

Etude du stockage de l'oxygène sur des catalyseurs modèles de post-combustion automobile

Sumeya Bedrane, Claude Descorme, Daniel Duprez

▶ To cite this version:

Sumeya Bedrane, Claude Descorme, Daniel Duprez. Etude du stockage de l'oxygène sur des catalyseurs modèles de post-combustion automobile. Journal de Physique IV Proceedings, 2002, 12, pp.15-23. 10.1051/jp420020010 . hal-00291135

HAL Id: hal-00291135 https://hal.science/hal-00291135

Submitted on 12 Oct 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

Étude du stockage de l'oxygene sur catalyseurs modeles de post-combustion automobile

S. Bedrane, C. Descorme et D. Duprez

Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique, LACCO, UMR 6503 du CNRS, Universite de Poitiers, Faculte des Sciences, 40 avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers cedex, France

<u>Resume</u>: Différents catalyseurs modèles de post-combustion automobile ont été étudiés. Ces échantillons sont du type métaux précieux (Rh, Pt et Pd) supportés sur cérine (CeO₂) et cérine-zircone (Ce_{0,63}Zr_{0,37}O₂). Les catalyseurs ont été caractérisés par diffraction des rayons-X, chimisorption de l'hydrogène et adsorption de l'azote à -196° C. Le stockage de l'oxygène dans ces matériaux a été largement étudié. L'influence de divers paramètres a été analysée tels que : la nature du métal, la morphologie des particules métalliques, le support et la température.

1. INTRODUCTION

La protection de notre environnement constitue aujourd'hui un enjeu majeur. En effet, les problèmes decoulant de l'augmentation de la pollution atmosphérique apparaissent comme étant de plus en plus nombreux et sévères. Le secteur des transports contribue pour une part importante a la deterioration de la qualité de l'air. Ainsi, l'accroissement du trafic routier, principalement dans les grandes agglomkrations, est a l'origine de serieux problèmes de santé publique. Une prise de conscience générale de l'impact de la pollution automobile a mene les autoritks compétentes, nationales et européennes, a mettre en place des normes fixant les limites maximales des emissions de gaz toxiques tels que : le monoxyde de carbone (CO), les hydrocarbures (HC) et les oxydes d'azote (NO,). Ainsi, depuis l'entrée en vigueur des normes anti-pollution en 1970, l'émission des diffkrents polluants a diminué de 96%. Les recherches actuelles portent sur l'élimination des derniers 4%. En parallèle, d'importants efforts ont été effectués avec la mise en place d'essences "légères" en plomb et en soufre, l'amélioration de la combustion dans les moteurs et le développement de "pots catalytiques" pour le post-traitement des gaz d'échappement.

Un convertisseur catalytique est **constitué** d'une phase active - du type **métaux précieux** (Rh, Pt, Pd) - **dispersée sur** un support de **grande** surface **spécifique** (le washcoat) **recouvrant les** parois d'un monolithe en **cordiérite** (2MgO, 2Al₂O₃, 5SiO₂) en forme de nids d'abeille.

Dans le cas d'un vkhicule essence a **allumage commandé**, ce **catalyseur** est dit **"trois** voies" (TWC) **puisqu'il doit simultanément** oxyder **le** monoxyde de **carbone** (CO) et les hydrocarbures **imbrûlés** (HC) en CO₂ :

$\rm CO + O_2 \rightarrow \rm CO_2$	(1)
$\mathrm{HC} + \mathrm{O}_2 \rightarrow \mathrm{CO}_2 + \mathrm{H}_2\mathrm{O}$	(2)

et reduire les NO, en N2

$$NO + CO \rightarrow N_2 + CO_2$$
(3)

$$NO + H_2 \rightarrow N_2 + H_2O$$
(4)

$$NO + HC \rightarrow N_2 + CO_2$$
(5)

Ces réactions d'oxydation et de reduction n'ont lieu en même temps avec un rendement optimum que lorsque les gaz d'echappement correspondent a un melange stœchiométrique contenant des quantités equivalentes d'oxydants (O₂, NO₃) et de réducteurs (CO₃, HC₃, H₂), c'est-a-dire pour un rapport air/carburant de 14,6 (Figure 1).



Figure 1 - Conversion de CO, HC et NO, en fonction du rapport air/carburant (k)

Toutefois, en fonctionnement reel, la composition des **gaz** d'echappement oscille autour de la **stœchiométrie** en alternant phases riches (defaut d'oxygene) et phases pauvres (excts d'oxygtne). Aussi, pour obtenir une conversion optimale des 3 polluants, il est necessaire d'elargir la "fenêtre d'utilisation" des catalyseurs trois-voies. C'est la raison de l'utilisation de la cerine (CeO₂) dans ces systemes catalytiques [1]. En effet, du fait de la facilité et de la rapidite de basculement du couple redox Ce³⁺/Ce⁴⁺, la cerine peut stocker l'oxygtne pendant les phases pauvres en carburant et restituer l'oxygene stocké pendant les phases riches.

Cependant, en regime transitoire, la formation de Ce_2O_3 - correspondant a une reduction complete de la cerine - n'est pas observée et la reduction de la cerine s'arrête a la formation d'un oxyde non-stœchiométrique CeO_{2-x} . Les reactions regissant le stockage (7) et le destockage (6) de l'oxygene s'ecrivent alors :

$$\begin{array}{l} \operatorname{CeO}_2 + x \operatorname{CO} \to \operatorname{CeO}_{2 \cdot x} + x \operatorname{CO}_2 \\ \operatorname{CeO}_{2 \cdot x} + \frac{1}{2} x \operatorname{O}_2 \to \operatorname{CeO}_2 \end{array} \tag{6}$$

Cette propriete de la cerine a stocker et a restituer l'oxygene peut être quantifiee par la mesure de sa capacité de stockage de l'oxygene appelte OSC (Oxygen Storage Capacity).

Yao et Yu Yao [2] ont ete les premiers a mettre au point une methode pour mesurer l'OSC des oxydes. La technique consiste a réduire CeO₂ sous CO (restitution de l'oxygene) et a la re-oxyder sous O₂ (stockage de l'oxygene). Une telle mesure permet de dtterminer la quantité maximale d'oxygene pouvant être stocke sur le materiau (OSCC) ainsi que la quantité d'oxygtne immédiatement disponible (OSC). Selon ces auteurs, l'oxygene peut Ctre stocke dans la cerine sous forme d'anions de deux types differents : un anion de surface lié à un Ce⁴⁺ dans une coordination octaédrique et un anion d'oxygène lié à deux Ce⁴⁺ au cœur de la cerine.

Depuis ces travaux, de nombreuses recherches ont ete dediees a l'étude de l'OSC des materiaux a base de cérine [3-7]. Dernièrement, la cérine est remplacée par des oxydes mixtes cérine-zircone de formules $Ce_xZr_{1-x}O_2$. Ces materiaux présentent une meilleure capacité de stockage en oxygène doublée d'une stabilité thermique accrue [8]. Un optimum de l'OSC est observe pour les oxydes mixtes riches en cerium (20 a 40 % en rnasse de ZrO₂) [9].

En dépit de la complexité de la formulation des catalyseurs trois-voies, une corrélation directe a pu être etablie entre l'OSC et la stabilité thermique d'une part et les performances catalytiques d'autre part. Aussi, l'amélioration de l'efficacité des catalyseurs et la prévention de la désactivation passe par une meilleure comprehension des processus de stockage de l'oxygène. Pow cela, notre recherche s'est orientée vers l'étude de catalyseurs de métaux nobles supportés sur cérine et cérine-zircone. Ces materiaux ont été finement caractérisés a l'aide de diverses techniques de caractérisation physicochimiques. Enfin, la capacité de stockage en oxygène de ces solides a été mesurée et l'influence de divers paramètres a été analysée.

2. PARTIE EXPERIMENTALE

Un catalyseur mktallique est **constitué d'îlots métalliques dispersés** sur un support. En catalyse, la reaction se produit a la surface du **matériau**. Ainsi, **seuls** les atomes de metal accessibles en surface **participent** a la reaction. Les **métaux** supportes **devront donc être aussi** finement **divisés** que possible, **augmentant** de **fait** le rapport entre le nombre d'atome de surface et le nombre d'atome de volume. Le **rôle** du support est alors de disperser la phase **métallique** de **manière** optirnale de **façon** a avoir un maximum d'atomes de metal en surface. En catalyse **toujours**, le rapport entre le nombre d'atomes en surface sur le nombre total d'atomes de metal **définit** la dispersion metallique ou encore la fraction **métallique exposée**. La dispersion, **inversement proportionnelle à** la **taille** des particules, **dépendra** a la fois de la methode de preparation, du sel **précurseur** du metal, de la nature du **prétraitement** de **l'échantillon**...

2.1 Préparation des catalyseurs

L'oxyde de cérium CeO₂ et l'oxyde mixte Ce_{0,63}Zr_{0,37}O₂ nous ont été fournis par Rhodia Electronics and Catalysis (La Rochelle, France). Ces oxydes ont été préalablement calcines a 900°C pendant 6 heures. Les métaux précieux (Rh, Pt, Pd) ont été deposes sur les supports par impregnation a temperature ambiante a partir d'une solution aqueuse du sel du précurseur métallique (Rh(NO₃)₃, Pt(NH₃)₄(OH)₂ et Pd(NO₃)₃ respectivement). Les catalyseurs ont été prepares de façon à ce que les catalyseurs soient a isoteneur atomique en métal, soit 100 micromoles d'atomes de metal par gramme de catalyseur. Apres impregnation, les catalyseurs ont été séchés 24 h a 120°C puis traités pendant 4 h à 500°C (0.5°C.min⁻¹) sous flux d'air (30 cm³.min⁻¹). La composition finale des catalyseurs après prétraitement a été obtenue par analyse chimique élémentaire (Service Central d'Analyse du CNRS de Solaize, France).

2.2 Caractérisation

La structure cristallographique des materiaux **utilisés** a **été déterminée** par **diffraction** des rayons X sur un **diffractomètre** de **poudre** Siemens D5005. Les **différentes** phases **cristallines** ont **été identifiées** par **comparaison** du **diffractogramme expérimental** avec les fiches ICDD (International Center for Diffraction Data). La taille **moyenne** des cristallites a **été estimée** a partir de **l'élargissement** des **pics** de diffraction selon la relation de Debye-Schemer (8).

 $L_{hkl} = \frac{\lambda}{\beta \cos\theta}$

(8)

avec : - L_{hkl} : taille de la cristallite dans la direction perpendiculaire aux plans réflecteurs hkl

- λ : longueur d'onde du faisceau incident
- β : largeur intégrale du pic de diffraction (surface totale du pic divisée par l'intensité au maximum du pic de diffraction)
- θ : angle de **Bragg** au maximum du pic de diffraction

La texture des solides a été analysée par adsorption d'azote a la tempkrature de l'azote liquide (-196°C). Les isothermes d'adsorption-désorption sont interprétées selon la méthode développée par Brunauer, Emmett et Teller (BET). Dans cette etude, nous nous sommes limités a la determination de la surface spécifique des matériaux (méthode a un point). Les mesures ont été effectuées sur des echantillons d'environ 250 mg préalablement dégazé pendant 1 heure a 350°C sous un mélange à 30% d'azote dans l'hélium.

La dispersion ou fraction métallique exposée a été mesurée par chiiisorption de l'hydrogène a - 85°C. La mesure est réalisée dans un réacteur chrornatographique pulsé. Les échantillons, d'environ 250 mg, sont préalablement réduits sous hydrogene pendant 1 heure a 400°C puis dégazés 3 heures sous argon a la même tempkrature.

2.3 Capacitd de stockage en oxygène (OSC)

La capacité de stockage en oxygène a été mesurée selon la méthode mise au point par Yao et Yu Yao [2] et adaptée par Kacimi et al. [10]. Elle consiste à suivre l'oxydation du monoxyde de carbone (CO) en régime transitoire en l'absence d'oxygène en phase gaz (oxydation anaérobie). La quantité d'oxygene "disponible" au sein de l'oxyde est donné par la quantité de CO₂ form6 au cours de la réaction :

$$CO_{(gaz)} + O_s \rightarrow CO_{2(gaz)} + \Box_s$$

(9)

La mesure est réalisée dans un réacteur chromatographique pulsé. L'échantillon de 5 à 10 mg est introduit dans réacteur en U a lit fixe puis prétraité in situ : montee en temperature sous flux d'hélium (30 cm³.min⁻¹) jusqu'a la tempkrature de mesure ($200 \le T \le 500^{\circ}$ C) et oxydation sous pulses d'oxygene. La sequence de mesure est schématisée sur la Figure 2.



Figure 2 - Principe de la mesure de la capacité de stockage en oxygène

Apres le prétraitement, l'expérience procède comme suit :

- reduction sous pulses de CO injectés toutes les deux minutes jusqu'a saturation (①),

- dégazage pendant 10 minutes sous flux d'hélium
- re-oxydation sous pulses d'oxygene toutes les deux minutes jusqu'a saturation (O)

La quantité totale de CO₂ formé sous pulses de CO permet d'accéder à la mesure de la quantité totale d'oxygene pouvant être stocké sur l'échantillon (OSCC).

A la suite de cette première etape, l'échantillon est de nouveau dégazé pendant 10 minutes sous flux d'hélium (30 cm³.min⁻¹) puis soumis à une nouvelle série de pulses alternés CO ou O_2 injectés toutes les de w minutes (Q). La capacité de stockage en oxygène (OSC) est déterminée a partir de la quantité de CO₂ formé après le premier pulse de CO de l'alternance.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Caractérisation physico-chimique des matériaux

Les principales caractéristiques des oxydes sont rassemblées dans le tableau 1.

Tableau 1 -	Propriétés	soncorale	s des oxyde	s CeC)₂ et C	Co, GZ	r _{0,37} ()2
-------------	------------	-----------	-------------	-------	---------	--------	---------------------	----

Oxydes	S_{BET} (m^2,g^{-1})	structure	Parametre de maille a (Å)	Taille de cristallites (Å)
CeO ₂	24	cubique	5,4113	200
Ce _{0,63} Zr _{0,37} O ₂	43	cubique	5,3044	70

La cérine CeO₂ est un oxyde de sinucture cubique type fluorine. L'introduction d'atomes de Zr dans la maille de la cerine entraîne une contraction de la maille. En effet les atomes de zirconium ont un rayon ionique plus faible que celui du cérium ($R_{2r}^{4+} = 0.84$ Å et $R_{Ce}^{4+} = 0.97$ Å). Ceci se traduit par une diminution du paramètre de maille. Les diffractogrammes confirment tgalement la fonnation d'une solution solide monophasique. Par ailleurs nous constatons que la taille moyenne des cristallites de cerine-zircone est 3 fois plus petite que la taille des cristallites de cérine.

D'auire part, les mesures de chimisolption de l'hydrogène démontrent une bonne dispersion de la phase métallique. La taille des particules de metal varie entre 10 et 15 Å (Tableau 2). Nous constatons de manière générale que le support cérine est plus favorable a une dispersion optimale des métaux précieux.

Tableau 2 - Dispersions des phases métalliques Rh, Pt et Pd

Catalzana	Rh		Pt		Pd	
Catalyseu	CeO ₂	CeZr	CeO ₂	CeZr	CeO2	CeZr
Dispersion (%)	88	62	79	78	78	61

3.2 Capacitk de stockage en oxygène

Les mesures de capacite de stockage de l'oxygène ont été effectuées a 400°C pour l'ensemble des catalyseurs. Les résultats sont présentés sur la Figure 3.

L'OSC sur l'oxyde mixte cerine-zircone est 4 fois plus importante que celle mesurée dans le cas de la cérine (165 pmol $CO_2.g^{-1}$ pour $Ce_{0,63}Zr_{0,37}O_2$ contre 41 pmol $CO_2.g^{-1}$ seulement pour CeO_2). Cette information confirme la nette augmentation de la capacité de stockage en oxygène par substitution des atomes de Ce par des atomes de Zr. Ce résultat a été attribué a une plus grande mobilité des atomes d'oxygene dans les oxydes mixtes cerine-zircone [8,9,11].

De même, une exaltation de l'OSC est observée lorsque des particules métalliques sont présentes a la surface de l'oxyde. Ainsi l'OSC mesurée a 400°C est multipliée par un facteur de 6 en présence de particules de Rh. Suivant ces résultats, les métaux précieux peuvent être classés, selon leur aptitude a promouvoir l'OSC, de la façon suivante : Rh > Pd > Pt. Cet effet promoteur dépend à la fois de la nature du metal et de la morphologie des particules métalliques. L'influence relative de ces paramètres est discutée ci-après.



Figure 3 - Evolution de la capacité de stockage en oxygène (OSC) à 400°C en fonction de la nature du support (\square : CeO₂, \blacksquare : CeO₂, CeO₂, \square : CeO₂, ceO₂,

Afin de déterminer l'influence de la taille des particules métalliques sur le processus de stockage de l'oxygène, les catalyseurs "neufs" ont été traites pendant 4 heures a haute température (entre 800 et 1000°C). Ces catalyseurs sont dits "vieillis". Sous l'effet de la chaleur, les particules de métal – de plus en plus mobiles a la surface de l'oxyde au fur et a mesure que la temperature augmente – migrent et forment des agglomérats de tailles plus importantes. Ce phénomène est connu en catalyse sous le nom de "frittage". Un tel traitement thermique haute température, dit "vieillissement", entraîne donc une modification de la taille des particules metalliques dont l'effet sur l'OSC peut Ctre evalue.

L'OSC des catalyseurs "vieillis" a **été mesurée** dans les **mêmes** conditions que les catalyseurs "neufs". Les resultats sont **présentés dans** le Tableau 3.

	catalyseur	s "neufs"	catalyseurs "vieillis"		
	OSC (µmol CO2.g ⁻¹)	Taille de particules (A)	OSC (µmol CO2.g ⁻¹)	Taille de particules (A)	Vieillissement
Rh/CeO ₂	257	10	142	181	H ₂ /800°C
Rh/Ce0,63Zr0,37O2	858	15	835	65	air/900°C
Pt/CeO ₂	153	12	116	25	air/800°C
Pt/Ce0.63Zr0.37O2	823	12	531	156	air/1000°C
Pd/CeO ₂	167	12	80	93	H ₂ /900°C
Pd/Ce _{0,63} Zr _{0,37} O ₂	832	15	749	17	air/800°C

Tableau 3 - Influence du vieillissement sur la capacité de stockage de l'oxygène à 400°C

Les resultats, rassemblés dans le Tableau 3, montrent une diminution de la capacité de stockage en oxygene lorsque la taille des particules de métal augmente. Pour le catalyseur Rh/CeO_2 par exemple, l'OSC est pratiquement divisée par deux quand la taille des particules de rhodium varie de 10 a 181 Å. Cependant, la capacité de stockage en oxygène ne varie pas linéairement avec la taille des particules metalliques.

Ces résultats confirment le rôle clé joué par la particule métallique au cours du processus de stockage. La particule de metal agit comme une porte d'entrée pour l'oxygène, favorisant ainsi la migration de l'oxygene vers le support. La diminution de l'OSC sous l'effet du frittage de la phase métallique s'expliquerait donc en partie par la diminution du périmètre interfacial metallsupport dans un échantillon constitué de grosses particules par rapport a un échantillon fait de petites particules métalliques bien dispersées.

Enfin nous constatons que le rhodium est le métal le plus efficace quant a la promotion de l'OSC. Comparativement, les catalyseurs Rh/CeO₂ et Rh/CeO₂ at Rh/CeO₂ présentent les plus grandes capacites de stockage de l'oxygène tant avant qu'après vieillissement. Par ailleurs, nous avons étudié l'influence de la température sur la capacité de stockage de l'oxygkne des catalyseurs Rh/CeO_2 et $Rh/CeO_3Zr_{0,37}O_2$ (Figure 4). Ces résultats montrent clairement l'influence de la nature du support sur l'evolution de l'OSC en fonction de la température. Dans le cas de l'échantillon Rh/CeO_2 , l'OSC ne varie que très légèrement avec la tempkrature et atteint un maximum de 296 pmoles $CO_2.g^{-1}$ catalyseur à 500°C. A l'inverse, la capacité de stockage du catalyseur $Rh/Ce_{0,63}Zr_{0,37}O_2$ augmente nettement avec la température. Ainsi, l'OSC est multipliée par un facteur 4 entre 200 et 500°C (980 contre 221 pmoles $CO_2.g^{-1}$ catalyseur).



 Figure 4 - Evolution de la capacit
 de stockage de l'oxygkne (OSC) en fonction de la temperature (\blacksquare : Rh/CeO₂,

 \Box : Rh/CeO₂,
 \Box : Rh/CeO₂,

Au vue de ces résultats, la question de l'origine d'une telle différence de comportement en température se pose. Sachant par ailleurs que les atomes d'oxygene sont beaucoup plus mobiles sur les oxydes de type cérine-zircone que sur la cérine, nous proposons que le processus de stockage de l'oxygene serait limite a la surface de l'oxyde dans le cas de la cérine et qu'il impliquerait la participation d'atomes d'oxygene du cœur de l'oxyde dans le cas du catalyseur Rh/Ce_{0,63}Zr_{0,37}O₂. Afin de vérifier cette hypothese, le nombre total d'atomes d'oxygene a la surface de chacun de ces oxydes a été calculé comme précédemment decrit [11]. Les deux oxydes CeO₂ et Ce_{0,63}Zr_{0,37}O₂ sont de structure cubique. Les paramètres de maille a = b = c sont respectivement de 5.4113 et 5.3044 Å. En fonction de la face cristalline considérée, la densité surfacique en atomes d'oxygene est donnée par les relations suivantes

- face (100) : 4 atomes situés à une distance $\frac{a}{4}$ du plan (100) dans une surface de a^2 (10)

- face (110) : 4 atomes situés dans le plan (110) dans une surface de $a^2 \sqrt{2}$ (11)

- face (111): 2 atomes situés a une distance $\frac{a}{3\sqrt{3}}$ du plan (111) dans une surface de $\frac{a^2\sqrt{3}}{4}$ (12)

Nous supposons par ailleurs que (i) seuls les atomes d'oxygene liés a des atomes de cerium participent au processus de stockage de l'oxygkne, (ii) que la composition de surface de l'échantillon est identique a la composition globale de l'échantillon, c'est-a-dire qu'il n'y a pas de ségrégation superficielle du zirconium et (iii) que seul un atome d'oxygene sur quatre est impliqué dans le processus de stockage. Le nombre maximum d'atome d'oxygkne potentiellement "mobilisables" pour l'OSC est alors donné par :

$$O_{\text{réductibles}} = \frac{O_{\text{surface}} \times \%Ce}{4}$$
(13)

En considerant une **équi-répartition** des plans cristallographiques (100), (110) et (111), le nornbre d'atomes d'oxygkne **"réductibles"** a **été calculé** (Tableau 4).

Tableau 4 - Caractéristiques structurales des uxydes CeO₂ et Ce_{0,63}Zr_{0,37}O₂ et valeurs du oumbre d'atomes d'uxygkne de surface et du nombre d'atomes d'uxygène "réductibles"

Oxyde	Paramètre de maille	Nombre d'atomes O	$S_{\rm HET}(m^2,g^{-1})$	Oréductibles
	(A)	parnin de surface	*061 (*** ·B /	(pmol atomes O.g ⁻¹)
CcO ₂	5,4113	13,1	25	136
Ce0,63Zr0,37O2	5,3044	13,5	43	152

Dans le cas de l'oxyde cérine seul (en l'absence de metal). FOSC à 500°C est de 64 μ mol.g⁻¹. Seule la moitié des atomes d'oxygene de surface (136 μ mol.g⁻¹) potentiellement "disponibles" sont impliques. En revanche. FOSC a 500°C de l'oxyde mixte Ce_{0,63}Zr_{0.37}O₂ est de 480 μ mol.g⁻¹. Dans ce cas, le processus de stockage a lieu bien au-delà de la première couche d'atomes d'oxygene. Nous pouvons d'ailleurs calculer le nombre de couches d'atomes d'oxygene impliquées dans le processus de stockage de l'oxygène. Ce nombre est dome par le rapport entre FOSC de l'oxyde et le nombre d'atomes d'oxygene "réductibles" (14) :

NC =	USC oxyde	(14)
NC-	Oréductibles	(14)

Sachant que : OSC_{oxyde} = OSC_{mesurée} - OSC_{métel}

Dans le cas présent, l'OSC_{metal} est lie a l'oxydo-réduction de la particule métallique (Rh/Rh₂O₃). Cette grandeur est fonction de la nature du métal et de la teneur en métal. Les resultats des calculs sont présentés dans le Tableau 5.

(15)

Tableau 5 - Nombre de couches d'atomes O impliquées dans le stockage de l'oxygene

	OSCmeante	OSC _{ential}	Untilectifier	NC
CeO ₂	64	0	136	9,5
Rh/CeO2	296	115	136	1,3
Ce0.63Zr0.37O2	480	0	152	3,1
Rh/Ce0,63Zr0,37O2	980	128	152	5,6

Ces résultats confirment que le stockage de l'oxygkne est limite a la surface de la cérine seule alors qu'il implique la participation de plusieurs couches d'atomes d'oxygene du cœur de l'oxyde dans le cas de l'oxyde mixte cerine-zircone. La reduction a cœur de l'oxyde $Ce_{0.63}Zr_{0.37}O_2$ est donc très clairement a l'origine de l'importante augmentation, en fonction de la temperature, de la capacité de stockage de l'oxygene sur le systeme Rh/Ce_{0.63}Zr_{0.37}O₂ (Figure 4).

Schématiquement, le processus de stockage de l'oxygkne pourrait être décrit de la façon suivante (Figure 5) :



Figure 5 - Schkma du mécanisme de stockage de l'oxygime

La molecule de CO s'adsorbe sur **le métal** et **réagit** avec un oxygbne de la surface de l'oxyde. La formation de CO_2 résultant de cette réaction implique la formation d'une lacune d'oxygbne sur le support. Sur l'oxyde de cerium seul, ce processus se poursuit jusqu'a reduction complete de la surface. Dans le cas de l'oxyde $Ce_{0,63}Zr_{0,37}O_2$ notamment, du fait de la grande mobilité de l'oxygene au sein des oxydes mixtes, un oxygbne d'une couche inteme peut diffiser a la surface de l'oxyde et combler la lacune formée au cours de la première étape. Cet oxygène peut alors réagir à son tour avec une nouvelle molécule de CO pour former une nouvelle molécule de CO_2 et créer une nouvelle lacune d'oxygene a la surface...

4. CONCLUSIONS

L'étude de catalyseurs du type métaux précieux (Rh, Pt, Pd) supportés sur CeO₂ et Ce_{0,63}Zr_{0,37}O₂ a démontré tout l'intérêt de telles formulations en catalyse trois-voies. Ainsi, la substitution du zirconium dans le réseau de la cerine permet d'améliorer simultanément (i) la stabilité thermique de l'oxyde et (ii) la capacité de stockage de l'oxygene (165 µmol CO₂.g⁻¹ pour Ce_{0,63}Zr_{0,37}O₂ contre 41 µmol CO₂.g⁻¹ pour CeO₂). Par ailleurs, une exaltation de l'OSC est observée en presence de particules metalliques à la surface de l'oxygene vers le support. Aussi, toutes modifications de la morphologie de ces particules de metal provoquent une variation de la capacite de stockage. En effet, pour l'ensemble des catalyseurs étudiés, l'OSC diminue après vieillissement. Cependant aucune relation directe n'a pu être etablie entre la diminution de l'OSC et l'augmentation de la taille des particules metalliques. Enfin, l'évolution de la capacite de stockage de l'oxygene en fonction de la température révèle que (i) dans le cas des systemes supportés sur cérine l'OSC se limite a une réduction complbte de la proche surface du support et que (ii) le stockage de l'oxygene au sein des echantillons cérine-zircone implique la réduction du cœur de l'oxyde. Dans les deux cas la cinetique du processus de stockage est contrôlée par la diffusion de l'oxygene a la surface et au cœur du matériau.

5. REFERENCES

- 1. A. Trovarelli, Cat. Rev. Sci. Eng., 38 (1996) 439-520
- 2. H.C. Yao, Y.F. Yu Yao, J. Catal., 86 (1984) 254-265
- T. Miki, T. Ogawa, M. Haneda, N. Nakuta, A. Ueno, S. Tateishi, S. Matsuura, M. Sato, J. Phys. Chem., 94 (1990) 6464-6467
- A. Trovarelli, F. Zamar, J. Llorca, C. De Leitenburg, G. Dolcetti, J.T. Kiss, J. Catal., 167 (1997) 490-520
- C.E. Hori, H. Permana, K.Y. Simon Ng, A. Brenner, K. More, K.M. Rohmoeller, D. Belton, Appl. Catal. B, 16 (1998) 107-117
- 6. S. Rossignol, Y. Madier, D. Duprez, Catal. Today, 50 (1999) 261-270
- E. Rocchini, A. Trovarelli, J. Llorca, G.W. Graham, W.H. Weber, M. Maceijewski, A. Baiker, J. Catal., 194 (2000) 461-478
- 8. J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, Catal. Today, 50 (1999) 285-298
- J-P. Cuif, G. Blanchard, O. Touret, A. Seigneurin, M. Marczi, E. Quéméré, SAE Technical Papers Series, 970463 (1997)
- 10. S. Kacimi, J. Barbier Jr, R. Taha, D. Duprez, Catal. Lett., 22 (1993) 343-350
- 11. Y. Madier, C. Descorme, A.M. Le Govic, D. Duprez, J. Phys. Chem. B, 103 (1999) 10999-11006