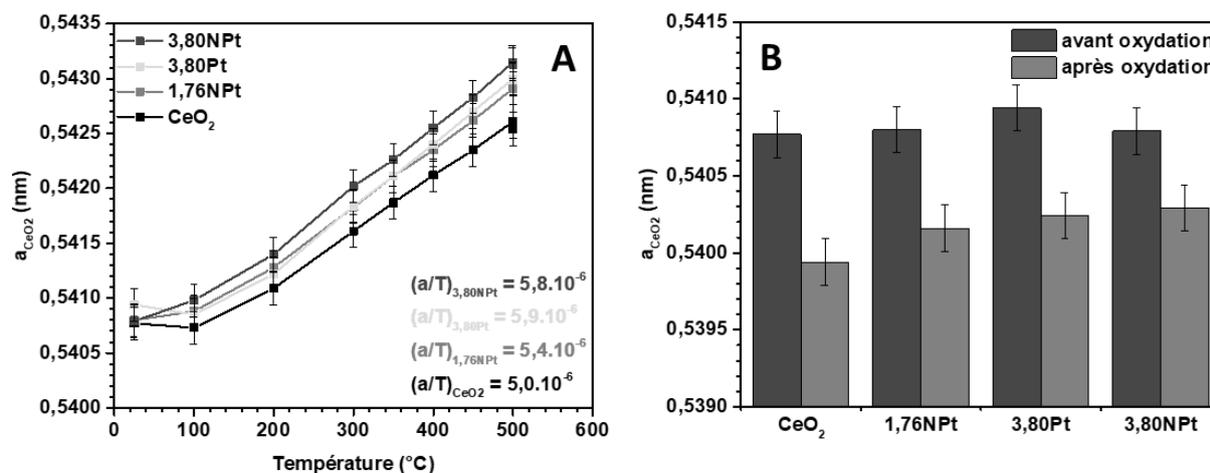
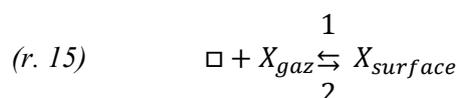
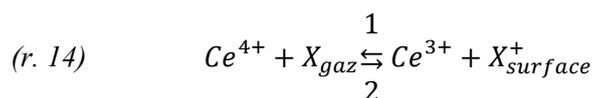


Figure 3-29 : Evolution du paramètre de maille de CeO_2 pour différentes teneurs en platine (A) en fonction de la température de calcination et régression linéaire du paramètre de maille de CeO_2 pour des températures de calcination comprises entre 200 et 500 °C. (B) Paramètre de maille de CeO_2 à 25 °C, avant et après calcination à 500 °C pendant environ 10 h.

La Figure 3-29A montre l'évolution des paramètres de maille de la cérine en fonction de la température pour CeO_2 , les imprégnats (1,76NPt et 3,80NPt) et pour une référence calcinée, (3,80Pt). Il est intéressant de noter que de T_{amb} à 100 °C, une chute du paramètre de maille est observée pour le catalyseur 3,80Pt. De la même manière, une chute de paramètre de maille sous traitement oxydant a été rapportée par Pilger *et al.* entre 20 et 500 °C pour le système Pt/ CeO_2 et a été attribuée à l'incorporation de platine dans la cérine.³⁰⁷ Cependant, une diminution de paramètre de maille est également observée pour CeO_2 seul, ce qui permet d'exclure cette hypothèse. D'autres auteurs ont observé une chute du paramètre de maille $a(\text{CeO}_2)$ pour différentes températures de calcination suite à une coprécipitation de $\text{Ca}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,8}$ et un séchage à 120 °C. Ils ont attribué la chute de paramètre de maille à la désorption de centres colorés jaunes OH^- de réseau formé au cours de la synthèse.^{324,325} Ce phénomène est ici observé pour CeO_2 et 3,80Pt qui ont déjà été calciné, écartant la présence de centres colorés. Il est donc probable que cette modification soit due à l'oxydation de la cérine lors de la désorption d'espèces chimisorbées (r. 14, sens 1). La diminution du paramètre de maille pourrait aussi être due à la formation de lacunes d'oxygène (r. 15, sens 1). Lorsque les paramètres de maille à 25 °C sont comparés avant et après traitement à 500 °C, une forte différence est observée entre les deux valeurs (Figure 3-29B). La diminution de paramètre de maille après traitement, traduisant probablement la diminution du ratio $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ par désorption d'espèces, est donc observable pour toutes les teneurs en platine (de CeO_2 à 3,80Pt).



Le paramètre de maille augmente entre 25 °C et 100 °C pour les deux échantillons non calcinés (1,76Npt et 3,80Npt, Figure 3-29A). Dans l'hypothèse où la cérine imprégnée et séchée présente les mêmes espèces chimisorbées en surface que la cérine seule, il est probable qu'un autre phénomène parallèle à la désorption d'espèces à 100 °C engendre une augmentation du paramètre de maille. La dégradation du précurseur augmenterait donc la quantité de cations Ce^{3+} . A partir de 100 °C, les paramètres de maille adoptent l'ordre suivant : $a(3,80\text{Npt}) > a(3,80\text{Pt}) = a(1,72\text{Npt}) > a(\text{CeO}_2)$. Cet ordre correspond aux observations faites par analyse *ex situ*. Il est conservé jusqu'à la descente en température à 25 °C (Figure 3-29B).

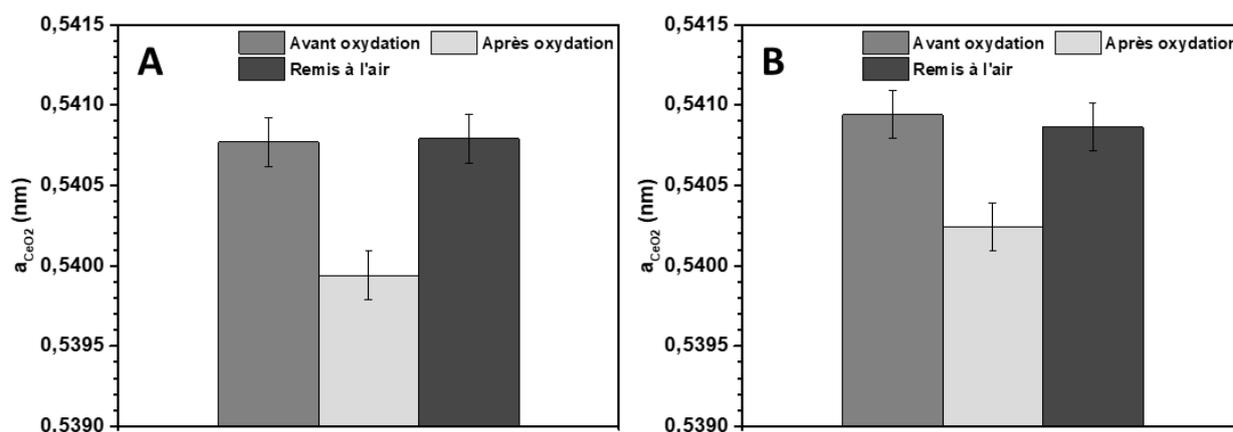


Figure 3-30 : Paramètre de maille de la cérine avant, après oxydation à 500 °C et une fois remis à l'air pour les échantillons (A) CeO_2 et (B) 3,80Pt.

Pour vérifier que la diminution du paramètre de maille après traitement est réversible, les échantillons traités thermiquement sous air synthétique ont été remis à l'air libre. Les paramètres de maille de CeO_2 et 3,80Pt ont alors retrouvé leurs valeurs initiales (Figure 3-30A et B). Ce phénomène réversible serait donc dû à la ré-adsorption de molécules, déplaçant les réactions (r. 14) et (r. 15) vers le sens 2.

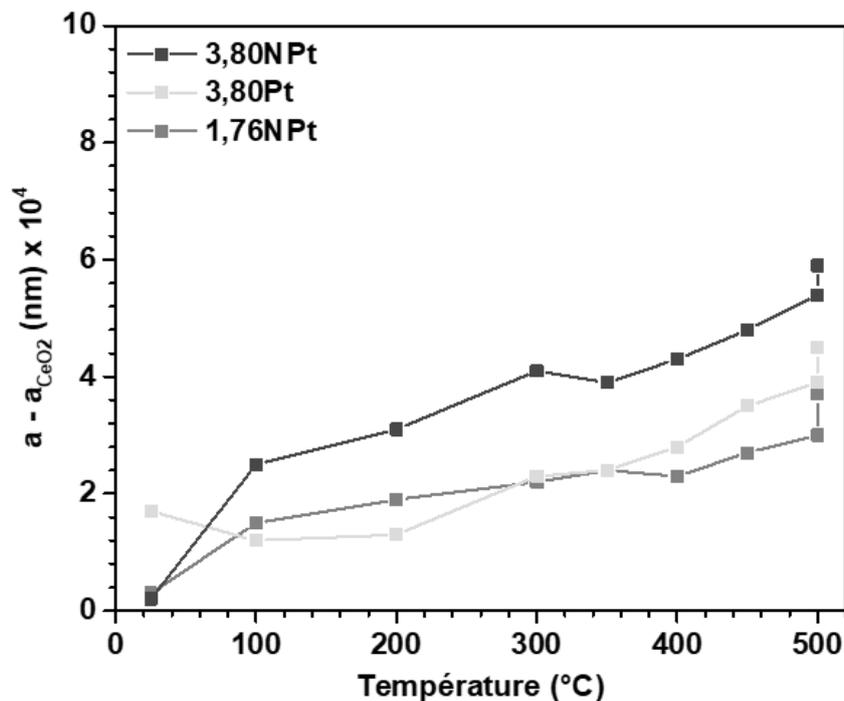


Figure 3-31 : (A) Différence entre le paramètre de maille de CeO_2 et celui de CeO_2 dans les échantillons 1,76NPt, 3,80Pt et 3,80NPt.

Pour vérifier l'absence d'incorporation de platine dans le réseau cristallin de CeO_2 , la différence entre les paramètres de maille de CeO_2 pour un échantillon contenant du platine et pour la cérine seule a été tracée en fonction de la température (Figure 3-31). Contrairement aux imprégnats pour lesquels la différence de paramètre de maille augmente continuellement entre 20 et 500 °C, celle du catalyseur 3,80Pt déjà calciné n'augmente qu'à partir de 200 °C. L'augmentation entre 0 et 200 °C serait donc due à la formation d'espèces platine en surface par la dégradation du précurseur. En effet, le paramètre de maille de 3,80Pt déjà calciné ne varie que très peu entre 100 et 200 °C. La formation de cations Pt^{4+} en surface provoquerait alors la formation de Ce^{3+} (r. 13). Il est intéressant de noter qu'aucune diminution de la différence du paramètre de maille n'est observée pour les catalyseurs NPt entre 200 et 500 °C. Ces résultats permettent d'exclure de nouveau une incorporation du platine dans le réseau cristallin de la cérine.

Pour tous les catalyseurs, une régression linéaire du paramètre de maille entre 200 et 500 °C montre que la pente augmente avec la teneur en platine (Figure 3-29A). Une étude DFT a notamment montré qu'en augmentant la température sous O_2 , Pt^{2+} devient plus stable que Pt^{4+} pour certaines orientations de surface de la cérine.³³⁶ L'augmentation de la pente des paramètres de maille est donc un probable indicateur de la formation de Ce^{3+} et de Pt^{4+} à partir de Ce^{4+} et de Pt^{2+} (r. 13) selon la température. Le coefficient de dilatation calculé pour CeO_2 à partir de la

penne est de $0,93 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (Tableau A - 3), ce qui est proche de la valeur rapportée par Rossignol *et al.* de $1,24 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ pour CeO_2 entre 25 et 1000 °C sous air.³³⁷

Il semble donc difficile de conclure sur l'incorporation de platine dans la maille de CeO_2 à partir des analyses XRD. En effet, de nombreux phénomènes peuvent influencer le paramètre de maille, tels que la formation de lacunes, de cations Ce^{3+} ou l'incorporation de platine. Cependant, les phénomènes réversibles observés sont contradictoires avec une incorporation de Pt. Les variations de paramètre de maille observées (diminution ou augmentation) semblent uniquement induites par la variation en quantité de cations Ce^{3+} et de lacunes d'oxygène.⁹² Grâce à l'analyse XRD *in situ*, deux phénomènes ont été décrits :

- la formation de Ce^{3+} par l'ajout de Pt,
- l'oxydation réversible de CeO_2 après un traitement oxydant.

Des analyses complémentaires sont nécessaires pour identifier les espèces impliquées dans l'oxydation de la cérine.

A partir du paramètre de maille et de la réaction (r. 13), il est possible d'estimer la quantité de Ce^{3+} formés par la formation de Pt^{4+} en négligeant l'incorporation d'atomes de Pt. La méthode de calcul est décrite dans l'Annexe 1 selon les travaux de Marrocchelli *et al.*³³² Les valeurs sont calculées à partir de la différence entre le paramètre de maille de CeO_2 et de Pt/CeO_2 après le traitement oxydant à 25 °C. Les calculs ont été réalisés à partir des rayons ioniques de Ce^{3+} (octaédrique) et Ce^{4+} (octaédrique) révisés par Shannon.^{332,334} Par exemple, une valeur d'environ 1% de Ce^{3+} est obtenue pour 3,80NPt (Tableau A - 4). Ces valeurs traduisent qu'une quantité non négligeable de Pt^{4+} est formée à la surface de CeO_2 .

3.4.2. Suivi par désorption en température programmée de catalyseurs Pt/CeO₂

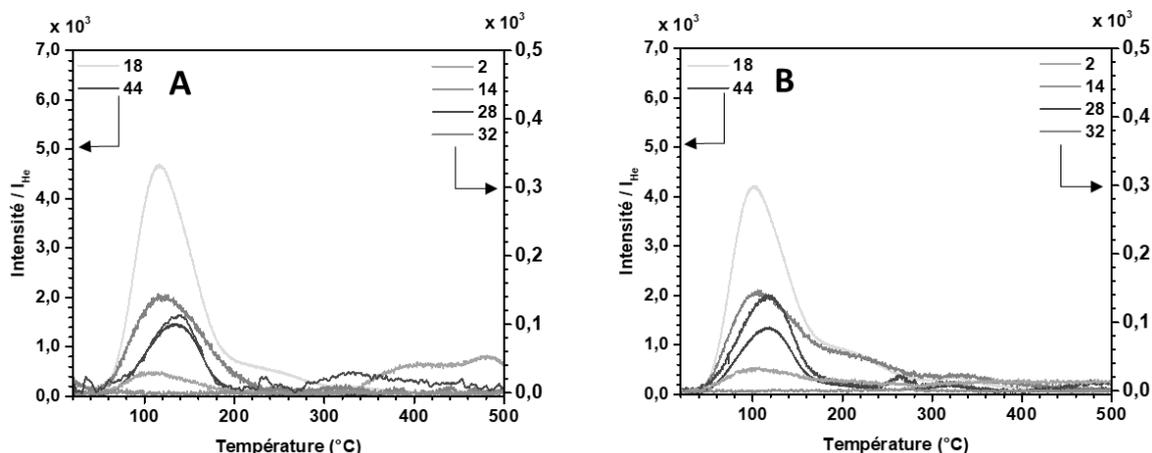
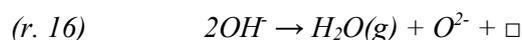


Figure 3-32 : Intensités relatives des signaux associés aux différents gaz par rapport à celle de l'hélium au cours d'une désorption en température programmée avec une rampe de température de 10°C/min sous He pour les catalyseurs (A) 1,72Pt et (B) 3,80Pt.

Pour déterminer l'origine de l'oxydation réversible des catalyseurs Pt/CeO₂ déduite des analyses XRD *in situ*, des expériences TPD ont été réalisés sous hélium pour les catalyseurs 1,72Pt et 3,80Pt (Figure 3-32). Au cours de la désorption, les variations des intensités associées aux rapports $m/z = 2, 18, 28, 32$ et 44 révèlent la désorption d'espèces entre 100 et 200 °C. Des molécules de masses 28 et 44 se désorbent à la même température. L'ion moléculaire de masse 44 correspond à la désorption de carbonates sous forme de CO₂, tandis que la masse 28 correspond à la fragmentation de l'ion moléculaire CO₂ en ion radicalaire CO.³³⁸ Les molécules de masses 2, 18 et 32 sont désorbées à 100 °C et correspondent respectivement à H₂, H₂O et O₂. La formation d'O₂ peut provenir de la désorption d'espèces peroxy ou de la dissociation de l'eau sur des lacunes d'oxygène. La désorption d'O₂ témoigne donc de la formation de lacunes d'oxygène en surface. La désorption de l'eau, quant à elle, peut être issue de deux mécanismes différents, décrits par les équations (r. 16) et (r. 17).³³⁹ Seul le premier conduit à la formation de lacunes à la surface de la cérine. Un point important est que la dissociation de l'eau est réalisée sans modification de l'état d'oxydation du cérium (III).¹⁹⁵ De plus, la présence de lacunes favorise la production d'H₂ au cours de la désorption d'H₂O (r. 17), prouvant leur formation en surface (Figure 3-32).³⁴⁰



En effet, des lacunes d'oxygène en surface sont fréquemment décrites à la surface des NPs de CeO_2 .^{335,341} Ces sites, qui sont des acides de Lewis, sont capables de dissocier H_2O et CO_2 , conduisant à la désorption respective de H_2 et CO .³³⁹ Pour la dissociation de CO_2 , la réaction est souvent décrite à des températures supérieures à 500 °C .³⁴² Cette réaction peut donc être écartée pour expliquer la modification du paramètre de maille lors de la remise à l'air et lors du chauffage à 100 °C . L'eau, quant à elle, est facilement dissociée en surface. Il a notamment été montré que la dissociation de l'eau était favorisée sur des lacunes d'oxygène mais qu'elle était aussi possible sur la cérine stœchiométrique à faible taux de recouvrement.³⁴³ Des températures supérieures à 100 °C sont suffisantes pour réaliser la dissociation d' H_2O en H_2 (et O) sur un système Rh/CeO_2 .³⁴⁴

Par conséquent, la diminution du paramètre de maille lors du chauffage à 100 °C (Figure 3-29) proviendrait de la formation de lacunes au cours de la décomposition d'hydroxydes et la désorption d' O_2 , et l'augmentation observée lors de la remise à l'air ambiant, de la disparition de ces lacunes après adsorption voire dissociation d' H_2O . Des analyses TPD sous $1\%\text{O}_2$ ont été réalisées sur CeO_2 et le catalyseur $1,72\text{Pt}$. Comme pour l'analyse TPD sous hélium, les deux catalyseurs rejettent de l'eau et de l'hydrogène au cours de la désorption sous O_2 (Figure A- 4). La comparaison de l'intensité des signaux associés à l'hydrogène montre que CeO_2 pur forme plus de lacunes au cours de la désorption. Ce résultat est en accord avec l'analyse XRD *in situ* (Figure 3-29), qui a montré un écart de paramètre de maille plus important pour CeO_2 que pour $3,80\text{Pt}$ avant et après traitement.

3.4.3. Propriétés paramagnétiques après un traitement oxydant

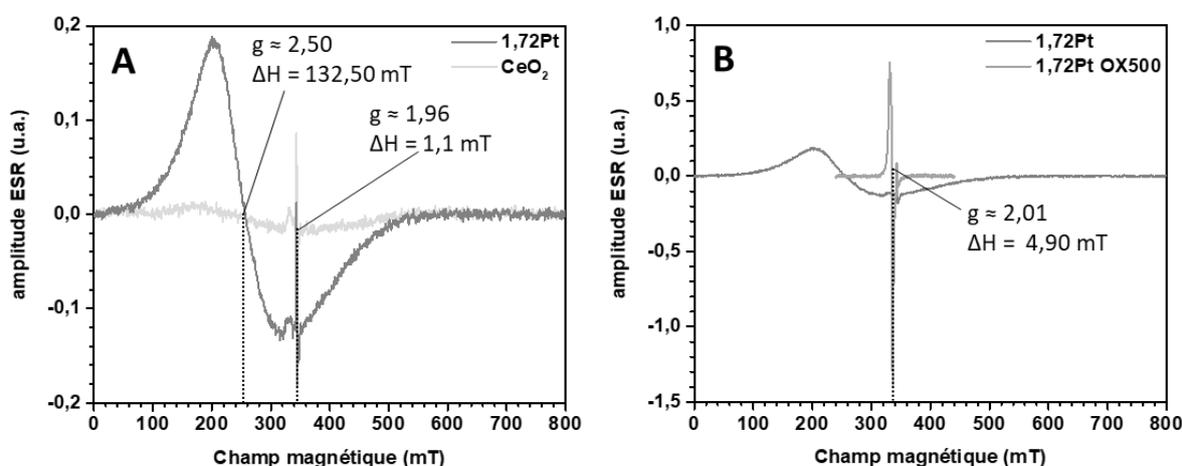


Figure 3-33 : (A) Spectres ESR du catalyseur $1,72\text{Pt}$ et de CeO_2 à l'état frais. (B) Spectres ESR d'un catalyseur $1,72\text{Pt}$ à l'état frais et après oxydation à 500 °C .

Les spectres ESR de CeO₂ et du catalyseur 1,72Pt (Figure 3-33A) présentent deux signaux différents. Ils correspondent à des valeurs de champ de résonance (g) égales à 1,96 et 2,6-2,8. D'après la littérature, le premier signal serait dû à la présence de cations Ce³⁺ dans l'échantillon. Plus récemment, une étude a attribué ce signal à un électron piégé entre un ion Ce³⁺ et un ion Ce⁴⁺, mais a montré que le signal ne peut pas être corrélé avec la quantité de Ce³⁺.³⁴⁵ Les valeurs trouvées pour la largeur et l'intensité confirment cette attribution, avec une très faible différence entre les deux échantillons (Figure 3-33). L'autre signal ($g = 2,6-2,8$) est difficile à interpréter car il a été très peu rapporté dans la littérature. Sa largeur et sa position laissent présager un spin $>1/2$. Ce signal a précédemment été attribué à la présence de Pt³⁺,⁹⁹ ce qui peut être écarté par sa présence dans le spectre de CeO₂ pur. Ce signal viendrait potentiellement d'un état particulier de Ce³⁺.¹³² L'intensité obtenue par la double intégration est très différente entre les deux échantillons. En effet, celle-ci est environ 20 fois supérieure dans le cas de 1,72Pt et expliquerait donc une réduction plus importante de la cérine en présence de platine. La réduction partielle est en accord avec l'augmentation du paramètre de maille mesurée par XRD après ajout de platine.

Après traitement sous air à 500 °C, le signal à $g = 2,8$ disparaît et laisse place à un nouveau signal à $g = 2,01$ (Figure 3-33B). Il serait dû à la présence d'espèces superoxo en interaction avec des cations Ce⁴⁺.^{346,347} La formation d'espèces superoxo à partir d'O₂ pourrait se faire sur les lacunes d'oxygène formées en surface lors de la désorption d'H₂O. Lorsque le signal à 1,96 est comparé avant et après traitement, on remarque que l'intensité et la largeur diminuent (Tableau A - 5). Il est donc probable que le nombre d'électrons en présence de Ce³⁺ diminue au cours du traitement. De plus, la présence d'espèces superoxo est un indicateur pour la réoxydation de la cérine et donc la contraction du paramètre de maille.

Les analyses TPD et ESR sont donc cohérentes avec les tendances observées par XRD *in situ* et révèle le rôle de la désorption de l'eau et de la formation d'espèces superoxo sur la diminution du paramètre de maille lors d'un traitement oxydant à 500 °C. Daniel et Loridant ont mis en évidence une compétition d'adsorption entre l'eau et les espèces peroxy par analyse Raman.³²⁰ Au travers de cette étude, ils ont montré la disparition de la bande $\nu(\text{O}=\text{O})$ des espèces peroxy suite à la remise à l'humidité ambiante d'un catalyseur Pt/CeO₂. Dans notre cas, l'analyse étant réalisée sous air synthétique sec, une décomposition d'hydroxyles suivie de la désorption d'H₂O, elle-même suivie d'une adsorption d'espèces peroxy (en plus des superoxos) formées à partir d'O₂, n'est pas à écarter pour expliquer la contraction de la maille cristalline. Inversement, la remise à l'air permettrait de diminuer la quantité de ces espèces oxygènes

électrophiles par l'introduction d'eau dans le système, expliquant la réversibilité observée (Figure 3-34). Cependant, d'autres espèces peuvent induire une modification redox de CeO_2 (formiates, CO etc.).

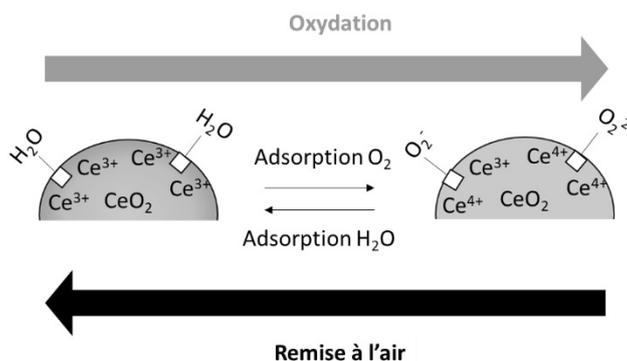


Figure 3-34 : Changement électronique de CeO_2 au cours de la désorption d'eau sous O_2 .

Ainsi, les analyses XRD *in situ* montrent que des modifications redox par compétition d'adsorption se produisent à la surface de CeO_2 au cours d'un traitement OX500. La formation de Pt^{4+} semble être à l'origine des différences de paramètres de maille entre CeO_2 et Pt/CeO_2 . La cérine serait oxydée suite au traitement oxydant par adsorption d' O_2 et formation d'espèces peroxy et superoxy en surface. Inversement, la remise à l'air donnerait lieu à l'adsorption compétitive de l'eau en surface et entraînerait sa réduction par la désorption des espèces peroxy et superoxy (Figure 3-34).

3.5. Conclusion

Les analyses H_2 -TPR, microRaman et CO-DRIFTS ont permis de conclure sur l'irréversibilité des modifications structurales des espèces Pt suite à un traitement réducteur à 500 °C. En effet, un traitement oxydant à 500 °C, après réduction, ne permet pas de retrouver l'état frais du catalyseur. Les analyses déployées ont montré que les NPs Pt^0 , formées lors d'une réduction à 500 °C, s'oxydent en clusters PtO_x lors d'un traitement oxydant à 500 °C. Cependant, la redispersion du platine est incomplète à cette température et des espèces PtO_x moins ancrées dans la cérine sont alors présentes à la surface de la cérine.

Des analyses SEM-EDX et microRaman de mélanges mécaniques du catalyseur Pt/CeO_2 et de CeO_2 pur ont suggéré que la diffusion du platine entre les grains de cérine est faible ou nulle à 500 °C sous O_2 et sous H_2 . Cependant, les analyses microRaman ont montré

une réduction de CeO_2 par la présence d'espèces peroxy en surface. Les analyses H_2 -TPR ont mis en évidence l'influence du catalyseur Pt/ CeO_2 sur la réductibilité et le taux de réduction de CeO_2 environnant. Bien qu'un épandage d'hydrogène des grains de Pt/ CeO_2 vers les grains de CeO_2 pur soit possible, les résultats obtenus suggèrent qu'une très faible quantité de Pt diffuse, modifiant la réductibilité des grains initialement sans platine (Figure 3-35).

Les analyses XRD *in situ* n'ont pas permis de conclure sur l'incorporation de Pt dans le réseau cristallin de CeO_2 . Cependant, les évolutions observées ont pu être expliquées, à partir d'analyses complémentaires (TPD, ESR), par des phénomènes redox se produisant à la surface des catalyseurs lors d'un prétraitement oxydant à 500 °C. En effet, la quantité de lacunes d'oxygène présente dans CeO_2 augmente du fait de la désorption d' H_2O vers 100 °C, puis la quantité de cations Ce^{3+} diminue en présence d' O_2 suite à la formation d'espèces superoxy et peroxy. En présence d'atomes de Pt, ce traitement thermique entraîne l'oxydation de cations Pt^{2+} en Pt^{4+} , augmentant par la même occasion le paramètre de maille par la formation de cations Ce^{3+} . Une fois le catalyseur remis à l'air, l'adsorption préférentielle de molécules d' H_2O sur les lacunes d'oxygène induit une décomposition des espèces peroxy/superoxy à la surface de CeO_2 et une augmentation de la quantité de Ce^{3+} (Figure 3-35).

Ainsi ces études ont permis de conclure que la dynamique structurale de Pt est limitée à l'échelle nanométrique des cristallites de CeO_2 . Cependant, les nombreuses modifications redox que peuvent subir les catalyseurs montrent la difficulté à caractériser Pt/ CeO_2 . C'est pourquoi des techniques en conditions *operando* sont indispensables pour s'affranchir des modifications redox que peut encourir le catalyseur, et donc à la bonne compréhension des phénomènes mis en jeu.

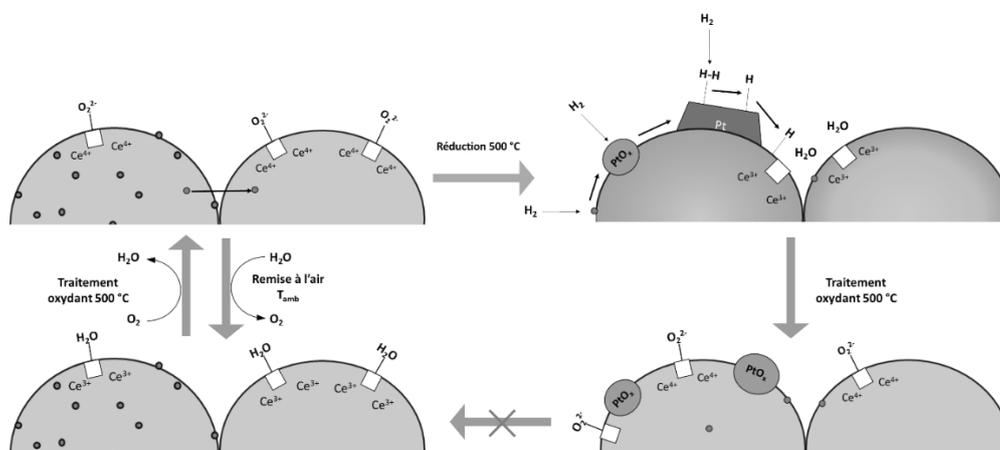


Figure 3-35 : Représentation de la mobilité des espèces au cours des traitements réducteurs et oxydants d'un mélange de catalyseur Pt/ CeO_2 et CeO_2 .

**Chapitre 4 : Réaction de gaz à l'eau -
influence de la teneur en platine sur les
propriétés structurales et catalytiques du
système Pt/CeO₂**

4.1. Introduction

Les catalyseurs Pt/CeO₂ ont beaucoup été étudiés pour la réaction de gaz à l'eau. Cependant, très peu d'études s'attachent à leur évolution structurale dans des conditions réactionnelles. C'est pourquoi, un premier objectif a été d'observer la dynamique structurale de Pt sous conditions réactionnelles. Un état ultradispersé (dispersion de 100%)¹⁵² du platine a été choisi comme état initial afin de jouer sur la dynamique structurale des atomes de Pt, ce qui aurait été bien plus difficile à partir de NPs métalliques relativement stables. Comme il a été observé dans le Chapitre 3 que la dynamique structurale dépendait fortement de la teneur surfacique en Pt, différentes teneurs ont été étudiées.

Dans une première partie, des catalyseurs Pt/CeO₂ ont été caractérisés à l'état frais à plusieurs échelles par XRD, CO-DRIFTS, microRaman, H₂-TPR et STEM-ADF. Ces mêmes analyses ont été déployées suite à des tests de réaction de gaz à l'eau afin d'appréhender les changements de dispersion et d'état d'oxydation des espèces Pt en surface induites par les conditions réactionnelles. Des analyses DRIFTS *operando* ont été mises en œuvre pour confirmer la modification des espèces Pt au cours de la réaction.

L'identification des espèces actives pour la réaction de gaz à l'eau est toujours une source de débat dans la littérature. En effet, certaines études considèrent le platine oxydé comme actif pour la réaction,^{91,348} tandis que d'autres concluent que seul le platine métallique y participe.⁹⁷ L'étude de l'influence de la teneur surfacique sur l'activité peut permettre de déterminer les espèces Pt actives pour la réaction, car différents états d'oxydation et de dispersion de Pt sont alors obtenus en fonction de ce paramètre. Ainsi, les performances catalytiques ont été déterminées pour différentes teneurs et des analyses DRIFTS *operando* ont été réalisées pour caractériser les espèces Pt présentes en conditions de réaction.

La teneur en platine affecte d'autres propriétés que l'état d'oxydation et de dispersion des espèces Pt en surface. La réductibilité de CeO₂ est souvent décrite comme une propriété majeure en lien avec l'activité des catalyseurs sous réaction de gaz à l'eau. Ainsi, des expériences CO-TPR et DRIFTS ont été réalisées afin de comparer les espèces en surface et la réductibilité de CeO₂ pour trois teneurs différentes. Ces expériences apportent de plus amples informations sur l'état de réduction de CeO₂ et la nature des espèces Pt formées en surface. Enfin, une analyse ResPES *in situ* a permis d'appréhender la réductibilité des catalyseurs CeO₂, 0,59Pt et 1,43Pt sous mélange réactionnel.

4.2. Caractérisation des espèces platine à l'état frais

Neuf catalyseurs Pt/CeO₂ avec différentes teneurs en platine ont été préparés afin de les évaluer pour la réaction de gaz à l'eau. La teneur en platine a été déterminée par spectroscopie XRF (Tableau A - 6). La cérine Solvay utilisée possède une surface spécifique S_{BET} de 152 m²/g. Des valeurs similaires ont été obtenues pour les catalyseurs 0,80Pt et 1,72Pt et pour l'ensemble des solides après un prétraitement oxydant à 500 °C.

La cérine utilisée contient majoritairement des agglomérats et des particules primaires (grains de CeO₂) de forme pseudo sphérique, comme le montrent respectivement les images MEB et STEM-ADF (Figure A- 5). La taille de cristallite déterminée à partir du diffractogramme de RX est de 7-8 nm (Figure A- 5). Des analyses XRD, STEM-ADF, microRaman et CO-DRIFTS ont été réalisées pour caractériser les espèces Pt après le prétraitement oxydant.

4.2.1. Analyses XRD

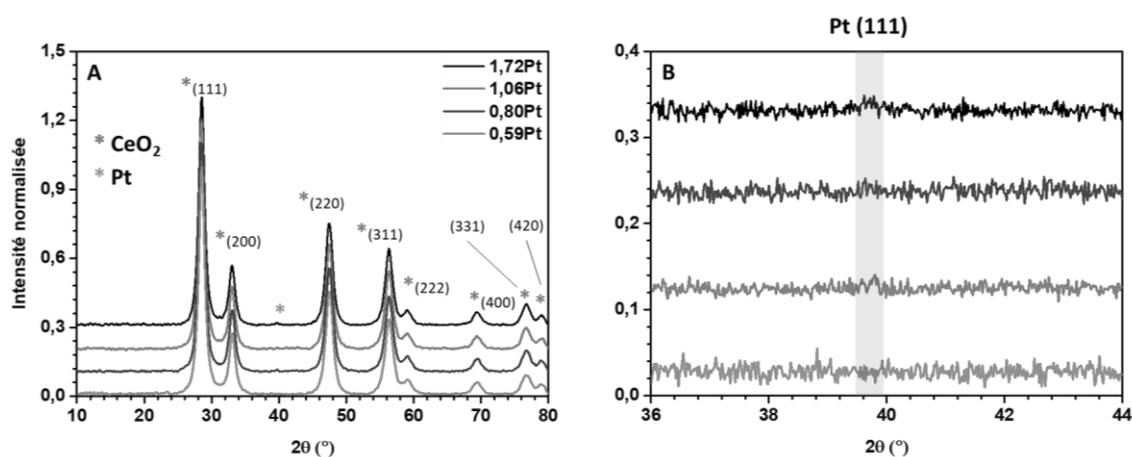


Figure 4-1 : Diffractogrammes de RX de catalyseurs Pt/CeO₂ à l'état frais pour différentes teneurs en Pt (A) entre 10 et 80 ° et (B) entre 38 et 44 ° pour un temps de comptage de 4 s/pas. Le pic (111) du platine métallique se situe à 39,7 °.

Les diffractogrammes X des catalyseurs à l'état frais présentent les pics de diffraction des différents plans cristallins de CeO₂ (Figure 4-1 A). En revanche, cette analyse ne permet pas de détecter la présence de Pt⁰ de structure fcc pour des teneurs en Pt inférieures à 1,72% pds (Figure 4-1B). En effet, le pic de diffraction du plan (111) à 39,7 ° ne se détache pas du bruit de fond même avec un temps de comptage de 4 s/pas.³⁴⁹ Par conséquent, cette technique suggère une dispersion du platine élevée pour la plupart des teneurs. Cependant, une sensibilité trop

faible de l'analyse n'est pas à écarter pour les teneurs caractérisées. De plus, l'analyse XRD ne permet pas de détecter la présence d'éventuelles espèces Pt non cristallines.

4.2.2. Analyses STEM-ADF

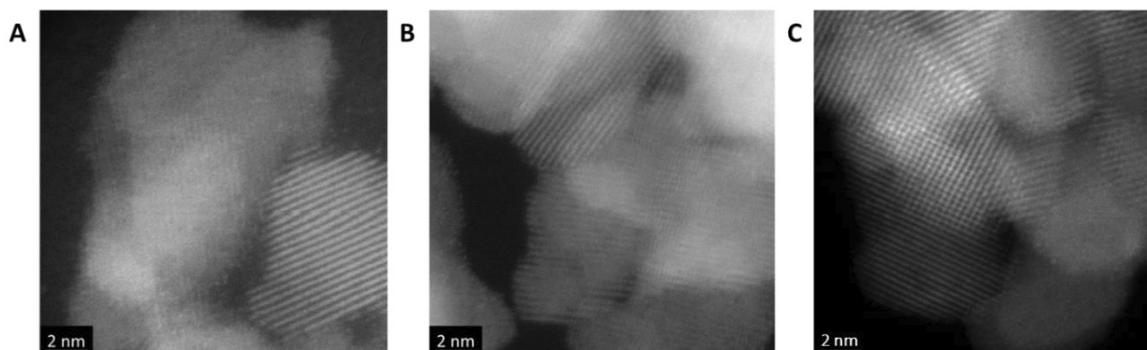


Figure 4-2: Images STEM-ADF des catalyseurs (A) 0,42Pt, (B) 0,80Pt et (C) 1,72Pt à l'état frais.

Malgré la présence de platine confirmée par analyses XRF et SEM-EDX (Figure A- 6), la microscopie STEM-ADF ne nous a pas permis d'observer du platine dans les catalyseurs frais (Figure 4-2).

Cette absence de zones contrastées peut être expliquée de différentes manières. Le platine pourrait être préférentiellement incorporé dans le volume de la cérine. De plus, avec un numéro atomique Z très proche entre le cérium et le platine, il est probable que la microscopie électronique ne permette pas de distinguer des atomes isolés de platine ou des clusters (<1 nm) de faible taille. Par conséquent, l'observation du platine est difficile si les atomes sont positionnés aux joints de grain, en substitution d'un atome de cérium ou, dans la direction d'observation, à l'aplomb des plans denses de CeO_2 composés majoritairement de cations Ce^{4+} . Les différents travaux expérimentaux par STEM-ADF menés sur les atomes isolés de platine montrent que leur localisation est majoritairement sur les positions atomiques du cérium.¹⁶⁹ Plus particulièrement, les cations Pt^{4+} seraient stabilisés dans la première couche de CeO_2 par substitution d'un cation Ce^{4+} ayant 4 anions O^{2-} environnants.²⁸⁸ Ferré *et al.* ont observé la présence unique d'atomes isolés pour un catalyseur 0,9% pds Pt/ CeO_2 en utilisant un support, une voie de synthèse et des conditions de prétraitement similaires à celle employée dans ce travail.¹⁶⁴ Les images de microscopie et la littérature suggèrent donc que le platine est dans un état ultradispersé (dispersion d'environ 100%)¹⁵² sous forme de clusters subnanométriques et d'atomes isolés. Cependant, des analyses complémentaires sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

4.2.3. Analyses microRaman

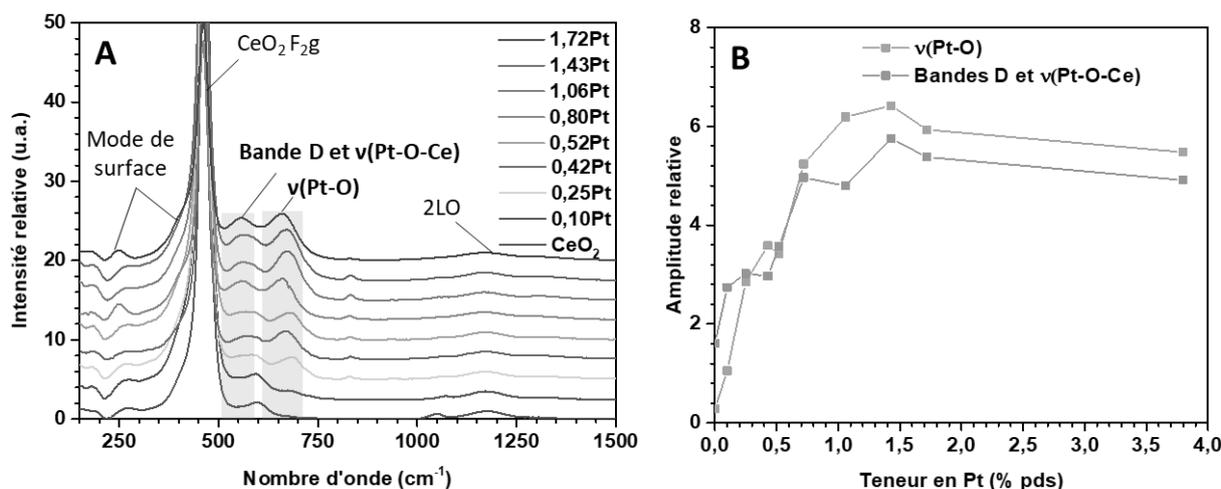


Figure 4-3: (A) Spectres Raman de catalyseurs Pt/CeO₂ à l'état frais pour différentes teneurs en Pt, après normalisation de l'amplitude de la bande F_{2g}. (B) Amplitude maximale relative de la bande v(Pt-O) vers 670 cm⁻¹ et de la bande de défauts D et v(Pt-O-Ce) vers 560 cm⁻¹ en fonction de la teneur en Pt après normalisation de l'amplitude de la bande 2LO.

Les spectres Raman des catalyseurs Pt/CeO₂ présentent les bandes caractéristiques de CeO₂ avec les modes de surface des plans (111) à 240 et 400 cm⁻¹, la bande F_{2g} à 460 cm⁻¹, la bande D des défauts à 600 cm⁻¹ et l'harmonique 2LO à 1165 cm⁻¹ (Figure 4-3A).¹⁵⁰ La présence de platine oxydé est confirmée par l'observation des bandes v(Pt-O-Ce) à 560 cm⁻¹ et v(Pt-O) à 650 cm⁻¹ d'atomes isolés ou de clusters PtO_x (voir Chapitre 3, partie 3.2.2, p.103). De plus, Ferré *et al.* ont montré par XPS la présence majoritaire de Pt²⁺ à la surface d'un catalyseur 0,90% pds Pt/CeO₂ après un prétraitement oxydant, indiquant que les bandes à 560 et 650 cm⁻¹ impliquent des cations Pt²⁺.¹⁶⁴ Des cartographies microRaman ont été réalisées sur tous les catalyseurs Pt/CeO₂. Les écarts-type relatifs des aires de la bande v(Pt-O) sont compris entre 20 et 40% (Figure A- 7).

La hauteur relative de la bande v(Pt-O) et celle des bandes D et v(Pt-O-Ce) augmentent avec la quantité de Pt jusqu'à atteindre un plateau vers 0,80-1,06% pds Pt (Figure 4-3B). La quantité de liaisons terminales Pt-O et pontantes Pt-O-Ce augmente donc en passant de 0,10 à 1,06% pds. On remarque que l'amplitude de la première, initialement plus faible que la seconde, devient supérieure pour le catalyseur 1,06Pt ainsi que pour les catalyseurs ayant de plus fortes teneurs en Pt. Cette évolution suggère que la proportion de liaisons pontantes Pt-O-Ce diminue, et donc que la taille des clusters d'oxyde de Pt augmente. De plus, la position en fréquence de la bande v(Pt-O) diminue lorsque la teneur en Pt augmente (Figure A- 8). Cette évolution traduit

une diminution de la force des liaisons Pt-O qui peut être attribuée à l'augmentation des répulsions dipôle-dipôle lorsque la proportion de ces liaisons terminales augmente.

Le plateau observé pour des teneurs supérieures à 1,06% pds suggère qu'une partie des atomes de platine se trouve alors dans un état métallique, car ils ne contribuent pas au spectre Raman. En outre, des cations Pt^{2+} pourraient se dismuter en Pt^{4+} et Pt^0 lors de l'étape de calcination pour les plus fortes teneurs. Cependant, les particules de PtO_x et Pt^0 demeurent probablement subnanométriques pour les fortes teneurs en Pt car elles ne sont pas observées par STEM-ADF.

Ainsi, l'analyse microRaman indique que le platine est majoritairement ultradispersé, que des clusters PtO_x se forment pour les teneurs intermédiaires, voire des clusters métalliques pour des teneurs supérieures à 1,06% pds.

4.2.4. Analyses CO-DRIFTS à température ambiante

La technique CO-DRIFTS est une méthode intéressante pour caractériser les espèces Pt à partir des vibrations d'élongation $\nu(\text{CO})$, caractéristiques des sites de chimisorption de CO sur les atomes de Pt.

La Figure 4-4A présente les spectres de catalyseurs Pt/CeO₂ enregistrés à température ambiante. Certains spectres contiennent des bandes entre 2150 et 2180 cm^{-1} provenant d'une interaction coulombienne entre CO et des sites acides de Lewis Ce^{3+} et/ou Ce^{4+} .³²¹ Une faible variation de la température peut avoir un effet majeur sur l'intensité ou la présence de ces bandes. En plus de ces deux bandes, une bande est située aux alentours de 2085-2110 cm^{-1} . Comme nous l'avons vu, elle pourrait être due à l'adsorption de CO à la surface de clusters oxydés^{165,172} ou d'atomes isolés¹⁶⁷ de Pt. Le spectre du catalyseur 0,10Pt à l'état frais présente une bande $\nu(\text{CO})$ à 2090 cm^{-1} de très faible intensité suggérant que le platine est alors essentiellement sous forme d'atomes isolés. En effet, Resasco *et al.* ont justifié l'absence de bande $\nu(\text{CO})$ pour les faibles teneurs en platine par une interaction trop faible entre CO et les atomes isolés de Pt.¹⁶⁵ Le mode de vibration observé à 2090 cm^{-1} correspondrait donc à des carbonyles adsorbés à la surface de clusters d'oxydes.

Pour toutes les teneurs en Pt supérieures à 0,52% pds, un épaulement de la bande principale est observé à 2050-2060 cm^{-1} . Cette bande $\nu(\text{CO})$ provient de molécules de CO chimisorbées linéairement à la surface de clusters métalliques de Pt (<1 nm). Au vu de l'aire de

la bande à 2060 cm^{-1} en comparaison avec celle à 2090 cm^{-1} , la présence de clusters métalliques est plus importante dans le catalyseur 1,72Pt. Par conséquent, l'observation de cette bande révèle la présence de clusters métalliques subnanométriques pour les plus fortes teneurs en Pt.¹⁶⁵ Cependant, la molécule de CO utilisée comme sonde, étant fortement réductrice, pourrait réduire des oxydes de platine à température ambiante.¹⁶⁵

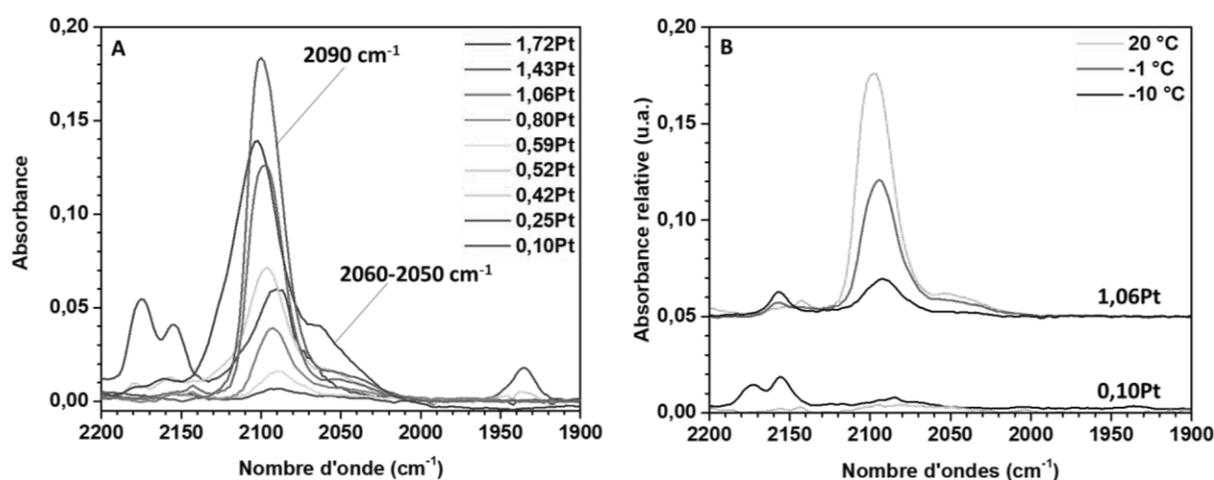


Figure 4-4: Spectres CO-DRIFTS enregistrés à température ambiante pour (A) différents teneurs en Pt et (B) pour les catalyseurs 0,10Pt et 1,06Pt à trois températures différentes après un prétraitement oxydant OX500. Pour chaque acquisition, le catalyseur est soumis à un flux de 25 NmL/min d'un mélange 2%CO/He. Le signal de $\nu(\text{CO})_{\text{gaz}}$ et la ligne de base ont été soustraits pour tous les spectres.

En outre, l'évolution des spectres des catalyseurs 0,10Pt et 1,06Pt a été représentée entre -10 et 20 °C . Pour le catalyseur 1,06Pt, l'absorbance maximale de la bande à $2090 - 2100\text{ cm}^{-1}$ augmente lorsque la température de chimisorption de CO augmente de -10 °C à 20 °C , ce qui révèle une adsorption réactive (Figure 4-4B). Par conséquent, la proportion de clusters oxydés en surface augmente avec la température. Ainsi, il est probable qu'une proportion importante des atomes de Pt soit sous forme d'atomes isolés instables sous CO, comme cela a été observé par Dessal *et al.* pour un catalyseur Pt/Al₂O₃.³⁵⁰ Dans le cas du catalyseur 0,10Pt, aucune bande n'est observée à 2090 cm^{-1} entre -10 et 20 °C , montrant cette fois-ci que le platine est majoritairement sous forme d'atomes isolés stables. Ces observations sont en accord avec les interprétations de Resasco *et al.* qui supposent qu'au-delà d'une teneur supérieure à 0,10% pds, les sites stabilisant les atomes isolés de Pt à la surface de CeO₂ sont saturés.¹⁶⁵

Comme l'analyse microRaman de l'évolution de l'intensité relative des bandes $\nu(\text{Pt-O})$ et $\nu(\text{Pt-O-Ce})$, l'analyse CO-DRIFTS suggère la présence de clusters métalliques aux fortes

teneurs en platine (>1,06% pds) et d'atomes isolés de Pt aux plus faibles teneurs, à la surface des catalyseurs.

4.2.5. Résumé

Les différentes analyses montrent un état oxydé et subnanométrique du platine en surface. Les techniques STEM-ADF et XRD n'ont pas permis de détecter le platine, suggérant la présence d'espèces subnanométriques. Les analyses microRaman et CO-DRIFTS, quant à elles, ont montré la présence de clusters PtO_x (<1 nm) et suggéré la présence de clusters métalliques pour les plus fortes teneurs. De plus, aux faibles teneurs, l'absence de bande $\nu(CO)$ sur les spectres CO-DRIFTS et l'intensité relative de la bande $\nu(Pt-O-Ce)$ sur les spectres Raman témoignent de la présence d'atomes isolés en surface. Pour les plus fortes teneurs, l'augmentation de la bande $\nu(CO)$ avec la température de chimisorption révèle l'instabilité des atomes isolés sous CO, même à basse température, menant à la formation de clusters. Cette étude pourrait être complétée par une analyse FTIR quantitative où la chimisorption de CO serait réalisée à la température de l'azote liquide, minimisant ainsi les risques de réduction. Le schéma de la Figure 4-5 résume ces observations.

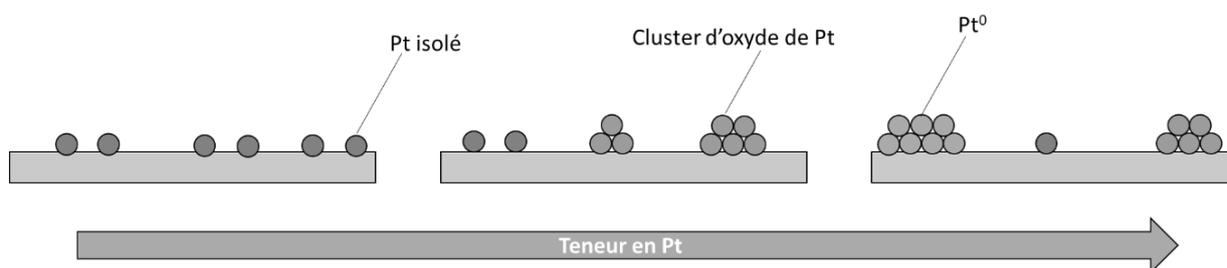


Figure 4-5: Illustration des espèces Pt présentes sur la cérine à teneur en Pt croissante.

4.3. Influence de la teneur en platine sur la performance des catalyseurs en WGS

Les catalyseurs Pt/CeO₂ avec différentes teneurs en platine ont été testés pour la réaction de gaz à l'eau après un prétraitement OX500, selon le protocole du Chapitre 2. Les activités massiques (par masse de catalyseur) et molaires (par mole de Pt) ont été déterminées à partir des valeurs de conversion de la Figure A- 12. Les catalyseurs avec des teneurs supérieures à 1,06% pds présentent des conversions de plus de 70%. Des tests catalytiques complémentaires ont donc été réalisés avec une masse de catalyseur plus faible (entre 40 et 60 mg dilué dans du

quartz) pour éviter d'être en régime diffusionnel ou limité par la thermodynamique de réaction. Ainsi, les conversions ont été maintenues entre 0 et 50%.

Les évolutions des fractions molaires en CO_2 , H_2 et CO sont présentées sur la Figure A- 9. CH_4 n'a pas été détecté dans les produits de la réaction (Figure A- 11), ce qui est cohérent avec la littérature qui indique que la méthanation est observée uniquement à plus hautes températures, dans des conditions HTS ($\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ - conditions *High Temperature Shift*).³⁵¹

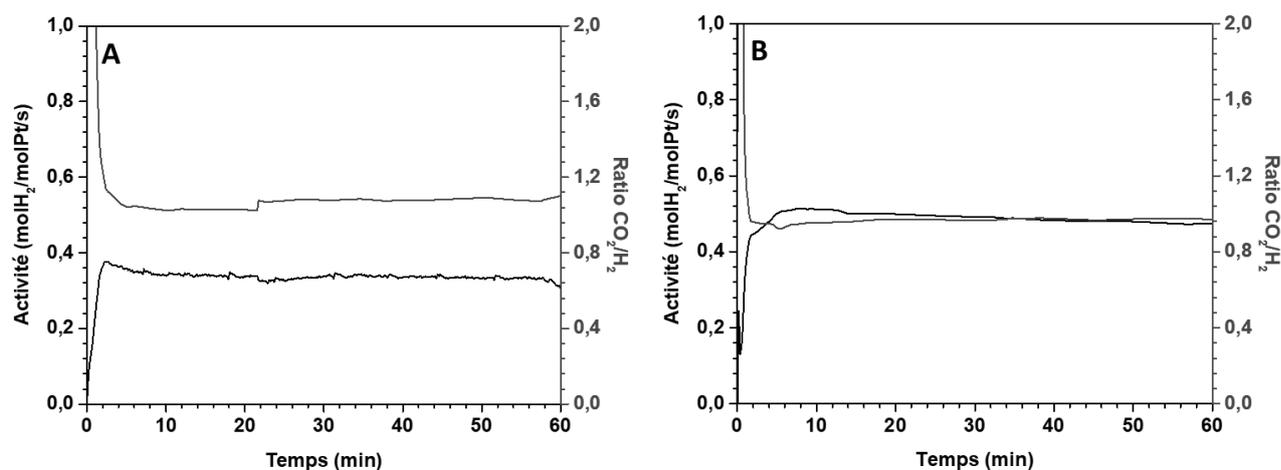


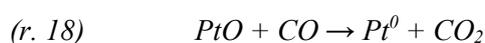
Figure 4-6: Ratio entre les fractions volumiques CO_2 et H_2 et activité molaire des catalyseurs (A) 0,25Pt et (B) 0,59Pt en fonction du temps de réaction. Les résultats sont déterminés à $230\text{ }^\circ\text{C}$ sous un mélange de 8%CO et 32% H_2O après un prétraitement oxydant OX500.

La réaction de gaz à l'eau, avec une stœchiométrie de 1, produit une molécule de CO_2 et de H_2 pour une molécule de H_2O et de CO converties. Cependant, un ratio CO_2/H_2 nettement supérieur à 1 est observé en début de réaction (Figure 4-6 et Figure A- 10). La quantité excédentaire de CO_2 formée les 5 premières minutes peut s'expliquer par la réduction des catalyseurs Pt/ CeO_2 . Pour le confirmer, la surproduction de CO_2 a été estimée par la soustraction de la quantité de CO_2 et de H_2 sur les premières minutes de réaction (eq. 12). Cette valeur a été calculée à partir de partir des %volumiques de CO_2 et H_2 sur les 10 premières minutes de réaction, du débit du gaz, de la masse du catalyseur et d'un facteur de correction k déterminé pour que la quantité de CO_2 et H_2 soient équivalentes après 1 h de réaction. Elle varie entre 251 et 687 $\mu\text{molCO}_2/\text{g}$ selon le catalyseur (Tableau 4-1).

Le platine est dans un état oxydé et la cérine est stœchiométrique à l'état frais et après un prétraitement OX500, comme l'ont montré les analyses CO-DRIFTS et microRaman (p.143 et 144). Si l'on considère que des cations Pt^{2+} sont essentiellement présents après un

prétraitement oxydant,¹⁶⁴ une production de CO₂ comprise entre 5 et 90 μmol/g_{cata} est nécessaire pour réduire ces cations à l'état métallique dans les différents catalyseurs (r. 18 et eq. 13). La réduction correspond donc au maximum à 18% d'une quantité de 500 μmolCO₂/g surproduite. Par conséquent, la surproduction de CO₂ provient majoritairement de la réduction de CeO₂ en CeO_{2-x} (Tableau 4-1). Comme la production d'H₂ augmente dès la fin de la réduction du platine et de la cérine, il est probable que la réduction de CeO₂ et/ou de Pt soit déterminante pour activer le catalyseur.

$$eq. 12 \quad CO_2 (\mu mol/g) = \frac{\left(\int_0^{10'} (\%volCO_2) - k \int_0^{10'} (\%volH_2) \right) \times \frac{P(Pa) \times Débit \left(\frac{m^3}{s} \right)}{R \times T(K)}}{g_{cata}}$$



$$eq. 13 \quad \text{Réduction PtO} (\mu mol/g) = \frac{(\% pds) \times 10^6}{M_{Pt}(g/mol)}$$

Tableau 4-1: Production de CO₂ nécessaire pour réduire PtO en Pt, surproduction de CO₂ et taux de réduction de CeO₂ pour des catalyseurs Pt/CeO₂ avec différentes teneurs en platine sous les conditions de réaction de gaz à l'eau (8%CO et 32%H₂O à 230 °C). Le taux de réduction est calculé à partir de la production de CO₂ excédentaire (colonne 3) et comparé avec la quantité de CO nécessaire pour réduire PtO en Pt⁰.

Catalyseur	Production de CO ₂ pour réduire PtO (μmol/g _{cata})	Surproduction de CO ₂ (eq. 12)	Taux de réduction CeO _{2-x} (eq. 12)
0,10Pt	5	678	1,88
0,25Pt	13	687	1,88
0,42Pt	22	537	1,91
0,52Pt	27	548	1,91
0,59Pt	30	467	1,92
0,80Pt	41	448	1,92
1,06Pt	54	372	1,94
1,43Pt	73	251	1,96
1,72Pt	88	611	1,89

Pour toutes les teneurs, une faible désactivation est observée au cours de la réaction (Figure 4-6). Par conséquent, les activités des différents catalyseurs ont été comparées en début de réaction lorsque l'activité est maximale (t_{opti}), et après 45 minutes de réaction ($t_{45'}$) (Figure 4-7A).

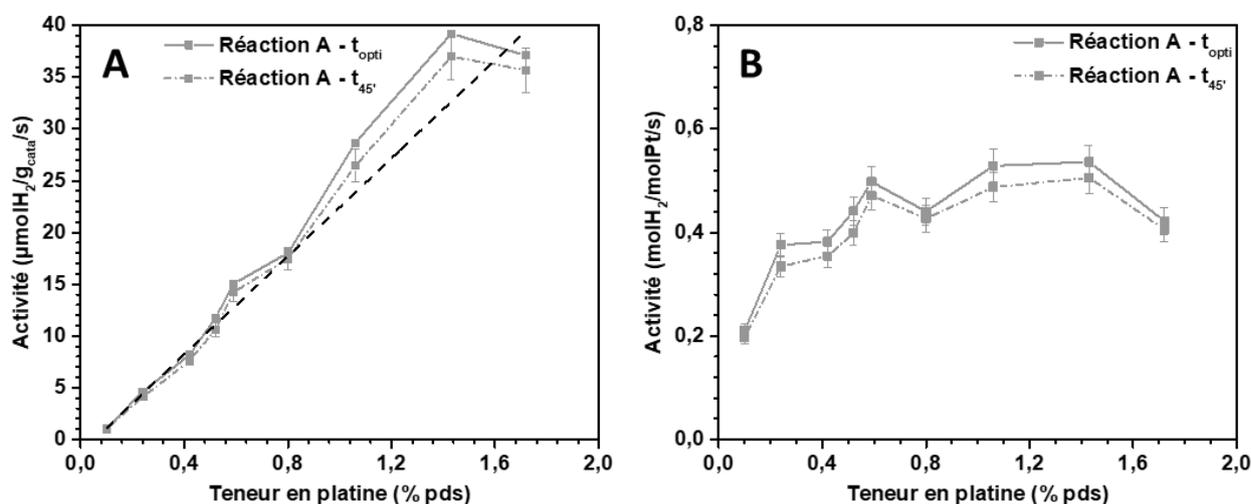


Figure 4-7: Influence de la teneur en Pt sur l'activité des catalyseurs Pt/CeO₂ pour la réaction de gaz à l'eau : (A) activité massique et (B) activité molaire déterminées au temps de réaction pour lequel l'activité est maximale (t_{opti}) et après 45 min ($t_{45'}$). Les mesures ont été effectuées à 230 °C sous un mélange de 8%CO et 32%H₂O après un prétraitement oxydant OX500.

L'activité massique des catalyseurs à t_{opti} et $t_{45'}$ augmente avec la teneur en platine. L'activité molaire a également été calculée pour les différents catalyseurs (Figure 4-7B). Cette activité s'apparente à une valeur de *turnover frequency* (TOF) en supposant que tous les atomes de Pt sont exposés aux réactifs. Ce paramètre augmente fortement entre 0,10 et 0,59% pds Pt et est relativement constant jusqu'à 1,43% pds Pt, puis diminue légèrement au-delà. La légère diminution d'activité au-delà de 1,43% pds Pt peut provenir de la diminution de la dispersion. Ces résultats sont contradictoires avec les travaux de Pierre *et al.* qui présentent des TOF identiques ($0,15 \pm 0,06 \text{ s}^{-1}$), voire plus élevés, pour des faibles teneurs en Pt après un prétraitement oxydant. Inversement, le plateau observé pour les fortes teneurs en Pt est similaire à leurs résultats ou à d'autres études portant sur l'effet de la taille des NPs sur le TOF.^{45,70,348} En effet, des travaux menés par Panagiotopoulou et Kondarides ainsi que Kalamaras *et al.* rapportent une valeur de TOF constante en fonction de la taille des NPs de Pt.^{45,70}

Lorsque l'activité en début de réaction est comparée à celle à 45 min, une faible désactivation (entre 2 et 12%) est observée pour tous les catalyseurs. La désactivation est plus forte pour les faibles teneurs, avec un optimum d'activité en début de réaction (Figure 4-6A).

Ainsi, deux comportements pour l'activité molaire des catalyseurs sont à expliquer :

- Une augmentation de l'activité molaire jusqu'à une teneur de 0,59% pds Pt.
- La stabilisation de l'activité molaire au-delà de 0,59% pds Pt.

4.4. Caractérisations structurales et texturales Pt/CeO₂ après réaction

Avant d'étudier une éventuelle évolution des espèces Pt en cours de réaction, la stabilité de la cérine des catalyseurs Pt/CeO₂ a été vérifiée dans les conditions réactionnelles.

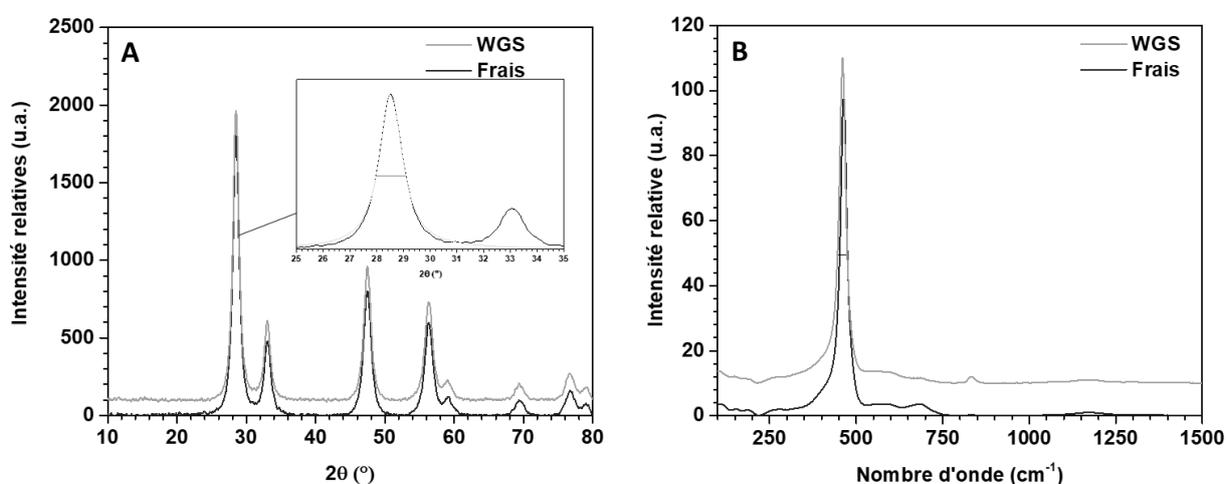


Figure 4-8: (A) Diffractogramme de RX avant et après réaction de gaz à l'eau pour le catalyseur 1,06Pt, (B) spectres Raman avant et après réaction de gaz à l'eau pour le catalyseur 0,52Pt. Les catalyseurs ont été testés à 230 °C sous mélange 8%CO et 32%H₂O pendant 4 h.

Les diffractogrammes de RX du catalyseur 1,06Pt avant et après réaction de gaz à l'eau présentent un pic de diffraction (111) à 28,6 ° avec des largeurs à mi-hauteur respectives de 1,04 et 1,02 ° (Figure 4-8A). La taille des cristallites de CeO₂ calculée avec la formule de Scherrer est de 7,2 nm pour les deux échantillons, montrant qu'ils sont stables en taille sous conditions réactionnelles. De plus, les largeurs de la bande F_{2g} sont identiques (24 cm⁻¹) sur les spectres Raman d'un catalyseur 0,52Pt à l'état frais et après réaction (Figure 4-8B), confirmant la stabilité structurale des nanocristallites. Enfin, la surface BET n'évolue que très peu durant la réaction pour le support CeO₂ et le catalyseur 0,80Pt (Tableau A - 6). Ainsi, la structure et la texture de la cérine n'évoluent pas significativement au cours de la réaction de gaz à l'eau. La légère désactivation des catalyseurs observée après 45 min sous flux réactionnel a donc une autre origine.

4.5. Caractérisation des espèces platine après réaction

4.5.1. Analyses XRD

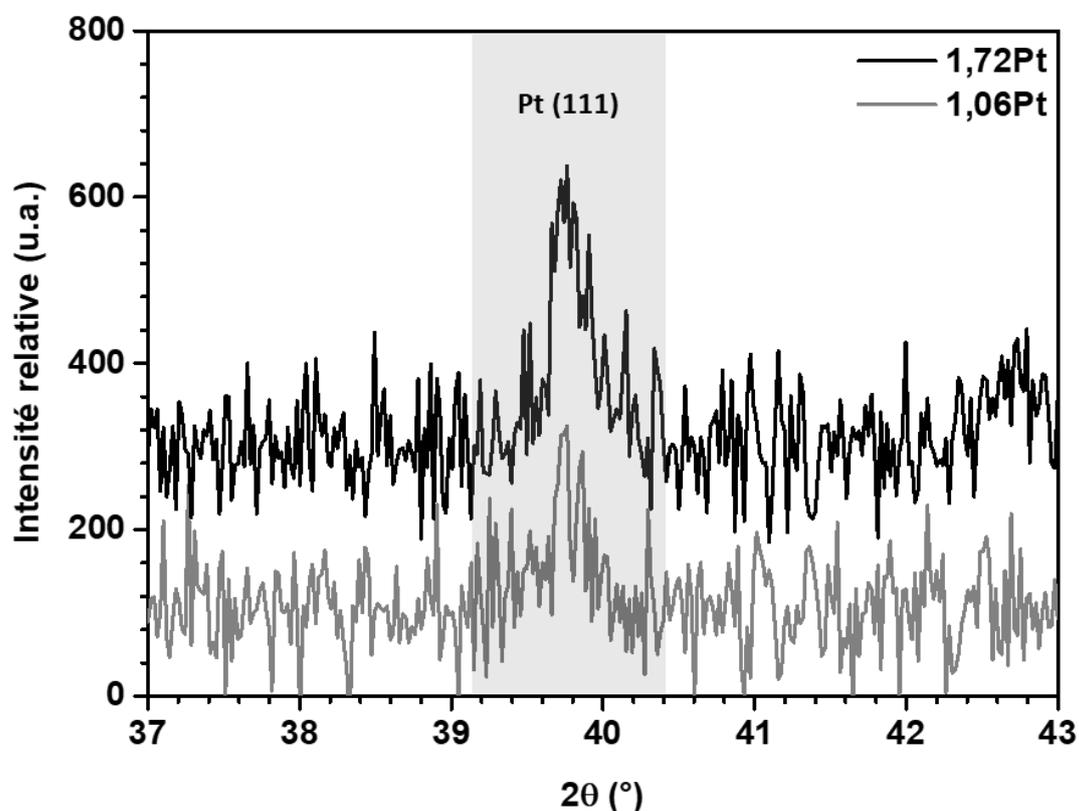


Figure 4-9: Diffractogrammes de RX entre 37 et 43 ° des catalyseurs 1,06Pt et 1,72Pt après réaction de gaz à l'eau. Les catalyseurs ont été testés à 230 °C sous mélange 8%CO et 32%H₂O pendant 4 h.

Les catalyseurs 1,06Pt et 1,72Pt présentent un pic de diffraction à 39,7 ° après réaction. Ce pic de diffraction correspond au plan (111) de la phase cristalline (cfc) de Pt⁰. Par conséquent, des cations Pt sont réduits, voire agglomérés, sous conditions réactionnelles. La quantité de phase cristalline Pt⁰ formée en surface semble augmenter avec la teneur en Pt.

4.5.2. Analyses STEM-ADF

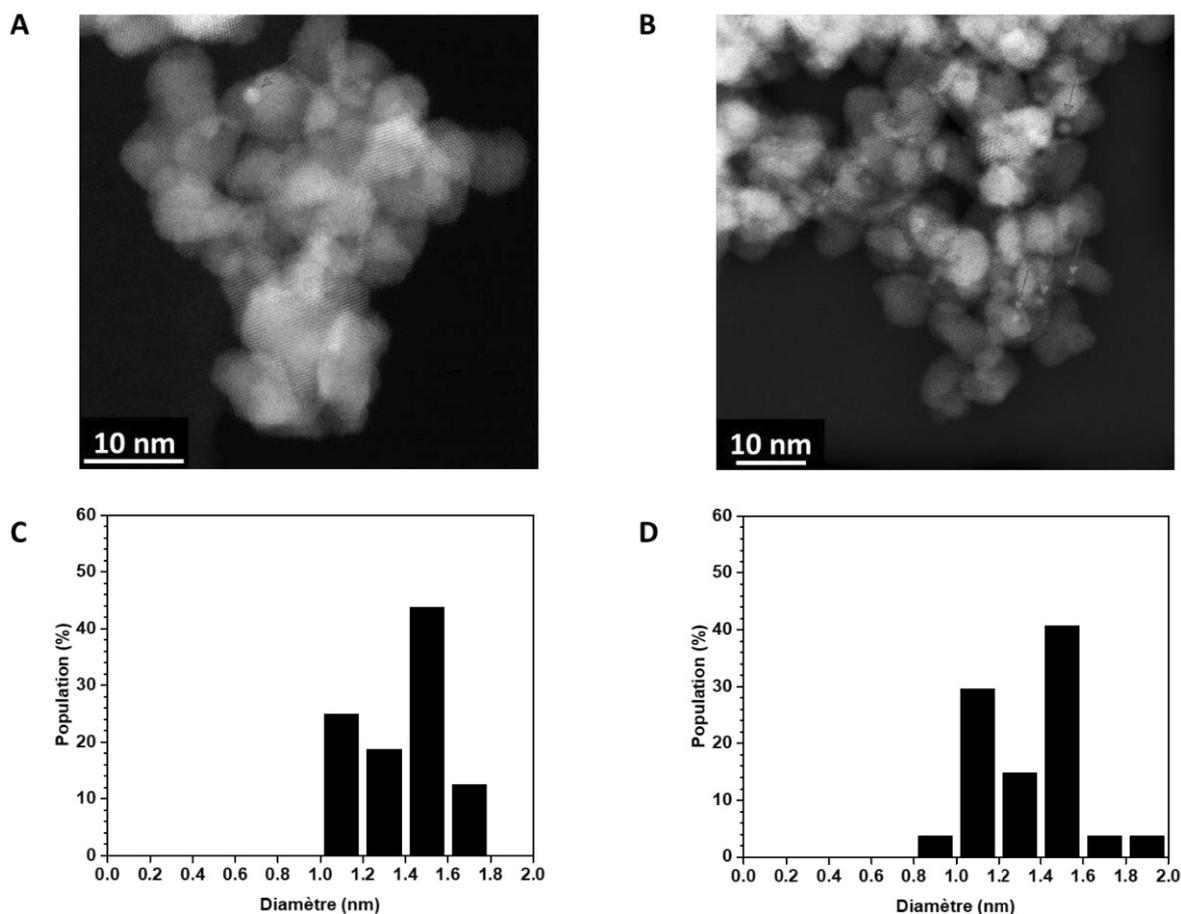


Figure 4-10: Images de microscopie STEM-ADF des catalyseurs (A) 0,52Pt et (B) 1,72Pt après réaction de gaz l'eau et histogrammes (C et D, respectivement) du diamètre des NPs. Les catalyseurs ont été testés à 230 °C sous mélange 8%CO et 32%H₂O pendant 4 h. Entre 20 et 50 particules ont été mesurées pour chaque échantillon.

Les images STEM-ADF des catalyseurs après réaction montrent la présence de NPs de Pt (Figure 4-10). Pour les teneurs inférieures à 0,52% pds en Pt, la population de NPs n'est pas suffisante pour réaliser une étude statistique. Cependant, la taille des NPs observées varie entre 0,8 et 2,0 nm. Il est intéressant de noter que cet intervalle reste similaire pour des teneurs supérieures (Figure 4-10C et D). Les différents catalyseurs présentent un diamètre moyen de NPs d'environ 1,4 nm avec un écart-type de 0,3 nm (Figure 4-11). Ces valeurs sont cohérentes avec la taille de particules de 1 à 2 nm rapportée par Li *et al.* et Jacobs *et al.* sous conditions réactionnelles.^{67,97}

Cependant, il est important de prendre en compte qu'une partie des espèces Pt pourrait être difficilement observable avec le microscope électronique. En effet, comme pour l'état frais,

il est probable que des clusters de faible taille ainsi que des atomes isolés soient présents à la surface de la cériine.

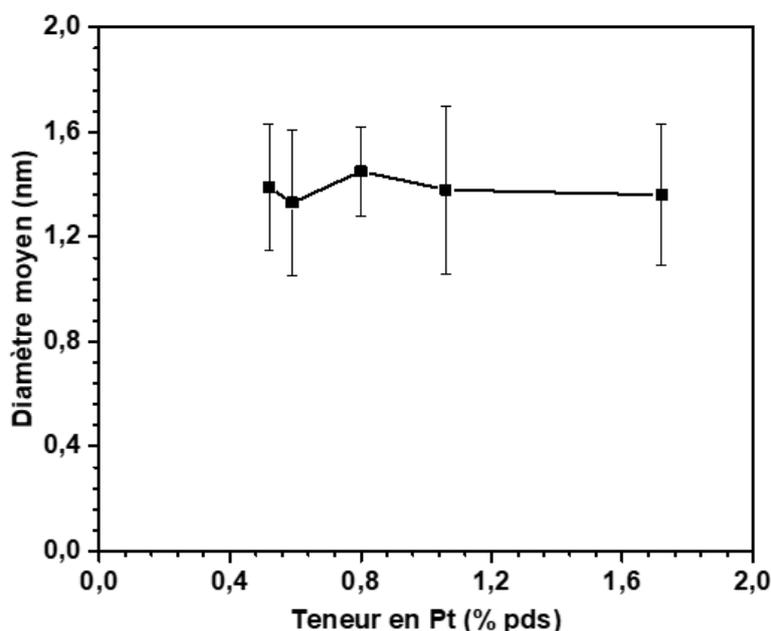


Figure 4-11 : Diamètre moyen des NPs de Pt déterminé à partir du traitement des images STEM-ADF des catalyseurs Pt/CeO₂ après réaction de gaz l'eau. Les catalyseurs ont été testés à 230 °C sous mélange 8%CO et 32%H₂O pendant 4 h. Les incertitudes représentent l'écart-type de la population.

4.5.3. Analyses microRaman *ex situ*

Les analyses microRaman après réaction montrent une baisse importante de l'intensité relative de la bande $\nu(\text{Pt-O})$ à 680 cm⁻¹ sans changement significatif de la bande $\nu(\text{Pt-O-Ce})$ à 560 cm⁻¹ (Figure 4-12C). Cette baisse d'intensité suggère une réduction de cations Pt en accord avec la diffraction X. Il a été montré qu'après réduction à 500 °C, la bande $\nu(\text{Pt-O})$ disparaît totalement du spectre (voir Chapitre 3, partie 3.2.2, p.103). Par conséquent, la bande $\nu(\text{Pt-O})$ peut provenir d'une réoxydation du platine sous air ambiant ou de la présence de cations Pt²⁺ au cours de la réaction. Une quantité plus importante d'espèces peroxy $\nu(\text{O=O})$ est formée à la surface des catalyseurs suite à la réaction de gaz à l'eau (Figure 4-12C). Celle-ci augmente avec la quantité de platine, jusqu'à atteindre un plateau à partir de 0,80Pt (Figure 4-12B et D). Les espèces peroxy proviennent de la réduction de molécules d'O₂ chimisorbées sur des lacunes d'oxygène. Ces espèces sont probablement situées à l'interface entre Pt et CeO₂.^{164,318} Ainsi, le plateau traduirait le fait que le nombre d'atomes de Pt à l'interface n'augmente plus au-delà de 0,80% pds. A faible teneur, l'augmentation du périmètre de l'interface Pt/CeO₂ expliquerait l'augmentation d'activité observée avec la teneur en Pt.

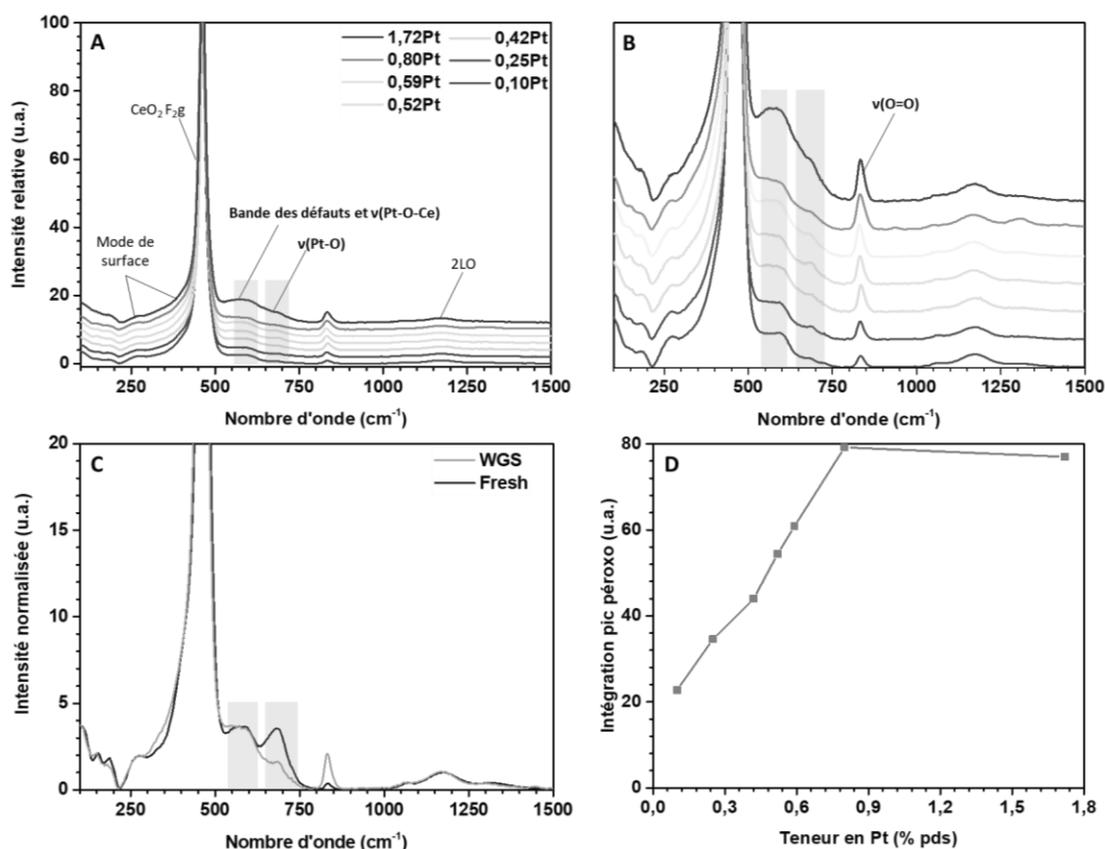


Figure 4-12: Spectres Raman de différents catalyseurs Pt/CeO₂ après réaction de gaz à l'eau. (A) Spectre Raman entre 150 et 1500 cm⁻¹, (B) zoom sur les bandes de faible intensité et (C) comparaison des spectres du catalyseur 0,52Pt à l'état frais et après réaction de gaz à l'eau. (D) Aire de la bande ν(O=O) des espèces peroxy des catalyseurs Pt/CeO₂ après réaction de gaz à l'eau en fonction de la teneur en Pt. Les catalyseurs ont été testés à 230 °C sous mélange 8%CO et 32%H₂O pendant 4 h.

4.5.4. Analyses CO-DRIFTS *ex situ* à température ambiante

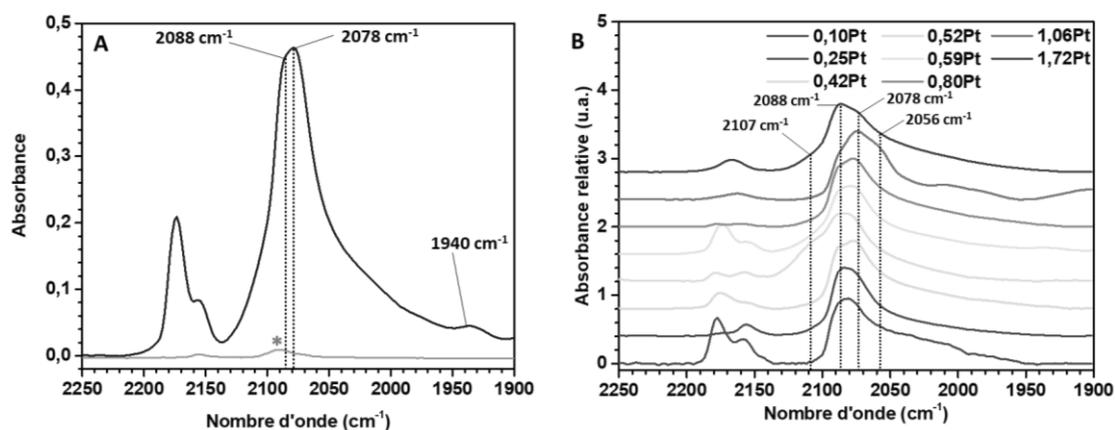


Figure 4-13: (A) Comparaison entre les spectres CO-DRIFTS avant et après réaction pour le catalyseur 0,59Pt et après désorption sous He à 400 °C. (B) spectres CO-DRIFTS, normalisée sur la bande ν(CO) la plus intense, à température ambiante après réaction de gaz à l'eau et après désorption sous He à 400 °C de catalyseurs Pt/CeO₂ avec différentes teneurs en platine. Les catalyseurs ont été testés à 230 °C sous mélange 8%CO et 32%H₂O pendant 4 h.

Des analyses CO-DRIFTS ont été réalisées afin de caractériser les espèces Pt présentes à la surface des différents catalyseurs après réaction (Figure 4-13). Lorsque les catalyseurs à l'état frais et après réaction sont comparés (Figure 4-13A), un léger décalage de 5-10 cm^{-1} vers de plus faibles nombres d'onde est observé après réaction. En accord avec la microscopie, la position de la bande principale à 2088 cm^{-1} peut traduire un état d'oxydation des clusters plus faible ou la formation de particules de taille plus importante. En effet, plusieurs auteurs ont attribué la bande entre 2080 et 2090 cm^{-1} à la chimisorption de CO linéaire à la surface de NPs Pt^0 ou à la surface de $\text{Pt}^{\delta+}$.^{173,192,193,352} Après réaction, une intensité bien plus prononcée des bandes $\nu(\text{CO})$ est observée (Figure 4-13A). Cette évolution peut provenir d'une augmentation du taux de recouvrement en CO ou d'un coefficient d'extinction de la vibration $\nu(\text{CO})$ plus important. A partir des observations réalisées à l'état frais, pour lesquelles l'absorbance augmentait avec la température de chimisorption de CO (Figure 4-4, p.145), la première hypothèse est privilégiée. Ainsi, les atomes isolés présents initialement sont instables sous conditions réactionnelles, menant à la formation de clusters/NPs en capacité de chimisorber CO.

D'autres bandes sont détectées à 2107 cm^{-1} , à 2078 cm^{-1} et à 2056 cm^{-1} (Figure 4-13B). Ces bandes correspondraient à des espèces carbonyles adsorbées sur des clusters oxydés, et des sites d'arêtes et de coins de particules métalliques Pt^0 , respectivement.^{173,193} L'intensité des bandes à 2078 et 2056 cm^{-1} augmente avec la teneur, ce qui traduit une augmentation de la proportion de particules métalliques avec la teneur en Pt. Ces résultats concordent donc avec l'analyse microRaman après réaction pour laquelle une bande $\nu(\text{Pt-O})$ moins intense est observée.

Cependant, la réoxydation des catalyseurs à l'air ambiant peut conduire à des conclusions erronées à partir d'une analyse CO-DRIFTS *ex situ*, d'autant plus qu'une étape de désorption est nécessaire pour « nettoyer » la surface du catalyseur.

4.5.5. Résumé

Après la réaction de gaz à l'eau, les analyses réalisées montrent la présence de NPs métalliques à la surface de CeO_2 . En effet, les images STEM-ADF montrent la formation de NPs de 1,5 nm en surface, les spectres CO-DRIFTS la présence d'atomes Pt^0 chimisorbant CO et les spectres Raman une réduction des oxydes de Pt avec une forte atténuation de la bande $\nu(\text{Pt-O})$. Ces analyses permettent d'expliquer l'augmentation puis le plateau observé pour

l'activité molaire en fonction de la teneur en Pt. En effet, pour des teneurs en Pt comprises entre 0,10 et 0,52% pds, l'analyse CO-DRIFTS et la microscopie montrent une faible présence de particules de Pt⁰ en surface, contrairement aux teneurs supérieures (Figure 4-14).

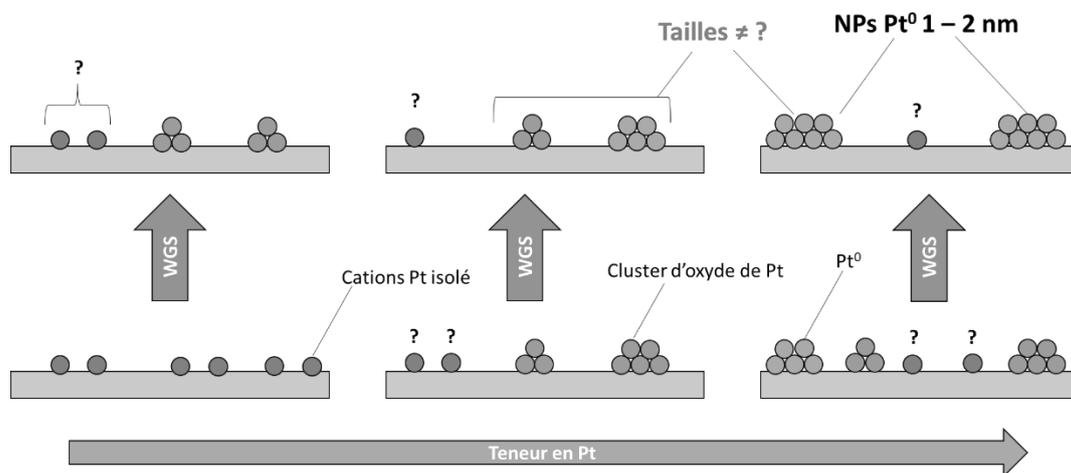


Figure 4-14: Illustration des espèces Pt, présentes avant et après réaction, en augmentant la teneur en Pt.

Cependant, la microscopie STEM-ADF et la spectroscopie CO-DRIFTS permettent difficilement de conclure sur la variation de l'état de dispersion du platine entre les différentes teneurs. En effet, l'analyse statistique de la microscopie est réalisable uniquement pour des fortes teneurs, en plus du fait qu'une part des atomes de Pt puisse être inobservable.

L'analyse microRaman ouvre une piste très intéressante. En effet, elle montre une corrélation entre la quantité d'espèces peroxy et la teneur en Pt. La stabilisation et la quantité de lacunes formées en fonction de la teneur en platine pourraient expliquer l'évolution de l'activité. Les lacunes d'oxygène sont connues pour permettre la dissociation d'H₂O en surface, comme dans le mécanisme redox de la réaction de gaz à l'eau.

4.6. Caractérisation de la réductibilité des catalyseurs Pt/CeO₂ à l'état frais

La réduction en température programmée (TPR) a été utilisée pour déterminer la température (apparentée à la réductibilité) et le taux x (CeO_{2-x}) de réduction de la cérine dans les catalyseurs Pt/CeO₂. L'analyse TPR implique la réduction de CeO₂ mais aussi des espèces Pt. Ces deux paramètres sont directement liés à la labilité des espèces oxygène réagissant avec la molécule réductrice. Ils peuvent être déterminés par H₂-TPR et CO-TPR, avec un mécanisme de réduction différent.

4.6.1. Analyses H₂-TPR

La Figure 4-15 montre les profils H₂-TPR entre 20 °C et 500 °C des catalyseurs Pt/CeO₂ pour différents teneurs en platine. Le pic de réduction aux alentours de 460 °C est dû à la réduction en surface de CeO₂ (nommé C₁ dans le Chapitre 3).¹⁴⁶ Dès l'ajout d'une faible quantité de Pt, la température au pic de consommation en H₂ est fortement diminuée. En effet, les particules de Pt⁰ facilitent la réduction de la surface par un mécanisme de dissociation et d'épandage de l'hydrogène.¹⁴⁶ Les températures élevées montrent une forte interaction entre le platine et la cérine par l'existence de liaisons Pt-O-Ce stables sous H₂.¹⁴⁹ Hormis pour des teneurs supérieures à 1,06% pds, la consommation d'H₂ commence à des températures supérieures à 150 °C. Pour rappel, Resasco *et al.*, ont montré qu'une température de réduction inférieure à 250 °C témoigne de la présence de clusters PtO_x. Par conséquent, les catalyseurs 0,10Pt et 0,25Pt avec des températures de réduction supérieures à 250 °C contiennent essentiellement des atomes isolés en surface. Les catalyseurs de plus fortes teneurs (1,43Pt et 1,72Pt) avec des températures inférieures à 200 °C, quant à eux, contiennent des clusters PtO_x plus réductibles.¹⁶⁵ Ces résultats sont cohérents avec les analyses CO-DRIFTS et microRaman, pour lesquelles des clusters oxydes ou métalliques sont mis en évidence dès 0,25% pds Pt.

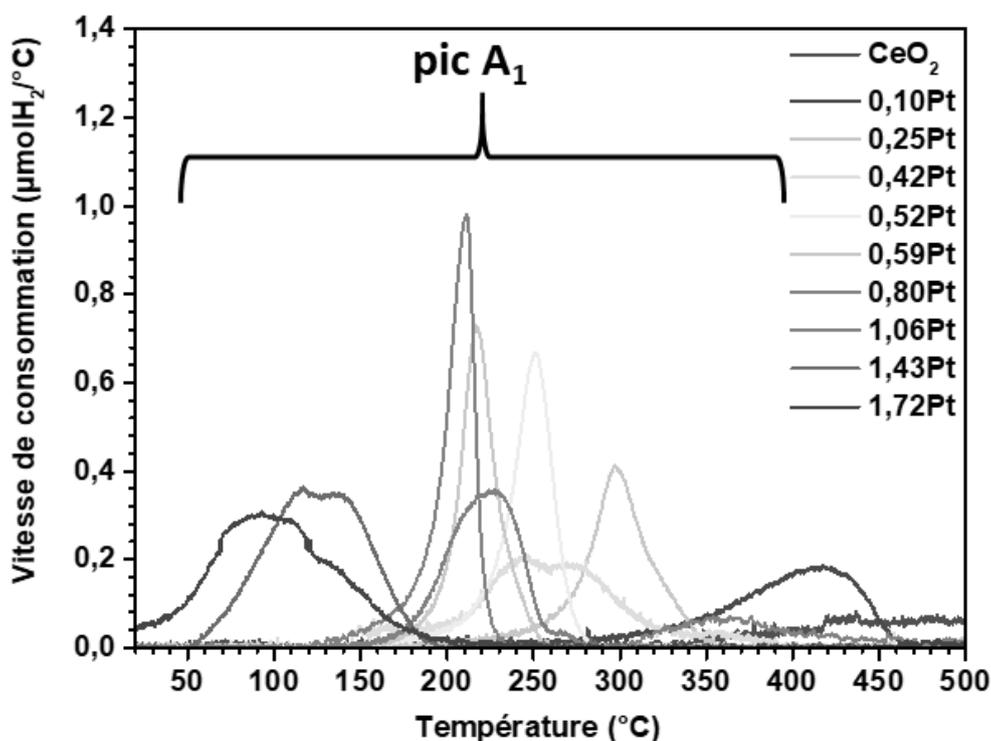


Figure 4-15: Vitesse de consommation d'H₂ en fonction de la température déterminée au cours d'analyses H₂-TPR sous 1%H₂/He de différents échantillons après un prétraitement oxydant OX500.

Pour certains catalyseurs (0,42Pt, 0,80Pt et 1,43Pt), deux pics de consommation en H₂ sont observés. Ces deux pics peuvent provenir d'une différence de dispersion du platine à la surface des grains ou du mécanisme consécutif de la réduction, commençant par les oxydes de Pt suivi de CeO₂.

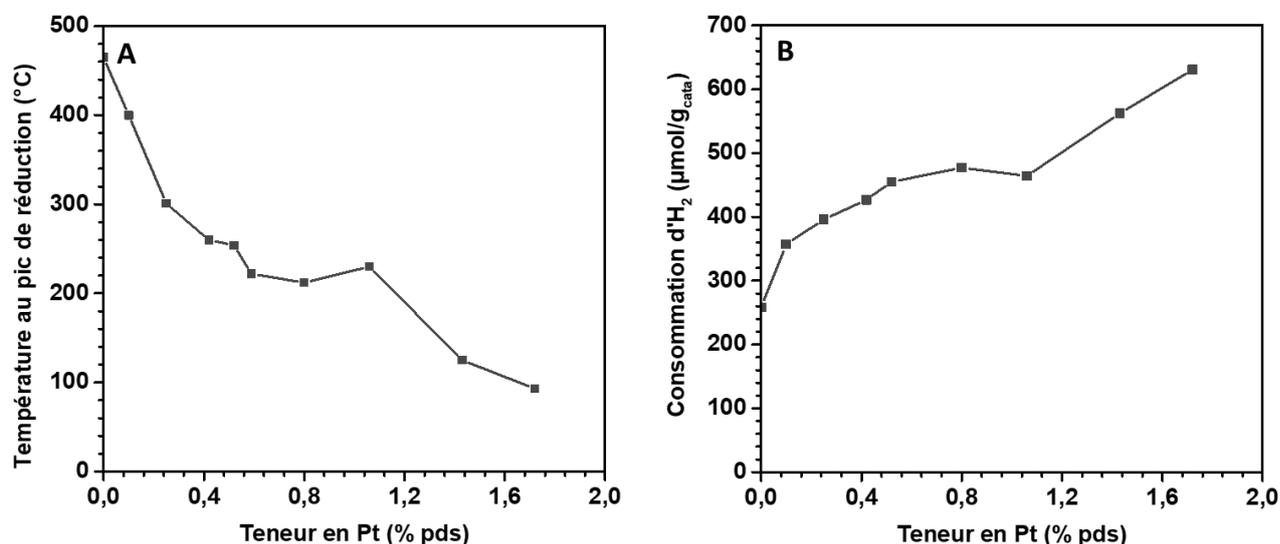


Figure 4-16: (A) Température au pic de réduction de CeO₂, (B) consommation d'H₂ par CeO₂ en fonction de la teneur en Pt dans les catalyseurs Pt/CeO₂ après un prétraitement oxydant OX500.

La teneur en platine impacte donc fortement le profil de consommation en H₂. Pour mieux appréhender cet effet, la température au pic de réduction A₁ (T_{max}) a été tracée en fonction de la teneur en platine et une diminution de ce paramètre a été obtenue (Figure 4-16A). Une même tendance a été observée par Yuan *et al.*⁹⁶ Il a été rapporté que la taille des clusters augmente avec la quantité de platine, induisant un affaiblissement de l'interaction Pt-O-Ce.^{95,352}

Il est important de rappeler que l'analyse H₂-TPR a été réalisée à l'état frais avec du platine oxydé et une cérine stœchiométrique. Elle ne permet donc pas de sonder la labilité des anions O²⁻ présents dans une cérine sous-stœchiométrique sous conditions réactionnelles. De plus, le mécanisme de réduction par H₂ est consécutif, avec la réduction des espèces PtO_x en Pt⁰ en premier lieu. Par conséquent, la réductibilité et le taux de réduction traduisent indirectement la facilité à former des particules Pt⁰ et la quantité de particules formées.

Tableau 4-2: Consommations d'H₂ théorique lors de la réduction de PtO, consommations d'H₂ à température ambiante et au pic de réduction A₁, déterminées par analyse H₂-TPR de différents échantillons.

Echantillon	Consommation d'H ₂ (μmol/g _{cata})		
	Consommation théorique pour réduire PtO $\text{PtO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Pt}^0 + \text{H}_2\text{O}$	T _{amb}	Pic A ₁
CeO ₂	0	< 1	258
0,10Pt	5	< 1	357
0,25Pt	13	< 1	396
0,42Pt	22	< 1	427
0,52Pt	27	< 1	454
0,59Pt	30	< 1	435
0,80Pt	41	< 1	480
1,06Pt	54	< 1	449
1,43Pt	73	6	562
1,72Pt	88	4	631

Il est intéressant de noter qu'aucune chimisorption d'H₂ à T_{amb} n'est observée hormis pour les teneurs supérieures à 1,06% pds Pt (Tableau 4-2). Pour les teneurs plus élevées, la consommation d'H₂ à T_{amb} traduit la présence de NPs de Pt⁰ capables de réaliser la dissociation et l'épandage de l'hydrogène en surface. Celles-ci peuvent être présentes dès l'état frais ou se former en présence d'H₂ à partir de clusters oxydés très réductibles.¹⁴⁹ Comme pour l'évolution de la température au pic de réduction avec la teneur en Pt, ces résultats sont cohérents avec les analyses microRaman et CO-DRIFTS (p. 144), qui montrent la présence de platine métallique pour des teneurs supérieures à 1,06% pds à l'état frais.

Comme dans le Chapitre 3, la consommation d'H₂ pour réduire PtO est négligeable en comparaison avec la consommation au pic de réduction A₁. L'essentiel de la consommation est dû à la réduction en surface de la cérine. La consommation d'H₂ au pic A₁ a été tracée en fonction de la teneur en platine (Figure 4-16B). Celle-ci augmente avec la quantité en platine, traduisant une augmentation de la surface couverte par l'épandage de l'hydrogène. Une explication pourrait être une augmentation du nombre de clusters et NPs de Pt⁰ avec la teneur en Pt (Figure 4-17).

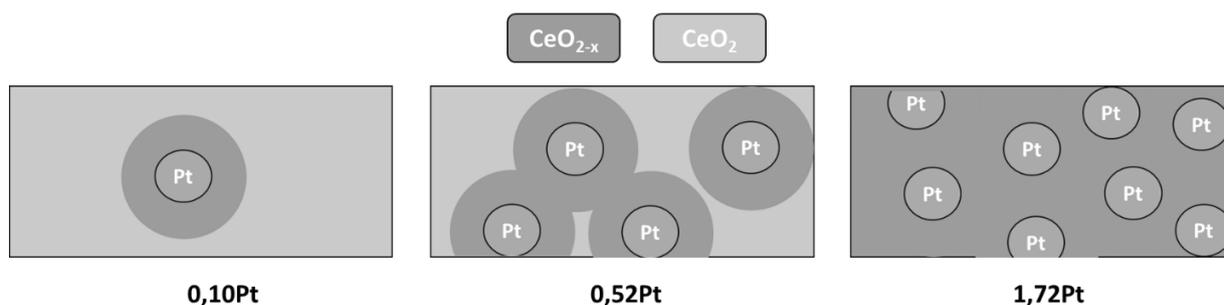


Figure 4-17: Schéma qualitatif de l'étendue de la cérine réduite CeO_{2-x} (en orange) en fonction de la densité de particules de Pt^0 .

La consommation totale d' H_2 est comprise entre 450 et 650 $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cata}}$ pour les plus fortes teneurs en platine. Cette consommation d'environ 500 $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cata}}$ est similaire à celle trouvée par Ferré *et al.* pour un catalyseur 0,90% pds Pt/ CeO_2 après une réduction à 500 °C.¹⁶⁴ Des valeurs de consommation de CO du même ordre de grandeur sont trouvées pour les plus fortes teneurs en début de réaction de gaz à l'eau. Ainsi, un même nombre de lacunes d'oxygène est formé pendant la réaction et l'analyse H_2 -TPR.

L'activité molaire maximale de 0,50 $\text{molH}_2/\text{molPt}/\text{s}$ a été obtenue pour des teneurs supérieures à 0,59% pds. Les catalyseurs présentent alors une température au pic de réduction inférieure à 220 °C et une consommation supérieure à 400 et 500 $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cata}}$. Ce résultat suggère que les catalyseurs Pt/ CeO_2 avec une température au pic de réduction supérieure à 220 °C sont limités par la réductibilité du platine en surface, voire de son accessibilité en surface. Ainsi, des teneurs supérieures à 0,59% pds révèlent la présence de clusters PtO_x présents en quantité et en nucléarité suffisamment grandes pour former les espèces actives.

4.6.2. Analyses CO-TPR

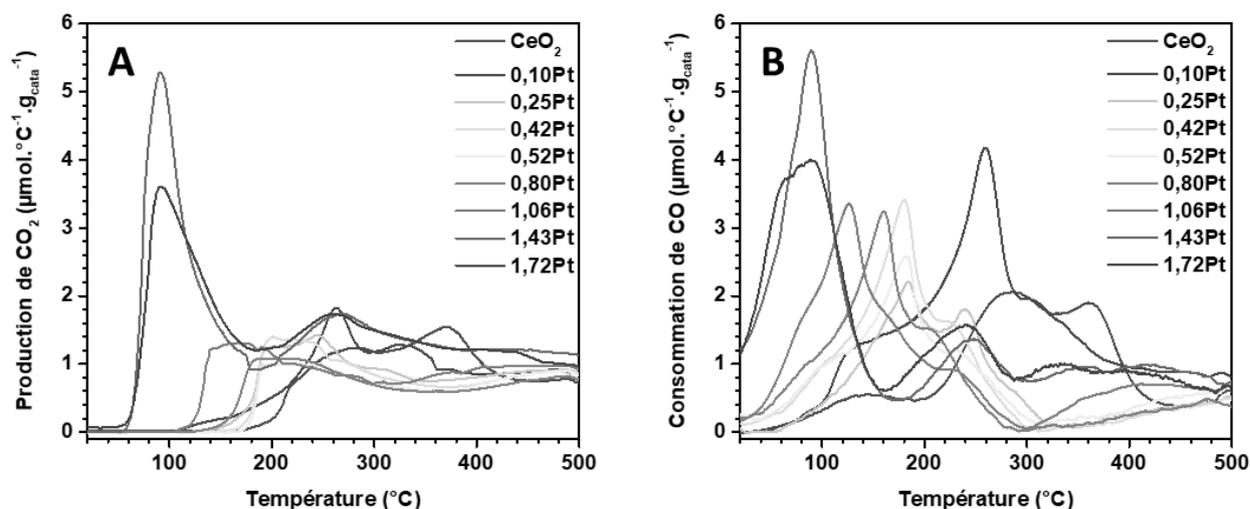
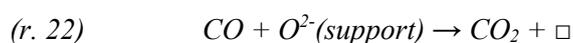
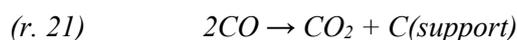
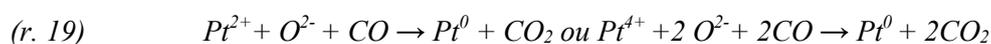


Figure 4-18: Vitesse (A) de production de CO_2 et de (B) consommation en CO en fonction de la température pour différents teneurs en Pt après OX500. Les analyses CO-TPR ont été réalisées sous 1%CO/He.

Les Figure 4-18A et B montrent respectivement les vitesses de production de CO_2 et de consommation de CO au cours d'analyses CO-TPR entre 20 °C et 500 °C. Plusieurs pics de réduction sont observés, que ce soit pour la production de CO_2 ou la consommation de CO, montrant ainsi la multitude d'espèces oxygène de réseau réactives.³⁵³ En effet, l'analyse CO-TPR est bien plus complexe que sous H_2 : elle implique différents phénomènes comme la formation de carbonates en surface, la réduction du platine (r. 19), la réaction de gaz à l'eau avec les hydroxyles présents en surface (r. 20), le dépôt de carbone par l'équilibre de Boudouard (r. 21) et la consommation des différentes couches anioniques de CeO_2 (r. 22).^{354,355} Dans la plupart des travaux utilisant l'analyse CO-TPR, il a été montré que le dépôt de carbone en surface est négligeable en dessous de 500 °C, il peut donc être écarté pour notre étude.³⁵⁵⁻³⁵⁷



La cérine seule donne lieu à quatre pics de production de CO_2 et de consommation de CO à des températures similaires (Figure A- 13). Cependant, les aires des pics de consommation

et de production ne sont pas identiques, montrant l'intervention d'intermédiaires stables tels que des carbonates dans le mécanisme de réduction. Selon la littérature, les pics de production de CO_2 correspondraient à différentes espèces anioniques O^{2-} présentes dans différentes sous-couches de la cérine.^{354,355,358} Le nombre de pics de production de CO_2 et de consommation de CO est identique pour les catalyseurs Pt/ CeO_2 et CeO_2 . Cependant, les trois premiers pics sont déplacés vers de plus basses températures en présence de platine.

Pour savoir si la réaction de gaz à l'eau a lieu au cours de l'analyse CO-TPR, l'évolution du signal d' H_2 a été comparée à celle du signal de CO_2 (Figure A- 14). Quelle que soit la teneur en Pt, un pic de production de CO_2 à 400-500 °C est accompagné d'une production d' H_2 . Ce pic de production de CO_2 provient donc de la réaction de gaz à l'eau entre des espèces hydroxyles de surface et des molécules de CO .

En comparant le début de production de CO_2 avec le début de consommation de CO , un décalage en température important est observé pour les teneurs inférieures à 1,06% pds Pt (Figure 4-18 et Figure A- 14).³⁵⁹ La chimisorption de CO à la surface d'espèces Pt et de CeO_2 commence à basse température en raison de la formation de carbonyles et de carbonates. C'est seulement à plus haute température que les anions O^{2-} de CeO_2 deviennent labiles. Pour les teneurs élevées, la consommation de CO et la production de CO_2 commencent dès 50 °C en raison d'une plus forte réductibilité de la cérine ou du platine en surface (Figure 4-18). Ces résultats sont cohérents avec les analyses CO-DRIFTS et XRD (p. 144), qui montrent la présence de platine métallique pour le catalyseur 1,72Pt à l'état frais.

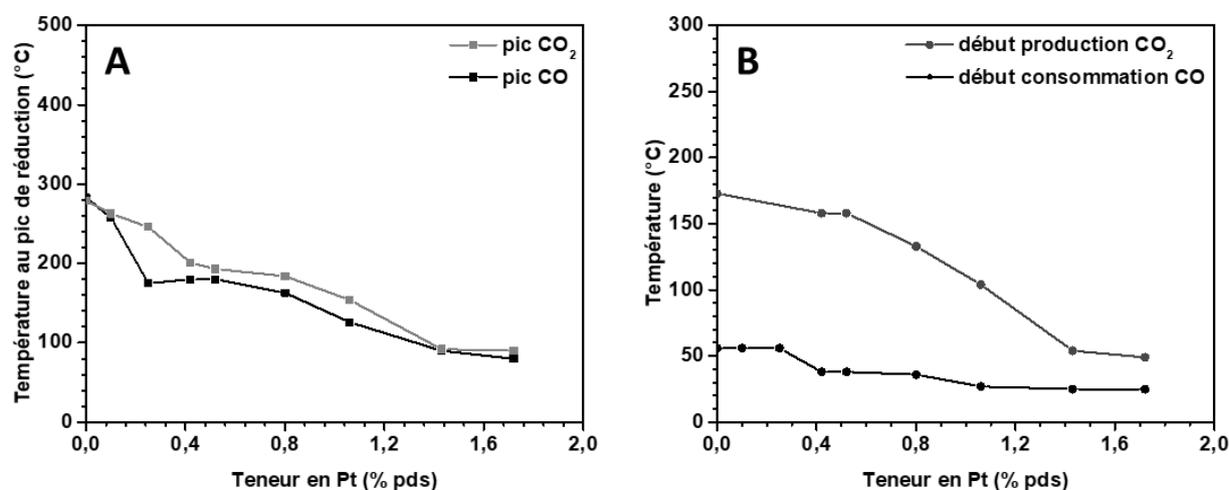


Figure 4-19: (A) Température au pic de réduction et (B) début du pic de consommation de CO et de production de CO_2 en fonction de la teneur en platine dans les échantillons.

Pour comprendre l'évolution de la réductibilité, les températures aux pics de consommation de CO et de production de CO₂ ont été tracées en fonction de la teneur en platine (Figure 4-19A). Boronin *et al.* ont rapporté un début de production de CO₂ à 90 °C pour une teneur en Pt de 1% pds, soit une valeur proche de la température de 104 °C obtenue pour le catalyseur 1,06Pt (Figure 4-19B).³⁵³ Les températures aux pics de réduction diminuent fortement lorsque la quantité de platine augmente. La diminution de l'écart de température entre le début de production de CO₂ et de consommation de CO montre également l'augmentation de la réductibilité lorsque la teneur en Pt augmente (Figure 4-19B). Ainsi, la consommation des anions O²⁻ présents en surface augmente fortement avec la teneur en Pt. Les mêmes tendances ont été obtenues par Boronin *et al.*, avec une forte augmentation de la réductibilité en augmentant la teneur en platine de 1 à 20% pds.³⁵³ Yuan *et al.* ont montré que la présence d'atomes isolés, de clusters PtO_x et de NPs modifie fortement la réductibilité de la cérine selon l'ordre suivant : T (NPs) < T (clusters) < T (SAs). Dans cette étude, la réductibilité de CeO₂ est trouvée constante à partir d'un certain diamètre de NPs de Pt (de 3,8 à 10 nm).⁹⁶ Par conséquent, la diminution progressive de la température de production de CO₂ entre les teneurs de 0,25 et 1,06% pds Pt révèle la formation de clusters avec un diamètre plus élevé lorsque la teneur augmente. Au-delà de 1,43% pds, la formation de NPs métalliques de taille suffisante mènerait à une température de réduction aux alentours de 80 °C.

Il est intéressant de noter qu'une faible chimisorption de CO a lieu à T_{amb} pour les teneurs inférieures à 1,06% pds cohérente avec les espèces CO observée par la technique CO-DRIFTS à T_{amb} (Tableau A - 7). La consommation totale de CO est comprise entre 450 et 550 μmolCO/g_{cata} pour une teneur en Pt inférieure à 1,43% pds (Figure A- 15 et Tableau A - 7) et n'évolue que très peu avec la teneur. Ainsi, la consommation de CO n'explique pas l'évolution des activités molaires pour les faibles teneurs. Cette consommation totale d'environ 500 μmol/g_{cata} est proche de celle obtenue lors des mesures de H₂-TPR et des tests catalytiques.

Pour résumer, les analyses CO-TPR montrent que la teneur en platine a un impact important sur la réductibilité. D'après les travaux de Yuan *et al.* et les précédentes analyses, trois zones peuvent être définies à partir de la Figure 4-18A : ⁹⁶

- Une première entre 250 et 300 °C traduisant la présence d'atomes isolés fortement liés à la cérine. Ces catalyseurs possèdent une activité faible en comparaison avec les autres teneurs.
- Une deuxième entre 150 et 200 °C avec des clusters d'oxydes de Pt (PtO_x).

- Une troisième inférieure à 150 °C avec des clusters d'oxydes de Pt très réductibles voire des clusters métalliques, pour lesquels l'activité atteint un plateau sous conditions réactionnelles.

Le plateau d'activité molaire à environ 0,50 molH₂/molPt/s est observé pour des catalyseurs avec une température de pic de réduction comprise entre 20 et 150 °C.

4.6.3. Analyses CO-DRIFTS-TPR

Pour mieux comprendre les propriétés catalytiques sondées par analyse CO-TPR, des analyses DRIFTS sous CO à différentes températures (de 20 à 300 °C) ont été réalisées (CO-DRIFTS-TPR). La spectroscopie DRIFTS permet de caractériser différentes espèces moléculaires présentes à la surface des catalyseurs. En effet, les carbonates sont observés entre 800 et 1800 cm⁻¹, les carbonyles entre 1900 et 2100 cm⁻¹, les formiates entre 800 et 1800 cm⁻¹/2700 et 3000 cm⁻¹ et les hydroxyles entre 3500 et 3800 cm⁻¹.

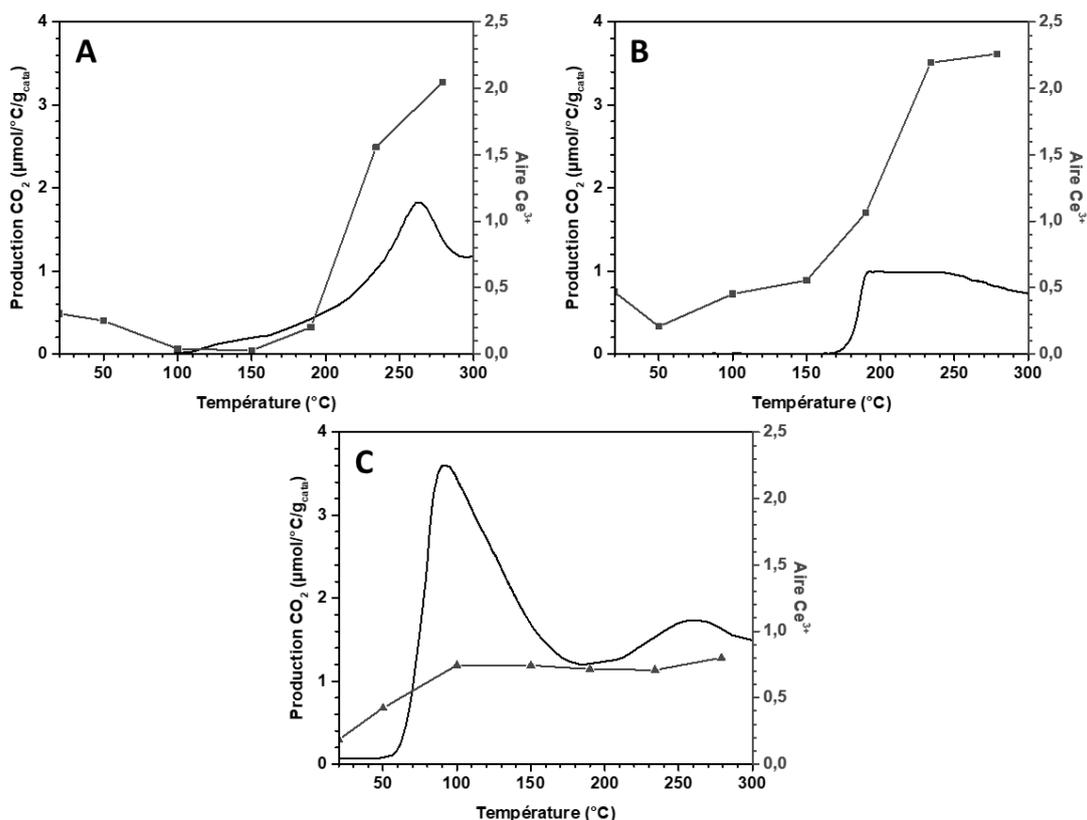


Figure 4-20 : Production de CO₂ à partir des analyses CO-TPR et aire de la bande attribuée aux cations Ce³⁺ en fonction de la température déterminées lors d'analyses CO-DRIFTS-TPR des catalyseurs (A) 0,10Pt, (B) 0,52Pt et (C) 1,72Pt.

Avant de comparer les résultats de CO-TPR et de CO-DRIFTS, il est nécessaire de vérifier que l'apparition de bandes des Ce^{3+} observée en CO-DRIFTS est corrélée à la production de CO_2 au cours de l'analyse CO-TPR (Figure 4-20). L'augmentation de la quantité de Ce^{3+} (et donc de lacunes d'oxygène) commence à 50 °C pour le catalyseur 1,72Pt, à 150 °C pour 0,52Pt et à 200 °C pour 0,10Pt, ce qui correspond bien aux températures des analyses CO-TPR.

De la même manière, la bande des hydroxyles pontants entre deux atomes de cérium (II A) est déplacée de 3660 à 3640 cm^{-1} au cours du suivi en température (Figure 4-21).¹⁹³ Cette bande est caractéristique de la formation d'OH de type II B en présence de lacunes d'oxygène. Le déplacement de la bande se fait à plus basse température lorsque la teneur augmente et encore une fois est corrélée à la production de CO_2 au cours de l'analyse CO-TPR. De plus, la formation de cations Ce^{3+} coïncide avec la formation de carbonates et de carbonyles en surface, expliquant la production de CO_2 (Figure A- 16). Comme pour l'analyse CO-TPR, la réductibilité augmente donc bien avec la teneur en Pt avec des températures de réduction similaires entre les deux techniques. Ces comparaisons mettent en avant la possibilité d'utiliser le suivi DRIFTS pour expliquer les phénomènes ayant lieu en surface au cours de l'analyse CO-TPR.

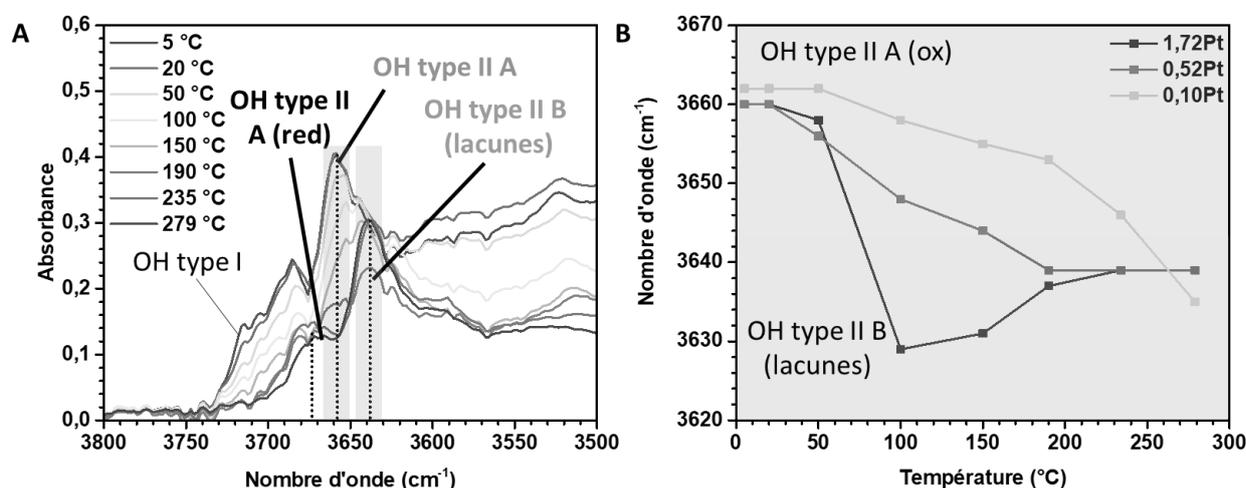


Figure 4-21: (A) Spectres CO-DRIFTS-TPR entre 3500 et 3800 cm^{-1} du catalyseur 0,52Pt. (B) Evolution du nombre d'onde de la bande principale $\nu(O-H)$ de type II en fonction de la température.

Au cours de ce suivi, on observe des bandes $\nu(CO)$ dans les domaines 2100 - 2090, 2075 - 2070, 2060 - 2050, 2020 - 2010 et 1970 - 1950 cm^{-1} quelle que soit la teneur en platine (Figure 4-22). Selon la littérature, ces bandes peuvent être respectivement attribuées à des molécules de CO chimisorbées linéairement à la surface de clusters oxydes, de terrasses et

d'arrêtes de NPs métalliques et pour les deux dernières, à des molécules de CO pontantes à l'interface entre des atomes de Pt et CeO₂ en présence ou non de lacunes (Figure 4-23).

Lorsque les bandes sont comparées pour les trois différentes teneurs en platine, les spectres montrent que la bande des clusters oxydes à 2090 cm⁻¹ apparaît et disparaît à des températures différentes. En effet, celle-ci apparaît à T_{amb} pour les catalyseurs 0,52Pt et 1,72Pt (Figure 4-22B et C), contrairement au catalyseur 0,10Pt pour lequel elle apparaît seulement entre 50 et 100 °C (Figure 4-22A). La forte stabilité des atomes isolés à la surface du catalyseur 0,10Pt explique la formation de clusters oxydes qu'à des températures plus élevées.¹⁶⁵ La formation de clusters PtO_x donne lieu à l'apparition de la bande à 2090 cm⁻¹ et à une faible production de CO₂ mesurée entre 50 °C et 120 °C lors de l'analyse CO-TPR. Les températures de chimisorption de CO par le platine correspondent au début de consommation de CO observée au cours des analyses CO-TPR.

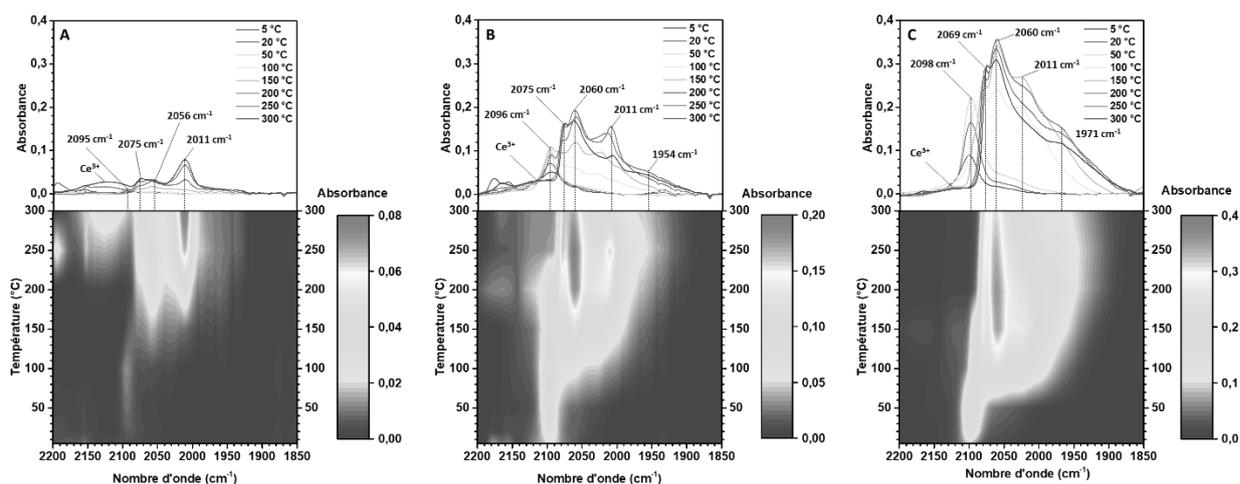


Figure 4-22: Spectres CO-DRIFTS entre 1800 et 2200 cm⁻¹ des catalyseurs (A) 0,10Pt (B) 0,52Pt et (C) 1,72Pt enregistrés à différentes températures sous 2%CO/He.

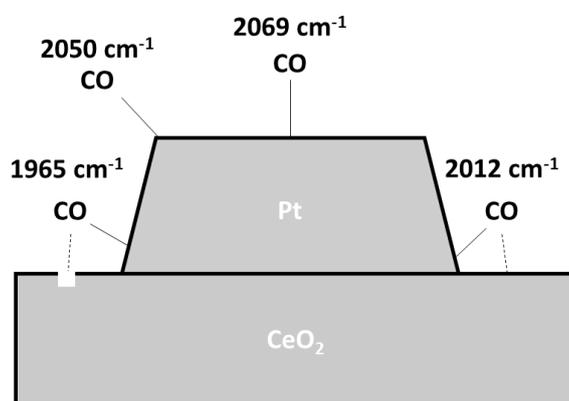


Figure 4-23 : Attribution des bandes $\nu(C-O)$ à différents sites de surface d'un catalyseur Pt/CeO₂.

De la même manière, la température de réduction des clusters oxydes en NPs métalliques de platine augmente lorsque la teneur en platine diminue. La formation de NPs métalliques caractérisée par la disparition de la bande à 2090 cm^{-1} et la formation des bandes à 2069 cm^{-1} et 2050 cm^{-1} , commence à 100 °C pour le catalyseur 1,72Pt, à $100 - 150\text{ °C}$ pour 0,52Pt et à $150 - 200\text{ °C}$ pour 0,10Pt. Les températures coïncident avec celles des pics de réduction lors des analyses CO-TPR, ce qui permet de conclure que la formation de NPs Pt^0 favorise la réductibilité de CeO_2 .

La proportion des bandes à 2050 cm^{-1} et 2012 cm^{-1} varie fortement avec la teneur en platine et la température de réduction. Pour rappel, ces deux bandes sont dues à la chimisorption de CO à la surface d'arêtes de NPs Pt et à l'interface Pt/cérine. Elles dépendent donc de la taille des clusters/NPs de platine en surface. La proportion de ces bandes augmente lorsque la teneur en platine diminue, avec une bande principale à 2012 cm^{-1} pour le catalyseur 0,10Pt. Pour les catalyseurs 0,52Pt et 1,72Pt, l'évolution des bandes sous CO à différentes températures montre bien l'agglomération des atomes de Pt avec la disparition de la bande à 2012 cm^{-1} . L'optimum d'intensité relative pour la bande à 2012 cm^{-1} se situe au-dessus de 300 °C pour le catalyseur 0,10Pt, à 250 °C pour 0,52Pt et à 100 °C pour 1,72Pt. Il est donc possible de conclure que la dispersion du platine et la résistance à l'agglomération augmentent lorsque la teneur diminue. Dès la disparition de la bande à 2012 cm^{-1} , une bande à 1950 cm^{-1} apparaît sur le spectre. Elle est provoquée par la formation de CO pontant entre un atome de Pt et une lacune d'oxygène. Celle-ci est en proportion plus importante pour les plus fortes teneurs en raison d'une plus forte réductibilité de CeO_2 .

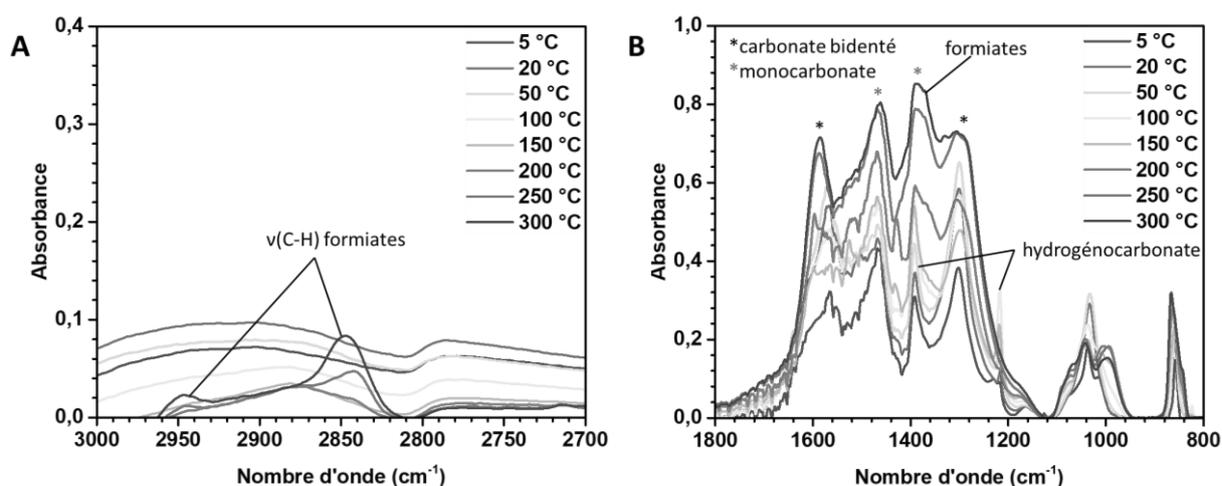


Figure 4-24: Spectres CO-DRIFTS (A) entre 2700 et 3100 cm^{-1} , et (B) entre 3500 et 3800 cm^{-1} d'un catalyseur 0,52Pt, enregistrés à différentes températures sous 2%CO/He.

Les bandes associées aux espèces carbonates subissent de fortes variations avec la température de réduction sous CO et la teneur en platine (Figure 4-24B). La zone 800 - 1800 cm^{-1} est complexe, avec un fort recouvrement des bandes. Il est intéressant de noter qu'un hydrogénocarbonate (bicarbonate) se forme au cours de la réduction de la cérine et est consommé dès la stabilisation des lacunes en surface avec des bandes à 825, 1216, 1396 et 3619 cm^{-1} (Figure A- 17). En analysant la zone des vibrations ν_1 (1000-1100 cm^{-1}), on remarque que deux espèces carbonates sont majoritaires en début de CO-TPR. La zone ν_3 (1200-1600 cm^{-1}) permet de préciser la présence d'un carbonate bidenté avec les bandes à 1300 et 1567 cm^{-1} et d'un monocarbonate à 1396 et 1469 cm^{-1} . Dès que la cérine se réduit, la quantité de monocarbonates augmente (1080 cm^{-1}), la quantité de carbonates bidentés diminue (1018 cm^{-1}) et une nouvelle espèce bidentée se forme (998 cm^{-1}). Suite à la réduction de la cérine et du platine, la formation de formiates commence en surface.

4.6.4. Résumé

Les analyses H_2 et CO-TPR ont permis de montrer l'augmentation de la réductibilité des catalyseurs Pt/CeO₂ avec la teneur en Pt. D'après la littérature et les analyses CO-DRIFTS, la réductibilité de CeO₂ sous H_2 et CO est fortement augmentée par la réduction des clusters PtO_x et des atomes isolés en particules Pt⁰. Ainsi, la diminution de la température de réduction traduit la facilité à former des particules de Pt⁰ suite à l'augmentation de la nucléarité et de la quantité des clusters PtO_x en surface à l'état frais (Figure 4-25).

De plus, les expériences CO-DRIFTS-TPR ont montré une augmentation de la taille des particules de Pt⁰ avec la teneur sous traitement réducteur. Il apparaît que les espèces Pt formées en surface sont déterminantes pour modifier les propriétés redox du catalyseur et faciliter la formation de carbonates et de carbonyles interfaciaux, participant à la réduction de la cérine. Cette étude montre donc, comme l'analyse H_2 -TPR, que la réduction et la formation de particules de platine en surface amorce la réduction de CeO₂. Ainsi, l'augmentation de la réductibilité par CO-TPR caractérise la facilité à former des NPs Pt⁰ et des espèces potentiellement actives pour la réaction de gaz à l'eau (OH type II B, Ce³⁺, lacunes d'oxygène, carbonates, carbonyle interfaciaux et formiates).

Par conséquent, il est probable que l'augmentation de l'activité entre 0,10% pds et 0,59% pds puisse être expliquée par l'augmentation de la quantité de particules de Pt⁰ formées

en surface sous conditions réactionnelles. Pour le vérifier des analyses sous conditions *operando* ont été réalisées.

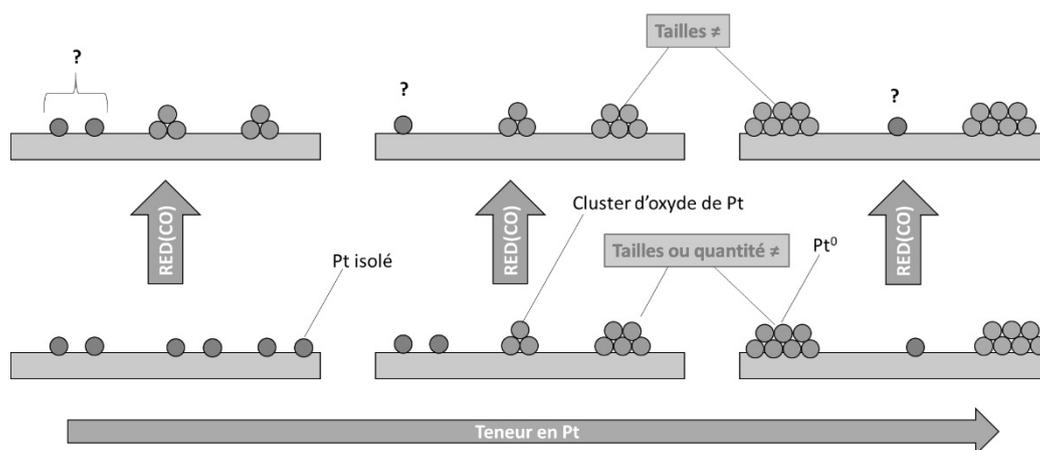


Figure 4-25: Illustration des espèces Pt à l'état frais et pendant la réduction sous CO en fonction de la teneur en Pt.

4.7. Caractérisation des catalyseurs sous conditions *operando*

4.7.1. Analyses XPS et ResPES

Des analyses NAP-XPS ont été réalisées, en rayonnement synchrotron (ALBA) sur la ligne de lumière CIRCE, pour étudier l'état d'oxydation du cérium et du platine au sein des catalyseurs sous des conditions se rapprochant de celles de la réaction de gaz l'eau. Pour cette étude, le support CeO_2 et les catalyseurs 0,59Pt et 1,43Pt ont été analysés.

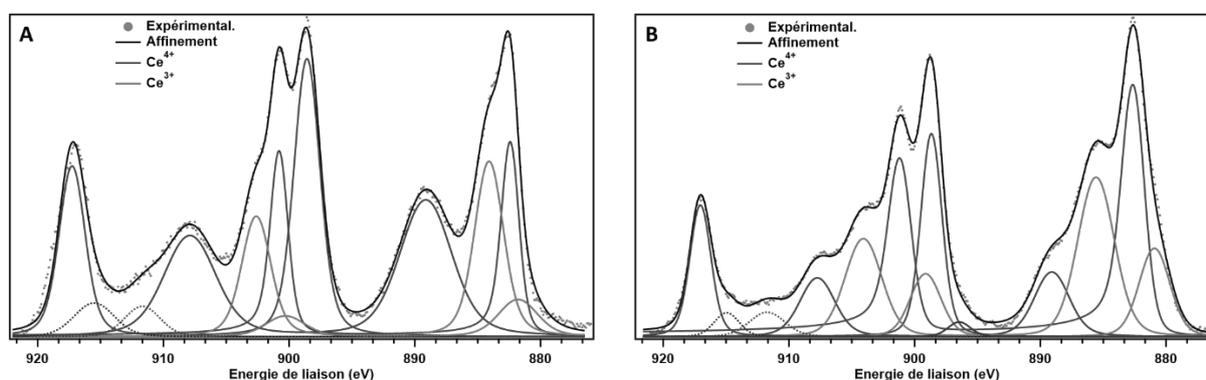


Figure 4-26 : Spectres XPS du niveau de cœur $\text{Ce}3d$ pour un catalyseur 0,59Pt déposé sur une feuille d'argent enregistrés à 230 °C (A) sous 2 mbar d' H_2O et (B) sous 2 mbar d'un mélange H_2O et CO avec un ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{CO} = 2$.

La Figure 4-26 présente l'ajustement numérique des spectres XPS du catalyseur 0,52Pt sous H₂O et mélange CO + H₂O. La comparaison des spectres montre une augmentation de la quantité de Ce³⁺ après ajout de CO pour les trois catalyseurs (Tableau 4-3, à partir de la Figure A- 18 et la Figure A- 19). La quantité de Ce³⁺ formée augmente avec la teneur en Pt en accord avec la consommation de CO, pour des températures inférieures à 230 °C, lors des analyses TPR. Cependant, il a été montré que les catalyseurs subissaient une réduction incontrôlée sous rayons X, menant à la surestimation de la quantité de Ce³⁺.³⁰¹ De plus, l'affinement des doublets de Ce³⁺ est complexe. En effet, la zone d'analyse Ce3d présente une quantité importante de chevauchements par la présence des doublets de Ce⁴⁺ et de bandes satellites, en plus des bandes de photoémission de Ce³⁺. De ce fait, les analyses XPS ont été complétées, à l'aide du même équipement par des expériences de *Resonance Photoelectron Spectroscopy* (ResPES) à basse énergie, minimisant les risques de photoréduction.

Tableau 4-3: Calcul de la quantité de Ce³⁺ au sein des catalyseurs Pt/CeO₂ sous H₂O et sous conditions réactionnelles à 230 °C. Les valeurs sont déterminées à partir de l'affinement des spectres XPS.

Echantillon	Quantité de Ce ³⁺ (%)	
	H ₂ O	H ₂ O + CO
CeO ₂	7	13
0,59Pt	17	25
1,43Pt	7	40

L'analyse ResPES des catalyseurs permet d'observer la résonance de la bande de valence de Ce³⁺ et de Ce⁴⁺ (Figure 4-27). Comme pour les spectres NAP-XPS Ce3d, la résonance montre une augmentation de la quantité de Ce³⁺ sous CO. Pour comparer les différents catalyseurs, le ratio des amplitudes $D(\text{Ce}^{3+})/D(\text{Ce}^{4+})$ a été calculé. Ce ratio permet de comparer de manière semi-quantitative la quantité de Ce³⁺ en surface pour les différents catalyseurs. Sous H₂O, la quantité de Ce³⁺ formée en surface des catalyseurs peut être considérée comme négligeable (Figure A- 20) avec une amplitude $D(\text{Ce}^{3+})$ quasiment nulle. Cependant, une fois le CO ajouté, la bande de résonance de Ce³⁺ est exaltée pour tous les catalyseurs (Figure 4-28). Ainsi, la cérine est réduite en surface sous conditions réactionnelles.

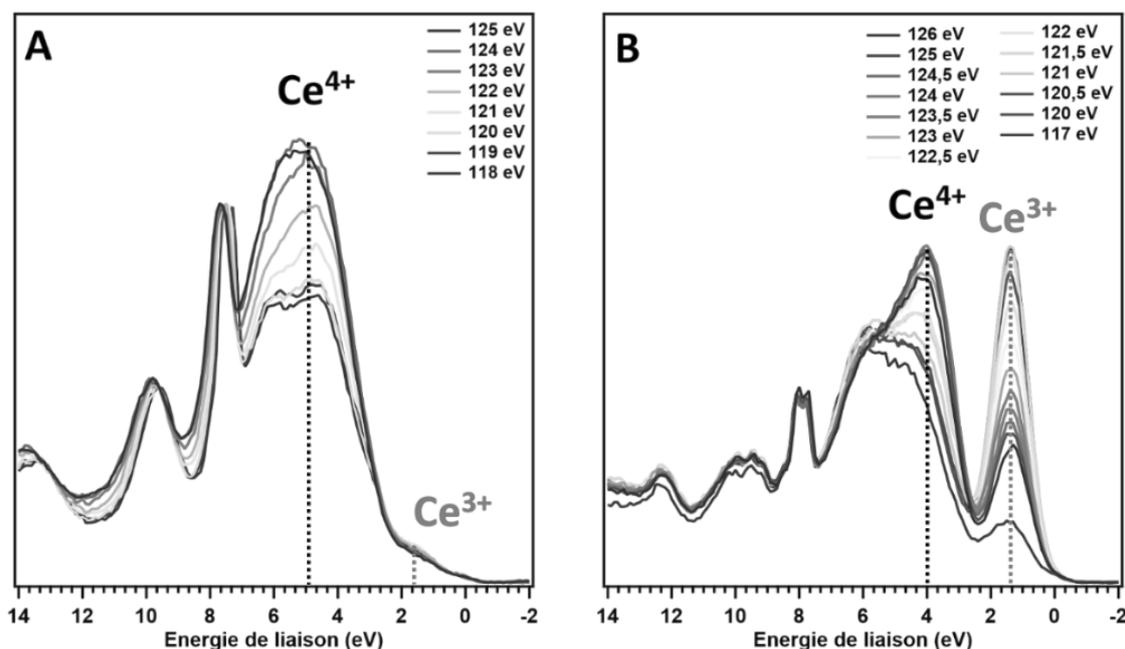


Figure 4-27: Spectres ResPES d'un catalyseur 1,43Pt enregistrés avec une énergie incidente entre 118 et 125 eV à 230 °C (A) sous 1 mbar d'H₂O et (B) sous 2 mbar d'un mélange H₂O et CO avec un ratio H₂O/CO = 2.

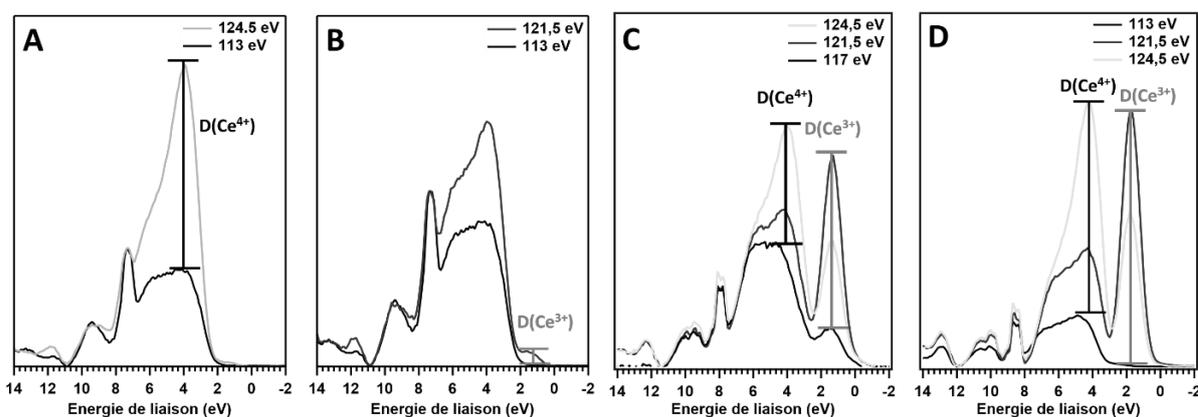


Figure 4-28: Comparaison des spectres ResPES d'un catalyseur (A,B) CeO₂, (C) 0,59Pt et (D) 1,43Pt enregistrés avec différentes énergie incidentes à 230 °C sous 2 mbar d'H₂O et CO avec un ratio H₂O/CO = 2.

Contrairement aux catalyseurs 0,59Pt et 1,43Pt, CeO₂ présente une très faible amplitude $D(\text{Ce}^{3+})$. En présence de platine, le taux de recouvrement en Ce^{3+} est donc fortement augmenté sous conditions réactionnelles. Le ratio $D(\text{Ce}^{3+})/D(\text{Ce}^{4+})$ du catalyseur 0,59Pt est proche de celui du catalyseur 1,43Pt (Tableau 4-4). Lykhach *et al.* ont montré que les transferts électroniques observés par analyses ResPES sont majoritairement situés à l'interface entre Pt et CeO₂.¹⁹⁶ Par conséquent, une quantité de Ce^{3+} similaire serait formée à l'interface entre les atomes de platine et la cérine pour les catalyseurs 0,59Pt et 1,43Pt. Cependant, nos mesures

ResPES sur un échantillon de CeO₂ réduit à 500 °C sous vide montrent une quantité de Ce³⁺ similaire, remettant en cause l'attribution de Lykhach *et al.*.

Tableau 4-4: Ratio de la différence d'amplitude à environ 1,8 eV pour Ce³⁺ et 4 eV pour Ce⁴⁺ entre les modes de résonance « off » (<120 eV), « on » de Ce³⁺ (121,5 eV) et de Ce⁴⁺ (124,5 eV). Les valeurs sont déterminées à partir des analyses ResPES à 230 °C sous 2 mbar d'H₂O et CO avec un ratio H₂O/CO = 2.

Echantillon	$D(\text{Ce}^{3+})/D(\text{Ce}^{4+})$	
	H ₂ O	H ₂ O + CO
CeO ₂	~0	0,1
0,59Pt	~0	1,4
1,43Pt	~0	1,0

4.7.2. Analyses DRIFTS *operando*

4.7.2.1. Comparaison à l'état stationnaire

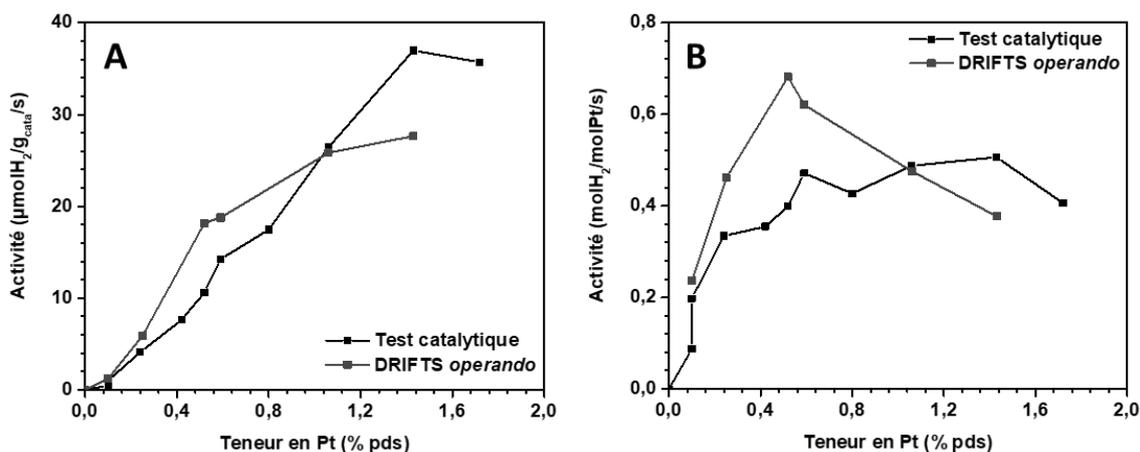


Figure 4-29: (A) Activité massique et (B) activité molaire en fonction de la teneur en platine mesurées lors des tests catalytiques (8%CO et 32%H₂O à 230 °C) et des analyses DRIFTS *operando* (0,5%CO et 2%H₂O à 230 °C) après un prétraitement OX500.

Les spectres DRIFTS des catalyseurs enregistrés après oxydation à 500 °C montrent bien l'efficacité du traitement, avec une diminution des bandes ν₃ de carbonates entre 800 et 1800 cm⁻¹ et de la bande de l'eau physisorbée entre 3000 et 3500 cm⁻¹ (Figure A- 21) par rapport à l'état frais.

Afin de s'assurer que les conditions DRIFTS *operando* sont représentatives des tests catalytiques, nous avons vérifié que les évolutions d'activité en fonction de la teneur en Pt sont similaires malgré la différence de pressions partielles des réactifs (Figure 4-29A). Comme lors des tests catalytiques, l'activité massique des catalyseurs augmente avec la teneur en Pt. Concernant l'activité molaire, un optimum est obtenu pour des teneurs comprises entre 0,52 et 0,59% pds (Figure 4-29B). Dans un premier temps, les comparaisons des spectres ont été réalisées à l'état stationnaire.

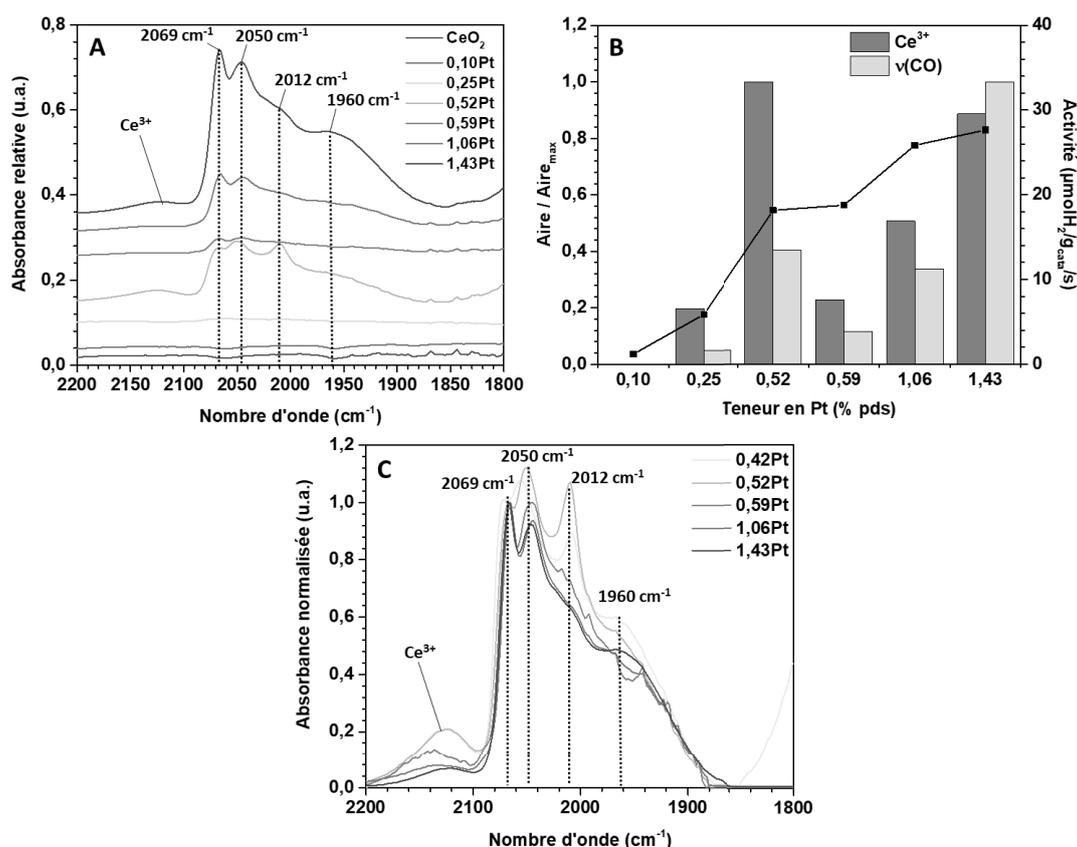


Figure 4-30: Analyses DRIFTS *operando* (0,5%CO et 2% H_2O à 230 °C) de CeO_2 et de catalyseurs Pt/ CeO_2 , (A) spectres bruts entre 1800 et 2200 cm^{-1} après soustraction de la bande $\nu(CO)_{gaz}$. (B) Aires relatives des bandes Ce^{3+} et $\nu(CO)$, après soustraction de la ligne de base et de la bande $\nu(CO)_{gaz}$, et activité massique en fonction de la teneur en Pt. (C) Spectres bruts entre 1800 et 2200 cm^{-1} après soustraction de la bande $\nu(CO)_{gaz}$ et normalisation sur la bande à 2069 cm^{-1} .

Les spectres montrent la formation d'espèces carbonyles identiques à celles observées lors du suivi DRIFTS de l'analyse CO-TPR (Figure 4-30A). En effet, les spectres des catalyseurs 0,25Pt, 0,52Pt, 0,59Pt, 1,06Pt et de 1,43Pt révèlent la présence d'espèces chimisorbées sur les terrasses et arêtes de particules Pt^0 (bandes à 2069 cm^{-1} et à 2050 cm^{-1} respectivement) ainsi que des espèces pontées à l'interface (bandes à 2012 et 1960 cm^{-1}). La bande à 2120 cm^{-1} est attribuée à la présence de cations Ce^{3+} . En revanche, aucune espèce

carbonyle n'est observée à la surface du catalyseur 0,10Pt. L'aire des bandes $\nu(\text{CO})$ n'est pas corrélée à l'activité des catalyseurs (Figure 4-30B).

Pour comparer semi-quantitativement les bandes carbonyles à la surface de Pt, les spectres CO-DRIFTS ont été normalisés sur la bande à 2069 cm^{-1} (Figure 4-30C). Pour les teneurs inférieures à 0,59% pds, une intensité relative plus importante des bandes $\nu(\text{CO})$ à 2050 cm^{-1} et 2012 cm^{-1} est observée, indiquant une augmentation de la quantité de sites d'arêtes et d'atomes de Pt à l'interface en raison de la diminution de taille de NPs. De plus, les spectres du catalyseur 0,52Pt montrent un léger décalage de la bande à 2050 cm^{-1} vers les plus grands nombres d'onde, qui suggère un état d'oxydation plus élevé des NPs de Pt.

Hormis pour la teneur de 0,10% pds, la bande Ce^{3+} à 2120 cm^{-1} est observée à la surface de CeO_2 pour tous les catalyseurs. L'aire de cette bande suit la même tendance que celle des carbonyles.

Ainsi, comme sous conditions d'analyse CO-TPR, les résultats semi-quantitatifs montrent que l'augmentation de la teneur favorise la formation de NPs de Pt^0 de taille plus élevée. Pour des teneurs supérieures à 0,59% pds, des NPs de Pt^0 avec une signature spectrale IR similaire sont retrouvées à la surface des catalyseurs. Comme cela a été suggéré par l'analyse CO-DRIFTS, la formation des NPs de Pt^0 semble donc bien être limitante pour les faibles teneurs en Pt.

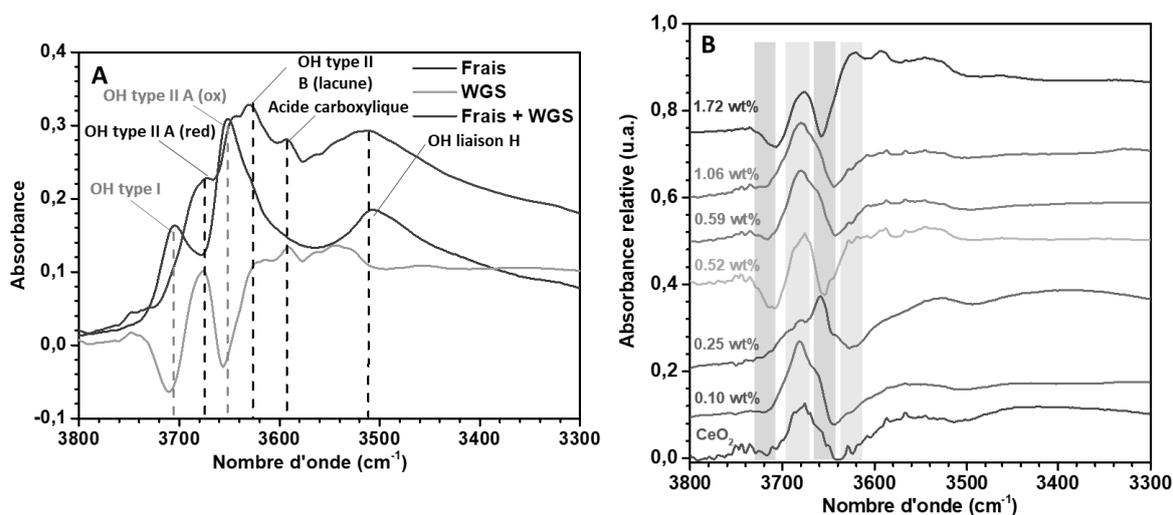


Figure 4-31: (A) Spectres DRIFTS entre 3300 et 3800 cm^{-1} du catalyseur 0,52Pt enregistrés après un prétraitement OX500 (fond continu d'un spectre de KBr à $230\text{ }^\circ\text{C}$), spectre sous conditions réactionnelles ($0,5\%\text{CO}$ et $2\%\text{H}_2\text{O}$ à $230\text{ }^\circ\text{C}$, fond continu enregistré après OX500 sous He à $230\text{ }^\circ\text{C}$) à l'état stationnaire et la somme des deux spectres. (B) Spectres DRIFTS sous conditions réactionnelles à l'état stationnaire ($0,5\%\text{CO}$ et $2\%\text{H}_2\text{O}$ à $230\text{ }^\circ\text{C}$) de CeO_2 et de catalyseurs Pt/ CeO_2 enregistrés entre 3300 et 3800 cm^{-1} .

Les espèces hydroxyles sont très importantes pour la réaction de gaz à l'eau, du fait de leur participation directe dans les mécanismes de réaction. Avant la réaction, des bandes sont observées à 3505 cm^{-1} , 3650 cm^{-1} et 3705 cm^{-1} dans les mêmes proportions pour toutes les teneurs en platine (Figure A- 21 et Figure 4-31A). D'après la littérature, elles sont attribuables respectivement à des vibrations $\nu(\text{OH})$ des OH terminaux en liaisons hydrogène²¹⁰, des OH pontants (II A)^{186,210} et à des OH terminaux.¹⁸⁶ Une bande à 3590 cm^{-1} peut être attribuée à la présence d'OH tridenté ou d'acides carboxyliques.¹⁹³ Pendant la réaction, les bandes des OH pontants et OH terminaux disparaissent au profit d'une bande intense entre 3680 et 3677 et d'un épaulement à 3630 cm^{-1} . La première bande serait due à la formation d'OH pontants (type II A) à la surface de cérine réduite.^{3,5,321,16,17} L'observation de la bande à 3680 cm^{-1} indique donc une réduction de la cérine sous conditions réactionnelles pour tous les catalyseurs. La bande à $3620\text{--}3630\text{ cm}^{-1}$, quant à elle, apparaît seulement pour des teneurs en Pt supérieures à $0,25\%$ pds. Cette bande est attribuée dans la littérature à la présence d'OH en liaison pontante avec un cérium en présence d'une lacune d'oxygène (type II-B).^{188,193} L'intensité de cette bande augmente avec la teneur en Pt. Ces résultats sont cohérents avec la diminution de la température de réduction observée par analyses $\text{CO}/\text{H}_2\text{-TPR}$ et CO-DRIFTS-TPR quand la teneur augmente. Ils sont également en accord avec les travaux menés par Li *et al.*, qui observent l'apparition de cette bande seulement pour des températures supérieures à $200\text{ }^\circ\text{C}$.⁹⁷ Une explication pourrait être que la réduction de CeO_2 et donc la présence de particules de Pt^0 facilite la formation de ce type de groupements OH, possédant un rôle déterminant dans le mécanisme réactionnel à l'interface avec Pt.⁹⁷

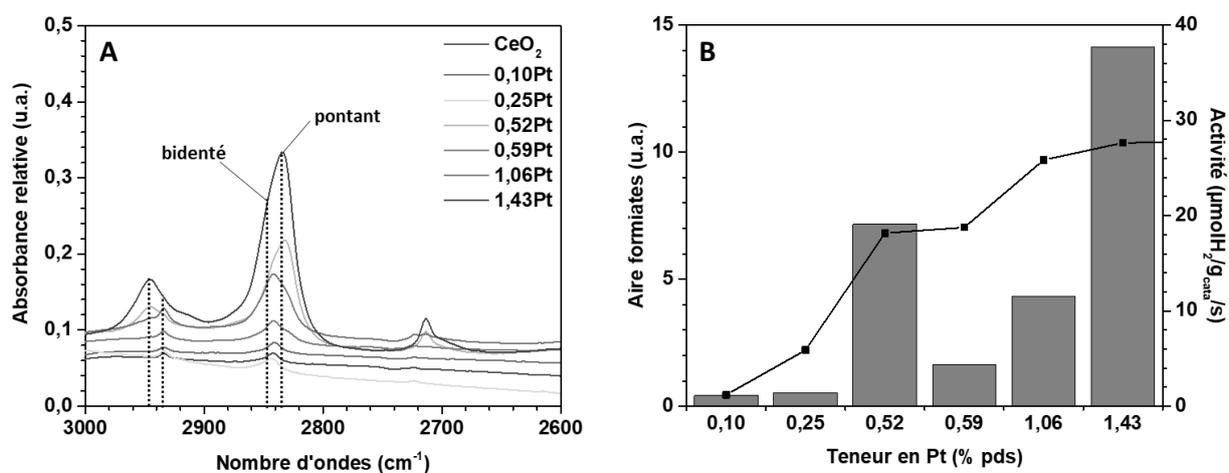


Figure 4-32: (A) Spectres DRIFTS operando ($0,5\%\text{CO}$ et $2\%\text{H}_2\text{O}$ à $230\text{ }^\circ\text{C}$) de CeO_2 et de catalyseurs Pt/CeO_2 enregistrés entre 2600 et 3000 cm^{-1} . (B) Aire des bandes des formiates et activité massique en fonction de la teneur en Pt des catalyseurs.

Pour tous les catalyseurs, des bandes d'élongation $\nu(\text{C-H})$ caractéristiques d'espèces formiates apparaissent en conditions réactionnelles à 2935/2944, 2842/2831 et 2723/2713 cm^{-1} (Figure 4-32A). Les bandes à 2930-2945 cm^{-1} sont attribuées à une combinaison d'élongations $\nu(\text{C-H})$ et $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$, alors que les bandes à 2830-2845 cm^{-1} sont attribuées à un mode $\nu(\text{C-H})$. Les dernières bandes faiblement intenses à 2713-2723 cm^{-1} correspondent à l'harmonique des bandes de déformation $\delta(\text{C-H})$ à $\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$.^{193,321}

Pour les faibles teneurs, seules les bandes à 2935, 2842 et 2723 cm^{-1} sont observées. Elles correspondent à des formiates bidentés adsorbés à la surface de CeO_2 . Pour des teneurs plus élevées, des bandes à 2944, 2831 et 2713 cm^{-1} dues à une autre espèce sont observées. D'après la littérature, elles correspondraient à des formiates en liaison pontante avec des atomes de Pt.¹⁹³ Ces observations sont cohérentes avec les travaux de Vignatti *et al.* qui rapportent la formation de formiates à la surface de CeO_2 entre 200 et 300 °C sous un mélange 5%CO et 10%H₂O.³⁶² Il est intéressant de noter qu'en plus des bandes des formiates, des épaulements sont présents à 2700, 2910 et à 2860 cm^{-1} . Ainsi, une troisième espèce formiate peut être formée au cours de la réaction. Comme pour les carbonyles et les cations Ce^{3+} , l'aire des bandes formiates à l'état stationnaire n'est pas corrélée avec l'activité du catalyseur (Figure 4-32B). En effet, les espèces formiates observées par spectroscopie infrarouge sont souvent qualifiées d'espèces spectatrices.⁶⁶

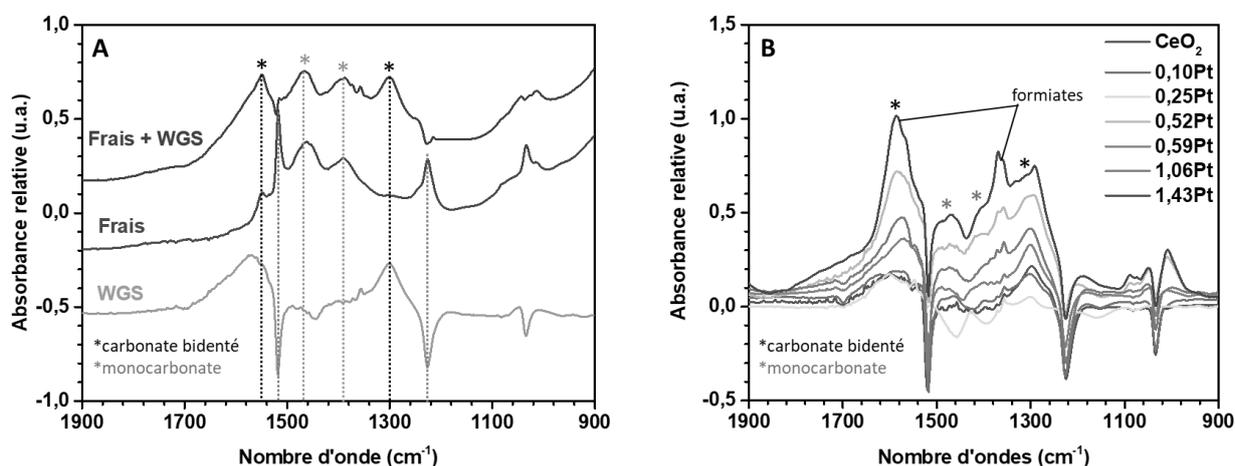


Figure 4-33: (A) Spectre DRIFTS du catalyseur 0,59Pt enregistré entre 900 et 1900 cm^{-1} après oxydation à 500 °C, sous mélange 0,5%CO et 2%H₂O à 230 °C (background : spectre après oxydation) et somme des deux spectres, (B) Spectres DRIFTS operando (0,5%CO et 2%H₂O à 230 °C) de CeO_2 et de catalyseurs Pt/ CeO_2 enregistrés entre 900 et 1900 cm^{-1} .

Bien que peu de publications tentent d'interpréter la zone 900-1900 cm^{-1} , du fait de sa complexité, elle reste riche en information notamment pour les mécanismes associatifs ou redox

au cours desquels des espèces $\nu(\text{OCO})$ peuvent être formées.³⁶³ Certaines publications mentionnent même un empoisonnement par les carbonates.^{42,103,104}

Pour tous les catalyseurs, une espèce donnant lieu à des bandes dans la région 900 – 1900 cm^{-1} après oxydation (1519 cm^{-1} , 1228 cm^{-1} , 1033 cm^{-1}) est consommée dès le début de réaction (Figure 4-33A). Cette espèce stable après un prétraitement à 500 °C correspond d'après la littérature à un carbonate pontant.¹⁷³ Les bandes à 1330, 1357 et 1369 cm^{-1} correspondent aux bandes $\nu(\text{C-H})$ des formiates. Pour ces bandes, les mêmes observations sont faites qu'entre 2700 et 3100 cm^{-1} . En effet, la bande à 1357 cm^{-1} augmente avec la teneur en platine et correspond donc aux formiates pontants. En plus de la formation des bandes des formiates, deux larges couples de bandes sont observés à 1300/1590 et 1395/1461 cm^{-1} .³⁶⁴ Le premier couple est dû à la présence de carbonates bidentés et le deuxième est dû à la présence de carbonates monodentés et/ou de carbonates polydentés.^{172,188,193,207,208,321} Les monocarbonates sont présents à la surface du catalyseur frais, contrairement aux carbonates bidentés qui sont formés au cours de la réaction. Cependant, très peu de différences sont observées concernant les espèces $\nu(\text{OCO})$ entre les différents teneurs en Pt (Figure 4-33B).

4.7.2.2. Espèces actives

Pour déterminer les espèces actives, un catalyseur de référence a été soumis à différentes conditions réactionnelles. L'ordre des changements de gaz était le suivant :

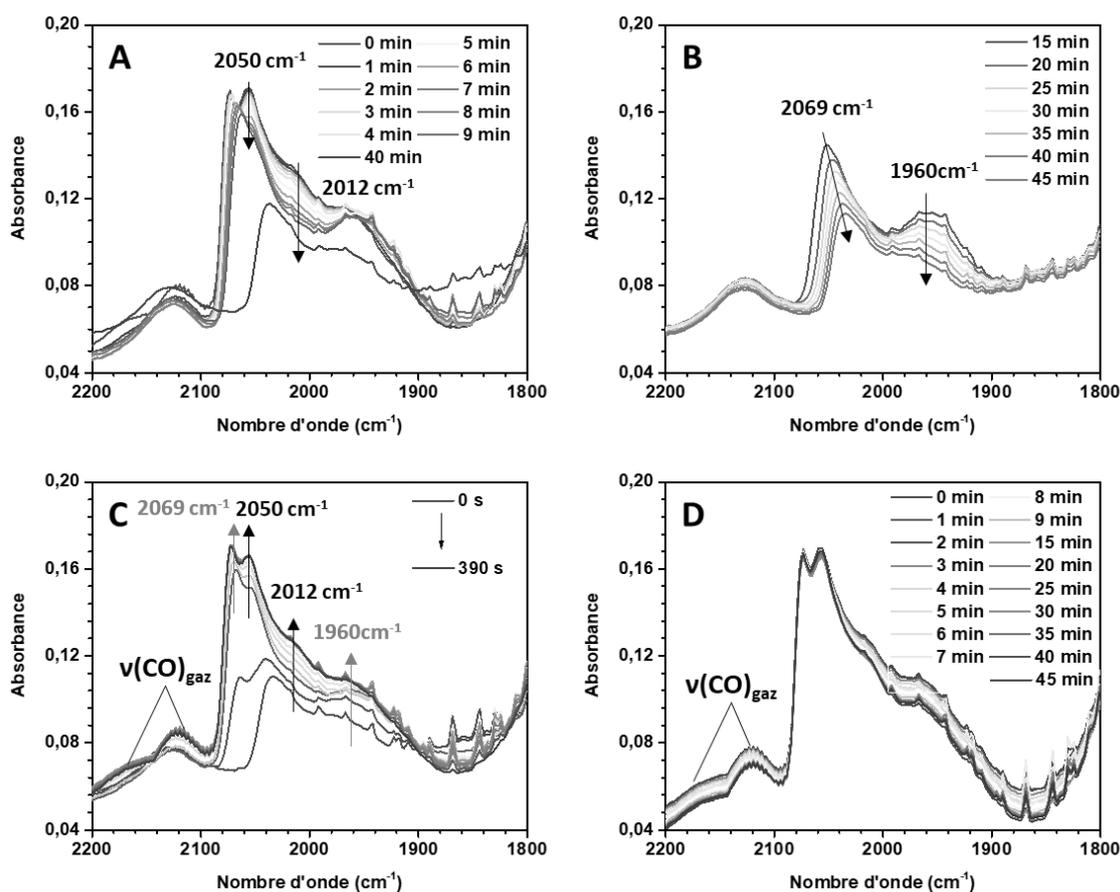
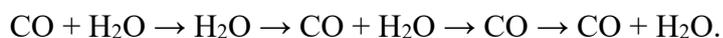


Figure 4-34: Spectres DRIFTS *operando* d'un catalyseur 0,42Pt enregistrés entre 1800 et 2200 cm^{-1} sous mélange 0,5%CO et 2% H_2O à 230 °C à la fin de la réaction D. (A) Evolution temporelle des spectres lorsque CO est retiré de la phase gaz pour des temps courts, (B) pour des temps plus longs, (C) lorsque CO est réintroduit dans la phase gaz (spectres toutes les 30 s) et (D) lorsque H_2O est retiré de la phase gaz. Les conditions d'acquisition sont : 1 spectre/min et après 10 min un spectre toutes les 5 min. Le background correspond au spectre enregistré sous He à 230 °C après un traitement oxydant (REOX500).

Les spectres de la zone des bandes Ce^{3+} et $\nu(\text{CO})$ à différents temps de réaction sont présentés sur la Figure 4-34. Une fois le débit de CO stoppé (Figure 4-34A), une disparition rapide de la bande à 2050 et 2012 cm^{-1} est observée. La diminution de ces bandes peut être due à la consommation des carbonyles correspondants, à la compétition d'adsorption avec H_2O ou à un changement de conformation des NPs. Après des temps plus longs sous H_2O

(Figure 4-34B), les bandes à 2069 cm^{-1} et 1960 cm^{-1} diminuent en absorbance. Il est intéressant de noter que le nombre d'onde de la bande à 2069 cm^{-1} diminue au cours du temps en raison d'un changement d'état électronique induit par la chimisorption d' H_2O et la diminution du taux de recouvrement en CO. Quand CO est réintroduit dans la phase gaz (Figure 4-34C), une intensification très rapide des différentes bandes $\nu(\text{CO})$ est observée. Les spectres convergent rapidement vers un spectre proche de celui enregistré à l'état initial sous conditions réactionnelles. Quand l'eau est retirée de la phase gaz, une diminution lente des bandes à 2012 et 1960 cm^{-1} est observée, ce qui est cohérent avec les résultats de Li *et al.*⁹⁷ Selon des observations par microscopie électronique en transmission environnementale, cette diminution serait provoquée par la restructuration des NPs de Pt. Au vu de ces résultats, les bandes à 2050 et 2012 cm^{-1} semblent associées à l'espèce active de réaction. Ces résultats sont contradictoires avec les travaux de Li *et al.*, qui identifient les bandes 2012 et 1960 cm^{-1} comme des espèces actives à l'interface.

Une fois H_2O retiré de la phase gaz, une augmentation rapide de l'intensité de la bande large à 3500 cm^{-1} est observée (Figure A- 22), traduisant la formation d'OH en liaison hydrogène. Par ailleurs, la quantité d'OH de type II A diminue. Cette diminution peut témoigner de la désorption de l'eau ou de la consommation des espèces actives. Pour ces températures, sous conditions réductrices, il est peu probable que les espèces OH type II A soient désorbées. Ainsi, les hydroxyles OH type II A semblent être une espèce active pour la réaction de gaz à l'eau.

Les formiates, quant à eux, évoluent fortement une fois que CO est retiré de la phase gaz (Figure 4-35). Les formiates pontants disparaissent à partir 15 min sous H_2O (Figure 4-35A). Inversement, ils sont reformés en quelques secondes quand CO est ajouté à la phase gaz (Figure 4-35B). Une fois H_2O retiré, très peu d'évolution des espèces formiates est observée (Figure 4-35C et D). Ainsi, les formiates pontants peuvent être des intermédiaires de réaction ou se désorber rapidement en présence d'eau. Cependant, les espèces formiates observées par spectroscopie infrarouge sont souvent qualifiées d'espèces spectatrices, et donc dans ce cas uniquement de réservoir à carbone.⁶⁶

Les carbonates diminuent fortement une fois que CO est retiré de la phase gaz (Figure A- 23). En plus des formiates, une espèce semble particulièrement impactée par la présence d' H_2O ou de CO à $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$ et $\sim 1310\text{ cm}^{-1}$. Ce couple de bandes peut être attribué à la présence d'acide carboxylique en surface avec une vibration $\nu(\text{OH})$ vers 3590 cm^{-1} . Il est probable que l'acide carboxylique soit l'intermédiaire d'un mécanisme associatif. En effet,

récemment, de nombreuses publications ont mis en avant un mécanisme associatif avec l'acide carboxylique comme intermédiaire.^{57,72,73}

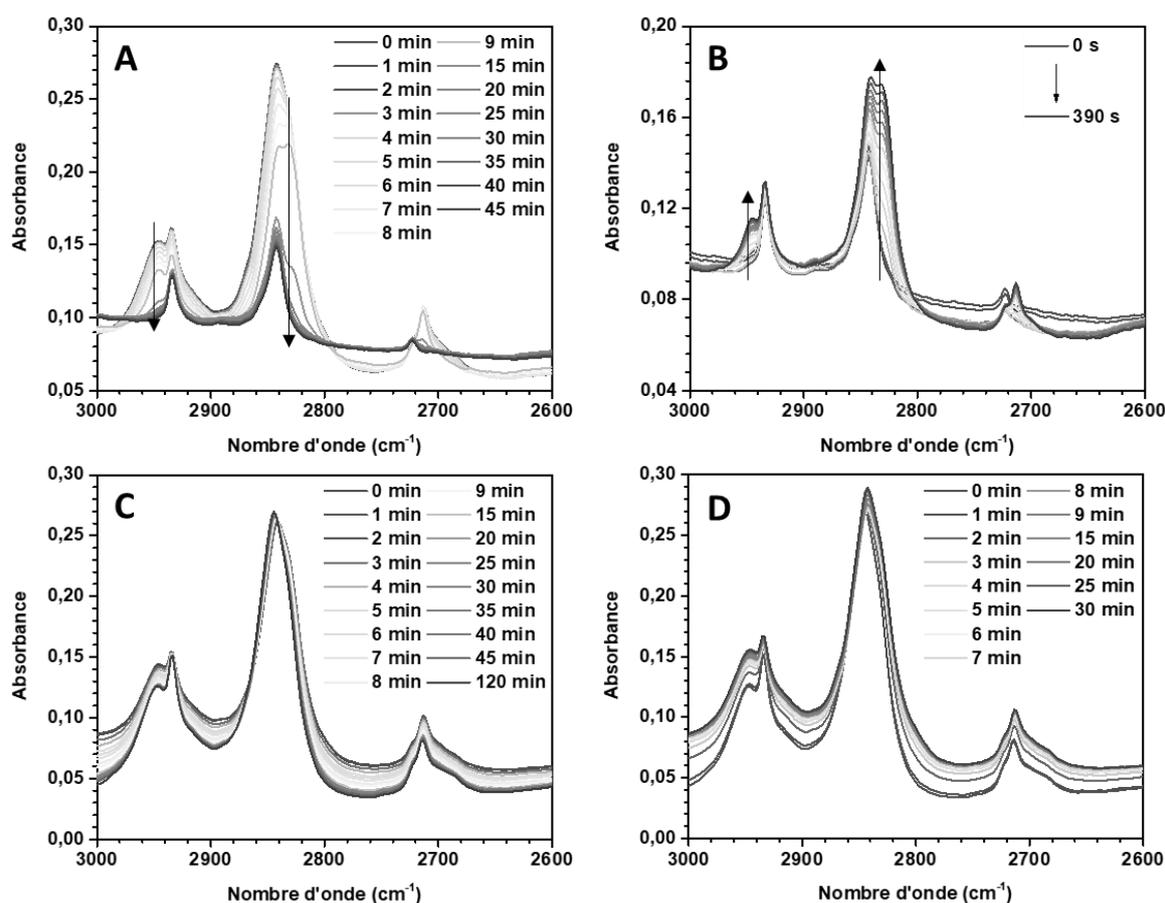


Figure 4-35: Spectres DRIFT operando d'un catalyseur 0,42Pt enregistrés entre 2600 et 3000 cm^{-1} sous mélange 0,5%CO et 2% H_2O à 230 °C à la fin de la réaction D. (A) Evolution temporelle des spectres lorsque CO est retiré de la phase gaz, (B) lorsque CO est réintroduit dans la phase gaz, (C) lorsque H_2O est retiré de la phase gaz et (D) lorsque H_2O est réintroduit dans la phase gaz. Les conditions d'acquisition sont : 1 spectre/min et après 10 min un spectre toutes les 5 min. Le background correspond au spectre enregistré sous He à 230 °C après un traitement oxydant (REOX500).

Par conséquent, l'activité semble provenir des espèces carbonyles présentant des bandes $\nu(\text{CO})$ à 2050 et 2012 cm^{-1} et des hydroxyles OH type II A à 3680 cm^{-1} . Étonnamment, l'évolution de la bande $\nu(\text{CO})$ à 2050 cm^{-1} sous H_2O ne correspond pas à une espèce interfaciale entre Pt et CeO_2 . Ces résultats sont donc contradictoires avec Li *et al.* qui définissent la bande à 1960 cm^{-1} comme liée à l'espèce active du catalyseur.⁹⁷ Yuan *et al.*, quant à eux, ont observé la diminution de la bande à 2070 cm^{-1} en passant d'un mélange réactionnel à de la vapeur d'eau. Ces espèces $\nu(\text{CO})$ à 2050 et 2012 cm^{-1} possèdent une absorbance plus élevée dans le cas du catalyseur 0,52Pt, ce qui pourrait expliquer une activité plus élevée pour les teneurs intermédiaires dans la cellule DRIFTS.

Les acides carboxyliques sont impactés par la présence d'eau et de CO et augmentent avec la teneur et la réductibilité de CeO₂. Bien qu'une analyse SSITKA soit nécessaire pour déterminer son rôle d'intermédiaire pour le mécanisme réactionnel, sa présence et sa diminution sous H₂O tendent à supposer son implication dans le mécanisme réactionnel. Ces résultats sont cohérents avec la littérature depuis les années 2015, notamment des analyses DFT, qui précise que cette voie associative n'est pas à négliger.^{57,72,73}

4.8. Conclusion

Les analyses STEM-ADF et XRD réalisées sur les catalyseurs à l'état frais ont montré l'absence de particules Pt⁰ de taille nanométrique (>1 nm) pour des teneurs en Pt comprises entre 0,10 et 1,72% pds. La présence d'atomes isolés stables pour une teneur de 0,10% pds a été déduite de l'absence d'espèces CO chimisorbées à T_{amb} et d'une température de réduction supérieures à 250 °C. Pour des teneurs supérieures à 0,25% pds, les analyses microRaman, H₂-TPR et CO-DRIFTS ont révélé la présence de clusters PtO_x (<1 nm). Enfin, l'analyse CO-DRIFTS a permis de conclure que les catalyseurs avec des teneurs supérieures à 0,80% pds contiennent des particules de Pt⁰ en plus des clusters PtO_x. Comme les travaux de Resasco *et al.*, ces expériences ont mis en avant la complexité du mélange d'espèces Pt à la surface de CeO₂.¹⁶⁵

Très peu de tests catalytiques ont été réalisés suite à des prétraitements oxydants.^{67,348} L'objectif principal était de partir d'un état de référence ultradispersé pour faciliter la dynamique structurale de Pt. Les premiers tests catalytiques ont permis de conclure que l'activité massique du catalyseur augmente avec la teneur en Pt. Une tendance similaire a été rapportée par Jacobs *et al.* pour la conversion en CO.⁶⁷ Cependant, en calculant une activité par mole de Pt (molaire), deux comportements différents ont été trouvés : pour des teneurs inférieures à 0,52% pds, l'activité molaire augmente avec la teneur en Pt. Au-delà de 0,59% pds, l'activité molaire devient quasiment constante. Pour expliquer cette différence d'activité entre les teneurs, plusieurs techniques ont été déployées pour caractériser la réductibilité des espèces Pt et de CeO₂.

Les analyses CO-TPR et H₂-TPR ont montré une augmentation de la réductibilité avec la teneur en Pt. Nos expériences H₂-TPR et CO-DRIFTS ont permis de conclure que la réductibilité de CeO₂ sous H₂ et CO est fortement liée à celle des clusters PtO_x. Ainsi, l'augmentation de la réductibilité avec la teneur en Pt révèle que la quantité et la nucléarité des

clusters PtO_x augmentent avec la teneur. Il est donc probable que l'augmentation d'activité molaire soit uniquement due à la formation de particules de Pt métalliques sous mélange réactionnel. Pour le confirmer, différentes analyses *operando* et *ex situ* ont été réalisées.

Une réduction des clusters PtO_x en particules de Pt^0 sous conditionnelles réactionnelles a été mise en évidence par spectroscopie DRIFTS *operando*. La présence de particules de Pt^0 a été confirmée par les analyses *ex situ* après réaction par CO-DRIFTS et STEM-ADF, et la réduction en Pt^0 par l'analyse Raman. Pour des teneurs supérieures à 0,59% pds, des NPs de Pt^0 avec une signature spectrale similaire ont été observées par analyse DRIFTS *operando*. Inversement, les analyses des teneurs inférieures à 0,52 % pds montrent la présence de Pt dans des états d'oxydation et de dispersion plus élevés. Ainsi, les espèces PtO_x présentent une activité nettement plus faible que les particules de Pt^0 pour la réaction de gaz à l'eau. La présence de ces espèces oxydées sous conditions réactionnelles est donc défavorisée par l'augmentation de la teneur en Pt (Figure 4-36).

Des analyses DRIFTS *operando* des espèces actives semblent indiquer que les hydroxyles pontants entre deux cérium (OH type II A), les carbonyles sur les sites de basse coordination (arêtes etc.) des NPs et à l'interface métal/oxyde, ainsi que les acides carboxyliques sont impliqués dans la réaction de gaz à l'eau. Ces résultats permettent de supposer que le mécanisme réactionnel est associatif avec un intermédiaire acide carboxylique. Cependant, des analyses SSITKA sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

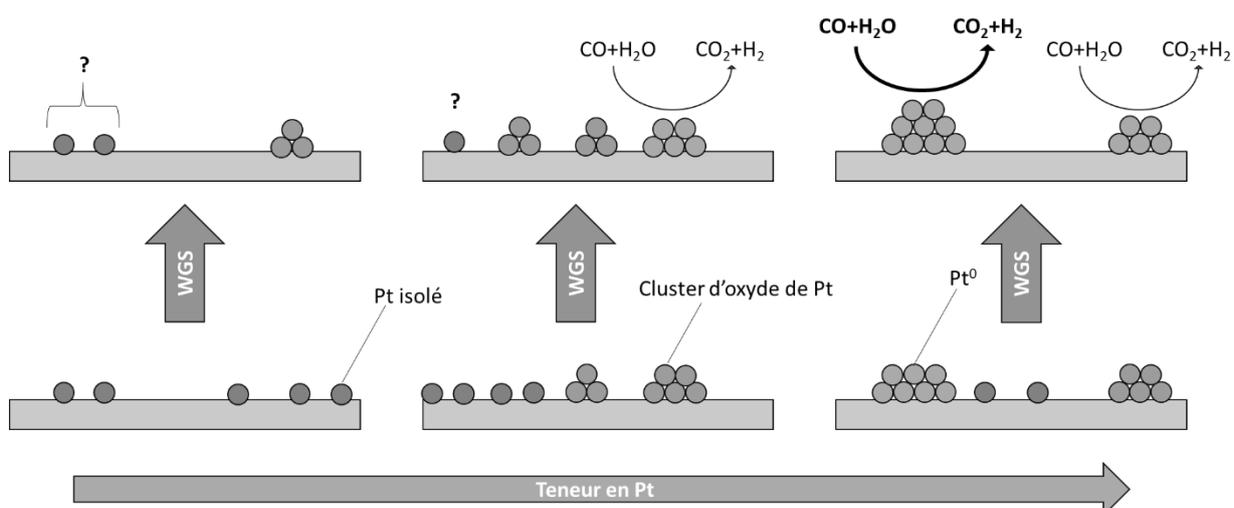


Figure 4-36: Illustration des espèces Pt à l'état frais et sous conditions réactionnelles en augmentant la teneur en Pt.

**Chapitre 5 : Optimisation des propriétés
structurales et redox du système Pt/CeO₂
pour la réaction de gaz à l'eau**

5.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre a été d'optimiser les performances des catalyseurs pour la réaction de gaz à l'eau à partir des nouvelles connaissances acquises aux Chapitres 3 et 4. En effet, les analyses sous conditions réactionnelles ont permis de sélectionner des propriétés majeures pour l'amélioration du système Pt/CeO₂ telles que la réductibilité de Pt et son agglomération. Deux voies ont été explorées pour modifier les propriétés catalytiques :

- L'ajout de dopants à la surface du catalyseur
- L'utilisation de la dynamique structurale du platine

Un premier paramètre, mis en évidence dans le Chapitre 4, est l'agglomération des atomes de Pt après une heure sous flux réactionnel. En effet, celle-ci pourrait expliquer la légère désactivation des catalyseurs. Ainsi, un premier objectif a été de limiter l'agglomération des atomes de Pt en surface pendant la réaction.

Des premiers essais ont porté sur l'utilisation de dopants pour stabiliser un état dispersé du platine. Cette stratégie s'inspire des travaux de Flytzani-Stephanopoulos *et al.*, montrant la stabilisation d'un état atomiquement dispersé du platine à la surface de TiO₂, SiO₂ et d'une zéolithe en présence d'alcalins.^{251,365} Des tests catalytiques ont donc été réalisés après ajout d'alcalins en surface de catalyseurs Pt/CeO₂ pour faire face à l'agglomération de Pt.

D'autre part, à partir de l'étude fondamentale de la dynamique des atomes de Pt développée dans le Chapitre 3 et les résultats de la littérature, des post-traitements oxydants ont été mis en œuvre pour lutter contre l'agglomération de Pt. En effet, les traitements oxydants sont connus pour redisperser le métal à la surface du support.^{141,149,242,282} Dans le cas de la réaction de gaz à l'eau, ces traitements ont majoritairement été utilisés pour désorber les carbonates de la surface de la cérine.¹⁰³ Ainsi, un protocole de post-traitement oxydant a été mis en place suite à l'agglomération du platine sous conditions réactionnelles. Deux traitements ont été utilisés, l'un à haute température (500 °C) pendant 12 h, pour maximiser la redispersion, et l'autre à la température de réaction (230 °C) pendant 10 min, pour se rapprocher de conditions viables pour un procédé industriel. Un premier objectif a été de caractériser la redispersion et la modification des espèces platine après les post-traitements oxydants. Pour ce faire, des analyses microRaman et STEM-ADF ont été mises en œuvre. La formation des NPs de Pt⁰ a précédemment été identifiée comme un processus majeur à l'origine de l'activité des catalyseurs au cours la réaction de gaz à l'eau. C'est pourquoi les catalyseurs ont été caractérisés

par analyses H₂ et CO-TPR *in situ* après un post-traitement oxydant lorsqu'une modification d'activité a été obtenue. Ces analyses ont été complétées par une caractérisation des espèces en surface par DRIFTS *operando*.

Sous conditions réactionnelles, la modification structurale des espèces Pt dépend fortement de la teneur en Pt. En effet, une faible réductibilité pour de faibles teneurs limite la formation des NPs de Pt (>1 nm), apparues comme les espèces actives de la réaction. Cependant, aucune réponse claire n'a pu être apportée sur le rôle de l'augmentation de la réductibilité de CeO₂ suite à la formation de NPs de Pt, dans le Chapitre 4. En effet, la formation de NPs et la réductibilité semblent intrinsèquement liées au cours des mécanismes de réduction sous analyse TPR. Par conséquent, des terre-rares, des alcalino-terreux et d'autres dopants connus pour augmenter la réductibilité de CeO₂ ont été déposés à la surface d'un catalyseur Pt/CeO₂ pour augmenter la vitesse de réaction de gaz à l'eau.

Très peu d'études ont comparé l'influence de différents prétraitements sur les performances du système Pt/CeO₂ sous réaction de gaz à l'eau. C'est pourquoi, dans une dernière partie, l'impact de différents prétraitements réducteurs et oxydants « modèles » sur la formation des espèces actives a été étudié. Trois catalyseurs de teneurs en Pt différentes, ayant des comportements distincts en catalyse, ont été sélectionnés pour cette étude. Les tests catalytiques ont été complétés par des analyses H₂-TPR afin d'appréhender les modifications des catalyseurs au cours de réductions sous H₂. Dans le cas d'une forte augmentation de l'activité, le prétraitement oxydant de référence et le nouveau prétraitement ont été comparés via une analyse DRIFTS *operando*.

5.2. Minimiser l'agglomération des atomes de Pt

5.2.1. Influence des alcalins sur la vitesse de réaction

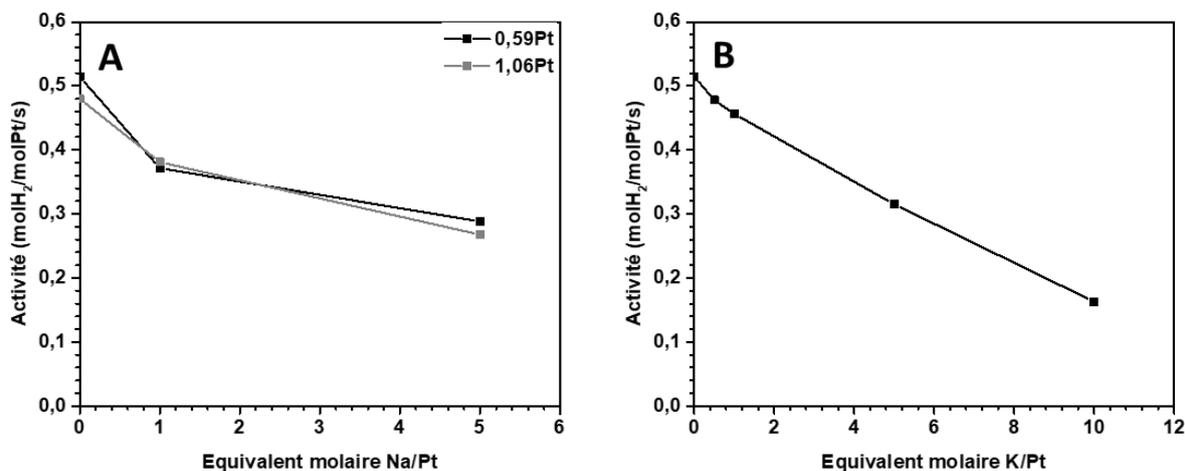


Figure 5-1: Evolution de l'activité molaire en fonction du ratio molaire alcalin/Pt (A) dans le cas du sodium à la surface de catalyseurs 0,59Pt et 1,06Pt et (B) du potassium à la surface d'un catalyseur 0,59Pt. Les mesures ont été effectuées à 230 °C sous un mélange 8%CO et 32%H₂O après un prétraitement oxydant OX500.

Au cours du chapitre précédent, une agglomération du platine sous forme de NPs (1-2 nm) a été mise en évidence après 1 h de réaction. Des premiers tests catalytiques ont été réalisés sur des catalyseurs Pt/CeO₂ auxquels des alcalins ont été ajoutés pour lutter contre cette agglomération. Contrairement à des conclusions de la littérature,^{109,110,366} un empoisonnement des catalyseurs est ici observé en présence de Na et de K. L'empoisonnement s'accroît lorsque la teneur en alcalins augmente, aussi bien pour le catalyseur 0,59Pt que pour le catalyseur 1,06Pt (Figure 5-1). Ce résultat est contradictoire avec une précédente étude pour laquelle un optimum a été obtenu pour un rapport molaire K/Pt ou Na/Pt de 2 et une teneur de 2% pds en Pt, pour une surface spécifique BET de 110 m²/g.¹¹⁰ Les conditions de prétraitement peuvent être à l'origine de cette différence de comportement. En effet, en plus de posséder une teneur surfacique de platine 2 à 5 fois plus importante, les catalyseurs étudiés dans cette référence ont subi une pré-calcination à 300 °C puis une pré-réduction à 300 °C favorisant l'agglomération et la réduction des atomes de Pt. Ainsi, les alcalins permettraient, dans ce cas, de conserver le platine dans un état dispersé en accord avec les travaux Stephanopoulos *et al.*^{251,365}

Dans ce travail, un prétraitement oxydant à 500 °C est réalisé avant réaction, maintenant une dispersion élevée. La différence d'effet des alcalins pourrait donc provenir du prétraitement

tout comme des conditions de réaction. En effet, une précédente étude a montré que les alcalins jouaient le rôle de dopants uniquement lorsque CO₂ et H₂ sont présents en entrée de réacteur.¹¹¹

5.2.2. Analyse DRIFTS *operando* de catalyseurs dopés par des alcalins

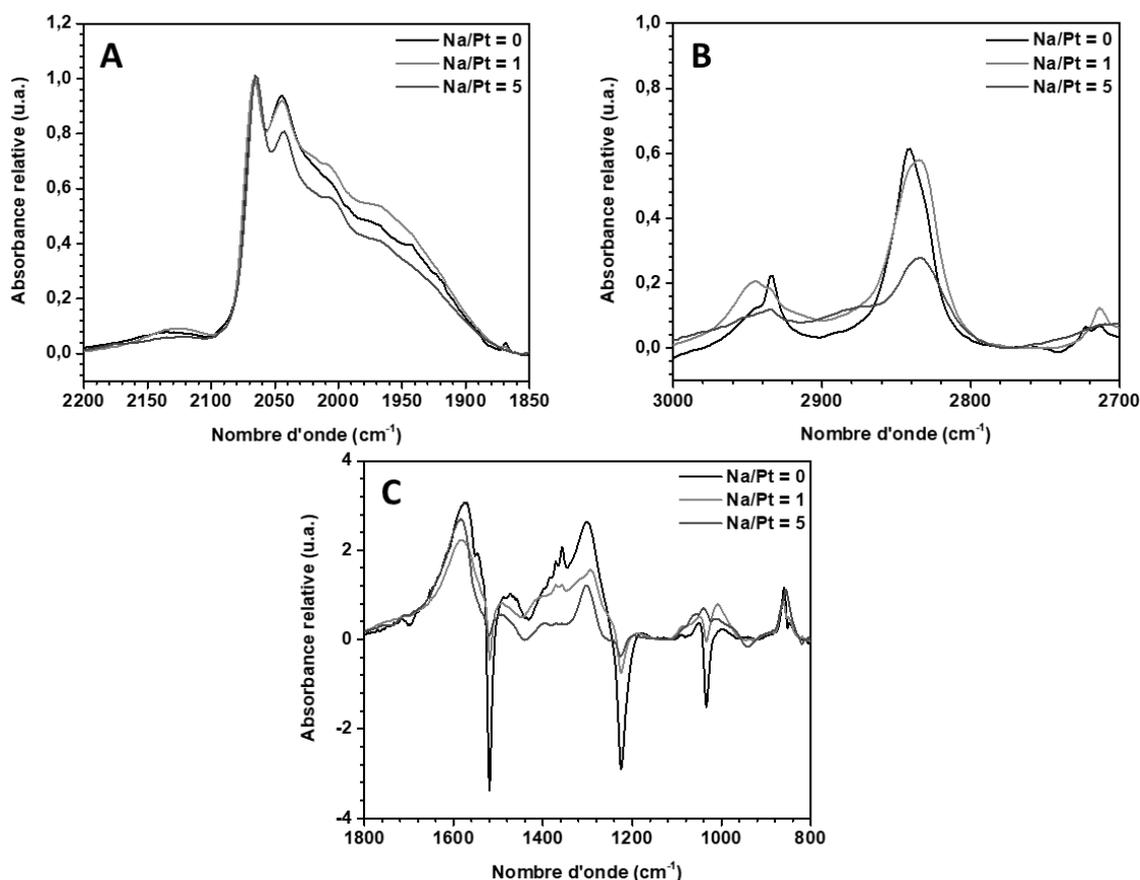


Figure 5-2 : Spectres DRIFTS des zones spectrales (A) 1850 – 2200 cm⁻¹, (B) 2700 – 3000 cm⁻¹ et (C) 800 – 1800 cm⁻¹ pour le catalyseur 1,06Pt, dopé avec différentes quantités de sodium en surface, à l'état stationnaire sous conditions réactionnelles suite à un prétraitement OX500. Les spectres ont été acquis sous 0,5%CO et 2%H₂O et sont présentés après soustraction de la ligne de base.

Pour confirmer l'effet des alcalins sur l'agglomération des atomes de Pt sous conditions réductrices, des analyses H₂-TPR et DRIFTS *operando* ont été réalisées. La température au pic de consommation d'H₂ augmente avec la quantité de potassium en surface (Figure A- 24). Par conséquent, la diminution de la réductibilité du catalyseur est liée à la difficulté à former des particules Pt⁰ en présence de potassium. Cependant, malgré l'ajout de dopants alcalins, les bandes des carbonyles ν(CO) sont identiques entre les différents catalyseurs sous conditions réactionnelles (Figure 5-2A). En effet, les bandes ν(CO) à 2070, 2050, 2012 et 1960 cm⁻¹ sont observées pour les catalyseurs dopés et non dopés. Pour rappel, ces bandes correspondent respectivement à la chimisorption de CO à la surface de terrasses, d'arêtes et à l'interface.

Aucune augmentation de la bande à 2050 et 2012 cm^{-1} n'est observée avec l'ajout de sodium. Par conséquent, dans notre cas, la dispersion de Pt ne semble pas augmenter en présence d'alcalins sous conditions réactionnelles, contrairement à ce qui a été observé par Flytzani-Stephanopoulos *et al.*^{251,365} De plus, la quantité d'espèces chimisorbées, que ce soit les formiates ou les carbonates, diminue fortement avec l'ajout de dopant, ce qui pourrait expliquer l'empoisonnement du catalyseur (Figure 5-2B et C).

Ainsi, les tests catalytiques montrent un empoisonnement des catalyseurs Pt/CeO₂ durant la réaction de gaz à l'eau, contrairement à ce qui a été rapporté dans la littérature.^{109,110,366} Sous conditions réactionnelles, les expériences DRIFTS *operando* montrent que les alcalins ne permettent pas de stabiliser des espèces Pt de faible coordination en surface. Au contraire, leur présence à la surface du catalyseur semble empoisonner les sites d'adsorption des espèces carbonées réactives sous conditions réactionnelles.

5.2.3. Influence de post-traitements oxydants sur la vitesse de réaction

Dans cette partie, des post-traitements oxydants sous O₂ et H₂O ont été testés pour les différentes teneurs en platine. L'objectif était de déterminer si la redispersion du platine avait un effet sur l'activité du catalyseur.

5.2.3.1. Influence d'un post-traitement sous O₂

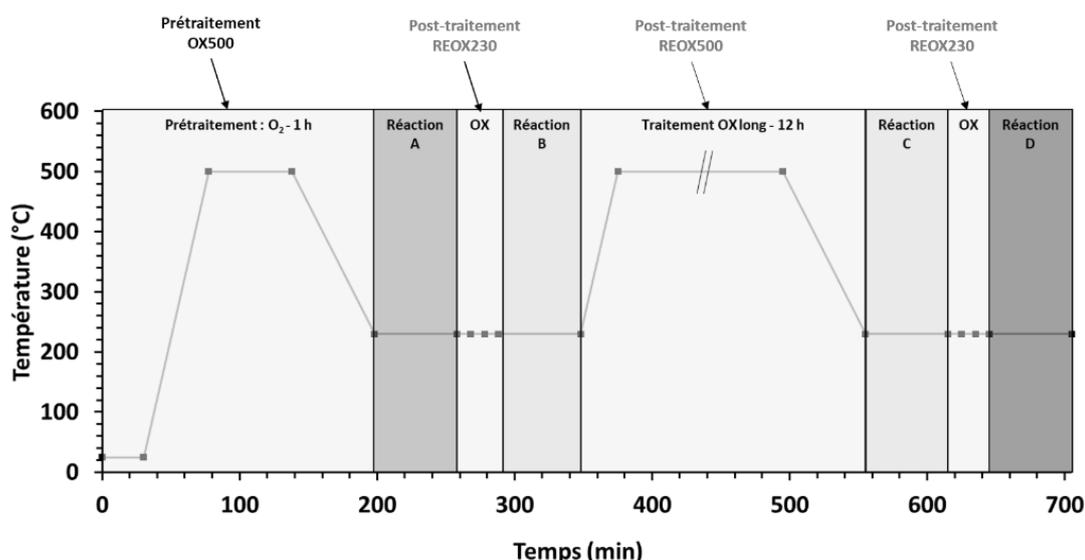


Figure 5-3 : Rappel du protocole appliqué pour les post-traitements oxydants.

Pour réaliser cette étude, le protocole expérimental décrit dans le Chapitre 2 a été suivi (voir 2.4.4, p. 77). Les étapes de réaction A, B, C et D ont été réalisées sur le catalyseur. La réaction A correspond à la réaction après un prétraitement oxydant à 500 °C (OX500) du catalyseur et a servi de référence pour toutes les autres réactions. Les notations « REOX230 » et « REOX500 » correspondent respectivement à des post-traitements oxydants à 230 °C pendant 10 min et à 500 °C pendant 12 h sous air synthétique (Figure 5-3).

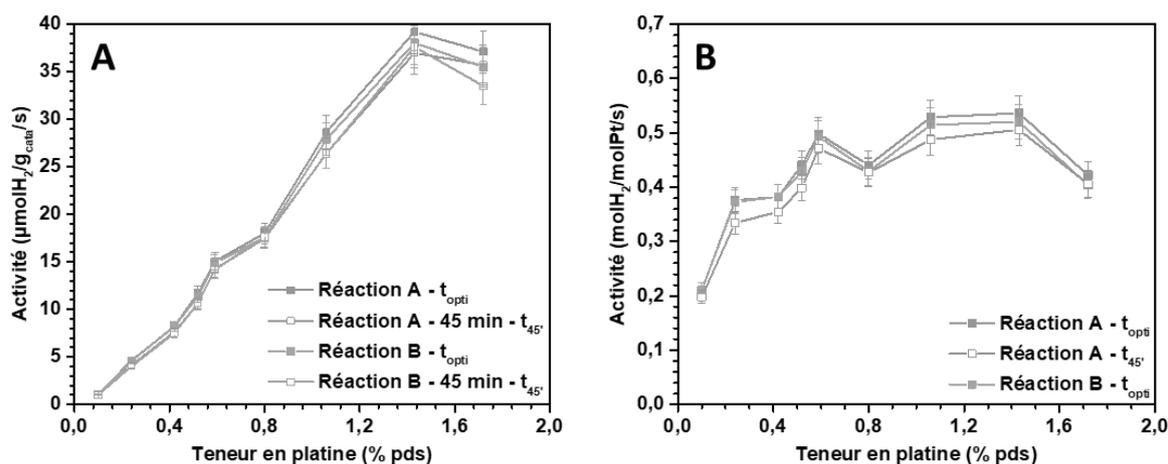


Figure 5-4 : (A) Activité massique et (B) activité molaire, au temps optimal (t_{opti}) et après 45 min de réaction ($t_{45'}$), en fonction de la teneur en platine des catalyseurs. Les activités sont déterminées sous 8%CO et 32% H_2O à 230 °C suite à un post-traitement oxydant de 10 min à 230 °C (réaction B) sous air synthétique après réaction pendant 60 min (réaction A).

Des tests catalytiques, nommés réaction B, ont été réalisés après un post-traitement REOX230 (Figure 5-4). Les activités des catalyseurs au cours des réactions A et B sont similaires. Pour des teneurs en platine inférieures à 0,59% pds, la vitesse à t_{opti} de la réaction B est identique à celle de la réaction A. Par conséquent, une légère régénération du catalyseur est observée après une réoxydation à 230 °C pendant 10 min. A l'opposé, les activités à $t_{45'}$ pour la réaction A et à t_{opti} pour la réaction B sont proches pour les fortes teneurs en platine, ce qui montre que le catalyseur n'est pas régénéré.

Il a été montré dans la littérature qu'il était possible de régénérer le catalyseur après un post-traitement oxydant à des températures plus élevées que 230 °C (400 et 600 °C).^{102,103} Ainsi, nos résultats montrent la possibilité de régénérer le catalyseur à plus basse température dans des conditions modèles. La désactivation est fréquemment attribuée à la désorption de carbonates en surface, mais aussi à l'agglomération du métal en surface.

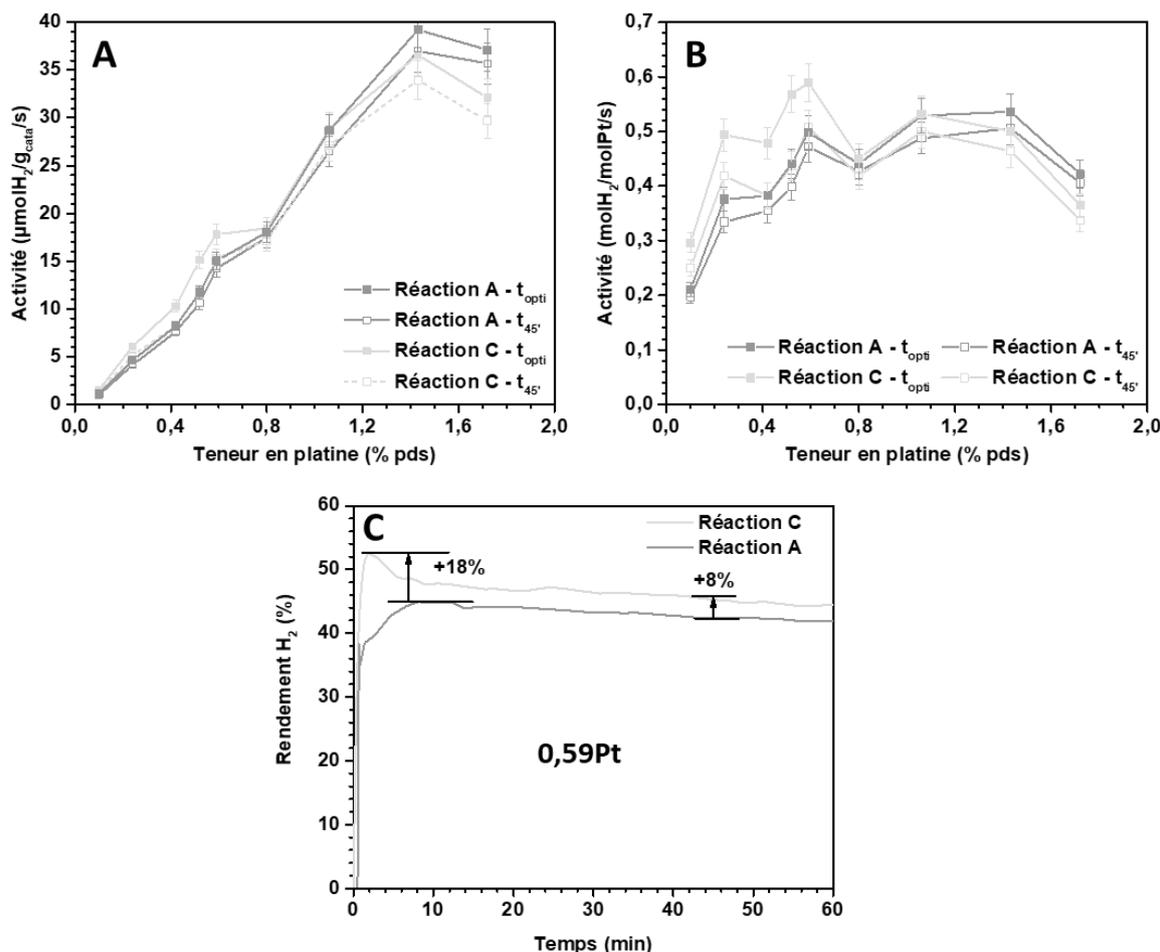


Figure 5-5 : (A) Activité massique et (B) activité molaire à t_{opti} et à $t_{45'}$ en fonction de la teneur en platine dans les catalyseurs. Les activités sont déterminées suite à un post-traitement oxydant sous air synthétique de 12 h à 500 °C (réaction C) après réaction de gaz à l'eau pendant 60 min (réaction B). Les activités sont déterminées sous 8%CO et 32%H₂O à 230 °C. (C) Comparaison du rendement en H₂ du catalyseur 0,59Pt en fonction du temps de réaction pour les réactions A et C.

De la même manière, des tests ont été effectués sur les différents catalyseurs après REOX500 (réaction C). Après ce post-traitement, l'activité du catalyseur augmente en comparaison avec la réaction A pour des teneurs inférieures à 0,80% pds (Figure 5-5). En effet, une augmentation de l'activité comprise entre 18 et 45% est observée à t_{opti} (Figure 5-5A et écart relatif de l'activité dans le Tableau A - 8). L'écart relatif des activités est plus élevé pour les catalyseurs à faible teneur en Pt, traduisant une activation plus importante de ceux-ci. Suite à cette activation, les catalyseurs tendent rapidement vers les activités mesurées lors de la réaction A (Figure 5-5C), ce qui témoigne d'une désactivation. La différence d'activité entre A et C après 45 min de réaction est comprise entre 8 et 27% (Tableau A - 8) selon la teneur en platine. Pour les teneurs en platine supérieures à 0,80% pds, une légère désactivation des catalyseurs est observée après REOX500, ce qui montre une différence d'évolution structurale majeure avec les catalyseurs à plus faible teneur en Pt.

Enfin, un second post-traitement REOX230 (réaction D) donne lieu à des activités proches de celles obtenues au cours de la réaction C pour les faibles teneurs en Pt (Figure 5-6). Ce traitement permet donc de régénérer les catalyseurs en maintenant l'activité obtenue pendant la réaction C.

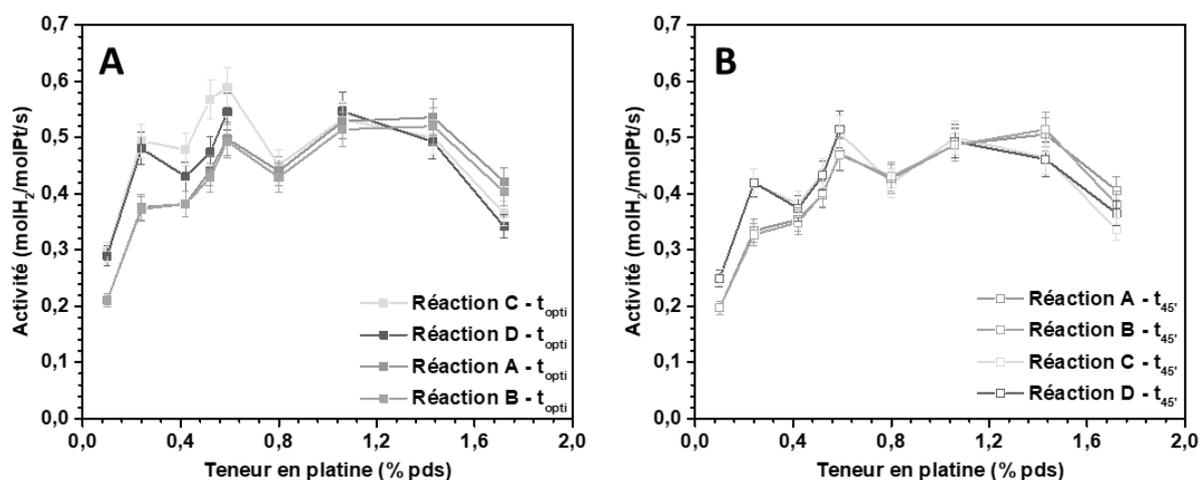


Figure 5-6 : Activité molaire en fonction de la teneur en Pt (A) à t_{opti} et (B) à t_{45} pour la réaction A, réaction B, réaction C et réaction D. Les activités sont déterminées sous 8%CO et 32% H_2O à 230 °C.

La réoxydation à 500 °C d'un catalyseur Pt/CeO₂ à faible teneur en Pt permet donc de former un catalyseur plus actif pour la réaction de gaz à l'eau, et pouvant être stabilisé par des traitements oxydants à 230 °C. A notre connaissance, seules des régénérations de l'activité des catalyseurs par post-traitement oxydant ont été rapportées, mais sans activation.^{102,103}

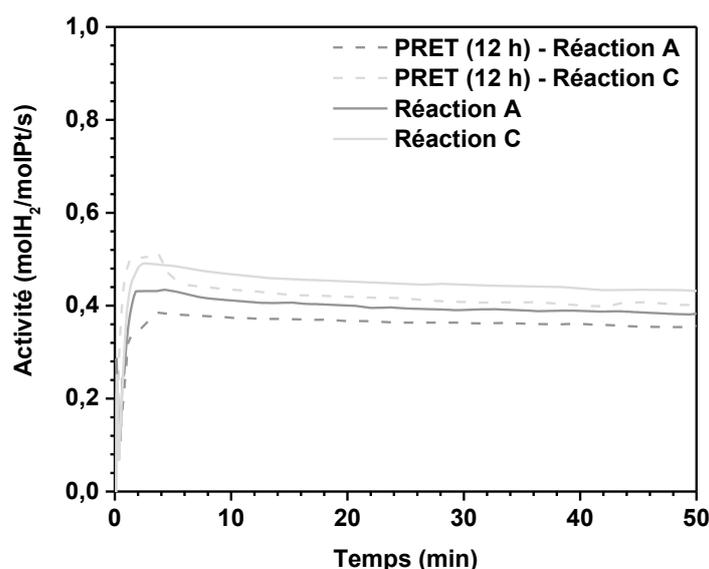


Figure 5-7 : Activité molaire d'un catalyseur 0,52Pt en fonction du temps au cours des tests de réaction A et C pour un prétraitement oxydant de 1 h ou 12 h. Les activités sont déterminées sous 8%CO et 32% H_2O à 230 °C.

Pour comprendre d'où vient l'activation après un post-traitement oxydant à 500 °C pendant 12 h, des tests catalytiques ont été réalisés après un prétraitement oxydant de 12 h au lieu de 1 h habituellement. L'objectif était de comprendre si l'activation provient uniquement de ce traitement, qui par exemple diminuerait la quantité de carbonates à la surface du catalyseur, ou si le vieillissement sous conditions réactionnelles est nécessaire à l'activation. Un prétraitement oxydant de 12 h conduit à une diminution de l'activité du catalyseur d'environ 7% (Figure 5-7). De plus, l'activation du catalyseur 0,52Pt est observée après un post-traitement oxydant à 500 °C, indépendamment de la durée du prétraitement. L'activation observée à la réaction C est donc bien due au post-traitement oxydant.

5.2.3.2. Influence d'un post-traitement oxydant sous H₂O

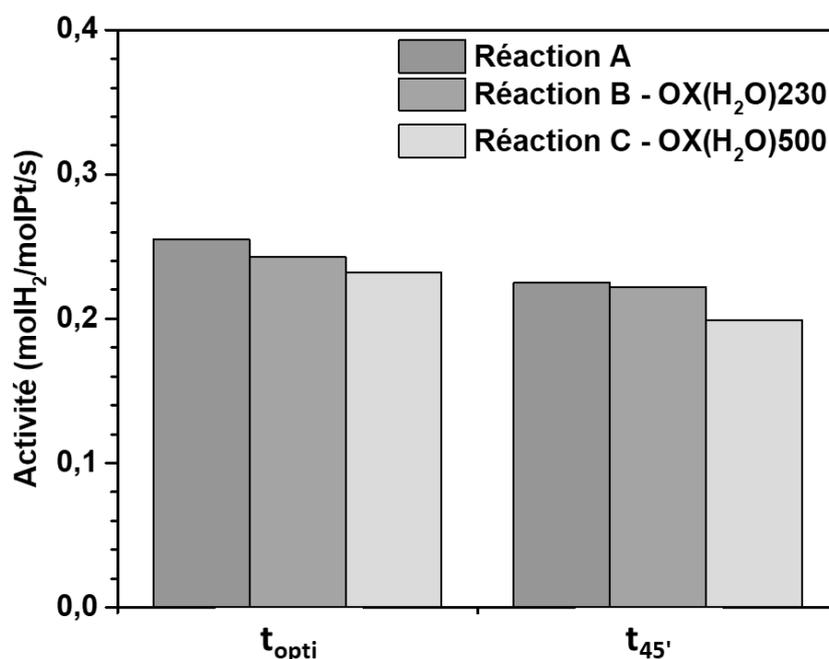


Figure 5-8 : Activité molaire d'un catalyseur 0,10Pt à t_{opti} et $t_{45'}$ suite à un post-traitement oxydant « OX(H₂O)230 » à 230 °C pendant 10 min sous environ 32% H₂O et à 500 °C pendant 12 h sous environ 10% H₂O. Les activités ont été déterminées sous 8% CO et 32% H₂O à 230 °C.

Le même protocole a été réalisé en remplaçant O₂ par H₂O avec une concentration de 10%. Le post-traitement oxydant sous eau a uniquement été réalisé dans le cas du catalyseur 0,10Pt, pour lequel une activation majeure a été observée sous air synthétique. Contrairement au post-traitement sous O₂, celui sous H₂O n'active pas le catalyseur 0,10Pt (Figure 5-8). Au contraire, ce traitement semble légèrement diminuer l'activité du catalyseur, passant de 0,23 à 0,20 molH₂/molPt/s.

5.2.4. Caractérisation des espèces Pt suite aux post-traitements sous O₂

La texture de la cérine est considérée comme stable sous des traitements oxydants à 500 °C et sous conditions réactionnelles (voir Chapitre 4, partie 4.4, p.150). Des analyses *ex situ* ont été réalisées pour caractériser les espèces Pt après différents post-traitements oxydants.

5.2.4.1. Analyse par microscopie STEM-ADF

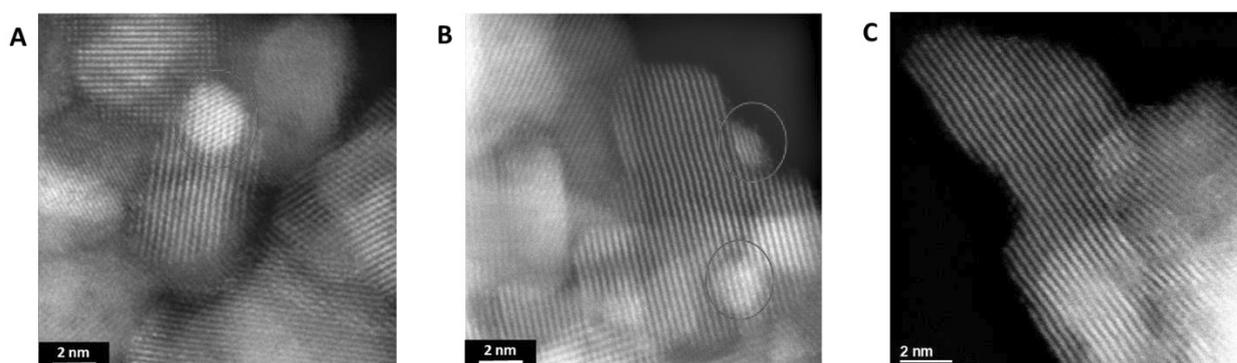


Figure 5-9 : Images STEM-ADF d'un catalyseur 0,25Pt après (A) réaction de gaz à l'eau (B) réaction de gaz à l'eau puis REOX230 et (C) réaction de gaz à l'eau puis REOX500.

Pour comprendre l'évolution des espèces Pt à la surface de CeO₂ après les post-traitements oxydants à 230 °C et 500 °C, des images de microscopie STEM-ADF ont été réalisées (Figure 5-9). Après réaction de gaz à l'eau, des NPs de platine des tailles comprises entre 1 et 2 nm sont observées à la surface du catalyseur 0,25Pt (Figure 5-9A). Suite à un post-traitement oxydant à 230 °C (Figure 5-9B), la surface de la cérine présente toujours des NPs de platine de taille similaire. L'oxydation à 230 °C pendant 10 min ne permet donc pas de redisperser la totalité du platine en surface. Cependant, le nombre de particules observées n'est pas suffisant pour conclure à l'absence de redispersion partielle du platine, d'autant plus qu'il est difficile d'observer les atomes isolés et clusters (<1 nm) d'oxyde. Pour l'oxydation à 230 °C, il est donc nécessaire de mettre en œuvre d'autres techniques d'analyse, telles que les spectroscopies Raman et DRIFTS.

Dans le cas du post-traitement oxydant à 500 °C (Figure 5-9C), l'interprétation est plus aisée. En effet, aucune NP de platine n'est observée à la surface de CeO₂. Par conséquent, ce post-traitement permet de reformer des atomes isolés et/ou des clusters à la surface de CeO₂.

5.2.4.2. Analyse Raman ex situ

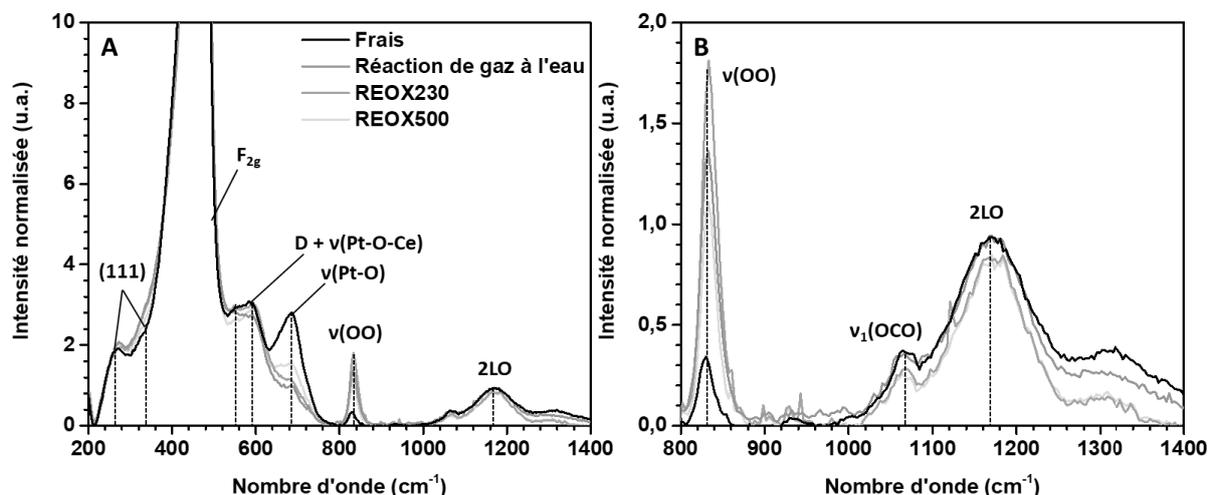


Figure 5-10 : Spectres Raman ex situ (A) entre 200 et 1400 cm^{-1} , (B) zoomés entre 800 et 1400 cm^{-1} d'un catalyseur 0,25Pt à l'état frais, après réaction de gaz à l'eau, après réaction et REOX230 ou REOX500. Les spectres correspondent à la moyenne des spectres enregistrés lors de cartographies et sont présentés après soustraction de la ligne de base et normalisation sur l'amplitude de la bande F_{2g} .

Pour rappel, une réduction des espèces PtO_x a été mise en évidence par la disparition de la bande $\nu(\text{Pt-O})$ après réaction de gaz à l'eau (voir partie 4.2.3, p.143). L'analyse Raman après post-traitement oxydant à 500 °C pendant 12 h montre une légère augmentation de l'intensité des bandes $\nu(\text{Pt-O})$ à 680 cm^{-1} et $\nu(\text{Pt-O-Ce})$ à 600 cm^{-1} par rapport au spectre enregistré après réaction. Cette augmentation traduit une oxydation des atomes de Pt en surface suite à un post-traitement oxydant à 500 °C. Elle est cohérente avec la redispersion des particules de Pt observée par microscopie.

Hormis pour les bandes caractéristiques des espèces PtO_x , très peu de variations sur les positions, intensités et largeurs des bandes sont observées entre les spectres après réaction et après post-traitements oxydants à 230 et 500 °C. En effet, l'intensité des bandes varie essentiellement entre l'état frais et après réaction. Cependant, une légère augmentation de la bande $\nu(\text{O=O})$ des espèces peroxy est observée après oxydation à 230 °C. L'intensité de cette bande suit la tendance suivante : Frais \ll REOX500 \sim Réaction de gaz à l'eau \leq REOX230. Ferré *et al.* ont montré la présence d'une quantité importante d'espèces peroxy suite à la formation de rafts monofeuillets de Pt pendant une réoxydation à T_{amb} . Ce phénomène révèle une adsorption réactive d' O_2 sur des lacunes d'oxygène, induisant l'oxydation des cations Ce^{3+} et/ou Pt^{2+} . Le processus de réoxydation s'arrête cependant à cette étape puisque la dissociation des espèces peroxy n'a pas lieu.

A partir de ces résultats, il est possible de conclure qu'une réoxydation et une redispersion des atomes de Pt a lieu au cours d'un post-traitement oxydant à 500 °C. Lors du post-traitement oxydant à 230 °C, une réoxydation partielle a lieu sans qu'il soit possible de conclure si elle permet de redisperser le platine. Ces résultats sont cohérents avec les analyses CO-DRIFTS à T_{amb} (voir section 3.2.3, p.105) lors desquelles une oxydation des clusters Pt est observée après un traitement oxydant entre 100 et 200 °C pour des teneurs inférieures à 0,52% pds.

5.2.4.3. Analyses H_2 -TPR après le post-traitement REOX500

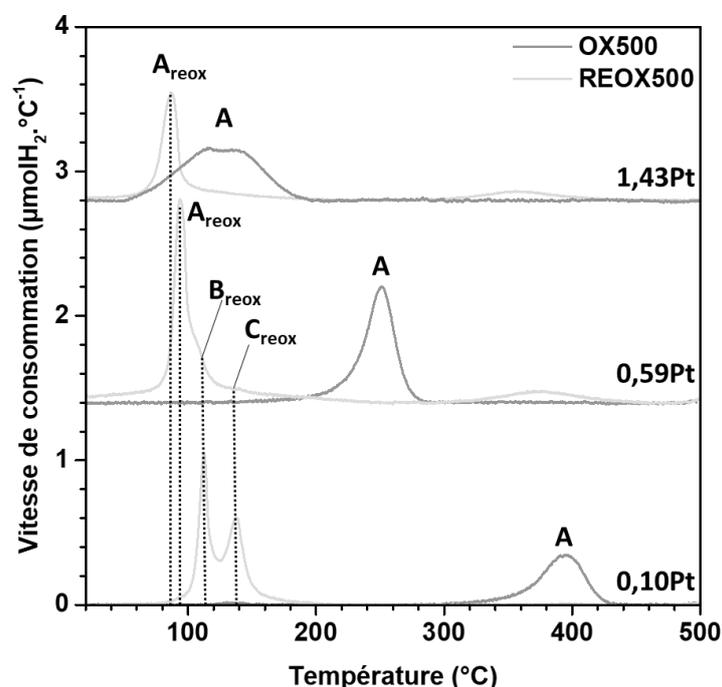


Figure 5-11 : Vitesse de consommation d' H_2 déterminée au cours d'analyses H_2 -TPR après un prétraitement oxydant (OX500) et après une réaction pendant 120 min suivie de REOX500 pour les catalyseurs (A) 0,10Pt (B) 0,52Pt et (C) 1,43Pt.

Pour déterminer les changements de réductibilité, la vitesse de consommation d' H_2 a été comparée à l'état prétraité (OX500) et après post-traitement REOX500 (Figure 5-11). Pour les trois catalyseurs, la température au pic de réduction A diminue fortement après REOX500. L'augmentation de la réductibilité de CeO_2 suggère la formation de NPs aptes à dissocier H_2 plus facilement qu'à l'état prétraité. Trois nouveaux pics de réduction sont observés à $\sim 90^\circ\text{C}$ (A_{reox}), 107°C (B_{reox}) et 137°C (C_{reox}) avec des proportions différentes suivant les échantillons. Ils peuvent être expliqués par la formation de trois différentes espèces platine au cours du post-traitement oxydant. Pour le catalyseur 0,10Pt, le pic B_{reox} est majoritaire avec un second

pic de réduction C_{reox} . Dans le cas du catalyseur 0,52Pt, le pic A_{reox} à plus basse température devient majoritaire avec l'ordre d'amplitude $A_{\text{reox}} > B_{\text{reox}} \gg C_{\text{reox}}$, alors que pour le catalyseur 1,43Pt seul le pic de réduction A_{reox} est observé. Ainsi, la proportion des pics à plus haute température (B_{reox} à 107 °C et C_{reox} à 137 °C) semble diminuer quand la teneur en platine augmente.

La Figure 5-12A permet de comparer les températures de réduction sous H_2 après un prétraitement oxydant (OX500) et après REOX500. Comme observé précédemment, la réductibilité de CeO_2 après REOX500 augmente fortement. Malgré la redispersion observée par analyse STEM-ADF, le post-traitement REOX500 ne permet donc pas de reformer les espèces Pt peu réductibles de l'état frais. Ces résultats coïncident avec l'irréversibilité des modifications structurales des espèces Pt suite à une réduction sous CO ou H_2 , mise en avant par analyse Raman, CO-DRIFTS et H_2 -TPR dans le Chapitre 3 (voir section 3.2, p. 99). En effet, quelle que soit la teneur en platine, la température au pic de réduction diminue à des valeurs autour de 100 °C.

Ainsi, pour les catalyseurs 0,10Pt, 0,52Pt et 1,43Pt, les températures des pics de réduction atteignent des valeurs proches de celle du catalyseur 1,72Pt prétraité. Des clusters PtO_x de nucléarité suffisamment élevée sont donc formés après le post-traitement REOX500. L'augmentation de la réductibilité, plus importante pour les faibles teneurs en platine, expliquerait une formation plus aisée des NPs métalliques actives pour la réaction de gaz à l'eau.

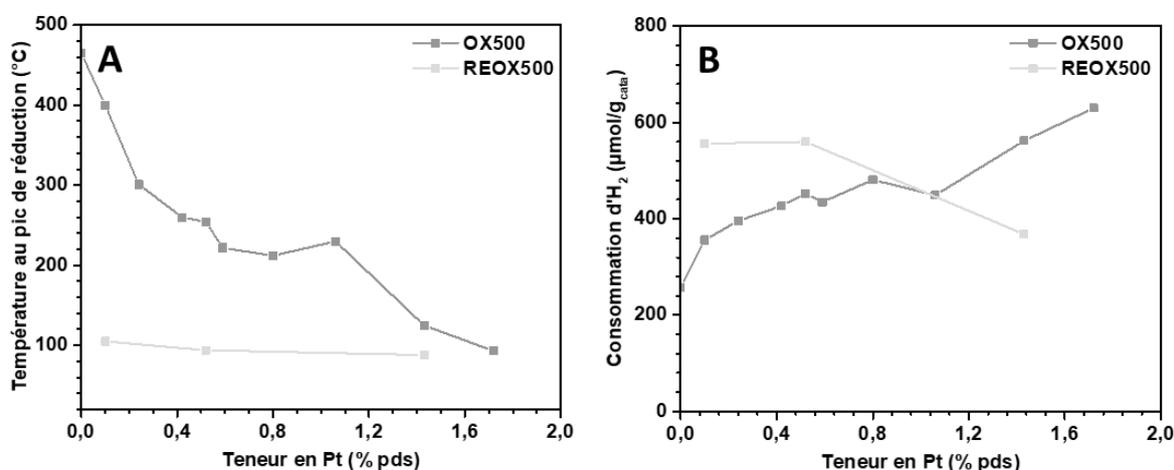


Figure 5-12 : (A) Température des pics de réduction d' H_2 et (B) comparaison de la consommation en H_2 en fonction de la teneur en platine pour l'état prétraité (OX500) et après post-traitement oxydant à 500 °C pendant 12 h (REOX500) suite à une réaction pendant 120 min.

Après le post-traitement oxydant à 500 °C, une consommation d'H₂ est observée à température ambiante pour les trois catalyseurs (Tableau 5-1). La consommation à température ambiante indique que les NPs formées au cours de la réaction de gaz à l'eau ne sont pas totalement redispersées à 500 °C sous air pendant 12 h, contrairement à ce que pourrait suggérer l'absence de NPs sur les images de microscopie (voir Figure 5-9).

Tableau 5-1 : Valeurs de consommation d'H₂ à température ambiante et pour les pics de réduction, déterminées au cours de l'analyse H₂-TPR. Les valeurs sont calculées à partir de l'intégration de la vitesse de consommation.

Teneur en platine	Consommation d'H ₂ (μmol/g _{cata})				
	PtO + CO → Pt ⁰ + CO ₂	T _{amb} OX500	T _{amb} REOX500	pic A	pics A _{reox} , B _{reox} et C _{reox}
0,10Pt	5	<1	46	357	510
0,52Pt	27	<1	3	454	560
1,43Pt	73	6	7	562	367

Comme la réductibilité n'explique que partiellement l'activation des catalyseurs à faible teneur en Pt après REOX500, la consommation d'H₂ par la cérine a été tracée pour OX500 et REOX500 (Figure 5-12B). Après REOX500, la consommation d'H₂ diminue pour le catalyseur 1,43Pt. Inversement, les catalyseurs 0,10Pt et 0,52Pt présentent une forte augmentation de leur consommation d'H₂. La quantité de lacunes d'oxygène et d'ions Ce³⁺ formés est donc plus importante pour les faibles teneurs après un post-traitement oxydant à 500 °C. L'augmentation de la consommation d'H₂ s'explique par l'augmentation de la quantité de NPs de platine ayant la capacité de dissocier H₂. Ainsi, la consommation d'H₂ traduit l'augmentation du nombre d'espèces actives après le post-traitement oxydant pour les catalyseurs 0,10Pt et 0,52Pt. La diminution de la consommation d'H₂ du catalyseur 1,43Pt, quant à elle, traduirait une diminution de la proportion des cations Pt²⁺, dont la réduction en Pt⁰ impacte la consommation d'H₂ pour cette teneur en Pt (voir Tableau 5-1).

Ainsi, la réductibilité et la consommation d'H₂ des catalyseurs à une teneur inférieure à 0,59% pds convergent vers celles des catalyseurs à plus fortes teneurs en Pt après un post-traitement REOX500. Le post-traitement oxydant permettrait donc de former des clusters PtO_x très réductibles à la surface de CeO₂. De plus, l'augmentation de la consommation d'H₂

semble indiquer la formation d'une quantité plus importante de particules de Pt sous H₂, et potentiellement sous conditions réductrices.

5.2.4.4. Analyses CO-TPR après le post-traitement REOX500

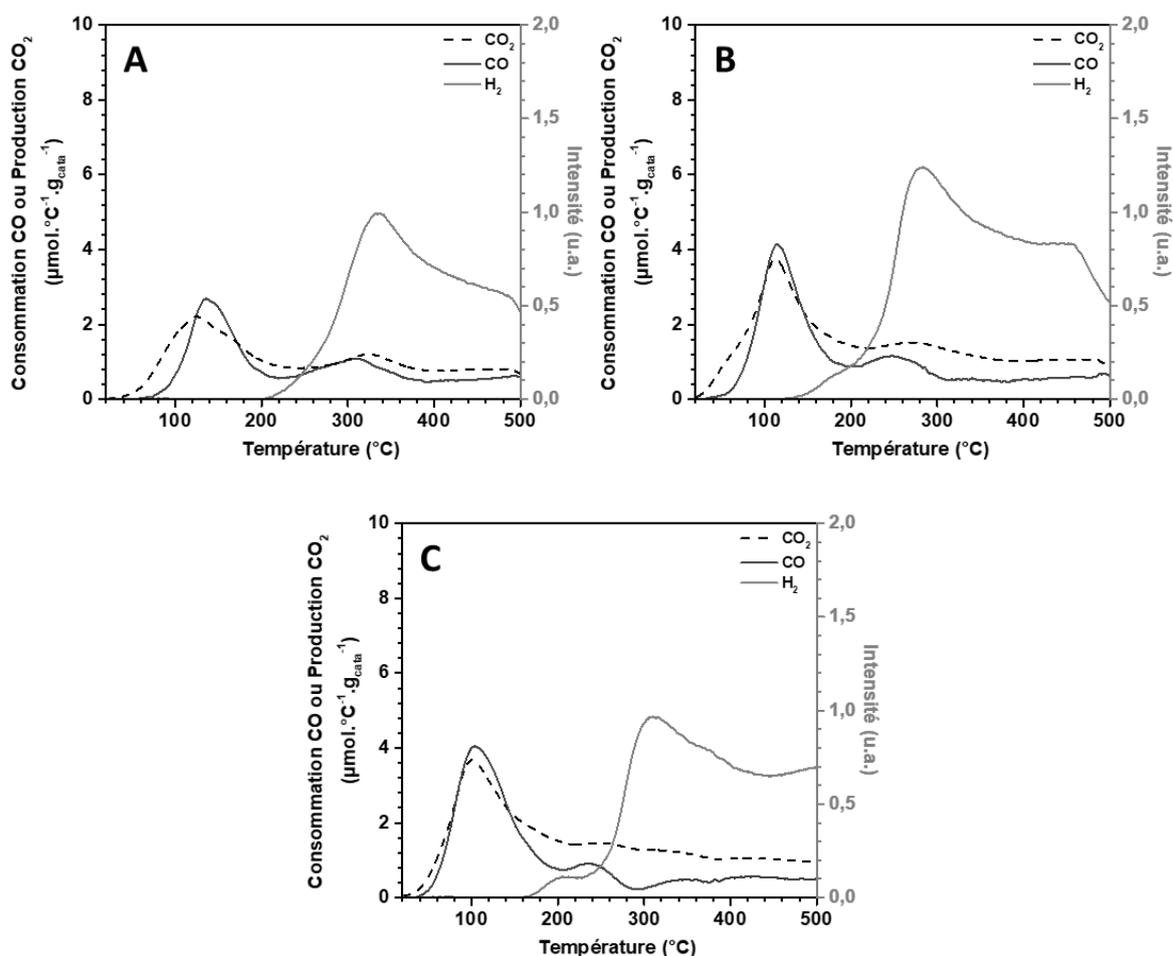


Figure 5-13 : Consommation de CO, production de CO₂ et intensité du signal MS à la masse 2 (H₂) au cours d'une réduction en température programmée sous 1%CO/He pour les catalyseurs (A) 0,10Pt, (B) 0,52Pt et (C) 1,43Pt après REOX500 suite à une réaction pendant 120 min.

La Figure 5-13 montre la production de CO₂ et H₂, et la consommation de CO au cours des analyses CO-TPR entre 20 °C et 500 °C pour trois teneurs de platine. Les premières analyses CO-TPR ont permis de conclure que la température au pic de production de CO₂ est corrélée à la teneur en Pt (voir section 4.6.2, p.161). Cette fois-ci, très peu de différences sont observées sur les profils de production de CO₂ et de consommation en CO pour les trois teneurs en platine. Cependant, la température de production du dioxyde de carbone diminue légèrement lorsque la teneur en platine augmente : elle passe de 135 °C à 105 °C en augmentant la teneur en platine de 0,10% pds à 1,43% pds.

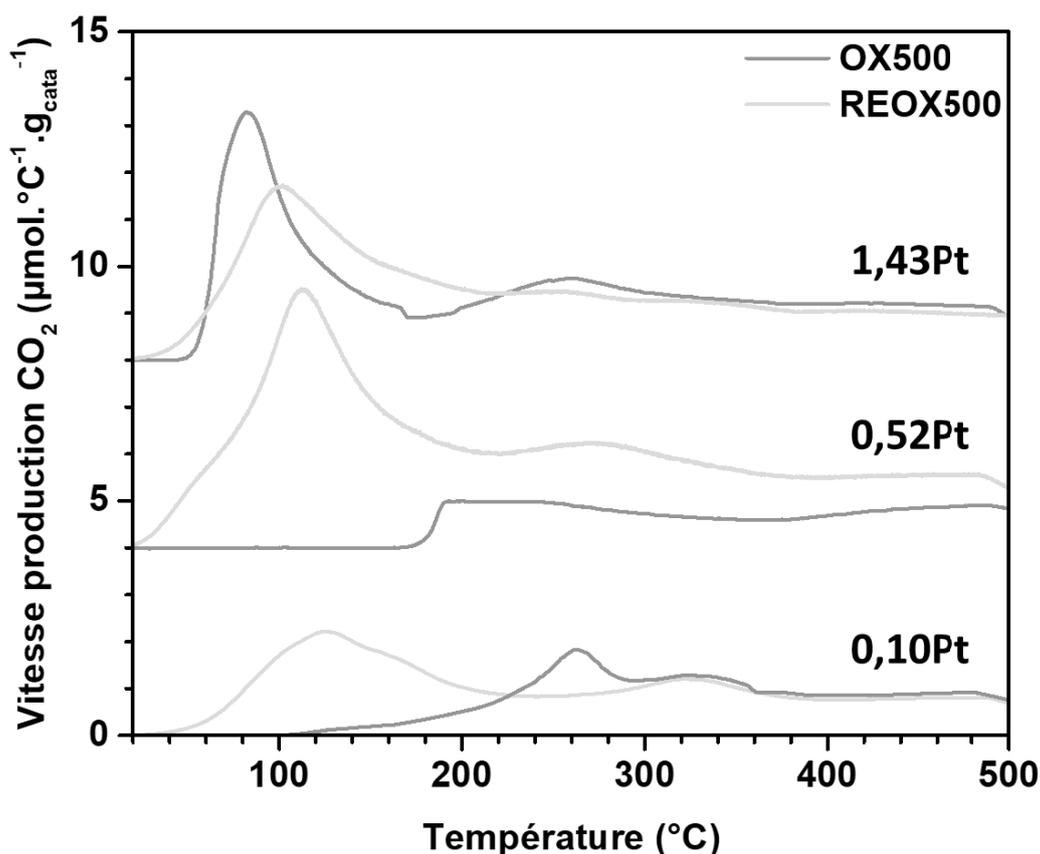


Figure 5-14 : Comparaison de la production de CO_2 au cours d'une analyse CO-TPR sous 1%CO/He après un prétraitement (OX500) et après REOX500 suite à une réaction pendant 120 min pour les catalyseurs 0,10Pt, 0,52Pt et 1,43Pt.

La Figure A- 25 et la Figure 5-14 montrent respectivement les vitesses de consommation de CO et de production de CO_2 pour les catalyseurs 0,10Pt, 0,52Pt et 1,43Pt après un prétraitement OX500 et après REOX500. Comme pour l'état prétraité, trois ou quatre pics de production de CO_2 sont observés. Les trois premiers sont attribués à la consommation d'anions O^{2-} de CeO_2 et le dernier à la réaction de gaz à l'eau avec des hydroxydes de surface (Figure A- 26 et voir partie 4.6.2, p.161).

La comparaison des analyses CO-TPR montre que la production de CO_2 et la consommation de CO se font à plus basse température après le post-traitement REOX500 qu'après le prétraitement OX500 pour les faibles teneurs (Figure A- 25 et Figure 5-14). Ainsi, le comportement sous CO des catalyseurs 0,10Pt et 0,52Pt devient semblable à celui des catalyseurs à plus fortes teneurs en platine, avec une production de CO_2 qui commence à des températures inférieures à 100 °C et identiques à celles de la consommation de CO.

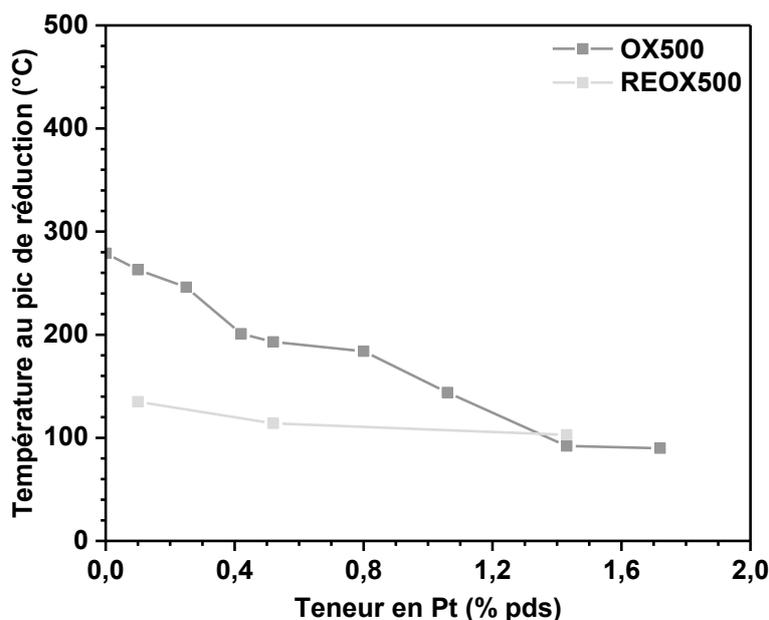


Figure 5-15 : (A) Comparaison des températures des pics de production de CO₂ après un prétraitement (OX500) et après un post-traitement oxydant sous air synthétique à 500 °C pendant 12 h suite à une réaction pendant 120 min (REOX500).

En comparant les valeurs de température aux pics de production de CO₂ entre OX500 et REOX500, une forte diminution de la température est observée pour ce dernier (Figure 5-15A). Pour les trois catalyseurs, la température au pic de production de CO₂ est observée vers 100 °C, valeur obtenue après OX500 pour des teneurs supérieures à 1,06% pds Pt. Ainsi, une forte augmentation de la réductibilité est obtenue pour les faibles teneurs après REOX500. Comme l'ont montré les analyses CO-DRIFTS-TPR (voir partie 4.6.3, p.164), cette diminution de la température au pic de réduction traduit la formation de clusters de Pt⁰, sous CO, avec une nucléarité plus importante qu'à l'état frais. Ces résultats sont donc cohérents avec l'augmentation de la réductibilité observée par analyse H₂-TPR.

Une consommation de CO à température ambiante quasiment nulle est observée pour toutes les teneurs (Tableau 5-2). Lorsque la consommation totale de CO est analysée, des valeurs de consommation comprises entre 500 et 800 μmol/g_{cata} sont obtenues. Pour les catalyseurs 0,10Pt et 0,52Pt activés par le post-traitement oxydant, la production totale de CO₂ est augmentée en comparaison avec l'état prétraité. La quantité d'oxygène du réseau de CeO₂ disponible est donc augmentée après le post-traitement oxydant pour les faibles teneurs. La consommation totale atteint une valeur maximale d'environ 770 μmol/g_{cata} correspondant à une stœchiométrie de CeO_{1,87}. Pour le catalyseur 1,43Pt, la quantité totale de CO₂ diminue de 1006 à 772 μmol/g_{cata} entre l'état prétraité et REOX500. Comme pour l'analyse H₂-TPR, cette diminution en consommation d'H₂ peut provenir en partie de la diminution de la quantité de

platine oxydé à réduire en surface ($73 \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cata}}$ pour la réduction de PtO avec une teneur de 1,43% pds en Pt).

Tableau 5-2 : Valeurs de consommation de CO à température ambiante et entre 20 et 500 °C au cours d'analyses CO-TPR après un prétraitement (OX500) et après réaction suivie de REOX500.

	Consommation de CO ($\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cata}}$)			
	REOX500 T_{amb}	OX500 T_{amb}	REOX500 20 – 500 °C	OX500 20 – 500 °C
0,10Pt	<1	<1	522	494
0,52Pt	4	9	778	489
1,43Pt	8	10	772	1006

5.2.5. Analyse DRIFTS *operando* après post-traitements oxydants sous O₂

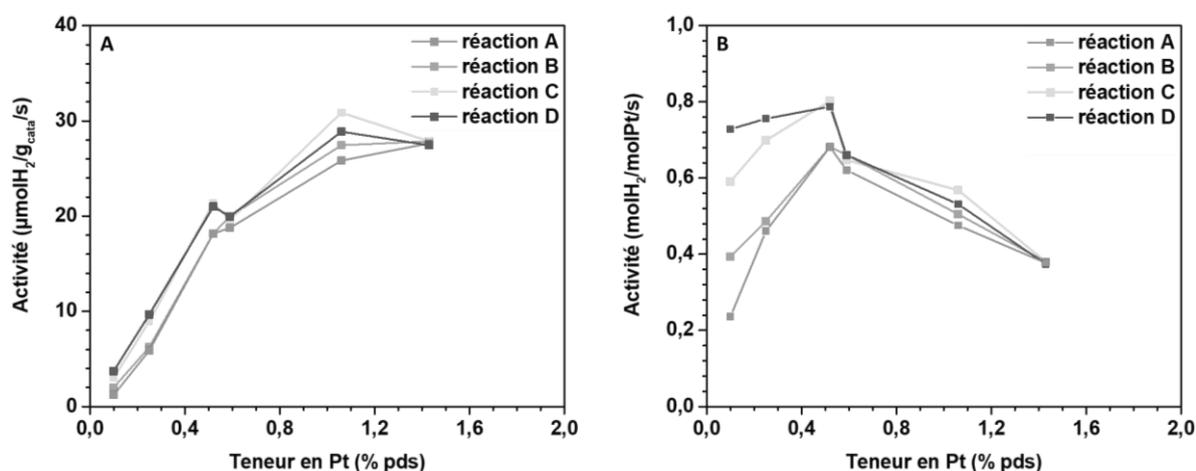


Figure 5-16 : (A) Activité massique et (B) activité molaire des catalyseurs dans la cellule DRIFTS après un prétraitement oxydant et après différents post-traitements oxydants (réaction A, B, C et D). Les activités sont déterminées à l'état stationnaire ou en fin de réaction sous mélange 0,5%CO et 2%H₂O dilué dans l'hélium à 230 °C.

Comme l'activation des catalyseurs à faible teneur en Pt pourrait être due à la formation de nouvelles espèces en surface, des analyses DRIFTS *operando* ont été réalisées. Avant d'interpréter les spectres, il est important de vérifier que les mêmes tendances en activité sont obtenues lors des mesures *operando* dans la cellule DRIFTS et en réacteur classique. Les activités des différents catalyseurs pour les réactions A, B, C et D dans les conditions de

l'analyse DRIFTS sont comparées dans la Figure 5-16. Comme pour les tests catalytiques, une activation est observée après le post-traitement oxydant à 500 °C (réaction C) pour les faibles teneurs en platine (0,10Pt, 0,25Pt et 0,52Pt). Dans ce cas, les analyses DRIFTS sont donc réalisées dans des conditions réactionnelles adaptées pour expliquer l'activation des catalyseurs après un post-traitement oxydant. Contrairement aux résultats de tests catalytiques présentés dans la section 5.2.3, l'activation n'est pas observée pour le catalyseur 0,59Pt dans la cellule DRIFTS.

5.2.5.1. Comparaison en régime transitoire

Les spectres DRIFTS sont comparés sur les 10 premières minutes de réaction, soit en régime transitoire (Figure A- 27). La Figure 5-17 présente les spectres dans la zone 1800-2200 cm^{-1} pour les catalyseurs 0,25Pt, 0,52Pt et 1,06Pt.

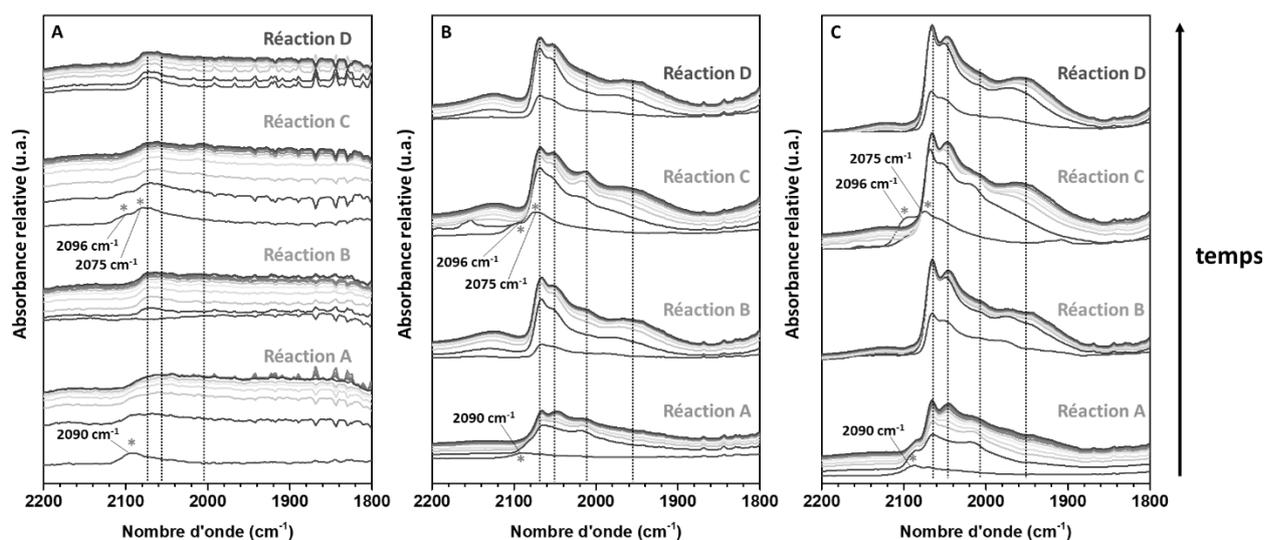


Figure 5-17 : Spectres infrarouges entre 1800 et 2200 cm^{-1} pendant les 10 premières minutes de réaction sous 0,5%CO et 2% H_2O pour les catalyseurs (A) 0,25Pt, (B) 0,52Pt et (C) 1,06Pt. Les spectres sont présentés après soustraction de la phase gaz $\nu(\text{CO})_g$. Chaque spectre correspond à environ une minute sous conditions réactionnelles (du violet au rouge).

Comme attendu, après le prétraitement OX500 (réaction A), le premier spectre sous conditions réactionnelles contient une bande $\nu(\text{CO})$ à 2090 cm^{-1} indiquant la présence de clusters PtO_x (voir attribution section 3.2.3, p.105). Après le post-traitement oxydant REOX500 (réaction C), le premier spectre montre une bande $\nu(\text{CO})$ large à 2080 cm^{-1} avec un épaulement à 2100 cm^{-1} . Selon des calculs DFT, ces deux bandes pourraient être caractéristiques de clusters d'oxyde Pt_8O_{13} .²⁸⁸ Que ce soit après OX500 ou REOX500, les clusters PtO_x sont rapidement

réduits pour former des NPs métalliques donnant lieu à des bandes $\nu(\text{CO})$ caractéristiques à environ 2070, 2050 et 2010 cm^{-1} . Ces bandes ont été attribuées aux terrasses, arêtes et à l'interface des NPs de Pt^0 dans le Chapitre 4. Les post-traitements oxydants à 230 °C pendant 10 min (réactions B et D) ne permettent pas de reformer les bandes caractéristiques des clusters PtO_x . Si de tels clusters sont reformés au cours de ces oxydations, leur stabilité et/ou leur quantité est bien moins importante qu'au début de la réaction A ou C.

Pour le catalyseur 1,06Pt après OX500, la bande située entre 2080 et 2090 cm^{-1} diminue lentement au cours de la réaction (Figure 5-17). Cette diminution est due à la réduction des clusters PtO_x qui peut être suivie d'une agglomération des atomes de Pt.¹⁹² Quelle que soit la teneur en platine, le spectre après REOX500 présente à nouveau une bande intense à 2010 cm^{-1} sur les premières minutes de réaction. Cette bande a été précédemment attribuée à la chimisorption de CO sur un atome de Pt à l'interface avec la cérine. Pour le catalyseur 1,06Pt, la bande à 2010 cm^{-1} diminue fortement en intensité dès la deuxième minute de réaction. La diminution de la bande traduit la baisse de la quantité d'atomes à l'interface, et donc l'agglomération sous forme de NPs de Pt (>1 nm). De plus, la vitesse de formation de NPs métalliques est plus élevée après REOX500 qu'après OX500.

Ainsi, la redispersion des atomes de Pt lors du post-traitement oxydant à 500 °C permet de former des clusters d'oxydes plus réductibles qu'après le prétraitement oxydant. Pour toutes les teneurs, les bandes $\nu(\text{CO})$ évoluent rapidement vers celles d'espèces carbonyles chimisorbées à la surface de particules Pt^0 similaires à celles présentes aux fortes teneurs. Le post-traitement oxydant à 500 °C des catalyseurs à faible teneur en Pt permettrait donc de former des espèces actives identiques à celles présentes sur les catalyseurs 1,43Pt et 1,72Pt.

5.2.5.2. *Comparaison à l'état stationnaire*

Des comparaisons ont été réalisées à l'état stationnaire pour déterminer l'origine de l'activation des catalyseurs à faible teneur en Pt, soit 0,10Pt, 0,25Pt et 0,52Pt.

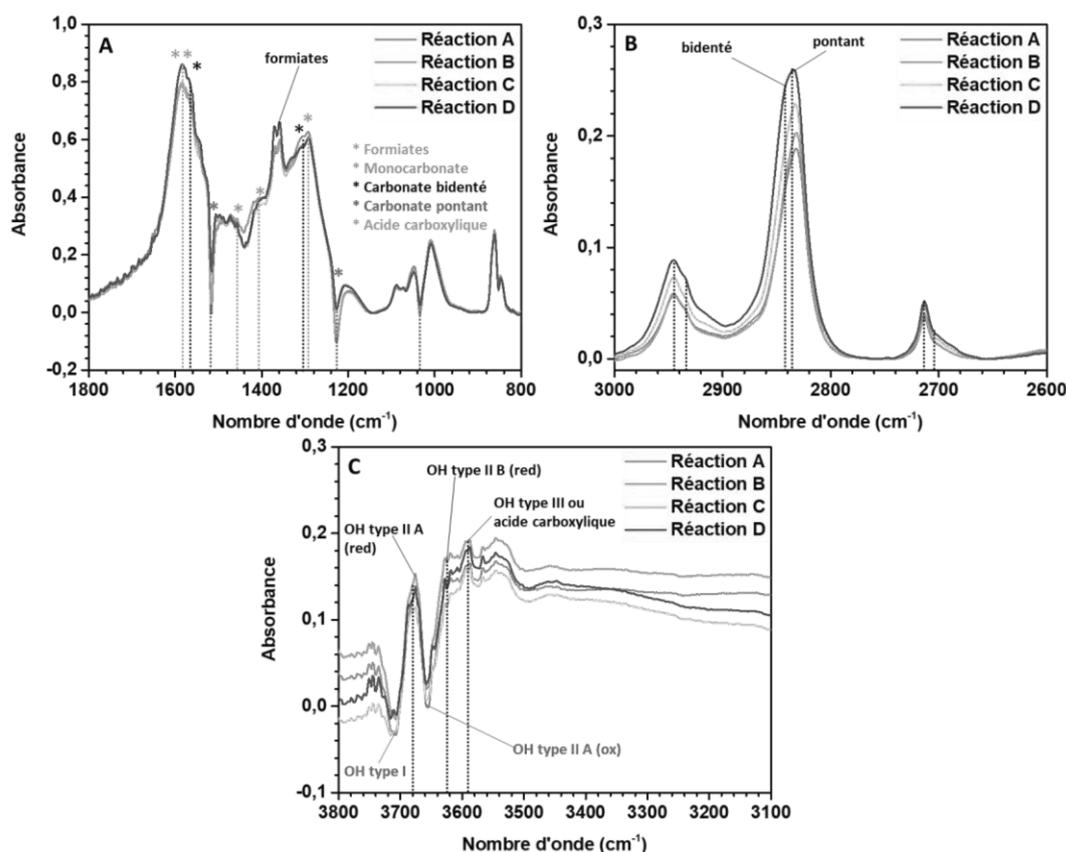


Figure 5-18 : Spectres DRIFTS des zones spectrales (A) 800 – 1800 cm^{-1} , (B) 2600 – 3000 cm^{-1} et (C) 3100 – 3800 cm^{-1} pour le catalyseur 0,52Pt sous conditions réactionnelles à l'état stationnaire pour les réactions A, B, C et D. Les spectres ont été acquis sous 0,5%CO et 2% H_2O et présentés après soustraction de la ligne de base.

La Figure 5-18 présente la région de vibration des carbonates, des formiates et des hydroxyles du catalyseur 0,52Pt sous conditions réactionnelles. Très peu de variations sont observées entre les spectres des réactions A, B, C et D, ce qui indique que les espèces sont identiques entre les réactions.

Des carbonates pontants (bandes à 1519, 1228 et 1033 cm^{-1} , symboles *) sont consommés (Figure 5-18A) quelle que soit la réaction (de A à D). Comme les carbonates sont connus pour empoisonner les catalyseurs à base de cérium au cours de la réaction de gaz à l'eau, la diminution de la quantité des carbonates pontants pourrait expliquer l'activation de ce catalyseur. Cependant, ce phénomène est observé quelle que soit la teneur en Pt (Figure A- 28), ce qui permet d'exclure cette hypothèse.

Pour les catalyseurs 0,10Pt, 0,25Pt et 0,52Pt, les autres espèces (formiates, carbonates monodentés et bidentés) sont formées dans des proportions identiques quelle que soit la réaction. La modification de l'activité ne semble donc pas provenir d'une de ces espèces. Par

exemple, les espèces formiates pontantes et bidentées sont observées pour toutes les réactions à la surface de CeO_2 (Figure 5-18B et Figure A- 29). Le ratio de l'absorbance entre les formiates pontants et bidentés ne varie pas entre les réactions, écartant leur rôle dans l'activation.

Pour la région spectrale des vibrations $\nu(\text{O-H})$ (Figure 5-18), la seule modification est la quantité d'OH terminaux et bidentés consommés en début de réaction. En effet, leur quantité est moins importante au cours des réactions B et D. Ce changement est observé pour toutes les teneurs (Figure A- 30). La formation de groupements OH de type II B (OH pontant en présence de lacunes) est observée après REOX500 (Figure A- 31). Malgré la présence d'OH de type II B, l'addition des spectres avant réaction sous hélium avec les spectres pendant la réaction révèle la similarité des espèces hydroxyles formées entre les réactions A et C (Figure A- 32).

Ces résultats montrent que l'activation ne semble pas provenir des espèces formiates, hydroxyles et carbonates. La Figure 5-19 présente la zone spectrale des vibrations $\nu(\text{CO})$ sous conditions réactionnelles pour les catalyseurs 0,25Pt et 0,52Pt, ainsi que pour le catalyseur 1,06Pt dont l'activation n'a pas été observée.

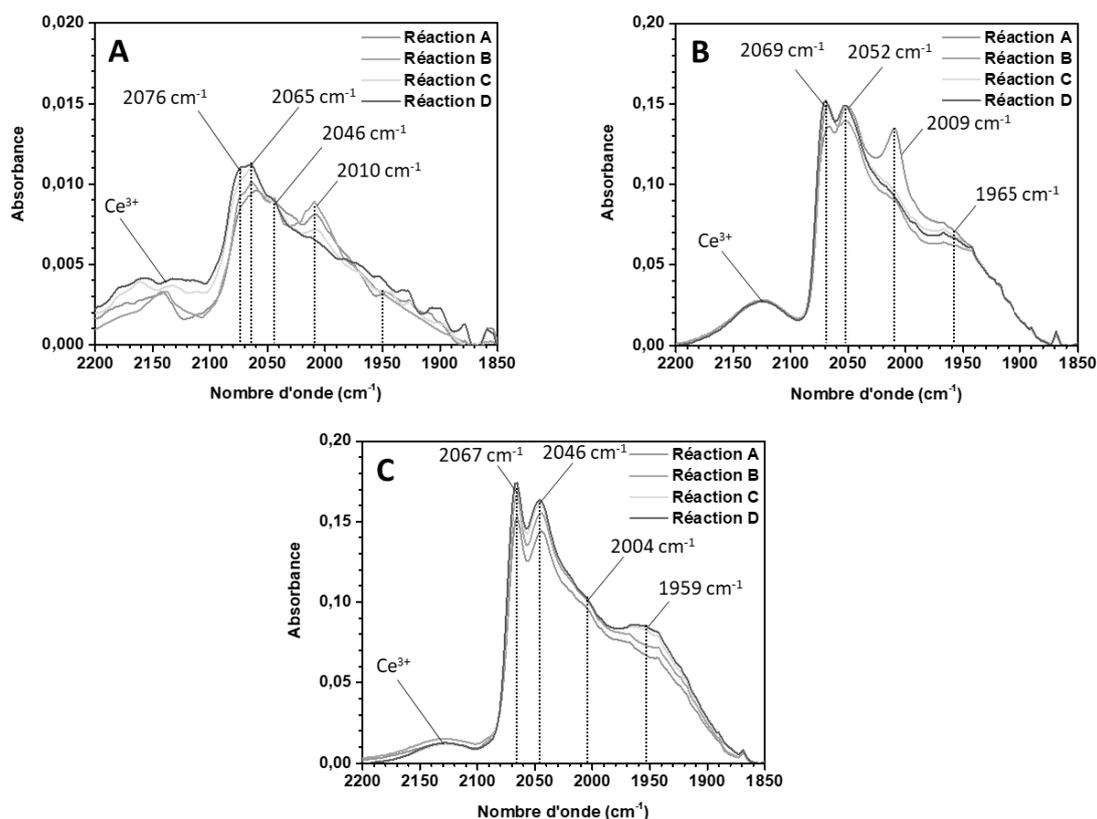


Figure 5-19 : Spectres DRIFTS entre 1800 et 2200 cm^{-1} des catalyseurs (A) 0,25Pt, (B) 0,52Pt et (C) 1,06Pt sous réaction de gaz à l'eau à l'état stationnaire pour les réactions A, B, C et D. Les spectres ont été acquis sous 0,5%CO et 2% H_2O . Ils sont présentés après soustraction de la ligne de base et de la phase gaz $\nu(\text{CO})_g$.

Le spectre du catalyseur 0,10Pt n'est pas présenté car les bandes $\nu(\text{CO})$ sont de trop faible intensité, rendant difficiles les interprétations (Figure A- 33). Pour les catalyseurs 0,25Pt et 0,52Pt, des différences sont observées sur les spectres enregistrés lors des différentes réactions. Des essais de décomposition spectrale des bandes ont été réalisés, mais donnent lieu à des incertitudes plus élevées que les variations observées sur les spectres. Par conséquent, seules les absorbances maximales ont été interprétées.

Entre les réactions A et C, une augmentation de l'absorbance des bandes $\nu(\text{CO})$ à 2076-2065 cm^{-1} avec une diminution de celle à 2010 cm^{-1} est observée pour le catalyseur 0,25Pt. Ces changements traduisent une modification de l'état d'oxydation et de la taille des NPs pour les faibles teneurs. Les nouvelles NPs de Pt formées seraient dans un état d'oxydation plus faible qu'après le prétraitement oxydant, avec des NPs de tailles plus élevées.

Pour le catalyseur 0,52Pt, la bande à 2009 cm^{-1} diminue fortement après oxydation à 230 °C (réaction B) par rapport à la réaction A. Ainsi, des espèces en interaction plus faible avec le support sont déjà présentes dès la réaction B. Enfin, aucune variation significative de l'intensité relative des bandes à 2067, 2046 et 2012 cm^{-1} n'est observée pour le catalyseur 1,06Pt.

Ainsi, d'après l'évolution des bandes $\nu(\text{CO})$, les catalyseurs à faibles teneurs forment des NPs de Pt similaires à celles des fortes teneurs suite au post-traitement REOX500. En effet, la forte diminution de la bande à 2012 cm^{-1} et le décalage en nombre d'onde traduisent l'agglomération et la réduction du platine en surface. L'activation observée provient donc de la formation de NPs métalliques en surface.

5.2.6. Résumé

Des dopants alcalins ont été ajoutés à un catalyseur Pt/CeO₂ pour ralentir l'agglomération de Pt. Cependant, les activités ont montré un empoisonnement important des catalyseurs pour la réaction de gaz à l'eau. Bien que les expériences H₂-TPR aient montré une réductibilité des PtO_x plus faible, les analyses DRIFTS *operando* ont permis de conclure que les alcalins ne permettent pas de stabiliser des espèces Pt de faible coordination en surface. La forte diminution de la quantité d'espèces chimisorbées en surface indique un empoisonnement des sites d'adsorption par les alcalins.

Les post-traitements oxydants, quant à eux, ont été mis en place pour limiter l'agglomération en cours de réaction. Des post-traitements oxydants à 230 °C de 10 min permettent de lutter contre la désactivation du catalyseur. Étonnamment, des post-traitements oxydants à 500 °C de 12 h permettent d'augmenter l'activité des catalyseurs avec une teneur inférieure à 0,52% pds. La caractérisation des espèces Pt par STEM-ADF et spectroscopie microRaman ont montré une redispersion et une réoxydation des atomes de Pt. En comparant avec un prétraitement oxydant, les analyses H₂-TPR ont fait ressortir une diminution de la température de réduction suite au post-traitement oxydant. Ainsi, ces résultats ont mis en évidence une augmentation de la nucléarité de Pt en comparaison avec l'état frais. Les analyses DRIFTS *operando* ont permis de confirmer la formation de clusters PtO_x, réductibles, rapidement transformés en NPs Pt⁰. Ces deux expériences montrent donc que l'activation provient d'une augmentation de la quantité d'espèces Pt⁰ actives pour la réaction.

5.3. Maximiser la réductibilité du catalyseur

Plusieurs dopants et prétraitements ont été testés pour évaluer leur influence sur l'activité des catalyseurs au cours de la réaction de gaz à l'eau. Pour l'étude des prétraitements, le catalyseur 0,10Pt a été sélectionné pour sa réductibilité, limitant son activité. Les catalyseurs 0,59Pt et 1,06Pt, quant à eux, ont été sélectionnés pour leur activité optimale (voir section 4.3, p.146).

5.3.1. Influence de prétraitements réducteurs sous H₂ sur la vitesse de réaction

La Figure 5-20 montre l'effet de différents prétraitements réducteurs et oxydants sur l'activité de trois catalyseurs, qui dépend de la teneur en platine considérée. En effet, un prétraitement OX500-RED500 ou OX500-RED500-OX500 augmente d'un facteur 4 l'activité du catalyseur 0,10Pt pour la réaction de gaz à l'eau. À l'inverse, le prétraitement réducteur à 500 °C diminue l'activité des catalyseurs 0,59Pt et 1,06Pt de 25% à 50% (OX500-RED500). Par réduction ou oxydation à 250 °C (OX500-RED250 et OX500-RED250-OX250), l'activité de tous les catalyseurs augmente. Il a été observé une augmentation de la quantité d'espèces PtO_x suite à des cycles oxydant-réducteur à 500 °C par analyse Raman (voir section 3.2.2, p.103). Ainsi, les traitements réducteurs sous H₂ à 250 °C et à 500 °C pourraient augmenter la quantité de platine disponible pour la réaction, par la diminution de la quantité de cations Pt⁴⁺ ancrés dans la cérine.

Pour tous les catalyseurs, l'ajout d'un dernier prétraitement oxydant modifie l'activité à l'opposé de l'activation ou la désactivation provoquée par le prétraitement réducteur. Par exemple, après avoir activé le catalyseur 0,10Pt par un traitement réducteur à 500 °C, une diminution de l'activité est observée par l'ajout d'un traitement oxydant, avec l'ordre d'activité suivant : $a(\text{OX500}) < a(\text{OX500-RED500-OX500}) < a(\text{OX500-RED500})$. De la même manière, l'ajout d'un traitement oxydant à 500 °C augmente l'activité du catalyseur 0,59Pt en comparaison avec OX500-RED500, donnant l'ordre d'activité suivant : $a(\text{OX500}) > a(\text{OX500-RED500-OX500}) > a(\text{OX500-RED500})$.

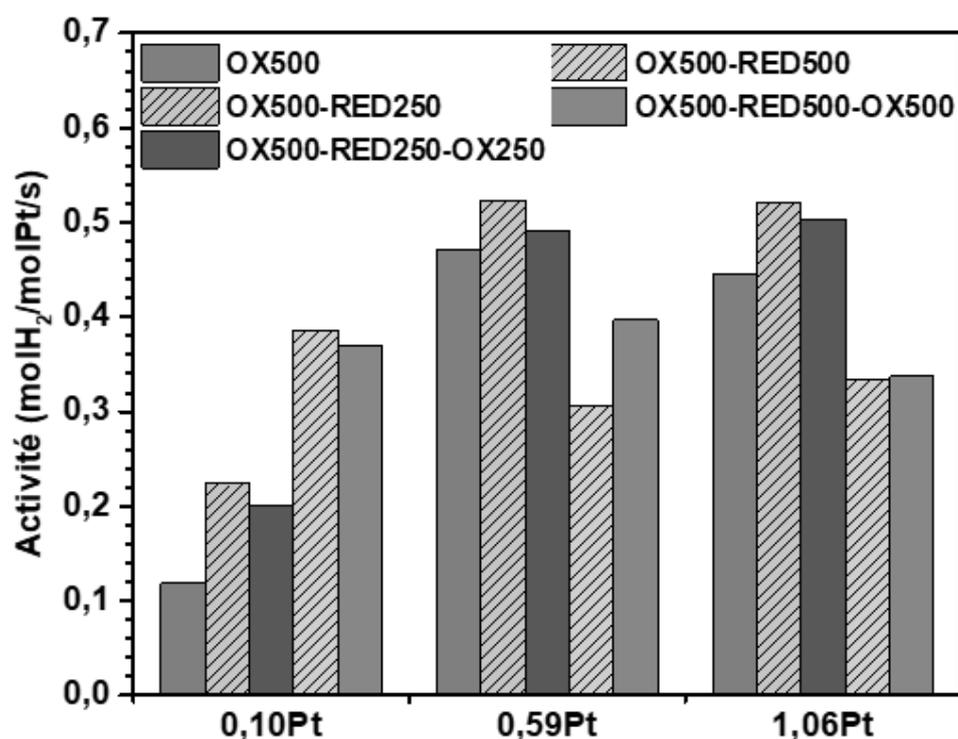


Figure 5-20 : Influence des prétraitements oxydants et réducteurs à 250 et 500 °C sur l'activité molaire des catalyseurs 0,10Pt, 0,59Pt et 1,06Pt (sans dilution). Les activités sont calculées à partir des rendements sous 8%CO et 32%H₂O à 230 °C.

Ces observations sont cohérentes avec l'étude de la dynamique structurale de Pt à la surface de CeO₂ (voir section 3.2, p.99) lors de laquelle un traitement oxydant a permis de réoxyder voir redisperser les atomes de Pt suite à une réduction. Cependant, l'ajout de ce dernier pour les catalyseurs 0,10Pt et 0,59Pt (OX500-RED500-OX500) ne permet pas de rétablir une activité identique à OX500, traduisant encore une fois l'irréversibilité de la modification structurale des espèces Pt suite à un traitement réducteur. Pour le catalyseur 1,06Pt, le dernier prétraitement oxydant a très peu d'effet sur l'activité, avec $a(\text{OX500-RED500-OX500}) = a(\text{OX500-RED500})$. Ces résultats sont en accord avec les interprétations des analyses

CO-DRIFTS du Chapitre 3 (voir section 3.2.3, p.105), qui ont mis en évidence la difficulté à réoxyder le platine quand la teneur augmente.

Ainsi, l'activation du catalyseur par traitement réducteur dépend fortement de la température du traitement et de la teneur surfacique en Pt du catalyseur. Ces résultats peuvent être comparés avec les travaux de Holmgren *et al.* portant sur l'oxydation de CO, qui ont montré une augmentation de l'activité d'un catalyseur à 3% pds en Pt après une réduction à 200 – 300 °C et une diminution de l'activité après une réduction à 500 °C.³⁶⁷ Suite à un prétraitement réducteur, il est possible d'optimiser les performances des catalyseurs à faible teneur en Pt, tel que le catalyseur 0,10Pt, atteignant une activité molaire proche de celles obtenues pour les fortes teneurs en Pt après OX500 (plateau à 0,50 molH₂/molPt/s).

5.3.2. Influence des dopants sur la vitesse de réaction

Des dopants ont été utilisés pour améliorer la réductibilité de CeO₂. Les dopants criblés ont été ajoutés de façon à avoir un rapport molaire dopant/Pt de 1. Les catalyseurs dopés ont été testés pendant une heure sous conditions réactionnelles après un prétraitement OX500 et leurs activités comparées à celle de la référence non dopée (Figure 5-21). Un empoisonnement des catalyseurs est malheureusement observé pour tous les dopants.

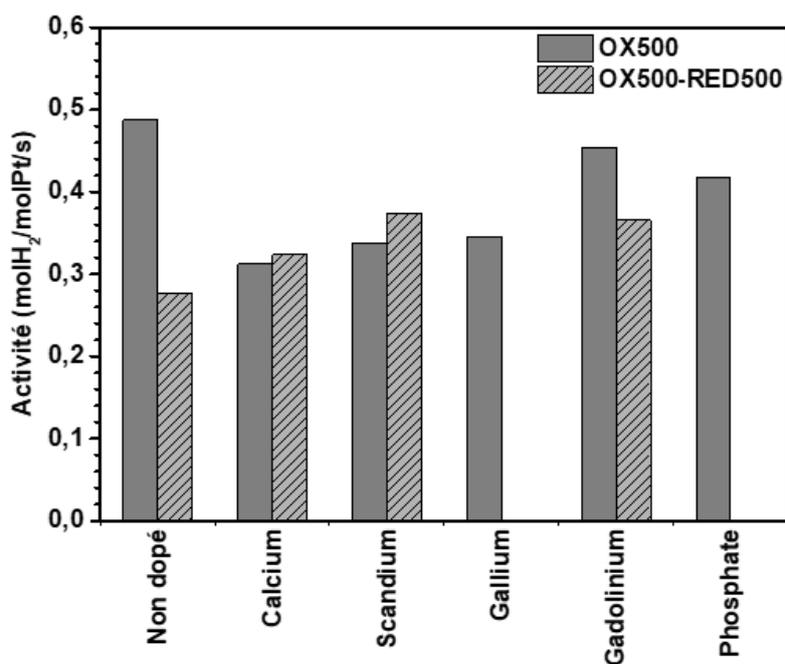


Figure 5-21 : Comparaison des activités molaire à t₄₅ pour les différents dopants criblés pour un catalyseur 0,52Pt et un ratio molaire dopant/Pt de 1. Les mesures ont été effectuées à 230 °C sous un mélange 8%CO et 32%H₂O après un prétraitement OX500 ou OX500-RED500.

Après réduction à 500 °C (OX500-RED500), l'activité du système Pt/CeO₂ dopé par du calcium et du scandium augmente faiblement par rapport à celle du catalyseur 0,52Pt. Comme pour le catalyseur 0,10Pt, il est probable que l'ajout de dopant limite la réductibilité des espèces Pt et donc la formation de NPs Pt⁰ en surface. Ainsi, le prétraitement réducteur à 500 °C aiderait à la formation des espèces actives lorsque ces dopants sont présents dans le catalyseur. Cependant, l'augmentation d'activité après réduction reste inférieure à l'activité du catalyseur non dopé après un prétraitement OX500.

5.3.3. Influence des dopants sur la réductibilité de Pt/CeO₂

Pour confirmer que le dopage limite la réductibilité des espèces Pt en surface, des analyses CO-TPR ont été réalisées (Figure A- 34). La température au pic de réduction augmente avec l'ajout de dopant (Figure 5-22). L'augmentation de la température au pic de réduction traduit une difficulté accrue à former des NPs Pt⁰ sous conditions réductrices. D'après les analyses CO-DRIFTS-TPR (voir section 4.6.3, p.164), l'ajout de dopant entraîne donc la formation d'espèces Pt⁰ avec une nucléarité plus faible sous CO, limitant ainsi l'activité des catalyseurs. Les dopants ont donc été écartés pour la suite de l'étude.

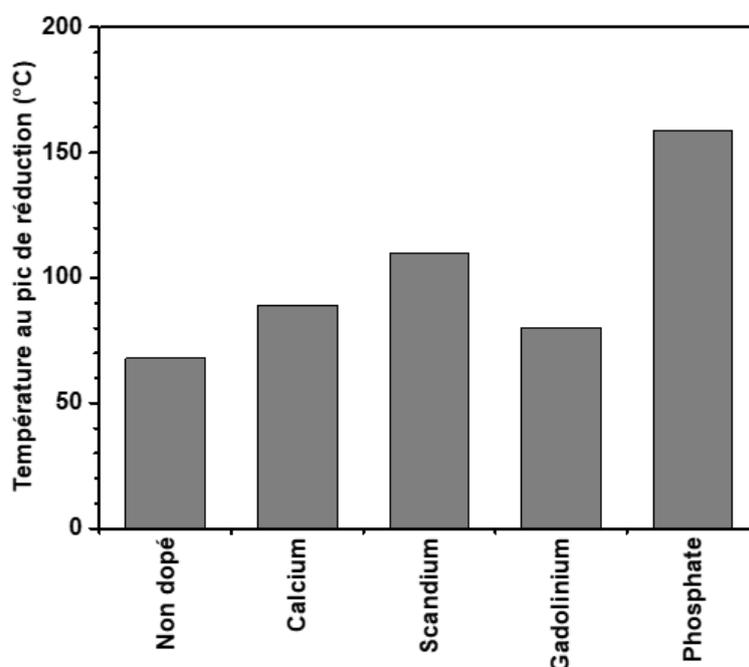


Figure 5-22 : Température aux pics de production de CO₂ des catalyseurs en fonction du dopant ajouté. Les valeurs sont déterminées par analyse CO-TPR suite à un prétraitement OX500 et les dopants sont ajoutés à 1 équivalent molaire (Dopant/Pt = 1).

5.3.4. Influence des prétraitements réducteurs sur la réductibilité de Pt/CeO₂

Comme pour les cycles TPR du Chapitre 3, la nomenclature « TPR1 » et « TPR2 » et les notations « A₁ » et « A₂ » des pics de réduction ont été utilisées pour définir deux analyses H₂-TPR consécutives. Ces dernières sont séparées par un traitement oxydant à 500 °C de 1 h. Les profils des analyses H₂-TPR des différents catalyseurs sont présentés sur la Figure 5-23. L'objectif de ces analyses était de déterminer la cause de l'activation des catalyseurs à faible teneur en Pt et de la désactivation de ceux à plus forte teneur suite à une réduction à 500 °C.

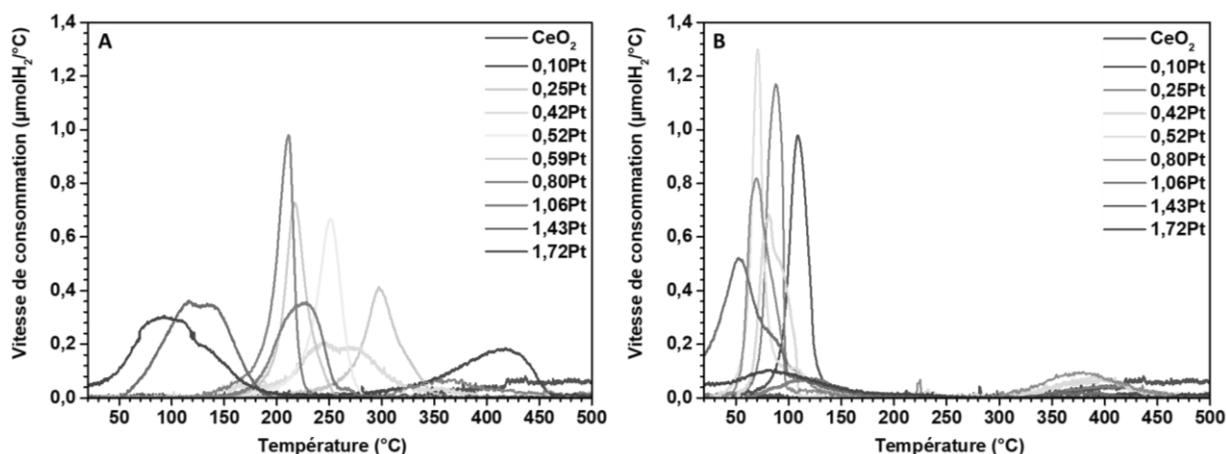


Figure 5-23 : Vitesse de consommation d'H₂ déterminée au cours des analyses (A) TPR1 après un prétraitement oxydant OX500 et (B) TPR2 après TPR1 et un traitement OX500. Les valeurs ont été déterminées par analyse H₂-TPR entre 20 et 500 °C sous 1%H₂/He pour différentes teneurs en platine.

Les mesures TPR2 révèlent une diminution de la température au pic de réduction et donc une augmentation de la réductibilité après un cycle réducteur à 500 °C (TPR1) puis une réoxydation. D'après les analyses TPR présentées au Chapitre 3, cette augmentation provient d'une réoxydation des atomes de platine sans redispersion vers l'état initial, dans lequel ils sont en forte interaction avec CeO₂.

Pour les teneurs inférieures à 1,06% pds, les températures au pic de réduction A₂ sont comprises entre 50 et 150 °C. Comme précédemment mentionné, selon Resasco *et al.*, des températures de réduction inférieures à 250 °C traduisent la présence de clusters de PtO_x à la surface de CeO₂.¹⁶⁵ Pour les catalyseurs 1,43Pt et 1,72Pt, la réduction de CeO₂ sous H₂ commence dès la température ambiante. Une consommation à basse température au cours de l'analyse TPR2 confirme la présence de NPs PtO_x fortement réductibles ou de NPs Pt⁰ permettant de dissocier H₂. Pour rationaliser les tendances observées, les températures aux pics de réduction ont été représentées pour les analyses TPR1 et TPR2 (Figure 5-24A).

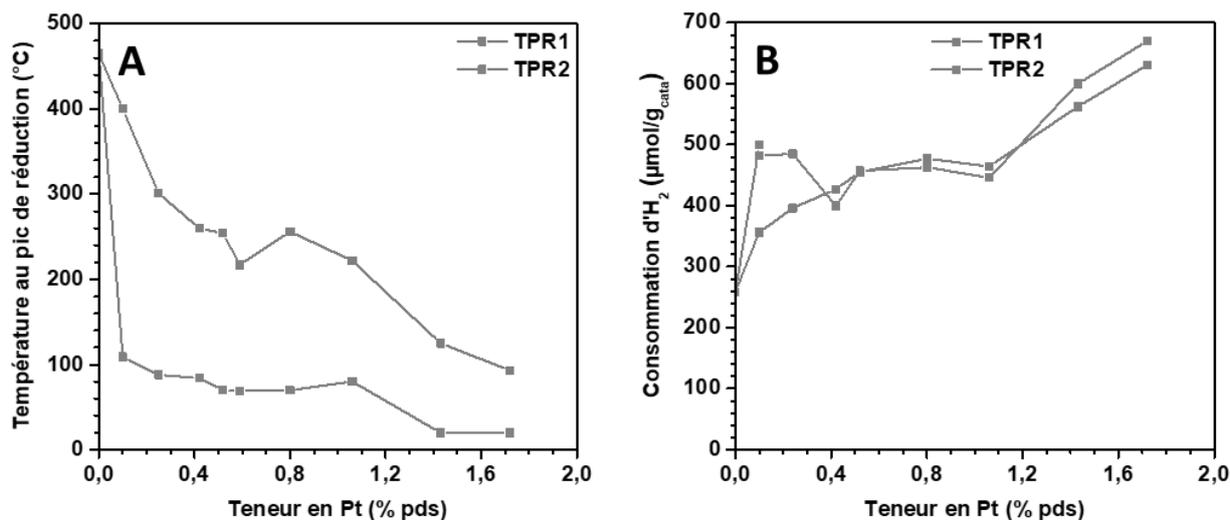


Figure 5-24 : (A) Température aux pics de consommation et (B) consommation d'H₂ en fonction de la teneur en platine pour différents cycles d'analyse TPR.

L'augmentation de la réductibilité de CeO₂ est plus importante pour les faibles teneurs en Pt. En effet, l'analyse TPR2 des catalyseurs 0,10Pt et 0,59Pt montre une température au pic de réduction similaire à celle des catalyseurs à forte teneur en Pt. Ainsi, les espèces Pt semblent converger vers un état similaire, plus actif pour la réaction de gaz à l'eau. Cette convergence peut expliquer l'activation des catalyseurs à faible teneur en Pt lors d'un prétraitement réducteur à 500 °C. Inversement, pour les catalyseurs 0,59Pt et 1,06Pt, dont la température au pic de réduction est inférieure à 250 °C à l'état frais, le prétraitement réducteur entrainerait l'agglomération des atomes de Pt et donc la diminution du nombre de sites actifs.

Comme à l'état frais, aucune consommation d'H₂ n'est mesurée à température ambiante pour les teneurs inférieures à 1,43% pds (Tableau 5-3). L'absence de consommation confirme l'absence de NPs métalliques capables de dissocier H₂. Ainsi, les NPs de Pt formées au cours de la réduction à 500 °C sont bien réoxydées lors du traitement sous O₂ à 500 °C. A l'inverse, les valeurs significatives de consommation d'H₂ à température ambiante pour les catalyseurs 1,43Pt et 1,72Pt traduisent la présence de NPs de Pt⁰. Pour le catalyseur 1,72Pt, la réduction est majoritairement observée à température ambiante lors de l'analyse TPR, indiquant qu'une quantité importante de NPs Pt⁰ est présente malgré le traitement oxydant à 500 °C.

Comme la réductibilité n'explique qu'en partie l'activation et la désactivation observées après une réduction sous H₂, la consommation d'H₂ a été comparée entre les analyses TPR1 et TPR2 (Figure 5-24B). Pour les catalyseurs 0,10Pt et 0,25Pt, la consommation d'H₂ augmente après une première réduction puis une réoxydation à 500 °C. Par conséquent, le nombre de particules de platine capables de dissocier H₂ augmente après la deuxième réduction de ces

catalyseurs. Contrairement aux faibles teneurs, la consommation d'H₂ entre les deux analyses n'évolue que très peu pour des teneurs supérieures à 0,42% pds. Par conséquent, la quantité de particules de Pt n'augmente pas pour ces catalyseurs entre les deux analyses TPR.

Tableau 5-3 : Consommation d'H₂ à température ambiante déterminée par analyse H₂-TPR.

	Consommation d'H ₂ à T _{amb} (μmol/g _{cata})	
	TPR1	TPR2
0% pds à 1,06% pds	<1	<1
1,43Pt	6	7
1,72Pt	4	347

Pour résumer, l'augmentation de la réductibilité et de la consommation d'H₂ traduisent une augmentation de la quantité de NPs de Pt capables de dissocier H₂. Ces résultats sont cohérents avec les travaux menés par Yuan *et al.* sur l'effet de la taille des particules de platine sur l'activité des catalyseurs pour la réaction de gaz à l'eau.⁹⁶ En effet, cette publication souligne que les atomes isolés sont moins actifs que les NPs pour la réaction. Par conséquent, l'augmentation de l'activité du catalyseur 0,10Pt provient de la formation de NPs de Pt à partir d'atomes isolés à la surface de CeO₂. Inversement, l'augmentation de la réductibilité des catalyseurs aux teneurs supérieures à 0,52% pds, sans hausse de la consommation d'H₂, traduit une agglomération de Pt en surface.

5.3.5. Analyse DRIFTS *operando* après un prétraitement réducteur

Pour compléter les analyses TPR, les spectres DRIFTS *operando* du catalyseur 0,10Pt ont été comparés à l'état stationnaire après les prétraitements OX500 et OX500-RED500.

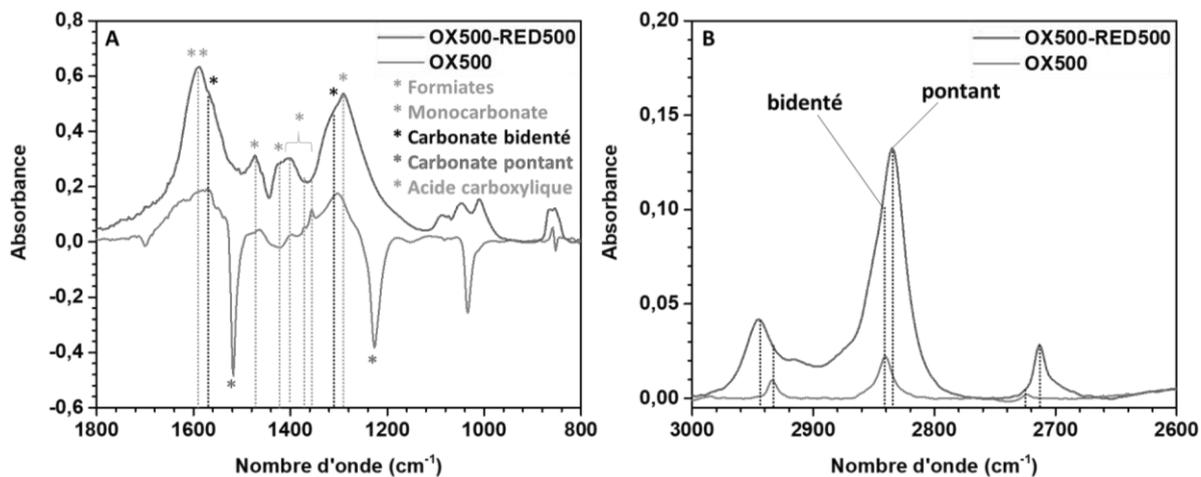


Figure 5-25 : Spectres DRIFTS des zones spectrales (A) 800-1800 cm^{-1} et (B) 2600 – 3000 cm^{-1} du catalyseur 0,10Pt sous réaction de gaz à l'eau. Les spectres sont acquis sous 0,5%CO et 2% H_2O à 230 °C à l'état stationnaire après différents prétraitements. Ils sont présentés après soustraction de la ligne de base.

Les spectres DRIFTS *operando* dans la zone 800-1800 cm^{-1} , contenant des bandes associées aux espèces formiates et carbonates, sont présentés sur la Figure 5-25A. Une quantité de formiates et de carbonates bien plus importante est détectée après prétraitement OX500-RED500. L'augmentation de la quantité de carbonates et d'acides carboxyliques peut provenir de l'augmentation d'activité, donc de la production accrue de CO_2 et d' H_2 . La zone spectrale 2600-3000 cm^{-1} révèle que la proportion de formiates bidentés diminue par rapport aux pontants après le prétraitement OX500-RED500 (Figure 5-25B). Les bandes des formiates obtenues après réduction sont comparables aux bandes décrites pour le catalyseur 1,43Pt, pour lequel la quantité de formiates pontants est majoritaire (Figure A- 29E).

Après réduction à 500 °C, le spectre du catalyseur 0,10Pt présente des bandes $\nu(\text{CO})$, contrairement au spectre après prétraitement oxydant (Figure 5-26A). En effet, l'absence de chimisorption après le prétraitement oxydant montre un état très dispersé du platine, et inactif pour la réaction de gaz à l'eau. Après la réduction, des NPs de platine sont formées en surface de CeO_2 avec des bandes caractéristiques à 2063, 2046, 2009 et 1969 cm^{-1} . Ces résultats sont cohérents avec les interprétations des analyses H_2 -TPR. De plus, la formation de NPs est accompagnée par l'intensification de la bande de Ce^{3+} (Figure 5-26A) et de la bande des espèces OH de type II B proches de lacunes (Figure 5-26B). Ainsi, la réduction à 500 °C et la formation de NPs Pt^0 augmente bien la réductibilité de CeO_2 . Les hydroxyles OH de type II B sont souvent considérés comme les espèces actives pour la réaction de gaz à l'eau. L'augmentation de leur concentration, tout comme la présence de NPs et de Ce^{3+} , pourrait donc également expliquer l'activation du catalyseur.

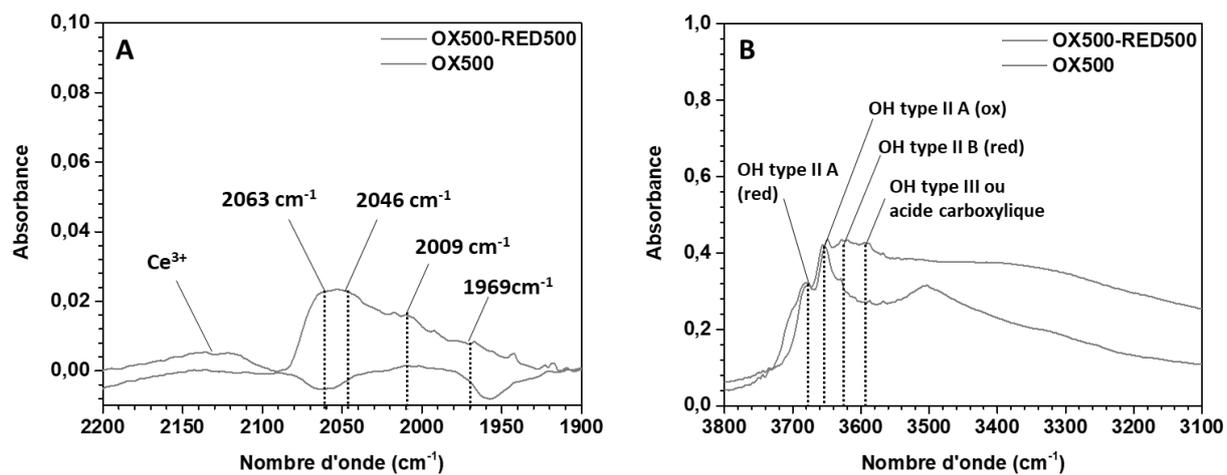


Figure 5-26 : Spectres DRIFTS des zones spectrales (A) 1900 – 2000 cm^{-1} et (B) 3100 – 3800 cm^{-1} du catalyseur 0,10Pt sous réaction de gaz à l'eau à l'état stationnaire pour différents prétraitements. Les spectres sont acquis sous 0,5%CO et 2% H_2O à 230 °C. Ils sont présentés après soustraction de la ligne de base.

5.4. Conclusion

Des éléments alcalins ont été ajoutés à un catalyseur Pt/CeO₂ et deux post-traitements oxydants ont été testés afin de limiter l'agglomération des atomes de platine ayant lieu sous conditions réactionnelles à 230 °C. Les alcalins ont mené à un empoisonnement des catalyseurs Pt/CeO₂. Concernant les post-traitements, un premier traitement de seulement 10 min à 230 °C sous O₂ a permis de limiter la désactivation du catalyseur. Quant à lui, le second traitement oxydant de 12 h à 500 °C a permis d'activer les catalyseurs à basse teneur en Pt.

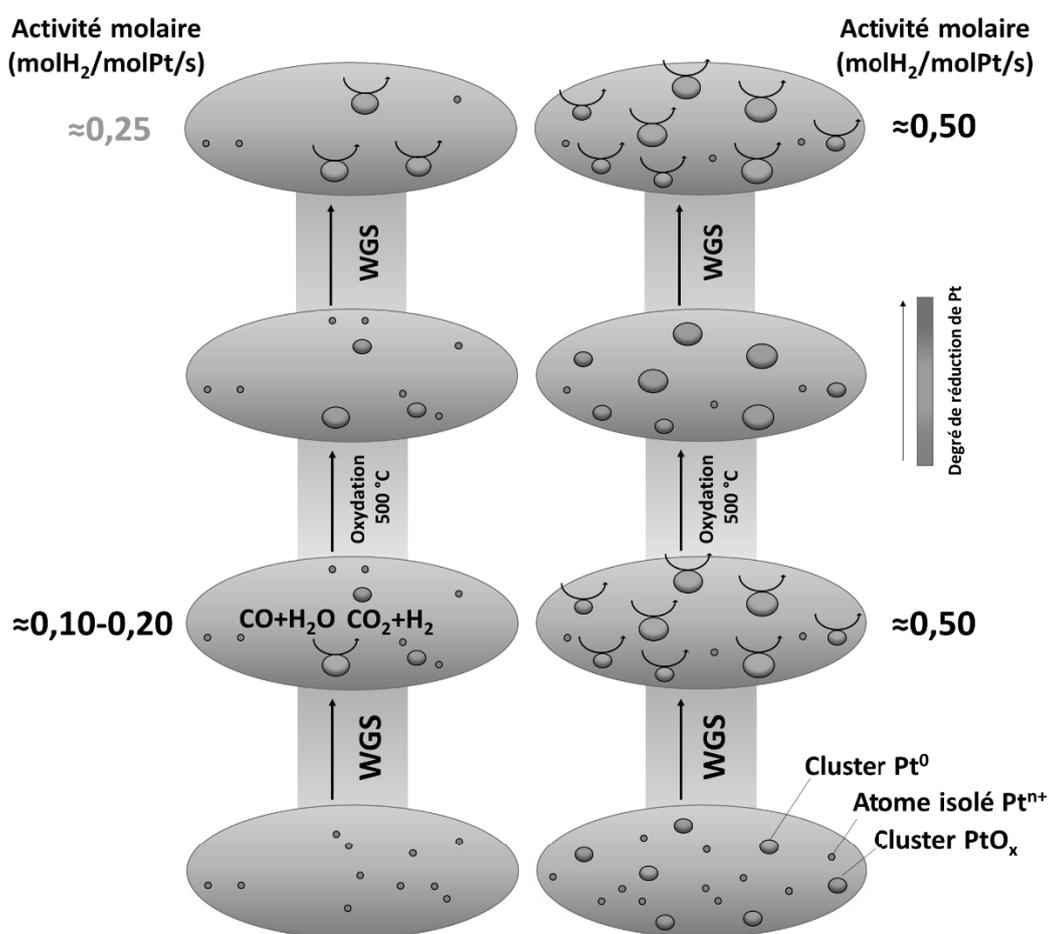


Figure 5-27 : Effet du post-traitement oxydant à 500 °C sur les espèces Pt formées pendant la réaction de gaz à l'eau pour deux teneurs différentes (e.g. 0,10% pds et 1,06% pds).

Une disparition des NPs, et donc la redispersion d'atomes de Pt, a été observée par STEM-ADF. Cependant, cette technique ne permet pas de reformer les espèces Pt peu réductibles de l'état frais. En effet, les analyses H₂-TPR ont montré une augmentation importante de la réductibilité entre le prétraitement et le post-traitement oxydant. L'analyse DRIFTS *operando* a permis de confirmer la formation de clusters PtO_x rapidement transformés

en NPs Pt⁰. Ainsi, le post-traitement oxydant conduit à la formation de clusters PtO_x fortement réductibles, avec une plus faible interaction avec la surface de la cérine qu'à l'état frais. Ces clusters oxydés, plus réductibles, permettraient de former une quantité plus importante de NPs Pt⁰ similaires à celles présentes aux fortes teneurs (Figure 5-27).

Dans le Chapitre 4, il avait été montré que la modification structurale des espèces Pt entre l'état frais et sous conditions réactionnelles dépendait de la teneur en Pt, et plus particulièrement que la réductibilité des catalyseurs à faible teneur en Pt (< 0,52% pds) était limitante pour leur activation sous mélange réactionnel. C'est pourquoi, des dopants ont été criblés dans le but d'améliorer la réductibilité de CeO₂. Contrairement aux attentes, le dopage a empoisonné le catalyseur en diminuant la réductibilité des espèces PtO_x à l'état frais. Cependant, la formation de NPs de Pt⁰ (1-2 nm) actives peut être réalisée grâce à un prétraitement réducteur. Ainsi, des prétraitements réducteurs à 250 et 500 °C sous H₂ ont été appliqués sur trois catalyseurs de différentes teneurs en Pt et sur les catalyseurs 0,59Pt dopés. Le prétraitement réducteur sous H₂ à 500 °C permet d'activer un catalyseur à faible teneur en platine ou un catalyseur dopé grâce à la formation de particules de Pt⁰ actives. Inversement, l'activité d'un catalyseur à forte teneur en Pt est diminuée par ce même prétraitement réducteur (Figure 5-28). Ces résultats montrent la nécessité de générer les espèces actives pour la réaction tout en limitant leur agglomération. Il est intéressant de noter que le profil des analyses H₂-TPR à l'état frais permettrait de définir une température de réduction adaptée à l'activation du catalyseur.

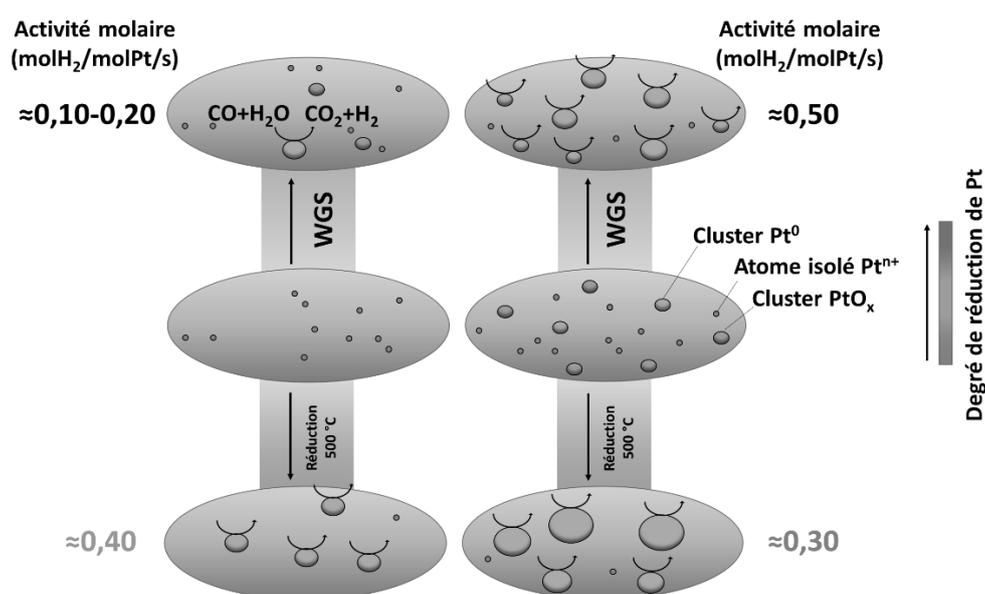


Figure 5-28 : Effet du prétraitement réducteur à 500 °C sur les espèces Pt formées pendant la réaction de gaz à l'eau pour deux teneurs différentes (e.g. 0,10% pds et 1,06% pds).

En comparant le post-traitement et les prétraitements réducteurs, l'activité obtenue est plus importante dans le cas d'un prétraitement réducteur pour une faible teneur (typiquement 0,10% pds). Pour les teneurs intermédiaires (typiquement 0,59% pds), un traitement réducteur à 250 °C équivaut un post-traitement à 500 °C pendant 12 h (Figure 5-29). Au vu de l'agglomération importante subie au cours d'un traitement réducteur sous H₂, un prétraitement oxydant reste plus adapté pour des teneurs supérieures à 1,43% pds. Un prétraitement réducteur ou oxydant est plus simple à réaliser qu'un post-traitement, avec une mise en place uniquement en début de réaction et une durée de traitement plus courte que le post-traitement (12 h). De plus, un point crucial est qu'il est possible d'adapter la température de réduction pour activer une large gamme de teneurs en Pt. Cependant, il ne faut pas écarter le potentiel des post-traitements oxydants « doux » (e.g. 230 °C, 10 min), qui permettent de limiter la lente désactivation du catalyseur sous conditions réactionnelles.

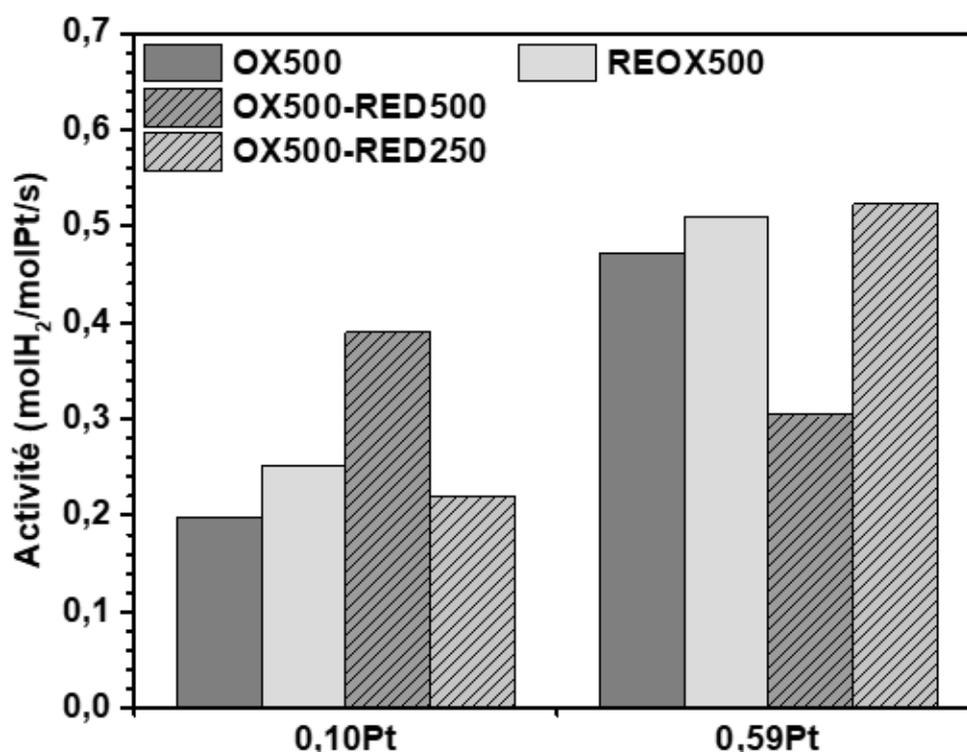


Figure 5-29 : Activité molaire des catalyseurs 0,10Pt et 0,59Pt pour différents traitements réducteurs et oxydants. Les activités ont été déterminées sous 8%CO et 32%H₂O à 230 °C.

Conclusion et perspectives

La demande croissante en H₂ pour de nouveaux secteurs tels que la voiture à hydrogène amène à installer des unités de production à petite échelle.²⁶ La production d'H₂ à partir de sources carbonées nécessite deux unités de production, une première de vaporeformage pour convertir les matières premières carbonées en gaz de synthèse et une seconde pour convertir le monoxyde de carbone à partir de la réaction de gaz à l'eau.¹¹ Pour la seconde, l'installation d'unités de production de faible tonnage impose l'utilisation de nouveaux catalyseurs adaptés. Parmi les catalyseurs proposés dans la littérature, le système Pt/CeO₂ permet d'obtenir des performances élevées pour la réaction de gaz à l'eau.^{28,41,48} Ces catalyseurs sont hautement dynamiques, avec une dispersion des atomes de platine sous atmosphère oxydante et une agglomération sous atmosphère réductrice. Certaines espèces Pt plus actives peuvent ainsi être stabilisées par des traitements redox.^{164,287,302} C'est pourquoi le système Pt/CeO₂ a ici été sélectionné pour l'étude et l'accélération de la réaction de gaz à l'eau.

Dans ce travail de thèse, des catalyseurs Pt/CeO₂ avec différentes teneurs en Pt ont été testés pour la réaction de gaz à l'eau après un prétraitement oxydant. L'activité molaire dépend fortement de la teneur en platine, avec une augmentation jusqu'à une teneur de 0,6% pds puis une stabilisation au-delà. Le comportement aux fortes teneurs est cohérent avec la littérature.⁷⁰ Pour expliquer l'évolution aux basses teneurs, plusieurs techniques d'analyse ont été déployées pour caractériser à différentes échelles les espèces Pt à la surface de CeO₂, à l'état prétraité, après réaction et sous conditions réactionnelles.

Les investigations STEM-ADF et XRD ont montré l'absence de particules Pt⁰ de taille nanométrique à l'état prétraité quelle que soit la charge en Pt considérée (0.1-1,72% pds). L'absence d'espèces CO chimisorbées à température ambiante et la faible réductibilité du catalyseur 0,10Pt indique qu'il contient une proportion importante d'atomes isolés, probablement sous forme de cations Pt⁴⁺ fortement liés à CeO₂. Les analyses microRaman, et CO-DRIFTS ont révélé la présence de clusters PtO_x, dont la quantité et la nucléarité augmentent avec la teneur jusqu'à 0,80% pds. La réductibilité de CeO₂ sous H₂ et CO est alors augmentée en raison de la présence de ces clusters. En effet, ces espèces réductibles permettent la formation

à basse température de NPs Pt⁰ capables de dissocier H₂ et de réaliser l'épandage d'hydrogène à la surface de CeO₂. Enfin, les catalyseurs de teneur en Pt supérieure à 0,80% pds contiennent à la fois des clusters PtO_x et des clusters Pt⁰. Ces derniers permettent de réduire CeO₂ à température ambiante.

Les analyses XRD *in situ* n'ont pas permis de conclure sur une éventuelle incorporation d'atomes de Pt dans le réseau (volume) de CeO₂ lors du prétraitement oxydant à 500 °C. Par ailleurs, une compétition d'adsorption a été mise en évidence entre les espèces peroxy/superoxy et l'eau chimisorbée à la surface de CeO₂. En effet, la désorption de molécules d'H₂O libre ou forme des lacunes d'oxygène sur lesquelles s'adsorbent des molécules d'O₂. La formation d'espèces électrophiles de type peroxy et superoxy respectivement observées par spectroscopies Raman et ESR, entraîne une diminution de la quantité de cations Ce³⁺. Inversement, des molécules d'H₂O sont chimisorbées sur les lacunes d'oxygène au détriment des espèces peroxy et superoxy lors d'une remise à l'air ambiant, augmentant la quantité de Ce³⁺. Cette compétition d'espèces de surface montre l'impact que peut avoir une modification des conditions atmosphériques, et donc la difficulté à caractériser les catalyseurs Pt/CeO₂. C'est pourquoi des techniques d'analyse *operando* sont indispensables à la bonne compréhension du système Pt/CeO₂.

Une réduction des clusters PtO_x en NPs de Pt⁰, sous conditions réactionnelles, associée à une réduction de la surface de CeO₂, a été mise en évidence par DRIFTS *operando* et confirmée par des analyses *ex situ* Raman, CO-DRIFTS et STEM-ADF après 1 h de réaction. Les espèces Pt possèdent un degré d'oxydation et une interaction avec CeO₂ plus élevés, ainsi qu'une nucléarité plus faible, pour des teneurs en Pt inférieures à 0,6% pds. Les nanoparticules de Pt⁰ présentes sous conditions réactionnelles pour des teneurs supérieures à 0,6% pds sont actives en WGS. Les nanoparticules de Pt⁰, formées **entre 0,6% pds et 1,5% pds**, ont des activités intrinsèques similaires comme le suggère la **valeur constante de l'activité molaire** en fonction de la teneur. Inversement, **les espèces PtO_x et atomes isolés de Pt sont faiblement actifs** pour la réaction de gaz à l'eau (Figure 1), contrairement à ce qui est rapporté dans certains articles.^{91,92,251} Les atomes isolés, qui restent présents en forte proportion dans le catalyseur 0,10Pt, sont probablement inaccessibles ou moins actifs.

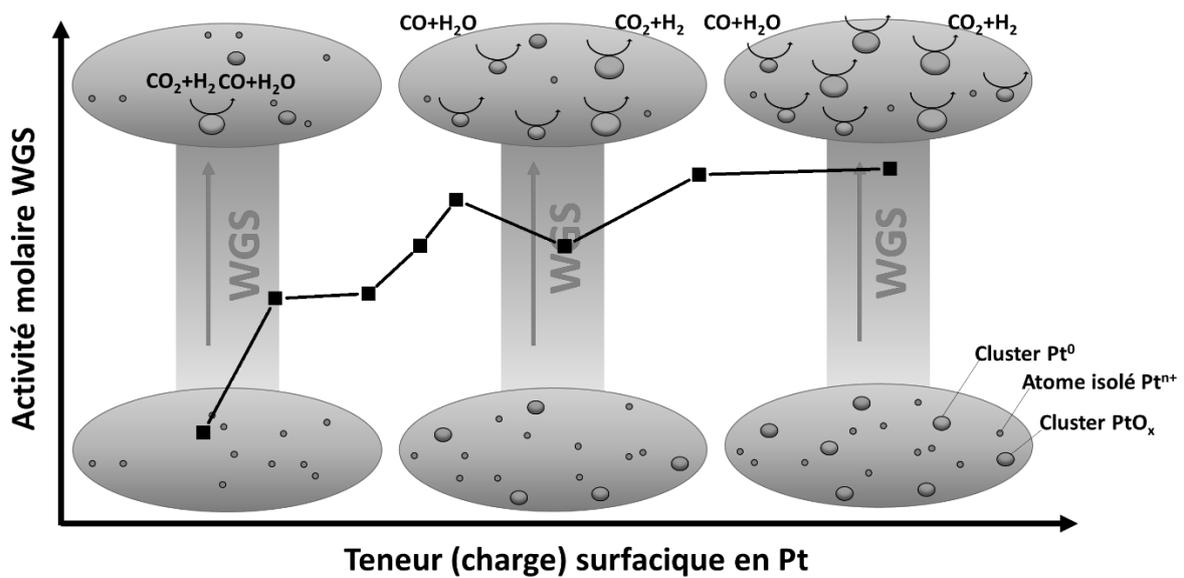


Figure 1 : Evolution de l'activité molaire des catalyseurs Pt/CeO₂ en fonction de la teneur en Pt à l'état frais, et représentation des différentes espèces Pt.

La modification structurale entre l'état de Pt/CeO₂ frais et celui sous conditions réactionnelles dépend donc fortement de la teneur en Pt. En outre, la faible réductibilité des catalyseurs pour des teneurs inférieures à 0,5% pds limite leur activation sous mélange réactionnel (Figure 1).

Des prétraitements réducteurs à 250 et 500 °C sous H₂ et l'ajout d'additifs pour améliorer les propriétés de réductibilité ont été appliqués aux différents catalyseurs. Tous les dopants criblés ont induit un empoisonnement du catalyseur, et ont donc été écartés de l'étude. Une augmentation de l'activité **4 fois supérieure à l'état frais** a été mesurée pour une teneur de 0,10% pds Pt, suite à un **prétraitement réducteur à 500 °C** (Figure 2). De plus, une légère augmentation a été observée pour les catalyseurs dopés par le calcium et le scandium suite à ce prétraitement. Pour le catalyseur 0,10Pt, l'activation a été expliquée par la formation de nanoparticules de Pt⁰. Inversement, des catalyseurs à **plus forte teneur**, contenant des clusters PtO_x et pour certains des nanoparticules de Pt⁰, ont été **désactivés par ce même traitement réducteur** en raison d'une agglomération excessive du platine. En effet, l'application d'un prétraitement réducteur modifie irréversiblement la structure des espèces Pt en surface, même si un traitement oxydant à 500 °C est effectué ensuite. Contrairement aux prétraitements réducteurs à 500 °C, une **température de réduction de 250 °C augmente l'activité** des catalyseurs de **charge en Pt intermédiaire**. La température du prétraitement réducteur nécessaire à une activation s'est avérée étroitement liée à celle mesurée au pic de réduction en

redisperser les atomes de Pt à la surface de CeO₂. Comme pour les autres dopants, l'ajout d'alcalins en surface diminue l'activité des catalyseurs. Inversement, une **régénération de l'activité** des catalyseurs a été mise en évidence suite à des **post-traitements oxydants à 230 °C**. De manière inattendue, une forte **augmentation de l'activité** a été observée après un **post-traitement oxydant à 500 °C de 12 h** alors qu'une simple régénération était décrite dans la littérature.^{102,103}

Une étude STEM-ADF a révélé la disparition des nanoparticules suite à ce post-traitement à 500 °C, montrant la redispersion des atomes de Pt. Cependant, cette redispersion ne permet pas de reformer les espèces Pt initiales, peu réductibles, comme l'ont montré les analyses H₂-TPR. D'après les caractérisations CO-DRIFTS et H₂-TPR, ce traitement oxydant consécutif à la réaction conduit à la formation de clusters PtO_x très réductibles à la surface de CeO₂. Suite au post-traitement, l'analyse DRIFTS *operando* a montré la formation de nanoparticules de Pt⁰ en surface pour des teneurs inférieures à 0,5% pds. Ainsi, les clusters PtO_x très réductibles permettrait d'obtenir une **quantité plus importante de particules de Pt⁰ en surface**.

A plus basse teneur, un prétraitement réducteur est plus intéressant pour activer le catalyseur Pt/CeO₂ car il évite un post-traitement oxydant à 500 °C. Pour des teneurs élevées, un prétraitement oxydant reste plus adapté afin d'éviter le frittage du platine.

Des analyses spatiales et statistiques par MEB et microRaman d'un mélange mécanique de catalyseurs Pt/CeO₂ et CeO₂ ont permis d'exclure une diffusion importante du platine entre les grains de CeO₂ au cours de traitements réducteurs et oxydants à 500 °C, et une diffusion à l'échelle micrométrique. Ainsi, les phénomènes d'agglomération et de redispersion de Pt sont limités à l'échelle nanométrique au sein des cristallites de CeO₂. Cependant, une migration des atomes de Pt entre les grains de CeO₂, en très faible proportion, a été mise en évidence par H₂-TPR, à partir de l'augmentation de la réductibilité de CeO₂ au cours des cycles redox.

Bien que ce travail ait permis de mieux comprendre la dynamique structurale des espèces Pt et de l'utiliser afin d'augmenter l'activité des catalyseurs pour la réaction de gaz à l'eau, des questions subsistent quant à la nature des sites actifs et des mécanismes redox s'y produisant. En outre, de nombreuses publications ont souligné l'importance de la réductibilité de CeO₂ pour la réaction de gaz à l'eau. Cependant, la réductibilité sondée par analyse TPR traduit seulement la facilité à former les espèces actives Pt et est inadaptée à la caractérisation

de la labilité des espèces oxygène de CeO₂ sous conditions réactionnelles. Des analyses plus directes telles que la spectroscopie d'absorption *X operando* et la STEM environnementale avec correcteur d'aberration sphérique peuvent permettre de mieux caractériser les espèces Pt et leur dynamique. Cependant, la première technique ne fournit qu'un environnement moyen des atomes de Pt et la seconde est difficilement statistique. De plus, il est difficile de caractériser l'interface entre les espèces Pt et la cérine, où se produirait l'essentiel de la réaction.^{70,96,97} Bien que les chimisorptions d'H₂O réalisées au cours de ce travail n'aient pas été concluantes, cette technique semble prometteuse.³⁶⁸ Des chimisorptions d'O₂ à basse température suivies par spectroscopie Raman pourraient également permettre de caractériser et distinguer les lacunes d'oxygène présentes à l'interface sous conditions réactionnelles. Enfin, d'autres analyses ResPES pourront être réalisées afin de confirmer les modifications d'état d'oxydation de CeO₂ à l'interface entre les atomes de Pt et CeO₂ pour différentes teneurs en Pt.

Les résultats d'analyse H₂-TPR sur les mélanges mécaniques ont donné de nombreuses données intéressantes dont certaines difficiles à expliquer. C'est pourquoi elles pourraient être complétées par une modélisation théorique, à la fois à l'échelle atomique (DFT) et cinétique en champ moyen, notamment pour confirmer une faible migration des atomes de Pt.

Dans le cadre de ce manuscrit, seulement des catalyseurs Pt/CeO₂ ont été étudiés. Cependant, d'autres catalyseurs prometteurs restent à étudier pour la réaction de gaz à l'eau. En outre, des catalyseurs Cu et Pd supportés sur CeO₂ ou CeO₂-ZrO₂ seront étudiés pour la suite du projet ANR DYCAT.

Références

- (1) *The Future of Hydrogen – Analysis*. IEA. <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen> (accessed 2021-01-07).
- (2) Navarro, R. M.; Peña, M. A.; Fierro, J. L. G. Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks: Fossil Fuels and Biomass. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (10), 3952–3991. <https://doi.org/10.1021/cr0501994>.
- (3) Abe, J. O.; Popoola, A. P. I.; Ajenifuja, E.; Popoola, O. M. Hydrogen Energy, Economy and Storage: Review and Recommendation. *Int. J. Hydrog. Energy* **2019**, *44* (29), 15072–15086. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.068>.
- (4) *L'hydrogène et ses avantages*. Ministères Écologie Énergie Territoires. <https://www.ecologie.gouv.fr/lhydrogene-et-avantages> (accessed 2022-08-12).
- (5) *Comprendre et enseigner la planète Terre. 3ème édition - J Wozniak, J-M Caron, A Gauthier, André Schaaf, J Ulysse*.
- (6) Element Scarcity - EuChemS Periodic Table. *EuChemS*.
- (7) Shiva Kumar, S.; Himabindu, V. Hydrogen Production by PEM Water Electrolysis – A Review. *Mater. Sci. Energy Technol.* **2019**, *2* (3), 442–454. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.03.002>.
- (8) Arregi, A.; Amutio, M.; Lopez, G.; Bilbao, J.; Olazar, M. Evaluation of Thermochemical Routes for Hydrogen Production from Biomass: A Review. *Energy Convers. Manag.* **2018**, *165*, 696–719. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.089>.
- (9) Fleming, P. F. 19 - Gas. In *Plant Engineer's Handbook*; Mobley, R. K., Ed.; Butterworth-Heinemann: Woburn, 2001; pp 285–319. <https://doi.org/10.1016/B978-075067328-0/50021-5>.
- (10) El-Shafie, M.; Kambara, S.; Hayakawa, Y. Hydrogen Production Technologies Overview. *J. Power Energy Eng.* **2019**, *07* (01), 107. <https://doi.org/10.4236/jpee.2019.71007>.
- (11) Basile, A.; Liguori, S.; Iulianelli, A. 2 - Membrane Reactors for Methane Steam Reforming (MSR). In *Membrane Reactors for Energy Applications and Basic Chemical Production*; Basile, A., Di Paola, L., Hai, F. I., Piemonte, V., Eds.; Woodhead Publishing Series in Energy; Woodhead Publishing, 2015; pp 31–59. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-223-5.00002-9>.
- (12) *ISO 14687-1:1999(fr), Carburant hydrogène — Spécification de produit — Partie 1: Toutes applications à l'exception des piles à combustible à membrane d'échange de protons (MEP) pour les véhicules routiers*. <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:14687:-1:ed-1:v1:fr> (accessed 2021-07-26).
- (13) *ISO 19880-8:2019(en), Gaseous hydrogen — Fuelling stations — Part 8: Fuel quality control*. <https://www.iso.org/obp/ui/fr/#iso:std:iso:19880:-8:ed-1:v1:en> (accessed 2021-07-26).
- (14) Faur Ghenciu, A. Review of Fuel Processing Catalysts for Hydrogen Production in PEM Fuel Cell Systems. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, *6* (5), 389–399. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(02\)00108-0](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(02)00108-0).
- (15) Ratnasamy, C.; Wagner, J. P. Water Gas Shift Catalysis. *Catal. Rev.* **2009**, *51* (3), 325–440. <https://doi.org/10.1080/01614940903048661>.
- (16) Dincer, I.; Acar, C. Review and Evaluation of Hydrogen Production Methods for Better Sustainability. *Int. J. Hydrog. Energy* **2015**, *40* (34), 11094–11111. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.035>.
- (17) Mond, L.; Langer, C. Improvements in Obtaining Hydrogen, British Patent. 12608, 1888.
- (18) Bosch, C.; Wild, W. 153379.

- (19) Giddey, S.; Badwal, S. P. S.; Kulkarni, A. Review of Electrochemical Ammonia Production Technologies and Materials. *Int. J. Hydrog. Energy* **2013**, *38* (34), 14576–14594. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.09.054>.
- (20) Gradisher, L.; Dutcher, B.; Fan, M. Catalytic Hydrogen Production from Fossil Fuels via the Water Gas Shift Reaction. *Appl. Energy* **2015**, *139*, 335–349. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.10.080>.
- (21) Demirel, E.; Ayas, N. Thermodynamic Modeling of the Water-Gas Shift Reaction in Supercritical Water for Hydrogen Production. *Theor. Found. Chem. Eng.* **2017**, *51* (1), 76–87. <https://doi.org/10.1134/S0040579517010067>.
- (22) Smith, B.; Muruganandam, L.; Murthy, L.; Shantha, S. A Review of the Water Gas Shift Reaction Kinetics. *Int. J. Chem. React. Eng. - INT J CHEM REACT ENG* **2010**, *8*. <https://doi.org/10.2202/1542-6580.2238>.
- (23) Moe, J. M. Design of Water-Gas Shift Reactors. *Chem Eng Prog U. S.* **1962**, *58*:3.
- (24) Jacobs, G.; Davis, B. H. Low Temperature Water-Gas Shift Catalysts. In *Catalysis*; 2007; pp 122–285. <https://doi.org/10.1039/B601305H>.
- (25) Cornaglia, L.; Múnera, J.; Lombardo, E. Recent Advances in Catalysts, Palladium Alloys and High Temperature WGS Membrane Reactors: A Review. *Int. J. Hydrog. Energy* **2015**, *40* (8), 3423–3437. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.10.091>.
- (26) Joan, D.; Ogden, M. Review of Small Stationary Reformers for Hydrogen Production. **2001**, No. 609.
- (27) Regina Oliveira de Souza, T.; Modesto de Oliveira Brito, S.; Martins Carvalho Andrade, H. Zeolite Catalysts for the Water Gas Shift Reaction. *Appl. Catal. Gen.* **1999**, *178* (1), 7–15. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00280-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00280-4).
- (28) Phatak, A. A.; Koryabkina, N.; Rai, S.; Ratts, J. L.; Ruettinger, W.; Farrauto, R. J.; Blau, G. E.; Delgass, W. N.; Ribeiro, F. H. Kinetics of the Water–Gas Shift Reaction on Pt Catalysts Supported on Alumina and Ceria. *Catal. Today* **2007**, *123* (1), 224–234. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.02.031>.
- (29) Panagiotopoulou, P.; Kondarides, D. I. A Comparative Study of the Water-Gas Shift Activity of Pt Catalysts Supported on Single (MO_x) and Composite (MO_x/Al₂O₃, MO_x/TiO₂) Metal Oxide Carriers. *Catal. Today* **2007**, *127* (1), 319–329. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.05.010>.
- (30) Schweitzer, N. M.; Schaidle, J. A.; Ezekoye, O. K.; Pan, X.; Linic, S.; Thompson, L. T. High Activity Carbide Supported Catalysts for Water Gas Shift. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (8), 2378–2381. <https://doi.org/10.1021/ja110705a>.
- (31) Bollmann, L.; Ratts, J. L.; Joshi, A. M.; Williams, W. D.; Pazmino, J.; Joshi, Y. V.; Miller, J. T.; Kropf, A. J.; Delgass, W. N.; Ribeiro, F. H. Effect of Zn Addition on the Water–Gas Shift Reaction over Supported Palladium Catalysts. *J. Catal.* **2008**, *257* (1), 43–54. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.04.005>.
- (32) Grenoble, D. C.; Estadt, M. M.; Ollis, D. F. The Chemistry and Catalysis of the Water Gas Shift Reaction: 1. The Kinetics over Supported Metal Catalysts. *J. Catal.* **1981**, *67* (1), 90–102. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(81\)90263-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90263-3).
- (33) Roh, H.-S.; Jeong, D.-W.; Kim, K.-S.; Eum, I.-H.; Koo, K. Y.; Yoon, W. L. Single Stage Water–Gas Shift Reaction Over Supported Pt Catalysts. *Catal. Lett.* **2011**, *141* (1), 95–99. <https://doi.org/10.1007/s10562-010-0480-3>.
- (34) Maciel, C. G.; Silva, T. de F.; Assaf, E. M.; Assaf, J. M. Hydrogen Production and Purification from the Water–Gas Shift Reaction on CuO/CeO₂–TiO₂ Catalysts. *Appl. Energy* **2013**, *112*, 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.06.003>.
- (35) González, I. D.; Navarro, R. M.; Wen, W.; Marinkovic, N.; Rodríguez, J. A.; Rosa, F.; Fierro, J. L. G. A Comparative Study of the Water Gas Shift Reaction over Platinum

- Catalysts Supported on CeO₂, TiO₂ and Ce-Modified TiO₂. *Catal. Today* **2010**, *149* (3), 372–379. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.100>.
- (36) Gorte, R. J. Ceria in Catalysis: From Automotive Applications to the Water–Gas Shift Reaction. *AIChE J.* **2010**, *56* (5), 1126–1135. <https://doi.org/10.1002/aic.12234>.
- (37) Rodriguez, J. A.; Liu, P.; Hrbek, J.; Evans, J.; Pérez, M. Water Gas Shift Reaction on Cu and Au Nanoparticles Supported on CeO₂(111) and ZnO(000 $\bar{1}$): Intrinsic Activity and Importance of Support Interactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (8), 1329–1332. <https://doi.org/10.1002/anie.200603931>.
- (38) Rodriguez, J. A.; Ma, S.; Liu, P.; Hrbek, J.; Evans, J.; Pérez, M. Activity of CeO_x and TiO_x Nanoparticles Grown on Au(111) in the Water-Gas Shift Reaction. *Science* **2007**. <https://doi.org/10.1126/science.1150038>.
- (39) Wang, X.; Rodriguez, J. A.; Hanson, J. C.; Gamarra, D.; Martínez-Arias, A.; Fernández-García, M. Ceria-Based Catalysts for the Production of H₂ Through the Water-Gas-Shift Reaction: Time-Resolved XRD and XAFS Studies. *Top. Catal.* **2008**, *49* (1), 81. <https://doi.org/10.1007/s11244-008-9071-6>.
- (40) Wang, X.; Rodriguez, J. A.; Hanson, J. C.; Gamarra, D.; Martínez-Arias, A.; Fernández-García, M. In Situ Studies of the Active Sites for the Water Gas Shift Reaction over Cu–CeO₂ Catalysts: Complex Interaction between Metallic Copper and Oxygen Vacancies of Ceria. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (1), 428–434. <https://doi.org/10.1021/jp055467g>.
- (41) Jacobs, G. Water-Gas Shift: Comparative Screening of Metal Promoters for Metal/Ceria Systems and Role of the Metal. *Appl. Catal. Gen.* **2004**, *258* (2), 203–214. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.09.007>.
- (42) Hilaire, S.; Wang, X.; Luo, T.; Gorte, R. J.; Wagner, J. A Comparative Study of Water-Gas-Shift Reaction over Ceria Supported Metallic Catalysts. *Appl. Catal. Gen.* **2001**, *215* (1), 271–278. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00535-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00535-X).
- (43) Thinon, O. CO Conversion over Dual-Site Catalysts by the Water-Gas Shift Reaction for Fuel Cell Applications: Comparative Mechanistic and Kinetic Study of Gold and Platinum Supported Catalysts. These de doctorat, Lyon 1, 2009.
- (44) Thinon, O.; Diehl, F.; Avenier, P.; Schuurman, Y. Screening of Bifunctional Water-Gas Shift Catalysts. *Catal. Today* **2008**, *137* (1), 29–35. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.01.001>.
- (45) Panagiotopoulou, P.; Kondarides, D. I. Effect of the Nature of the Support on the Catalytic Performance of Noble Metal Catalysts for the Water–Gas Shift Reaction. *Catal. Today* **2006**, *112* (1), 49–52. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.11.026>.
- (46) Hilaire, S.; Wang, X.; Luo, T.; Gorte, R. J.; Wagner, J. A Comparative Study of Water-Gas-Shift Reaction over Ceria-Supported Metallic Catalysts. *Appl. Catal. Gen.* **2004**, *258* (2), 271–276. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.09.026>.
- (47) Bunluesin, T.; Gorte, R. J.; Graham, G. W. Studies of the Water-Gas-Shift Reaction on Ceria-Supported Pt, Pd, and Rh: Implications for Oxygen-Storage Properties. *Appl. Catal. B Environ.* **1998**, *15* (1), 107–114. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(97\)00040-4](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(97)00040-4).
- (48) Bruix, A.; Rodriguez, J. A.; Ramírez, P. J.; Senanayake, S. D.; Evans, J.; Park, J. B.; Stacchiola, D.; Liu, P.; Hrbek, J.; Illas, F. A New Type of Strong Metal–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* (21), 8968–8974. <https://doi.org/10.1021/ja302070k>.
- (49) Montini, T.; Melchionna, M.; Monai, M.; Fornasiero, P. Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂-Based Materials. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (10), 5987–6041. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00603>.

- (50) Kim, K.-J.; Lee, Y.-L.; Na, H.-S.; Ahn, S.-Y.; Shim, J.-O.; Jeon, B.-H.; Roh, H.-S. Efficient Waste to Energy Conversion Based on Co-CeO₂ Catalyzed Water-Gas Shift Reaction. *Catalysts* **2020**, *10* (4), 420. <https://doi.org/10.3390/catal10040420>.
- (51) Kalamaras, C. M.; Gonzalez, I. D.; Navarro, R. M.; Fierro, J. L. G.; Efstathiou, A. M. Effects of Reaction Temperature and Support Composition on the Mechanism of Water–Gas Shift Reaction over Supported-Pt Catalysts. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (23), 11595–11610. <https://doi.org/10.1021/jp201773a>.
- (52) Brenna, G. <1980>. New Catalysts for the H₂ Production by Water-Gas Shift Reaction Processes. Doctoral Thesis, Alma Mater Studiorum - Università di Bologna, 2011. <https://doi.org/10.6092/unibo/amsdottorato/3871>.
- (53) Shido, T.; Iwasawa, Y. Reactant-Promoted Reaction Mechanism for Water-Gas Shift Reaction on Rh-Doped CeO₂. *J. Catal.* **1993**, *141* (1), 71–81. <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1119>.
- (54) Jacobs, G.; Patterson, P. M.; Graham, U. M.; Sparks, D. E.; Davis, B. H. Low Temperature Water-Gas Shift: Kinetic Isotope Effect Observed for Decomposition of Surface Formates for Pt/Ceria Catalysts. *Appl. Catal. Gen.* **2004**, *269* (1), 63–73. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.03.049>.
- (55) Mhadeshwar, A. B.; Vlachos, D. G. Is the Water–Gas Shift Reaction on Pt Simple?: Computer-Aided Microkinetic Model Reduction, Lumped Rate Expression, and Rate-Determining Step. *Catal. Today* **2005**, *105* (1), 162–172. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.04.003>.
- (56) Mhadeshwar, A. B.; Vlachos, D. G. Microkinetic Modeling for Water-Promoted CO Oxidation, Water–Gas Shift, and Preferential Oxidation of CO on Pt. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (39), 15246–15258. <https://doi.org/10.1021/jp048698g>.
- (57) Carrasquillo-Flores, R.; Gallo, J. M. R.; Hahn, K.; Dumesic, J. A.; Mavrikakis, M. Density Functional Theory and Reaction Kinetics Studies of the Water–Gas Shift Reaction on Pt–Re Catalysts. *ChemCatChem* **2013**, *5* (12), 3690–3699. <https://doi.org/10.1002/cctc.201300365>.
- (58) Gokhale, A. A.; Dumesic, J. A.; Mavrikakis, M. On the Mechanism of Low-Temperature Water Gas Shift Reaction on Copper. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (4), 1402–1414. <https://doi.org/10.1021/ja0768237>.
- (59) Mudiyansele, K.; Senanayake, S. D.; Feria, L.; Kundu, S.; Baber, A. E.; Graciani, J.; Vidal, A. B.; Agnoli, S.; Evans, J.; Chang, R.; Axnanda, S.; Liu, Z.; Sanz, J. F.; Liu, P.; Rodriguez, J. A.; Stacchiola, D. J. Importance of the Metal–Oxide Interface in Catalysis: In Situ Studies of the Water–Gas Shift Reaction by Ambient-Pressure X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (19), 5101–5105. <https://doi.org/10.1002/anie.201210077>.
- (60) Aranifard, S.; Ammal, S. C.; Heyden, A. On the Importance of the Associative Carboxyl Mechanism for the Water-Gas Shift Reaction at Pt/CeO₂ Interface Sites. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (12), 6314–6323. <https://doi.org/10.1021/jp5000649>.
- (61) Sun, K.; Kohyama, M.; Tanaka, S.; Takeda, S. Reaction Mechanism of the Low-Temperature Water–Gas Shift Reaction on Au/TiO₂ Catalysts. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (22), 12178–12187. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02400>.
- (62) Baraj, E.; Ciahotný, K.; Hlinčík, T. The Water Gas Shift Reaction: Catalysts and Reaction Mechanism. *Fuel* **2021**, *288*, 119817. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119817>.
- (63) Burch, R. Gold Catalysts for Pure Hydrogen Production in the Water–Gas Shift Reaction: Activity, Structure and Reaction Mechanism. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8* (47), 5483–5500. <https://doi.org/10.1039/B607837K>.

- (64) Ammal, S. C.; Heyden, A. Titania-Supported Single-Atom Platinum Catalyst for Water-Gas Shift Reaction. *Chem. Ing. Tech.* **2017**, *89* (10), 1343–1349. <https://doi.org/10.1002/cite.201700046>.
- (65) Ammal, S. C.; Heyden, A. Understanding the Nature and Activity of Supported Platinum Catalysts for the Water–Gas Shift Reaction: From Metallic Nanoclusters to Alkali-Stabilized Single-Atom Cations. *ACS Catal.* **2019**, *9* (9), 7721–7740. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01560>.
- (66) Burch, R.; Goguet, A.; Meunier, F. C. A Critical Analysis of the Experimental Evidence for and against a Formate Mechanism for High Activity Water-Gas Shift Catalysts. *Appl. Catal. Gen.* **2011**, *409–410*, 3–12. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.09.034>.
- (67) Jacobs, G.; Graham, U. M.; Chenu, E.; Patterson, P. M.; Dozier, A.; Davis, B. H. Low-Temperature Water–Gas Shift: Impact of Pt Promoter Loading on the Partial Reduction of Ceria and Consequences for Catalyst Design. *J. Catal.* **2005**, *229* (2), 499–512. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.11.031>.
- (68) Jacobs, G.; Williams, L.; Graham, U.; Sparks, D.; Davis, B. H. Low-Temperature Water-Gas Shift: In-Situ DRIFTS–Reaction Study of a Pt/CeO₂ Catalyst for Fuel Cell Reformer Applications. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (38), 10398–10404. <https://doi.org/10.1021/jp0302055>.
- (69) Meunier, F. C.; Tibiletti, D.; Goguet, A.; Shekhtman, S.; Hardacre, C.; Burch, R. On the Complexity of the Water-Gas Shift Reaction Mechanism over a Pt/CeO₂ Catalyst: Effect of the Temperature on the Reactivity of Formate Surface Species Studied by Operando DRIFT during Isotopic Transient at Chemical Steady-State. *Catal. Today* **2007**, *126* (1), 143–147. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.10.003>.
- (70) Kalamaras, C. M.; Americanou, S.; Efstathiou, A. M. “Redox” vs “Associative Formate with –OH Group Regeneration” WGS Reaction Mechanism on Pt/CeO₂: Effect of Platinum Particle Size. *J. Catal.* **2011**, *279* (2), 287–300. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.01.024>.
- (71) Tibiletti, D.; Goguet, A.; Meunier, F. C.; Breen, J. P.; Burch, R. On the Importance of Steady-State Isotopic Techniques for the Investigation of the Mechanism of the Reverse Water-Gas-Shift Reaction. *Chem. Commun.* **2004**, No. 14, 1636–1637. <https://doi.org/10.1039/B403438D>.
- (72) Rodriguez, J. A.; Hanson, J. C.; Stacchiola, D.; Senanayake, S. D. In Situ/Operando Studies for the Production of Hydrogen through the Water-Gas Shift on Metal Oxide Catalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (29), 12004–12025. <https://doi.org/10.1039/C3CP50416F>.
- (73) Aranifard, S.; Ammal, S. C.; Heyden, A. On the Importance of Metal–Oxide Interface Sites for the Water–Gas Shift Reaction over Pt/CeO₂ Catalysts. *J. Catal.* **2014**, *309*, 314–324. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.10.012>.
- (74) Kalamaras, C. M.; Petalidou, K. C.; Efstathiou, A. M. The Effect of La³⁺-Doping of CeO₂ Support on the Water-Gas Shift Reaction Mechanism and Kinetics over Pt/Ce_{1-x}La_xO_{2-δ}. *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, *136–137*, 225–238. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.02.003>.
- (75) Kalamaras, C. M.; Dionysiou, D. D.; Efstathiou, A. M. Mechanistic Studies of the Water–Gas Shift Reaction over Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ Catalysts: The Effect of Pt Particle Size and Zr Dopant. *ACS Catal.* **2012**, *2* (12), 2729–2742. <https://doi.org/10.1021/cs3006204>.
- (76) Grabow, L. C.; Gokhale, A. A.; Evans, S. T.; Dumesic, J. A.; Mavrikakis, M. Mechanism of the Water Gas Shift Reaction on Pt: First Principles, Experiments, and Microkinetic Modeling. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (12), 4608–4617. <https://doi.org/10.1021/jp7099702>.

- (77) Meunier, F. C.; Goguet, A.; Hardacre, C.; Burch, R.; Thompsett, D. Quantitative DRIFTS Investigation of Possible Reaction Mechanisms for the Water–Gas Shift Reaction on High-Activity Pt- and Au-Based Catalysts. *J. Catal.* **2007**, *252* (1), 18–22. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.09.003>.
- (78) Duarte de Farias, A. M.; Barandas, A. P. M. G.; Perez, R. F.; Fraga, M. A. Water-Gas Shift Reaction over Magnesia-Modified Pt/CeO₂ Catalysts. *J. Power Sources* **2007**, *165* (2), 854–860. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.12.054>.
- (79) Jacobs, G.; Williams, L.; Graham, U.; Thomas, G. A.; Sparks, D. E.; Davis, B. H. Low Temperature Water–Gas Shift: In Situ DRIFTS-Reaction Study of Ceria Surface Area on the Evolution of Formates on Pt/CeO₂ Fuel Processing Catalysts for Fuel Cell Applications. *Appl. Catal. Gen.* **2003**, *252* (1), 107–118. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00410-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00410-1).
- (80) Jacobs, G.; Patterson, P. M.; Williams, L.; Chenu, E.; Sparks, D.; Thomas, G.; Davis, B. H. Water-Gas Shift: In Situ Spectroscopic Studies of Noble Metal Promoted Ceria Catalysts for CO Removal in Fuel Cell Reformers and Mechanistic Implications. *Appl. Catal. Gen.* **2004**, *262* (2), 177–187. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.11.025>.
- (81) Palma, V.; Pietrosanto, A.; Martino, M.; Reverchon, E.; Marco, I. D. Supercritical Antisolvent Process to Produce Cerium Oxide Nanoparticles as a Support for High-Activity Platinum Catalysts. *Chem. Eng. Trans.* **2017**, *57*, 967–972. <https://doi.org/10.3303/CET1757162>.
- (82) Potdar, H. S.; Jeong, D.-W.; Kim, K.-S.; Roh, H.-S. Synthesis of Highly Active Nano-Sized Pt/CeO₂ Catalyst via a Cerium Hydroxy Carbonate Precursor for Water Gas Shift Reaction. *Catal. Lett.* **2011**, *141* (9), 1268–1274. <https://doi.org/10.1007/s10562-011-0656-5>.
- (83) Roh, H.-S.; Potdar, H. S.; Jeong, D.-W.; Kim, K.-S.; Shim, J.-O.; Jang, W.-J.; Koo, K. Y.; Yoon, W. L. Synthesis of Highly Active Nano-Sized (1wt.% Pt/CeO₂) Catalyst for Water Gas Shift Reaction in Medium Temperature Application. *Catal. Today* **2012**, *185* (1), 113–118. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.10.016>.
- (84) Torrente-Murciano, L.; Garcia-Garcia, F. R. Effect of Nanostructured Support on the WGS Activity of Pt/CeO₂ Catalysts. *Catal. Commun.* **2015**, *71*, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.07.021>.
- (85) Mei, Z.; Li, Y.; Fan, M.; Zhao, L.; Zhao, J. Effect of the Interactions between Pt Species and Ceria on Pt/Ceria Catalysts for Water Gas Shift: The XPS Studies. *Chem. Eng. J.* **2015**, *259*, 293–302. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.125>.
- (86) Park, Y. M.; Son, M.; Park, M.-J.; Bae, J. W. Effects of Pt Precursors on Pt/CeO₂ to Water-Gas Shift (WGS) Reaction Activity with Langmuir-Hinshelwood Model-Based Kinetics. *Int. J. Hydrog. Energy* **2020**, *45* (51), 26953–26966. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.296>.
- (87) Pastor-Pérez, L.; Ramos-Fernández, E. V.; Sepúlveda-Escribano, A. Effect of the CeO₂ Synthesis Method on the Behaviour of Pt/CeO₂ Catalysis for the Water-Gas Shift Reaction. *Int. J. Hydrog. Energy* **2019**, *44* (39), 21837–21846. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.206>.
- (88) Jain, R.; Maric, R. Synthesis of Nano-Pt onto Ceria Support as Catalyst for Water–Gas Shift Reaction by Reactive Spray Deposition Technology. *Appl. Catal. Gen.* **2014**, *475*, 461–468. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.01.053>.
- (89) Lu, P.; Qiao, B.; Lu, N.; Hyun, D. C.; Wang, J.; Kim, M. J.; Liu, J.; Xia, Y. Photochemical Deposition of Highly Dispersed Pt Nanoparticles on Porous CeO₂ Nanofibers for the Water-Gas Shift Reaction. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25* (26), 4153–4162. <https://doi.org/10.1002/adfm.201501392>.

- (90) Chen, Y.; Lin, J.; Wang, X. Noble-Metal Based Single-Atom Catalysts for the Water-Gas Shift Reaction. *Chem. Commun.* **2021**, 58 (2), 208–222. <https://doi.org/10.1039/D1CC04051K>.
- (91) Fu, Q.; Saltsburg, H.; Flytzani-Stephanopoulos, M. Active Nonmetallic Au and Pt Species on Ceria-Based Water-Gas Shift Catalysts. *Science* **2003**, 301 (5635), 935–938. <https://doi.org/10.1126/science.1085721>.
- (92) Pierre, D.; Deng, W.; Flytzani-Stephanopoulos, M. The Importance of Strongly Bound Pt–CeO_x Species for the Water-Gas Shift Reaction: Catalyst Activity and Stability Evaluation. *Top. Catal.* **2007**, 46 (3), 363–373. <https://doi.org/10.1007/s11244-007-9013-8>.
- (93) Karpenko, A.; Leppelt, R.; Plzak, V.; Behm, R. J. The Role of Cationic Au³⁺ and Nonionic Au⁰ Species in the Low-Temperature Water–Gas Shift Reaction on Au/CeO₂ Catalysts. *J. Catal.* **2007**, 252 (2), 231–242. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.09.017>.
- (94) Kim, C. H.; Thompson, L. T. On the Importance of Nanocrystalline Gold for Au/CeO₂ Water–Gas Shift Catalysts. *J. Catal.* **2006**, 244 (2), 248–250. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.08.018>.
- (95) Tiwari, R.; Sarkar, B.; Tiwari, R.; Pendem, C.; Sasaki, T.; Saran, S.; Bal, R. Pt Nanoparticles with Tuneable Size Supported on Nanocrystalline Ceria for the Low Temperature Water-Gas-Shift (WGS) Reaction. *J. Mol. Catal. Chem.* **2014**, 395, 117–123. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.08.021>.
- (96) Yuan, K.; Guo, Y.; Lin, Q.-L.; Huang, L.; Ren, J.-T.; Liu, H.-C.; Yan, C.-H.; Zhang, Y.-W. Size Effect-Tuned Water Gas Shift Reaction Activity and Pathway on Ceria Supported Platinum Catalysts. *J. Catal.* **2021**, 394, 121–130. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.12.035>.
- (97) Li, Y.; Kottwitz, M.; Vincent, J. L.; Enright, M. J.; Liu, Z.; Zhang, L.; Huang, J.; Senanayake, S. D.; Yang, W.-C. D.; Crozier, P. A.; Nuzzo, R. G.; Frenkel, A. I. Dynamic Structure of Active Sites in Ceria-Supported Pt Catalysts for the Water Gas Shift Reaction. *Nat. Commun.* **2021**, 12 (1), 914. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21132-4>.
- (98) TROVARELLI, A. Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials. *Catal. Rev.* **1996**, 38 (4), 439–520. <https://doi.org/10.1080/01614949608006464>.
- (99) Ivanov, I.; Petrova, P.; Georgiev, V.; Batakliiev, T.; Karakirova, Y.; Serga, V.; Kulikova, L.; Eliyas, A.; Rakovsky, S. Comparative Study of Ceria Supported Nano-Sized Platinum Catalysts Synthesized by Extractive-Pyrolytic Method for Low-Temperature WGS Reaction. *Catal. Lett.* **2013**, 143 (9), 942–949. <https://doi.org/10.1007/s10562-013-1078-3>.
- (100) Liu, B.; Goldbach, A.; Xu, H. Sour Water–Gas Shift Reaction over Pt/CeO₂ Catalysts. *Catal. Today* **2011**, 171 (1), 304–311. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.03.050>.
- (101) Zalc, J. M.; Sokolovskii, V.; Löffler, D. G. Are Noble Metal-Based Water–Gas Shift Catalysts Practical for Automotive Fuel Processing? *J. Catal.* **2002**, 206 (1), 169–171. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3465>.
- (102) Wang, X.; Gorte, R. J.; Wagner, J. P. Deactivation Mechanisms for Pd/Ceria during the Water–Gas-Shift Reaction. *J. Catal.* **2002**, 212 (2), 225–230. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3789>.
- (103) Liu, X.; Ruettinger, W.; Xu, X.; Farrauto, R. Deactivation of Pt/CeO₂ Water-Gas Shift Catalysts Due to Shutdown/Startup Modes for Fuel Cell Applications. *Appl. Catal. B Environ.* **2005**, 56 (1), 69–75. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.04.026>.
- (104) Fu, Q.; Deng, W.; Saltsburg, H.; Flytzani-Stephanopoulos, M. Activity and Stability of Low-Content Gold–Cerium Oxide Catalysts for the Water–Gas Shift Reaction. *Appl. Catal. B Environ.* **2005**, 56 (1), 57–68. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.07.015>.

- (105) Deng, W.; Flytzani-Stephanopoulos, M. On the Issue of the Deactivation of Au–Cerium and Pt–Cerium Water–Gas Shift Catalysts in Practical Fuel-Cell Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (14), 2285–2289. <https://doi.org/10.1002/anie.200503220>.
- (106) Ruettinger, W.; Liu, X.; Farrauto, R. J. Mechanism of Aging for a Pt/CeO₂-ZrO₂ Water Gas Shift Catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **2006**, *65* (1), 135–141. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.01.005>.
- (107) Ashok, J.; Wai, M. H.; Kawi, S. Nickel-Based Catalysts for High-Temperature Water Gas Shift Reaction-Methane Suppression. *ChemCatChem* **2018**, *10* (18), 3927–3942. <https://doi.org/10.1002/cctc.201800031>.
- (108) Palma, V.; Gallucci, F.; Pullumbi, P.; Ruocco, C.; Meloni, E.; Martino, M. Pt/Re/CeO₂ Based Catalysts for CO-Water–Gas Shift Reaction: From Powders to Structured Catalyst. *Catalysts* **2020**, *10* (5), 564. <https://doi.org/10.3390/catal10050564>.
- (109) Evin, H. N.; Jacobs, G.; Ruiz-Martinez, J.; Thomas, G. A.; Davis, B. H. Low Temperature Water–Gas Shift: Alkali Doping to Facilitate Formate C–H Bond Cleaving over Pt/Ceria Catalysts—An Optimization Problem. *Catal. Lett.* **2008**, *120* (3–4), 166–178. <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9297-0>.
- (110) Evin, H. N.; Jacobs, G.; Ruiz-Martinez, J.; Graham, U. M.; Dozier, A.; Thomas, G.; Davis, B. H. Low Temperature Water–Gas Shift/Methanol Steam Reforming: Alkali Doping to Facilitate the Scission of Formate and Methoxy C–H Bonds over Pt/Ceria Catalyst. *Catal. Lett.* **2008**, *122* (1–2), 9–19. <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9352-x>.
- (111) Günay, M. E.; Akpınar, F.; Onsan, Z. I.; Yildirim, R. Investigation of Water Gas-Shift Activity of Pt–MO_x–CeO₂/Al₂O₃ (M = K, Ni, Co) Using Modular Artificial Neural Networks. *Int. J. Hydrog. Energy* **2012**, *37* (3), 2094–2102. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.09.148>.
- (112) Hwang, K.; Ihm, S.; Park, J. Enhanced CeO₂-Supported Pt Catalyst for Water–Gas Shift Reaction. *Fuel Process. Technol.* **2010**, *91* (7), 729–736. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.02.004>.
- (113) Wang, X.; Gorte, R. J. The Effect of Fe and Other Promoters on the Activity of Pd/Ceria for the Water-Gas Shift Reaction. *Appl. Catal. Gen.* **2003**, *247* (1), 157–162. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00095-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00095-4).
- (114) Gorte, R. J.; Zhao, S. Studies of the Water-Gas-Shift Reaction with Ceria-Supported Precious Metals. *Catal. Today* **2005**, *104* (1), 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.03.034>.
- (115) C, F. Mecaware : une technologie de rupture pour recycler les métaux et terres rares des déchets technologiques. *Techniques de l'Ingénieur*.
- (116) Agarwal, S.; Mojet, B. L.; Lefferts, L.; Datye, A. K. Chapter 2 - Ceria Nanoshapes-Structural and Catalytic Properties. *Catal. Mater. Well-Defin. Struct.* **2015**, 31–70. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801217-8.00002-5>.
- (117) Mukherjee, D.; Reddy, B. M. Noble Metal-Free CeO₂-Based Mixed Oxides for CO and Soot Oxidation. *Catal. Today* **2018**, *309*, 227–235. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.06.017>.
- (118) Yao, S. Y.; Xu, W. Q.; Johnston-Peck, A. C.; Zhao, F. Z.; Liu, Z. Y.; Luo, S.; Senanayake, S. D.; Martínez-Arias, A.; Liu, W. J.; Rodriguez, J. A. Morphological Effects of the Nanostructured Ceria Support on the Activity and Stability of CuO/CeO₂ Catalysts for the Water-Gas Shift Reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (32), 17183–17195. <https://doi.org/10.1039/C4CP02276A>.
- (119) Mann, A. K. P.; Wu, Z.; Overbury, S. H. Chapter 3 - The Characterization and Structure-Dependent Catalysis of Ceria with Well-Defined Facets. In *Catalysis by Materials with Well-Defined Structures*; Wu, Z., Overbury, S. H., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2015; pp 71–97. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801217-8.00003-7>.

- (120) Huang, X.-S.; Sun, H.; Wang, L.-C.; Liu, Y.-M.; Fan, K.-N.; Cao, Y. Morphology Effects of Nanoscale Ceria on the Activity of Au/CeO₂ Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation. *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, *90* (1), 224–232. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.03.015>.
- (121) Mai, H.-X.; Sun, L.-D.; Zhang, Y.-W.; Si, R.; Feng, W.; Zhang, H.-P.; Liu, H.-C.; Yan, C.-H. Shape-Selective Synthesis and Oxygen Storage Behavior of Ceria Nanopolyhedra, Nanorods, and Nanocubes. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (51), 24380–24385. <https://doi.org/10.1021/jp055584b>.
- (122) Tana; Zhang, M.; Li, J.; Li, H.; Li, Y.; Shen, W. Morphology-Dependent Redox and Catalytic Properties of CeO₂ Nanostructures: Nanowires, Nanorods and Nanoparticles. *Catal. Today* **2009**, *148* (1), 179–183. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.02.016>.
- (123) Chang, K.; Zhang, H.; Cheng, M.; Lu, Q. Application of Ceria in CO₂ Conversion Catalysis. *ACS Catal.* **2020**, *10* (1), 613–631. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b03935>.
- (124) Gaudillère, C.; Vernoux, P.; Mirodatos, C.; Caboche, G.; Farrusseng, D. Screening of Ceria-Based Catalysts for Internal Methane Reforming in Low Temperature SOFC. *Catal. Today* **2010**, *157* (1), 263–269. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.02.062>.
- (125) Zhang, B.; Zhang, S.; Liu, B. Effect of Oxygen Vacancies on Ceria Catalyst for Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *529*, 147068. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147068>.
- (126) Skorodumova, N. V.; Simak, S. I.; Lundqvist, B. I.; Abrikosov, I. A.; Johansson, B. Quantum Origin of the Oxygen Storage Capability of Ceria. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89* (16), 166601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.166601>.
- (127) Bernal, S.; Calvino, J. J.; Cifredo, G. A.; Rodriguez-Izquierdo, J. M. Comments on "Redox Processes on Pure Ceria and Rh/CeO₂ Catalyst Monitored by X-Ray Absorption (Fast Acquisition Mode)". *J. Phys. Chem.* **1995**, *99* (30), 11794–11796. <https://doi.org/10.1021/j100030a025>.
- (128) Li, H.-Y.; Wang, H.-F.; Gong, X.-Q.; Guo, Y.-L.; Guo, Y.; Lu, G.; Hu, P. Multiple Configurations of the Two Excess 4f Electrons on Defective CeO₂(111): Origin and Implications. *Phys. Rev. B* **2009**, *79* (19), 193401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.193401>.
- (129) Xu, J.; Harmer, J.; Li, G.; Chapman, T.; Collier, P.; Longworth, S.; Tsang, S. C. Size Dependent Oxygen Buffering Capacity of Ceria Nanocrystals. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (11), 1887–1889. <https://doi.org/10.1039/B923780A>.
- (130) Migani, A.; Vayssilov, G. N.; Bromley, S. T.; Illas, F.; Neyman, K. M. Dramatic Reduction of the Oxygen Vacancy Formation Energy in Ceria Particles: A Possible Key to Their Remarkable Reactivity at the Nanoscale. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (46), 10535–10546. <https://doi.org/10.1039/C0JM01908A>.
- (131) Trovarelli, A.; Llorca, J. Ceria Catalysts at Nanoscale: How Do Crystal Shapes Shape Catalysis? *ACS Catal.* **2017**, *7* (7), 4716–4735. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01246>.
- (132) Dutta, P.; Pal, S.; Seehra, M. S.; Shi, Y.; Eyring, E. M.; Ernst, R. D. Concentration of Ce³⁺ and Oxygen Vacancies in Cerium Oxide Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (21), 5144–5146. <https://doi.org/10.1021/cm061580n>.
- (133) Migani, A.; Vayssilov, G. N.; Bromley, S. T.; Illas, F.; Neyman, K. M. Greatly Facilitated Oxygen Vacancy Formation in Ceria Nanocrystallites. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (32), 5936–5938. <https://doi.org/10.1039/C0CC01091J>.
- (134) Sk, M. A.; Kozlov, S. M.; Lim, K. H.; Migani, A.; Neyman, K. M. Oxygen Vacancies in Self-Assemblies of Ceria Nanoparticles. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (43), 18329–18338. <https://doi.org/10.1039/C4TA02200A>.

- (135) Nolan, M.; Fearon, J. E.; Watson, G. W. Oxygen Vacancy Formation and Migration in Ceria. *Solid State Ion.* **2006**, *177* (35), 3069–3074. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.07.045>.
- (136) Bruix, A.; Neyman, K. M. Modeling Ceria-Based Nanomaterials for Catalysis and Related Applications. *Catal. Lett.* **2016**, *146* (10), 2053–2080. <https://doi.org/10.1007/s10562-016-1799-1>.
- (137) Carraro, F.; Fapohunda, A.; Paganini, M. C.; Agnoli, S. Morphology and Size Effect of Ceria Nanostructures on the Catalytic Performances of Pd/CeO₂ Catalysts for Methanol Decomposition to Syngas. *ACS Appl. Nano Mater.* **2018**, *1* (4), 1492–1501. <https://doi.org/10.1021/acsanm.7b00408>.
- (138) Tabakova, T.; Boccuzzi, F.; Manzoli, M.; Sobczak, J. W.; Idakiev, V.; Andreeva, D. Effect of Synthesis Procedure on the Low-Temperature WGS Activity of Au/Ceria Catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **2004**, *49* (2), 73–81. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.11.014>.
- (139) Farmer, J. A.; Campbell, C. T. Ceria Maintains Smaller Metal Catalyst Particles by Strong Metal-Support Bonding. *Science* **2010**, *329* (5994), 933–936. <https://doi.org/10.1126/science.1191778>.
- (140) Alcalá, R.; DeLaRiva, A.; Peterson, E. J.; Benavidez, A.; Garcia-Vargas, C. E.; Jiang, D.; Pereira-Hernández, X. I.; Brongersma, H. H.; Veen, R. ter; Staněk, J.; Miller, J. T.; Wang, Y.; Datye, A. Atomically Dispersed Dopants for Stabilizing Ceria Surface Area. *Appl. Catal. B Environ.* **2021**, *284*, 119722. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119722>.
- (141) Nagai, Y.; Dohmae, K.; Ikeda, Y.; Takagi, N.; Tanabe, T.; Hara, N.; Guilera, G.; Pascarelli, S.; Newton, M. A.; Kuno, O.; Jiang, H.; Shinjoh, H.; Matsumoto, S. In Situ Redispersion of Platinum Autoexhaust Catalysts: An On-Line Approach to Increasing Catalyst Lifetimes? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (48), 9303–9306. <https://doi.org/10.1002/anie.200803126>.
- (142) Murrell, L. L.; Tauster, S. J.; Anderson, D. R. Laser Raman Characterization of Surface Phase Precious Metal Oxides Formed on CeO₂. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Crucq, A., Ed.; Elsevier, 1991; Vol. 71, pp 275–289. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)62984-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)62984-5).
- (143) Nagai, Y.; Hirabayashi, T.; Dohmae, K.; Takagi, N.; Minami, T.; Shinjoh, H.; Matsumoto, S. Sintering Inhibition Mechanism of Platinum Supported on Ceria-Based Oxide and Pt-Oxide-Support Interaction. *J. Catal.* **2006**, *242* (1), 103–109. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.06.002>.
- (144) Jones, J.; Xiong, H.; DeLaRiva, A. T.; Peterson, E. J.; Pham, H.; Challa, S. R.; Qi, G.; Oh, S.; Wiebenga, M. H.; Pereira Hernández, X. I.; Wang, Y.; Datye, A. K. Thermally Stable Single-Atom Platinum-on-Ceria Catalysts via Atom Trapping. *Science* **2016**, *353* (6295), 150–154. <https://doi.org/10.1126/science.aaf8800>.
- (145) Campbell, C. T. Electronic Perturbations. *Nat. Chem.* **2012**, *4* (8), 597–598. <https://doi.org/10.1038/nchem.1412>.
- (146) Yao, H. C.; Yao, Y. F. Y. Ceria in Automotive Exhaust Catalysts: I. Oxygen Storage. *J. Catal.* **1984**, *86* (2), 254–265. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90371-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90371-3).
- (147) Matthey, J. *Promoting Platinum Metals by Ceria*. Johnson Matthey Technology Review. <https://www.technology.matthey.com/article/32/2/73-83/> (accessed 2021-12-17).
- (148) Abbasi, Z.; Haghghi, M.; Fatehifar, E.; Saedy, S. Synthesis and Physicochemical Characterizations of Nanostructured Pt/Al₂O₃-CeO₂ Catalysts for Total Oxidation of VOCs. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *186* (2), 1445–1454. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.034>.

- (149) Lee, J.; Ryou, Y.; Chan, X.; Kim, T. J.; Kim, D. H. How Pt Interacts with CeO₂ under the Reducing and Oxidizing Environments at Elevated Temperature: The Origin of Improved Thermal Stability of Pt/CeO₂ Compared to CeO₂. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (45), 25870–25879. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b08656>.
- (150) Loridant, S. Raman Spectroscopy as a Powerful Tool to Characterize Ceria-Based Catalysts. *Catal. Today* **2021**, *373*, 98–111. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.03.044>.
- (151) Gonzalez Castaño, M.; Reina, T. R.; Ivanova, S.; Centeno, M. A.; Odriozola, J. A. Pt vs. Au in Water–Gas Shift Reaction. *J. Catal.* **2014**, *314*, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.03.014>.
- (152) Piccolo, L. Restructuring Effects of the Chemical Environment in Metal Nanocatalysis and Single-Atom Catalysis. *Catal. Today* **2021**, *373*, 80–97. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.03.052>.
- (153) Zhang, F.; Chan, S.-W.; Spanier, J. E.; Apak, E.; Jin, Q.; Robinson, R. D.; Herman, I. P. Cerium Oxide Nanoparticles: Size-Selective Formation and Structure Analysis. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80* (1), 127–129. <https://doi.org/10.1063/1.1430502>.
- (154) Schilling, C.; Hofmann, A.; Hess, C.; Ganduglia-Pirovano, M. V. Raman Spectra of Polycrystalline CeO₂: A Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (38), 20834–20849. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06643>.
- (155) Spanier, J. E.; Robinson, R. D.; Zhang, F.; Chan, S.-W.; Herman, I. P. Size-Dependent Properties of CeO_{2-y} Nanoparticles as Studied by Raman Scattering. *Phys. Rev. B* **2001**, *64* (24), 245407. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.245407>.
- (156) Kosacki, I.; Suzuki, T.; Anderson, H. U.; Colomban, P. Raman Scattering and Lattice Defects in Nanocrystalline CeO₂ Thin Films. *Solid State Ion.* **2002**, *149* (1), 99–105. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00104-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00104-2).
- (157) Yang, C. C.; Li, S. Size-Dependent Raman Red Shifts of Semiconductor Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (45), 14193–14197. <https://doi.org/10.1021/jp804621v>.
- (158) Popovic, Z.; Dohčević-Mitrović, Z.; Cros, A.; Cantarero, A. Raman Scattering Study of the Anharmonic Effects in CeO_{2-y} Nanocrystals. *J. Phys.-Condens. Matter - J PHYS-CONDENS MATTER* **2007**, *19*.
- (159) Oliveira, A. C.; da Silva, A. N.; Junior, J. A. L.; Freire, P. T. C.; Oliveira, A. C.; Filho, J. M. Structural Changes in Nanostructured Catalytic Oxides Monitored by Raman Spectroscopy: Effect of the Laser Heating. *J. Phys. Chem. Solids* **2017**, *102*, 90–98. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2016.11.005>.
- (160) Zhu, H.; Yang, C.; Li, Q.; Ren, Y.; Neufeind, J. C.; Gu, L.; Liu, H.; Fan, L.; Chen, J.; Deng, J.; Wang, N.; Hong, J.; Xing, X. Charge Transfer Drives Anomalous Phase Transition in Ceria. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 5063. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07526-x>.
- (161) Ziemba, M.; Stark, D.; Hess, C. Combined DFT and Operando Spectroscopic Study of the Water-Gas Shift Reaction over Ceria-Based Catalysts: The Role of the Noble Metal and Ceria Faceting. *Chem. Proc.* **2020**, *2* (1), 23. <https://doi.org/10.3390/ECCS2020-07531>.
- (162) Schilling, C.; Hess, C. Elucidating the Role of Support Oxygen in the Water–Gas Shift Reaction over Ceria-Supported Gold Catalysts Using Operando Spectroscopy. *ACS Catal.* **2019**, *9* (2), 1159–1171. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04536>.
- (163) Ziemba, M.; Ganduglia-Pirovano, M. V.; Hess, C. Insight into the Mechanism of the Water–Gas Shift Reaction over Au/CeO₂ Catalysts Using Combined Operando Spectroscopies. *Faraday Discuss.* **2021**, *229* (0), 232–250. <https://doi.org/10.1039/C9FD00133F>.
- (164) Ferré, G.; Aouine, M.; Bosselet, F.; Burel, L.; Aires, F. J. C. S.; Geantet, C.; Ntais, S.; Maurer, F.; Casapu, M.; Grunwaldt, J.-D.; Epicier, T.; Loridant, S.; Vernoux, P.

- Exploiting the Dynamic Properties of Pt on Ceria for Low-Temperature CO Oxidation. *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10* (12), 3904–3917. <https://doi.org/10.1039/D0CY00732C>.
- (165) Resasco, J.; DeRita, L.; Dai, S.; Chada, J. P.; Xu, M.; Yan, X.; Finzel, J.; Hanukovich, S.; Hoffman, A. S.; Graham, G. W.; Bare, S. R.; Pan, X.; Christopher, P. Uniformity Is Key in Defining Structure–Function Relationships for Atomically Dispersed Metal Catalysts: The Case of Pt/CeO₂. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (1), 169–184. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b09156>.
- (166) Kottwitz, M.; Li, Y.; Palomino, R. M.; Liu, Z.; Wang, G.; Wu, Q.; Huang, J.; Timoshenko, J.; Senanayake, S. D.; Balasubramanian, M.; Lu, D.; Nuzzo, R. G.; Frenkel, A. I. Local Structure and Electronic State of Atomically Dispersed Pt Supported on Nanosized CeO₂. *ACS Catal.* **2019**, *9* (9), 8738–8748. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b02083>.
- (167) Maurer, F.; Jelic, J.; Wang, J.; Gänzler, A.; Dolcet, P.; Wöll, C.; Wang, Y.; Studt, F.; Casapu, M.; Grunwaldt, J.-D. Tracking the Formation, Fate and Consequence for Catalytic Activity of Pt Single Sites on CeO₂. *Nat. Catal.* **2020**, *3* (10), 824–833. <https://doi.org/10.1038/s41929-020-00508-7>.
- (168) Lu, Y.; Zhou, S.; Kuo, C.-T.; Kunwar, D.; Thompson, C.; Hoffman, A. S.; Boubnov, A.; Lin, S.; Datye, A. K.; Guo, H.; Karim, A. M. Unraveling the Intermediate Reaction Complexes and Critical Role of Support-Derived Oxygen Atoms in CO Oxidation on Single-Atom Pt/CeO₂. *ACS Catal.* **2021**, *11* (14), 8701–8715. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c01900>.
- (169) Nie, L.; Mei, D.; Xiong, H.; Peng, B.; Ren, Z.; Hernandez, X. I. P.; DeLaRiva, A.; Wang, M.; Engelhard, M. H.; Kovarik, L.; Datye, A. K.; Wang, Y. Activation of Surface Lattice Oxygen in Single-Atom Pt/CeO₂ for Low-Temperature CO Oxidation. *Science* **2017**, *358* (6369), 1419–1423. <https://doi.org/10.1126/science.aa02109>.
- (170) Meunier, F. C. Relevance of IR Spectroscopy of Adsorbed CO for the Characterization of Heterogeneous Catalysts Containing Isolated Atoms. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125* (40), 21810–21823. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c06784>.
- (171) Aleksandrov, H. A.; Neyman, K. M.; Hadjiivanov, K. I.; Vayssilov, G. N. Can the State of Platinum Species Be Unambiguously Determined by the Stretching Frequency of an Adsorbed CO Probe Molecule? *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (32), 22108–22121. <https://doi.org/10.1039/C6CP03988J>.
- (172) Holmgren, A.; Andersson, B.; Duprez, D. Interactions of CO with Pt/Ceria Catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **1999**, *22* (3), 215–230. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00047-8](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00047-8).
- (173) Jin, T.; Zhou, Y.; Mains, G. J.; White, J. M. Infrared and X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide on Platinum/Ceria. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91* (23), 5931–5937. <https://doi.org/10.1021/j100307a023>.
- (174) F. Bekheet, M.; Grünbacher, M.; Schlicker, L.; Gili, A.; Doran, A.; Dirk Epping, J.; Gurlo, A.; Klötzer, B.; Penner, S. On the Structural Stability of Crystalline Ceria Phases in Undoped and Acceptor-Doped Ceria Materials under in Situ Reduction Conditions. *CrystEngComm* **2019**, *21* (1), 145–154. <https://doi.org/10.1039/C8CE01726C>.
- (175) Shahed, S. M. F.; Hasegawa, T.; Sainoo, Y.; Watanabe, Y.; Isomura, N.; Beniya, A.; Hirata, H.; Komeda, T. STM and XPS Study of CeO₂(111) Reduction by Atomic Hydrogen. *Surf. Sci.* **2014**, *628*, 30–35. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2014.05.008>.
- (176) Zhang, F.; Wang, P.; Koberstein, J.; Khalid, S.; Chan, S.-W. Cerium Oxidation State in Ceria Nanoparticles Studied with X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Absorption near Edge Spectroscopy. *Surf. Sci.* **2004**, *563* (1), 74–82. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.05.138>.

- (177) Stair, P. C. The Application of UV Raman Spectroscopy for the Characterization of Catalysts and Catalytic Reactions. In *Advances in Catalysis*; Gates, B. C., Knözinger, H., Eds.; Academic Press, 2007; Vol. 51, pp 75–98. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(06\)51002-8](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(06)51002-8).
- (178) Vindigni, F.; Manzoli, M.; Damin, A.; Tabakova, T.; Zecchina, A. Surface and Inner Defects in Au/CeO₂ WGS Catalysts: Relation between Raman Properties, Reactivity and Morphology. *Chem. – Eur. J.* **2011**, *17* (16), 4356–4361. <https://doi.org/10.1002/chem.201003214>.
- (179) Avisar, D.; Livneh, T. The Raman-Scattering of A-Type Ce₂O₃. *Vib. Spectrosc.* **2016**, *86*, 14–16. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2016.05.006>.
- (180) Dai, Q.; Huang, H.; Zhu, Y.; Deng, W.; Bai, S.; Wang, X.; Lu, G. Catalysis Oxidation of 1,2-Dichloroethane and Ethyl Acetate over Ceria Nanocrystals with Well-Defined Crystal Planes. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *117–118*, 360–368. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.02.001>.
- (181) Binet, C.; Badri, A.; Lavalley, J.-C. A Spectroscopic Characterization of the Reduction of Ceria from Electronic Transitions of Intrinsic Point Defects. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98* (25), 6392–6398. <https://doi.org/10.1021/j100076a025>.
- (182) Reddy, B. M.; Lakshmanan, P.; Khan, A.; Lorient, S.; López-Cartes, C.; Rojas, T. C.; Fernández, A. Surface Stabilized Nanosized Ce_xZr_{1-x}O₂ Solid Solutions over SiO₂: Characterization by XRD, Raman, and HREM Techniques. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (28), 13545–13552. <https://doi.org/10.1021/jp051438u>.
- (183) Agarwal, S.; Lefferts, L.; Mojet, B. L. Ceria Nanocatalysts: Shape Dependent Reactivity and Formation of OH. *ChemCatChem* **2013**, *5* (2), 479–489. <https://doi.org/10.1002/cctc.201200491>.
- (184) Wang, X.; Li, M.; Wu, Z. In Situ Spectroscopic Insights into the Redox and Acid-Base Properties of Ceria Catalysts. *Chin. J. Catal.* **2021**, *42* (12), 2122–2140. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63806-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63806-8).
- (185) Wu, Z.; Li, M.; Howe, J.; Meyer, H. M.; Overbury, S. H. Probing Defect Sites on CeO₂ Nanocrystals with Well-Defined Surface Planes by Raman Spectroscopy and O₂ Adsorption. *Langmuir* **2010**, *26* (21), 16595–16606. <https://doi.org/10.1021/la101723w>.
- (186) Badri, A.; Binet, C.; Lavalley, J.-C. An FTIR Study of Surface Ceria Hydroxy Groups during a Redox Process with H₂. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92* (23), 4669–4673. <https://doi.org/10.1039/FT9969204669>.
- (187) Yang, C.; Yu, X.; Heißler, S.; Nefedov, A.; Colussi, S.; Llorca, J.; Trovarelli, A.; Wang, Y.; Wöll, C. Surface Faceting and Reconstruction of Ceria Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (1), 375–379. <https://doi.org/10.1002/anie.201609179>.
- (188) Binet, C.; Daturi, M.; Lavalley, J.-C. IR Study of Polycrystalline Ceria Properties in Oxidised and Reduced States. *Catal. Today* **1999**, *50* (2), 207–225. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00504-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00504-5).
- (189) Jurado, L.; García-Moncada, N.; Bobadilla, L. F.; Romero-Sarria, F.; Odriozola, J. A. Elucidation of Water Promoter Effect of Proton Conductor in WGS Reaction over Pt-Based Catalyst: An Operando DRIFTS Study. *Catalysts* **2020**, *10* (8), 841. <https://doi.org/10.3390/catal10080841>.
- (190) Bazin, P.; Saur, O.; Lavalley, J.; 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* (1), 187–194. <https://doi.org/10.1039/B414159H>.
- (191) Panagiotopoulou, P.; Papavasiliou, J.; Avgouropoulos, G.; Ioannides, T.; Kondarides, D. I. Water–Gas Shift Activity of Doped Pt/CeO₂ Catalysts. *Chem. Eng. J.* **2007**, *134* (1), 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.03.054>.

- (192) Di, M.; Simmance, K.; Schaefer, A.; Feng, Y.; Hemmingsson, F.; Skoglundh, M.; Bell, T.; Thompsett, D.; Ajakaiye Jensen, L. I.; Blomberg, S.; Carlsson, P.-A. Chasing PtO_x Species in Ceria Supported Platinum during CO Oxidation Extinction with Correlative Operando Spectroscopic Techniques. *J. Catal.* **2022**, *409*, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.03.022>.
- (193) Pozdnyakova, O.; Teschner, D.; Woosch, A.; Kröhnert, J.; Steinhauer, B.; Sauer, H.; Toth, L.; Jentoft, F. C.; Knop-Gericke, A.; Paál, Z.; Schlögl, R. Preferential CO Oxidation in Hydrogen (PROX) on Ceria-Supported Catalysts, Part I: Oxidation State and Surface Species on Pt/CeO₂ under Reaction Conditions. *J. Catal.* **2006**, *237* (1), 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.10.014>.
- (194) Matolín, V.; Matolínová, I.; Sedláček, L.; Prince, K. C.; Skála, T. A Resonant Photoemission Applied to Cerium Oxide Based Nanocrystals. *Nanotechnology* **2009**, *20* (21), 215706. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/21/215706>.
- (195) Lykhach, Y.; Johánek, V.; Aleksandrov, H. A.; Kozlov, S. M.; Happel, M.; Skála, T.; Petkov, P. St.; Tsud, N.; Vayssilov, G. N.; Prince, K. C.; Neyman, K. M.; Matolín, V.; Libuda, J. Water Chemistry on Model Ceria and Pt/Ceria Catalysts. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (22), 12103–12113. <https://doi.org/10.1021/jp302229x>.
- (196) Lykhach, Y.; Kozlov, S. M.; Skála, T.; Tovt, A.; Stetsovyh, V.; Tsud, N.; Dvořák, F.; Johánek, V.; Neitzel, A.; Mysliveček, J.; Fabris, S.; Matolín, V.; Neyman, K. M.; Libuda, J. Counting Electrons on Supported Nanoparticles. *Nat. Mater.* **2016**, *15* (3), 284–288. <https://doi.org/10.1038/nmat4500>.
- (197) Vayssilov, G. N.; Mihaylov, M.; Petkov, P. St.; Hadjiivanov, K. I.; Neyman, K. M. Reassignment of the Vibrational Spectra of Carbonates, Formates, and Related Surface Species on Ceria: A Combined Density Functional and Infrared Spectroscopy Investigation. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (47), 23435–23454. <https://doi.org/10.1021/jp208050a>.
- (198) Moon, J.; Cheng, Y.; Daemen, L. L.; Li, M.; Polo-Garzon, F.; Ramirez-Cuesta, A. J.; Wu, Z. Discriminating the Role of Surface Hydride and Hydroxyl for Acetylene Semihydrogenation over Ceria through In Situ Neutron and Infrared Spectroscopy. *ACS Catal.* **2020**, *10* (9), 5278–5287. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00808>.
- (199) Orera, V. M.; Merino, R. I.; Peña, F. Ce³⁺ ↔ Ce⁴⁺ Conversion in Ceria-Doped Zirconia Single Crystals Induced by Oxido-Reduction Treatments. *Solid State Ion.* **1994**, *72*, 224–231. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90151-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90151-1).
- (200) Urban, S.; Djerdj, I.; Dolcet, P.; Chen, L.; Möller, M.; Khalid, O.; Camuka, H.; Ellinghaus, R.; Li, C.; Gross, S.; Klar, P. J.; Bernd Smarsly; Over, H. In Situ Study of the Oxygen-Induced Transformation of Pyrochlore Ce₂Zr₂O_{7+x} to the κ-Ce₂Zr₂O₈ Phase. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (21), 9218–9226. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03091>.
- (201) Otake, T.; Yugami, H.; Naito, H.; Kawamura, K.; Kawada, T.; Mizusaki, J. Ce³⁺ Concentration in ZrO₂–CeO₂–Y₂O₃ System Studied by Electronic Raman Scattering. *Solid State Ion.* **2000**, *135* (1), 663–667. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00428-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00428-8).
- (202) Oliete, P. B.; Orera, A.; Sanjuán, M. L. Spectroscopic Insight into the Interplay between Structural Disorder and Oxidation Degree in Melt-Grown Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_{2-y} Compounds. *J. Raman Spectrosc.* **2020**, *51* (3), 514–527. <https://doi.org/10.1002/jrs.5797>.
- (203) Wu, Z.; Cheng, Y.; Tao, F.; Daemen, L.; Foo, G. S.; Nguyen, L.; Zhang, X.; Beste, A.; Ramirez-Cuesta, A. J. Direct Neutron Spectroscopy Observation of Cerium Hydride Species on a Cerium Oxide Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (28), 9721–9727. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b05492>.

- (204) Mestl, G. In Situ Raman Spectroscopy — a Valuable Tool to Understand Operating Catalysts. *J. Mol. Catal. Chem.* **2000**, *158* (1), 45–65. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(00\)00042-X](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(00)00042-X).
- (205) Filtschew, A.; Hess, C. Interpretation of Raman Spectra of Oxide Materials: The Relevance of Absorption Effects. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (35), 19280–19287. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06105>.
- (206) Li, C.; Sakata, Y.; Arai, T.; Domen, K.; Maruya, K.; Onishi, T. Carbon Monoxide and Carbon Dioxide Adsorption on Cerium Oxide Studied by Fourier-Transform Infrared Spectroscopy. Part 1.—Formation of Carbonate Species on Dehydroxylated CeO₂, at Room Temperature. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **1989**, *85* (4), 929–943. <https://doi.org/10.1039/F19898500929>.
- (207) Yoshikawa, K.; Sato, H.; Kaneeda, M.; Kondo, J. N. Synthesis and Analysis of CO₂ Adsorbents Based on Cerium Oxide. *J. CO₂ Util.* **2014**, *8*, 34–38. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2014.10.001>.
- (208) Shido, T.; Iwasawa, Y. Regulation of Reaction Intermediate by Reactant in the Water-Gas Shift Reaction on CeO₂, in Relation to Reactant-Promoted Mechanism. *J. Catal.* **1992**, *136* (2), 493–503. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(92\)90079-W](https://doi.org/10.1016/0021-9517(92)90079-W).
- (209) Bozon-Verduraz, F.; Bensalem, A. IR Studies of Cerium Dioxide: Influence of Impurities and Defects. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, *90* (4), 653–657. <https://doi.org/10.1039/FT9949000653>.
- (210) Laachir, A.; Perrichon, V.; Badri, A.; Lamotte, J.; Catherine, E.; Lavalley, J. C.; Fallah, J. E.; Hilaire, L.; Normand, F. L.; Quéméré, E.; Sauvion, G. N.; Touret, O. Reduction of CeO₂ by Hydrogen. Magnetic Susceptibility and Fourier-Transform Infrared, Ultraviolet and X-Ray Photoelectron Spectroscopy Measurements. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87* (10), 1601–1609. <https://doi.org/10.1039/FT9918701601>.
- (211) Liu, L.; Meira, D. M.; Arenal, R.; Concepcion, P.; Puga, A. V.; Corma, A. Determination of the Evolution of Heterogeneous Single Metal Atoms and Nanoclusters under Reaction Conditions: Which Are the Working Catalytic Sites? *ACS Catal.* **2019**, 10626–10639. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04214>.
- (212) Kalz, K. F.; Kraehnert, R.; Dvoyashkin, M.; Dittmeyer, R.; Gläser, R.; Krewer, U.; Reuter, K.; Grunwaldt, J.-D. Future Challenges in Heterogeneous Catalysis: Understanding Catalysts under Dynamic Reaction Conditions. *ChemCatChem* **2017**, *9* (1), 17–29. <https://doi.org/10.1002/cctc.201600996>.
- (213) Kim, D.; Becknell, N.; Yu, Y.; Yang, P. Room-Temperature Dynamics of Vanishing Copper Nanoparticles Supported on Silica. *Nano Lett.* **2017**, *17* (4), 2732–2737. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b00942>.
- (214) Wang, H.; Lu, J. A Review on Particle Size Effect in Metal-Catalyzed Heterogeneous Reactions. *Chin. J. Chem.* **2020**, *38* (11), 1422–1444. <https://doi.org/10.1002/cjoc.202000205>.
- (215) Galisteo, F. C.; Mariscal, R.; Granados, M. L.; Fierro, J. L. G.; Daley, R. A.; Anderson, J. A. Reactivation of Sintered Pt/Al₂O₃ Oxidation Catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **2005**, *59* (3), 227–233. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.02.004>.
- (216) Xu, Q.; Kharas, K. C.; Croley, B. J.; Datye, A. K. The Sintering of Supported Pd Automotive Catalysts. *ChemCatChem* **2011**, *3* (6), 1004–1014. <https://doi.org/10.1002/cctc.201000392>.
- (217) Baba, N.; Yokota, K.; Matsunaga, S.; Kojima, S.; Ohsawa, K.; Ito, T.; Domyo, H. Numerical Simulation of Deactivation Process of Three-Way Catalytic Converters. *SAE Trans.* **2000**, *109*, 119–134.
- (218) Yang, J.; Tschamber, V.; Habermacher, D.; Garin, F.; Gilot, P. Effect of Sintering on the Catalytic Activity of a Pt Based Catalyst for CO Oxidation: Experiments and

- Modeling. *Appl. Catal. B Environ.* **2008**, *83* (3), 229–239. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.02.018>.
- (219) Avanesian, T.; Dai, S.; Kale, M. J.; Graham, G. W.; Pan, X.; Christopher, P. Quantitative and Atomic-Scale View of CO-Induced Pt Nanoparticle Surface Reconstruction at Saturation Coverage via DFT Calculations Coupled with in Situ TEM and IR. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (12), 4551–4558. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b01081>.
- (220) Hansen, P. L.; Wagner, J. B.; Helveg, S.; Rostrup-Nielsen, J. R.; Clausen, B. S.; Topsøe, H. Atom-Resolved Imaging of Dynamic Shape Changes in Supported Copper Nanocrystals. *Science* **2002**, *295* (5562), 2053–2055. <https://doi.org/10.1126/science.1069325>.
- (221) Giorgio, S.; Cabié, M.; Henry, C. R. Dynamic Observations of Au Catalysts by Environmental Electron Microscopy. *Gold Bull.* **2008**, *41* (2), 167–173. <https://doi.org/10.1007/BF03216594>.
- (222) Uchiyama, T.; Yoshida, H.; Kuwauchi, Y.; Ichikawa, S.; Shimada, S.; Haruta, M.; Takeda, S. Systematic Morphology Changes of Gold Nanoparticles Supported on CeO₂ during CO Oxidation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (43), 10157–10160. <https://doi.org/10.1002/anie.201102487>.
- (223) Jiang, Y.; Li, H.; Wu, Z.; Ye, W.; Zhang, H.; Wang, Y.; Sun, C.; Zhang, Z. In Situ Observation of Hydrogen-Induced Surface Faceting for Palladium–Copper Nanocrystals at Atmospheric Pressure. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (40), 12427–12430. <https://doi.org/10.1002/anie.201605956>.
- (224) Chmielewski, A.; Meng, J.; Zhu, B.; Gao, Y.; Guesmi, H.; Prunier, H.; Alloyeau, D.; Wang, G.; Louis, C.; Delannoy, L.; Afanasiev, P.; Ricolleau, C.; Nelayah, J. Reshaping Dynamics of Gold Nanoparticles under H₂ and O₂ at Atmospheric Pressure. *ACS Nano* **2019**, *13* (2), 2024–2033. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b08530>.
- (225) Zhu, B.; Meng, J.; Yuan, W.; Zhang, X.; Yang, H.; Wang, Y.; Gao, Y. Reshaping of Metal Nanoparticles Under Reaction Conditions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59* (6), 2171–2180. <https://doi.org/10.1002/anie.201906799>.
- (226) Grunwaldt, J.-D.; Molenbroek, A. M.; Topsøe, N.-Y.; Topsøe, H.; Clausen, B. S. In Situ Investigations of Structural Changes in Cu/ZnO Catalysts. *J. Catal.* **2000**, *194* (2), 452–460. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2930>.
- (227) Ramade, J.; Langlois, C.; Pellarin, M.; Piccolo, L.; Lebeault, M.-A.; Epicier, T.; Aouine, M.; Cottancin, E. Tracking the Restructuring of Oxidized Silver–Indium Nanoparticles under a Reducing Atmosphere by Environmental HRTEM. *Nanoscale* **2017**, *9* (36), 13563–13574. <https://doi.org/10.1039/C7NR02986A>.
- (228) Teschner, D.; Borsodi, J.; Wootsch, A.; Révay, Z.; Hävecker, M.; Knop-Gericke, A.; Jackson, S. D.; Schlögl, R. The Roles of Subsurface Carbon and Hydrogen in Palladium-Catalyzed Alkyne Hydrogenation. *Science* **2008**, *320* (5872), 86–89. <https://doi.org/10.1126/science.1155200>.
- (229) Gustafson, J.; Balmes, O.; Zhang, C.; Shipilin, M.; Schaefer, A.; Hagman, B.; Merte, L. R.; Martin, N. M.; Carlsson, P.-A.; Jankowski, M.; Crumlin, E. J.; Lundgren, E. The Role of Oxides in Catalytic CO Oxidation over Rhodium and Palladium. *ACS Catal.* **2018**, *8* (5), 4438–4445. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00498>.
- (230) Mutz, B.; Carvalho, H. W. P.; Mangold, S.; Kleist, W.; Grunwaldt, J.-D. Methanation of CO₂: Structural Response of a Ni-Based Catalyst under Fluctuating Reaction Conditions Unraveled by Operando Spectroscopy. *J. Catal.* **2015**, *327*, 48–53. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.04.006>.
- (231) Armbrüster, M.; Behrens, M.; Cinquini, F.; Föttinger, K.; Grin, Y.; Haghofer, A.; Klötzer, B.; Knop-Gericke, A.; Lorenz, H.; Ota, A.; Penner, S.; Prinz, J.; Rameshan, C.;

- Révay, Z.; Rosenthal, D.; Rupprechter, G.; Sautet, P.; Schlögl, R.; Shao, L.; Szentmiklósi, L.; Teschner, D.; Torres, D.; Wagner, R.; Widmer, R.; Wowsnick, G. How to Control the Selectivity of Palladium-Based Catalysts in Hydrogenation Reactions: The Role of Subsurface Chemistry. *ChemCatChem* **2012**, *4* (8), 1048–1063. <https://doi.org/10.1002/cctc.201200100>.
- (232) Gao, F.; McClure, S.; Chen, M.; Goodman, D. W. Comment on “Catalytic Activity of the Rh Surface Oxide: CO Oxidation over Rh(111) under Realistic Conditions.” *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (50), 22369–22371. <https://doi.org/10.1021/jp106796e>.
- (233) Konuspayeva, Z.; Afanasiev, P.; Nguyen, T.-S.; Felice, L. D.; Morfin, F.; Nguyen, N.-T.; Nelayah, J.; Ricolleau, C.; Li, Z. Y.; Yuan, J.; Berhault, G.; Piccolo, L. Au–Rh and Au–Pd Nanocatalysts Supported on Rutile Titania Nanorods: Structure and Chemical Stability. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (42), 28112–28120. <https://doi.org/10.1039/C5CP00249D>.
- (234) Teschner, D.; Vass, E.; Hävecker, M.; Zafeiratos, S.; Schnörch, P.; Sauer, H.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R.; Chamam, M.; Wootsch, A.; Canning, A. S.; Gamman, J. J.; Jackson, S. D.; McGregor, J.; Gladden, L. F. Alkyne Hydrogenation over Pd Catalysts: A New Paradigm. *J. Catal.* **2006**, *242* (1), 26–37. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.05.030>.
- (235) Dai, S.; Hou, Y.; Onoue, M.; Zhang, S.; Gao, W.; Yan, X.; Graham, G. W.; Wu, R.; Pan, X. Revealing Surface Elemental Composition and Dynamic Processes Involved in Facet-Dependent Oxidation of Pt₃Co Nanoparticles via in Situ Transmission Electron Microscopy. *Nano Lett.* **2017**, *17* (8), 4683–4688. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b01325>.
- (236) Piccolo, L.; Piednoir, A.; Bertolini, J.-C. Pd–Au Single-Crystal Surfaces: Segregation Properties and Catalytic Activity in the Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene. *Surf. Sci.* **2005**, *592* (1), 169–181. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2005.07.005>.
- (237) Tao, F.; Grass, M. E.; Zhang, Y.; Butcher, D. R.; Renzas, J. R.; Liu, Z.; Chung, J. Y.; Mun, B. S.; Salmeron, M.; Somorjai, G. A. Reaction-Driven Restructuring of Rh-Pd and Pt-Pd Core-Shell Nanoparticles. *Science* **2008**, *322* (5903), 932–934. <https://doi.org/10.1126/science.1164170>.
- (238) Zhu, B.; Thrimurthulu, G.; Delannoy, L.; Louis, C.; Mottet, C.; Creuze, J.; Legrand, B.; Guesmi, H. Evidence of Pd Segregation and Stabilization at Edges of AuPd Nano-Clusters in the Presence of CO: A Combined DFT and DRIFTS Study. *J. Catal.* **2013**, *308*, 272–281. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.08.022>.
- (239) Nishihata, Y.; Mizuki, J.; Akao, T.; Tanaka, H.; Uenishi, M.; Kimura, M.; Okamoto, T.; Hamada, N. Self-Regeneration of a Pd-Perovskite Catalyst for Automotive Emissions Control. *Nature* **2002**, *418* (6894), 164–167. <https://doi.org/10.1038/nature00893>.
- (240) Onn, T. M.; Monai, M.; Dai, S.; Fonda, E.; Montini, T.; Pan, X.; Graham, G. W.; Fornasiero, P.; Gorte, R. J. Smart Pd Catalyst with Improved Thermal Stability Supported on High-Surface-Area LaFeO₃ Prepared by Atomic Layer Deposition. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (14), 4841–4848. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b12900>.
- (241) Tanaka, H.; Uenishi, M.; Taniguchi, M.; Tan, I.; Narita, K.; Kimura, M.; Kaneko, K.; Nishihata, Y.; Mizuki, J. The Intelligent Catalyst Having the Self-Regenerative Function of Pd, Rh and Pt for Automotive Emissions Control. *Catal. Today* **2006**, *117* (1), 321–328. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.05.029>.
- (242) Morgan, K.; Goguet, A.; Hardacre, C. Metal Redispersion Strategies for Recycling of Supported Metal Catalysts: A Perspective. *ACS Catal.* **2015**, *5* (6), 3430–3445. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00535>.
- (243) Argyle, M. D.; Bartholomew, C. H. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. *Catalysts* **2015**, *5* (1), 145–269. <https://doi.org/10.3390/catal5010145>.

- (244) Teixeira, A. C. S. C.; Giudici, R. Deactivation of Steam Reforming Catalysts by Sintering: Experiments and Simulation. *Chem. Eng. Sci.* **1999**, *54* (15), 3609–3618. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(98\)00516-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(98)00516-8).
- (245) Sadeqzadeh, M.; Chambrey, S.; Piché, S.; Fongarland, P.; Luck, F.; Curulla-Ferré, D.; Schweich, D.; Bousquet, J.; Khodakov, A. Y. Deactivation of a Co/Al₂O₃ Fischer–Tropsch Catalyst by Water-Induced Sintering in Slurry Reactor: Modeling and Experimental Investigations. *Catal. Today* **2013**, *215*, 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.03.022>.
- (246) Behafarid, F.; Roldan Cuenya, B. Towards the Understanding of Sintering Phenomena at the Nanoscale: Geometric and Environmental Effects. *Top. Catal.* **2013**, *56* (15), 1542–1559. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-0149-4>.
- (247) Joo, S. H.; Park, J. Y.; Tsung, C.-K.; Yamada, Y.; Yang, P.; Somorjai, G. A. Thermally Stable Pt/Mesoporous Silica Core–Shell Nanocatalysts for High-Temperature Reactions. *Nat. Mater.* **2009**, *8* (2), 126–131. <https://doi.org/10.1038/nmat2329>.
- (248) Somorjai, G. A.; Park, J. Y. Colloid Science of Metal Nanoparticle Catalysts in 2D and 3D Structures. Challenges of Nucleation, Growth, Composition, Particle Shape, Size Control and Their Influence on Activity and Selectivity. *Top. Catal.* **2008**, *49* (3), 126–135. <https://doi.org/10.1007/s11244-008-9077-0>.
- (249) Arnal, P. M.; Comotti, M.; Schüth, F. High-Temperature-Stable Catalysts by Hollow Sphere Encapsulation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (48), 8224–8227. <https://doi.org/10.1002/anie.200603507>.
- (250) Moliner, M.; Gabay, J. E.; Kliewer, C. E.; Carr, R. T.; Guzman, J.; Casty, G. L.; Serna, P.; Corma, A. Reversible Transformation of Pt Nanoparticles into Single Atoms inside High-Silica Chabazite Zeolite. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (48), 15743–15750. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b10169>.
- (251) Zhai, Y.; Pierre, D.; Si, R.; Deng, W.; Ferrin, P.; Nilekar, A. U.; Peng, G.; Herron, J. A.; Bell, D. C.; Saltsburg, H.; Mavrikakis, M.; Flytzani-Stephanopoulos, M. Alkali-Stabilized Pt-OH_x Species Catalyze Low-Temperature Water-Gas Shift Reactions. *Science* **2010**, *329* (5999), 1633–1636. <https://doi.org/10.1126/science.1192449>.
- (252) Chong, F. K.; Anderson, J. A.; Rochester, C. H. Effects of Regeneration Cycles on Heptane–H₂ Reactions over Pt–Re/Al₂O₃ Catalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2* (24), 5730–5736. <https://doi.org/10.1039/B002166K>.
- (253) Arteaga, G. J.; Anderson, J. A.; Rochester, C. H. Effects of Oxidation–Reduction and Oxychlorination–Reduction Cycles on CO Adsorption by Pt–Sn/Al₂O₃ Catalysts. *J. Catal.* **1999**, *184* (1), 268–279. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2433>.
- (254) Dawes, J. L.; Devon, T. J. Process for Regeneration of Rhodium Hydroformylation Catalysts. US4196096A, April 1, 1980.
- (255) Fung, S. C. Redispersion of Ir Catalysts by Low Temperature Reduction Step. US4467045A, August 21, 1984.
- (256) Lew, L. E. Reformer Regeneration Process. US8372770B2, February 12, 2013.
- (257) Lew, L. E. Process for Regenerating a Reforming Catalyst. US8815201B2, August 26, 2014.
- (258) Fernández-garcía, M. “Oxidationless” Promotion of Rapid Palladium Redispersion by Oxygen during Redox CO/(NO+O₂) Cycling. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**.
- (259) Tatarchuk, B. J.; Dumesic, J. A. Physical Characterization of FeTiO₂ Model Supported Catalysts: I. Electron Microscopic Studies of Reduction Behavior. *J. Catal.* **1981**, *70* (2), 308–322. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(81\)90343-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90343-2).
- (260) Tatarchuk, B. J.; Dumesic, J. A. Physical Characterization of FeTiO₂ Model Supported Catalysts: II. Electron Spectroscopic Studies of Reduction Behavior. *J. Catal.* **1981**, *70* (2), 323–334. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(81\)90344-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90344-4).

- (261) Tatarchuk, B. J.; Dumesic, J. A. Physical Characterization of FeTiO₂ Model Supported Catalysts: III. Combined Electron Microscopic and Spectroscopic Studies of Reduction and Oxidation Behavior. *J. Catal.* **1981**, *70* (2), 335–346. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(81\)90345-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90345-6).
- (262) Adamiec, J.; Szymura, J. A.; Wanke, S. E. Sintering, Poisoning and Regeneration of Pt/MgO. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Guzzi, L., Solymosi, F., Tétényi, P., Eds.; New Frontiers in Catalysis - Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis, Budapest, 19-24 July 1992; Elsevier, 1993; Vol. 75, pp 1405–1418. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)64460-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)64460-2).
- (263) Susu, A. A.; Ogogo, E. O.; Ngomo, H. M. The Effect of Sintering-Redispersion on the Selective Aromatic Yield on Supported Platinum Catalysts. *Chem. Eng. Res. Des.* **2006**, *84* (8), 664–676. <https://doi.org/10.1205/cherd.04220>.
- (264) Dautzenberg, F. M.; Wolters, H. B. M. State of Dispersion of Platinum in Alumina-Supported Catalysts. *J. Catal.* **1978**, *51* (1), 26–39. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(78\)90235-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(78)90235-X).
- (265) Ruckenstein, E.; Chu, Y. F. Redispersion of Platinum Crystallites Supported on Alumina—Role of Wetting. *J. Catal.* **1979**, *59* (1), 109–122. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(79\)80049-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(79)80049-4).
- (266) Weller, S. W.; Montagna, A. A. O₂ Chemisorption at High Temperatures on Platinum-Alumina and Platinum-Zeolite. *J. Catal.* **1971**, *20* (3), 394–407. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(71\)90102-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(71)90102-3).
- (267) D’Aniello, M. J.; Monroe, D. R.; Carr, C. J.; Krueger, M. H. The Redispersion of Sintered Pt, Rh, and PtRh Catalysts. *J. Catal.* **1988**, *109* (2), 407–422. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(88\)90223-0](https://doi.org/10.1016/0021-9517(88)90223-0).
- (268) Foger, K.; Jaeger, H. Redispersion of Pt□zeolite Catalysts with Chlorine. *Appl. Catal.* **1989**, *56* (1), 137–147. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80164-5](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80164-5).
- (269) Pieck, C. L.; Jablonski, E. L.; Parera, J. M. Sintering-Redispersion of Pt-Re/Al₂O₃ during Regeneration. *Appl. Catal.* **1990**, *62* (1), 47–60. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)82236-8](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82236-8).
- (270) Lieske, H.; Lietz, G.; Spindler, H.; Völter, J. Reactions of Platinum in Oxygen- and Hydrogen-Treated Ptγ-Al₂O₃ Catalysts: I. Temperature-Programmed Reduction, Adsorption, and Redispersion of Platinum. *J. Catal.* **1983**, *81* (1), 8–16. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(83\)90142-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90142-2).
- (271) Lietz, G.; Lieske, H.; Spindler, H.; Hanke, W.; Völter, J. Reactions of Platinum in Oxygen- and Hydrogen-Treated Ptγ-Al₂O₃ Catalysts: II. Ultraviolet-Visible Studies, Sintering of Platinum, and Soluble Platinum. *J. Catal.* **1983**, *81* (1), 17–25. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(83\)90143-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90143-4).
- (272) Anderson, J. A.; Mordente, M. G. V.; Rochester, C. H. Infrared Study of the Effects of Oxidation/Reduction Treatments on Pt Dispersion in Pt/Al₂O₃ Catalysts. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **1989**, *85* (9), 2983–2990. <https://doi.org/10.1039/F19898502983>.
- (273) Anderson, J. A.; Mordente, M. G. V.; Rochester, C. H. Effects of Oxidation–Reduction Treatments of Pt/Al₂O₃ on Catalytic Activity and Selectivity for Hexane Reforming. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **1989**, *85* (9), 2991–2998. <https://doi.org/10.1039/F19898502991>.
- (274) Mordente, M. G. V.; Rochester, C. H. Infrared Study of the Effects of Oxychlorination on Pt Dispersion in Pt/Al₂O₃ Catalysts. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **1989**, *85* (10), 3495–3504. <https://doi.org/10.1039/F19898503495>.
- (275) Lambrou, P. S.; Polychronopoulou, K.; Petallidou, K. C.; Efstathiou, A. M. Oxychlorination as an Effective Treatment of Aged Pd/CeO₂-Al₂O₃ Catalysts for Pd

- Redispersion. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *111–112*, 349–359. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.10.018>.
- (276) Morgan, K.; Burch, R.; Daous, M.; Delgado, J.-J.; Goguet, A.; Hardacre, C.; Petrov, L. A.; Rooney, D. W. Re-Dispersion of Gold Supported on a ‘Mixed’ Oxide Support. *Catal. Struct. React.* **2015**, *1* (3), 120–124. <https://doi.org/10.1179/2055075815Y.00000000005>.
- (277) Li, F.; Qian, Q.; Yan, F.; Yuan, G. Particle Growth and Redispersion of Monodisperse Rhodium Nanoparticles Supported by Porous Carbon Microspherules during Catalyzing Vapor Phase Methanol Carbonylation. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *107* (2), 310–316. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.07.017>.
- (278) Morgan, K.; Burch, R.; Daous, M.; José Delgado, J.; Goguet, A.; Hardacre, C.; A. Petrov, L.; W. Rooney, D. Application of Halohydrocarbons for the Re-Dispersion of Gold Particles. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4* (3), 729–737. <https://doi.org/10.1039/C3CY00915G>.
- (279) Goguet, A.; Hardacre, C.; Harvey, I.; Narasimharao, K.; Saih, Y.; Sa, J. Increased Dispersion of Supported Gold during Methanol Carbonylation Conditions. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (20), 6973–6975. <https://doi.org/10.1021/ja9021705>.
- (280) Sá, J.; Goguet, A.; Taylor, S. F. R.; Tiruvalam, R.; Kiely, C. J.; Nachttegaal, M.; Hutchings, G. J.; Hardacre, C. Influence of Methyl Halide Treatment on Gold Nanoparticles Supported on Activated Carbon. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (38), 8912–8916. <https://doi.org/10.1002/anie.201102066>.
- (281) Sá, J.; Taylor, S. F. R.; Daly, H.; Goguet, A.; Tiruvalam, R.; He, Q.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J.; Hardacre, C. Redispersion of Gold Supported on Oxides. *ACS Catal.* **2012**, *2* (4), 552–560. <https://doi.org/10.1021/cs300074g>.
- (282) Fiedorow, R. M. J.; Wanke, S. E. The Sintering of Supported Metal Catalysts: I. Redispersion of Supported Platinum in Oxygen. *J. Catal.* **1976**, *43* (1), 34–42. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(76\)90290-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(76)90290-6).
- (283) Gracia, F. J.; Miller, J. T.; Kropf, A. J.; Wolf, E. E. Kinetics, FTIR, and Controlled Atmosphere EXAFS Study of the Effect of Chlorine on Pt-Supported Catalysts during Oxidation Reactions. *J. Catal.* **2002**, *209* (2), 341–354. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3601>.
- (284) Spivey, J. J.; Butt, J. B. Literature Review: Deactivation of Catalysts in the Oxidation of Volatile Organic Compounds. *Catal. Today* **1992**, *11* (4), 465–500. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(92\)80039-P](https://doi.org/10.1016/0920-5861(92)80039-P).
- (285) Völter, J.; Lietz, G.; Spindler, H.; Lieske, H. Role of Metallic and Oxidic Platinum in the Catalytic Combustion of N-Heptane. *J. Catal.* **1987**, *104* (2), 375–380. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(87\)90370-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(87)90370-8).
- (286) Tanabe, T.; Nagai, Y.; Dohmae, K.; Sobukawa, H.; Shinjoh, H. Sintering and Redispersion Behavior of Pt on Pt/MgO. *J. Catal.* **2008**, *257* (1), 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.04.012>.
- (287) Gänzler, A. M.; Casapu, M.; Vernoux, P.; Loridant, S.; Cadete Santos Aires, F. J.; Epicier, T.; Betz, B.; Hoyer, R.; Grunwaldt, J.-D. Tuning the Structure of Platinum Particles on Ceria In Situ for Enhancing the Catalytic Performance of Exhaust Gas Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (42), 13078–13082. <https://doi.org/10.1002/anie.201707842>.
- (288) Wang, H.; Liu, J.-X.; Allard, L. F.; Lee, S.; Liu, J.; Li, H.; Wang, J.; Wang, J.; Oh, S. H.; Li, W.; Flytzani-Stephanopoulos, M.; Shen, M.; Goldsmith, B. R.; Yang, M. Surpassing the Single-Atom Catalytic Activity Limit through Paired Pt-O-Pt Ensemble Built from Isolated Pt 1 Atoms. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11856-9>.

- (289) Liu, L.; Zakharov, D. N.; Arenal, R.; Concepcion, P.; Stach, E. A.; Corma, A. Evolution and Stabilization of Subnanometric Metal Species in Confined Space by in Situ TEM. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 574. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03012-6>.
- (290) Reina, T. R.; Gonzalez-Castaño, M.; Lopez-Flores, V.; Martínez T, L. M.; Zitolo, A.; Ivanova, S.; Xu, W.; Centeno, M. A.; Rodriguez, J. A.; Odriozola, J. A. Au and Pt Remain Unoxidized on a CeO₂-Based Catalyst during the Water–Gas Shift Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144* (1), 446–453. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c10481>.
- (291) Lee, J.; Li, C.; Kang, S.; Park, J.; Kim, J. M.; Kim, D. H. Pt Nanoparticles Encapsulated in CeO₂ Over-Layers Synthesized by Controlled Reductive Treatment to Suppress CH₄ Formation in High-Temperature Water-Gas Shift Reaction. *J. Catal.* **2021**, *395*, 246–257. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.01.021>.
- (292) Lee, J.; Shin, D.; Lee, E.; Li, C.; Kim, J. M.; Han, J. W.; Kim, D. H. Alleviating Inhibitory Effect of H₂ on Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction Activity of Pt/CeO₂ Catalyst by Forming CeO₂ Nano-Patches on Pt Nano-Particles. *Appl. Catal. B Environ.* **2022**, *305*, 121038. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.121038>.
- (293) Hernandez, J. O.; Choren, E. A. Thermal Stability of Some Platinum Complexes. *Thermochim. Acta* **1983**, *71* (3), 265–272. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(83\)80059-8](https://doi.org/10.1016/0040-6031(83)80059-8).
- (294) Melnikov, P.; Nascimento, V.; Arkhangelsky, I.; Oliveira, L.; Fernandes, A.; Consolo, L. Thermogravimetric Study of the Scandium Nitrate Hexahydrate Thermolysis and Computer Modeling of Intermediate Oxynitrates. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2014**, *119*, 1073–1079. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4272-7>.
- (295) Fukuda, T.; Nakano, Y.; Takeshita, K. Non-Isothermal Kinetics of the Thermal Decomposition of Gadolinium Nitrate. *J. Nucl. Sci. Technol.* **2018**, *55* (10), 1193–1197. <https://doi.org/10.1080/00223131.2018.1485518>.
- (296) Zhao, S.; Gorte, R. J. The Activity of Fe–Pd Alloys for the Water–Gas Shift Reaction. *Catal. Lett.* **2004**, *92* (1), 75–80. <https://doi.org/10.1023/B:CATL.0000011091.57705.6a>.
- (297) Wheeler, C.; Jhalani, A.; Klein, E. J.; Tummala, S.; Schmidt, L. D. The Water–Gas-Shift Reaction at Short Contact Times. *J. Catal.* **2004**, *223* (1), 191–199. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.01.002>.
- (298) Germani, G.; Schuurman, Y. Water-Gas Shift Reaction Kinetics over μ -Structured Pt/CeO₂/Al₂O₃ Catalysts. *AIChE J.* **2006**, *52* (5), 1806–1813. <https://doi.org/10.1002/aic.10764>.
- (299) Phatak, A. A.; Koryabkina, N.; Rai, S.; Ratts, J. L.; Ruettinger, W.; Farrauto, R. J.; Blau, G. E.; Delgass, W. N.; Ribeiro, F. H. Kinetics of the Water–Gas Shift Reaction on Pt Catalysts Supported on Alumina and Ceria. *Catal. Today* **2007**, *123* (1), 224–234. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.02.031>.
- (300) Roessler, M. M.; Salvadori, E. Principles and Applications of EPR Spectroscopy in the Chemical Sciences. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (8), 2534–2553. <https://doi.org/10.1039/C6CS00565A>.
- (301) Cardenas, L.; Molinet--Chinaglia, C.; Loridant, S. Unraveling the Ce³⁺ Detection at the Surface of Ceria Nanopowders by UPS Analysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**. <https://doi.org/10.1039/D2CP02736D>.
- (302) Gänzler, A. M.; Casapu, M.; Maurer, F.; Störmer, H.; Gerthsen, D.; Ferré, G.; Vernoux, P.; Bornmann, B.; Frahm, R.; Murzin, V.; Nachtegaal, M.; Votsmeier, M.; Grunwaldt, J.-D. Tuning the Pt/CeO₂ Interface by in Situ Variation of the Pt Particle Size. *ACS Catal.* **2018**, *8* (6), 4800–4811. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00330>.
- (303) Chen, P.-L.; Chen, I.-W. Grain Growth in CeO₂: Dopant Effects, Defect Mechanism, and Solute Drag. *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *79* (7), 1793–1800. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb07997.x>.

- (304) Chen, P.-L.; Chen, I.-W. Role of Defect Interaction in Boundary Mobility and Cation Diffusivity of CeO₂. *J. Am. Ceram. Soc.* **1994**, *77* (9), 2289–2297. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb04596.x>.
- (305) Kwak, N. W.; Lim, D.-K.; Jeong, S. J.; Byeon, P.; Chung, S.-Y.; Jung, W. Diffusion of Cation Impurities through Ceria Grain Boundaries. *Adv. Mater. Interfaces* **2020**, *7* (20), 2000688. <https://doi.org/10.1002/admi.202000688>.
- (306) Hegde, M. S.; Madras, G.; Patil, K. C. Noble Metal Ionic Catalysts. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42* (6), 704–712. <https://doi.org/10.1021/ar800209s>.
- (307) Pilger, F.; Testino, A.; Carino, A.; Proff, C.; Kambolis, A.; Cervellino, A.; Ludwig, C. Size Control of Pt Clusters on CeO₂ Nanoparticles via an Incorporation–Segregation Mechanism and Study of Segregation Kinetics. *ACS Catal.* **2016**, *6* (6), 3688–3699. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00934>.
- (308) Bera, P.; Gayen, A.; Hegde, M. S.; Lalla, N. P.; Spadaro, L.; Frusteri, F.; Arena, F. Promoting Effect of CeO₂ in Combustion Synthesized Pt/CeO₂ Catalyst for CO Oxidation. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (25), 6122–6130. <https://doi.org/10.1021/jp022132f>.
- (309) Pilger, F.; Testino, A.; Lucchini, M. A.; Kambolis, A.; Tarik, M.; Kazzi, M. E.; Arroyo, Y.; Rossell, M. D.; Ludwig, C. One-Pot Polyol Synthesis of Pt/CeO₂ and Au/CeO₂ Nanopowders as Catalysts for CO Oxidation. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2015**, *15* (5), 3530–3539. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9861>.
- (310) Bugrova, T. A.; Kharlamova, T. S.; Svetlichnyi, V. A.; Savel'eva, A. S.; Salaev, M. A.; Mamontov, G. V. Insights into Formation of Pt Species in Pt/CeO₂ Catalysts: Effect of Treatment Conditions and Metal-Support Interaction. *Catal. Today* **2021**, *375*, 36–47. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.04.039>.
- (311) Vita, A.; Italiano, C.; Fabiano, C.; Pino, L.; Laganà, M.; Recupero, V. Hydrogen-Rich Gas Production by Steam Reforming of n-Dodecane: Part I: Catalytic Activity of Pt/CeO₂ Catalysts in Optimized Bed Configuration. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *199*, 350–360. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.042>.
- (312) Singh, P.; Hegde, M. S. Sonochemical Synthesis of Thermally Stable Hierarchical Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} (M = Pt or Pd, 0 ≤ x ≤ 0.10) Nanocrystallites: Redox Properties and Methanol Electro-Oxidation Activity. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10* (7), 2995–3004. <https://doi.org/10.1021/cg1000649>.
- (313) Derevyannikova, E. A.; Kardash, T. Y.; Stadnichenko, A. I.; Stonkus, O. A.; Slavinskaya, E. M.; Svetlichnyi, V. A.; Boronin, A. I. Structural Insight into Strong Pt–CeO₂ Interaction: From Single Pt Atoms to PtO_x Clusters. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (2), 1320–1334. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11009>.
- (314) Jan, A.; Shin, J.; Ahn, J.; Yang, S.; Yoon, K. J.; Son, J.-W.; Kim, H.; Lee, J.-H.; Ji, H.-I. Promotion of Pt/CeO₂ Catalyst by Hydrogen Treatment for Low-Temperature CO Oxidation. *RSC Adv.* **2019**, *9* (46), 27002–27012. <https://doi.org/10.1039/C9RA05965B>.
- (315) Alayoglu, S.; An, K.; Melaei, G.; Chen, S.; Bernardi, F.; Wang, L. W.; Lindeman, A. E.; Musselwhite, N.; Guo, J.; Liu, Z.; Marcus, M. A.; Somorjai, G. A. Pt-Mediated Reversible Reduction and Expansion of CeO₂ in Pt Nanoparticle/Mesoporous CeO₂ Catalyst: In Situ X-Ray Spectroscopy and Diffraction Studies under Redox (H₂ and O₂) Atmospheres. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (50), 26608–26616. <https://doi.org/10.1021/jp407280e>.
- (316) Peng, R.; Li, S.; Sun, X.; Ren, Q.; Chen, L.; Fu, M.; Wu, J.; Ye, D. Size Effect of Pt Nanoparticles on the Catalytic Oxidation of Toluene over Pt/CeO₂ Catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *220*, 462–470. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.048>.
- (317) Tang, Y.; Wang, Y.-G.; Li, J. Theoretical Investigations of Pt₁@CeO₂ Single-Atom Catalyst for CO Oxidation. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (21), 11281–11289. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00313>.

- (318) Stadnichenko, A. I.; Muravev, V. V.; Koscheev, S. V.; Zaikovskii, V. I.; Aleksandrov, H. A.; Neyman, K. M.; Boronin, A. I. Study of Active Surface Centers of Pt/CeO₂ Catalysts Prepared Using Radio-Frequency Plasma Sputtering Technique. *Surf. Sci.* **2019**, *679*, 273–283. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2018.10.002>.
- (319) Bruix, A.; Lykhach, Y.; Matolínová, I.; Neitzel, A.; Skála, T.; Tsud, N.; Vorokhta, M.; Stetsovych, V.; Ševčíková, K.; Mysliveček, J.; Fiala, R.; Václavů, M.; Prince, K. C.; Bruyère, S.; Potin, V.; Illas, F.; Matolín, V.; Libuda, J.; Neyman, K. M. Maximum Noble-Metal Efficiency in Catalytic Materials: Atomically Dispersed Surface Platinum. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (39), 10525–10530. <https://doi.org/10.1002/anie.201402342>.
- (320) Daniel, M.; Loridant, S. Probing Reoxidation Sites by in Situ Raman Spectroscopy: Differences between Reduced CeO₂ and Pt/CeO₂. *J. Raman Spectrosc.* **2012**, *43*. <https://doi.org/10.1002/jrs.4030>.
- (321) Li, C.; Sakata, Y.; Arai, T.; Domen, K.; Maruya, K.; Onishi, T. Adsorption of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide on Cerium Oxide Studied by Fourier-Transform Infrared Spectroscopy. Part 2.—Formation of Formate Species on Partially Reduced CeO₂ at Room Temperature. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **1989**, *85* (6), 1451–1461. <https://doi.org/10.1039/F19898501451>.
- (322) Kim, M. S.; Kim, D. H.; Lee, J.; Ahn, H. T.; Kim, M. I.; Lee, J. Self Color-Changing Ordered Mesoporous Ceria for Reagent-Free Colorimetric Biosensing. *Nanoscale* **2020**, *12* (3), 1419–1424. <https://doi.org/10.1039/C9NR09182C>.
- (323) Andreescu, D.; Bulbul, G.; Emrah Özel, R.; Hayat, A.; Sardesai, N.; Andreescu, S. Applications and Implications of Nanoceria Reactivity: Measurement Tools and Environmental Impact. *Environ. Sci. Nano* **2014**, *1* (5), 445–458. <https://doi.org/10.1039/C4EN00075G>.
- (324) El-Toni, A. M.; Yin, S.; Hayasaka, Y.; Sato, T. Synthesis and UV-Shielding Properties of Silica-Coated Calcia-Doped Ceria Nanoparticles via Soft Solution Processes. *J. Electroceramics* **2006**, *17* (1), 9–14. <https://doi.org/10.1007/s10832-006-9928-7>.
- (325) Sato, T.; Katakura, T.; Yin, S.; Fujimoto, T.; Yabe, S. Synthesis and UV-Shielding Properties of Calcia-Doped Ceria Nanoparticles Coated with Amorphous Silica. *Solid State Ion.* **2004**, *172* (1), 377–382. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.02.057>.
- (326) Guo, M.; Lu, J.; Wu, Y.; Wang, Y.; Luo, M. UV and Visible Raman Studies of Oxygen Vacancies in Rare-Earth-Doped Ceria. *Langmuir* **2011**, *27* (7), 3872–3877. <https://doi.org/10.1021/la200292f>.
- (327) Swanson, M.; Pushkarev, V. V.; Kovalchuk, V. I.; d'Itri, J. L. The Dynamic Surface Chemistry during the Interaction of CO with Ceria Captured by Raman Spectroscopy. *Catal. Lett.* **2007**, *116* (1), 41–45. <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9087-8>.
- (328) I. Hiley, C.; M. Fisher, J.; Thompsett, D.; J. Kashtiban, R.; Sloan, J.; I. Walton, R. Incorporation of Square-Planar Pd²⁺ in Fluorite CeO₂: Hydrothermal Preparation, Local Structure, Redox Properties and Stability. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (24), 13072–13079. <https://doi.org/10.1039/C5TA02007G>.
- (329) Lim, D.-K.; Kwak, N. W.; Kim, J.-S.; Kim, H.; Kim, B.-K.; Kim, Y.-C.; Jung, W. Ni Diffusion in Ceria Lattice: A Combined Experimental and Theoretical Study. *Acta Mater.* **2021**, *219*, 117252. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117252>.
- (330) Guth, U. Kröger-Vinks Notation of Point Defects. In *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*; Kreysa, G., Ota, K., Savinell, R. F., Eds.; Springer: New York, NY, 2014; pp 1159–1160. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6996-5_310.
- (331) Vayssilov, G. N.; Lykhach, Y.; Migani, A.; Staudt, T.; Petrova, G. P.; Tsud, N.; Skála, T.; Bruix, A.; Illas, F.; Prince, K. C.; Matolín, V.; Neyman, K. M.; Libuda, J. Support Nanostructure Boosts Oxygen Transfer to Catalytically Active Platinum Nanoparticles. *Nat. Mater.* **2011**, *10* (4), 310–315. <https://doi.org/10.1038/nmat2976>.

- (332) Marrocchelli, D.; Bishop, S. R.; Tuller, H. L.; Yildiz, B. Understanding Chemical Expansion in Non-Stoichiometric Oxides: Ceria and Zirconia Case Studies. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22* (9), 1958–1965. <https://doi.org/10.1002/adfm.201102648>.
- (333) *The periodic table of the elements by WebElements*. <https://www.webelements.com/> (accessed 2022-08-19).
- (334) Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr. A* **1976**, *32* (5), 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- (335) Hailstone, R. K.; DiFrancesco, A. G.; Leong, J. G.; Allston, T. D.; Reed, K. J. A Study of Lattice Expansion in CeO₂ Nanoparticles by Transmission Electron Microscopy. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (34), 15155–15159. <https://doi.org/10.1021/jp903468m>.
- (336) Wang, X.; Bokhoven, J. A. van; Palagin, D. Atomically Dispersed Platinum on Low Index and Stepped Ceria Surfaces: Phase Diagrams and Stability Analysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22* (1), 28–38. <https://doi.org/10.1039/C9CP04973H>.
- (337) Rossignol, S.; Mesnard, D.; Kappenstein, C.; Duprez, D. Structural Changes of Ce-Pr-O Oxides in Hydrogen: A Study by in Situ X-Ray Diffraction and Raman Spectroscopy. *J. Mater. Chem. - JMATER CHEM* **2003**, *13*. <https://doi.org/10.1039/b306726b>.
- (338) *Carbon dioxide*. <https://webbook.nist.gov/cgi/inchi?ID=C124389&Mask=200> (accessed 2022-08-28).
- (339) Bion, N.; Duprez, D. Water Splitting as a Tool for Obtaining Insight into Metal–Support Interactions in Catalysis. *Comptes Rendus Chim.* **2016**, *19* (10), 1326–1336. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.11.020>.
- (340) Chen, B.; Ma, Y.; Ding, L.; Xu, L.; Wu, Z.; Yuan, Q.; Huang, W. Reactivity of Hydroxyls and Water on a CeO₂(111) Thin Film Surface: The Role of Oxygen Vacancy. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (11), 5800–5810. <https://doi.org/10.1021/jp312406f>.
- (341) Baranchikov, A.; Ivanova Polezhaeva, O.; Ivanov, V.; Tretyakov, Y. Lattice Expansion and Oxygen Non-Stoichiometry of Nanocrystalline Ceria. *Crystengcomm* **2010**, *12*. <https://doi.org/10.1039/c0ce00245c>.
- (342) Chen, Z.; Jiang, Q.; An, H.; Zhang, J.; Hao, S.; Li, X.; Cai, L.; Yu, W.; You, K.; Zhu, X.; Li, C. Platinum Group Metal Catalyst (RuO_x, PtO_x, and IrO_x)-Decorated Ceria-Zirconia Solid Solution as High Active Oxygen Carriers for Solar Thermochemical CO₂ Splitting. *ACS Catal.* **2022**, *12* (13), 7719–7736. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c02044>.
- (343) Molinari, M.; Parker, S. C.; Sayle, D. C.; Islam, M. S. Water Adsorption and Its Effect on the Stability of Low Index Stoichiometric and Reduced Surfaces of Ceria. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (12), 7073–7082. <https://doi.org/10.1021/jp300576b>.
- (344) Sadi, F.; Duprez, D.; Gérard, F.; Miloudi, A. Hydrogen Formation in the Reaction of Steam with Rh/CeO₂ Catalysts: A Tool for Characterising Reduced Centres of Ceria. *J. Catal.* **2003**, *213* (2), 226–234. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00080-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00080-5).
- (345) Rakhmatullin, R.; Semashko, V. V.; Korableva, S. L.; Kiiamov, A.; Rodionov, A. A.; Tschaggelar, R.; Bokhoven, J. A.; Paun, C. EPR Study of Ceria Nanoparticles Containing Different Concentration of Ce³⁺ Ions. *Mater. Chem. Phys.* **2018**, *219*. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.08.028>.
- (346) Abi-aad, E.; Bechara, R.; Grimblot, J.; Aboukais, A. Preparation and Characterization of Ceria under an Oxidizing Atmosphere. Thermal Analysis, XPS, and EPR Study. *Chem. Mater.* **1993**, *5* (6), 793–797. <https://doi.org/10.1021/cm00030a013>.
- (347) Lakshmanan, P.; Averseng, F.; Bion, N.; Delannoy, L.; Tatibouët, J.-M.; Louis, C. Understanding of the Oxygen Activation on Ceria- and Ceria/Alumina- Supported Gold Catalysts: A Study Combining ¹⁸O/¹⁶O Isotopic Exchange and EPR Spectroscopy. *Gold Bull.* **2013**, *46*, 233–242. <https://doi.org/10.1007/s13404-013-0103-z>.

- (348) Pierre, D.; Deng, W.; Flytzani-Stephanopoulos, M. The Importance of Strongly Bound Pt–CeO_x Species for the Water-Gas Shift Reaction: Catalyst Activity and Stability Evaluation. *Top. Catal.* **2007**, *46* (3), 363–373. <https://doi.org/10.1007/s11244-007-9013-8>.
- (349) Banerjee, R.; Liu, Q.; Tengco, J. M.; Regalbuto, J. Detection of Ambient Oxidation of Ultrasmall Supported Platinum Nanoparticles with Benchtop Powder X-Ray Diffraction. *Catal. Lett.* **2017**, *147*, 1–11. <https://doi.org/10.1007/s10562-017-2060-2>.
- (350) Dessal, C.; Len, T.; Morfin, F.; Rousset, J.-L.; Aouine, M.; Afanasiev, P.; Piccolo, L. Dynamics of Single Pt Atoms on Alumina during CO Oxidation Monitored by Operando X-Ray and Infrared Spectroscopies. *ACS Catal.* **2019**, *9* (6), 5752–5759. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00903>.
- (351) Yeung, C. M. Y.; Yu, K. M. K.; Fu, Q. J.; Thompsett, D.; Petch, M. I.; Tsang, S. C. Engineering Pt in Ceria for a Maximum Metal–Support Interaction in Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (51), 18010–18011. <https://doi.org/10.1021/ja056102c>.
- (352) Maurer, F.; Beck, A.; Jelic, J.; Wang, W.; Mangold, S.; Stehle, M.; Wang, D.; Dolcet, P.; Gänzler, A. M.; Kübel, C.; Studt, F.; Casapu, M.; Grunwaldt, J.-D. Surface Noble Metal Concentration on Ceria as a Key Descriptor for Efficient Catalytic CO Oxidation. *ACS Catal.* **2022**, *12* (4), 2473–2486. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c04565>.
- (353) Boronin, A. I.; Slavinskaya, E. M.; Figueroba, A.; Stadnichenko, A. I.; Kardash, T. Yu.; Stonkus, O. A.; Fedorova, E. A.; Muravev, V. V.; Svetlichnyi, V. A.; Bruix, A.; Neyman, K. M. CO Oxidation Activity of Pt/CeO₂ Catalysts below 0 °C: Platinum Loading Effects. *Appl. Catal. B Environ.* **2021**, *286*, 119931. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.119931>.
- (354) Martínez-Arias, A.; Gamarra, D.; Fernández-García, M.; Hornés, A.; Bera, P.; Koppány, Zs.; Schay, Z. Redox-Catalytic Correlations in Oxidised Copper-Ceria CO-PROX Catalysts. *Catal. Today* **2009**, *143* (3), 211–217. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.09.018>.
- (355) Zhu, H.; Qin, Z.; Shan, W.; Shen, W.; Wang, J. Pd/CeO₂–TiO₂ Catalyst for CO Oxidation at Low Temperature: A TPR Study with H₂ and CO as Reducing Agents. *J. Catal.* **2004**, *225* (2), 267–277. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.04.006>.
- (356) Serre, C.; Garin, F.; Belot, G.; Maire, G. Reactivity of Pt/Al₂O₃ and Pt-CeO₂/Al₂O₃ Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide by Oxygen: I. Catalyst Characterization by TPR Using CO as Reducing Agent. *J. Catal.* **1993**, *141* (1), 1–8. <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1113>.
- (357) Martínez-Arias, A.; Cataluña, R.; Conesa, J. C.; Soria, J. Effect of Copper–Ceria Interactions on Copper Reduction in a Cu/CeO₂/Al₂O₃ Catalyst Subjected to Thermal Treatments in CO. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (5), 809–817. <https://doi.org/10.1021/jp972097q>.
- (358) Lashina, E. A.; Slavinskaya, E. M.; Boronin, A. I. Low-Temperature Activity of Pd/CeO₂ Catalysts: Mechanism of CO Interaction and Mathematical Modelling of TPR-CO Kinetic Data. *Chem. Eng. Sci.* **2021**, *244*, 116812. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116812>.
- (359) Kardash, T. Y.; Derevyannikova, E. A.; Slavinskaya, E. M.; Stadnichenko, A. I.; Maltsev, V. A.; Zaikovskii, A. V.; Novopashin, S. A.; Boronin, A. I.; Neyman, K. M. Pt/CeO₂ and Pt/CeSnO_x Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation Prepared by Plasma-Arc Technique. *Front. Chem.* **2019**, *7*.
- (360) *Advances in Catalysis*; Academic Press, 2014.
- (361) Li, Z.; Werner, K.; Chen, L.; Jia, A.; Qian, K.; Zhong, J.-Q.; You, R.; Wu, L.; Zhang, L.; Pan, H.; Wu, X.-P.; Gong, X.-Q.; Shaikhutdinov, S.; Huang, W.; Freund, H.-J. Interaction of Hydrogen with Ceria: Hydroxylation, Reduction, and Hydride Formation

- on the Surface and in the Bulk. *Chem. – Eur. J.* **2021**, *27* (16), 5268–5276. <https://doi.org/10.1002/chem.202005374>.
- (362) Vignatti, Ch.; Avila, M. S.; Apesteguía, C. R.; Garetto, T. F. Catalytic and DRIFTS Study of the WGS Reaction on Pt-Based Catalysts. *Int. J. Hydrog. Energy* **2010**, *35* (14), 7302–7312. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.04.180>.
- (363) Tibiletti, D.; Goguet, A.; Reid, D.; Meunier, F. C.; Burch, R. On the Need to Use Steady-State or Operando Techniques to Investigate Reaction Mechanisms: An in Situ DRIFTS and SSITKA-Based Study Example. *Catal. Today* **2006**, *113* (1), 94–101. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.11.013>.
- (364) Jacobs, G.; Crawford, A. C.; Davis, B. H. Water-Gas Shift: Steady State Isotope Switching Study of the Water-Gas Shift Reaction over Pt/Ceria Using in-Situ DRIFTS. *Catal. Lett.* **2005**, *100* (3), 147–152. <https://doi.org/10.1007/s10562-004-3447-4>.
- (365) Yang, M.; Liu, J.; Lee, S.; Zugic, B.; Huang, J.; Allard, L. F.; Flytzani-Stephanopoulos, M. A Common Single-Site Pt(II)–O(OH)_x – Species Stabilized by Sodium on “Active” and “Inert” Supports Catalyzes the Water-Gas Shift Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (10), 3470–3473. <https://doi.org/10.1021/ja513292k>.
- (366) Jacobs, G.; Davis, B. H. Surface Interfaces in Low Temperature Water-Gas Shift: The Metal Oxide Synergy, the Assistance of Co-Adsorbed Water, and Alkali Doping. *Int. J. Hydrog. Energy* **2010**, *35* (8), 3522–3536. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.01.055>.
- (367) Holmgren, A.; Azarnoush, F.; Fridell, E. Influence of Pre-Treatment on the Low-Temperature Activity of Pt/Ceria. *Appl. Catal. B Environ.* **1999**, *22* (1), 49–61. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00033-8](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00033-8).
- (368) Zhu, X.; Sun, L.; Zheng, Y.; Wang, H.; Wei, Y.; Li, K. CeO₂ Modified Fe₂O₃ for the Chemical Hydrogen Storage and Production via Cyclic Water Splitting. *Int. J. Hydrog. Energy* **2014**, *39* (25), 13381–13388. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.136>.

Annexes

Annexe 1 : ATG des précurseurs de dopants

Tableau A - 1 : Pertes de masse expérimentale et théorique pour chaque composé. La perte massique théorique a été recalculée en modifiant la masse molaire totale par l'ajout d'équivalent en eau (18 g/mol) pour que les valeurs correspondent à la première perte de masse de l'équation générale.

		Sc(NO₃)₃, 6H₂O			
Température (°C)	20	20 → 200	200 → 287	287 → 500	
Fraction massique solide expérimentale (%)	0	61	25	16	
Phase solide	4Sc(NO ₃) ₃ 24H ₂ O	Sc ₄ O ₂ (NO ₃) ₈ 19H ₂ O	Sc ₄ O ₅ (NO ₃) ₂	2Sc ₂ O ₃	
Eau physisorbée	21 H ₂ O	-	-	-	
Phase gaz	-	24 H ₂ O + 4 HNO ₃	17H ₂ O + 4 HNO ₃ + 2 N ₂ + O ₂	2 N ₂ + O ₂	
Masse moléculaire solide (g/mol)	1754	1070	404	296	
Fraction massique solide théorique (%)	0	61	23	17	
		Gd(NO₃)₃, 6H₂O			
Température (°C)	20	20 → 296	296 → 413	413 → 507	
Fraction massique solide expérimentale (%)	-	73	50	41	
Phase solide	4Gd(NO ₃) ₃ 24H ₂ O	Gd ₄ O(NO ₃) ₁₀ 4H ₂ O	Gd ₄ O ₄ (NO ₃) ₄ H ₂ O	Gd ₄ O ₅ (NO ₃) ₂	2Gd ₂ O ₃
Eau physisorbée	2 H ₂ O	-	-	-	-
Masse moléculaire (g/mol)	1840	1336	958	832	724
Fraction massique solide théorique (%)	0	73	52	45	39

Annexe 2 : effet des cycles oxydoréducteurs

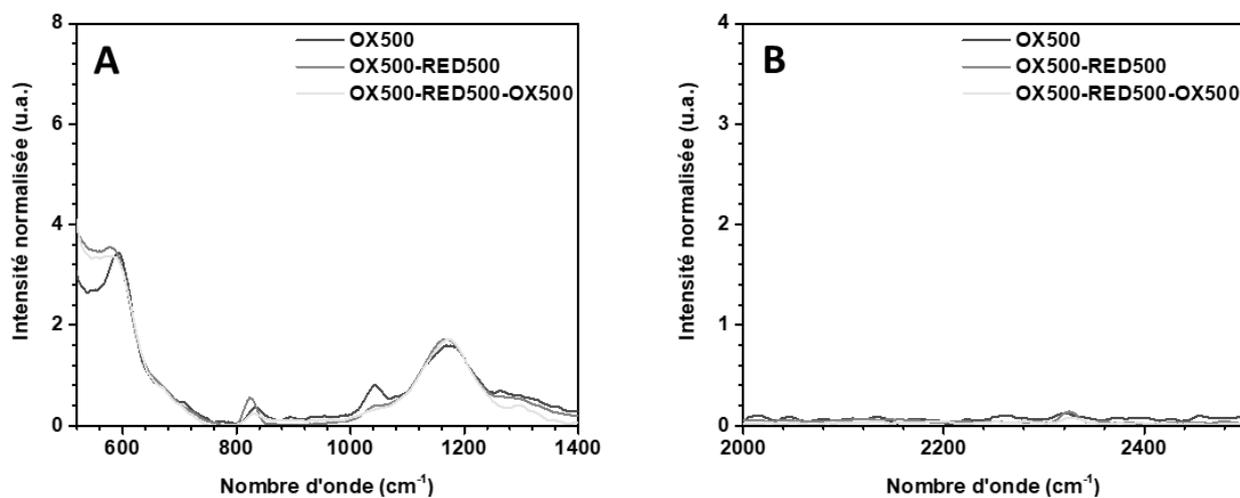


Figure A- 1 : Spectres Raman de CeO_2 entre (A) 520 et 1400 cm^{-1} et (B) 2000 et 2500 cm^{-1} après traitements OX500, OX500-RED500 et OX500-RED500-OX500. Les spectres sont présentés après soustraction de la ligne de base et normalisation sur la bande 2LO.

Annexe 3 : diffusion intergranulaire de Pt

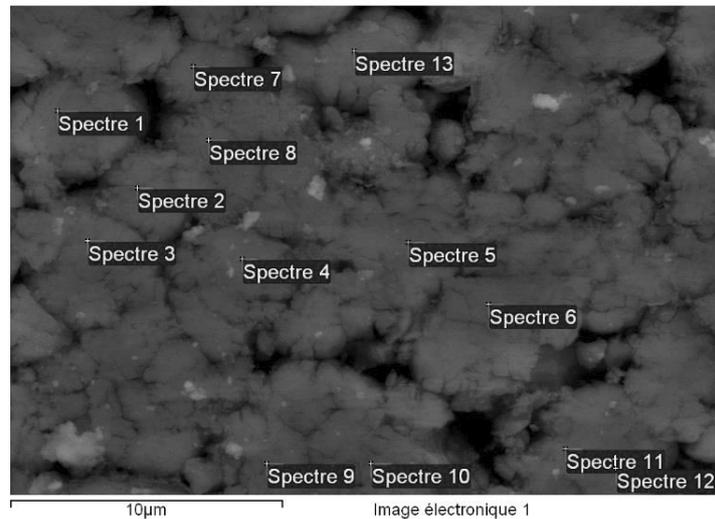


Figure A- 2 : Image SEM d'un mélange mécanique 50/50% (50A) de CeO_2 et d'un catalyseur 0,80Pt frais ayant été pastillé pendant 10 s sous une pression de 1 t. Les zones analysées par EDX sont annotées par « spectre n° ».

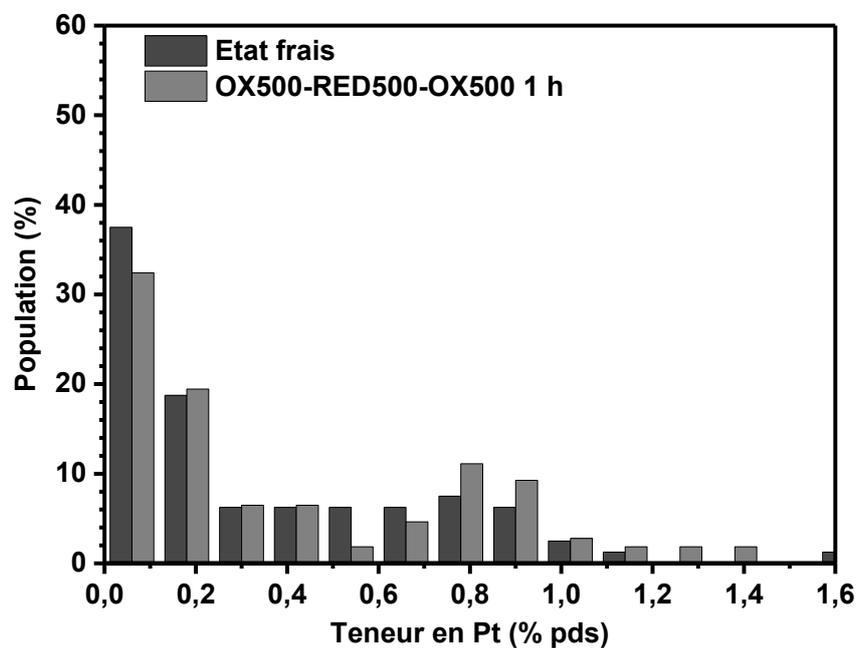


Figure A- 3 : Comparaison des distributions de la teneur en platine entre l'état frais et après traitement OX500-RED500-OX500 avec une durée de 1 h pour chaque traitement. La teneur en platine a été mesurée pour cent spectres EDX à partir de la raie Ma à 2,1 keV d'un mélange mécanique 50A.

Annexe 4 : incorporation de Pt dans le volume de CeO₂

Tableau A - 2 : Paramètres affinés au cours d'un affinement de Rietveld à partir des diffractogrammes de RX de catalyseurs Pt/CeO₂ avec différentes teneurs en Pt.

Echantillon	Temps de calcination (h)	Paramètre de maille a_{CeO_2} (nm)	Incertitude a_{CeO_2} (nm)	Taille de cristallite (nm)	U contrainte	R_{bragg}	$D(Ce)$	$D(O)$
0,80Pt	4	0,54073	0,00001	6,4	1,50	0,772	0,42	0,57
1,72NPt	4	0,54073	0,00001	6,4	1,53	0,710	0,43	0,65
1,72Pt	10	0,54080	0,00001	6,4	1,48	0,588	0,42	0,64
3,80Pt	4	0,54076	0,00001	6,5	1,65	0,473	0,44	0,96
3,80NPt	10	0,54084	0,00001	6,5	1,60	0,512	0,48	0,84

Tableau A - 3 : Paramètre de maille à 0 K (a_0) et coefficient de dilatation (α_T) de la cérine pour CeO₂ et des catalyseurs Pt/CeO₂. Les paramètres ont été calculés en utilisant la formule $a = a_0 (1 + \alpha_T T)$.

Echantillon	a_0 (nm)	α_T (K ⁻¹)
CeO ₂	0,54026	0,93.10 ⁻⁵
1,72NPt	0,54005	1,00.10 ⁻⁵
3,80Pt	0,54021	1,09.10 ⁻⁵
3,80NPt	0,54009	1,05.10 ⁻⁵

Annexe 1 : Méthode de calcul pour la quantité de lacunes d'oxygène et de Ce³⁺

La formule utilisée pour calculer le paramètre de maille de M_xCe_{1-x}O_{2-x/2} et donc la quantité de lacunes et de Ce³⁺ formées a été définie par Hong et Virkar (eq. 14).^{36,59}

$$eq. 14 \quad a = 4\sqrt{3}(r_{cation} + r_{anion})$$

$$avec r_{cation} = x r_{cation1} + (1 - x)r_{cation2}$$

$$avec r_{anion} = (2 - 0,5x)r_{oxygène} + \left(\frac{0,5x}{2}\right)r_{lacune}$$

Tableau A - 4 : Estimation de la quantité de cations Ce^{3+} formés à partir de la variation du paramètre de maille. La variation des paramètres de maille est calculée à partir de la différence entre le paramètre de maille de CeO_2 et des différentes teneurs après traitement à 25 °C.

	$a-a_{CeO_2}$ (nm)	$\alpha Ce^{3+}(1-\alpha)Ce^{4+}O_2$ (α)
3,80Pt	$3,0 \cdot 10^{-4}$	0,075
3,80NPt	$3,5 \cdot 10^{-4}$	0,0090
1,72NPt	$2,2 \cdot 10^{-4}$	0,0055
CeO_2	-	-

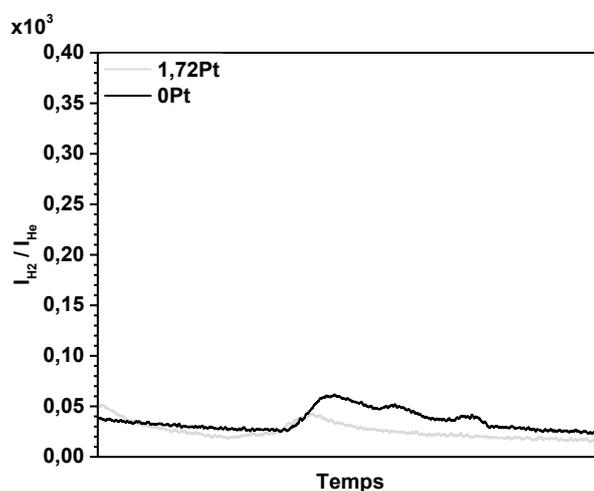


Figure A- 4 : Intensité relative de l'hydrogène par rapport à l'hélium au cours d'une désorption en température programmée avec une rampe de température de 10 °C/min sous 1%O₂/He pour CeO_2 et un catalyseur 1,72Pt.

Tableau A - 5 : Paramètres déduits des spectres ESR de CeO_2 et du catalyseur 1,72Pt avant et après oxydation à 500 °C : g champ de résonance, ΔH (mT) différence entre les deux pics et intensité obtenue après double intégration d'un signal.

Echantillon	Espèces	g	ΔH (mT)	Intensité
CeO_2	Centre coloré	1,96	1,17	-
	Espèce inconnue	2,80	170,00	12934
1,72Pt	Centre coloré	1,96	1,10	-
	Espèce inconnue	2,64	132,50	263168
1,72Pt-OX500	Centre coloré	1,96	0,03	-
	O ₂ ⁻ à proximité de Ce ⁴⁺	2,01	4,90	350

Annexe 5 : caractérisation texture et structure Pt/CeO₂

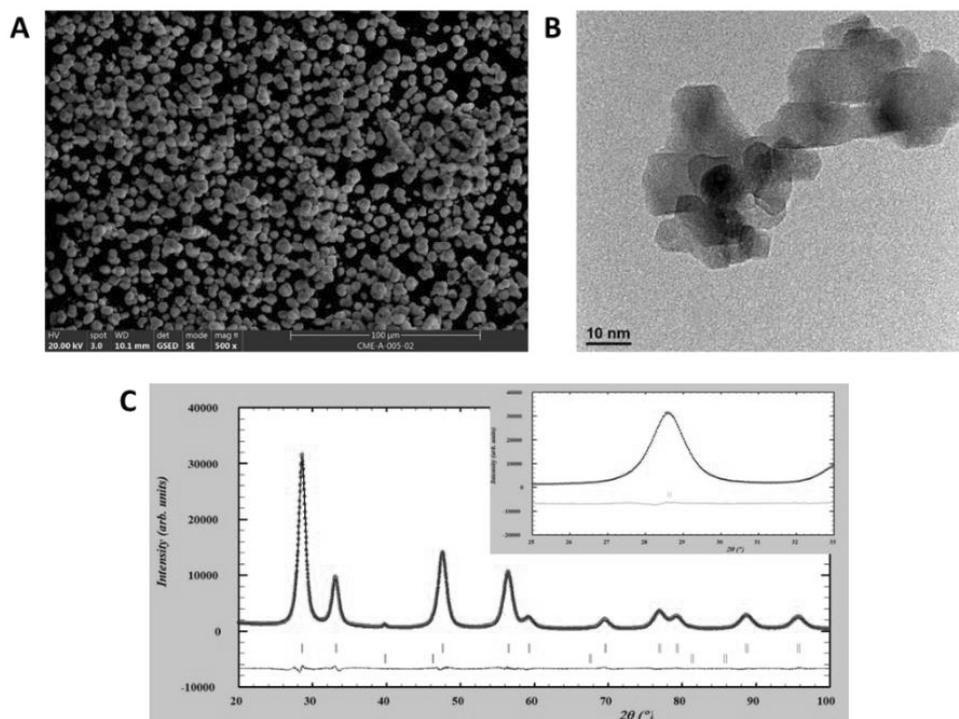


Figure A- 5 : (A) Images MEB, (B) TEM et (C) diffractogramme de RX de la cérine

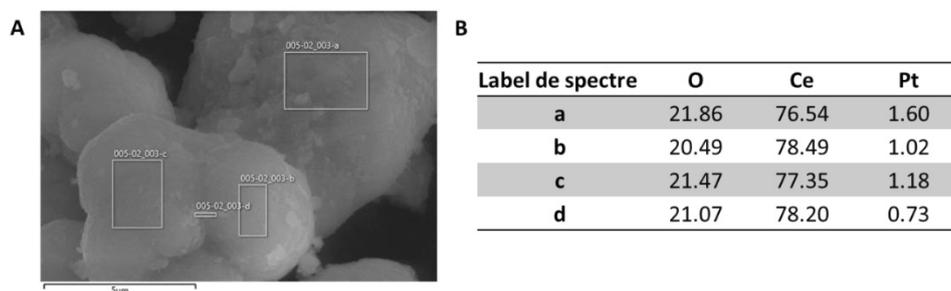


Figure A- 6 : (A) Image MEB et (B) analyses EDX réalisées dans les zones marquées par un rectangle pour un catalyseur 0,80Pt.

Annexe 6 : microRaman Pt/CeO₂

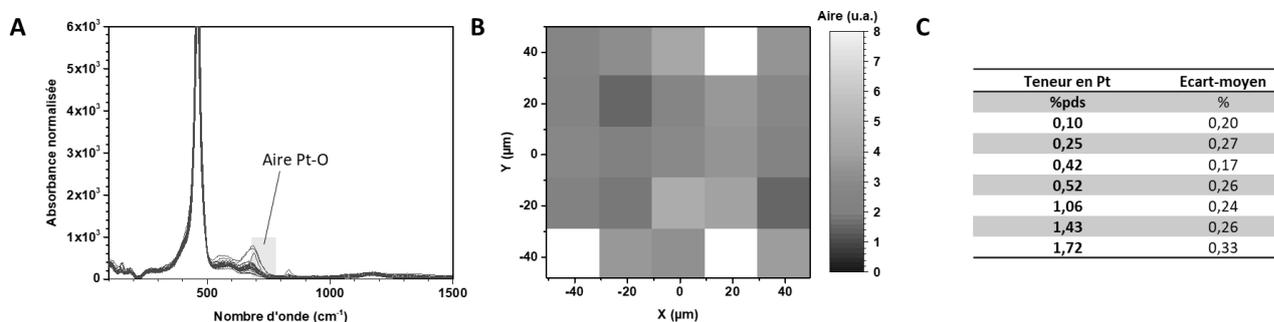


Figure A- 7 : (A) Spectres Raman réalisés lors de la cartographie d'un catalyseur 0,52Pt sur une zone 80 $\mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$ et (B) image hyperspectrale de l'aire de la bande $\nu(\text{Pt-O})$ entre 680 et 790 cm^{-1} correspondante. (C) Ecart relatif de l'aire de la bande $\nu(\text{Pt-O})$ pour les différentes teneurs en Pt.

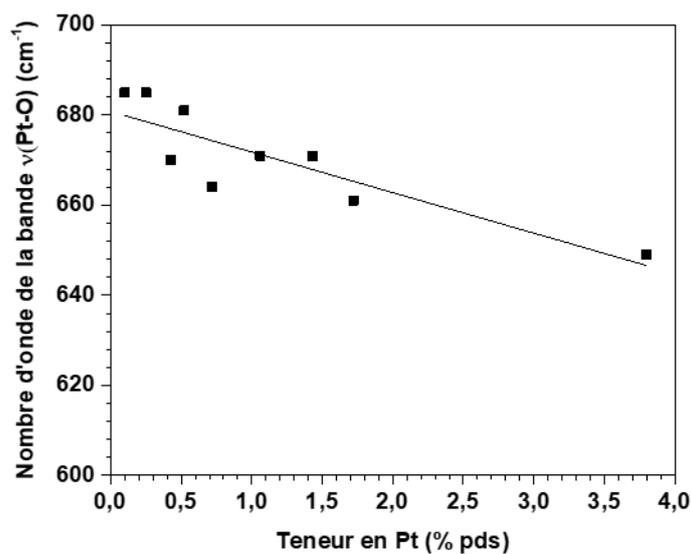


Figure A- 8 : Position de la bande $\nu(\text{Pt-O})$ en fonction de la teneur en Pt dans les catalyseurs Pt/CeO₂ à l'état frais.

Annexe 7 : Performance pour la réaction de gaz à l'eau

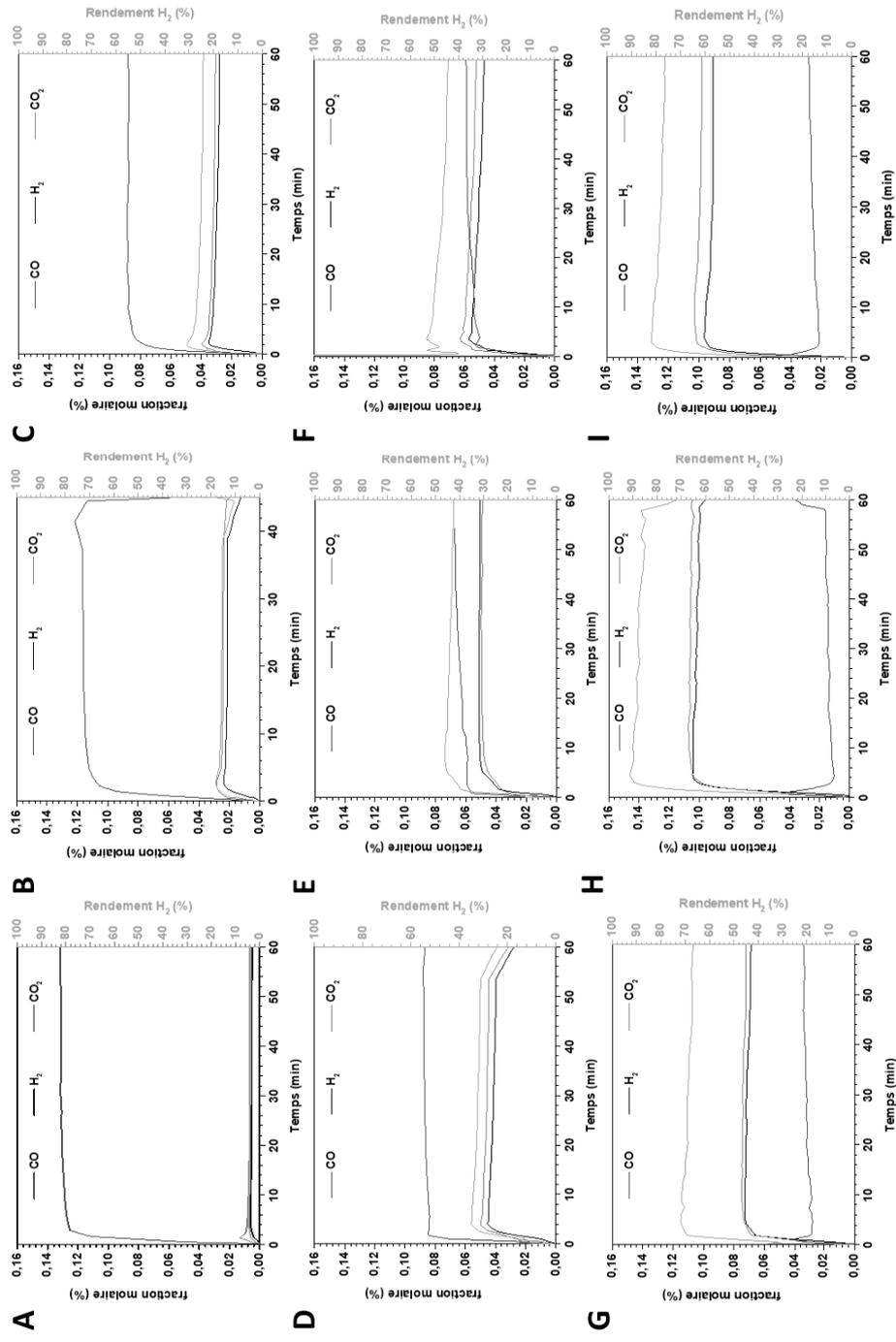


Figure A- 9 : Fractions molaires en CO, H₂ et CO₂ et rendement en H₂ en fonction du temps pour les catalyseurs (A) 0,10Pt (B) 0,25Pt (C) 0,42Pt (D) 0,52Pt (E) 0,59Pt (F) 0,80Pt, (G) 1,06Pt non dilué, (H) 1,43Pt non dilué et (I) 1,72Pt non dilué sous 8%CO et 32% H₂O à 230 °C.

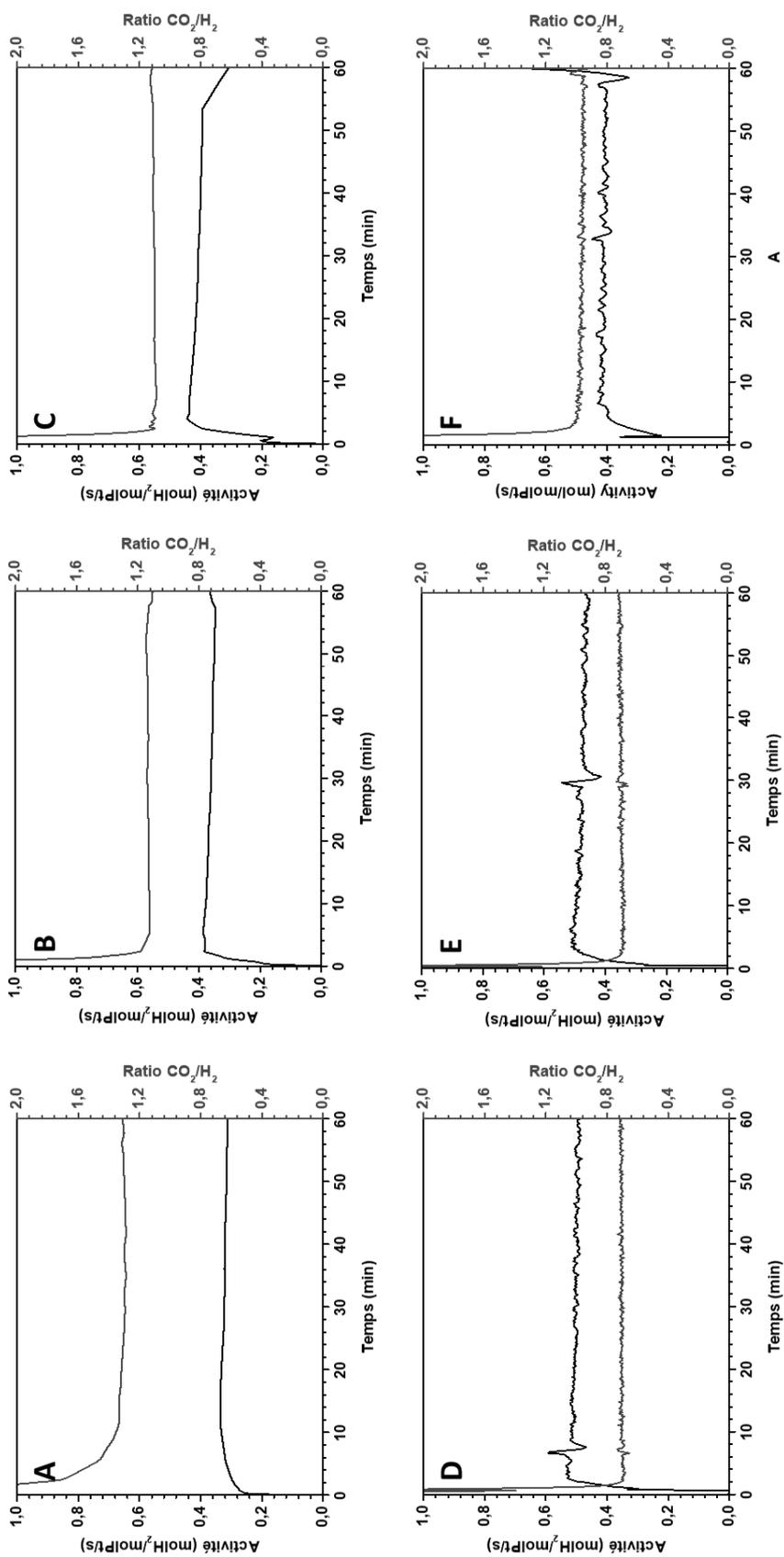


Figure A- 10 : Ratio CO₂/H₂ et activité molaire en fonction du temps pendant la réaction de gaz à l'eau pour les catalyseurs (A) 0,10Pt (B) 0,42Pt (C) 0,52Pt (D) 1,06Pt (E) 1,72Pt et (F) 1,72Pt sous 8%CO et 32%H₂O à 230 °C.

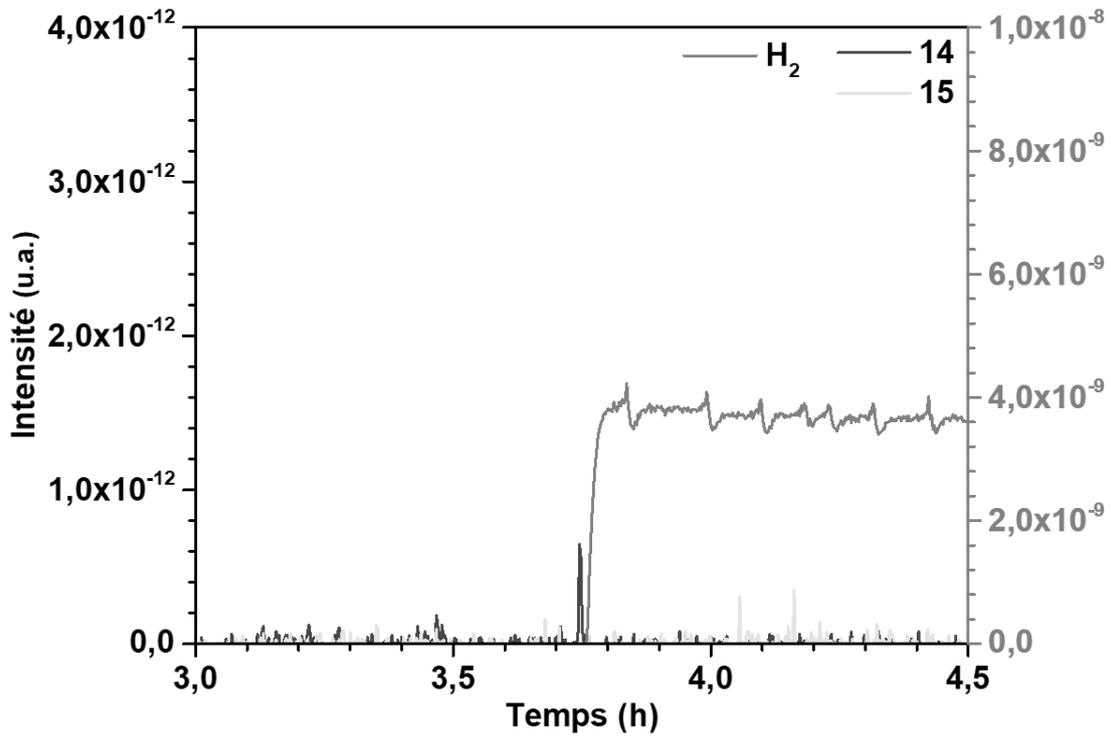


Figure A- 11 : Intensité pour les masses 2, 14 et 15 au cours de la réaction de gaz à l'eau sous 8%CO et 32%H₂O à 230 °C.

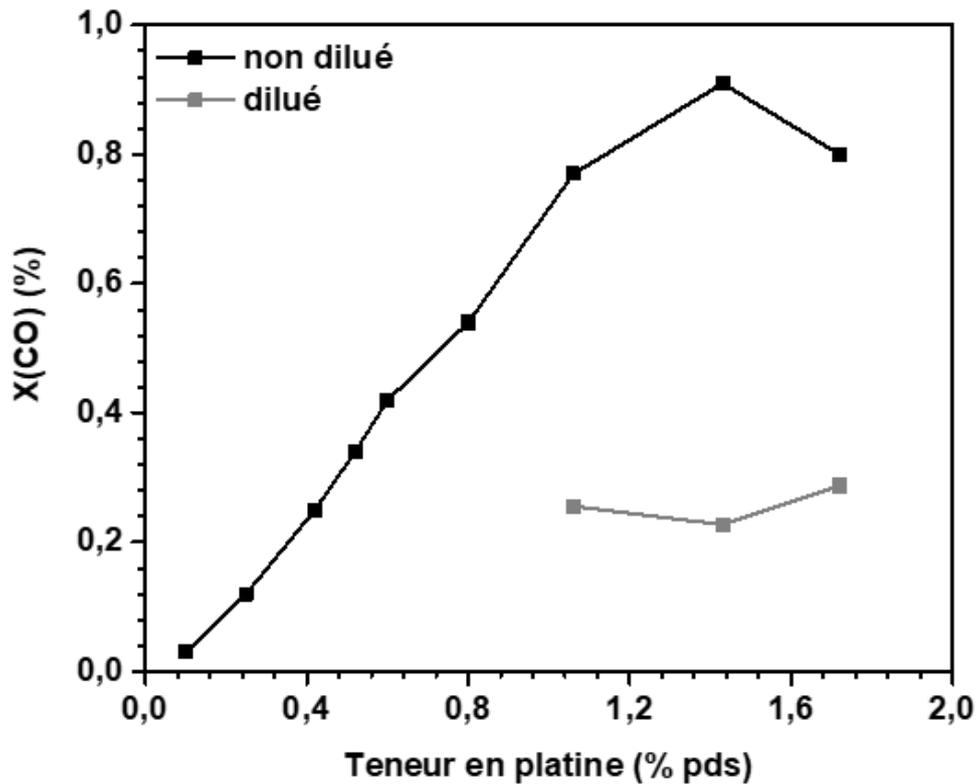


Figure A- 12 : Conversion en CO de catalyseurs Pt/CeO₂, pour les différentes teneurs en Pt, calculée à partir des intensités MS au cours de la réaction de gaz à l'eau sous 8%CO et 32%H₂O à 230 °C.

Annexe 8 : caractérisation texture et structure Pt/CeO₂ après réaction

Tableau A - 6 : Teneurs en Pt déterminées par XRF, valeurs S_{BET} à l'état frais et après réaction à 400 °C, teneurs surfaciques en Pt à l'état frais pour CeO₂ et les catalyseurs Pt/CeO₂.

$$TS = \frac{1g \times \text{Teneur (\% pds)}}{M_{Pt}(\frac{g}{mol}) \times S_{BET}(\frac{nm^2}{g})}$$

Echantillon	Teneur en Pt (% pds)	S _{BET} à l'état frais (m ² /g)	S _{BET} après réaction (m ² /g)	Teneur surfacique (TS) en Pt (at Pt/nm ²)
CeO ₂	0	152	155	0
0,10Pt	0,10	-	-	0,02
0,25Pt	0,25	-	-	0,05
0,42Pt	0,42	-	-	0,09
0,52Pt	0,52	-	-	0,11
0,59Pt	0,59	-	-	0,12
0,80Pt	0,80	149	141	0,17
1,06Pt	1,06	-	-	0,22
1,43Pt	1,43	-	-	0,29
1,72Pt	1,72	147	-	0,35

Annexe 9 : CO-TPR Pt/CeO₂

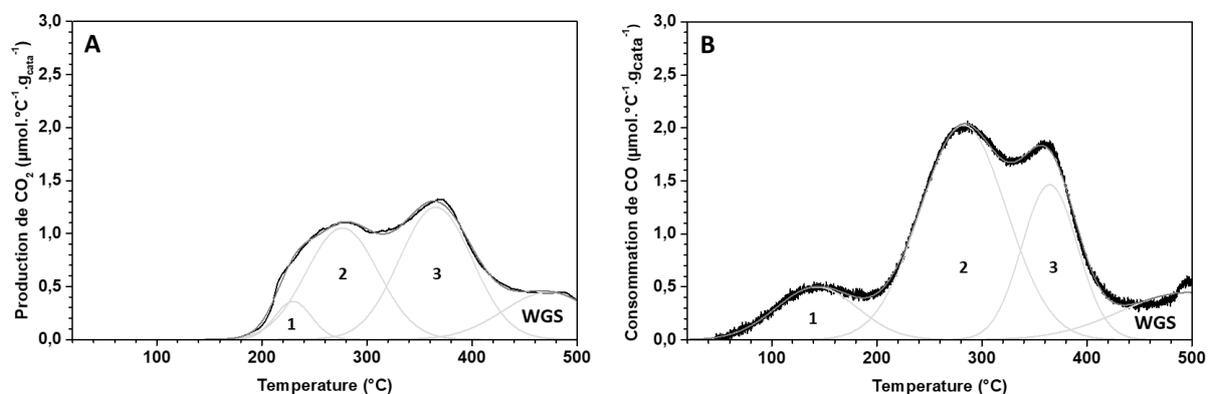


Figure A- 13 : Décomposition en gaussiennes de (A) la production de CO₂ et (B) la consommation de CO déterminées à partir d'une analyse CO-TPR de CeO₂ sous 1%CO/He.

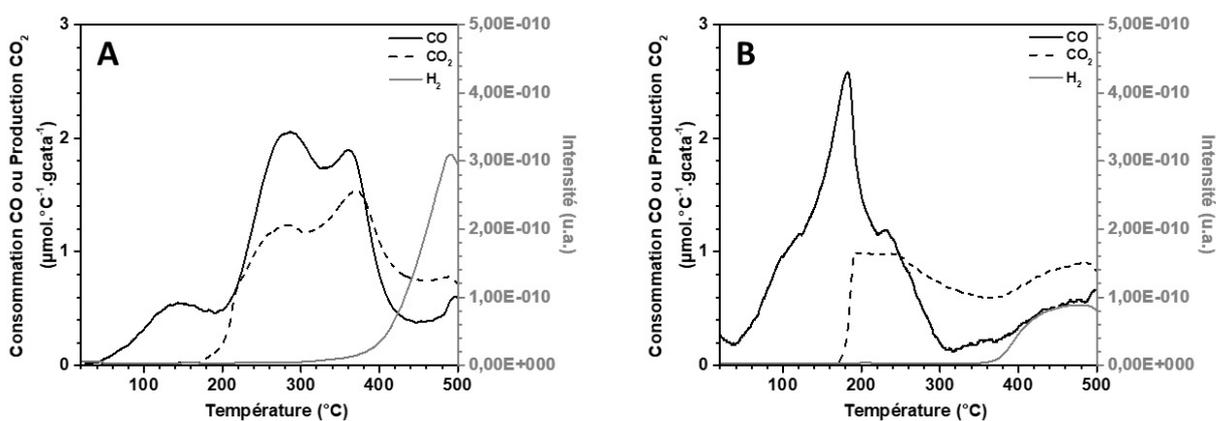


Figure A- 14 : Comparaison entre la consommation de CO et la production d'H₂ et de CO₂ déterminées au cours de CO-TPR sous 1%CO/He pour des échantillons de (A) CeO₂ et (B) 0,52Pt après un prétraitement oxydant OX500.

Tableau A - 7: Consommations de CO à température ambiante, et entre 20 et 500 °C déterminées à partir des analyses CO-TPR de CeO₂ et des catalyseurs Pt/CeO₂ frais.

Echantillon	Consommation de CO (μmol/g _{cata})		
	PtO + CO → Pt ⁰ + CO ²	T _{amb}	20 à 500 °C
CeO ₂	0	2	539
0,10Pt	5	<1	494
0,25Pt	13	4	558
0,42Pt	22	9	452
0,52Pt	27	10	489
0,80Pt	41	7	428
1,06Pt	54	14	531
1,43Pt	73	9	1006
1,72Pt	88	<1	870

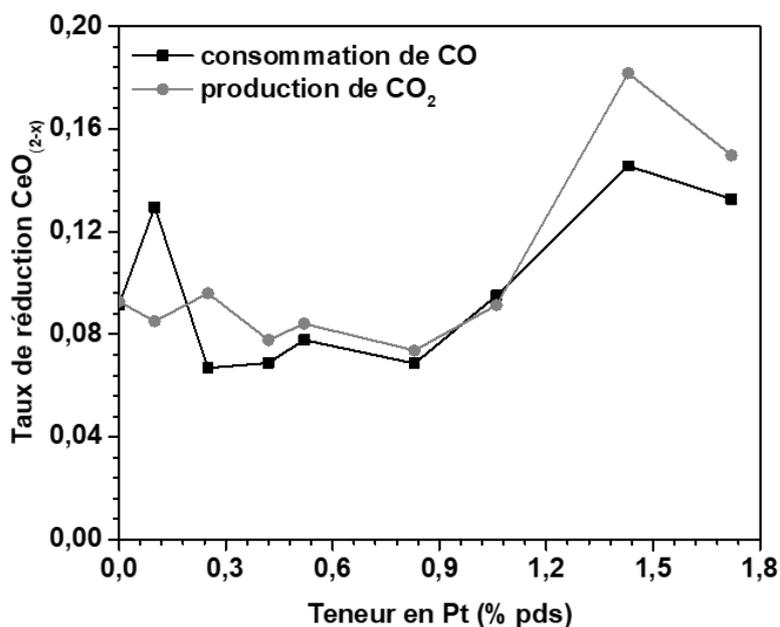


Figure A- 15: Taux de réduction de la cérine en fonction de la teneur en platine dans les catalyseurs Pt/CeO₂ à partir de la consommation en CO entre 20 °C et 500 °C lors d'une analyse CO-TPR sous 1%CO/He.

Annexe 10 : CO-DRIFTS-TPR

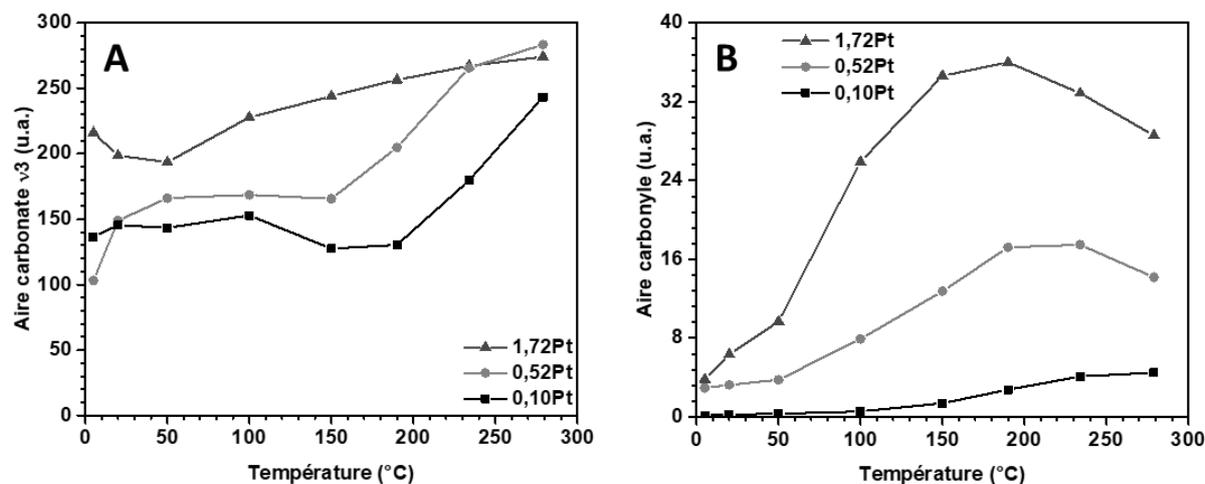


Figure A- 16 : Intégration de l'absorbance (A) entre 1200 et 1800 cm^{-1} des bandes ν_3 des carbonates et (B) entre 1800 – 2100 cm^{-1} des carbonyles, déterminée lors d'analyses CO-DRIFTS pour les catalyseurs 0,10Pt, 0,52Pt et 1,72Pt.

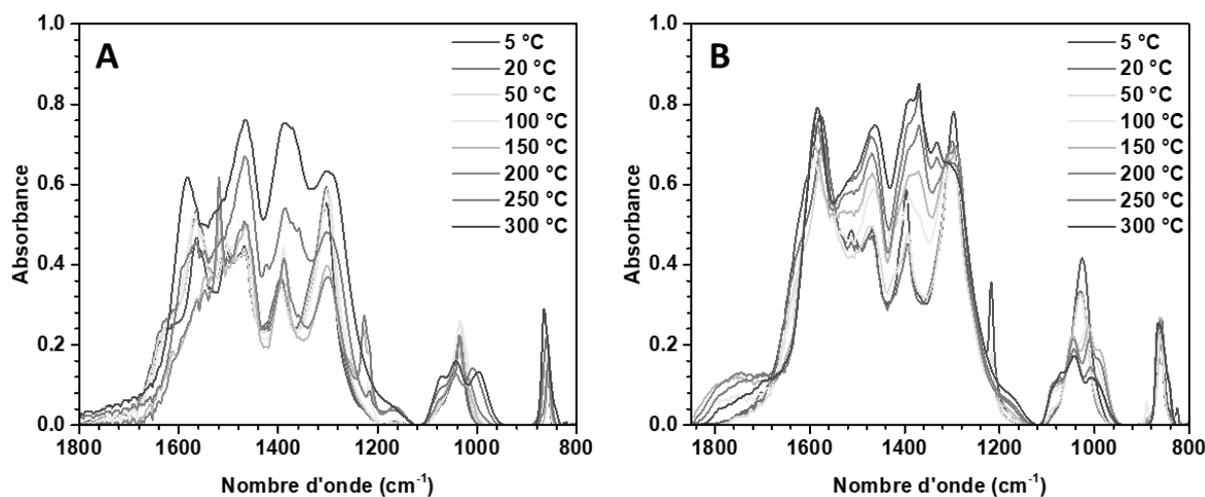


Figure A- 17 : Spectres DRIFTS entre 800 et 1800 cm^{-1} enregistrés à différentes températures sous 1%CO/He pour les catalyseurs (A) 0,10Pt et (B) 1,72Pt.

Annexe 11 : NAP-XPS et ResPES

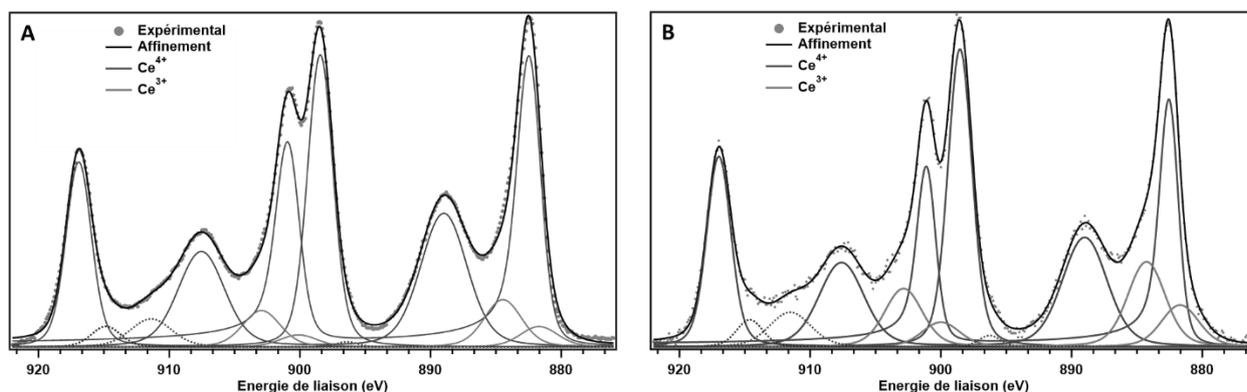


Figure A- 18 : Spectres XPS du niveau de cœur Ce3d de CeO₂ déposé sur une feuille d'argent (A) sous 1 mbar d'H₂O et (B) sous 2 mbar d'un mélange H₂O et CO avec un ratio H₂O/CO = 2.

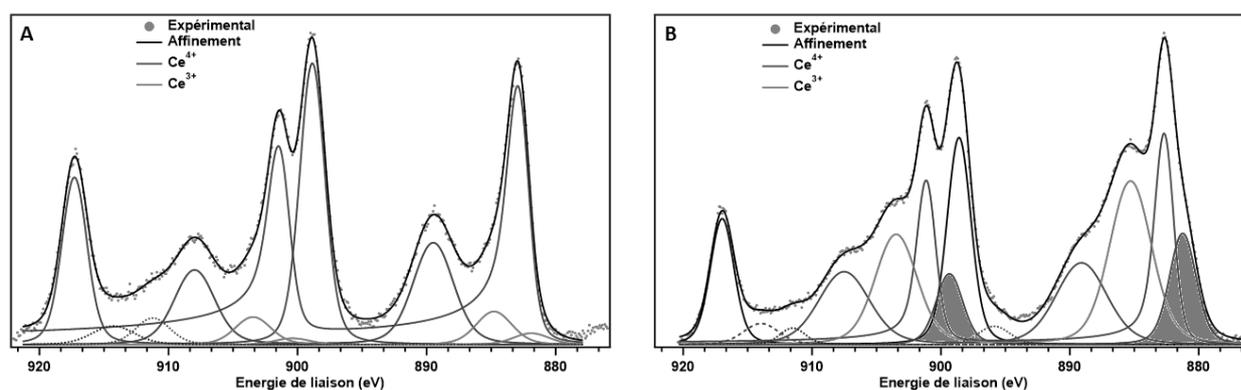


Figure A- 19 : Spectres XPS du niveau de cœur Ce3d pour un catalyseur 1,43Pt déposé sur une feuille d'argent (A) sous 1 mbar d'H₂O et (B) sous 2 mbar d'un mélange H₂O et CO avec un ratio H₂O/CO = 2.

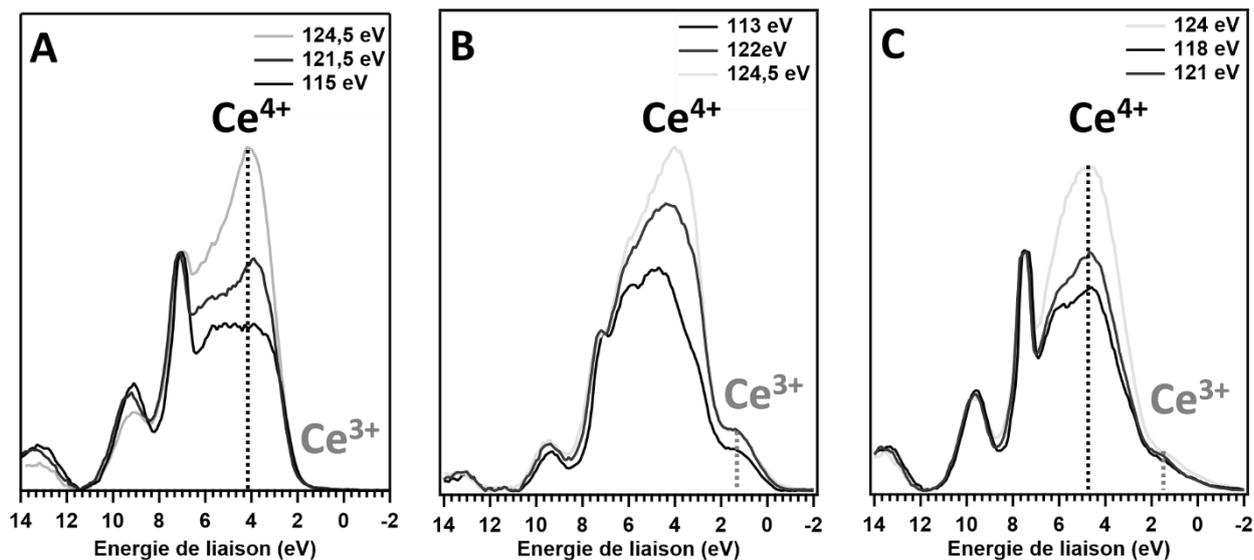


Figure A- 20: Comparaison des spectres ResPES d'un catalyseur (A) CeO₂, (B) 0,59Pt et (C) 1,43Pt enregistrés avec différentes énergies incidentes à 230 °C sous 1 mbar d'H₂O.

Annexe 12 : DRIFTS *operando* Pt/CeO₂

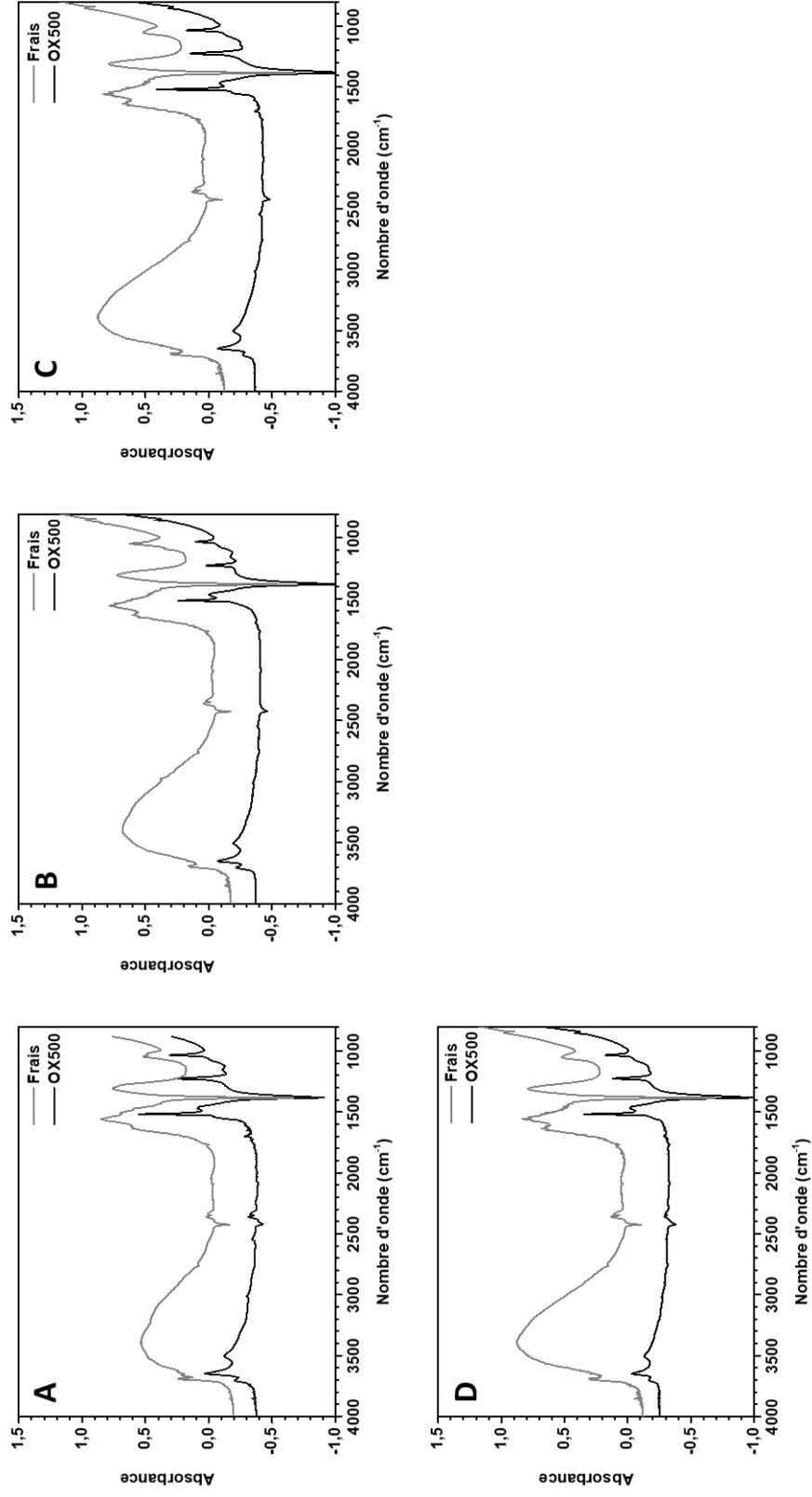


Figure A- 21: Spectres DRIFTS des catalyseurs (A) 0,10Pt, (B) 0,52Pt, (C) 1,06Pt et (D) 1,43Pt à l'état frais et après un prétraitement oxydant à 500 °C (OX500). Le background correspond au spectre de KBr après désorption sous He à 500 °C.

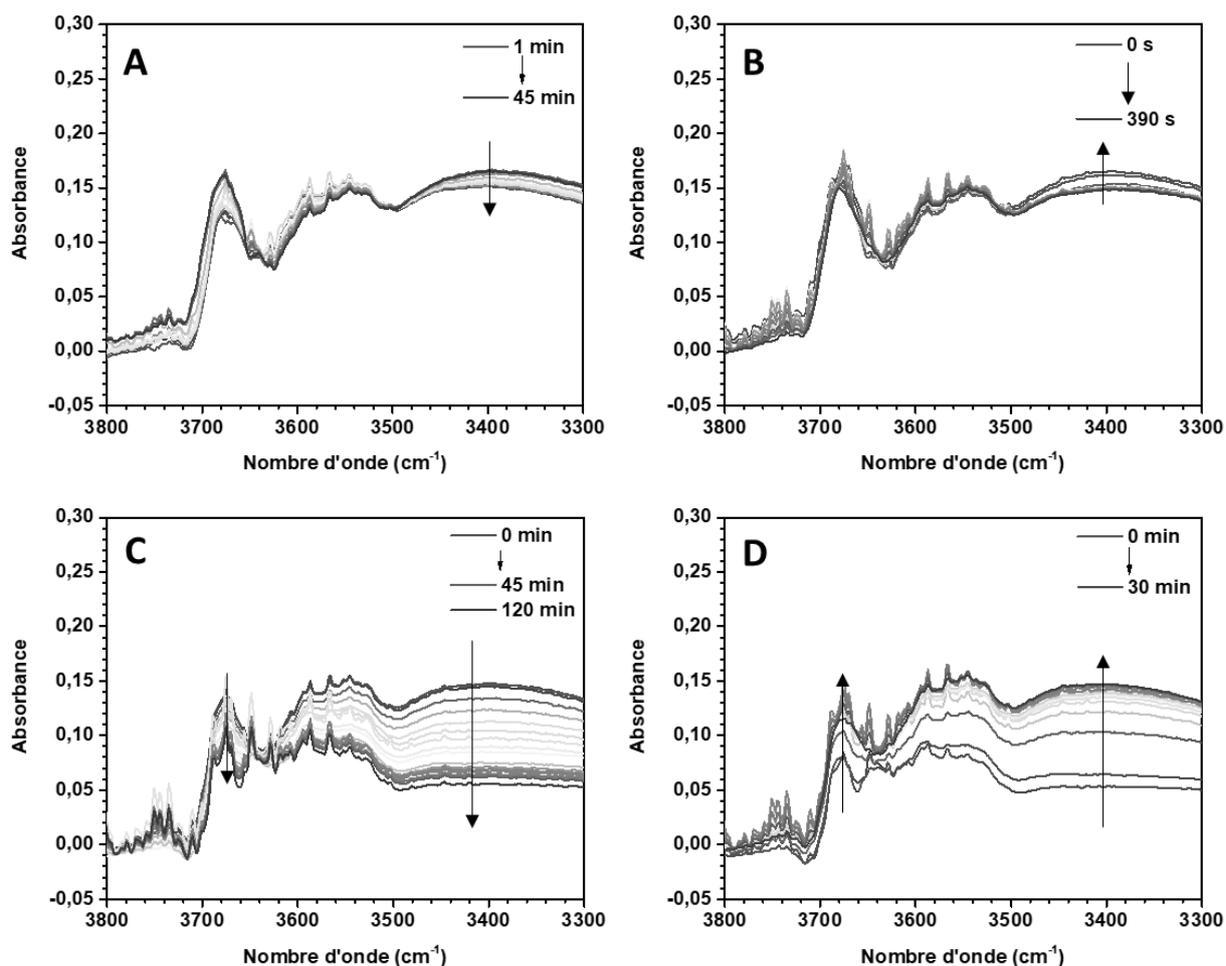


Figure A- 22: Spectres DRIFT operando d'un catalyseur 0,42Pt enregistrés entre 3300 et 3800 cm^{-1} sous mélange 0,5%CO et 2% H_2O à 230 °C après régénération oxydante à 500 °C. (A) Evolution temporelle des spectres lorsque CO est retiré de la phase gaz, (B) lorsque CO est réintroduit (spectres toutes les 30 s), (C) lorsque H_2O est retiré de la phase gaz et (D) lorsque H_2O est réintroduit dans la phase gaz. Les conditions d'acquisition sont : 1 spectre/min et après 10 min un spectre toutes les 5 min. Le background correspond au spectre enregistré sous He à 230 °C après traitement oxydant à 500 °C REOX500.

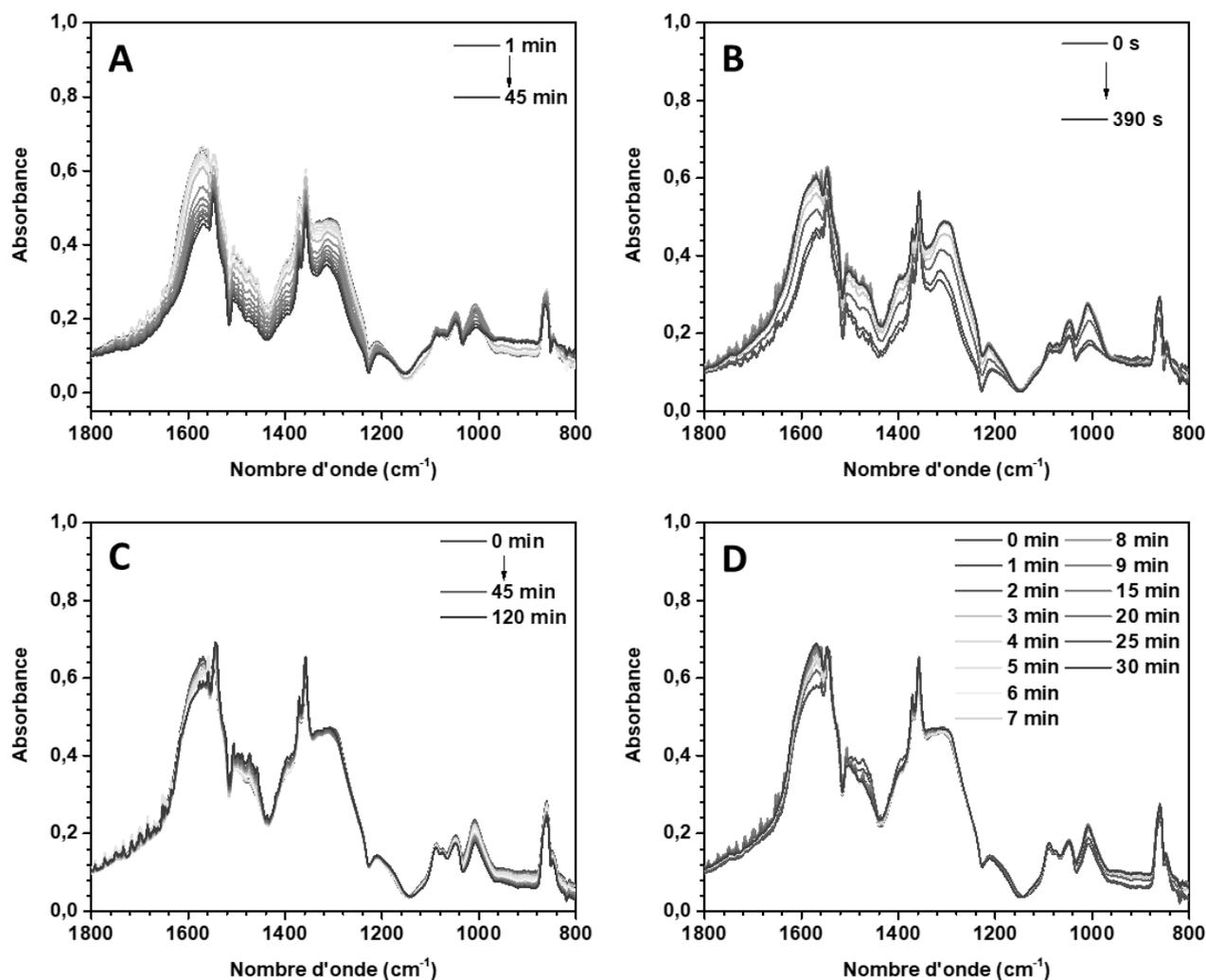


Figure A- 23: Spectres DRIFT operando d'un catalyseur 0,42Pt enregistrés entre 800 et 1800 cm^{-1} sous mélange 0,5%CO et 2% H_2O à 230 °C après régénération oxydante à 500 °C. (A) Evolution temporelle des spectres lorsque CO est retiré de la phase gaz, (B) lorsque CO est réintroduit (spectres toutes les 30 s), (C) lorsque H_2O est retiré de la phase gaz et (D) lorsque H_2O est réintroduit dans la phase gaz. Les conditions d'acquisition sont : 1 spectre/min et après 10 min un spectre toutes les 5 min. Le background correspond au spectre enregistré sous He à 230 °C après un traitement oxydant à 500 °C REOX500.

Annexe 13 : H₂-TPR en présence de dopants

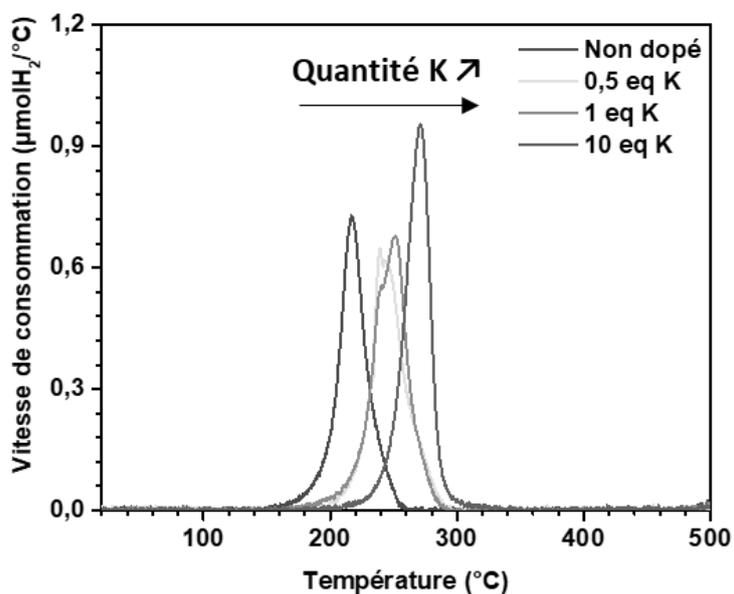


Figure A- 24 : Vitesse de consommation d'H₂ déterminée au cours d'analyses H₂-TPR après un prétraitement oxydant (OX500) pour le catalyseur 0,59Pt avec différentes quantités de potassium.

Annexe 14 : tests catalytiques après les post-traitements oxydants

Tableau A - 8 : Ecart-relatif de l'activité au cours des différentes réactions B, C et D en comparaison avec l'activité obtenue au cours de la réaction A. Les écarts relatifs sont calculés à partir de l'activité à t_{opti} et à $t_{45'}$ de la réaction A de la manière suivante :

$$\frac{(a_{A(opti)} - a_{B(opti) \text{ ou } C(opti) \text{ ou } D(opti)})}{a_{A(opti)}} \text{ et } \frac{(a_{A(45')} - a_{B(45') \text{ ou } C(45') \text{ ou } D(45')})}{a_{A(45')}} \text{ avec } a(i) \text{ l'activité au temps } i.$$

Ecart-relatif à l'activité de la réaction A						
	Réaction B		Réaction C		Réaction D	
	t_{opti}	$t_{45'}$	t_{opti}	$t_{45'}$	t_{opti}	$t_{45'}$
0,10Pt	0%	0%	41%	27%	38%	26%
0,25Pt	-1%	-2%	31%	25%	28%	26%
0,42Pt	0%	-2%	25%	8%	13%	6%
0,52Pt	-3%	1%	29%	9%	7%	9%
0,59Pt	-3%	0%	18%	8%	9%	9%
0,80Pt	-11%	1%	2%	-2%	-	-
1,06Pt	-3%	0%	1%	3%	3%	1%
1,43Pt	-5%	-1%	-7%	-6%	-8%	-8%
1,72Pt	-6%	-6%	-13%	-17%	-19%	-19%

Annexe 15 : CO-TPR post-traitements

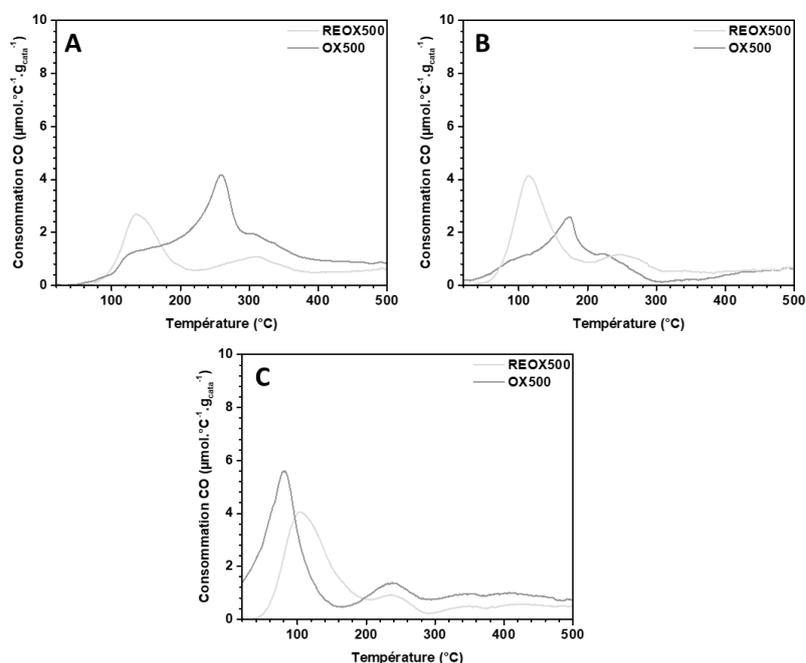


Figure A- 25 : Comparaison de la consommation de CO au cours d'une analyse CO-TPR sous 1%CO/He après un prétraitement (OX500) et après un post-traitement oxydant à 500 $^{\circ}\text{C}$ pendant 12 h sous air synthétique (REOX500) pour les catalyseurs (A) 0,10Pt (B) 0,52Pt et (C) 1,43Pt.

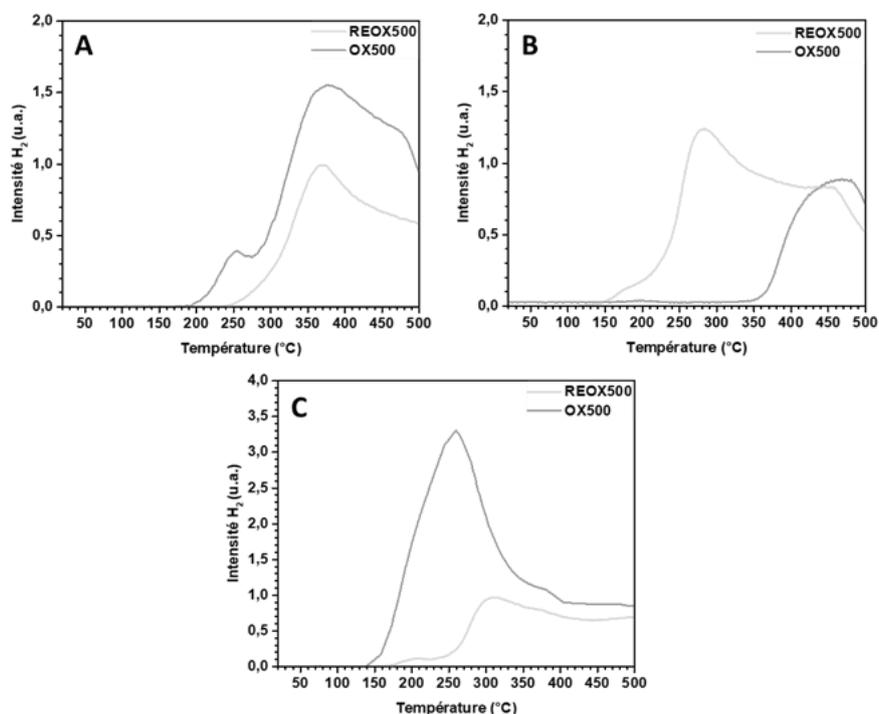


Figure A- 26 : Comparaison de l'intensité du signal d' H_2 au cours d'une analyse CO-TPR sous 1%CO/He après un prétraitement (OX500) et après un post-traitement oxydant à 500 $^{\circ}\text{C}$ pendant 12 h sous air synthétique (REOX500) pour les catalyseurs (A) 0,10Pt (B) 0,52Pt et (C) 1,43Pt.

Annexe 16 : DRIFTS *operando*

post-traitements

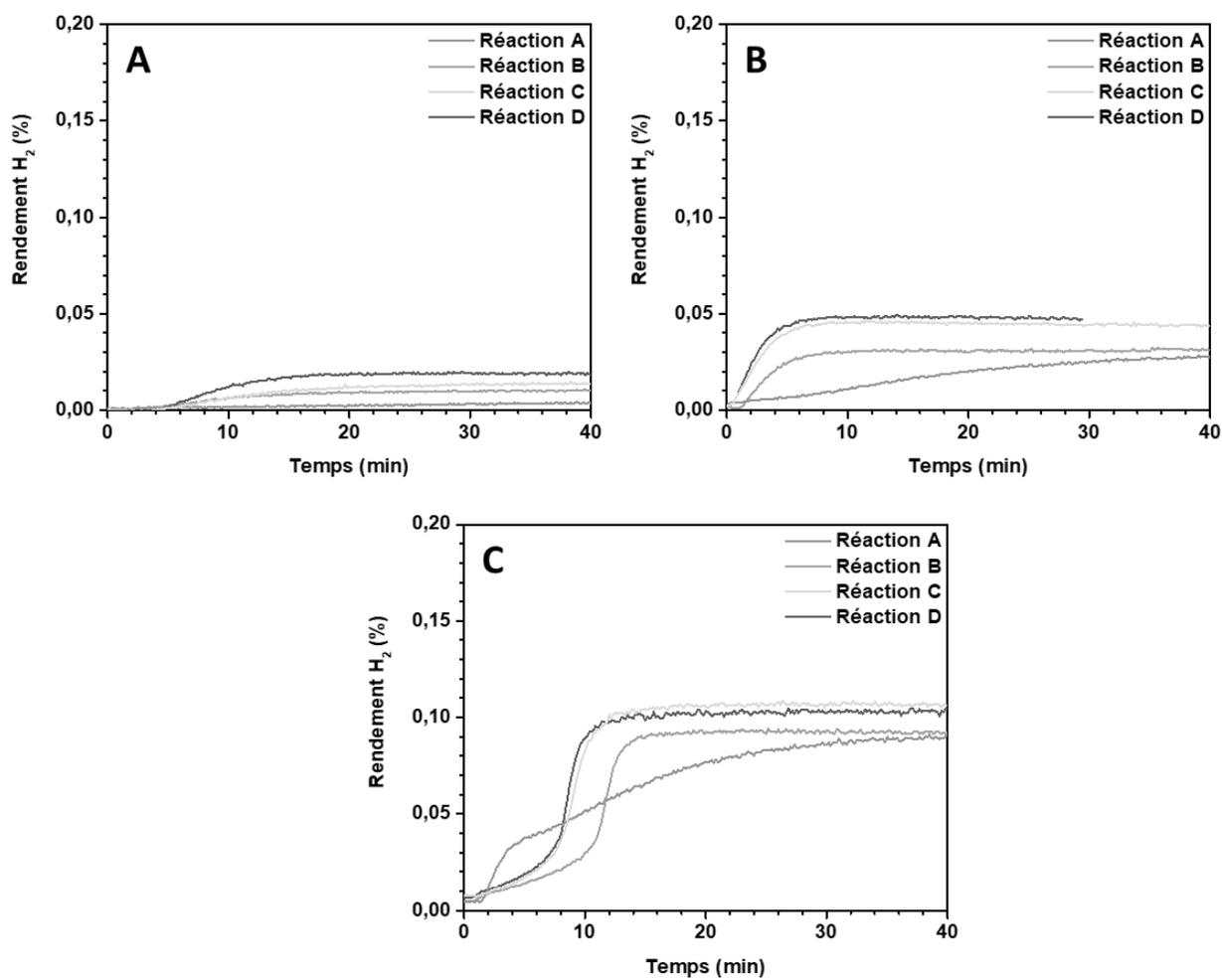


Figure A- 27 : Rendement en H₂ dans la cellule DRIFTS lors des réactions A, B, C et D. Les rendements ont été déterminés sous 0,5%CO et 2%H₂O dilué dans l'hélium à 230 °C.

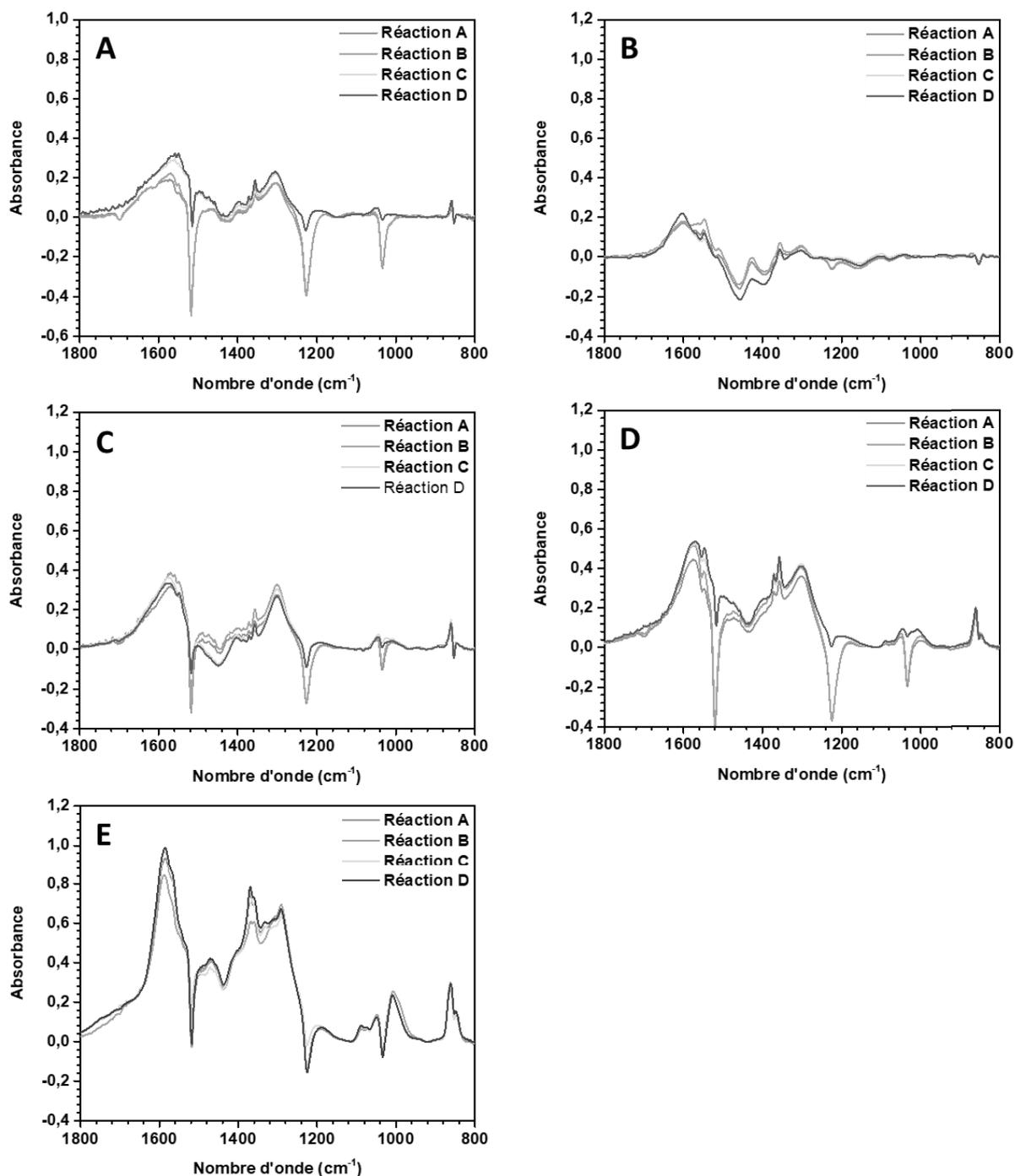


Figure A- 28 : Spectres DRIFTS des catalyseurs (A) 0,10Pt, (B) 0,25Pt, (C) 0,59Pt, (D) 1,06Pt et (E) 1,43Pt enregistrés dans la zone 800 – 1800 cm⁻¹ sous réaction de gaz à l'eau à l'état stationnaire pour la réaction A, B, C et D. Les spectres sont acquis sous 0,5%CO et 2%H₂O à 230 °C. Ils sont présentés après soustraction de la ligne de base.

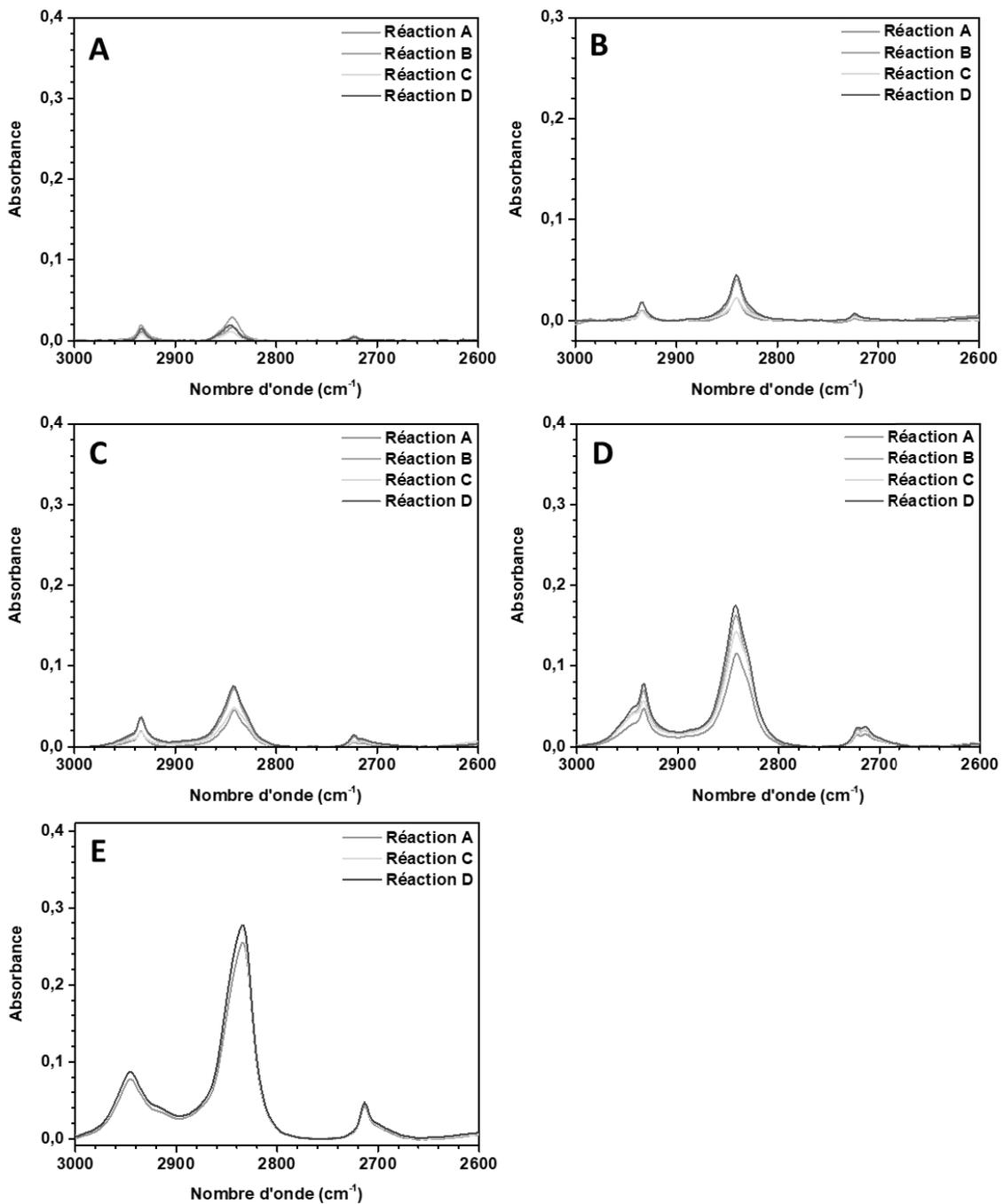


Figure A- 29 : Spectres DRIFTS des catalyseurs (A) 0,10Pt, (B) 0,25Pt, (C) 0,59Pt, (D) 1,06Pt et (E) 1,43Pt enregistrés dans la zone 2600 – 3000 cm⁻¹ sous réaction de gaz à l'eau à l'état stationnaire pour la réaction A, B, C et D. Les spectres sont acquis sous 0,5%CO et 2%H₂O à 230 °C. Ils sont présentés après soustraction de la ligne de base.

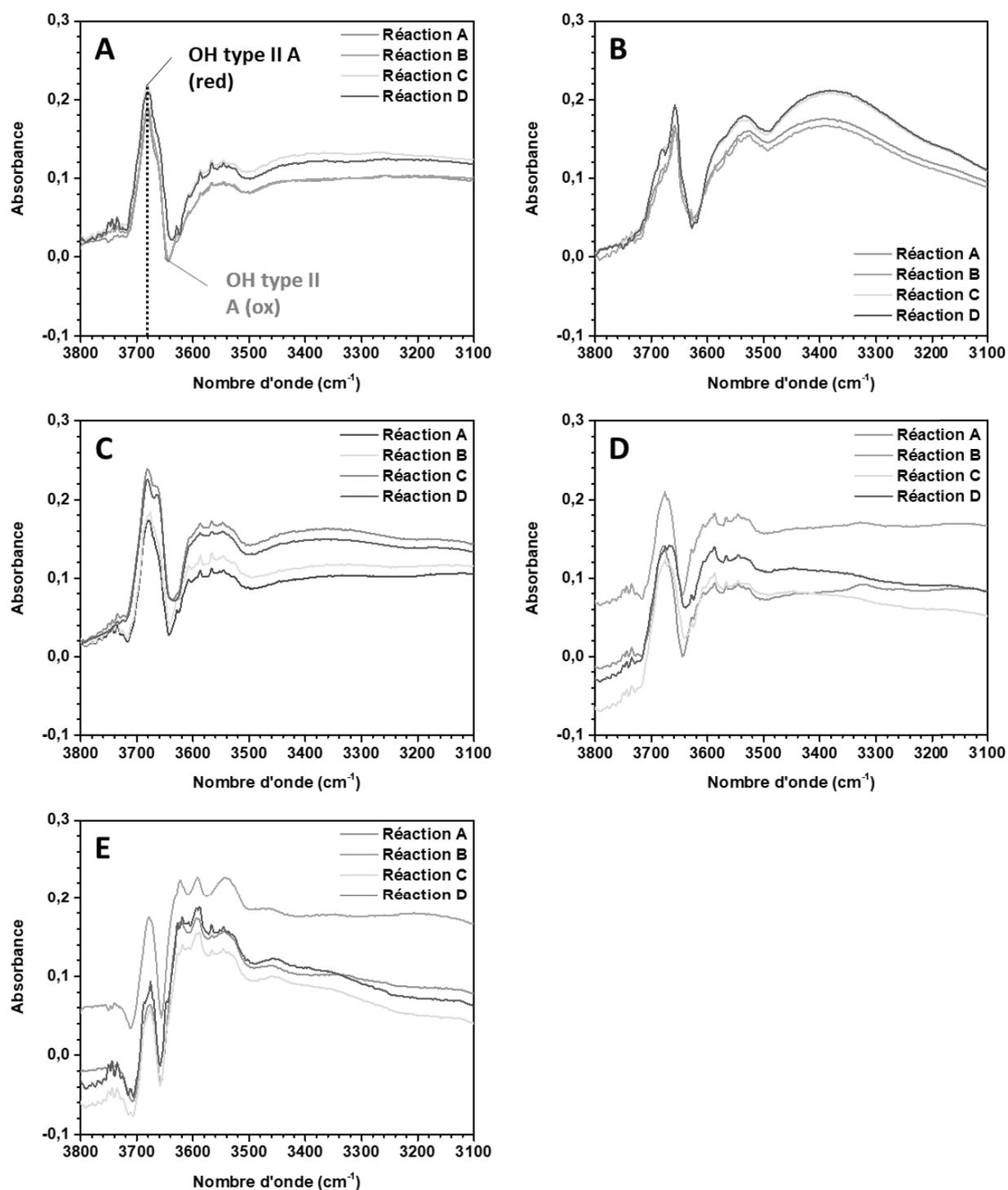


Figure A- 30 : Spectres DRIFTS des catalyseurs (A) 0,10Pt, (B) 0,25Pt, (C) 0,59Pt, (D) 1,06Pt et (E) 1,43Pt enregistrés dans la zone 3100 – 3800 cm⁻¹ sous réaction de gaz à l'eau à l'état stationnaire pour la réaction A, B, C et D. Les spectres sont acquis sous 0,5%CO et 2%H₂O à 230 °C. Ils sont présentés après soustraction de la ligne de base.

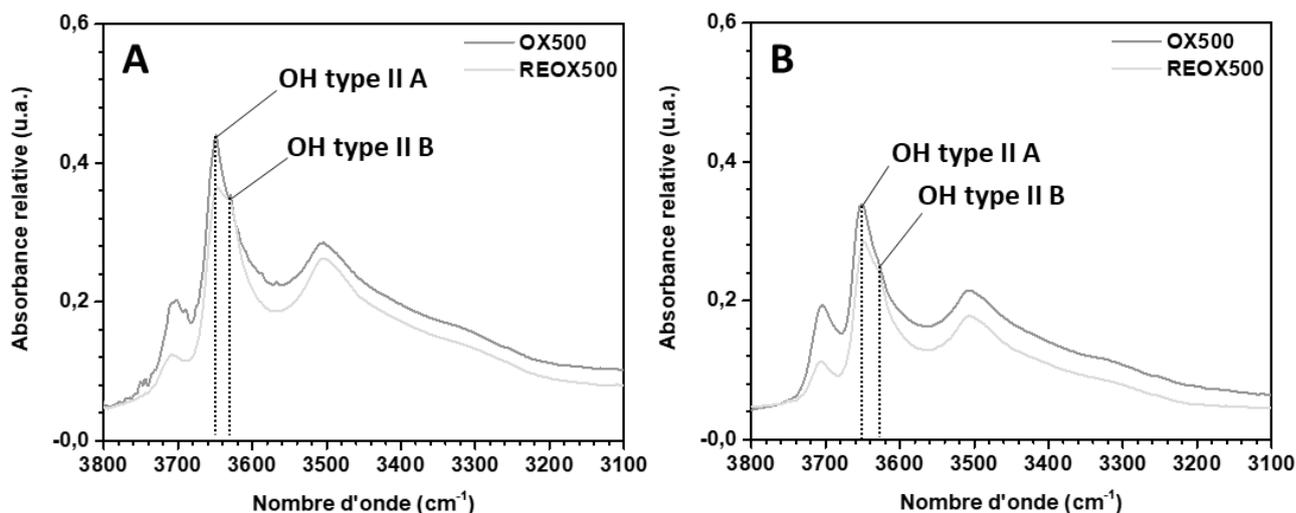


Figure A- 31 : Spectres DRIFTS des catalyseurs (A) 0,10Pt et (B) 0,52Pt enregistrés dans la zone 3100 – 3800 cm^{-1} sous hélium après un prétraitement oxydant OX500 et après un post-traitement oxydant REOX500. Les spectres sont présentés après soustraction de la ligne de base.

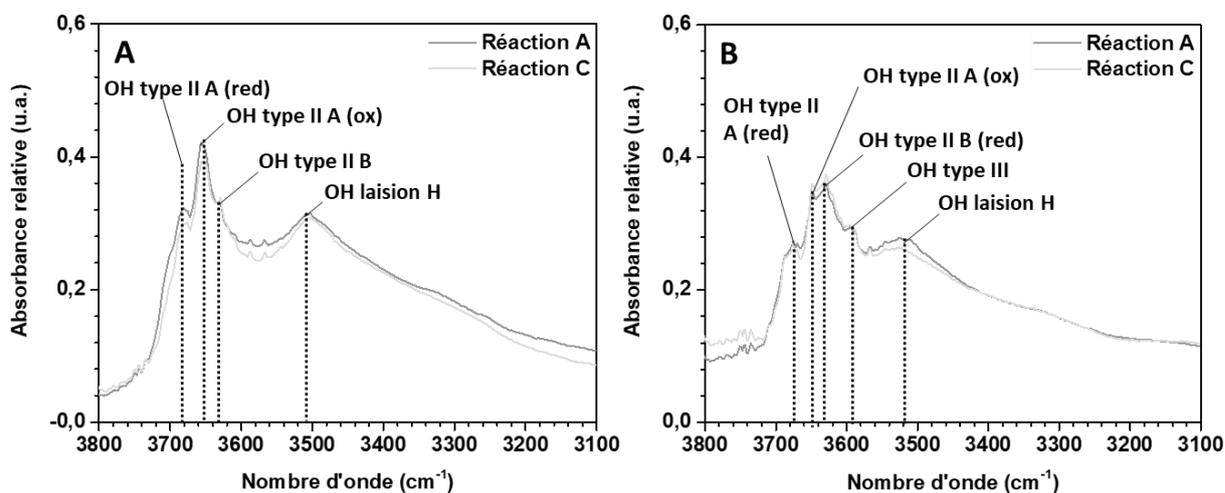


Figure A- 32 : Spectres DRIFTS du catalyseur (A) 0,10Pt et (B) 0,52Pt enregistrés dans la zone 3100 – 3800 cm^{-1} sous réaction de gaz à l'eau à l'état stationnaire (background sous hélium à 230 °C) pour les réactions A et C. Les spectres sont acquis sous 0,5%CO et 2% H_2O à 230 °C et sont présentés après soustraction de la ligne de base.

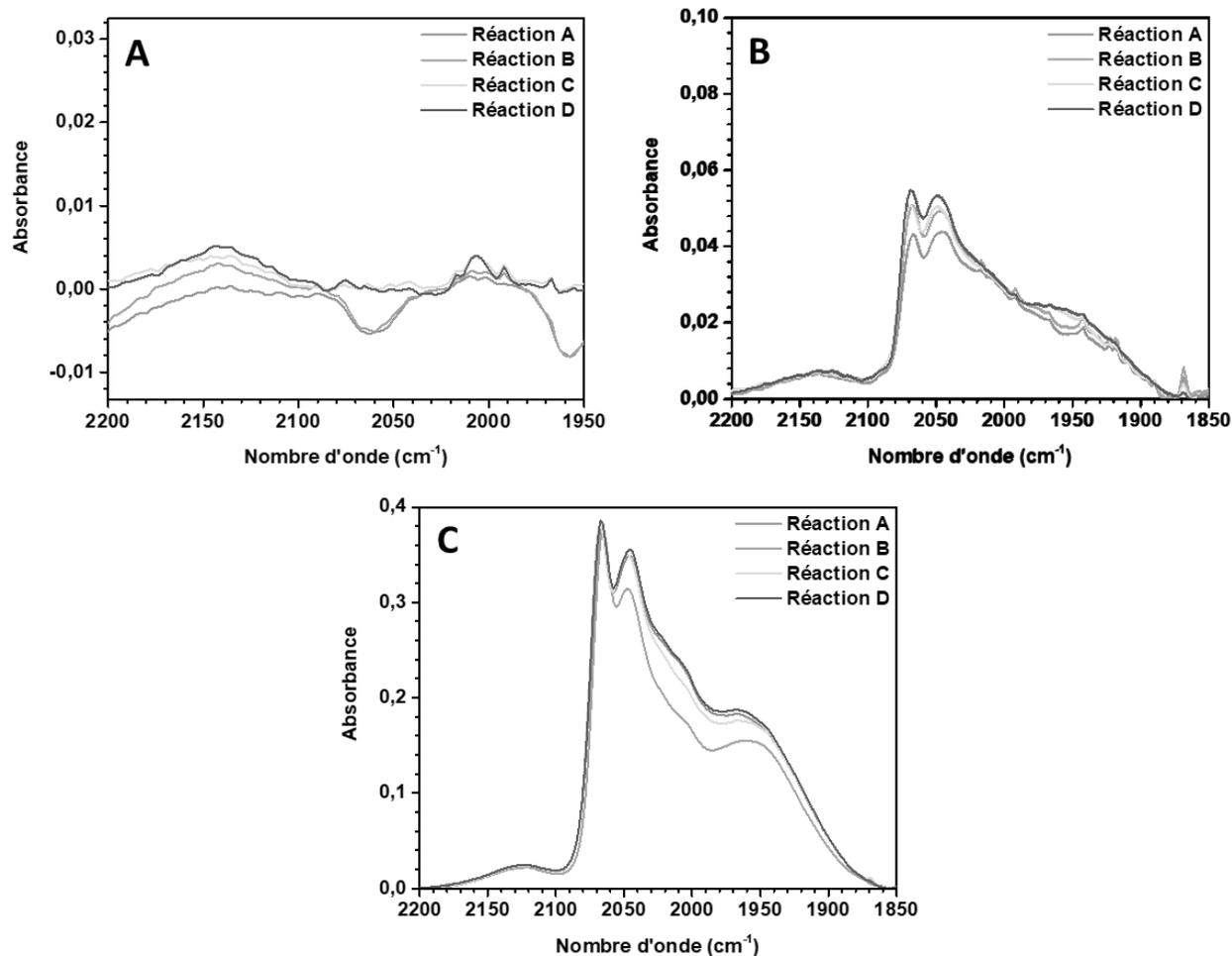


Figure A- 33 : Spectres DRIFTS des catalyseurs (A) 0,10Pt, (B) 0,59Pt et (C) 1,43Pt enregistrés dans la zone 1850 – 2200 cm⁻¹ sous réaction de gaz à l'eau à l'état stationnaire pour la réaction A, B, C et D. Les spectres sont acquis sous 0,5%CO et 2%H₂O à 230 °C. Ils sont présentés après soustraction de la ligne de base et de la phase gaz $\nu(\text{CO})_g$.

Annexe 17 : CO-TPR en présence de dopants

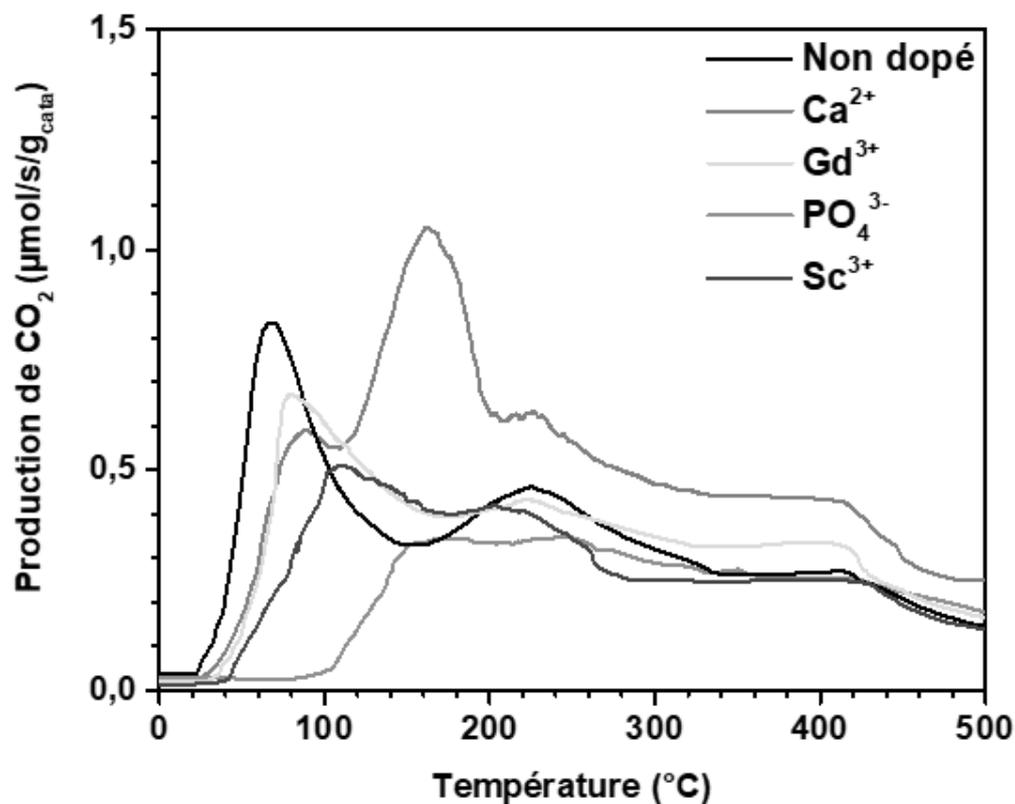


Figure A- 34 : Comparaison de la production de CO₂ au cours d'une analyse CO-TPR sous 1%CO/He après un prétraitement (OX500) pour les catalyseurs non dopé et dopés à 1 équivalent molaire (Dopant/Pt = 1).

Annexe 18 : DRIFTS *operando* prétraitements

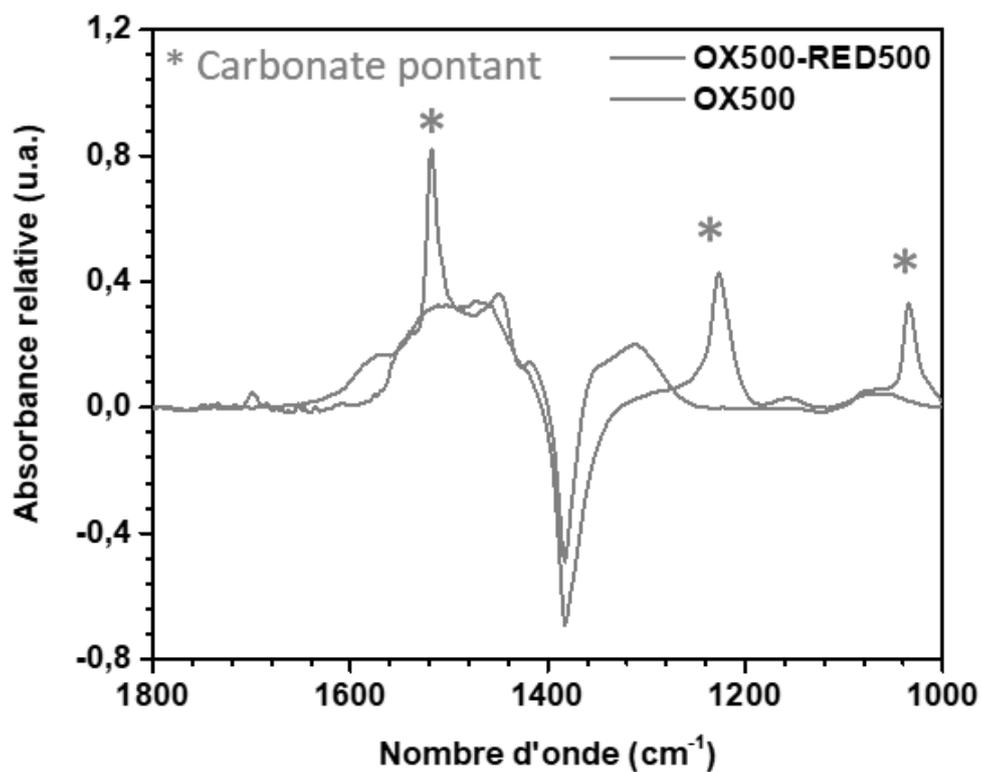


Figure A- 35 : Spectres DRIFTS du catalyseur 0,10Pt enregistrés dans la zone 1000 – 1800 cm^{-1} sous hélium après un prétraitement oxydant OX500 et après un prétraitement OX500-RED500. Les spectres sont présentés après soustraction de la ligne de base