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'oxygène sur catalyseurs modèles de post-combustion automobile

S. Bedrane, C. Descorme et D. Duprez

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

Resume : Différents catalyseurs modèles de post-combustion automobile ont été étudiés. Ces échantillons sont du type métaux précieux (Rh, Pt et Pd) supportés sur cérine (CeO_2) et cérine-zircone ($\text{Ce}_{0.63}\text{Zr}_{0.37}\text{O}_2$). 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** découlant 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 à la détérioration de la **qualité** de l'**air**. Ainsi, l'accroissement du trafic routier, principalement dans les grandes agglomérations, est à l'**origine** de sérieux **problèmes** de **santé** publique. Une **prise** de conscience **générale** de l'impact de la pollution automobile a mené les autorités **compétentes**, nationales et **européennes**, à **mettre** en place des normes **fixant** les limites maximales des émissions de gaz toxiques tels que : le monoxyde de **carbone** (CO), les hydrocarbures (HC) et les oxydes **d'azote** (NO_x). Ainsi, depuis l'**entrée** en **vigueur** des normes anti-pollution en 1970, l'**émission** des différents **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 , $2\text{Al}_2\text{O}_3$, 5SiO_2) en forme de nids d'abeille.

Dans le cas d'un véhicule essence à **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 CO_2 :

et réduire les NO, en N₂

Ces **réactions** d'oxydation et de réduction n'ont lieu en **même** temps avec un rendement optimum que lorsque les **gaz** d'échappement correspondent à un mélange **stœchiométrique** contenant des **quantités** équivalentes d'oxydants (O₂, NO) et de **réducteurs** (CO, HC, H₂), c'est-à-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 réel, la composition des **gaz** d'échappement **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'élargir 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 rapidité 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 Ce₂O₃ - **correspondant** à une réduction complète de la cerine - n'est pas **observée** et la réduction de la cerine **s'arrête** à la formation d'un oxyde **non-stœchiométrique** CeO_{2-x}. Les reactions regissant le **stockage** (7) et le destockage (6) de l'oxygene s'écrivent **alors** :

Cette propriété de la cerine à stocker et à restituer l'oxygene peut **être** quantifiée par la **mesure** de sa **capacité** de **stockage** de l'oxygene appelle OSC (Oxygen Storage Capacity).

Yao et Yu Yao [2] ont été **les** premiers à **mettre** au point une méthode pour **mesurer** l'OSC des oxydes. La technique consiste à **réduire** CeO₂ sous CO (restitution de l'oxygene) et à 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'oxygtne **lié** à deux Ce⁴⁺ au **cœur** de la cerine.

Depuis ces travaux, de nombreuses recherches ont été dédiées à l'étude de l'OSC des matériaux à base de cérium [3-7]. Dernièrement, la cérium est remplacée par des oxydes mixtes cérium-zircone de formules $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$. Ces matériaux présentent une meilleure capacité de stockage en oxygène doublée d'une stabilité thermique accrue [8]. Un optimum de l'OSC est observé pour les oxydes mixtes riches en cerium (20 à 40 % en masse de ZrO_2) [9].

En dépit de la complexité de la formulation des catalyseurs trois-voies, une corrélation directe a pu être établie 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 compréhension des processus de stockage de l'oxygène. Pour cela, notre recherche s'est orientée vers l'étude de catalyseurs de métaux nobles supportés sur cérium et cérium-zircone. Ces matériaux ont été finement caractérisés à l'aide de diverses techniques de caractérisation physico-chimiques. 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 métallique est constitué d'îlots métalliques dispersés sur un support. En catalyse, la réaction se produit à la surface du matériau. Ainsi, seuls les atomes de métal accessibles en surface participent à la réaction. Les métaux supportés 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 optimale de façon à avoir un maximum d'atomes de métal en surface. En catalyse toujours, le rapport entre le nombre d'atomes en surface sur le nombre total d'atomes de métal définit la dispersion métallique ou encore la fraction métallique exposée. La dispersion, inversement proportionnelle à la taille des particules, dépendra à la fois de la méthode de préparation, du sel précurseur du métal, de la nature du prétraitement de l'échantillon ...

2.1 Préparation des catalyseurs

L'oxyde de cérium CeO_2 et l'oxyde mixte $\text{Ce}_{0,63}\text{Zr}_{0,37}\text{O}_2$ nous ont été fournis par Rhodia Electronics and Catalysis (La Rochelle, France). Ces oxydes ont été préalablement calcinés à 900°C pendant 6 heures. Les métaux précieux (Rh, Pt, Pd) ont été déposés sur les supports par impregnation à température ambiante à partir d'une solution aqueuse du sel du précurseur métallique ($\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ et $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ respectivement). Les catalyseurs ont été préparés de façon à ce que les catalyseurs soient à isoteneur atomique en métal, soit 100 micromoles d'atomes de métal par gramme de catalyseur. Après impregnation, les catalyseurs ont été séchés 24 h à 120°C puis traités pendant 4 h à 500°C ($0.5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$) sous flux d'air ($30 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$). 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 matériaux 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 à partir de l'élargissement des pics de diffraction selon la relation de Debye-Scherrer (8).

$$L_{hkl} = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (8)$$

- 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** chromatographique **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 formé au **cours** de la **réaction** :

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 : montée en temperature sous flux d'**hélium** (30 cm³.min⁻¹) jusqu'a la tempkrature de **mesure** (200 ≤ T ≤ 500°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

Après le **prétraitement**, l'**expérience procède** comme suit :

- réduction 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 (②)

La quantité totale de CO_2 formé sous pulses de CO permet d'accéder à la mesure de la quantité totale d'oxygène pouvant être stocké sur l'échantillon (OSCC).

A la suite de cette première étape, l'échantillon est de nouveau dégazé pendant 10 minutes sous flux d'hélium ($30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) puis soumis à une nouvelle série de pulses alternés CO ou O_2 injectés toutes les w minutes (Q). La capacité de stockage en oxygène (OSC) est déterminée à partir de la quantité de CO_2 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 structurales des oxydes CeO_2 et $\text{Ce}_{0,63}\text{Zr}_{0,37}\text{O}_2$

Oxydes	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	structure	Paramètre de maille a (Å)	Taille de cristallites (Å)
CeO_2	24	cubique	5,4113	200
$\text{Ce}_{0,63}\text{Zr}_{0,37}\text{O}_2$	43	cubique	5,3044	70

La cérine CeO_2 est un oxyde de structure 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 ($R_{\text{Zr}^{4+}} = 0,84 \text{ Å}$ et $R_{\text{Ce}^{4+}} = 0,97 \text{ Å}$). Ceci se traduit par une diminution du paramètre de maille. Les diffractogrammes confirment également la formation 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'autre part, les mesures de chimisorption de l'hydrogène démontrent une bonne dispersion de la phase métallique. La taille des particules de métal varie entre 10 et 15 Å (Tableau 2). Nous constatons de manière générale que le support cérine est plus favorable à une dispersion optimale des métaux précieux.

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

Catalyseur	Rh		Pt		Pd	
	CeO_2	CeZr	CeO_2	CeZr	CeO_2	CeZr
Dispersion (%)	88	62	79	78	78	61

3.2 Capacité de stockage en oxygène

Les mesures de capacité de stockage de l'oxygène ont été effectuées à 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 ($165 \text{ pmol CO}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour $\text{Ce}_{0,63}\text{Zr}_{0,37}\text{O}_2$ contre $41 \text{ pmol CO}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ 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 à une plus grande mobilité des atomes d'oxygène dans les oxydes mixtes cerine-zircone [8,9,11].

De même, une exaltation de l'OSC est observée lorsque des particules métalliques sont présentes à la surface de l'oxyde. Ainsi l'OSC mesurée à 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 à promouvoir l'OSC, de la façon suivante : $\text{Rh} > \text{Pd} > \text{Pt}$. Cet effet promoteur dépend à la fois de la nature du métal 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 (□ : CeO₂, ■ : Ce_{0,63}Zr_{0,37}O₂) et du métal (Rh, Pt, Pd)

Afin de déterminer l'influence de la taille des particules métalliques sur le processus de stockage de l'oxygène, les catalyseurs "neufs" ont été traités pendant 4 heures à 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 à la surface de l'oxyde au fur et à mesure que la température 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 métalliques dont l'effet sur l'OSC peut être évalué.

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

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

	catalyseurs "neufs"		catalyseurs "vieillis"		
	OSC (μmol CO ₂ .g ⁻¹)	Taille de particules (Å)	OSC (μmol CO ₂ .g ⁻¹)	Taille de particules (Å)	Vieillissement
Rh/CeO ₂	257	10	142	181	H ₂ /800°C
Rh/Ce _{0,63} Zr _{0,37} O ₂	858	15	835	65	air/900°C
Pt/CeO ₂	153	12	116	25	air/800°C
Pt/Ce _{0,63} Zr _{0,37} O ₂	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

Les résultats, rassemblés dans le Tableau 3, montrent une diminution de la capacité de stockage en oxygène lorsque la taille des particules de métal augmente. Pour le catalyseur Rh/CeO₂ par exemple, l'OSC est pratiquement divisée par deux quand la taille des particules de rhodium varie de 10 à 181 Å. Cependant, la capacité de stockage en oxygène ne varie pas linéairement avec la taille des particules métalliques.

Ces résultats confirment le rôle clé joué par la particule métallique au cours du processus de stockage. La particule de métal agit comme une porte d'entrée pour l'oxygène, favorisant ainsi la migration de l'oxygène 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 métal-support dans un échantillon constitué de grosses particules par rapport à un échantillon fait de petites particules métalliques bien dispersées.

Enfin nous constatons que le rhodium est le métal le plus efficace quant à la promotion de l'OSC. Comparativement, les catalyseurs Rh/CeO₂ et Rh/Ce_{0,63}Zr_{0,37}O₂ présentent les plus grandes capacités 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'oxygène des catalyseurs Rh/CeO₂ et Rh/Ce_{0,63}Zr_{0,37}O₂ (Figure 4). Ces résultats montrent clairement l'influence de la nature du support sur l'évolution de l'OSC en fonction de la température. Dans le cas de l'échantillon Rh/CeO₂, l'OSC ne varie que très légèrement avec la température et atteint un maximum de 296 pmoles CO₂.g⁻¹catalyseur à 500°C. A l'inverse, la capacité de stockage du catalyseur Rh/Ce_{0,63}Zr_{0,37}O₂ augmente nettement avec la température. Ainsi, l'OSC est multipliée par un facteur 4 entre 200 et 500°C (980 contre 221 pmoles CO₂.g⁻¹catalyseur).

Figure 4 - Evolution de la capacité de stockage de l'oxygène (OSC) en fonction de la température (■ : Rh/CeO₂, □ : Rh/Ce_{0,63}Zr_{0,37}O₂) – influence du support

Au vu 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'oxygène sont beaucoup plus mobiles sur les oxydes de type cérine-zircone que sur la cérine, nous proposons que le processus de stockage de l'oxygène serait limité à la surface de l'oxyde dans le cas de la cérine et qu'il impliquerait la participation d'atomes d'oxygène du cœur de l'oxyde dans le cas du catalyseur Rh/Ce_{0,63}Zr_{0,37}O₂. Afin de vérifier cette hypothèse, le nombre total d'atomes d'oxygène à la surface de chacun de ces oxydes a été calculé comme précédemment décrit [11]. Les deux oxydes CeO₂ et Ce_{0,63}Zr_{0,37}O₂ sont de structure cubique. Les paramètres de maille $a \approx b = c$ sont respectivement de 5.4113 et 5.3044 Å. En fonction de la face cristalline considérée, la densité surfacique en atomes d'oxygène 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 à 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'oxygène liés à des atomes de cerium participent au processus de stockage de l'oxygène, (ii) que la composition de surface de l'échantillon est identique à la composition globale de l'échantillon, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de ségrégation superficielle du zirconium et (iii) que seul un atome d'oxygène sur quatre est impliqué dans le processus de stockage. Le nombre maximum d'atome d'oxygène potentiellement "mobilisables" pour l'OSC est alors donné par :

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

En considérant une équi-répartition des plans cristallographiques (100), (110) et (111), le nombre d'atomes d'oxygène "réductibles" a été calculé (Tableau 4).

Tableau 4 - Caractéristiques structurales des oxydes CeO_2 et $\text{Ce}_{0,63}\text{Zr}_{0,37}\text{O}_2$ et valeurs du nombre d'atomes d'oxygène de surface et du nombre d'atomes d'oxygène "réductibles"

Oxyde	Paramètre de maille (Å)	Nombre d'atomes O par nm^2 de surface	S_{surf} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$O_{\text{réductibles}}$ (pmol atomes O. g^{-1})
CeO_2	5,4113	13,1	25	136
$\text{Ce}_{0,63}\text{Zr}_{0,37}\text{O}_2$	5,3044	13,5	43	152

Dans le cas de l'oxyde cérique seul (en l'absence de métal), l'OSC à 500°C est de 64 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$. Seule la moitié des atomes d'oxygène de surface (136 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$) potentiellement "disponibles" sont impliqués. En revanche, l'OSC à 500°C de l'oxyde mixte $\text{Ce}_{0,63}\text{Zr}_{0,37}\text{O}_2$ est de 480 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$. Dans ce cas, le processus de stockage a lieu bien au-delà de la première couche d'atomes d'oxygène. Nous pouvons d'ailleurs calculer le nombre de couches d'atomes d'oxygène impliquées dans le processus de stockage de l'oxygène. Ce nombre est donné par le rapport entre l'OSC de l'oxyde et le nombre d'atomes d'oxygène "réductibles" (14) :

$$\text{NC} = \frac{\text{OSC}_{\text{oxyde}}}{O_{\text{réductibles}}} \quad (14)$$

$$\text{Sachant que : } \text{OSC}_{\text{oxyde}} = \text{OSC}_{\text{mesurée}} - \text{OSC}_{\text{métal}} \quad (15)$$

Dans le cas présent, l'OSC_{métal} est liée à l'oxydo-réduction de la particule métallique ($\text{Rh}/\text{Rh}_2\text{O}_3$). Cette grandeur est fonction de la nature du métal et de la teneur en métal. Les résultats des calculs sont présentés dans le Tableau 5.

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

	OSC _{mesurée}	OSC _{métal}	$O_{\text{réductibles}}$	NC
CeO_2	64	0	136	0,5
Rh/CeO_2	296	115	136	1,3
$\text{Ce}_{0,63}\text{Zr}_{0,37}\text{O}_2$	480	0	152	3,1
$\text{Rh}/\text{Ce}_{0,63}\text{Zr}_{0,37}\text{O}_2$	980	128	152	5,6

Ces résultats confirment que le stockage de l'oxygène est limité à la surface de la cérique seule alors qu'il implique la participation de plusieurs couches d'atomes d'oxygène du cœur de l'oxyde dans le cas de l'oxyde mixte cérique-zircone. La réduction à cœur de l'oxyde $\text{Ce}_{0,63}\text{Zr}_{0,37}\text{O}_2$ est donc très clairement à l'origine de l'importante augmentation, en fonction de la température, de la capacité de stockage de l'oxygène sur le système $\text{Rh}/\text{Ce}_{0,63}\text{Zr}_{0,37}\text{O}_2$ (Figure 4).

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

Figure 5 - Schéma du mécanisme de stockage de l'oxygène

La molécule de CO s'adsorbe sur **le métal** et **réagit** avec un oxygène de la surface de l'oxyde. La formation de CO_2 **résultant** de **cette réaction** implique la formation d'une lacune d'oxygène sur **le** support. Sur l'oxyde de cerium **seul**, ce processus se **poursuit** jusqu'à réduction complète de la surface. Dans **le** cas de l'oxyde $\text{Ce}_{0,63}\text{Zr}_{0,37}\text{O}_2$ notamment, du **fait** de la **grande mobilité** de l'oxygène au sein des oxydes mixtes, un oxygène d'une **couche** interne peut diffuser à 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'oxygène à la surface...

4. CONCLUSIONS

L'étude de catalyseurs du type **métaux précieux** (Rh, Pt, Pd) **supportés** sur CeO_2 et $\text{Ce}_{0,63}\text{Zr}_{0,37}\text{O}_2$ 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'oxygène ($165 \mu\text{mol CO}_2\cdot\text{g}^{-1}$ pour $\text{Ce}_{0,63}\text{Zr}_{0,37}\text{O}_2$ contre $41 \mu\text{mol CO}_2\cdot\text{g}^{-1}$ pour CeO_2). Par **ailleurs**, une exaltation de l'OSC est **observée** en présence de particules métalliques à la surface de l'oxyde. De tels **îlots métalliques agiraient comme des portes d'entrée** pour la migration **ultérieure** de l'oxygène **vers le** support. Aussi, toutes modifications de la **morphologie** de ces particules de métal provoquent une variation de la capacité de stockage. En effet, pour l'ensemble des catalyseurs **étudiés**, l'OSC diminue **après** vieillissement. Cependant aucune relation directe n'a pu être établie **entre** la diminution de l'OSC et l'augmentation de la **taille** des particules métalliques. **Enfin**, l'évolution de la capacité de **stockage** de l'oxygène en fonction de la **température révèle** que (i) **dans** le cas des systèmes **supportés** sur **cerine** l'OSC se **limite** à une **réduction** complète de la proche surface du support et que (ii) **le stockage** de l'oxygène au sein des échantillons **cerine-zircone** implique la **réduction** du **cœur** de l'oxyde. Dans **les deux cas** la cinétique du processus de **stockage** est **contrôlée** par la diffusion de l'oxygène à 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
3. T. Miki, T. Ogawa, M. Haneda, N. Nakuta, A. Ueno, S. Tateishi, S. **Matsuura**, M. Sato, J. Phys. Chem., **94** (1990) 6464-6467
4. A. Trovarelli, F. Zamar, J. Llorca, C. De Leitenburg, G. **Dolcetti**, J.T. Kiss, J. Catal., **167** (1997) 490-520
5. 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
7. E. **Rocchini**, A. Trovarelli, J. Llorca, G.W. Graham, W.H. Weber, M. **Macejowski**, A. **Baiker**, J. Catal., **194** (2000) 461-478
8. J. Kaspar, P. **Fornasiero**, M. **Graziani**, Catal. Today, **50** (1999) 285-298
9. 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