

Ecole Doctorale « Sciences pour l'Ingénieur et Microtechniques »

Université de Franche-Comté

Université de Technologie de Belfort-Montbéliard

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE
DE BELFORT-MONTBELIARD EN SCIENCES POUR L'INGENIEUR

par

Réda KAROUM

**UTILISATION DE LA PULVERISATION CATHODIQUE
MAGNETRON POUR LA MISE EN ŒUVRE DE LA PROMOTION
ELECTROCHIMIQUE DE LA CATALYSE APPLIQUEE A LA
REDUCTION CATALYTIQUE SELECTIVE DU MONOXYDE
D'AZOTE ET A LA COMBUSTION DU PROPENE**

Soutenue le 11 Janvier 2008 devant la commission d'examen composée de

Rapporteurs

Madame **R.N VANNIER**, Professeur, CNRS, UCCS, Lille

Monsieur **C. COMNINELLIS**, Professeur, GGEC, EPFL, Lausanne, Suisse

Examineurs

Monsieur **A. BILLARD**, Professeur, LERMPS-UTBM, Montbéliard

Monsieur **G. BLANCHARD**, Docteur Ingénieur, PSA, Paris

Monsieur **C. CODDET**, Professeur, LERMPS-UTBM, Belfort

Monsieur **P. VERNOUX**, Chercheur CNRS (HDR), IRCELYON, Lyon

REMERCIEMENTS

Ce travail est le résultat d'une collaboration entre le Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces de Belfort-Montbéliard, et l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, respectivement dirigés par C. Coddet et M. Lacroix à qui j'adresse mes remerciements pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

J'adresse mes sincères remerciements à mes deux directeurs de thèse, *le Professeur A. Billard* et *le Docteur (HDR) P. Vernoux* pour m'avoir suivi, encadré, et soutenu tout au long de mon parcours de recherche. Vous m'avez enseigné, chacun dans vos domaines de compétence respectifs, les bases et les subtilités de la pulvérisation cathodique magnétron et de la promotion électrochimique de la catalyse. Vous êtes plus pour moi que des directeurs de thèse.

Je remercie aussi le Professeur J.L. Valverde pour m'avoir accueilli dans son laboratoire d'ingénierie chimique à Ciudad Real en Espagne, ainsi que toute son équipe, et particulièrement mon ami A. de Lucas-Consuegra avec qui j'ai pu partager ma modeste expérience de la promotion électrochimique.

Madame le Professeur Rose-Noëlle Vannier de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, Monsieur le Professeur Christos Comninellis de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ce mémoire, qu'ils trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements.

J'exprime ma profonde gratitude envers l'ensemble du personnel travaillant dans les deux laboratoires :

- V. Roche, K. Hadjar, N. Lapiere, A. Boreave, L. Retailleau, S. Bernard, C. Ferronato, F. Thevenet, A. Hachimi, S. Derrouiche, A. Giroir-Fendler, ainsi que tous les autres membres de l'équipe Air (IRCELYON);
- M. Arab Pour Yazdi, P. Briois, F. Lapostolle, et A. Guillaumot (LERMPS).

Je n'oublie pas les anciens membres de la PVD team du Laboratoire de Science et Génie des Surfaces de l'Ecole des Mines de Nancy (LSGS), notamment E. Aubry, V. Rachpech et mon ami D. Horwat.

Je désire remercier Monsieur Gilbert Blanchard responsable du département Recherches et Innovations du Groupe PSA, S. Dupré, A. Sassi, et C. Pirovano (ENSCL), pouvoir avoir contribué à l'aboutissement de ce travail.

Mais au-delà de mes travaux de recherche, ma reconnaissance va surtout à mes entraîneurs de Savate-Boxe française, qui m'ont enseigné un savoir être, spécialement mes entraîneurs du club de St Fons-Gerland (69), Franck Meneroud, Yves Besson et Benjamin Léger qui les premiers ont cru en moi. Je n'oublie pas mes autres entraîneurs et mes partenaires d'entraînement de l'équipe de France, ainsi que mes adversaires de compétitions qui ont su me motiver et me faire progresser physiquement et humainement. La liste est longue mais je pense à vous...(J. Burton, T. Pauchey, L. Maurey, D. Fall-Télémaque, F. Khider, et J. Huon)

Je remercie chaleureusement mes compagnons de route R. Derycke, B. Essere, A. Meezache, J.M Degrange, D. Willock et C. Tameze-Aoutssa qui m'ont transmis à leur manière leur passion du sport et accompagné dans cette aventure de Paris jusqu'à Tokyo.

J'ai aussi une pensée particulière pour le Professeur Gagey, chirurgien-orthopédiste à l'hôpital du Kremlin-Bicêtre (94), qui m'a remis mon épaule droite en excellent état de marche.

Mais, je ne saurais oublier celles et ceux avec qui j'ai partagé les joies et les malheurs comme I. et M. Cissé, D. et M. Bakala-yamé, S. Etir, L. et Y. Ouenoughi, et ma chère amie et rivale de toujours S. Ghasri.

Enfin, je termine ces remerciements, en pensant à la famille Wane, la famille Firmin, la famille Touré sans oublier R. Kongs, K. Bonnet, M. Bicharel, M. Igarza, M. Namiash, M. Huong, C. Chevalier, N. Boudier, G. Lebrun, S. Fassbender, M. Derkaoui, et surtout F. Truffat.

*à mon père, A. KAROUM... « si tu veux, tu peux mon fils... »
à C. LADAS... « et pourquoi ne deviendrais tu pas un caïd à la cité...U ?»*

et à ma mère, F. KAROUM (ancien agent d'entretien chez PSA).

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------------	---

CHAPITRE I

CONTEXTE ET OBJECTIFS DE LA THESE

<i>Résumé</i>	4
I.1 Généralités	5
I.2 La pollution automobile	6
I.3 Les objectifs de la thèse	12
<i>Bibliographie</i>	15

CHAPITRE II

PRINCIPE DE LA PROMOTION ELECTROCHIMIQUE DE LA CATALYSE

<i>Résumé</i>	19
II.1 Principe de l'électrocatalyse, définitions et généralités	20
II.2 Un catalyseur électrochimique	21
II.3 Mise en évidence et description du phénomène de promotion électrochimique	25
II.4 Mécanisme et origine de la promotion électrochimique	28
II.5 Application de la promotion électrochimique de la catalyse	39
<i>Bibliographie</i>	43

CHAPITRE III

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

<i>Résumé</i>	54
III.1 Le banc de catalyse	55
III.2 Les différents mélanges réactionnels	59
III.3 La pulvérisation cathodique magnétron	63
<i>Bibliographie</i>	70

CHAPITRE IV

APPLICATION DE LA PROMOTION ELECTROCHIMIQUE DE LA CATALYSE A LA REDUCTION CATALYTIQUE SELECTIVE DES NO_x PAR UN HYDROCARBURE

<i>Résumé</i>	73
IV.1 Généralités sur la RCS des NO _x	74
IV.2 Comparaisons des performances catalytiques	80
IV.3 Conclusions partielles	93
<i>Bibliographie</i>	94

CHAPITRE V

APPLICATION DE LA PROMOTION ELECTROCHIMIQUE DE LA CATALYSE A LA COMBUSTION DU PROPENE

<i>Résumé</i>	99
V.1 Les échantillons de référence	100
V.2 Les catalyseurs électrochimiques BIMEVOX-YSZ-Pt	104
V.3 Les catalyseurs électrochimiques CGO-Pt	110
<i>Bibliographie</i>	122

CHAPITRE VI

DEVELOPPEMENT DE CATALYSEURS ELECTROCHIMIQUES THERMORESISTANTS

<i>Résumé</i>	125
VI.1 Etude de la morphologie de la phase active	127
VI.2 Mesures des activités catalytiques en combustion du propène dans les conditions automobiles	132
VI.3 La nouvelle configuration des catalyseurs électrochimiques	136
VI.4 Conclusions partielles	144
<i>Bibliographie</i>	146

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	148
-------------------------------------------	-----

INTRODUCTION GENERALE

**« Qui ne doute pas, acquiert
peu... »
De Vinci**

INTRODUCTION GENERALE

Au-delà du Grenelle de l'environnement qui a eu lieu en Juillet 2007 en France, les populations des pays industrialisés ont de plus en plus conscience de la rareté des matières premières. De même, au-delà des conflits géopolitiques que cela entraîne, la fragilité de l'écosystème est devenue un sujet de préoccupation non plus national, mais mondial. Néanmoins, depuis plusieurs décennies déjà la communauté scientifique tente de développer des procédés, de synthétiser des molécules, d'élaborer des matériaux de manière plus sûre et plus efficace en considérant les notions d'économie d'énergie et de développement durable. La chimie verte est un très bon exemple de la volonté affichée par les chercheurs pour répondre aux besoins sociétaux dans un souci de respect de l'environnement. Quoiqu'il en soit, pour faire face à ce défi scientifique majeur, la pluridisciplinarité est incontournable.

La science de la catalyse traduit clairement la volonté de produire rapidement en minimisant les étapes de synthèse. L'étude des matériaux catalytiques et de leurs propriétés est donc devenue un thème stratégique dans l'industrie pétrochimique, agro-alimentaire ou pharmaceutique. Depuis plusieurs années maintenant la catalyse s'intéresse aussi à développer des procédés efficaces pour la dépollution. Dans l'industrie du transport, la catalyse de dépollution n'est plus un besoin marketing des industriels mais une obligation législative. Le gaz d'échappement des automobiles est reconnu comme un des facteurs de pollution des grandes métropoles, son traitement est indispensable. La catalyse joue un rôle fondamental afin d'éliminer ou de diminuer la quantité de molécules nocives déversée dans l'environnement.

L'objet de cette thèse est d'utiliser dans le cadre de la dépollution automobile une technique issue traditionnellement de la science des surfaces, la pulvérisation cathodique magnétron pour élaborer des catalyseurs dits « électrochimiques ». Ces matériaux sont capables de mettre en œuvre la promotion électrochimique de la catalyse, phénomène physico-chimique découvert et développé par le Professeur Vayenas dans les années 80. Les catalyseurs électrochimiques seront mis au point, testés et comparés aux catalyseurs conventionnels pour deux types de réactions.

Introduction générale

Plusieurs chapitres composent la thèse et peuvent se lire indépendamment à l'exception du chapitre II, dont la lecture est indispensable pour la bonne compréhension du phénomène de promotion électrochimique de la catalyse.

Chapitre I. Ce chapitre, en rappelant les enjeux environnementaux et technologiques, replace dans son contexte industriel la problématique développée. Les deux réactions choisies dans l'étude sont présentées d'un point de vue technique et industriel.

Chapitre II. Cette partie introduit les bases et les concepts de la catalyse et particulièrement de la promotion électrochimique de la catalyse. Chaque partie constitutive du catalyseur électrochimique est décrite.

Chapitre III. L'ensemble des techniques expérimentales employées lors des diverses expériences d'élaboration et de caractérisation des catalyseurs, comme le banc de mesure d'activité catalytique et le procédé de pulvérisation cathodique magnétron sont présentées.

Chapitre IV. La première réaction étudiée est la Réduction Catalytique Sélective des NO_x par un hydrocarbure, le propène. Une partie expose les études antérieures réalisées par d'autres groupes de recherche sur ce thème.

Chapitre V. La deuxième réaction considérée est la combustion du propène dans un milieu riche en oxygène et contenant de la vapeur d'eau. En se servant des résultats du chapitre IV, nous comparons les performances catalytiques des catalyseurs conventionnels et électrochimiques.

Chapitre VI. A l'issue de tous les résultats, il est apparu nécessaire de développer une nouvelle génération de catalyseurs électrochimiques dits « thermorésistants ». Les deux voies d'élaboration entreprises sont expliquées d'un point de vue microstructural et catalytique.

Les perspectives futures seront discutées dans le cadre de la conclusion générale.

CHAPITRE I

CONTEXTE ET OBJECTIFS DE LA THESE

**« Au lieu de se plaindre de l'obscurité,
mieux vaut allumer la lumière. »**
Confucius

<p>Chapitre I <i>Contexte et objectifs de la thèse</i></p>

Résumé 4

I.1 Généralités 5

I.2 La pollution automobile 6

I.2.1 Les normes EURO 6

I.2.2 La motorisation « Diesel » 8

I.2.3 Les solutions existantes et envisagées 10

I.3 Les objectifs de la thèse 12

I.3.1 La problématique associée à la réalité industrielle 12

I.3.2 Les catalyseurs dits « intelligents » (smart catalysts) 13

Bibliographie 15

RESUME

Après une présentation des enjeux environnementaux, législatifs, économiques et techniques que représente l'obligation de traiter les effluents gazeux de post-combustion des automobiles, les objectifs de la thèse seront explicités. Le groupe PSA a initié un projet de recherche sur les potentialités des catalyseurs électrochimiques appliqués à la dépollution. En effet, ces catalyseurs sont capables de mettre en œuvre un nouveau concept : la promotion électrochimique de la catalyse (ou EPOC). Ceci permet de concevoir une nouvelle génération de catalyseurs dont les performances sont contrôlables à distance et pouvant répondre aux deux problématiques technologiques auxquelles sont et seront confrontées les futures motorisations Diesel du groupe.

ABSTRACT

After an introduction of the environmental, legal, economic and technical stakes that represent the obligation to treat the post-combustion exhaust gas of automotive, the objective of the thesis will be explained. PSA group has initialized a research project concerning the potentialities of the electrochemical catalysts applied for a cleaning up device. Indeed, these catalysts are able to use a new concept: the electrochemical promotion of catalysis (or EPOC). This could be an original way to elaborate a new generation of smart catalysts which can be controlled at distance. Moreover, these kinds of catalysts are also good candidates to solve presently and for the future some of the most important technical problems in this field.

CHAPITRE I

Contexte et objectifs de la thèse

I.1 Généralités

L'atmosphère a connu de multiples transformations bien avant l'apparition de l'homme. Néanmoins, ce dernier a perturbé son équilibre naturel par l'industrialisation et une démographie toujours croissante. La révolution industrielle et la nécessité d'utiliser le charbon comme source d'énergie pour fabriquer la vapeur qui actionnait les machines du XIX^{ème} siècle ont notamment provoqué de fortes émissions de fumées et de cendres dans l'atmosphère. La pollution atmosphérique était dès alors un sujet préoccupant dans le monde [1-4]. Les réglementations prises étaient peu sévères et peu de changements ont eu lieu, si ce n'est le remplacement de l'industrie de la vapeur par l'électricité du fait du développement des centrales électriques. Malheureusement, à la même période, le développement de l'industrie automobile constitua une nouvelle source importante de pollution. Progressivement, les gouvernements se retrouvent face à des préoccupations de taille : l'acidification des pluies, l'eutrophisation des milieux marins, la pollution photochimique, l'effet de serre ou encore l'appauvrissement de l'ozone stratosphérique [5-10]. A titre indicatif, 23 milliards de tonnes de CO₂ ont été rejetées par l'activité humaine (anthropogénique) dans le monde en 2000. La répartition en pourcentage par secteur est illustrée dans la figure I.1.

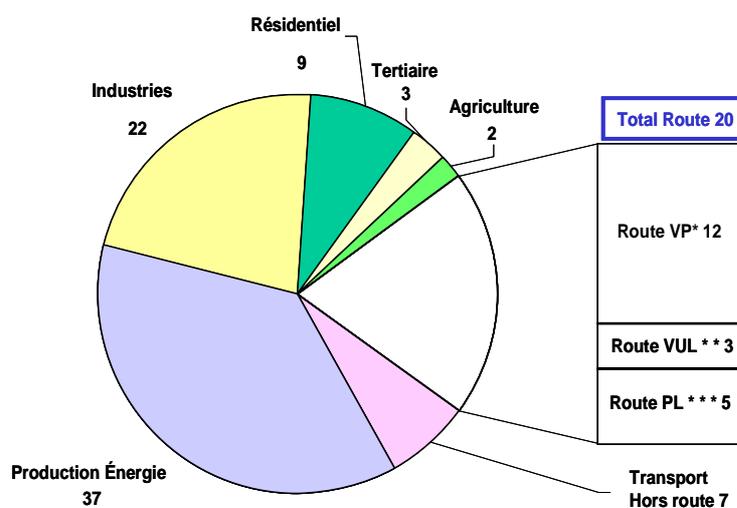


Figure I.1. Répartition (%) par secteur d'activité responsable des 23 milliards de tonnes de CO₂ rejetées. *VP = Voiture de Particulier, **VUL = Voiture Utilitaire Léger, ***PL = Poids Lourd [4].

I.2 La pollution automobile

Lors de cette étude, nous nous intéresserons uniquement à la pollution liée aux transports routiers qui est reconnue comme l'une des principales sources de polluants atmosphériques d'origine humaine [11-13]. Comme le montre la figure I.1., le trafic routier est responsable à 20 % des émissions de CO₂. En outre, le parc automobile mondial ne cesse d'augmenter. D'après les prévisions pour 2020, il aura doublé et atteindra 1,2 milliard de véhicules. La demande en moyens de transport individuels est très forte partout dans le monde, quel que soit le niveau de richesse [6]. L'accroissement du trafic routier, surtout dans les grandes agglomérations, est la cause première de pollution des pays industrialisés. Parallèlement, la part de pétrole dans le bilan énergétique mondial est et restera prépondérante, en l'absence de solution immédiate et applicable à grande échelle.

Les industries automobiles et pétrolières ont comme défi majeur : la limitation des polluants contenus dans les gaz d'échappement issus de la combustion incomplète du carburant [4].

I.2.1 Les normes EURO

Dans ce contexte, l'Union Européenne vient récemment de voter une directive concernant les futures normes légales de rejet des polluants des véhicules particuliers légers pour 2008 [14]. Cette directive confirme la diminution des teneurs en NO_x, HC (hydrocarbures) et suies. Elle doit entrer en application dès le 1^{er} septembre 2009 pour les VP (véhicules particuliers), alors que les véhicules utilitaires légers (VUL), ainsi que les véhicules pouvant accueillir plus de 7 personnes, auront jusqu'au 1^{er} septembre 2010. Ces normes, appelées EURO, spécifient le seuil maximum des émissions de polluants à ne pas dépasser en fonction de la motorisation. Ces limites sont relatives à des mesures sur banc moteur suivant un cycle normalisé simulant une conduite urbaine et extra urbaine. Le renforcement des normes a rendu nécessaire, à partir de la norme EURO 1 applicable au 1^{er} janvier 1993, d'équiper les véhicules neufs d'un dispositif catalytique pour les moteurs à essence afin d'oxyder les hydrocarbures imbrûlés (HC) et le CO, et de réduire les oxydes d'azotes (NO_x) en N₂. La norme EURO 2 renforça les limites de rejets à tous les véhicules neufs au 1^{er} janvier 1997. Ceci imposa une amélioration des performances des catalyseurs. La

norme EURO 3 (2000) renforça les limites en séparant les teneurs en HC et NO_x et imposa un respect des normes avec un démarrage à froid du véhicule (au préalable, les mesures étaient réalisées après 40 secondes de fonctionnement du moteur). Les limites des rejets fixées par la norme EURO 4, entrée en vigueur en 2005, sont relatives aux véhicules essences. Ces performances doivent être maintenues pendant 100 000 km ou 10 ans. Les tableaux I.I. à I.IV. résumant les limites imposées selon le type de polluant et le type de moteur (essence ou Diesel) pour les normes EURO 3, 4 et 5. Les valeurs données dans ces tableaux sont exprimées en g.km⁻¹.

Tableau I.I. Evolution des normes EURO pour les NO_x.

<u>NO_x</u>	<u>EURO 3 (2000)</u>	<u>EURO 4 (2005)</u>	<u>EURO 5 (2009)</u>
Diesel	0,5	0,25	0,18
Essence	0,15	0,08	0,07

Tableau I.II. Evolution des normes EURO pour le CO

<u>CO</u>	<u>EURO 3 (2000)</u>	<u>EURO 4 (2005)</u>	<u>EURO 5 (2009)</u>
Diesel	0,56	0,30	0,05
Essence	0,56	0,30	0,05

Tableau I.III. Evolution des normes EURO pour les hydrocarbures imbrûlés.

<u>HC</u>	<u>EURO 3 (2000)</u>	<u>EURO 4 (2005)</u>	<u>EURO 5 (2009)</u>
Diesel ^(a)	<0,03	<0,03	<0,03
Essence	0,15	0,08	0,07

Tableau I.IV. Evolution des normes EURO pour les particules.

<u>Particules</u>	<u>EURO 3 (2000)</u>	<u>EURO 4 (2005)</u>	<u>EURO 5 (2009)</u>
Diesel	0,05	0,025	0,018
Essence ^(b)	0,002	0,002	0,002

^(a), ^(b) : peu ou pas concernés par les normes.

A travers son programme CAFE (Clean Air For Europe), la commission européenne élabore des directives visant à fixer des valeurs limites d'émissions du futur (norme EURO 6 pour 2014 à l'étude) [15, 16].

I.2.2 La motorisation « Diesel »

Inventé en 1892 par l'ingénieur allemand Rudolf DIESEL, le moteur « Diesel » a été sans cesse amélioré en termes de consommation de carburant et d'émissions de CO₂. Victime de son succès, le taux de diésélisation du parc automobile européen est encore en augmentation. Il atteint 46 % en 2004, alors qu'en 1985 il était de 15 % [8]. En France, le nombre de véhicules particuliers (VP) vendus à motorisation Diesel est de 1 429 037 unités en 2005, soit plus de la moitié du parc automobile, comme le montre la figure I.2. Les consommateurs étant de plus en plus sensibles aux notions de développement durable et d'économie d'énergie, la motorisation Diesel s'est imposée dans toute l'Europe et en France en particulier. Du fait de l'importance de cette motorisation et malgré les progrès réalisés, le moteur Diesel est responsable d'une pollution spécifique (gaz nocifs) et visible (fumées noires) [17-19].

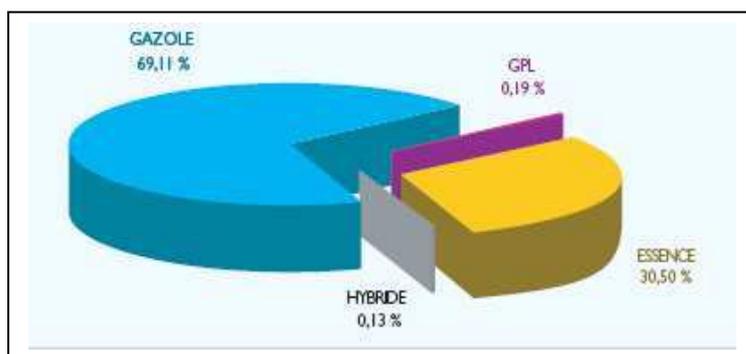


Figure I.2. Répartition des types de motorisations pour véhicules légers vendus en France en 2005.

Cette pollution, de plus en plus préoccupante, est l'objet de notre étude, le défi de la motorisation Diesel ne se limitant plus à être seulement économique mais totalement « propre » suivant le concept de voiture verte. Cette pollution, due à la réaction à haute température entre le diazote (N₂) et le dioxygène (O₂) de l'air dans le moteur, ou à la combustion incomplète des carburants fossiles, génère des polluants différents, typiquement les oxydes d'azote (NO_x), les oxydes de soufre (SO_x), le monoxyde de carbone (CO), les hydrocarbures imbrûlés (HC) et les particules ou suie (S) [8, 18]. Tous ces composés sont responsables de perturbations climatiques au niveau planétaire et leurs émissions sont contrôlées de manière drastique. En effet, les NO_x provoquent l'acidification des pluies, cause majeure de la déforestation et, additionnés aux HC, ils peuvent former les brumes photochimiques (smog). D'un point de vue biologique, les conséquences de l'émission de

NO_x sont importantes : le NO possède une très grande affinité avec l'hémoglobine, réduisant l'alimentation des tissus en dioxygène. Le NO₂, quant à lui, atteint le système respiratoire au niveau des alvéoles pulmonaires et diminue l'efficacité des défenses immunitaires [19-24].

Le tableau I.V. présente les caractéristiques des rejets émis par les véhicules essence ou Diesel en fonction du régime moteur. Les températures dans la chambre de combustion et L, qui est le rapport de formule suivante :

$$L = ([\text{air}] / [\text{hydrocarbure}]_{\text{réel}}) / ([\text{air}] / [\text{hydrocarbure}]_{\text{stœchiométrique}}) \quad (1)$$

sont également rassemblées

Tableau I.V. Récapitulatif des caractéristiques générales des gaz d'échappement en fonction du type de moteur.

Composés chimiques	Moteur Diesel	Moteur essence fonctionnant à la stœchiométrie	Moteur essence à injection directe fonctionnant avec un excès de dioxygène
NO + NO ₂	200-1000 ppm	100-4000 ppm	800-2300 ppm
Hydrocarbures (HC)	100-1000 ppm	400-5000 ppm	350-1500 ppm
CO	150-1200 ppm	0,1-0,6 %	0,5-0,9 %
O₂	5-15 %	0,2-2 %	0,6-7 %
H₂O	1-10 %	10-12 %	10-12 %
CO ₂	3-13 %	10-18 %	10-15 %
SO ₂	10-100 ppm	15-60 ppm	10-50 ppm
Particules ou Suies	50-400 mg.m ⁻³	—	—
Température	973 K	1373 K	1173 K
Air / Carburant (A/C)	18-45	14,7	30-40
L	3-1,2	1	2,7-2

Il est clair que les compositions des polluants varient fortement avec les conditions d'utilisation et le type de moteur [18]. Il convient alors de prendre en compte tous ces polluants ainsi que leur teneur pour développer des catalyseurs de dépollution aussi efficaces que possible suivant les modes d'utilisation. Pour la motorisation essence, le gaz d'échappement est dit mélange riche. Dans ce cas précis, la technologie de post-combustion utilisée par tous les constructeurs est la catalyse dite trois voies [25-30]. Le terme de

« catalyse trois voies » provient en fait des trois polluants (NO_x , HC, CO) éliminés par une seule formulation catalytique à base de métaux nobles. Cette technique est commercialisée pour les moteurs essences car les catalyseurs sont capables de réduire les NO_x en N_2 , d'oxyder les HC et le CO en gaz carbonique à la seule condition de contrôler très précisément le taux de dioxygène entrant dans la chambre de combustion. Ceci se fait notamment par l'intégration de la sonde Lambda¹, qui permet l'ajustement de la quantité de carburant nécessaire de manière à obtenir toujours un rapport air/carburant à la stœchiométrie parfaite. L'efficacité optimale du catalyseur étant obtenue uniquement sous cette condition, cette technologie n'est donc pas transposable pour un mélange pauvre en hydrocarbure (Diesel).

I.2.3 Les solutions existantes et envisagées

Historiquement, plusieurs technologies différentes dites « *passives* » (nous reviendrons plus tard sur la définition de l'adjectif « passif ») ont permis de réduire la teneur des polluants d'échappements automobiles. Il est possible de citer le pot catalytique (ou convertisseur catalytique), le filtre à particule (FAP), les pièges à NO_x (ou NO_x -trap). Parallèlement, les progrès sur le carburant et le moteur lui-même ont également joué un rôle fondamental [31-39].

Tous ces systèmes, aussi performants soient-ils, sont dépendants des réglages moteur. En réalité, ce sont les ingénieurs motoristes qui définissent et imposent des nouvelles spécificités aux moteurs, celles-ci étant déterminées selon des critères d'optimisation, de rendement, de réactivité ainsi que de formulation et de consommation de carburant. Une fois la calibration des paramètres de motorisation définie, la composition du gaz d'échappement est fixe. Les ingénieurs et chercheurs en catalyse doivent alors déterminer une formulation de catalyseurs adéquate.

Finalement, tous les systèmes de post-combustion développés sont « *passifs* » et « *monovalents* » face au couple moteur/carburant. Par exemple, il est possible de dépolluer le gaz d'échappement mais cela nécessite l'incorporation en série de systèmes catalytiques ayant une action particulière sur la ligne d'échappement [40]. Considérant uniquement la difficulté technique, il est facile de concevoir une ligne équipée de 4 unités catalytiques indépendantes montées en série et spécialisées dans une action physico-chimique déterminée (Figure I.3.). Cette approche est réalisable mais non industrialisable car elle nécessiterait d'importants

¹ La sonde Lambda ou capteur à oxygène est élaborée en zircone dopée à l'oxyde d'yttrium ($\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$) et fonctionne suivant la loi de Nernst.

investissements pour les constructeurs (dans ce cas, le coût par véhicule serait d'environ 6000 euros).

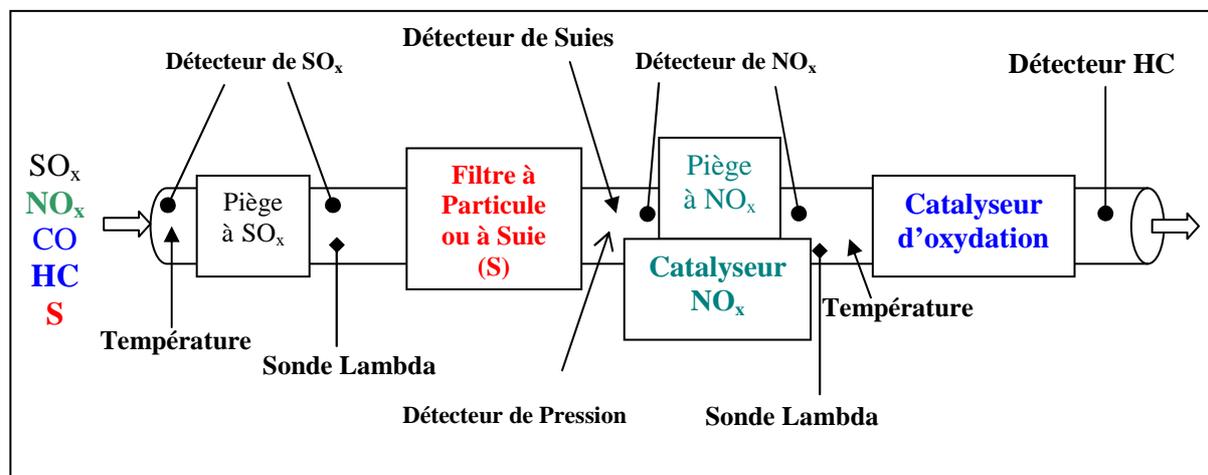


Figure I.3. Principe de dépollution d'un gaz d'échappement avec un système catalytique composé.

Pour des raisons économiques, technologiques de contraintes de poids, de volumes, de quantité de catalyseur nécessaires, et finalement de surconsommation de carburant, cette approche n'est pas celle appliquée.

Une autre méthode plus simple existe pour réduire les NO_x : l'ajout d'une vapeur d'urée². Néanmoins, le passage à une industrialisation à grande échelle requiert des efforts particuliers. Actuellement, cette technologie est en cours de commercialisation uniquement pour les véhicules lourds (VL). Elle consiste en l'addition d'un réservoir sous pression contenant un mélange eau/urée incorporé à la ligne d'échappement [40]. Pour des raisons marketing, économique et technologique, ce système n'est encore pas transposable aux VP. Quoiqu'il en soit, il n'existe toujours pas de solution de post traitement simple, efficace et industrialisable qui remplisse les conditions et spécifications des VL Diesel. De plus, les normes futures évolueront et imposeront de nouvelles restrictions de polluants ainsi qu'un seuil pour le CO_2 . Seules les motorisations essences semblent avoir atteint une maturité technologique suffisante pour respecter les futures législations. Il devient urgent, dans ce contexte général, de développer des systèmes de dépollution aussi efficaces pour la motorisation Diesel.

² Cette approche est développée dans le chapitre IV.

I.3 L'objectif de la thèse

I.3.1 La problématique associée à la réalité industrielle

On se propose ici d'étudier deux cas de figure représentant la réalité industrielle, c'est-à-dire deux typologies de gaz d'échappement Diesel correspondant à deux calibrations différentes du moteur.

Le premier cas de figure répond au fait que les paramétrages du moteur et la présence d'un catalyseur d'oxydation induisent un gaz en sortie constitué d'une faible teneur en HC, mais avec une grande quantité de NO_x.

Les catalyseurs électrochimiques sont testés et comparés dans un cas où le flux gazeux serait essentiellement composé de NO_x à réduire dans un milieu oxydant, le problème des suies (S) et des hydrocarbures imbrûlés étant résolu par l'association du filtre à particules en amont duquel et dans lequel se trouve un catalyseur à fort pouvoir oxydant. Ce dernier permet de diminuer les concentrations en CO et HC. Finalement, le mélange gazeux contient peu de molécules carbonées à oxyder mais est riche en NO_x à transformer en N₂ comme l'illustre la figure I.4. Les catalyseurs électrochimiques placés en fin de ligne doivent répondre aux exigences correspondant à cette configuration du moteur. Cette thématique et les réactions chimiques associées sont développées au chapitre IV.

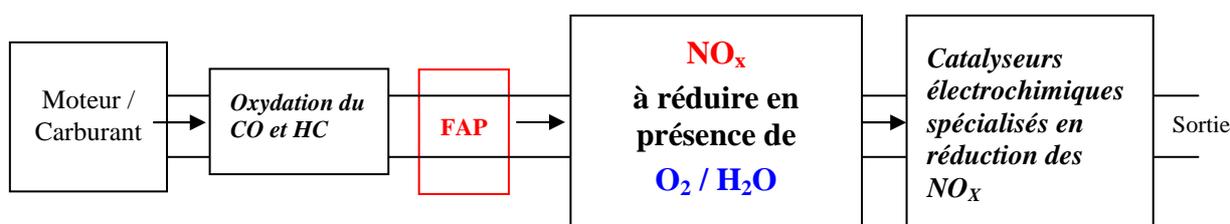


Figure I.4. Configuration de la ligne d'échappement induisant un gaz de post-combustion riche en NO_x.

Une seconde approche est possible si les motoristes utilisent le concept de combustion interne à basse température dit LTC pour Low Thermal Combustion. Dans ce cas, par la réinjection d'une partie du gaz d'échappement dans la chambre de combustion, on obtient de nouvelles caractéristiques du flux de post-combustion. On appelle communément ce procédé la recirculation des gaz d'échappement (ou EGR : exhaust gas recirculation), il permet ainsi une diminution de la température de combustion. Les températures devenant très faibles, le gaz de post-combustion a d'autres caractéristiques, comme celle de contenir des très faibles

teneurs en NO_x avec en contrepartie de grandes quantités de suies et d'hydrocarbures imbrûlés générées. Le flux gazeux arrive en sortie de la ligne d'échappement à des températures comprises entre 150 °C et 300 °C.

Les catalyseurs électrochimiques sont donc amenés à oxyder à basse température les hydrocarbures imbrûlés tels que le propène ou le propane. La réaction d'oxydation totale du propène sera discutée dans le chapitre V.

La figure I.5. illustre une ligne d'échappement adaptée à cette configuration du moteur Diesel.

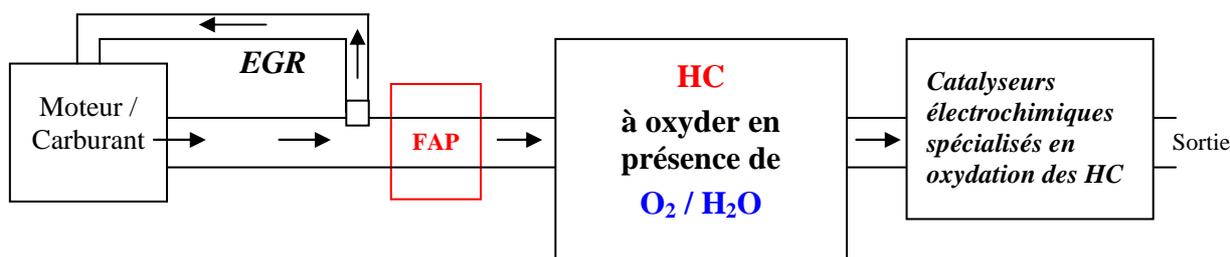


Figure I.5. Schéma du principe de Low thermal Combustion induisant un gaz d'échappement riche en hydrocarbure (HC).

I.3.2 Les catalyseurs dits « intelligents » (smart catalysts)

Les deux problématiques des VP Diesel dépendent des paramétrages du moteur. Finalement, le système de post traitement d'un gaz d'échappement d'une motorisation Diesel doit être capable, soit de réduire sélectivement les NO_x dans un milieu fortement oxydant, soit d'oxyder totalement les hydrocarbures. Dans les deux cas, ces réactions doivent se produire à basse température. Dans la réalité, le mélange contient aussi des sulfates (SO_x) mais ces éléments ne seront pas considérés au cours de l'étude.

L'idée est de disposer d'un seul système de post-combustion « réactif », ce dernier étant capable de s'adapter aux deux typologies du gaz d'échappement. Le catalyseur agit ou/et réagit en fonction des besoins et des caractéristiques du gaz à dépolluer. En effet, le système catalytique pourrait ainsi adapter ses propriétés physico-chimiques non seulement en fonction de la conduite du chauffeur, mais aussi par rapport au couple moteur/carburant. De cette façon, il est possible d'éviter la superposition d'unités catalytiques spécifiques. Cette idée originale et novatrice est possible notamment grâce à la découverte dans les années 1980-1990 par Vayenas *et al.* de la promotion électrochimique de la catalyse ou EPOC (Electrochemical Promotion Of Catalysis) [41-43]. Ce phénomène *défi*ant la loi de Faraday

permet de concevoir toute une technologie de catalyseurs dits intelligents, ou « smart catalysts », dont il est possible de modifier à distance l'activité et même la sélectivité pour une réaction donnée. Ce type de catalyseur est appelé catalyseur électrochimique.

Par la récente découverte et l'originalité du concept, le projet d'étude se veut en rupture par rapport aux approches traditionnelles utilisées en dépollution automobile. Ce travail est un préambule visant à servir de validation à l'utilisation de la promotion électrochimique en catalyse pour la dépollution automobile. Plus précisément, seront évaluées une méthode d'élaboration, la pulvérisation cathodique magnétron, et l'efficacité des catalyseurs électrochimiques par rapport aux catalyseurs conventionnels existant.

De nouveaux systèmes électrocatalytiques sont déjà à l'étude dans deux laboratoires dans le monde ; à l'Université de Patras en Grèce, sous la direction du Professeur Vayenas, et à l'école polytechnique de Lausanne (EPFL) en Suisse, par l'équipe dirigée par le Professeur Comninellis. **Cependant, ils n'utilisent pas toutes les possibilités qu'offre la pulvérisation cathodique magnétron. L'apport de cette technique dans l'élaboration de catalyseurs électrochimiques toujours plus performants et réactifs sera aussi traité.**

Bibliographie

- [1] G. Patenaude, R. Milne, and T. P. Dawson,
Quantifying forest above ground carbon content using LiDAR remote sensing, *Environmental Science & Policy*, **93**, 3, 161, 2005.
- [2] P. M. Attiwill,
Atmospheric carbon dioxide and the biosphere, *Environmental Pollution*, **1**, 4, 241, 1971.
- [3] A. Bootsma, J. Boisvert, J. Dumanski,
Climate-based estimates of potential forage yields in Canada using a crop growth model, *Agricultural and Forest Meteorology*, **67**, 3, 151, 1994, and publications herein.
- [4] <http://www.ifp.fr>
- [5] D. C. Carslaw, R. H. Harrison,
Motor traffic and the pollution of the air: 100 years on, *The Lancet*, **370**, 9591, 936, 2007.
- [6] <http://www.ipcc.ch>
- [7] <http://www.ccfa.fr>
- [8] <http://www.ademe2.fr>
- [9] D. Savey,
Catalysis and automotive pollution control, *Proceedings of the Third International Symposium (CAPOC3)*, A. Frennet, and J-M. Bastin (Edits), Belgium, 1994.
- [10] J. Martin, L. Y. Maystre, « Santé et pollution de l'air », Ed. Presses Polytechniques Romandes, 1998.
- [11] « La pollution atmosphérique d'origine automobile et la santé publique », Société Française de santé publique, Eds. SFSP n°4, Vandoeuvre lès Nancy, 1996.
- [12] M. P. Walsh,
Global trends in motor vehicle pollution control: a 1997 update, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **116**, 3, 1998 and references herein.
- [13] Rapport commun Académie des Sciences-CADAS n°12 « Pollution atmosphérique due aux transports et santé publique » Octobre 1999.
- [14] <http://www.senat.fr/rap/r05-125/r05-12520.html>
- [15] <http://ec.europa.eu/environment/air/cafe/index.htm>
- [16] « Environment and Automobiles » Rapport du groupe PSA, 1999.
- [17] A. Fritz, V. Pitchon,
The current state of research on automotive lean NO_x catalysis, *Appl. Catal. B*, **13**, 1, 1, 1997.

- [18] A. Martínez-Arias, C. J. Conesa, M. Fernández-García, A. J. Anderson, « Supported Metals in Vehicle Emission Control », Imperial College Press, *Catalysis Science Series*, **5**, 283, 2005.
- [19] www.enpc.fr/cerea/fich/doc_ENPC_transport.pdf
- [20] A. Nilsen, T. Tronnes, R. Westerholm, U. Rannug, O. G. Nilsen, H. Helleberg, A. Kautiainen, M. Hedenskog, M. Törnqvist, Short-term exposure of rodents to diesel exhausts: usefulness for studies of genotoxic and immunotoxic effects, *Chemico-Biological Interactions*, **118**, 1, 19, 1999.
- [21] T. Sandström, A. Blomberg, R. Helleday, B. Rudell, Allergy and automobile pollution: experiments in animals, *Revue Française d'Allergologie et Immunologie Clinique*, **40**, 1, 47, 2000.
- [22] J. W. Erisman, A. Bleeker, J. Galloway, M. Sutton, Reduced nitrogen in ecology and the environment, *Environmental Pollution*, **150**, 1, 140, 2007.
- [23] L. Zhao, X. Wang, Q. He, H. Wang, G. Sheng, L. Y. Chan, J. Fu, D. R. Blake, Exposure to hazardous volatile organic compounds, PM₁₀ and CO while walking along streets in urban Guangzhou, China *Atmospheric Environment*, **38**, 36, 6177, 2004.
- [24].M. Kampa, E. Castanas, Human health effects on air pollution, *Environmental Pollution*, doi: 10.1016 / j.envpl.2007.06.012
- [25] J. P. A. Neeft, M. Makkee, J. A. Moulijn, Diesel particulate emission control, *Fuel Processing Technology*, **47**, 1, 1, 1996.
- [26] J. C. Schlatter, and K. C. Taylor, Platinum and palladium addition to supported rhodium catalysts for automotive emission control, *J. Catal.*, **49**, 1, 42, 1977.
- [27] E. Bekyarova, P. Fornasiero, J. Kaspar, M. Graziani, CO oxidation on Pd/CeO₂-ZrO₂ catalysts, *Catalysis Today*, **45**, 1, 179, 1998.
- [28] X. Courtois, V. Perrichon, Distinct roles of copper in bimetallic copper-rhodium three-way catalysts deposited on redox supports, *Appl. Catal. B*, **57**, 1, 63, 2005.
- [29] P. S. Lambrou, A. M. Efstahiou, The effects of Fe on the oxygen storage and release properties of model Pd-Rh/CeO₂-Al₂O₃ three-way catalyst, *J. Catal.*, **240**, 2, 182, 2006.
- [30] V. Pitchon, F. Garin, O. Maire, Influence of the surrounding atmosphere upon the catalytic performances of three-way catalysts, *Appl. Catal. A*, **149**, 1, 245, 1997.

- [31] R. Möller, C. H. Onder, L. Guzzela, M. Votsmeier, J. Gieshoff, Analysis of a kinetic model describing the dynamic operation of a three-way catalyst, *Appl. Catal. B*, **70**, 1, 31, 269, 2007.
- [32] M. D. Amiridis, F. Puglisi, J. A. Dumesic, W. S. Milman, N. Y. Topsoe, Kinetic and infrared spectroscopic studies of Fe-Y zeolites for the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia, *J. Catal.*, **142**, 2, 572, 1993 and references herein.
- [33] G. C. Koltsakis, P. A. Konstantinidis, A. M. Stamatelos, Development and application range of mathematical models for 3-way catalytic converters, *Appl. Catal. B*, **12**, 2, 161, 1997.
- [34] Y. Traa, B. Burger, J. Weitkamp, Oscillation of the NO_x concentration in its selective catalytic reduction on platinum containing zeolite catalysts, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **130**, 2, 1457, 2000..
- [35] G. H. Abd-Alla, Using exhaust gas recirculation in internal combustion engines: a review, *Energy conversion and Management*, **43**, 8, 1027, 2002.
- [36] M. Zheng, G. T. Reader, Energy efficiency analyses of active flow aftertreatment systems for lean burn internal combustion engines, *Energy conversion and Management*, **45**, 15, 2473, 2004.
- [37] M. Zheng, G. T. Reader, J.G. Hawley, Diesel engine exhaust gas recirculation: a review on advanced and novel concepts, *Energy conversion and Management*, **45**, 6, 883, 2004.
- [38] J. P. Breen, R. Burch, C. Hardacre, C. J. Hill, B. Krutzsch, B. Bandl-Konrad, E. Jobson, L. Cider, P. G. Blakeman, L.J. Peace, M. V. Twigg, M. Preis and M. Gottschling, An investigation of the thermal stability and sulphur tolerance of Ag/ γ -Al₂O₃ catalysts for the SCR of NO_x with hydrocarbons and hydrogen, *Appl. Catal. B*, **70**, 1, 2, 2007.
- [39] http://fr.toyota.ch/about/news/about_news_d-cat-avensis_050606.aspx
- [40] A. Douaud, Conférence orale donnée à la DRIRE (île de France) « Le parc automobile : quels progrès en dépollution ? », 2005.
- [41] M. Stoukides, C. G. Vayenas, The effect of electrochemical oxygen pumping on the rate and selectivity of ethylene oxidation on polycrystalline silver, *J. Catal.*, **70**, 1, 137, 1981.
- [42] C. G. Vayenas, M. M. Jaksic, S. Bebelis, S. G. Neophytides, Activation of Catalysis in Modern Aspects of Electrochemistry, J. O. M. Bockris, B. E. Conway, R.E. White Eds, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New-York, 29, 57, 1996.
- [43] C. G. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda, D. Tsiplakides, Electrochemical Activation of Catalysis: Promotion, Electrochemical Promotion Metal-Support Interactions, Kluwer Academic/Plenum, New-York, 2001.

CHAPITRE II

LA PROMOTION ELECTROCHIMIQUE DE LA CATALYSE OU EPOC

**« Le véritable secret de la vie est de
s'intéresser à une chose profondément et à
mille autres suffisamment... »**

H. Walpole

Chapitre II

La promotion électrochimique de la catalyse ou EPOC

Résumé	19
II.1 Principe de l'électrocatalyse, définitions et généralités	20
II.2 Un catalyseur électrochimique	21
II.2.1 Dépôt de l'électrocatalyseur par pulvérisation cathodique	22
II.2.2 L'électrolyte solide	23
II.2.3 La contre électrode (CE) et l'électrode de référence (Ref)	24
II.3 Mise en évidence et description du phénomène de promotion électrochimique	25
II.4 Mécanisme et origine de la promotion électrochimique	28
II.4.1 Approche expérimentale	28
<i>II.4.1.1 Méthode de Désorption en Température Programmée</i> <i>appliquée à l'effet Nemca</i>	<i>28</i>
<i>II.4.1.2 Les autres techniques</i>	<i>33</i>
II.4.2 Approche théorique	34
II.4.3 La nature des réactifs	36
II.4.4 Corrélation entre la promotion dite « classique » et électrochimique de la catalyse	37
II.5 Application de la promotion électrochimique de la catalyse	39
II.5.1 Le réacteur Dinex	39
II.5.2 Le réacteur monolithique électrochimique	41
Bibliographie	43

RESUME

Dans ce chapitre, nous détaillons le fonctionnement d'un catalyseur électrochimique d'un point de vue expérimental et théorique. Une bibliographie est proposée sur les différentes techniques, notamment la désorption en température programmée, qui ont participé à la compréhension du phénomène de promotion électrochimique de la catalyse (EPOC). Même si l'ensemble du mécanisme n'est pas totalement élucidé, il apparaît clair que la présence des ions originaires de l'électrolyte solide sur l'électrocatalyseur est à l'origine du phénomène. Sous certaines conditions, les espèces ioniques peuvent former une double couche électrochimique. Or, d'après les travaux menés par différents groupes de recherche, cette dernière affecterait les forces de liaison des adsorbats en surface du catalyseur, modifiant ainsi la vitesse de la réaction catalytique. En fin de chapitre sont rappelées les caractéristiques techniques des deux réacteurs utilisant le principe de promotion électrochimique dans un contexte de dépollution automobile.

ABSTRACT

In this chapter, we review in details the relevant literature concerning the experimental and theoretical aspects of electrochemical catalysts. A bibliography on different techniques used to explain the Electrochemical Promotion Of Catalysis phenomenon (EPOC) is proposed, especially the temperature programmed desorption technique. Although the global mechanism is not completely elucidated, it had been clearly shown that the presence of ionic species coming from the solid electrolyte onto the electrocatalyst surface is originating of the phenomenon. Under some conditions, these ionic species can generate the formation of an effective electrochemical double layer affecting the strength of the chemical bond of adsorbates on the catalyst; consequently the catalytic rate is modified. At the end of the chapter, we present the different characteristics of two reactors using the principle of electrochemical promotion for an automotive depollution application.

CHAPITRE II

La promotion électrochimique de la catalyse ou EPOC (Electrochemical Promotion Of Catalysis)

II.1 Principe de l'électrocatalyse, définitions et généralités

La promotion électrochimique de la catalyse est un domaine de recherche en pleine effervescence depuis une dizaine d'années, mêlant la science des surfaces, la catalyse hétérogène, l'électrochimie et la chimie du solide [1, 2]. Avant d'introduire ses fondements, il est nécessaire de définir et de rappeler quelques notions générales essentielles.

Le catalyseur est défini comme une substance qui augmente la vitesse d'approche de l'équilibre thermodynamique d'une réaction sans être consommé¹. La catalyse est donc une branche de la cinétique chimique. Dans la pratique, les catalyseurs ne servent pas indéfiniment. Ils sont modifiés par des processus physiques ou chimiques parasites généralement plus lents que la réaction catalysée proprement dite. Ainsi, les catalyseurs solides auxquels nous nous intéresserons vieillissent ou/et s'empoisonnent [3-6]. Citons en exemples de réactions catalysées l'oxydation du CO sur le Pt pour purifier les fluides gazeux (1), ou la synthèse de l'ammoniac (NH₃, composé très important pour l'industrie chimique) à haute pression (200 bars) et à 400 °C sur le Fe (2).



L'**électrocatalyse**, quant à elle, est un processus catalytique qui met en jeu des transferts de charges. L'oxydation anodique de l'hydrogène (3) et la réduction cathodique de l'oxygène (4) utilisant la zircone yttrée (YSZ) sont des exemples typiques [7-9] :



¹ Cette définition a été approuvée par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) en 1981.

L'électrocatalyseur est simultanément une électrode² collectrice de courant et un catalyseur classique. Une substance qui, ajoutée au catalyseur, est capable d'augmenter ses performances catalytiques, en agissant sur la vitesse de réaction ou sur sa sélectivité³, est définie comme un promoteur. Dans le cas contraire, on parle de poison ou d'inhibiteur. La sélectivité traduit la capacité d'un catalyseur à transformer les réactifs en produits désirés, c'est-à-dire en évitant toutes les réactions secondaires possibles.

Les premiers travaux sur la promotion électrochimique de la catalyse ont été menés par Vayenas *et al.* dans les années 80-90 [10-12]. Ces recherches concernaient la possibilité de modifier d'une manière significative et réversible l'activité catalytique en imposant une différence de potentiel (+/- 3 V) ou un courant (+/-500 μ A) entre le catalyseur et une contre électrode [13-20].

II.2 Un catalyseur électrochimique

Le catalyseur électrochimique se compose de 3 parties : une phase active (l'électrode-catalyseur) / un conducteur ionique solide dense / une contre électrode + une électrode de référence.

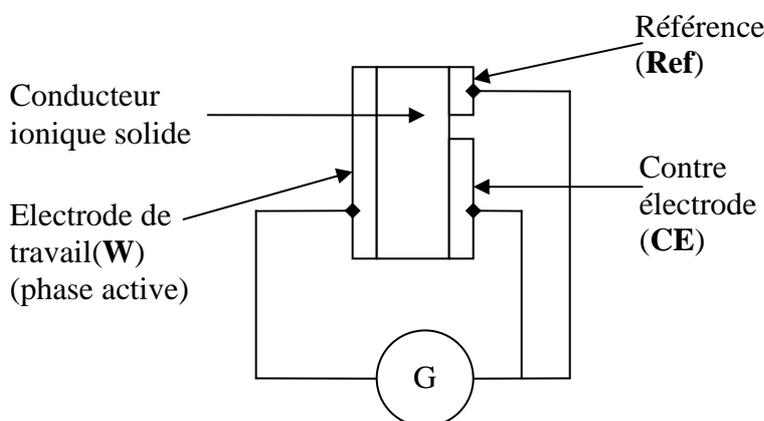


Figure II.1. Schéma d'un catalyseur électrochimique.

Nous proposons de décrire chacune de ces parties indépendamment, en expliquant leur rôle et leur mode d'élaboration.

² Une électrode est un collecteur de courant, soit un conducteur électronique en contact avec un conducteur ionique, servant à établir un circuit électrique fermé.

³ Un catalyseur sélectif est celui qui optimise le rendement du produit souhaité. On définit la sélectivité par le rapport des vitesses du produit souhaité sur la somme des vitesses des produits formés.

Par exemple, pour la réaction de réduction des NO_x en N_2 (produit souhaité), N_2O est également formé donc la sélectivité (S_{N_2}) est égale à $r_{\text{N}_2} / (r_{\text{N}_2} + r_{\text{N}_2\text{O}})$, avec r étant la vitesse de réaction en $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$.

II.2.1 Dépôt de l'électrocatalyseur par pulvérisation en phase vapeur (PVD)

Le catalyseur, étant également une électrode, le film mince doit toujours rester percolant afin de permettre la polarisation et ce quelque soit les différents traitements thermiques subis. Il existe plusieurs méthodes d'élaboration de l'électrode catalytique. Les méthodes utilisées en promotion électrochimique sont l'application d'une peinture ou pâte, l'imprégnation suivie de la décomposition thermique d'un sel, et la pulvérisation cathodique magnétron (de métal noble : platine, rhodium, palladium) [21-23].

Historiquement, les premiers catalyseurs électrochimiques étaient élaborés à partir d'une pâte commerciale⁴ de métal noble, calcinée entre 700 °C et 900 °C pendant 2 à 3 heures. Cette méthode développée par le groupe du Pr. Vayenas (Université de Patras en Grèce) est de moins en moins utilisée puisqu'elle présente un certain nombre d'inconvénients même si elle est simple à mettre en oeuvre. En effet, le film ainsi élaboré est épais (de 0,5 à 5 µm) et implique une quantité de métal noble importante (~ mg). D'autre part, la dispersion⁵ obtenue est inférieure à 1 %. Au regard du prix des métaux nobles, elle ne laisse entrevoir aucune possibilité d'application industrielle. C'est pourquoi d'autres méthodes ont été envisagées telle que l'imprégnation puis la décomposition d'un sel de platine directement sur l'électrolyte. Ce procédé consiste à déposer par étapes successives un volume donné d'une solution concentrée de sel de platine (H₂PtCl₆) à l'aide d'une micropipette jusqu'à l'obtention d'un film percolant conducteur. Puis, l'échantillon est calciné à 650 °C pendant une heure. Ainsi, un contrôle plus sûr et plus reproductible de la quantité de métal noble est possible. Ce procédé est utilisé et testé actuellement par l'équipe du Pr. Valverde en Espagne (Université de Castilla la Mancha, UCLM) [24, 25].

Une autre technique, très reproductible, efficace et pertinente pour le contrôle de la morphologie de la couche catalytique et l'augmentation de la dispersion, est la pulvérisation cathodique, utilisée actuellement à Patras, à Lausanne et surtout en France [26]. Cette technique a été utilisée avec succès dans le cas de couches minces de Platine (Pt) ou d'autres métaux nobles tels que le Palladium (Pd), l'Iridium (Ir) ou le Rhodium (Rh) [27-30]. Le principe d'élaboration des couches minces par pulvérisation sera exposé dans le chapitre III. Cette méthode de dépôt nécessite, certes, un appareillage important et coûteux mais permet

⁴ La pâte commerciale usuellement utilisée est celle fournie par la société Engelhard en Angleterre.

⁵ Dispersion (%) = (Ns/Nt)x100, ce qui correspond au rapport d'atomes du catalyseur présents en surface (Ns) sur le nombre total d'atomes du catalyseur présents dans l'échantillon (Nt). Plus la dispersion est grande et plus les sites du catalyseur sont accessibles. Pour avoir accès à Ns, on utilise l'adsorption de composés qui se chimisorbent sélectivement sur le catalyseur et non sur le support, typiquement H₂ ou O₂.

d'élaborer des couches minces denses et d'épaisseur contrôlée. De plus, il est possible de réaliser des couches minces non seulement de métaux mais également d'oxydes, tels que la zircone (ZrO_2), le dioxyde de titane (TiO_2), la cérine (CeO_2) ou encore des oxydes plus complexes tels que les manganites de lanthanes strontiées (LSM). Typiquement, les films minces produits ont une épaisseur comprise entre 10 nm et 200 nm pour les métaux nobles et peuvent atteindre quelques micromètres pour les oxydes. La gamme de travail est donc plus large avec un très bon contrôle des paramètres d'élaboration. Ainsi, la quantité de métaux nobles utilisée (Pt, Pd, Ir, Rh) est très faible.

II.2.2 L'électrolyte solide

Pour appliquer le concept de la promotion électrochimique, il est indispensable de déposer un catalyseur sur un électrolyte solide, matériau conducteur ionique. Le phénomène de conduction ionique dans les composés cristallins s'explique classiquement par le mouvement atomique lié aux sites interstitiels (défaut de Frenkel) ou bien lié aux sites lacunaires (défaut de Schottky). Le déplacement des espèces ioniques d'un site à un autre se déroule selon le modèle du saut activé. Cette diffusion atomique dans une solution solide est dépendante de la température [1, 31-35]. L'équation qui décrit la conductivité est semi empirique :

$$\sigma = (\sigma_0 / T) \cdot e^{(-E_a / k_b \cdot T)} \quad (5)$$

où :

- σ ($S \cdot cm^{-1}$) est la conductivité ionique,
- σ_0 est une constante dépendant de la charge ionique, de la concentration des espèces mobiles et de la fréquence à laquelle elles se déplacent,
- E_a ($J \cdot mol^{-1}$) est l'énergie d'activation nécessaire pour permettre un saut d'un site à un autre,
- k_b est la constante de Boltzmann ($k_b = 1,38 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$),
- T est la température en Kelvin.

Il est possible de classer les divers solides conducteurs ioniques par le type de conduction qu'ils proposent. D'une part, il existe les conducteurs par les ions O^{2-} tels que la cérine dopée à l'oxyde de gadolinium (CGO), les BIMEVOX où ME est essentiellement du cobalt, du cuivre, du tungstène, ou du tantale, et la zircone yttrée, (zircone dopée à l'yttrine à 8 %

molaire ou YSZ pour Yttria Stabilized Zirconia) [35, 36]. Généralement, ces matériaux sont utilisés comme capteur de gaz (sonde lambda) ou dans les piles à combustible à oxydes solides (Solid Oxide Fuel Cell). Leur température de fonctionnement varie entre 300 °C et 1200 °C [37, 38]. D'autre part, il existe des conducteurs cationiques par les ions Na^+ tels que les alumines β et β'' qui sont des composés non stœchiométriques de formule $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_{11}\text{O}_{17+x/2}$ ($0,15 < x < 0,3$) ainsi que les $\text{Na}_{1+x}\text{M}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}_{17}$ où M est un métal divalent (e.g. Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) [1, 34, 39]. Ces matériaux possèdent un comportement de superconduction ionique dès les basses températures, soit entre 100 °C et 1200 °C [1, 39].

Il existe par ailleurs un grand nombre de solutions solides pour lesquelles d'autres types d'ions sont responsables de la conduction comme Ag^+ (α -AgI), ou encore F^- (CaF_2) [18]. Les récents progrès de la chimie du solide permettent l'émergence de nouvelles structures ioniques conductrices à des températures de plus en plus basses. Ces nouveaux matériaux pourront être utilisés comme supports privilégiés pour la promotion électrochimique.

Au cours de cette étude nous nous sommes uniquement intéressés aux conducteurs anioniques de type O^{2-} . Ce type de support a été sélectionné afin de permettre la régénération de l'électrolyte en ions O^{2-} par le milieu réactionnel, riche en oxygène.

II.2.3 La contre électrode (CE) et l'électrode de référence (Ref)

De la même manière que l'électrocatalyseur (W), la contre électrode (CE) et la référence (Ref) ont été déposées par pulvérisation cathodique. Un espace de 2 mm au minimum est recommandé pour éviter l'apparition de lignes de champ électrique lors de la polarisation entre Ref et CE. La configuration présentée sur la figure II.2. est la mieux adaptée pour obtenir des lignes de champ homogènes entre W et CE. Pour avoir des lignes parallèles et sans interférence avec la référence, il faut que W et CE soient symétriques. Dans notre cas, comme l'illustre la figure II.2., il y a une dissymétrie entre W et CE car nous voulons un maximum de surface de catalyseur pour éviter les phénomènes de by-pass (une partie du mélange réactionnel ne « voit » pas le catalyseur). Un courant, ou une différence de potentiel, est appliqué entre les deux films minces d'électrodes métalliques (W, CE) à travers la pastille dense en céramique (électrolyte solide). Le champ électrique résultant provoque la migration des ions au sein de l'électrolyte. Pour un catalyseur électrochimique utilisant un électrolyte solide anionique, une polarisation négative induit la migration des ions du catalyseur vers le

support, inversement pour une polarisation positive. Au contraire, pour un électrolyte cationique, comme les alumines béta, conducteurs au sodium ou potassium ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 (\text{Na}^+)$; $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 (\text{K}^+)$), la polarisation négative provoque la migration ionique du support vers le catalyseur.

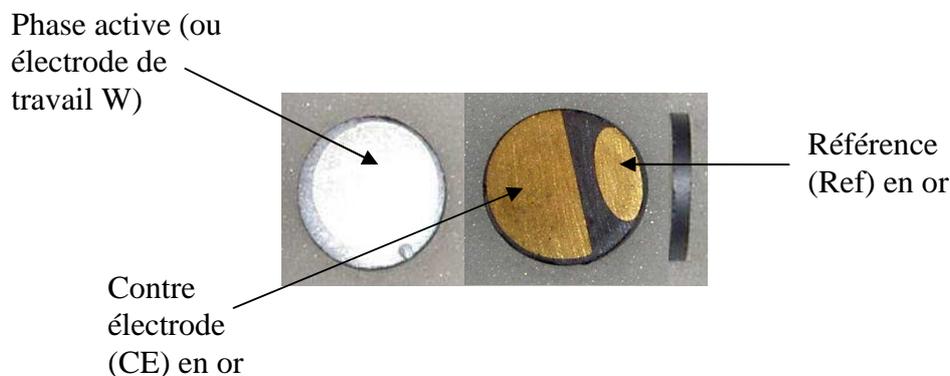
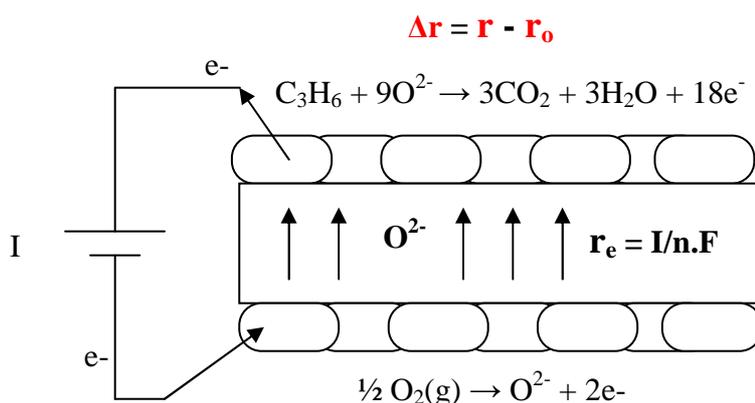


Figure II.2. Photographie d'un catalyseur électrochimique, vue de face, du dessous et de profil. Pastille noire de BIMEVOX (matériau conducteur O^{2-}).

II.3 Mise en évidence et description du phénomène de promotion électrochimique

Lors de l'application du courant ou du potentiel, les ions de l'électrolyte solide (promoteurs ou inhibiteurs) en mouvement viennent s'adsorber en surface du catalyseur et peuvent altérer la vitesse de réaction en modifiant l'équilibre d'adsorption des molécules de réactifs en présence (Figures II.3. et II.4.).



*Figure II.3. Principe de fonctionnement d'un catalyseur électrochimique
Réaction : combustion du propène.*

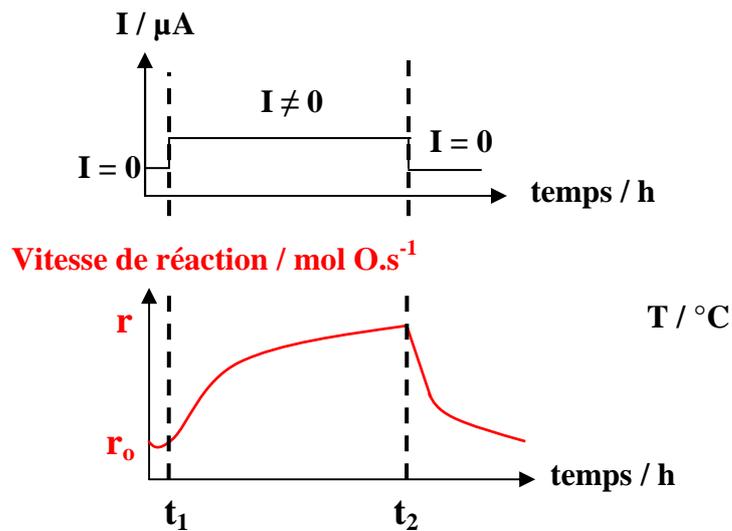


Figure II.4. Effet de la polarisation sur la vitesse de réaction (courbe réversible caractéristique de l'effet NEMCA).

A t_1 , l'application d'un faible courant I (~ une centaine de microampères) ou d'un potentiel (typiquement entre + 3 V et -3 V) est susceptible de produire une variation progressive et significative de la vitesse de réaction (r) jusqu'à atteindre un palier (Figure II.4.). De même, r_e est la vitesse de migration des ions (issu de l'électrolyte) telle que définie par la loi de Faraday, sous l'effet de la polarisation. Si, l'application d'un courant ou d'un potentiel entre le catalyseur et le support produit un changement de la vitesse de réaction (chimique) supérieur à celui lié à la migration des ions de l'électrolyte prédit par la loi de Faraday, cet effet est dit non faradique. Ainsi, les termes acronymiques de « **NEMCA effect** » pour Non-faradaic **E**lectrochemical **M**odification of **C**atalytic **A**ctivity et d'**EPOC** pour **E**lectrochemical **P**romotion **O**f **C**atalysis sont indifféremment employés pour nommer le phénomène.

Vayenas et *al.* ont introduit une terminologie spécifique afin d'évaluer le gain apporté par la polarisation. Le calcul des constantes Λ , ρ , et γ permet de caractériser correctement le type de comportement NEMCA. On définit ainsi l'efficacité faradique par la formule (Figure II.5.) :

$$\Lambda = (\Delta r / r_e) \text{ ou } (r - r_0) / (I/n.F) \quad (6)$$

Finalement, Δr correspond au changement de vitesse de réaction induit électrochimiquement, I est le courant appliqué, n est la charge de l'ion responsable du courant dans l'électrolyte solide et F est la constante de Faraday. Une réaction présente un comportement NEMCA vis-

à-vis d'un catalyseur si $|\Lambda| > 1$, ce qui correspond donc à une exaltation ou une inhibition non faradique. Ce phénomène est donc à différencier d'une réaction qui suit typiquement la loi de Faraday : électrocatalyse classique où $1 \geq \Lambda \geq -1$ [1, 2, 17].

L'effet NEMCA, modifie la vitesse globale de réaction. Il permet d'agir sur au moins une étape limitante du mécanisme réactionnel : l'adsorption en surface, la réaction en phase adsorbée ou encore la désorption des produits formés. Cet effet peut aussi être estimé par l'intermédiaire de la grandeur ρ , qui correspond au rapport des vitesses à circuits ouvert et fermé. Ce paramètre évalue l'amplitude de la promotion :

$$\rho = r(I \neq 0 \text{ A}) / r_0(I = 0 \text{ A}) \quad (7)$$

Enfin, le paramètre γ , qui caractérise la réversibilité (ou la persistance de la promotion électrochimique), est égal au rapport de la vitesse après la polarisation à la vitesse initiale :

$$\gamma = r'(I = 0 \text{ A}) / r_0(I = 0 \text{ A}) \quad (8)$$

Si $\gamma = 1$, la promotion électrochimique est considérée comme totalement réversible, mais lorsque $\gamma \neq 1$ la modification est irréversible ou partiellement réversible. Cet effet particulier est dit permanent ou persistant, communément appelé p-EPOC [40-42].

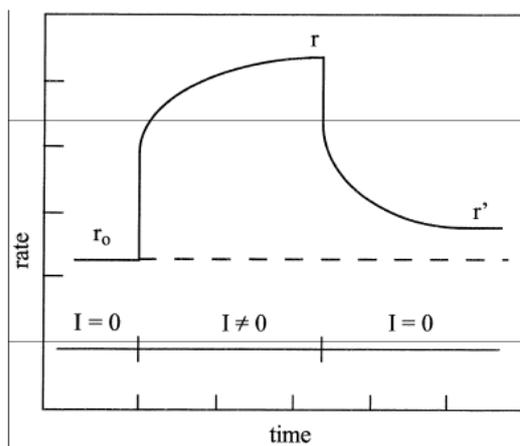


Figure II.5. Effet de promotion électrochimique non réversible induit par l'application du courant, effet dit "persistant" (p-EPOC) [41].

En contrôlant le flux d'ions adsorbés en surface d'un catalyseur à l'aide d'une différence de potentiel, il est possible d'induire une augmentation ou une diminution de l'activité ainsi que de la sélectivité du film catalytique. L'effet de la polarisation est souvent reporté dans la littérature en exprimant la vitesse de consommation des atomes d'oxygène

(notamment dans les réactions de combustion) en mol O.s⁻¹, ce qui correspond au nombre d'atomes d'oxygène consommés par unité de temps. Toutefois, il est préférable d'évaluer l'effet de la polarisation directement à l'aide du pourcentage de conversion, soit en termes de performances catalytiques.

Depuis sa découverte, la promotion électrochimique de la catalyse est un phénomène qui a été révélé et vérifié avec succès pour plus de 70 réactions différentes utilisant divers électrolytes, incluant les conducteurs O²⁻ tels que la zircone stabilisée à l'yttrium [43-45], les conducteurs F⁻ tel que CaF₂ [46], les conducteurs Na⁺ tel que β''-Al₂O₃ [47, 48], les conducteurs H⁺ tels que la Nafion [49-52], CaZr_{0,9}In_{0,1}O_{3-x} [51-53] ou CsHSO₄ [13, 18] et aussi avec d'autres supports céramiques (conducteur ionique ou mixte) tels que TiO₂, CeO₂, SrCe_{0,95}Yb_{0,05}O₃ [53-55]. Bien que cet effet ait également été observé pour les réactions en phase liquide, la plupart des expériences de promotion électrochimique ont été réalisées avec des réactifs en phase gazeuse en présence d'un catalyseur métallique ou d'un oxyde [59-63].

II.4 Mécanisme et origine de la promotion électrochimique de la catalyse.

Le mécanisme décrit dans la littérature concernant la promotion électrochimique est basée sur la formation d'une double couche électrochimique liée à la présence d'espèces ioniques (O^{δ-}_(YSZ)) originaire de l'électrolyte, en surface du catalyseur [61-68]. Il n'existe pas d'expérience simple permettant de mettre clairement en évidence l'existence de la double couche électrochimique. Même si plusieurs techniques telles que la microscopie, l'impédance, la spectroscopie infrarouge, la voltamétrie cyclique, les mesures en température programmées tendent à prouver son existence, cette question est toujours sujette à débat.

II.4.1 Approche expérimentale

II.4.1.1 Méthode de Désorption en Température Programmée (DTP) appliquée à l'effet NEMCA

Les expériences de désorption en température programmée (DTP) restent un outil privilégié pour étudier la promotion électrochimique de la catalyse mise en œuvre avec des solides conducteurs. Cette méthode permet de sonder les mécanismes d'adsorption et de désorption des gaz sur une surface. L'énergie d'activation de désorption, les ordres cinétiques des processus de désorption et des informations liées aux différents états d'une molécule ainsi

que la population (ou le taux de recouvrement) de l'espèce adsorbée sur la surface sont des informations obtenues par cette technique. La DTP a été initiée par les travaux de Carter et Redhead [69, 70]. Après adsorption de molécules sur une surface, le système espèces adsorbées/catalyseur est chauffé avec une programmation de température, souvent linéaire. Un système d'analyse approprié permet d'observer la désorption des espèces adsorbées (Spectrophotomètre infrarouge ou Spectromètre de masse). Deux conditions opératoires sont utilisées pour mettre en œuvre cette approche : la désorption sous vide et la désorption sous flux de gaz inerte. La première opère avec des vides inférieurs à 10^{-7} Pa (ultra-vide) limitant les problèmes liés à la ré-adsorption des molécules. Cette méthode est fréquemment utilisée dans le cas des monocristaux. Quant à la seconde, réalisée sous flux de gaz inertes, principalement He et Ar, elle est utilisée pour entraîner les molécules désorbants de la surface. Suivant les conditions opératoires, des difficultés liées aux phénomènes de transferts et à la ré-adsorption peuvent avoir lieu [71-75].

Dans notre cas, on s'intéresse particulièrement à l'adsorption de l'oxygène (O_2). La littérature décrit largement la chimisorption de O_2 sur un monocristal ou sur un polycristal métallique (Pt, Pd, Au). Il est clairement établi par DTP que l'état moléculaire de l'oxygène, appelé état α , désorbe en dessous de -70 °C alors que ce phénomène se produit entre 420 °C à 650 °C pour l'atome d'oxygène adsorbé (O_{ads} : état β). Par contre, l'atome d'oxygène dans l'oxyde Pt-O désorbe au dessus de 1000 °C [76-95]. Les travaux de Vayenas *et al.* étudiant un système catalytique Pt/YSZ montrent l'évolution d'un spectre de désorption d'oxygène (Figure II.6.) avec et sans une polarisation anodique plus ou moins prolongée [96, 97].

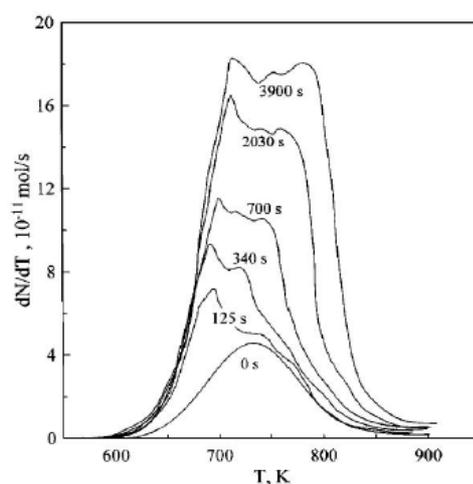


Figure II.6. Courbes de désorption en température programmée de O_2 sur un film de platine déposé sur YSZ après une étape d'adsorption à 400 °C ($p_{O_2} = 5,310^{-4}$ Pa pendant 1800 s) suivie d'une polarisation électrochimique appliquée plus ou moins longtemps ($i = 15$ μ A) [96].

Le pic initial (0 s) est relatif à la désorption des atomes d'oxygène correspondant uniquement à la phase gazeuse $O_{ads(GAZ)}$. Il est considérablement modifié par l'application d'un courant anodique $i = + 15 \mu A$. D'autre part, l'apparition d'au moins un nouveau pic est observée. Il est d'autant plus intense que la polarisation est longue. Ce dernier pic de désorption serait attribué aux atomes d'oxygène provenant de l'électrolyte ($O^{\delta-}_{(YSZ)}$). La nature exacte (la charge δ) de l'espèce oxygène ionique issue du support est encore discutée. De même, le pic initial des atomes d'oxygène adsorbés provenant de la phase gaz se déplace vers les plus basses températures. Un décalage de 40 K à 50 K est observé pour un temps de polarisation de 3900 s, ceci justifiant l'hypothèse de la diminution de la force de liaison Pt- $O_{ads(GAZ)}$ due à la présence des $O^{\delta-}_{(YSZ)}$ en surface du Pt. Ce type d'expérience montre clairement l'apparition d'une nouvelle espèce d'oxygène fortement adsorbée à la surface du Pt et liée à la polarisation électrique.

Plus récemment, des expériences de DTP en présence d'oxygènes isotopiques (^{18}O) ont été réalisées par Katsaounis *et al.* (Figure II.7.) [100, 101]. Le but est de distinguer la présence des oxygènes 16 du réseau provenant du support (chimiquement peu réactifs) des oxygènes gazeux marqués 18.

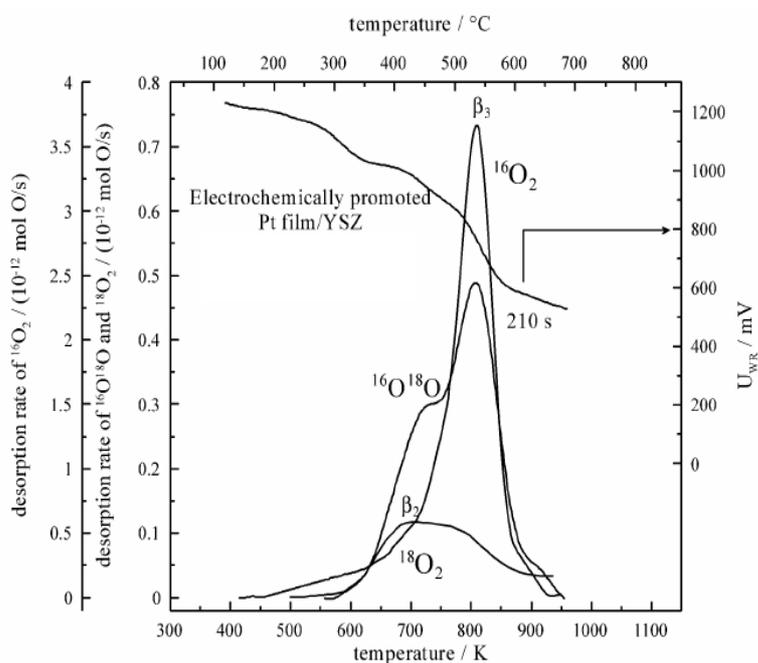


Figure II.7. Spectre de désorption en température programmée d'oxygènes isotopiques. Catalyseur électrochimique : YSZ/Pt. Adsorption des O^{18} à 275 °C pendant 45 min suivie d'une polarisation $i = 15 \mu A$ pendant 210 s. La vitesse de désorption est de $0,5 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ [96, 97].

Un pic est attribué exclusivement aux oxygènes 18 faiblement adsorbés ($^{18}O_2$ état β_2 , phase gaz) alors qu'à 520 °C, le pic (β_3) est composé uniquement d'oxygènes 16 fortement adsorbés

provenant de l'électrolyte. Par contre, après la phase d'adsorption suivie d'une polarisation anodique, le spectre de désorption présente un épaulement lié à la présence des deux espèces oxygénées, ainsi qu'un pic supplémentaire à 520 °C relatif uniquement aux oxygènes non marqués.

Cette expérience confirme la distinction entre les espèces oxygènes marquées de la phase gazeuse et celles non marquées ainsi que l'influence de ces derniers (issus de l'électrolyte) sur les espèces oxygène adsorbées ($^{18}\text{O}_2$). Le fait d'observer un mélange isotopique à 450 °C indique aussi que la seule élévation de température peut induire une migration des espèces oxygènes venant du support en surface de la phase active. Ceci s'explique par une migration thermique (ou diffusion thermique) des ions de l'électrolyte en surface.

De même, X. Li *et al.* ont mis en évidence l'influence de l'intensité du courant appliqué sur le spectre d'adsorption de l'oxygène dans des conditions réalistes d'utilisation du catalyseur c'est-à-dire sous pression atmosphérique (Figure II.8.) [98].

Sur un système Pt/YSZ, à 400 °C dans un mélange à 1 % de dioxygène (O_2) dans l'hélium, l'apparition d'un nouveau pic de désorption de dioxygène due à l'application du courant est observée. L'intensité de ce pic, centré à 640 °C, augmente avec l'intensité du courant appliqué. La figure II.8. montre clairement la coexistence de deux espèces oxygènes en surface du platine, l'une provenant de la phase gaz adsorbée (courbe noire : OCV) et l'autre de l'électrolyte.

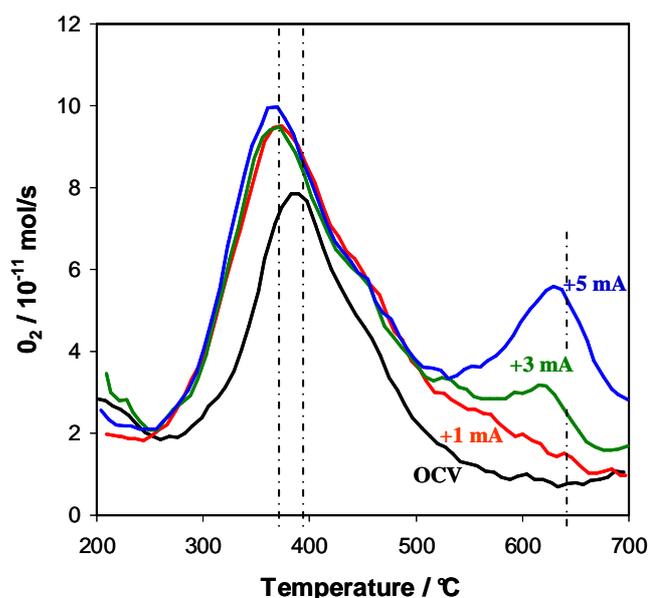


Figure II.8. Courbes de DTP d'un film de platine (peinture commerciale de Pt) déposé sur un réacteur tubulaire de YSZ après une étape d'adsorption des molécules O_2 à 400 °C pendant 1 heure (1 % à 10 L.h^{-1}) sous différentes polarisations (+1 mA, +3 mA, +5 mA, OCV) [98].

Le pic centré à 640 °C est attribué à des espèces oxygène fortement adsorbées issues de l'électrolyte $O^{\delta-}_{(YSZ)}$ (backspillover ions). Leur présence décale et augmente légèrement l'intensité du pic correspondant aux oxygènes gazeux, vers les plus basses températures (de 390 °C à 365 °C). Ce résultat tend à confirmer le fait que la polarisation anodique peut rendre les espèces oxygènes adsorbées de la phase gazeuse plus réactives. Inversement, la figure II.9. montre l'effet nettement moins marqué de la polarisation négative sur le processus d'adsorption.

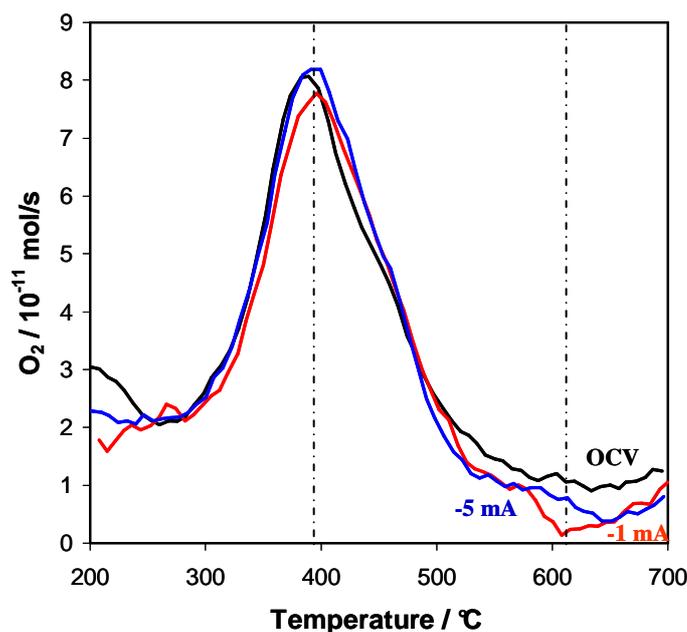


Figure II.9. Courbes de DTP d'un film de platine déposé sur un réacteur tubulaire de YSZ après une étape d'adsorption de dioxygène à 400 °C pendant 1 heure (1% à 10 L.h^{-1}) sous différentes polarisations (-1 mA, -5 mA, OCV) [98].

On remarque néanmoins à 600 °C une diminution de la quantité d'espèces oxygénées par rapport à la courbe OCV. En effet, des ions issus de l'électrolyte peuvent se trouver en surface de la phase active pas seulement sous l'effet d'une polarisation (anodique) mais aussi par diffusion thermique (ou migration thermique). Ce phénomène a déjà été mis en évidence par les travaux de Katsaounis *et al.* [96, 97]. C'est pourquoi la polarisation cathodique diminuerait la quantité d'ions en surface. La migration thermique des espèces oxygène de l'électrolyte est toujours en discussion quant à son rôle et son impact sur l'effet NEMCA [96-99]. La plupart des expériences de DTP sont réalisées par rapport à l'oxygène et ont montré uniquement l'effet de la polarisation sur la liaison Pt-O.

II.4.1.2 Les autres techniques

D'autres études effectuées par le groupe du Prof. R.M. Lambert de l'Université de Cambridge en Angleterre ont été réalisées par XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ou plus récemment par DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) sur un support conducteur cationique (Na^+). Elles montrent l'influence des ions issus de l'électrolyte, plus particulièrement de leur taux de recouvrement en surface, sur la nature des liaisons des réactifs [100-104]. Sur un catalyseur $(\text{Na})\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Pt}$ à 0,5 % en masse, la stabilisation puis la réduction est faite à 400 °C pendant 30 min sous un flux de dihydrogène (H_2), puis l'adsorption de NO (flux à 7,83 % dans He) a lieu à 37 °C pendant 1 min pour l'acquisition des données. L'étude spectroscopique de l'interaction de NO sur ce catalyseur montre une diminution de la fréquence de vibration $\nu(\text{N-O})$ en fonction de la charge en sodium. Ces résultats sont interprétés par la dissociation de la molécule NO due à la présence de l'ion Na^+ . Cela tend à confirmer le rôle des ions issus de l'électrolyte sur la dissociation de NO.

De même, J. Janek *et al.* ont démontré par PEEM (PhotoElectron Emission Microscopy) et par SPEM (Scanning PhotoElectron Microscopy) la répartition homogène d'une espèce oxygène réactive issue de l'électrolyte à l'interface du catalyseur électrochimique de type Pt/YSZ [105-109]. Des clichés de microscopie sous polarisation (+ 0,2 V) à différents temps ($t = 0$; 2 s ; 4,2 s ; 6,2 s) montrent clairement un noircissement progressif de l'échantillon dû à la migration des espèces oxygènes de l'électrolyte (YSZ) vers l'électrode (Pt). Les atomes oxygène diffusent à partir des points triples (ou **triple phase boundaries**). L'image se noircit de plus en plus ce qui correspond à une augmentation de l'énergie nécessaire pour extraire un électron, soit une augmentation de la fonction de travail ϕ (eV) (cf. II.4.2 Approche théorique). Les mesures de la progression du front de noircissement ont permis de proposer un modèle sur la cinétique et la mobilité des espèces oxygène en surface [108]. De plus, une modification de la morphologie de la couche électrocatalytique est observée sous polarisation. Pour l'instant, il n'existe pas d'échantillon standardisé où les paramètres tels que la quantité d'impuretés, la taille des grains, la texture soient fixés. Or, la morphologie générale de l'électrocatalyseur semble être le facteur dominant, la controverse est donc toujours d'actualité [109]. C'est pourquoi une étape de stabilisation de la morphologie de l'électrode catalytique est indispensable.

II.4.2 Approche théorique

Une polarisation à l'interface catalyseur / électrolyte solide induit une modification de la fonction de travail du catalyseur. Cette relation peut être directe [12]. Rappelons que la fonction de travail, ϕ (eV), pour un solide correspondant à l'énergie minimale à fournir pour extraire un électron de sa surface. On définit usuellement le paramètre ϕ/e (V) comme le potentiel d'extraction. Pour être plus précis, ϕ se réfère à l'énergie nécessaire pour extraire un électron issu du volume d'un solide jusqu'à une distance d'environ quelques μm à partir de laquelle la force de rappel de la charge image devient négligeable. D'un point de vue énergétique, dans les solides, l'électron se trouve initialement au potentiel de Fermi E_f ou au potentiel électrochimique $\bar{\mu}$. Il a été établi que $\bar{\mu} = -E_f$ pour n'importe quel solide. En l'absence de charge en surface du métal, la fonction de travail ϕ est donc l'énergie nécessaire pour déplacer l'électron du niveau de Fermi vers le niveau d'énergie qu'il aurait dans le vide à une distance infinie du solide. Plus généralement, lorsqu'une surface porte une charge nette q en son sein, la relation suivante est obtenue :

$$E_F = \phi + e\psi \quad (9)$$

où ψ est le potentiel de Volta ou électrostatique, ϕ et ψ étant des grandeurs de surface mesurables (notations issues de la physique du solide). Dans la cellule électrochimique, on a les relations indiquées dans la figure II.10.

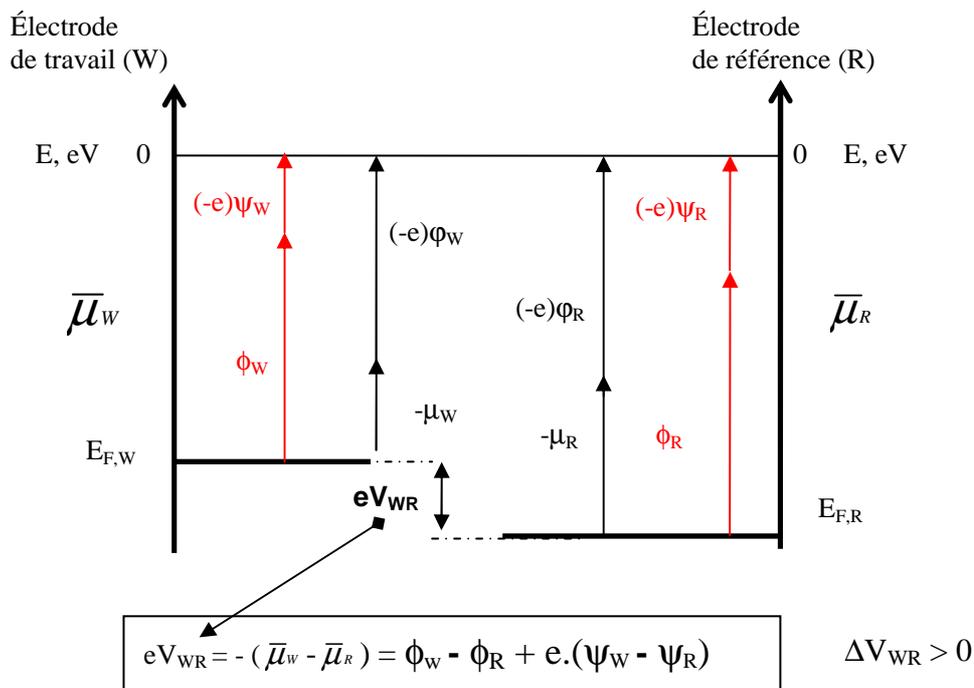


Figure II.10. Diagramme d'énergie d'un électron dans une cellule électrochimique.

La présence des ions de l'électrolyte due à la polarisation induit une double couche électrochimique à l'interface Pt/gaz qui annule le potentiel de Volta. La double couche étant globalement neutre, l'électron en sortie du métal ne ressent plus l'influence de la charge image. Cette double couche électrostatique semble agir directement sur la force de liaison des espèces adsorbées en surface du catalyseur, ce qui équivaut à un changement de la fonction de travail du catalyseur ϕ (eV). On interprète l'origine de la promotion électrochimique comme une modulation de la force des liaisons des espèces adsorbées, réactifs et/ou intermédiaires réactionnels. Finalement, dans une cellule électrochimique, l'expression se simplifie et devient :

$$e\Delta V_{WR} = \Delta\phi_w = \phi_w - \phi_R \quad (10)$$

Une variation du potentiel induit une variation de la fonction de travail. Polariser positivement augmente la fonction de travail, augmentant ainsi l'énergie nécessaire à un électron pour s'extraire du métal et donc participer à une liaison chimique : le catalyseur aura plus tendance à accepter les électrons qu'à les donner. Autrement dit, le catalyseur aura plus d'affinité avec un donneur d'électron (hydrocarbure) qu'avec un accepteur (oxygène), d'où un renforcement de la force de liaison Pt-HC et un affaiblissement de celle Pt-O, et inversement avec une polarisation négative. Ainsi, la modification de la fonction de travail fait varier les forces de liaison entre le catalyseur et les adsorbats (O, NO, HC...). La validité de l'équation 10 est admise tant que le processus de migration ionique (backspillover ions) est plus rapide que les réactions de disparition de ces espèces, soit leur désorption en phase gazeuse (réaction d'électrode) ou leur réaction avec des réactifs.

A l'équilibre, le potentiel électrochimique de ces espèces est considéré identique à celui de la surface (l'électrode). Pour cela, leur temps de vie doit être suffisant pour former la double couche électrochimique [110-113]. En effet, l'ion $O^{\delta-}$ étant faiblement réactif, il est essentiellement consommé par la réaction d'électrode. Si la réaction d'électrode est rapide ($O^2-_{(YSZ)} \rightarrow \frac{1}{2} O_{2(g)} + 2e^-$), ce qui peut être recherché par exemple pour des applications de pile à combustible, alors le phénomène de promotion électrochimique sera très faible, voire inexistant. Finalement, aussi longtemps que la double couche électrochimique est formée à l'interface métal/gaz, la fonction de travail peut être assimilée à une fonction de travail contrôlée.

II.4.3 La nature des réactifs

De même, la variation de ϕ d'un métal M dépend aussi de sa microstructure, du taux de recouvrement et de la nature des adsorbats à sa surface (Figure II.11). Le potentiel du catalyseur peut donc changer en modifiant la composition de la phase gazeuse et/ou en polarisant l'électrode de travail. Lorsque des atomes ou des molécules s'adsorbent sur une surface, sa fonction de travail relative évolue. Si les adsorbats sont électronégatifs (Accepteur d'électrons) tels que O ou Cl, alors ϕ augmente. La variation peut atteindre 1 eV. Inversement, si les entités adsorbées sont électropositives (Donneur d'électrons), tels que l'atome d'hydrogène ou les alcanes, alors ϕ diminue. La liaison d'adsorption est une liaison chimique, sa nature peut être covalente ou posséder un caractère ionique très prononcé. La formation d'une liaison de surface est liée à l'affinité électronique entre l'adsorbat et le métal comme l'illustrent les figures II.11. et II.12.

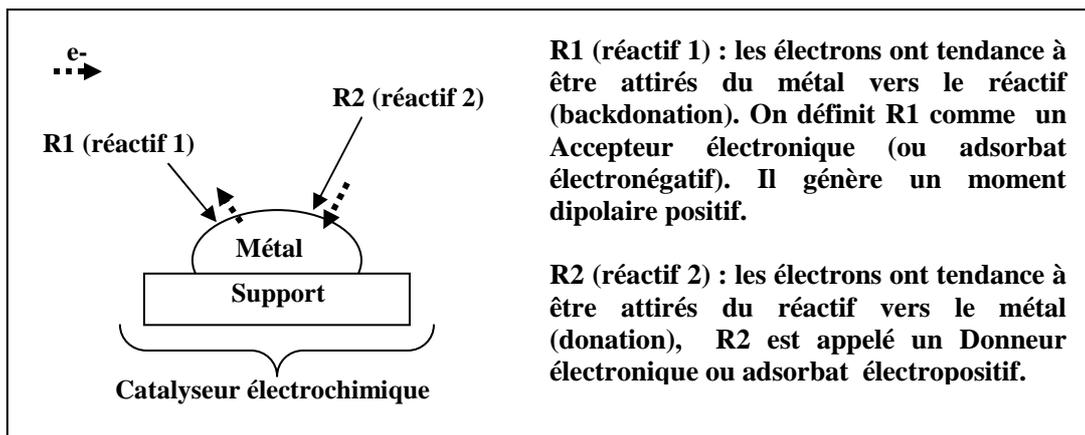


Figure II.11. Schéma des réactifs définis comme adsorbat électronégatif (Accepteur) ou électropositif (Donneur) [1].

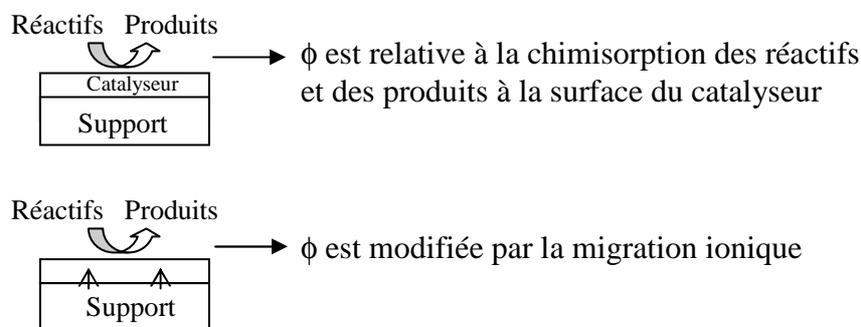


Figure II.12. Schéma de l'évolution de ϕ en fonction des adsorbats et de la polarisation.

Dans le premier cas, l'adsorbat (R1) est défini comme accepteur électronique **A**, dans le second (R2), comme donneur électronique **D**. La plupart du temps, l'adsorbat est assimilé à un dipôle par rapport au métal et sa présence en surface affecte la fonction de travail. Pour savoir si un réactif est accepteur ou donneur pour la réaction et le système catalytique considérés, il suffit de mesurer expérimentalement ΔV_{WR0} . Si, ΔV_{WR0} (potentiel à l'abandon) augmente lorsque le réactif est introduit, ce dernier est défini comme accepteur électronique (typiquement O_2), et inversement pour le donneur (C_3H_6), en partant de l'hypothèse selon laquelle la variation de potentiel reflète la variation de la fonction de travail. Dans les deux cas, la variation de la fonction de travail avec le taux de recouvrement Θ_j des espèces j adsorbées, est décrite par l'équation d'Helmholtz :

$$\Delta\phi = (e \cdot N_M / \epsilon_0) \cdot \sum_j \Delta P_j \Theta_j \quad (11)$$

où N_M est la concentration atomique en surface du métal ($at.m^{-2}$), e est la charge de l'électron ($1,6 \cdot 10^{-19} C$), ϵ_0 , la permittivité du vide ($8,85 \cdot 10^{-12} C^2Jm$) et P_j est la moyenne du moment dipolaire de l'adsorbat j ($C.m$). Le caractère donneur ou accepteur électronique des adsorbats joue donc un rôle important dans les mécanismes de la promotion électrochimique [1, 114].

II.4.4 Corrélation entre la promotion dite « classique » et la promotion électrochimique de la catalyse

Afin de bien comprendre le rôle de l'électrolyte sur la réaction catalysée et le mécanisme par lequel il agit, il est nécessaire de comparer la promotion électrochimique de la catalyse à la promotion classique d'un catalyseur [1, 114].

La figure II.13. compare l'effet de la polarisation (+ ou - 1 V) sur un système catalytique composé d'un film de rhodium déposé sur de la zircone yttrée par rapport au même catalyseur dopé chimiquement au sodium. Entre ces deux échantillons, sont testés d'une part l'effet du dopage au sodium (« classical promotion ») et d'autre part l'effet de la polarisation (« electrochemical promotion »). La réaction étudiée est la réduction du NO par le CO ($CO/NO/O_2 = 3000 ppm/1000 ppm/2 \%$). La mesure des vitesses est réalisée dans des conditions réactionnelles identiques sans polarisation et avec polarisation de +/-1 V. La comparaison se fait sur les vitesses intrinsèques de réaction (ou TOF⁶) des produits formés et

⁶ TOF (turnover frequency) correspond au rapport de la vitesse de réaction par le nombre de sites actifs accessibles du catalyseur. C'est un moyen de comparaison qui s'affranchit des problèmes de diffusion, de la typologie du réacteur...

voulus que sont N_2 et CO_2 . Le dopage chimique est réalisé sur le film de rhodium par une imprégnation au sodium par l'ajout d'un volume de $1 \mu L$ d'une solution de $NaOH$ concentrée à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (promoted catalyst). Ce simple procédé permet d'étudier l'influence d'un additif (promoteur ou inhibiteur, Na^+) sur la phase active (Rh), précisément sur sa fonction de travail puisque l'ajout de Na^+ modifie irréversiblement l'affinité électronique du rhodium vis-à-vis des réactifs. Finalement, la vitesse intrinsèque réactionnelle peut être affectée par la nature du support, la taille et l'orientation des grains, la présence ou pas de dopant.

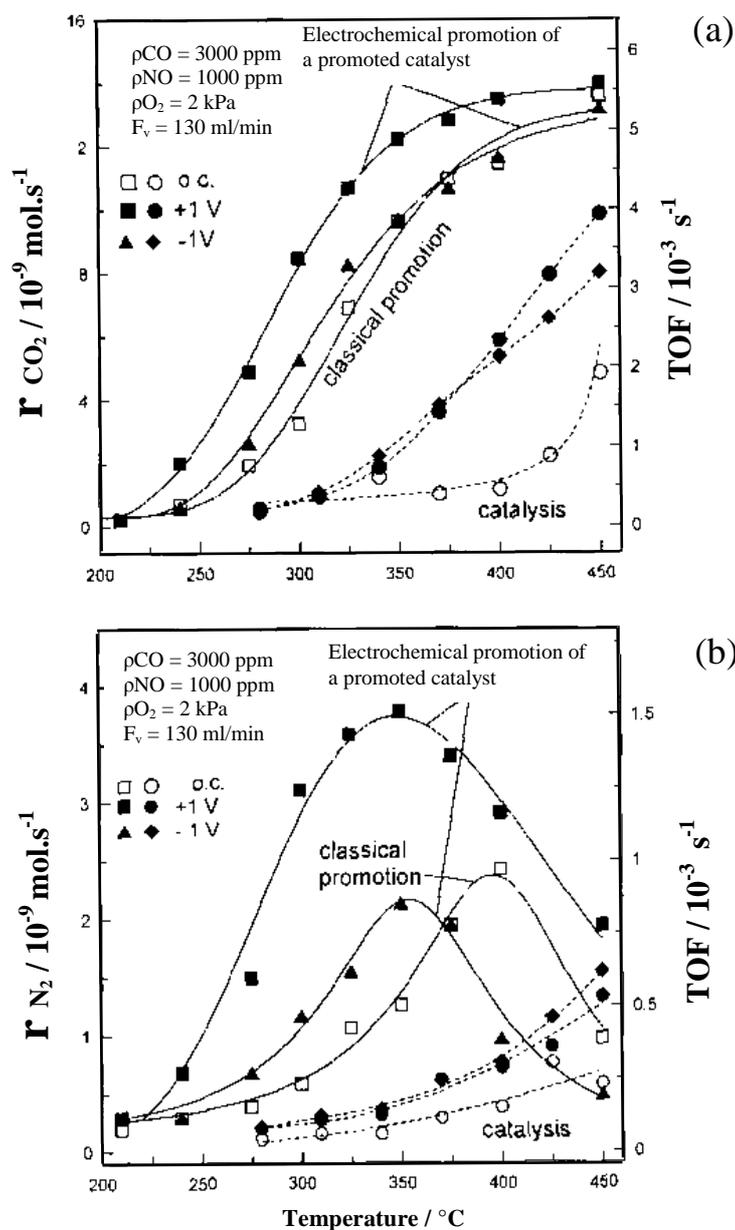


Figure II.13. Evolution de la vitesse de réaction et du TOF en fonction de la température pour CO_2 (a) et N_2 (b) dans le cas de la catalyse simple (catalysis), la promotion classique (classical promotion) et la promotion électrochimique (electrochemical). Débit total : 130 mL.min^{-1} [114].

Les courbes « catalysis » reflètent les caractéristiques du rhodium pour la réduction du NO sans dopage chimique et sans polarisation. Celles nommées + ou - 1 V correspondent à l'influence de la polarisation sur le catalyseur. On constate que le dopage chimique en sodium permet une amélioration des performances catalytiques. De même, la polarisation améliore les performances catalytiques à la fois sur la conversion et sur la sélectivité. Mais mieux encore, les effets sont cumulables (synergie), puisqu'une fois polarisé, le catalyseur déjà promu classiquement au sodium (promoted catalyst) est encore plus performant sous polarisation. Une différence fondamentale entre la promotion électrochimique et la promotion classique est la modification réversible de la fonction de travail de la phase active. Concrètement, en promotion classique, il faut plusieurs échantillons dopés à des concentrations différentes pour mettre en évidence le rôle du dopant, alors qu'en utilisant la promotion électrochimique, un catalyseur unique est suffisant. La variation du potentiel permet de contrôler in-situ le taux de recouvrement en espèces promotrices provenant de l'électrolyte solide. D'après Vayenas *et al.*, il existe une similitude de mécanisme entre la promotion électrochimique et l'interaction métal support ou MSI (Metal Support Interaction) [1, 2]. La littérature abonde de documentation sur le rôle du support, les systèmes les plus étudiés sont Pt/TiO₂, Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂, et Pt/CeO₂. En effet, MSI correspond à un échange électronique entre la phase active, souvent un métal, et son support [115, 116].

II.5 Application de la promotion électrochimique

Dans le cadre de cette étude nous nous intéresserons plus particulièrement aux procédés électrochimiques se référant à la problématique de la dépollution automobile. Il n'existe actuellement que 2 prototypes, l'un développé dans les années 2000 aux Pays-Bas par la société Dinex et l'autre toujours à l'étude à l'Université de Patras, le réacteur monolithique électrochimique (MEPR). Les difficultés majeures d'une technologie à base d'EPOC sont liées aux connectiques électriques de l'électrode de travail (W) et de la contre-électrode (CE). Cette problématique nécessite, entre autre, de proposer une conception de réacteur originale.

II.5.1 Le réacteur Dinex

Ce réacteur a été mis au point par Christensen, Larsen *et al.* afin de répondre aux besoins des industriels constructeurs automobiles [1, 117, 118]. Ce système de post

combustion des gaz d'échappement Diesel utilise la cérine gadolinée ou communément appelée CGO ($\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$) comme électrolyte anionique (O^{2-}) solide sur lequel est dispersée une phase pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM). Il est utilisé pour la combustion des suies. Un potentiel électrique de - 30 V appliqué entre deux électrodes en argent déposées sur CGO a permis une élimination significative des suies produites, mais la réduction catalytique sélective des NO_x par les hydrocarbures n'est pas promue.

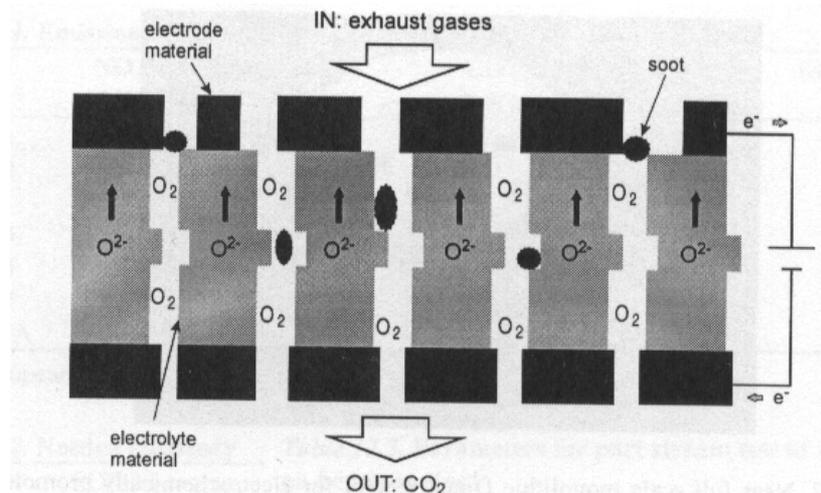


Figure II.14. Schéma du principe de fonctionnement du réacteur électrochimique Dinex pour la combustion des suies (ou des particules) [1].

Cet appareil est le premier qui démontre la faisabilité du concept de promotion électrochimique en post combustion. La société Dinex ayant déposé un brevet, continue, par le biais de recherches complémentaires avec les universités, le développement de ce dispositif.

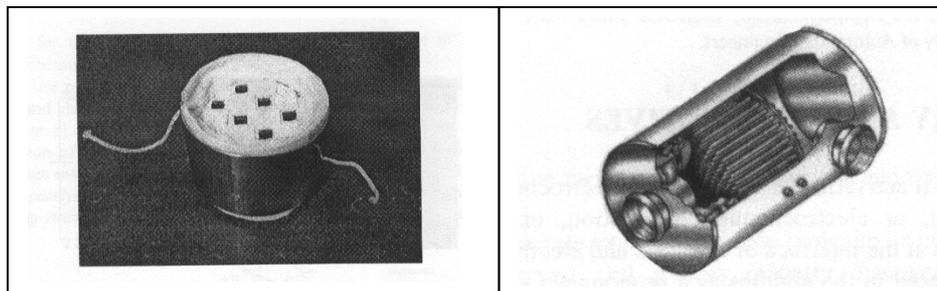
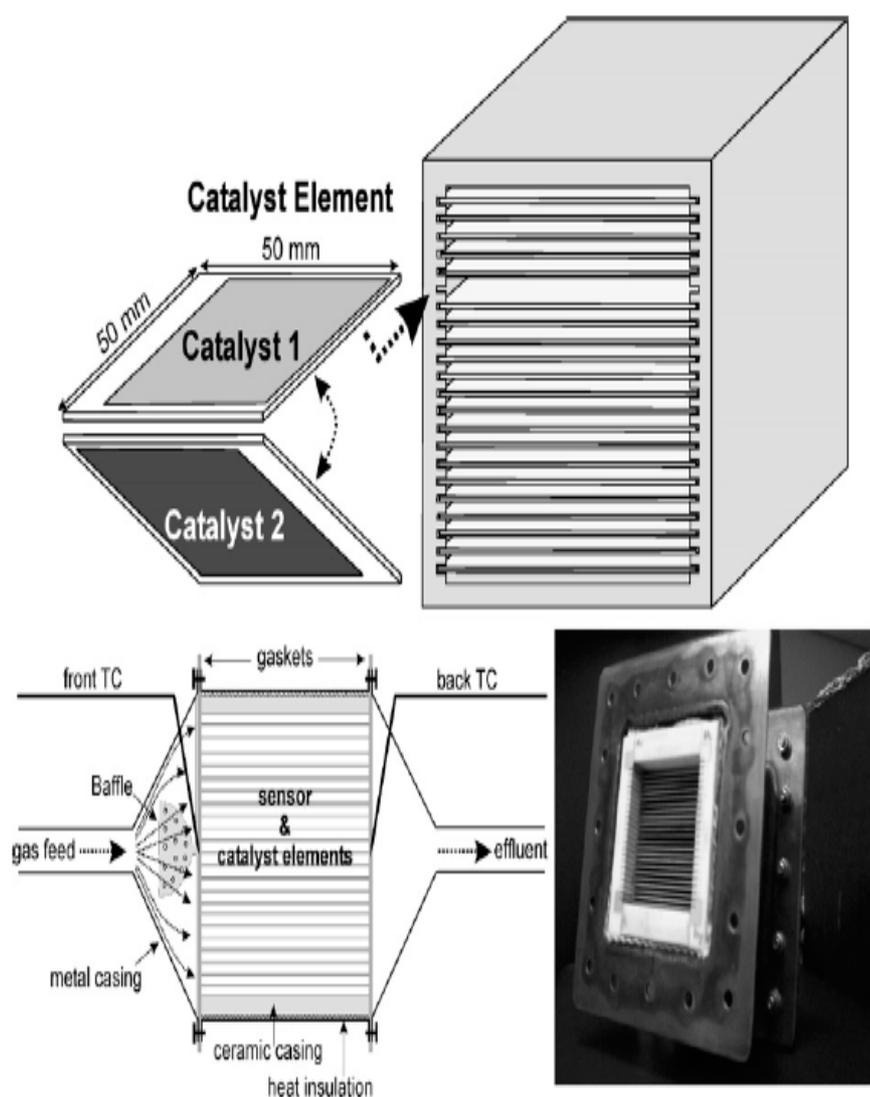


Figure II.15. Photographie et schéma du réacteur Dinex [1].

II.5.2 Le réacteur monolithique électrochimique

Ce réacteur a été conçu à l'Université de Patras au sein du groupe du Professeur Vayenas. Il est composé de plusieurs plaques en zircone yttrée dont les faces sont recouvertes d'une couche mince de platine (catalyseur 1) ou rhodium (catalyseur 2). Les couches minces de 40 nm d'épaisseur sont déposées par pulvérisation cathodique. Les plaques, de dimension 50x50 mm² et d'une épaisseur de 0,25 mm, sont fournies par Bosch ; elles sont insérées dans un bloc en céramique [119-121].



*Figure II.16. Le réacteur monolithique électrochimique. (ou MEPR : **M**onolithic **E**lectrochemical **P**romoted **R**eactor) [124].*

Un système de marche sur lequel sont peints des connecteurs en argent ou en or permet de relier tous les catalyseurs (indiqués catalyst 1 sur la figure II.16.) d'une même face entre eux.

Les catalyseurs (catalyst 2) déposés sur la face opposée sont aussi reliés entre eux ; on a alors deux sorties électriquement indépendantes. Finalement, ce réacteur est à la fois un capteur et un empilement de catalyseurs électrochimiques comme l'illustrent les figures II.16. et II.17. La conception est inspirée de celle des piles à combustible et du monolithe en nid d'abeille des pots catalytiques automobiles. Des catalyseurs en platine et en rhodium ont été choisis en fonction de leurs comportements électrochimiques opposés pour une réaction chimique particulière. De cette manière, toutes les surfaces catalytiques peuvent être promues électrochimiquement. Les résultats de cette technologie originale sont prometteurs, mais plusieurs points d'optimisation sont encore à l'étude pour minimiser son coût, tels que la durée de vie des catalyseurs ainsi que la compréhension de tous les phénomènes de transfert de chaleur à l'intérieur du monolithe.

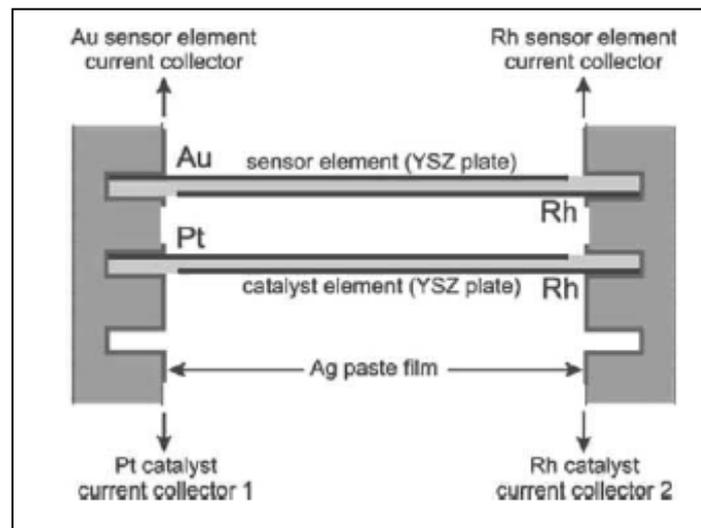


Figure II.17. Schéma de l'empilement des plaques du réacteur monolithique électrochimique et des connections associées à chaque catalyseur 1 et 2 [121].

Bibliographie

- [1] C. G. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda, D. Tsiplakides, *Electrochemical Activation of Catalysis: Promotion, Electrochemical Promotion Metal-Support Interactions*, Kluwer Academic/Plenum, New-York, 2001.
- [2] A. Wieckowski, E. R. Savinova, C. G. Vayenas, *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2003.
- [3] P. H. Emmett, H. R. Raies, K. J. Laidler, W. B. Innes, F. G. Ciapette, C. J. Planck, *Fundamental Principles*, Chemical Engineering Catalog, 1954.
- [4] S. Glasstone, K. Laidler, H. Eyring, *The theory of the rate processes*, ed. Mc Graw-Hill, New-York, 1969.
- [5] I. Mukhlyonov, E. Dobkina, V. Deryuzhkina, V. Soroko, *Catalyst technology*, Mir Publishers, Moscou, 1976.
- [6] B. Frémaux, *Eléments de cinétique et de catalyse*, Technique et Documentation-Lavoisier, Paris, 1989.
- [7] J.O. Bockris, A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Vol 2, Plenum Press, London, 1970.
- [8] J. Sasaki, J. Mizusaki, S. Ymauchi, K. Fuaki, *Studies on electrode processes of stabilized zirconia cells by the complex impedance method*, *Solid State Ionics*, **3**, 581, 1981.
- [9] M. Mogensen, N. M. Nigél, *Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria*, *Solid State Ionics*, **129**, 1, 63, 2000 and publications herein.
- [10] M. Stoukides, C.G. Vayenas, *The effect of electrochemical oxygen pumping on the rate and selectivity of ethylene oxidation on polycrystalline silver*, *J. Catal.*, **70**, 1, 137, 1981.
- [11] S. Boghosian, S. Bebelis, C. G. Vayenas and G. N. Papatheodorou, *In situ high temperature SERS study of Ag catalysts and electrodes during ethylene epoxidation*, *J. Catal.*, **117**, 2, 561, 1989.
- [12] C. G. Vayenas, S. Bebelis, S. Ladas, *Dependence of catalytic rates on catalyst work function*, *Nature*, **343**, 625, 1990.
- [13] I. Harkness, R. M. Lambert, *Electrochemical promotion of the NO + ethylene reaction over Platinum*, *J. Catal.*, **152**, 1, 211, 1995.
- [14] C. A. Cavalca, G. L. Haller, *Solid electrolytes as active catalyst supports: Electrochemical modification of benzene hydrogenation activity on Pt/ β "(Na)Al₂O₃*, *J. Catal.*, **177**, 2, 389, 1998.

- [15] C. G. Vayenas, S. Bebelis, S. Despotopoulou, Non-faradaic electrochemical modification of catalytic activity 4: the use of β'' -Al₂O₃ as the solid electrolyte, *J. Catal.*, **128**, 2, 415, 1991.
- [16] M. Marwood, C. G. Vayenas, Electrochemical Promotion of the Catalytic Reduction of NO by CO on Palladium, *J. Catal.*, **170**, 2, 275, 1997
- [17] C. G. Vayenas, M. M. Jaksic, S. Bebelis, S. G. Neophytides, Activation of Catalysis in Modern Aspects of Electrochemistry, J. O. M. Bockris, B. E. Conway, R. E. White Eds, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New-York, **29**, 57, 1996.
- [18] M. Marwood, C. G. Vayenas, Electrochemical promotion of electronically isolated Pt catalysts on stabilized zirconia, *J. Catal.*, **168**, 2, 538, 1997.
- [19] R. M. Lambert, A. Palermo, F. J. Williams, M. Tikhov, Electrochemical promotion of catalytic reactions using alkali ion conductors, *Solid State Ionics*, **136**, 677, 2000.
- [20] C. Pliangos, C. Raptis, T. Badas, C. G. Vayenas, Electrochemical promotion of NO reduction by C₃H₆ on Rh/YSZ catalyst-electrodes, *Solid State Ionics*, **136**, 767, 2000.
- [21] G. Foti, V. Stankovic, I. Bolzonella, C. Comnenillis, Transient behavior of electrochemical promotion of gas-phase catalytic reactions, *J. Electroanal. Chem.*, **532**, 1, 191, 2002.
- [22] S. Balomenou, G. Pitselis, D. Polydoros, A. Giannikos, A. Vsadis, A. Frenzel, C. Pliangos, H. Pütter, C.G. Vayenas, Electrochemical promotion of Pd, Fe and distributed Pt catalyst-electrodes, *Solid State Ionics*, **136**, 857, 2000.
- [23] S. Ladas, S. Kennou, S. Bebelis, C.G. Vayenas, The origin of non-faradaic electrochemical modification of catalytic activity, *J. Phys. Chem.*, **97**, 8845, 1993.
- [24] F. Dorado, A. de Lucas-Consuegra, P. Vernoux, J-L. Valverde, Electrochemical promotion of platinum impregnated catalyst for the selective catalytic reduction of NO by propene in presence of oxygen, *Appl. Catal. B*, **73**, 1, 42, 2007.
- [25] A. de Lucas-Consuegra, F. Dorado, J-L. Valverde, R. Karoum, P. Vernoux, Electrochemical activation of Pt catalyst by potassium for low temperature CO deep oxidation, *Catal. Comm.*, **9**, 1, 18, 2008.
- [26] A. Billard, P. Vernoux, Electrochemical catalyst for hydrocarbon combustion, *Topics in Catalysis*, **44**, 3, 369, 2007.

[27] D. Tsiplakides, S. Balomenou, A. Katsaounis, D. Archonta, C. Koutsodontis, C.G. Vayenas,

Electrochemical promotion of catalysis: mechanistic investigations and monolithic electropromoted reactors, *Catalysis Today*, **100**, 1, 133, 2005.

[28] P. Vernoux, F. Gaillard, R. Karoum, A. Billard,

Reduction of nitrogen oxides over Ir/YSZ electrochemical catalysts, *Appl. Catal. B*, **73**, 2, 2007.

[29] A. Billard, R. Revel, P. Vernoux, *Congress communication at the 5th International Conference on Electrocatalysis: from theory to industrial applications*, Kotor (Serbia-Montenegro), September 2006.

[30] V. Roche, R. Karoum, A. Billard, R. Revel, P. Vernoux, *Congress communication at the 1st European Forum of Electrochemical Promotion Of Catalysis (EFEPOC)*, Thessaloniki (Greece), October 2007.

[31] C. Wagner, W. Shottky, Theory der geordneten Mischphasen, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* B11, **163**, 1930.

[32] P. J. Gellings, H. J. M. Bouwmeester, eds., *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*, CRC Press, Boca Raton, 1997.

[33] H. L. Tuller, J. Schoonman, I. Reiss, eds., *Oxygen ion and mixed conductors and their technological applications*, NATO ASI Series, E: Applied Sciences, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000.

[34] J. Maier, *Solids – defects and function: principles in the physical chemistry of solid state chemistry*, B.G. Teubner Verlag, 2000.

[35] E. C. Subbarao, H. S. Maiti,

Solid electrolytes with oxygen ion conduction, *Solid State Ionics*, **11**, 317, 1984.

[36] C. Pirovano, A. Löfberg, H. Bodet, E. Bordes-Richard, M. C. Steil, R. N. Vannier,

BIMEVOX as dense membrane in catalytic reactor (ME = Co, Cu, Ta), *Solid State Ionics*, **177**, 26, 2241, 2006.

[37] M. Han, X. Tang, H. Yin, S. Peng,

Fabrication, microstructure and properties of a YSZ electrolyte for SOFCs, *Journal of Power Sources*, **165**, 2, 757, 2007.

[38] C. Brahim, A. Ringuedé, E. Gourba, M. Cassir, A. Billard, P. Briois,

Electrical properties of thin bilayered YSZ/GDC SOFC electrolyte elaborated by sputtering, *Journal of Power Sources*, **156**, 1, 45, 2006.

[39] G. C. Farrington, B. Dunn, J. C. Thomas, *The multivalent β'' -Aluminas in high Conductivity Solid Ionic Conductors*, E.T. Takahashi, ed. World Science Publishers, Singapore, **327**, 1989.

- [40] Thèse de l'Ecole Polytechnique Federale de Lausanne soutenue par A. Jaccoud, « Electrochemical promotion of Pt catalyst for a gas phase reactions » n°3748, Suisse, 2007.
- [41] A. Jaccoud, G. Foti, C. Comminellis, Electrochemical investigation of platinum electrode in solid electrolyte cell, *Electrochim. Acta*, **51**, 7, 1264, 2006.
- [42] A. Jaccoud, C. Falgairrette, G. Foti, C. Comminellis, Charge storage in the O_{2(g)}, Pt/YSZ system, *Electrochim. Acta*, **52**, 28, 7927, 2007.
- [43] C. Pliangos, I.V. Yentekakis, X.E. Verykios, C.G. Vayenas, Non-faradaic electrochemical modification of catalytic activity: VIII. Rh-catalyzed C₂H₄ oxidation, *J. Catal.*, **154**, 124, 1995.
- [44] P. Tsiakaras, C. G. Vayenas, Oxidative coupling of CH₄ on Ag catalyst-electrodes deposited on ZrO₂ (8 mol% Y₂O₃), *J. Catal.*, **144**, 333, 1997.
- [45] A. Giannikos, P. Petrolekas, C. Pliangos, A. Frenzel, C. G. Vayenas, H. Putter, Electrochemical promotion of Pd for the hydrogenation of C₂H₂, *Ionics*, **4**, 161, 1998.
- [46] I. V. Yentekakis, C.G. Vayenas, In Situ Controlled Promotion of Pt for CO Oxidation via NEMCA Using CaF₂, as the Solid Electrolyte, *J. Catal.*, **149**, 1, 238, 1994.
- [47] M. Makri, A. Buekenhoudt, J. Luyten, C. G. Vayenas, Non-faradaic electrochemical modification of the catalytic activity of Pt using a CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-α} proton conductor, *Ionics*, **2**, 282, 1996.
- [48] G. Pitselis, P. Petrolekas, C. G. Vayenas, Electrochemical promotion of NH₃ decomposition of Fe using H⁺, Na⁺ and K⁺ conductors, *Ionics*, **3**, 110, 1997.
- [49] L. Ploense, M. Salazar, B. Gurau, E. S. Smotkin, Spectroscopic study of NEMCA promoted alkene isomerizations at PEM fuel cell Pd-Nafion cathodes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **119**, 11550, 1997.
- [50] D. Tsiplakides, S. Neophytides, O. Enea, M. M. Jaksic, C. G. Vayenas, Non-faradaic electrochemical modification of the catalytic activity of Pt-black electrodes deposited on Nafion 117 solid polymer electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 6, 2072, 1997.
- [51] C. G. Yiokari, G. E. Pitselis, D. G. Polydoros, A. D. Kataounis, C. G. Vayenas, Pressure electrochemical promotion of ammonia synthesis over an industrial iron catalyst, *J. Phys. Chem.*, **104**, 10600, 2000.
- [52] P. D. Petrolekas, S. Balomenou, C. G. Vayenas, Electrochemical promotion of ethylene oxidation on Pt catalyst films deposited on CeO₂, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, 1202, 1998.

- [53] P. H. Chiang, D. Eng, M. Stoukides,
Solid Electrolyte Aided Direct Coupling of Methane, *J. Catal.*, **139**, 2, 683, 1993.
- [54] D. Poulidi, M. A. Castillo-del-Rio, R. Salar, I. S. Metcalfe,
Electrochemical promotion of catalysis using solid-state proton-conducting membranes, *Solid State Ionics*, **162**, 305, 2003.
- [55] D. Poulidi, I. S. Metcalfe,
Electrochemical promotion of a metal catalyst supported on a mixed-ionic conductor, *Solid State Ionics*, **177**, 26, 2211, 2006.
- [56] D. Poulidi, G. C Mather, I. S. Metcalfe,
Wireless electrochemical modification of catalytic activity on a mixed protonic-electronic conductor, *Solid State Ionics*, **178**, 7, 675, 2007.
- [57] P. Beatrice, C. Pliangos, W. L. Worrell, C. G. Vayenas,
Electrochemical promotion of ethylene and propylene oxidation on Pt deposited on yttria-titania-zirconia, *Solid State Ionics*, **136**, 833, 2000.
- [58] C. Pliangos, I. V. Yentekakis, S. Ladas, C. G. Vayenas,
Non-faradaic electrochemical modification of catalytic activity: 9. Ethylene oxidation on Pt deposited on TiO₂, *J. Catal.*, **159**, 1, 189, 1996.
- [59] S. Neophytides, D. Tsiplakides, P. Stonehart, M. Jaksic, C. G. Vayenas,
Non-faradaic activation of catalysis in aqueous electrochemistry, *Nature*, **370**, 292, 1994.
- [60] S. Neophytides, D. Tsiplakides, P. Stonehart, M. Jaksic, C. G. Vayenas,
Non-faradaic electrochemical enhancement of H₂ oxidation in alkaline solutions, *J. Phys. Chem.*, **100**, 14803, 1996.
- [61] I. M. Petrushina, V. A. Bandur, F. Cappeln, N. J. Bjerrum,
Electrochemical promotion of oxidative coupling of CH₄ on Pt/Polybenzimidazole catalyst, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 8, 3010, 2000.
- [62] J. Pritchard,
Catalysis - Electrochemical promotion, *Nature*, **343**, 592, 1990.
- [63] B. Grzybowska-Swierkosz, J. Haber, Annual Reports on the Progress of Chemistry, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **395**, 1994.
- [64] C. G. Vayenas,
On the work function of the gas exposed electrode surfaces in solid state electrochemistry, *J. Electroanal. Chem.*, **486**, 1, 85, 2000.
- [65] I. S. Metcalfe,
Electrochemical promotion of catalysis I: Thermodynamic Considerations, *J. Catal.*, **199**, 2, 247, 2001.

- [66] I. S. Metcalfe,
Electrochemical promotion of catalysis: II: The role of a stable spillover species and prediction of reaction rate modification, *J. Catal.*, **199**, 2, 258, 2001.
- [67] C. G. Vayenas, S. Brosda,
Electrochemical promotion: experiment, rules and mathematical modelling, *Solid State Ionics*, **154**, 243, 2002.
- [68] C. G. Vayenas, S. Brosda, C. Pliangos,
The double-layer approach to promotion, electrocatalysis, electrochemical promotion, and metal-support interactions, *J. Catal.*, **216**, 1, 487, 2003.
- [69] C. Carter,
Thermal resolution of desorption energy spectra, *Vacuum*, **12**, 245, 1962.
- [70] P. A. Redhead,
Thermal desorption of gases, *Vacuum*, **12**, 203, 1962.
- [71] R. K. Herz, J. B. Kiela, and S. P. Marin,
Adsorption effects during temperature-programmed desorption of CO from Pt, *J. Catal.*, **73**, 66, 1982.
- [72] J. A. Konvalinka, J. J. F. Scholten, and J. C. Rasser,
Analysis of second-order desorption kinetics in temperature-programmed desorption, *J. Catal.*, **48**, 1, 365, 1977.
- [73] E. E. Ibok, and D. F. Ollis,
Temperature-programmed desorption from porous catalysts: Shape index analysis, *J. Catal.*, **66**, 391, 2, 1980.
- [74] R. J. Gorte,
Design parameters for temperature programmed desorption from porous catalysts, *J. Catal.*, **75**, 1, 164, 1982.
- [75] T. Masuda, Y. Fujikata, H. Ikeda, S. I. Matsushita, and K. Hashimoto,
Effect of the type of support preparation on the thermostability and the oxidation activity of CeO_x/BaO/Al₂O₃-supported Pd catalysts, *Appl. Catal. A*, **162**, 29, 1997
- [76] J. L. Gland,
Molecular and atomic adsorption of oxygen on the Pt(111) and Pt(S)-12(111)×(111) surfaces, *Surf. Sci.*, **93**, 487, 1980.
- [77] J. L. Gland, B. A. Sexton, G. B. Fisher,
Oxygen interactions with the Pt(111) surface, *Surf. Sci.*, **95**, 587, 1980.
- [78] M. A. Barteau, E. I. Ko, R. J. Madix,
The adsorption of CO, O₂, and H₂ on Pt(100)-(5×20), *Surf. Sci.*, **102**, 99, 1981.

- [79] C. T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, J. Segner,
A molecular beam study of the adsorption and desorption of oxygen from a Pt(111) surface, *Surf. Sci.*, **107**, 220, 1981.
- [80] H. Steininger, S. Lehwald, H. Ibach,
Adsorption of oxygen on Pt(111) *Surf. Sci.*, **123**, 1, 1, 1982.
- [81] P. R. Norton, K. Griffiths, P. E. Bindner,
Interaction of O₂ with Pt(100): II. Kinetics and energetics, *Surf. Sci.*, **138**, 1, 125, 1984.
- [82] A. Winkler, X. Guo, H. R. Siddiqui, P. L. Hagans, J. T. Yates,
Kinetics and energetics of oxygen adsorption on Pt(111) and Pt(112) - A comparison of flat and stepped surfaces, *Surf. Sci.*, **201**, 3, 419, 1988.
- [83] Y. Ohno, T. Matsushima,
Reaction diagram of carbon monoxide and oxygen on palladium (100) and angular distribution of reactive carbon dioxide desorption, *Surf. Sci.*, **273**, 3, 291, 1992 and references herein.
- [84] M. Sander, R. Imbihl, R. Schuster, J.V. Barth, G. Ertl,
Microfacetting of Pt(210) induced by oxygen adsorption and by catalytic CO oxidation, *Surf. Sci.*, **271**, 1, 159, 1992.
- [85] A. N. Artsyukhovich, V. A. Ukraintsev, I. Harrison,
Low temperature sticking and desorption dynamics of oxygen on Pt(111), *Surf. Sci.*, **347**, 3, 303, 1996.
- [86] A. S. R. Calvo, P. B. Balbuena,
Theoretical analysis of reactivity on Pt(1 1 1) and Pt-Pd(1 1 1) alloys, *Surf. Sci.*, **601**, 21, 4786, 2007.
- [87] J. F. Weaver, J-J. Chen, A. L. Gerrard,
Oxidation of Pt(1 1 1) by gas-phase oxygen atoms, *Surf. Sci.*, **592**, 1, 83, 2005.
- [88] R. B. Schumbera, H. H. Kan, J. F. Weaver,
Adsorption of gas-phase oxygen atoms on Pt(1 0 0)-hex-R0.7°: Evidence of a metastable chemisorbed phase, *Surf. Sci.*, **600**, 14, 2928, 2006.
- [89] P. R. Norton,
An investigation of the adsorption of oxygen and oxygen containing species on platinum by photoelectron spectroscopy, *Surf. Sci.*, **47**, 1, 98, 1975.
- [90] S. Neophytides, C. G. Vayenas,
TPD and cyclic voltametric investigation of the origin of electrochemical promotion in catalysis, *J. Phys. Chem.*, **99**, 17063, 1995.
- [91] M. Y. Smirnov, V. V. Gorodetskii, J. H. Block,
Mechanism of surface intermediate formation during the reactions between adsorbed molecules and atoms: NO + H, NO + C, O₂ + H, C₂ + H, on platinum, *J. Mol. Catal. A*, **107**, 1, 359, 1996.

- [92] S. Neophytides, D. Tsiplakides, C. G. Vayenas, Temperature-programmed desorption of oxygen from Pt films interfaced with Y₂O₃-doped ZrO₂, *J. Catal.*, **178**, 2, 414, 1998.
- [93] V. Labalme, N. Guilhaume, E. Garbowski, M. Primet, Modifications of Pt/Alumina combustion catalyst by barium addition: II. Properties of aged catalysts, *Appl. Catal. A*, **138**, 1, 93, 1996.
- [94] W. Huang, Z. Jiang, J. Jao, D. Tan, R. Zhai, X. Bao, Decomposition of NO₂ on Pt(110): formation of a new oxygen adsorption state, *Surf. Sci.*, **506**, 3, 287, 2002.
- [95] D. Uner, N. A. Tapan, I. Ozen, M. Uner, Oxygen adsorption on Pt/TiO₂ catalysts, *Appl. Catal. A*, **251**, 2, 225, 2003.
- [96] A. Katsaounis, Z. Nikopoulou, X.E. Verykios, C. G. Vayenas, Comparative isotope-aided investigation of electrochemical promotion and metal-support interactions 1. ¹⁸O₂ TPD of electropromoted Pt films deposited on YSZ and of dispersed Pt/YSZ catalysts, *J. Catal.*, **222**, 1, 192, 2003.
- [97] A. Katsaounis, Z. Nikopoulou, X. E. Verykios, C. G. Vayenas, Comparative isotope-aided investigation of electrochemical promotion and metal-support interactions: 2. CO oxidation by ¹⁸O₂ on electropromoted Pt films deposited on YSZ and on nanodispersed Pt/YSZ catalysts, *J. Catal.*, **226**, 1, 197, 2004.
- [98] X. Li, F. Gaillard, P. Vernoux, Investigations under real operating conditions of the electrochemical promotion by O₂ temperature programmed desorption measurements, *Topics in Catalysis*, **44**, 3, 391, 2007.
- [99] M. Guth, X. Li, A. Piram, P. Vernoux, *11th Euroconference on Science and Technology of Ionics*, Batz sur mer, France, September 2007.
- [100] M. Makri, C. G. Vayenas, S. Bebelis, K. H. Besocke, C. Cavalca, Atomic resolution STM imaging of electrochemically controlled reversible promoter dosing of catalysts, *Surf. Sci.*, **369**, 1, 351, 1996.
- [101] D. Tsiplakides, S. Neophytides, C. G. Vayenas, Investigation of electrochemical promotion using temperature-programmed desorption and work function measurements, *Solid State Ionics*, **136**, 839, 2000.
- [102] I. V. Yentekakis, M. Konsolakis, R. M. Lambert, N. Macleod, L. Nalbandian, Extraordinarily effective promotion by sodium in emission control catalysis: NO reduction by propene over Na-promoted Pt/γ-Al₂O₃, *Appl. Catal. B*, **22**, 2, 123, 1999.
- [103] S. Koukiou, M. Konsolakis, R. M. Lambert, I. V. Yentekakis, Spectroscopic evidence for the mode of action of alkali promoters in Pt-catalyzed de-NO_x chemistry, *J. Appl. Catal. B*, **76**, 1, 101, 2007.

- [104] G. H. Haller,
New catalytic concepts from new materials: understanding catalysis from a fundamental perspective, past, present, and future, *J. Catal.*, **216**, 1, 12, 2003.
- [105] B. Luerßen, S. Günther, H. Marbach, M. Kiskinova, J. Janek, R. Imbihl,
Photoelectron spectromicroscopy of electrochemically induced oxygen spillover at the Pt/YSZ interface, *Chem. Phys. Lett.*, **316**, 5, 331, 2000.
- [106] B. Luerßen, J. Janek, R. Imbihl,
Electrocatalysis on Pt/YSZ electrodes, *Solid State Ionics*, **141**, 701, 2001.
- [107] B. Luerßen, J. Janek, S. Günther, M. Kiskinova, R. Imbihl,
Microspectroscopy at a moving reduction front in zirconia solid electrolyte, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 2673, 2002.
- [108] J. Janek, B. Luerßen, E. Matoro, H. Fisher, S. Günther,
In situ imaging of electrode process on solid electrolytes by photoelectron microscopy and photospectroscopy - the role of the three-phase boundary, *Topics in Catalysis*, **44**, 3, 399, 2007.
- [109] J. Janek, *Congress communication at the 1st European Forum of Electrochemical Promotion Of Catalysis (EFEPOC)*, Thessaloniki (Greece), October 2007.
- [110] E. P. M. Leiva,
On the work function changes and other properties of the gas-exposed electrode surface in the NEMCA effect, *Topics in Catalysis*, **44**, 3, 347, 2007.
- [111] I. Riess, C. G. Vayenas,
Fermi level and potential distribution in solid electrolyte cells with and without ion spillover, *Solid State Ionics*, **159**, 3, 313, 2003.
- [112] C. G. Vayenas, D. Tsiptrakides,
Electrode work function and absolute potential scale in solid-state electrochemistry, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, 5, E189, 2001.
- [113] I. Riess,
What does a voltmeter measure? *Solid State Ionics*, **95**, 3, 327, 1997.
- [114] C. Pliangos, C. Raptis, T. Badas, D. Tsiptrakides, C. G. Vayenas,
Electrochemical promotion of a classically promoted Rh catalyst for the reduction of NO, *Electrochim. Acta*, **46**, 2, 331, 2000.
- [115] J. Nicole, C. Pliangos, D. Tsiptrakides, X. E. Verykios, C. Comninellis, C. G. Vayenas,
Electrochemical promotion and metal-support interactions, *J. Catal.*, **204**, 1, 23, 2001.
- [116] D. E. Resasco, G. L. Haller,
A model of metal-oxide support interaction for Rh on TiO₂, *J. Catal.*, **82**, 2, 297, 1983.
- [117] H. Christensen, J. Dinesen, H. H. Engell, L. C Larsen, K. K. Hansen, E. M. Skou,
SAE Paper 2000-01-0478, **141**, 2000.

[118] H. Christensen, J. Dinesen, H. H. Engell K. K. Hansen,
SAE Paper 1999-01-0472, **225**, 1999.

[119] S. Balomenou, D. Tsiplakides, A. Katsaounis, S. Thiemann-Handler, B. Cramer, G. Foti, C. Comninellis, C. G. Vayenas,
Novel monolithic electrochemically promoted catalytic reactor for environmentally important reactions, *Appl. Catal. B.*, **52**, 3, 181, 2004.

[120] D. Tsiplakides, S. Balomenou, A. Katsaounis, S. Brosda, A. Hammad, G. Foti, C. Comninellis, S. Thiemann-Handler, B. Cramer, C. G. Vayenas,
Monolithic electrochemically promoted reactors: A step for the practical utilization of electrochemical promotion, *Solid State Ionics*, **177**, 26, 2201, 2006.

[121] S. P. Balomenou, D. Tsiplakides, C. G. Vayenas, S. Poulston, V. Houel, P. Collier, A. G. Konstandopoulos, C. Agrafiotis,
Electrochemical promotion in a monolith electrochemical plate reactor applied to simulated and real automotive pollution control, *Topics in Catalysis*, **44**, 3, 481, 2007.

CHAPITRE III

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

« Il n'y a que ceux qui ne font rien qui ne se trompent (cassent) jamais... »

Chapitre III

Les techniques expérimentales

Résumé	54
III.1 Le banc de catalyse	55
III.1.1 Le dispositif expérimental	55
III.1.2 La chaîne d'analyse	56
III.1.3 La polarisation	57
III.1.4 Le réacteur électrochimique	58
III.2 Les différents mélanges réactionnels	59
III.2.1 La Réduction Catalytique Sélective des NO _x	60
III.2.2 La combustion du propène	61
III.2.3 La nomenclature des échantillons	62
III.3 La pulvérisation cathodique magnétron	63
III.3.1 Le mécanisme de base	65
III.3.2 Le dispositif expérimental	65
III.3.3 Analyses de surface	68
<i>III.3.3.1 La spectrophotométrie</i>	68
<i>III.3.3.2 La diffraction des rayons X</i>	68
Bibliographie	70

RESUME

Ce chapitre est consacré aux techniques expérimentales d'élaboration, de caractérisation et de mesure des performances des catalyseurs électrochimiques. Nous détaillons les différents mélanges gazeux que nous avons été amenés à étudier. Plusieurs mélanges ont été définis par le groupe PSA, correspondant à leur problématique de dépollution. Le banc de mesure des performances catalytiques a été modifié afin de le rendre plus performant et modulable.

L'appareillage et les principes de base de la pulvérisation cathodique magnétron sont ensuite rappelés ainsi que les méthodes d'analyse physique des films minces : la spectrophotométrie et la diffraction des rayons X.

ABSTRACT

This chapter is devoted to experimental techniques for elaboration, characterization and catalytic activity measurements of the electrochemical catalysts. We review in detail the different gaseous reactive mixtures investigated. Many mixtures have been defined by PSA group corresponding to their pollution problems. The catalytic bench was modified in order to be more efficient and flexible.

Moreover, the equipment and the basic principles of magnetron cathodic sputtering deposition are reminded. The physical methods to analyse thin solid films, such like spectrophotometry and X-ray diffraction are also exposed.

CHAPITRE III

Les techniques expérimentales

Le travail de thèse est localisé sur deux sites, le LERMPS (Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces) à Montbéliard où les catalyseurs électrochimiques sont élaborés et à l'IRCELYON (Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon) où leurs performances catalytiques sont évaluées. Dans ce chapitre nous détaillerons d'abord le banc de catalyse, puis le principe de la pulvérisation cathodique magnétron et enfin les méthodes de caractérisations classiques des films minces.

III.1 Le banc de catalyse

III.1.1 Le dispositif expérimental

Le dispositif comprend plusieurs parties :

- Un dispositif permettant d'effectuer les prétraitements des catalyseurs,
- Une partie où la synthèse du mélange gazeux simulant les gaz d'échappement est effectuée,
- Un réacteur électrochimique placé dans un four tubulaire (PEKLY JF9),
- Des appareils d'analyse des réactifs et produits,
- Un groupe d'appareils pour la régulation de la température du four, la programmation des temps et des périodes d'injection chromatographique, ainsi que l'enregistrement des mesures en temps réel [1].

L'alimentation en gaz est réalisée par l'intermédiaire de bouteilles fournies par Air Liquide contenant les réactifs étudiés, soit du monoxyde d'azote NO et du propène C₃H₆ dilués dans l'hélium (He, gaz vecteur). Il y a deux systèmes indépendants en parallèle : le système de prétraitement et le système du mélange réactionnel. Les lignes du gaz issues du prétraitement sont He, O₂, H₂ et HC (avec HC = C₃H₆, ou C₃H₈, ou CH₄) alors que celles du mélange réactionnel sont He, O₂, et HC ou NO. Chaque ligne est équipée de débitmètres massiques Brooks® à affichage digital permettant le réglage des débits. De même, elles sont munies de filtres chargés de retenir d'éventuelles particules contenues dans le gaz, ainsi que de clapets « anti-retour » empêchant toute rétrodiffusion des fluides. Les canalisations sont des tubes en acier inoxydables permettant d'éviter les problèmes de corrosion (Figure III.1.).

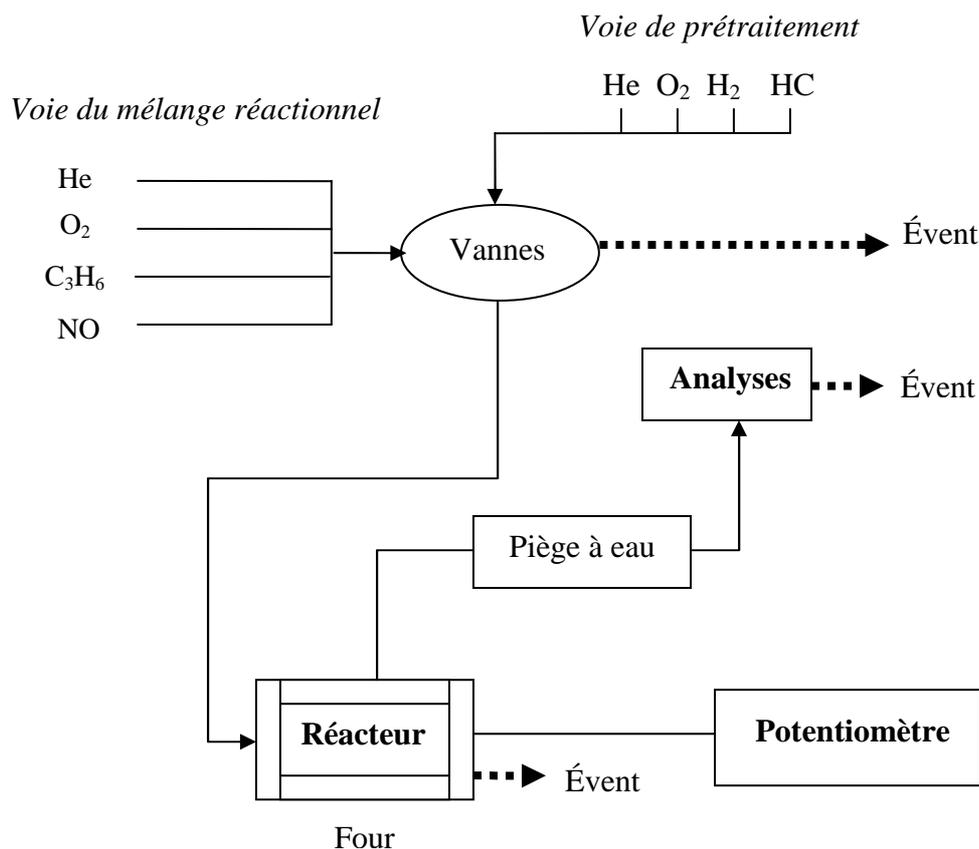


Figure III.1. Dispositif expérimental pour la mesure de l'activité catalytique.

Le système de vannes offre la possibilité de faire passer le mélange par le réacteur puis par la chaîne d'analyse, tandis que le prétraitement est évacué à l'évent. Une seconde possibilité est de faire passer directement le mélange sur la chaîne d'analyse alors que le réacteur est en phase de prétraitement. Ceci permet de réguler de manière indépendante le mélange réactionnel pendant que l'échantillon est en phase de prétraitement (typiquement He seul) à la température de travail souhaitée. Le four est relié à un programmateur de température de marque Eurotherm. Un thermocouple chromel-alumel de type K est placé au plus près de l'échantillon ; il passe par le tube interne qui est creux (cf. Figure III.4.).

III.1.2 La chaîne d'analyse

Les produits de réactions sont analysés par un analyseur NO_x par chimiluminescence (Cosma, TOPAZE 3000) et un microchromatographe en phase gazeuse (μGC Varian CP2003) contenant deux colonnes. Un tamis moléculaire muni en entrée d'un « backflush » équipé d'un détecteur à conductibilité thermique, chauffée à 90°C , permet de séparer O_2 , N_2 , CH_4 et CO . L'autre voie comporte une colonne PORAPAK Q chauffée à 60°C pour la séparation de CO_2 , N_2O , C_3H_6 . Cette voie est également munie d'un microdétecteur TCD. La vanne

d'injection du microchromatographe ainsi que l'acquisition des données sont gérées par une interface Labview offrant la possibilité de visualiser en temps réel les quantités de réactifs, de produits et la température du catalyseur. Le banc de catalyse permet également d'ajouter de la vapeur d'eau dans le mélange réactionnel ; une dérivation sur la ligne des gaz introduit le fluide dans un bulleur en pyrex thermostaté lui-même plongé dans un bain d'eau déminéralisée thermostaté (Figure III.2.). Un capteur de pression (KELLER), placé en sortie, permet de contrôler que le bulleur n'engendre pas de pertes de charge. Des cordons chauffants permettent de maintenir les tubes en acier inoxydable jusqu'au réacteur à une température suffisante (environ 45 °C) pour éviter toute condensation de la vapeur d'eau.

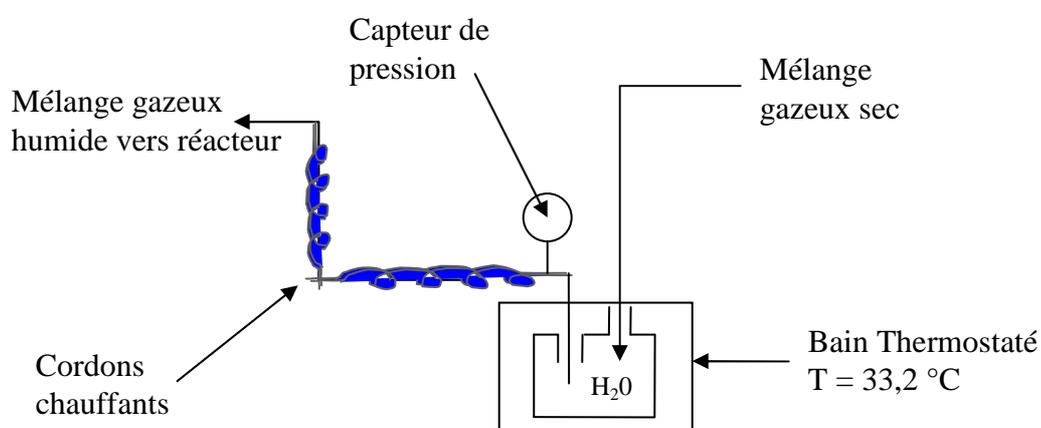


Figure III.2. Montage permettant l'humidification du mélange gazeux.

La température nécessaire pour obtenir 5 % de vapeur d'eau est de 33,2 °C [4]. Un piège à eau (MC France) à effet Peltier placé derrière le réacteur et avant les analyseurs permet de condenser la vapeur d'eau afin d'éviter la présence de gouttelettes d'eau dans les analyseurs et notamment le microchromatographe. Nous avons vérifié que ce piège à eau qui refroidit le mélange gazeux jusqu'à 3 °C ne piège pas d'autres produits ou réactifs tels que les oxydes d'azote.

III.1.3 La polarisation

Les électrodes (W, CE et Ref) sont connectées à un potentiomètre galvanomètre Voltalab 80 de marque Radiometer Analytical. Dans notre cas, les trois électrodes sont en contact avec la phase gazeuse [1-3] (réacteur électrochimique monochambre).

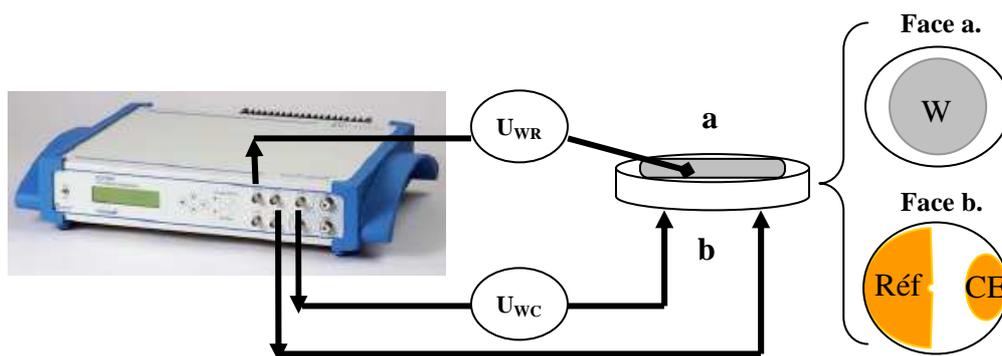


Figure III.3. Photographie et schéma de la configuration électrique permettant la polarisation du catalyseur électrochimique.

III.1.4 Le réacteur électrochimique

Le réacteur est composé de deux parties dont un tube de quartz en U ouvert à une extrémité au fond duquel un fritté a été placé pour servir de support. Ce réacteur tubulaire fixe est traversé par les réactifs. En outre, s'y trouve la piste en or relative à la polarisation de l'électrode de travail (W). Un tube interne en quartz vient plaquer l'échantillon sur le fritté de quartz. Il porte également les connectiques en or relatives à la référence (Ref) et la contre-électrode (CE). Le mélange réactionnel traverse d'abord le fritté puis vient « lécher » l'électrocatalyseur (électrode de travail), pour ensuite circuler entre les parois des deux tubes comme indiqué sur la figure III.4. Les deux tubes sont placés dans une tête en polypropylène et l'étanchéité entre les deux parties du réacteur est assurée par deux joints (Vitton). Afin de tester les propriétés catalytiques des couches minces élaborées par pulvérisation cathodique, il faut un réacteur pour lequel les connexions électriques nécessaires à la polarisation n'empêchent pas le gaz de circuler correctement. D'autre part, ces connexions doivent être catalytiquement inertes vis-à-vis de la réaction étudiée. C'est pourquoi une peinture à base d'or, calcinée à 800 °C pendant 2 heures est utilisée. Le catalyseur électrochimique est coincé entre les 2 tubes en quartz, l'externe et l'interne. La face de la pastille (électrolyte solide) sur laquelle est déposée la phase active (électrode catalytique) est directement en contact avec le fritté et la piste en or du tube externe.

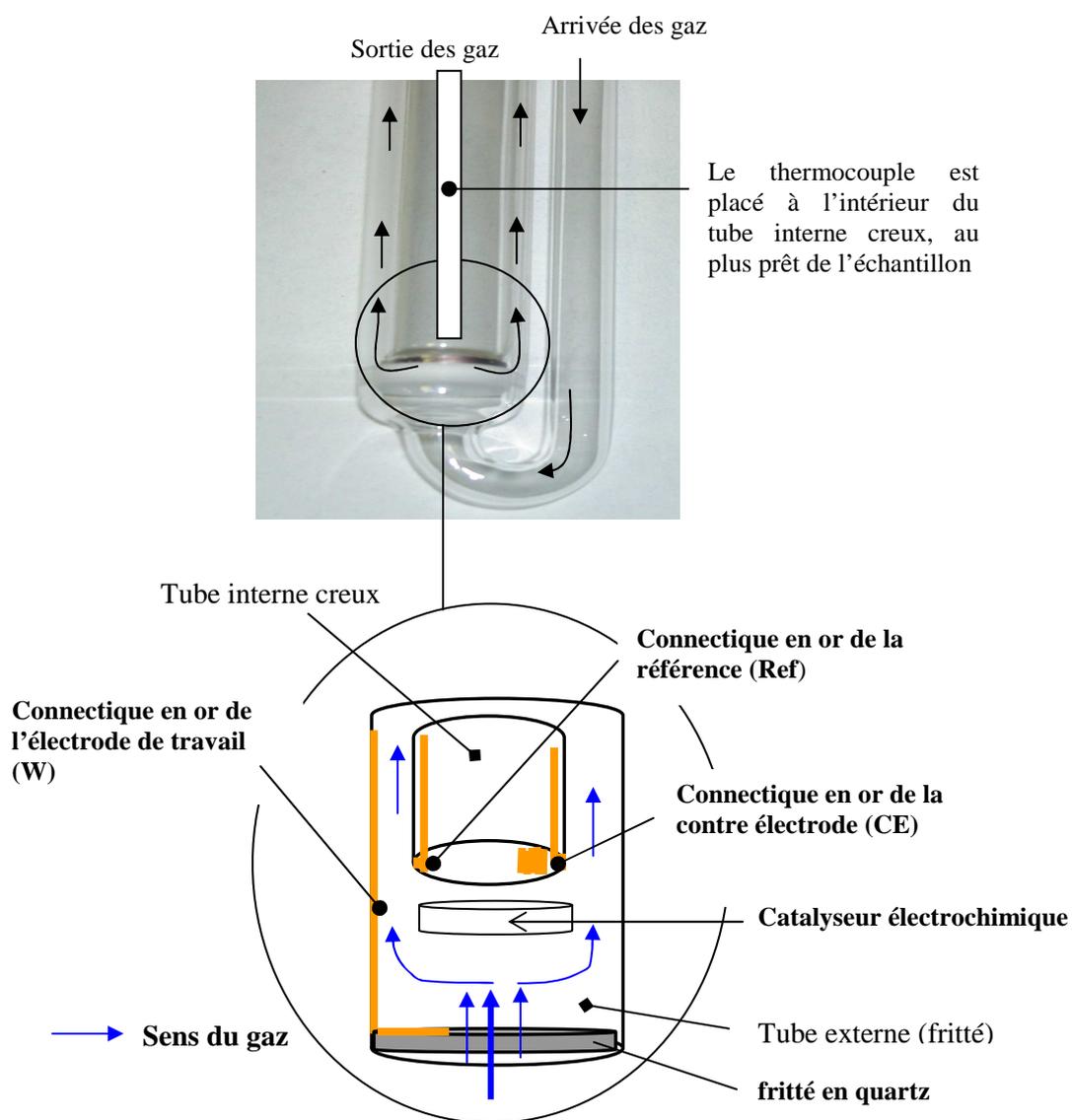


Figure III.4. Photographie et schéma représentant la position du catalyseur électrochimique dans le réacteur.

III.2 Les différents mélanges réactionnels

Deux principaux mélanges ont été étudiés afin de connaître la potentialité des catalyseurs électrochimiques pour la dépollution automobile. Le premier concerne l'étude de la Réduction Catalytique Sélective (RCS) des NO_x par le propène (cf. chapitre IV). Le second type de mélange réactif concerne la problématique de l'oxydation des hydrocarbures imbrûlés et particulièrement du C_3H_6 (cf. chapitre V : Application de la promotion électrochimique de

la catalyse à la combustion du propène). Le dénominateur commun de ces deux mélanges est la forte teneur en O₂ caractéristique des motorisations Diesel.

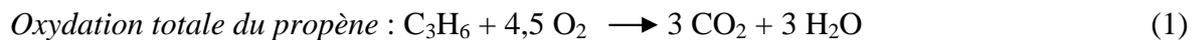
III.2.1 La Réduction Catalytique Sélective des NO_x

Pour ce problème particulier, il est nécessaire de rappeler que le but recherché est d'obtenir un catalyseur qui, en milieu oxydant (soit pauvre en hydrocarbure), favorise la réduction catalytique sélective des NO_x par le propène en N₂. Malheureusement, les métaux nobles comme le Pt conduisent à une réduction partielle du NO en N₂O, connu pour être un gaz à effet de serre puissant. C'est pourquoi la sélectivité en N₂ (SN₂), a aussi été mesurée lors de nos expériences. La composition du mélange réactionnel de RCS est :

$$C_3H_6/NO/O_2 = 700 \text{ ppm}/1000 \text{ ppm}/10 \% \text{ (balance He)}$$

Le propène a été choisi comme gaz réducteur du NO car il est initialement présent (hydrocarbure imbrûlé) dans le gaz d'échappement. La présence de vapeur d'eau n'a pas été étudiée pour ce mélange.

Les principales réactions dans un tel mélange sont :



Le paramètre pertinent représentant l'activité catalytique est le taux de conversion (ou pourcentage de conversion) de C₃H₆ défini comme suit :

$$\text{Conversion C}_3\text{H}_6 \text{ (\%)} = 100 * ([C_3H_6]_0 - [C_3H_6]_t) / [C_3H_6]_0 \quad (5)$$

où [C₃H₆]₀ et [C₃H₆]_t sont respectivement les concentrations de C₃H₆ en entrée (à t = 0) et en sortie (à t) du réacteur.

De même, on définit la conversion relative à NO par :

$$\text{Conversion NO (\%)} = 100 * ([NO]_0 - [NO]_t) / [NO]_0 \quad (6)$$

avec [NO]₀ et [NO]_t étant respectivement les concentrations initiale (en entrée de réacteur) et à l'instant t (en sortie du réacteur) en NO. Rappelons que les NO_x sont l'addition des concentrations de NO et NO₂.

Les NO_x pouvant être réduits en N₂O ou N₂, on définit aussi la sélectivité en N₂ par :

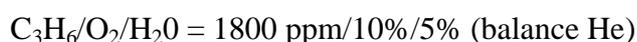
$$S(N_2) = 100 * [N_2]_t / ([N_2O]_t + [N_2]_t) \quad (7)$$

où [N₂]_t et [N₂O]_t sont les concentrations à t de N₂ et N₂O, respectivement.

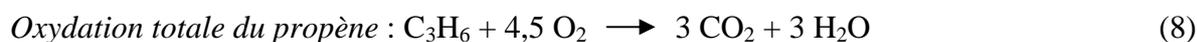
III.2.2 La combustion du propène

Ce mélange contient du propène et 5 % de vapeur d'eau, ce qui a pour but de simuler un mélange de gaz d'échappement simplifié correspondant au deuxième cas de figure possible fixé par les paramétrages moteurs. En effet, si les ingénieurs motoristes s'orientent vers des paramétrages minimisant la formation des NO_x, le gaz de post-combustion devient alors riche en hydrocarbures imbrûlés (le propène, le propane...). En réalité, on retrouve aussi d'autres composés carbonés tels que le CO et le CH₄ additionnés à ces hydrocarbures.

Le mélange imposé est :



La réaction principale mise en jeu dans ce mélange est :



On définit le taux de conversion du propène comme précédemment indiqué par la formule 5.

Plusieurs autres paramètres sont utilisés par évaluer et comparer la performance des catalyseurs tels que la vitesse volumique horaire (VVH) ou la vitesse intrinsèque de réaction r . Les définitions de ces deux paramètres sont :

$$- \text{VVH (h}^{-1}\text{)} = 10^3 \cdot D_T \cdot d/m \quad (9)$$

avec, D_T = débit gazeux total exprimé en L.h⁻¹,

d = masse volumique du catalyseur (g.cm⁻³), soit 21,45 g.cm⁻³ pour le platine,

m = masse du catalyseur (g),

La vitesse volumique horaire permet de pondérer le débit gazeux total par le volume du catalyseur. Dans notre cas, le débit total (D_T) a été fixé 10 L.h⁻¹.

La vitesse intrinsèque, en prenant l'exemple de la réaction d'oxydation totale du propène, est définie comme suit :

$$- r \text{ (mol.s}^{-1}\text{.g}_{Pt}^{-1}\text{)} = \left(\frac{1}{m}\right) \times \left(\frac{273}{Ta(K)}\right) \times \left(\frac{1}{22,4}\right) \times \left(\frac{\%C_3H_6}{100}\right) \times \left(\frac{D_T}{3600}\right) \times \left(\frac{[C_3H_6]_0}{10^6}\right) \quad (10)$$

où T_a est la température d'analyse (typiquement 298 K), $[C_3H_6]_0$ est la concentration initiale de propène dans le mélange (en ppm), et $\%C_3H_6$ est le pourcentage de conversion du propène défini par l'équation (5).

Les paramètres de comparaison des performances catalytiques sont T_{10} , T_{20} ou T_{50} . Ils correspondent respectivement à la valeur de température à 10 %, 20 % ou 50 % de

conversion du réactif considéré (le réactif minoritaire, c'est-à-dire toujours le réducteur dans notre cas).

III.2.3 La nomenclature des échantillons

Pour mieux visualiser la nature et la morphologie des échantillons (catalyseur électrochimique), une nomenclature spécifique est proposée. Plusieurs types de conducteurs ioniques solides ont été utilisés tels que la zircone dopée à l'yttrine (8% molaire) ou (Ytria Stabilized Zirconia, YSZ), la cérine gadolinée (Cerium Gadolinium Oxide, CGO) et le BIMEVOX (famille de matériau à base essentiellement d'oxyde de Bismuth et de vanadium). Un autre oxyde sera également élaboré pour d'autres propriétés, notamment le manganite de lanthane dopé au strontium (LSM). La phase active du catalyseur électrochimique sera essentiellement constituée d'un film mince de platine (Pt) déposé par pulvérisation cathodique magnétron.

Dans les chapitres IV, V et VI seront expliquées les caractéristiques des matériaux utilisés et les raisons qui nous ont amenés à concevoir un catalyseur électrochimique comme une superposition de couches d'oxyde et/ou de métal déposées sur le conducteur ionique.

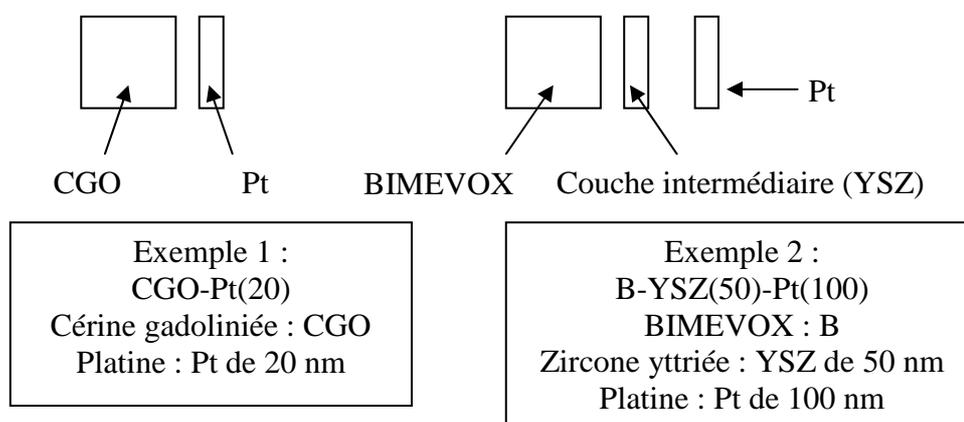


Figure III.5. Nomenclature des échantillons à base de CGO (à gauche) et BIMEVOX (à droite).

Nous adopterons la nomenclature suivante pour la description des échantillons : le nom du conducteur ionique ou son initiale / le nom de l'oxyde intercalé entre le conducteur ionique et la phase active métallique, si celui-ci est présent / le nom du catalyseur (phase active). Pour chaque couche déposée, l'épaisseur sera donnée en nanomètres et sera écrite entre parenthèses à droite du matériau, telle qu'indiquée sur la figure III.5.

III.3 La pulvérisation cathodique magnétron

Cette partie présente la technique de dépôt en phase vapeur, en rappelant les phénomènes physico-chimiques de base et l'appareillage utilisé. Rappelons qu'historiquement la pulvérisation cathodique est un procédé de synthèse de revêtements métallurgiques ou de films céramiques trouvant ses applications dans divers domaines tels que la mécanique, la corrosion, la métallurgie, l'optoélectronique, la tribologie, la photocatalyse et récemment l'électrocatalyse [5-11].

III.3.1 Le mécanisme de base

D'un point de vue général, les revêtements sont réalisés sous vide (< 10 Pa) suivant trois étapes : la création d'une vapeur métallique à partir d'une source (cible), son transport, et sa condensation à la surface d'un substrat à revêtir (dans notre cas une face d'un conducteur ionique).

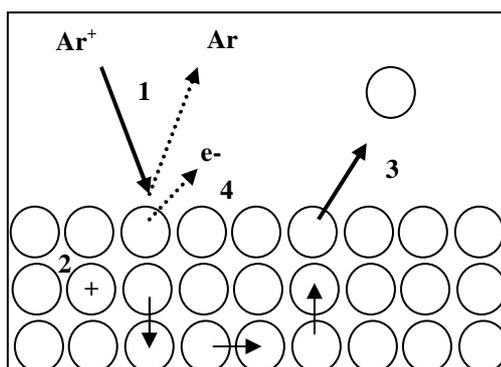


Figure III.6. Schéma du principe de pulvérisation en phase vapeur.

- (1) réflexion élastique de l'ion neutralisé (neutre énergétique)
- (2) implantation de l'ion
- (3) expulsion d'un atome de la surface : pulvérisation
- (4) émission électronique « secondaire »

Plus précisément, une polarisation négative de l'ordre de 1 à 3 kV d'une cible en présence d'une atmosphère raréfiée d'argon (pression d'environ 1 à 10 Pa selon la taille de l'enceinte) conduit à l'établissement d'une décharge électrique diode lumineuse entre la cible (matière pulvérisée) et les parois du réacteur (la masse). Les ions argon Ar^+ créés dans la décharge sont accélérés vers la cible par la différence de potentiel. Ils acquièrent ainsi de l'énergie qu'ils libèrent lors de l'impact à la surface de la cible (Figure III.6. et III.7.).

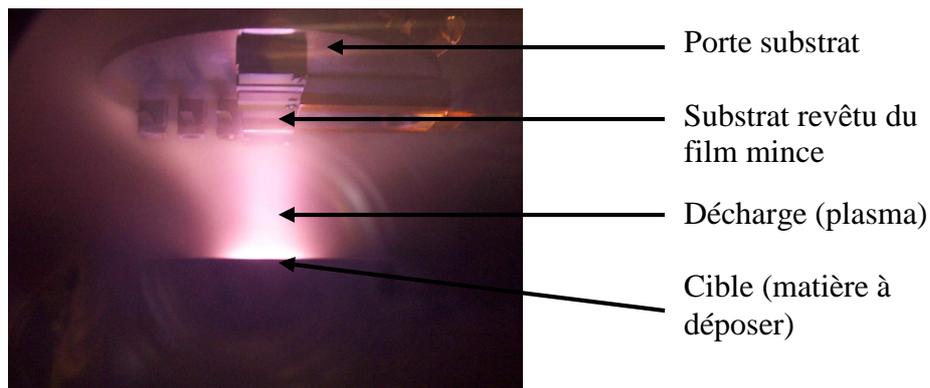


Figure III.7. Photographie d'une décharge plasma.

Un effet balistique (cascades de chocs) est à l'origine de l'émission de matière, sous forme de vapeur, de la cible vers le substrat. En réalité, la matière est éjectée dans tout l'espace de l'enceinte sous vide. Cet effet dépend des caractéristiques de la décharge, des propriétés physico-chimiques de la cible et de la pression dans l'enceinte à vide.

Trois paramètres physiques sont essentiels :

- Le taux ou rendement Y de pulvérisation, défini comme le nombre d'atomes pulvérisés par ions (Ar^+) incidents. Il croît de façon sensiblement linéaire avec l'énergie de l'ion et est inversement proportionnel à l'énergie de sublimation du matériau constituant la cible. Il dépend également du rapport des masses respectives M_i et M_t de l'ion incident (ou ion « impacteur ») et du matériau de cible suivant la relation : $Y \propto M_i.M_t/(M_i+M_t)^2$. Notons que le phénomène de pulvérisation intervient si l'énergie de l'ion incident excède une valeur critique, appelée seuil de pulvérisation, de l'ordre de 15 à 30 eV pour la plupart des métaux.
- Le coefficient d'émission électronique secondaire, défini comme le nombre d'électrons émis lors de l'impact par l'ion incident.
- Le rapport M_t/M_i , proportionnel à la racine carrée de la fraction d'ions neutralisés et réfléchis par la cible, avec une énergie proportionnelle, quant à elle, à la racine cubique de ce rapport [12-14].

Cette technique est pertinente et appropriée pour élaborer des films minces denses. De plus, la morphologie des couches peut être ajustée grâce à divers paramètres de dépôt.

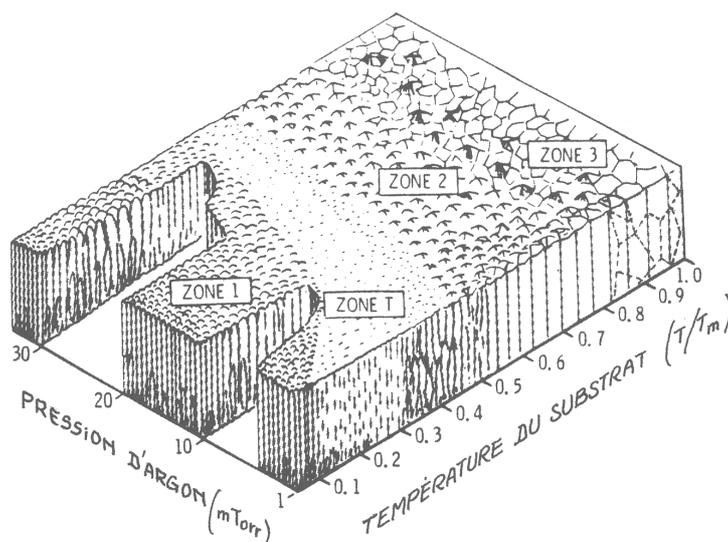


Figure III.8. Diagramme de Thornton (T_m : température de fusion (K) du matériau constituant le film).

En effet, le type de croissance est géré par une compétition entre les énergies disponibles de chaque espèce pour leur mobilité à la surface du substrat et pour leur migration volumique. Le diagramme de Thornton (Figure III.8.) montre l'influence de la pression d'argon et du rapport de la température du substrat à celle de fusion du revêtement [15]. Ce sont les principaux paramètres de gestion de l'énergie des espèces incidentes. Il est possible, en jouant sur la pression, d'obtenir des dépôts avec une morphologie poreuse ou dense, sachant que plus la pression est faible, plus la couche mince est dense. Le diagramme de Thornton décrit plusieurs zones :

Zone 1 : morphologie colonnaire et poreuse

Zone T : morphologie dense à grains fins ou vitreuse

Zone 2 : morphologie dense à grains colonnaires fins

Zone 3 : morphologie dense à grains équiaxes grossiers

Dans notre étude, nous travaillerons essentiellement dans des conditions favorisant deux morphologies, l'une très dense, l'autre poreuse.

III.3.2 Le dispositif expérimental

Les dépôts sont synthétisés dans un réacteur cylindrique de 40 litres, équipé d'un groupe de pompage turbo moléculaire (Alcatel) permettant d'atteindre des vides inférieurs à 10^{-4} Pa. La cible à pulvériser est placée et fixée sur un dispositif magnétron. Le dispositif magnétron est constitué de deux aimants concentriques de polarités inverses. Une pièce

polaire ferme le circuit magnétique d'un côté, tandis que la cible (amagnétique pour autoriser l'effet magnétron), laisse les lignes de champ se refermer au sein de la phase gazeuse. La combinaison des champs électriques et magnétiques a pour effet de piéger les électrons secondaires à proximité de la cible et ainsi d'accroître leur possibilité de rencontrer un atome d'argon dans le cadre d'une interaction ionisante. Ce système, en augmentant le taux d'ionisation des atomes d'argon, permet d'obtenir des vitesses de dépôt de 1 à 10 $\mu\text{m.h}^{-1}$. Le schéma de l'appareil est décrit ci-dessous.

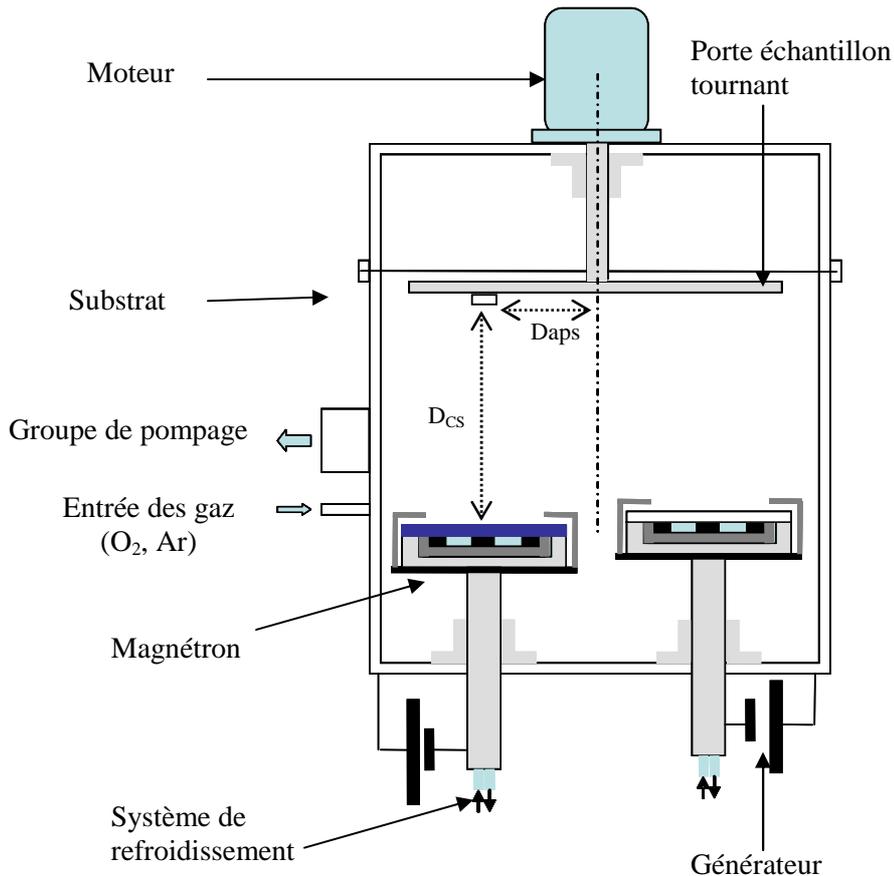


Figure III.9. Description du montage à deux cibles magnétron pour la synthèse des films minces.

Le réacteur est équipé de deux magnétrons permettant ainsi la pulvérisation simultanée de deux cibles (co-pulvérisation). Les distances entre la cible et le substrat à revêtir (D_{cs}) et entre l'axe du magnétron et du porte substrat (D_{aps}) sont des données primordiales pour la reproductibilité des dépôts.

Cette technique permet d'élaborer tout un panel de matériaux de compositions et de natures chimiques différentes, allant du film mince métallique pur (Pt, Pd, Ir), ou des bimétalliques (Pt-Pd, Pt-Ti, Pt-Ni, Pt-Co), aux oxydes (ZrO_2 , TiO_2 , CGO, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$).

Une cible peut être un métal pur, un alliage métallique ou céramique. Le cas d'une cible métallique pur est le plus simple.

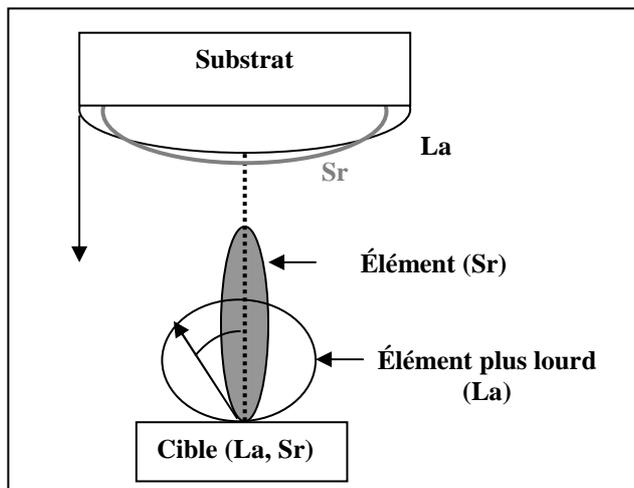


Figure III.10. Schéma de l'évolution de la loi d'émission avec le numéro atomique pour une cible composée de La/Sr.

Pour la pulvérisation des alliages, il faut tenir compte des lois d'émissions de chaque élément. Ces dernières sont étroitement liées au numéro atomique des éléments considérés. Par exemple, une cible composée de La ($Z = 57$) et de Sr ($Z = 38$), possède une loi d'émission pour chacun de ces constituants. La répartition spatiale des atomes pulvérisés est d'autant plus étroite et leur diffusion par les atomes d'argon plus marquée que leur numéro atomique est faible. Ces phénomènes se manifestent par une hétérogénéité d'épaisseur et de composition chimique pour tous les types de dépôts.

Rappelons que pour élaborer des films minces de métal pur, le film est synthétisé sous argon. Par contre, il est nécessaire d'injecter un gaz réactif pour former des céramiques (oxydes, nitrures etc...). On parle alors de pulvérisation réactive¹. Lorsque l'on introduit un mélange gazeux réactif, la vitesse de dépôt peut être fortement diminuée et plusieurs essais sont nécessaires pour optimiser le procédé [16, 17].

¹ La pulvérisation réactive magnétron correspond à l'introduction dans le réacteur d'un mélange d'argon et d'un gaz chimiquement réactif (O_2 , N_2 , CH_4 ...). Dans notre cas, un débit d'oxygène est utilisé afin de former les oxydes souhaités tels que ZrO_2 , TiO_2 , ou $La_{1-x}Sr_xMnO_3$.

III.3.3 Analyses de surface

III.3.3.1 La spectrophotométrie

Les dépôts de catalyseur réalisés ont une transparence relative du fait de leur faible épaisseur. La spectrophotométrie offre la possibilité de mesurer la transmission optique des couches minces. A l'aide d'un spectrophotomètre double faisceau VARIAN Cary 5000 couvrant le domaine spectral compris entre 175 nm et 3300 nm, il est possible d'évaluer l'épaisseur de chaque couche élaborée. Pour cela, le laboratoire a développé en partenariat avec l'entreprise PVDco un modèle sous Matlab déterminant l'épaisseur d'une couche mince métallique ou d'oxyde transparente [18].

Pour un dépôt métallique transparent sur verre, il est nécessaire de connaître l'évolution de l'indice n et du coefficient d'extinction k du métal en fonction de la longueur d'onde. Le calcul, via le modèle, donne une valeur de l'épaisseur pour un couple (n, k) à une longueur d'onde précise. Une moyenne sur 4 valeurs de longueurs d'onde différentes est prise. Ce modèle utilise les formules d'optique développée par O. S Heavens en 1955 [19]. La cohérence des évolutions des indices n et k est vérifiée afin d'obtenir une estimation plausible de l'épaisseur. La valeur de la transmission optique est obtenue en suivant la méthodologie suivante :

- détermination de la ligne de base (soit à vide),
- détermination de l'évolution de la transmission optique du substrat (lame de verre),
- détermination de la transmission optique du dépôt sur une lame de verre.

III.3.3.2 La diffraction des rayons X

La structure des couches minces est analysée par diffraction des rayons X. Le diffractomètre de type Bruker D8 Advance est équipé d'une chambre haute température HTK 1200 N et d'un détecteur de type VANTEC-1 ($\lambda_{CuK\alpha}$). Les diffractogrammes ont été réalisés sous air et non sous hélium. Cette configuration (milieu oxydant) est plus proche de celle des gaz d'échappement. Un diffractogramme est réalisé à température ambiante (26 °C), puis à 100 °C, 200 °C et un tous les 25 °C jusqu'à 700 °C. Le délai avant la mesure est de 10 s. Le domaine angulaire est compris entre 27° et 70°, la vitesse de chauffage entre chaque diffractogramme est de 0,1 °C.s⁻¹.

Les données brutes d'une expérience de diffraction consistent en une liste d'intensités I_{hkl} en fonction d'une position angulaire θ_{hkl} . La mesure de la position angulaire d'un nombre suffisant de pics de diffraction suffit à identifier la phase par comparaison avec les fichiers de référence JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Il est possible d'évaluer la taille des cristallites composant la couche en utilisant la largeur à mi hauteur des pics caractéristiques, puisqu'ils correspondent à la taille finie des domaines de diffraction cohérents. Cet élargissement $\Delta(2\theta)$ est décrit par la loi de Scherrer :

$$\Delta(2\theta) = \frac{K\lambda}{D \cdot \cos\theta}$$

K est la constante de Scherrer dépendant de la forme des cristallites ($K \approx 1$),

D est la taille des cristallites perpendiculaires aux plans (hkl) diffractants.

L'existence de microdéformations pouvant être générées par des contraintes externes, des défauts cristallins (lacunes, fautes d'empilement, ...) ou des fluctuations locales de compositions (solutions solides) entraîne aussi un élargissement des pics de diffraction [20-23].

Bibliographie

- [1] B. Beguin, F. Gaillard, M. Primet, L. Bultel, M. hénault, C. Roux, E. Siebert, Electrochemical promotion of NO reduction by propene on Pt/YSZ, *Ionics*, **2**, 128, 2002.
- [2] P. Vernoux, F. Gaillard, L. Bultel, E. Siebert, M. Primet, Electrochemical promotion of propane and propene oxidation on Pt/YSZ, *J. Catal.*, **208**, 2, 412, 2002.
- [3] P. Vernoux, F. Gaillard, C. Lopez, E. Siebert, *In-situ* electrochemical control of the catalytic activity of platinum for the propene oxidation, *Solid State Ionics*, **175**, 1, 609, 2004.
- [4] Handbook of Chemistry and Physics, 69th eds. CRC Press, Boca Raton, 1988-1989.
- [5] E. Bemporad, M. Sebastiani, F. Casadei, F. Carassidi, Modelling, production and characterisation of duplex coatings (HVOF and PVD) on Ti-6Al-4V substrate for specific mechanical applications, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 18, 7652, 2007.
- [6] J. Creus, A. Billard, F. Sanchette, Corrosion behaviour of amorphous Al-Cr and Al-Cr-(N) coatings deposited by dc magnetron sputtering on mild steel substrate, *Thin Solid Film*, **466**, 1, 1, 2004.
- [7] T. R. Moore, J. B. Redmond, S. J. Frederiksen, G. R. Gray, M. W. Pan, P. Guernsey, Thick optical films for use as interference filters, *Surf. Coat. Technol.*, **99**, 1, 60, 1998.
- [8] S.K. Pal, J. Jiang, E.I. Meletis, *Surf. Coat. Technol.*, Effects of N-doping on the microstructure, mechanical and tribological behavior of Cr-DLC films, **201**, 18, 7917, 2007.
- [9] L.B. Valdes, Proceedings of the I.R.E, 1954.
- [10] P. French, D. Glöß, C. Metzner, T. Modes, B. Scheffel, O. Zywitzki, Deposition of photocatalytic TiO₂ layers by pulse magnetron sputtering and by plasma-activated evaporation, *Vacuum*, **80**, 7, 679, 2006.
- [11] P. Vernoux, A. Billard, Electrochemical catalysts for hydrocarbon combustion, *Topics in Catalysis*, **44**, 3, 369, 2007.
- [12] T. Yamazaki, K. Matsuda, H. Nakatami, Effect of angular distribution of ejected atoms from a target on the uniformity of thickness and composition of MOSi_x sputtering films, *Jpn J. Appl. Phys.*, **29**, 1304, 1990.
- [13] H. Windishmann, Intrinsic stress in sputter-deposited thin films, *Crit. Rev. Sol. State. Mat. Sci.*, **17**, 6, 547, 1992.

[14] Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine soutenue par D. Mercs, « Effet de la température de la cible ou d'une modulation à basse fréquence de l'intensité de la décharge sur l'instabilité du processus de pulvérisation réactive le titane ou du zirconium par un plasma Ar/N₂ ou Ar/O₂ » Nancy, 2001.

[15] J.A. Thornton,
High rate thick film growth, *Annual review of materials science*, **7**, 239, 1977.

[16] P. Sigmund,
Theory of sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets, *Physical Review*, **184**, 2, 383, 1969.

[17] J.C. Lagarias, J.A. Reeds, M.H. Wright, P.E. Wright,
Convergence properties of the nelder-mead simplex method in low dimensions, *SIAM Journal of Optimization*, **9**, 112, 1998.

[18] F. Lapostolle, F. Perry, A. Billard,
Application of optical transmission interferometry for in-situ structural investigations of titanium dioxide sputter-deposited coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 6, 2633, 2006.

[19] O.S. Heavens, *Optical properties of thin film solid film*, Butterworths Scientific Publications, London, 1955.

[20] P. Debye, P. Scherrer,
Interferenzen an regellos orientierten teilchen im Röntgenlicht, *Physik. Z.*, **17**, 277, 1916.

[21] A. W. Hull,
A new method of X-ray crystal analysis, *Phys. Rev.*, **10**, 661, 1917.

[22] A. L. Patterson,
The Scherrer formula for X-ray particle size determination, *Physical Review*, **56**, 10, 978, 1939.

[23] N. Audebrand, J. P. Auffrédic, D. Louër,
X-ray diffraction study of the early stages of the growth of nanoscale zinc oxide crystallites obtained from thermal decomposition of four precursors general concepts on precursors-dependent microstructural properties, *Chem. Mater.*, **10**, 9, 2450, 1998 and publications herein..

CHAPITRE IV

APPLICATION DE LA PROMOTION ELECTROCHIMIQUE DE LA CATALYSE A LA REDUCTION CATALYTIQUE SELECTIVE DES NO_x PAR UN HYDROCARBURE

**« La sagesse suprême était d'avoir des rêves
assez grands pour ne pas les perdre de vue
pendant qu'on les poursuivait. »**

Francis Scott Fitzgerald

Chapitre IV

Application de la promotion électrochimique de la catalyse à la Réduction Catalytique Sélective (RCS) des NO_x par un hydrocarbure (C₃H₆)

Résumé	73
IV.1 Généralités sur la RCS des NO_x	74
IV.1.1 La RCS des NO _x par de l'urée	75
IV.1.2 Travaux antérieurs sur l'application de la promotion électrochimique en RCS des NO _x par un hydrocarbure (RCS-HC)	76
IV.1.2.1 RCS-HC des NO _x sans l'effet de la polarisation	76
IV.1.2.2 Impact de la polarisation électrique en RCS-HC des NO _x	79
IV.2 Comparaisons des performances catalytiques	80
IV.2.1 Etude des échantillons de référence (C-ref1 et C-ref2)	81
IV.2.2 Les catalyseurs électrochimiques à base de BITAVOX	83
IV.2.2.1 Sélection du matériau électrolytique	83
IV.2.2.2 Le catalyseur électrochimique : B-Pt(100)	84
IV.2.2.3 Le catalyseur électrochimique : B-YSZ(50)-Pt(100)	87
IV.2.2.4 Impact de la polarisation positive sur le catalyseur électrochimique B-YSZ(50)-Pt(20)	92
IV.3 Conclusions partielles	93
Bibliographie	94

RESUME

Ce chapitre traite de la Réduction Catalytique Sélective des NO_x par un hydrocarbure (RCS-HC), le propène. Après un bref rappel bibliographique, les performances catalytiques des échantillons fournis par le groupe PSA sont présentées et comparées à celles des catalyseurs électrochimiques. Plusieurs types de catalyseurs électrochimiques sont élaborés en utilisant, notamment, une membrane BIMEVOX. Une forte désactivation de la phase active est observée. Elle semble être attribuable à la formation de bimétalliques Pt-Bi inactifs pour cette réaction. Une nouvelle approche a permis de limiter cette contamination par le bismuth : l'intercalation d'une couche de protection (ou barrière de diffusion) entre l'électrolyte solide et la phase active (film de platine). Ainsi, les catalyseurs électrochimiques multicouches ont permis d'obtenir des taux de conversion en propène et en monoxyde d'azote comparables à ceux des catalyseurs PSA. Le concept de catalyseur électrochimique est donc validé. Par exemple, sur toute une gamme de température (de 200 °C à 300 °C), la polarisation positive améliore la conversion du propène et du monoxyde d'azote. Le gain obtenu peut aller jusqu'à 175 % pour C₃H₆ et 100 % pour NO.

ABSTRACT

This chapter deals with the selective catalytic reduction of NO_x by an hydrocarbon (SCR-HC), i.e. propene. After a brief review, the catalytic performances of the samples supplied by PSA group were compared to those of the electrochemical catalysts. A wide range of electrochemical catalysts were elaborated, particularly those using a BIMEVOX membrane. In that former case, an important deactivation was observed. It could be attributed to the formation of inactive Pt-Bi bimetallic compounds during the catalytic reaction. A new approach allowed limiting this bismuth poisoning by introducing a protection coating (or barrier layer) between the solid electrolyte and the active phase (platinum film). By this way, the multilayer electrochemical catalysts led to fairly similar catalytic performance in propene and nitrogen monoxide conversion that those achieving with reference samples. This study allows validating the concept of multilayer electrochemical catalyst. For example, on a wide range of temperature (from 200 °C to 300 °C), the positive polarisation increases the C₃H₆ and NO conversions. A gain of 175 % and 100 % is obtained for C₃H₆ and NO, respectively.

CHAPITRE IV

Application de la promotion électrochimique à la Réduction Catalytique Sélective (RCS) des NO_x par un Hydrocarbure (C₃H₆)

La problématique du groupe PSA est d'intégrer dans la ligne d'échappement des moteurs Diesel un système catalytique efficace capable de réduire les NO_x par un hydrocarbure (HC) déjà présent dans le gaz de post-combustion. Dans cette partie, nous discuterons et présenterons le cas où le gaz d'échappement est essentiellement composé de NO_x. La figure IV.1. montre la stratégie et le type des réactions envisagées pour réduire les NO_x en N₂ (gaz inerte) dans un milieu oxydant. La réaction réelle s'établit dans un milieu plus complexe contenant de surcroît des poisons potentiels pour le catalyseur comme le dioxyde de soufre (SO₂) et la vapeur d'eau (H₂O) [1-10].

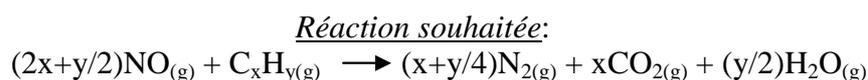
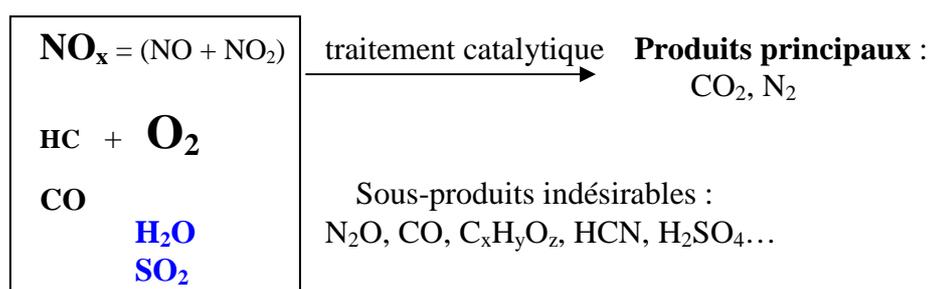


Figure IV.1. Principe de la Réduction Catalytique Sélective des NO_x par un hydrocarbure (RCS-HC).

IV.1 Généralités sur la RCS des NO_x

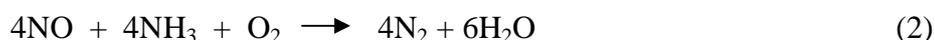
Les moteurs Diesel fonctionnent à des températures variant de l'ambiante à 500 °C, avec des pointes à 750 °C sur autoroute. Les variations de température et de vitesse volumique horaire (entre 50 000 h⁻¹ et 120 000 h⁻¹) influent sur les proportions relatives des composés du gaz d'échappement. Néanmoins, les quantités d'oxygène et de vapeur d'eau restent toujours élevées (jusqu'à 10 % chacune). Il en est de même pour les éléments susceptibles d'empoisonner le catalyseur, tels que le soufre issu du carburant et les dépôts de

zinc contenu dans les additifs des huiles. Finalement, le catalyseur de dépollution pour cette réaction doit répondre à un cahier des charges strict :

- être capable de réduire sélectivement NO en N₂, en évitant de former des sous-produits tels que N₂O et NO₂,
- avoir une bonne tenue hydro-thermique,
- résister à l'empoisonnement,
- contenir le minimum de métaux précieux,
- fonctionner aux basses températures dans une gamme de température la plus large possible.

IV.1.1 La RCS des NO_x par de l'urée.

La RCS nécessite un réducteur qui peut être un hydrocarbure et/ou une molécule azotée comme l'ammoniac (NH₃), produit à partir de l'hydrolyse de l'urée ((NH₂)₂CO) (1). L'ammoniac ainsi formé est capable de réduire les oxydes d'azote en N₂ selon la réaction (2).



Il est connu que les catalyseurs à base d'oxyde de vanadium V₂O₅ déposé sur des supports comme TiO₂, SiO₂ et Al₂O₃ sont très efficaces pour la RCS par l'ammoniac [8-11].

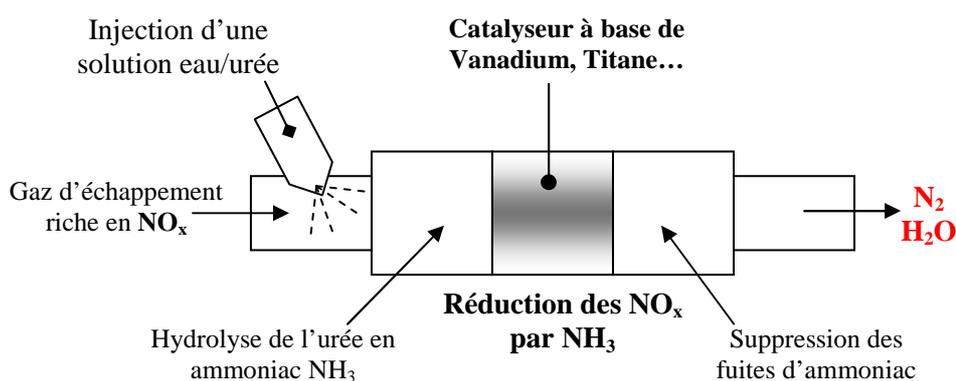


Figure IV.2. Principe d'un catalyseur de réduction des NO_x par l'urée.

Ces réducteurs azotés étant peu manipulables, cette approche est applicable pour des installations fixes et pour les véhicules lourds (VL). Dans ce dernier cas, un réservoir

secondaire contenant une solution diluée d'urée est installé en parallèle de la ligne d'échappement. L'urée est alors injectée en sortie de combustion [12-16]. Pour des véhicules légers (ou véhicule particulier VP), ce système est encore à l'étude (problèmes liés à l'augmentation du poids du véhicule, au manque d'espace). C'est pourquoi les efforts se concentrent sur un réducteur de type hydrocarbure (HC) initialement présent dans le gaz d'échappement. Le propène est un candidat de choix.

IV.1.2 Travaux antérieurs sur l'application de la promotion électrochimique en RCS des NO_x par un hydrocarbure (RCS-HC)

IV.1.2.1 RCS-HC des NO_x sans l'effet de la polarisation

L'activité des systèmes incluant du Pt dispersé apparaît comme la plus élevée en RCS-HC contrairement aux activités des autres métaux nobles tels que le Pd, le Rh et l'Ir [17-20]. Toutefois, les deux métaux Rh et Ir semblent présenter une sélectivité en N₂ (SN₂) plus grande. Notons, que la RCS-HC est plus efficace avec un réducteur à longue chaîne carbonée saturée bien que des phénomènes de désactivation par dépôt d'espèces carbonées sur le catalyseur semblent avoir lieu [19, 20].

La figure IV.3. ci-après présente un résultat typique d'une RCS-HC avec un catalyseur électrochimique à base de platine où le réducteur est le propène. Dans cet exemple, le composé Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ ou communément appelé NASICON pour Sodium Super Ionic CONductor est l'électrolyte solide. Le catalyseur électrochimique est constitué d'une pastille de NASICON élaborée par une méthode sol-gel, sur lequel un film épais de platine est déposé (Pâte Engelhard-Clal 6926) [21, 22]. La quantité de métal noble est évaluée à 3 mg.cm⁻². Il est à noter que la conversion de NO_x suit l'oxydation de l'hydrocarbure pour les basses températures et présente un maximum (18 %) pour une température intermédiaire (à environ 50 % de conversion du propène), après laquelle la combustion de l'hydrocarbure devient majoritaire. De même, il se forme aux basses températures une quantité non négligeable de protoxyde d'azote (N₂O) jusqu'à 13,5 % à 319 °C, qui est un gaz à effet de serre environ 200 fois plus puissant que le CO₂. A plus haute température, à partir de 320 °C, le NO₂ se forme préférentiellement (jusqu'à 15 %). De même, on constate que la fenêtre d'activité du catalyseur en termes de température est étroite [8].

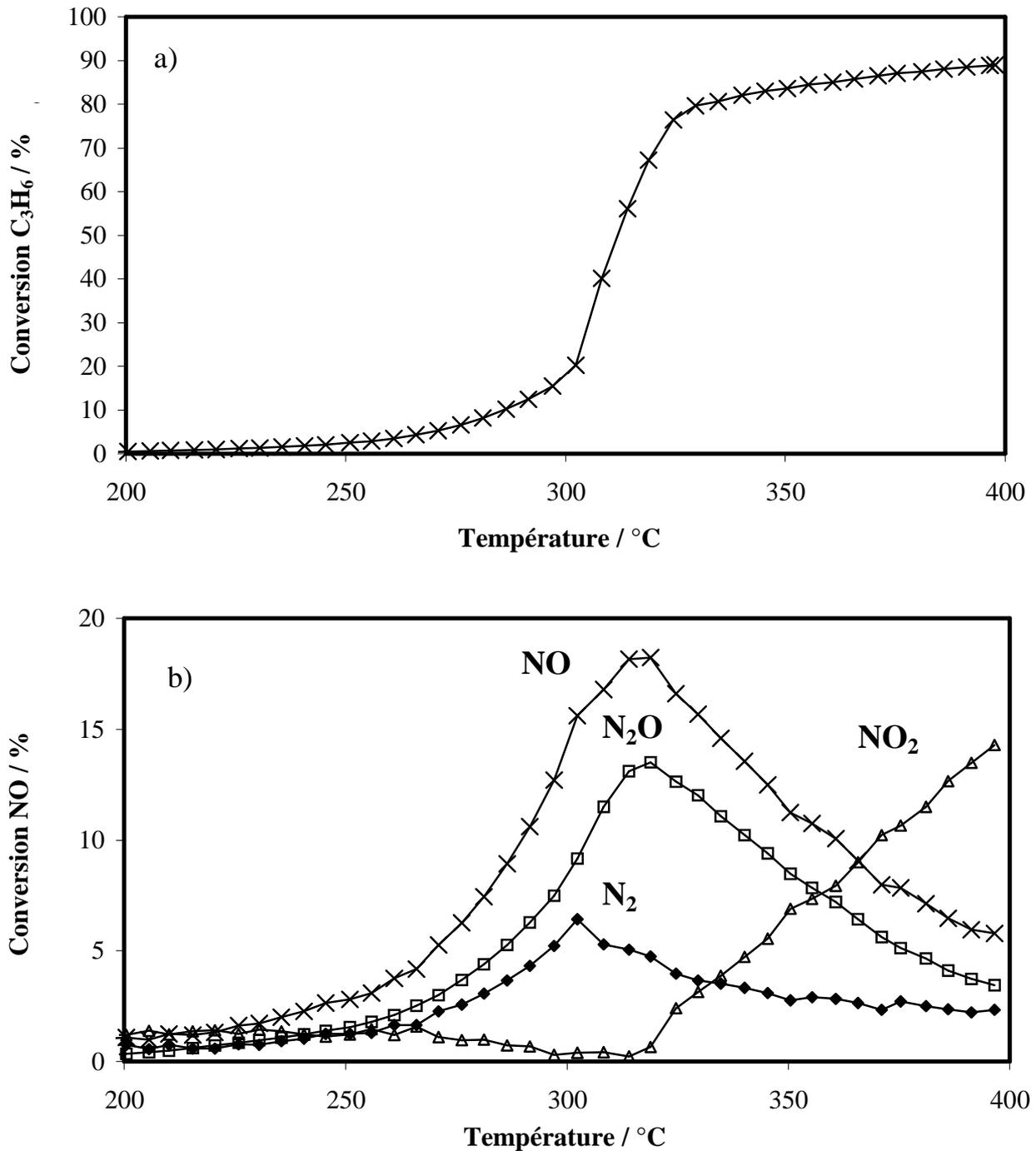


Figure IV.3. Activités catalytiques observées sur un NASICON/Pt en RCS-HC avec du propène. Mélange réactionnel : NO/C₃H₆/O₂ = 2000 ppm/200 ppm/5 %. Débit total : 10 L.h⁻¹ [22].

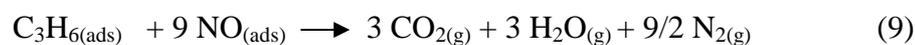
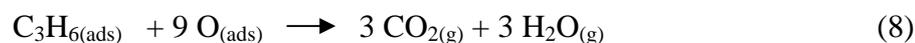
a) Conversion de C₃H₆ ;

b) Conversion de NO en N₂, N₂O et NO.

Dans le cas des catalyseurs dispersés conventionnels, plusieurs paramètres interviennent, dont nous devons tenir compte, comme la nature du support et la dispersion de la phase métallique. En effet, l'activité catalytique semble sensible à la taille des particules de platine [3, 22-24]. A

priori, pour des tailles comprises entre 10 nm et 30 nm, l'activité catalytique est la plus importante pour toutes les réactions telles que la RCS de NO par le propène en N₂ ou en N₂O, l'oxydation de NO en NO₂ et la combustion du propène [3, 8, 24-27]. La présence ou l'absence d'eau et de dioxyde de soufre peut également altérer les propriétés catalytiques. D'autre part, ces catalyseurs ne présentent pas la même résistance thermique. Le choix du support sur lequel est dispersé la phase active reste donc essentiel pour disposer d'un catalyseur stable et thiorésistant¹. En effet, tous ces processus de désactivation ont lieu sur les différents sites actifs du support et du catalyseur. Le dioxyde de soufre est connu pour réagir avec l'oxygène et former des sulfates formant une couche de surface sur le catalyseur ou sur le support. L'empoisonnement des sites actifs du métal noble avec le soufre paraît réversible, tandis que l'empoisonnement du support tel qu'une alumine avec du dioxyde de soufre apparaît quant à lui irréversible [28, 29].

Plusieurs composés réducteurs présents dans le mélange réactionnel pourraient être utilisés, tels que l'hydrogène et le CO, mais ils ont la particularité d'être consommés rapidement dans un milieu oxydant. Pour notre étude, le réducteur imposé par les ingénieurs motoristes du groupe PSA, est le propène. Nous nous intéresserons plus spécifiquement à la RCS du NO par le propène sur des catalyseurs à base de Pt. Dans ce cas, l'un des mécanismes proposés est le suivant:



Ce mécanisme² inclut la phase d'adsorption et de dissociation du NO en surface du Pt avec la formation puis la désorption de N₂ et N₂O. Des études ont montré qu'à basse température ou aux très faibles conversions, la surface du catalyseur Pt est majoritairement recouverte de C₃H₆ ou d'espèces carbonées dérivées du propène [30].

¹ Un catalyseur est dit « thiorésistant » si ses propriétés catalytiques ne s'altèrent pas en présence de produits à base de soufre tels H₂S ou SO_x (exemple de catalyseur thiorésistant : le platine).

² Dans ce schéma réactionnel simplifié, on néglige la formation de composés intermédiaires tels que HCN.

IV.1.2.2 Impact de la polarisation électrique en RCS-HC des NO_x

Plusieurs études ont montré l'influence de la polarisation sur l'activité et la sélectivité utilisant des métaux Pt, Pd, Rh et Ag en contact avec un support de type β''Al₂O₃ ou YSZ [34-38]. En général, les effets de la polarisation sont observés entre 300 °C et 450 °C et pour de faible teneur en O₂ (mélange stœchiométrique). Par exemple, Foti *et al.* ont observé, sur le système catalytique à base de rhodium déposé sur YSZ dans le mélange : C₃H₆/NO/O₂ = 1000 ppm/1000 ppm/5000 ppm, une amélioration de l'activité catalytique du Rh sous l'effet d'une polarisation positive (+ 5 μA), et ce malgré une désactivation progressive du catalyseur sous le mélange réactionnel. Cette diminution de l'activité avec le temps est attribuée à l'oxydation de Rh en Rh₂O₃. De même, l'effet n'a pas permis l'augmentation de la sélectivité en N₂ [37].

Par contre, Williams *et al.* ont étudié un mélange riche en O₂ (C₃H₆/NO/O₂ = 1000 ppm/1000 ppm/5 %) avec un catalyseur bimétallique Rh-Ag déposé sur YSZ, où l'application d'un potentiel de + 100 mV améliore la sélectivité en N₂ de 28 % à 55 % à 386 °C. Les auteurs attribuent à l'argent un rôle protecteur diminuant ainsi l'oxydation du rhodium (l'oxyde Rh₂O₃ est inactif) [38].

Une autre étude, avec un catalyseur électrochimique de type Pt/YSZ réalisée sur la même réaction par P. Vernoux *et al.*, montre l'importance de la teneur en O₂. Pour le mélange suivant : C₃H₆/NO/O₂ = 1000 ppm/1000 ppm/1 %, un courant négatif permet une augmentation de la conversion en NO et C₃H₆, mais pas de la sélectivité en N₂, alors que dans un mélange riche en O₂ (5 %), l'effet n'est pas observé [39]. A l'opposé, pour les systèmes catalytiques utilisant un support de type β''(Na)-Al₂O₃, l'apport des ions Na⁺ en surface d'un film de rhodium produit une chute de l'activité catalytique à 350 °C. Cette forte désactivation a été attribuée à l'addition de trois effets cumulés ; l'inhibition de l'adsorption de C₃H₆ par le sodium, la formation excessive de Na₂O (composé inactif) et l'oxydation du rhodium [35].

Par ailleurs, une autre étude utilisant un support NASICON (conducteur Na⁺) sur lequel est déposé un film de platine a été réalisé par P. Vernoux *et al.* dans un milieu riche en O₂. Un gain de sélectivité en N₂ de 41 % à 61 % a été obtenu pour le mélange suivant : C₃H₆/NO/O₂ = 2000 ppm/2000 ppm/5 %, et ce pour des potentiels négatifs (de 0 à - 200 mV) et pour des températures inférieures à 300 °C [22].

Dans ce contexte, la promotion électrochimique de la catalyse en RCS des NO_x par le propène a été mise en œuvre afin d'évaluer les potentialités des catalyseurs électrochimiques. Par ailleurs, leurs performances ont été comparées à celles de catalyseurs conventionnels fournis par le groupe PSA. La promotion électrochimique a déjà été utilisée avec succès pour améliorer les performances catalytiques de la phase active à base de Pt en réduction sélective des NO_x par le propène [30-34]. L'originalité de l'étude réside dans l'utilisation d'un nouvel électrolyte d'ions oxydes issu de la famille des BIMEVOX, qui est très bon conducteur à basse température (cf. IV.2.2.). De plus, contrairement à la grande majorité des études précédentes en promotion électrochimique appliquée à la catalyse DeNO_x, le film de Pt a été préparé par pulvérisation cathodique magnétron.

IV.2 Comparaisons des performances catalytiques

Les échantillons de catalyseurs fournis par PSA sont actuellement utilisés dans les pots catalytiques des véhicules du groupe. Les deux échantillons PSA de référence, C-ref1 et C-ref2 sont des fragments « carottés » d'un même monolithe en cordiérite imprégné de catalyseur. La formulation exacte du catalyseur utilisé n'est pas connue, nous disposons uniquement de la quantité de platine. Nous avons supposé que la dispersion du platine (déposé sur alumine) à l'intérieur du monolithe est homogène. La taille des échantillons est adaptée au réacteur électrochimique présenté dans le chapitre III.

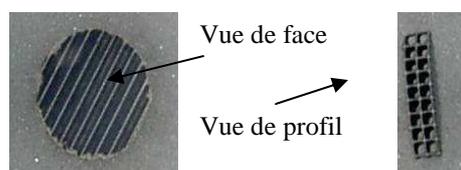


Figure IV.4. Photographie d'un échantillon de référence PSA (Catalyseur industriel, C-ref1).

Le mélange imposé par PSA est le suivant : C₃H₆/NO/O₂ = 700 ppm/1000 ppm/10 %.

IV.2.1 Etude des échantillons de référence (C-ref1 et C-ref2)

L'état « frais » et « vieilli » sont définis. Le premier correspond à la mesure de l'activité catalytique des échantillons en sortie de préparation (juste après le dépôt pour les catalyseurs électrochimiques). L'état « vieilli » s'obtient après un prétraitement des échantillons à 700 °C pendant 10 heures sous oxygène (débit total 7 L.h⁻¹). Ce prétraitement est sensé simuler le vieillissement des catalyseurs semblable celui obtenu après 2 ans de fonctionnement. Le programme thermique permettant d'analyser l'activité catalytique à l'état frais est décrit par la figure IV.5.

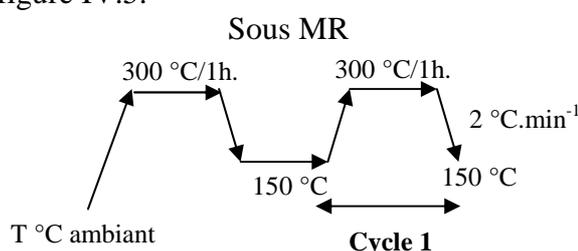


Figure IV.5. Mode opératoire pour étudier l'état frais des catalyseurs PSA.

Le mélange réactionnel (MR) est introduit à température ambiante. Les vitesses de montée et de descente en température sont fixées à 1 °C.min⁻¹. Au cours du cycle 1, les mesures d'activité catalytiques sont comparées en descente de température entre 300 °C et 150 °C. Les échantillons C-ref1 et C-ref2, dont la description est présentée dans le tableau IV.I, ont montré des performances intéressantes en combustion du propène (courbes rouges) et en réduction de du monoxyde d'azote (courbes bleues) comme l'illustre la figure IV.6 ci-après (C-ref1 est représenté par les courbes à points, alors que C-ref2 celles à croix).

Tableau IV.I. Caractéristiques des échantillons fournis par PSA.

Nom	Diamètre (mm)	Epaisseur (mm)	VVH (h ⁻¹)	Masse ³ de Pt (mg)
C-ref1	12,7	2,5	31500	0,87 ± 0,05
C-ref2	12,7	2,5	31500	0,87 ± 0,05

Concernant la conversion du NO, la courbe passe par un maximum au moment où la conversion de propène atteint 100 %. La sélectivité en N₂ est comprise entre 25 et 30 %. Les deux échantillons présentent des performances relativement similaires avec une large fenêtre d'activité concernant la réduction du NO allant de 190 °C et 300 °C. Pour le propène, le maximum de conversion est atteint à 220 °C pour C-ref2 et 240 °C pour C-ref1.

³ La masse de platine est une donnée fournie par le constructeur d'automobile PSA

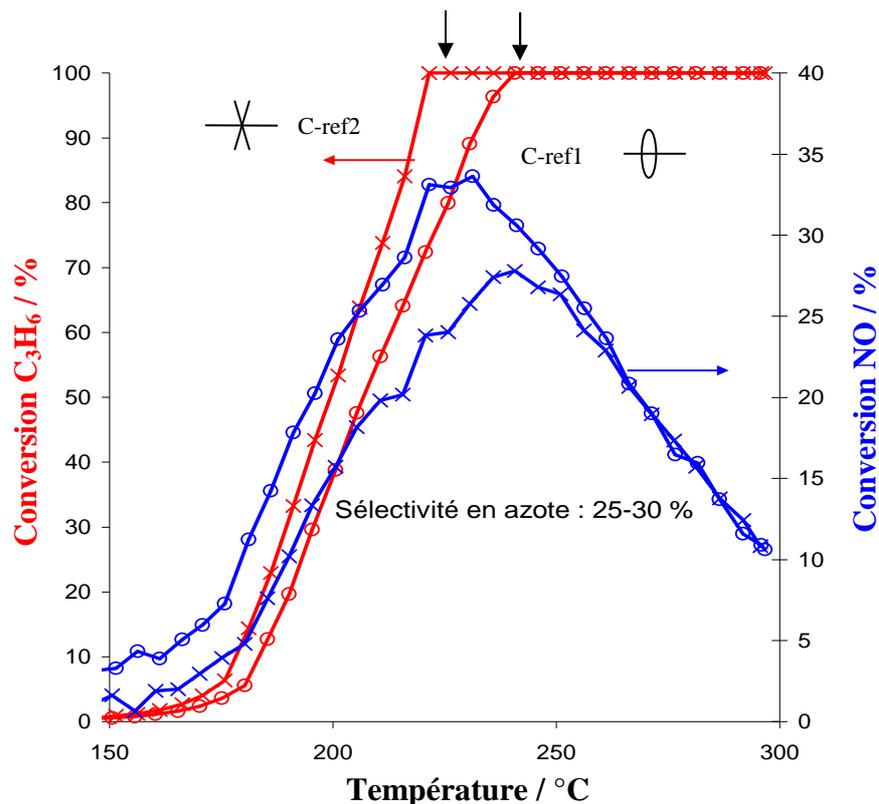


Figure IV.6. Courbes de variations des conversions de C₃H₆ et NO en fonction de la température pour les catalyseurs de référence à l'état « frais ». Mélange réactionnel : C₃H₆/NO/O₂ = 700 ppm/1000 ppm/10 %.

Après avoir testé les échantillons de référence carottés à l'état frais, les catalyseurs sont vieillis et les activités catalytiques sont à nouveau mesurées au cours du refroidissement (même mode opératoire que précédemment). Le vieillissement thermique altère les performances catalytiques. Cette diminution d'activité est liée à la coalescence des grains de platine par diffusion thermique. Notons que le vieillissement provoque, certes, une perte de l'activité catalytique, mais que ce phénomène est relativement limité. Les résultats sont résumés dans les tableaux IV.IIa. et IV.IIb.

Tableau IV.IIa. Valeurs de T₂₀ et T₅₀ pour C-ref1.

C-ref1 VVH = 31500 h ⁻¹					
Conversion du C ₃ H ₆			Conversion du NO		
Etat	T ₂₀ / °C	T ₅₀ / °C	Etat	T ₂₀ / °C	T ₅₀ / °C
frais	191	206	Frais	178	195
vieilli	207	224	Vieilli	192	207

Tableau IV.IIb. Valeurs de T₂₀ et T₅₀ pour C-ref2.

C-ref2 VVH = 31500 h⁻¹					
Conversion du C₃H₆			Conversion du NO		
Etat	T ₂₀ / °C	T ₅₀ / °C	Etat	T ₂₀ / °C	T ₅₀ / °C
frais	187	200	Frais	187	208
vieilli	206	225	Vieilli	206	210

La différence des fenêtres thermiques entre les états frais et vieillis est d'environ une vingtaine de degrés pour les deux échantillons de référence fournis par PSA.

IV.2.2 Les catalyseurs électrochimiques à base de BITAVOX

IV.2.2.1 Sélection du matériau électrolytique

L'application visée étant la dépollution des gaz d'échappement, il apparaît maintenant que les températures de sortie des gaz seront de plus en plus basses. Il est alors nécessaire de chercher de nouveaux catalyseurs capables de fonctionner à des températures faibles, c'est-à-dire entre 150 °C et 300 °C. C'est pourquoi, il faut absolument disposer d'un conducteur anionique O²⁻ fonctionnant dans cette gamme de température. De plus, le mélange réactionnel étant riche en oxygène, l'électrolyte pourra se recharger en espèces oxygène directement dans la phase gazeuse (réaction d'électrode). Il faut donc un matériau dense conducteur par ions oxyde fonctionnant des ces conditions. Les seuls oxydes capables de conduction à si basse température sont les BIMEVOX où ME = Ta, Co, Cu [40-42]. Le composé sélectionné est celui où ME = Ta, avec une substitution partielle de 20 % du vanadium par le tantale (BITAVOX.20). Ce matériau est le plus stable thermiquement de la famille des BIMEVOX et présente également une conduction ionique intéressante [38].

A titre de comparaison, l'électrolyte solide (O²⁻) de référence est la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ, 8 % mol. Y₂O₃). Or, à 290 °C, le BITAVOX.20 présente une conduction ionique de 1 mS.cm⁻¹, soit cent fois supérieure à celle de la zircone yttriée (0,01 mS.cm⁻¹) [43].

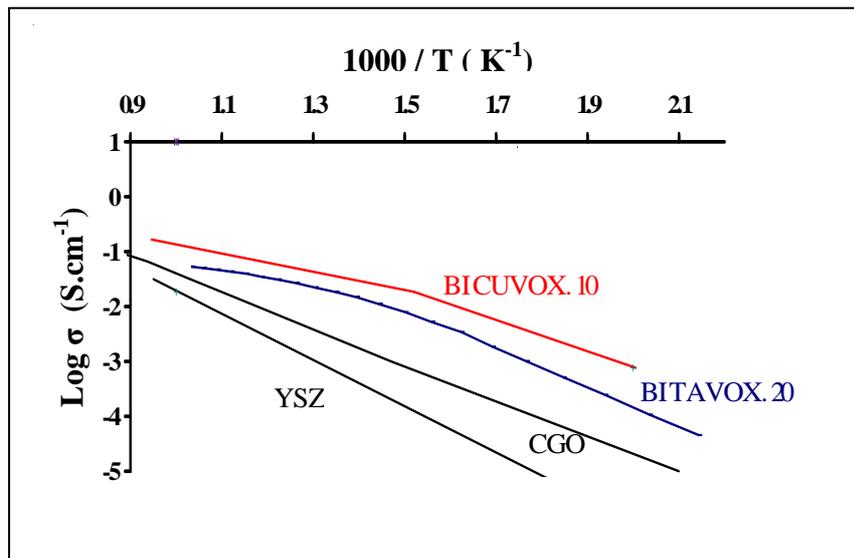


Figure IV.7. Diagramme d'Arrhenius reportant les conductivités des BIMEVOX comparées à celles de CGO et de YSZ.

Les membranes de BIMEVOX sont obtenues par mélange de poudres d'oxydes dans les proportions stœchiométriques suivant la réaction :



Le mélange est successivement porté à 600 °C, 700 °C et 830 °C pendant 12 heures. Il est broyé entre chaque traitement thermique. La pureté est contrôlée par diffraction X. Pour l'obtention de membranes denses, des poudres fines sont nécessaires. Le broyage est réalisé par attrition avant la phase de mise en forme. Après pressage isostatique sous une pression de 1750 bars, la poudre est frittée pendant 2 heures à 875 °C. Des membranes de densités relatives comprises entre 95 % et 99 % sont ainsi obtenues. Leurs dimensions sont de 1,7 cm de diamètre et d'environ 2 mm d'épaisseur. La valeur du diamètre est fixée par la cellule de mesure des activités catalytiques. Le dépôt de platine par PVD est réalisé sur une face polie de la pastille.

IV.2.2.2 Le catalyseur électrochimique B-Pt(100)

Le premier catalyseur électrochimique se compose d'une pastille de BITAVOX.20 sur laquelle un dépôt PVD de platine dense de 100 nm a été réalisé (**B-Pt(100)**). Pour cet échantillon, la masse de platine équivaut à 0,49 mg, soit deux fois moins que les échantillons de référence PSA (carottés). Afin d'évaluer la stabilité du système, l'activité catalytique pour

la combustion du propène et du monoxyde d'azote est mesurée au cours du temps à 295 °C. Si l'activité est stable, il est alors possible de commencer les tests de polarisation. Or, il apparaît, comme l'indique la figure IV.8., que leurs conversions respectives diminuent de manière brutale au cours du temps. Ces résultats mettent en évidence une perte d'activité du catalyseur qui pourrait être liée à une contamination du Pt par le Bi. Des quantités importantes de bismuth (6 %) ont été détectées par XPS à la surface du platine.

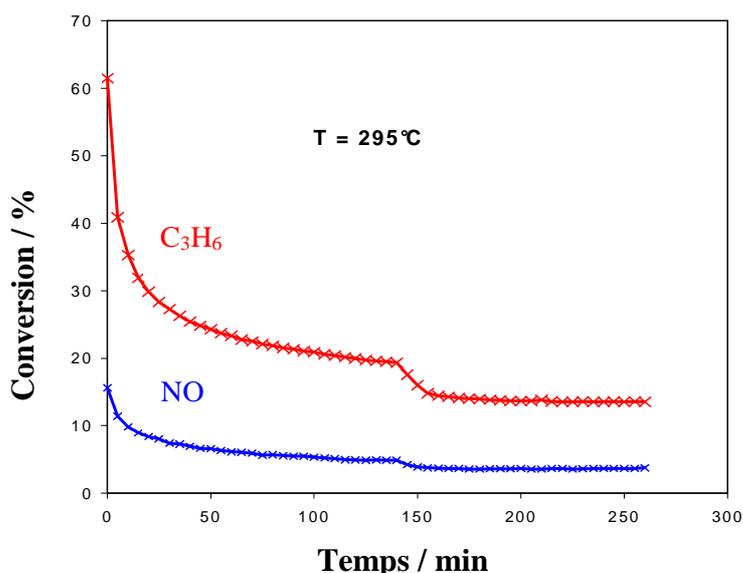


Figure IV.8. Evolution de la conversion du C₃H₆ et du NO à 295 °C pour B-Pt(100) en fonction du temps. Sans polarisation. Mélange réactionnel : C₃H₆/NO/O₂ = 700 ppm/1000 ppm/10 %. Débit total = 10 L.h⁻¹.

Il se forme vraisemblablement un alliage Pt_x- Bi_(1-x) qui possède une activité catalytique faible. Cette pollution est rapide : en deux heures la conversion en propène passe de 60 % à 15 %. De même, pour le monoxyde d'azote, la conversion chute de 17 % à 5 %. Par conséquent, il est indispensable de repenser le catalyseur électrochimique à base de BIMEVOX.

Une nouvelle stratégie a été adoptée : on se propose d'introduire une couche de protection (ou barrière de diffusion du bismuth) entre la phase active (le platine) et le conducteur ionique. La zircone yttrée à 8 % (YSZ) a été sélectionnée. Ce matériau, bien que moins bon conducteur ionique que BITAVOX.20, est cependant intéressant car il est très stable thermiquement et chimiquement. Cette couche élaborée par pulvérisation cathodique magnétron doit être totalement couvrante, dense et homogène pour permettre une bonne conduction ionique tout en assurant le rôle de barrière de diffusion du bismuth.

Un autre critère important pour la sélection de ce matériau est la dilatation thermique (α). Pour YSZ, α est égal à $10.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour des températures inférieures à $450 \text{ }^\circ\text{C}$ et à $11.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour celles comprises entre $450 \text{ }^\circ\text{C}$ et $700 \text{ }^\circ\text{C}$; pour le BITAVOX, les coefficients de dilatation thermique sont respectivement de $13,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $14,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Il faudra donc élaborer une couche protectrice légèrement en compression afin de compenser cette différence de coefficients de dilatation thermique.

IV.2.2.3 Le catalyseur électrochimique : B-YSZ(50)-Pt(100)

Le rôle de la couche protectrice en YSZ a tout d'abord été évalué. Pour élaborer la couche de YSZ, on utilise une cible métallique de composition $\text{Zr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}$ que l'on pulvérise sous une atmosphère réactive d'argon et d'oxygène. Les atomes de la cible peuvent réagir avec l'oxygène pour former l'oxyde sur le substrat (pastille de BIMEVOX). Les conditions de dépôt de YSZ sont les suivantes : une intensité imposée de $0,6 \text{ A}$ (générateur Pinnacle +), avec un débit de $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ pour l'argon et de $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ pour le dioxygène. La couche ainsi réalisée est mesurée à 50 nm . L'épaisseur doit être suffisante pour limiter la diffusion des atomes de bismuth.

Il est ensuite nécessaire de connaître la stabilité dans le temps de cette couche ainsi qu'au cours de cycles thermiques. Pour répondre à cette question, un nouveau protocole opératoire a été mis en place : le cycle 1 (courbes à croix) décrit au paragraphe IV.2.1 est répété dix fois (courbes à points).

Le tableau IV.III. et la figure IV.9. mettent clairement en évidence une diminution relativement faible du T_{50} entre le premier cycle et le dixième. La totalité du propène est converti pour $264 \text{ }^\circ\text{C}$ au premier cycle, mais à $284 \text{ }^\circ\text{C}$ pour le dixième cycle. De même, un décalage est observé pour la conversion du monoxyde d'azote, avec en plus une diminution du maximum de conversion de 18% à 14% . Cette baisse globale d'activité correspond en moyenne à une différence de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ pour le propène et $25 \text{ }^\circ\text{C}$ pour l'oxyde d'azote entre le premier cycle et le dixième. Ce constat s'explique davantage par le phénomène de coalescence des grains de platine que par la migration d'atomes de bismuth en surface. En effet, dans ce cas, la désactivation aurait été beaucoup plus rapide. Ce phénomène de vieillissement est classique et a déjà été observé ; il correspond à l'agglomération des particules des platines entre elles sous l'effet de la température. Or, il est connu que la taille des grains de platine influe sur son activité catalytique puisque l'augmentation de la taille des grains diminue d'autant le nombre de sites actifs [44].

Tableau IV.III. Valeurs de T₅₀ pour l'échantillon B-YSZ(50)-Pt(100).

B-YSZ(50)-Pt(100)			
Conversion C₃H₆		Conversion NO	
Etat	T ₅₀ / °C	Etat	T ₅₀ / °C
1 ^{er} cycle	253	1 ^{er} cycle	248
10 ^{ème} cycle	273	10 ^{ème} cycle	271

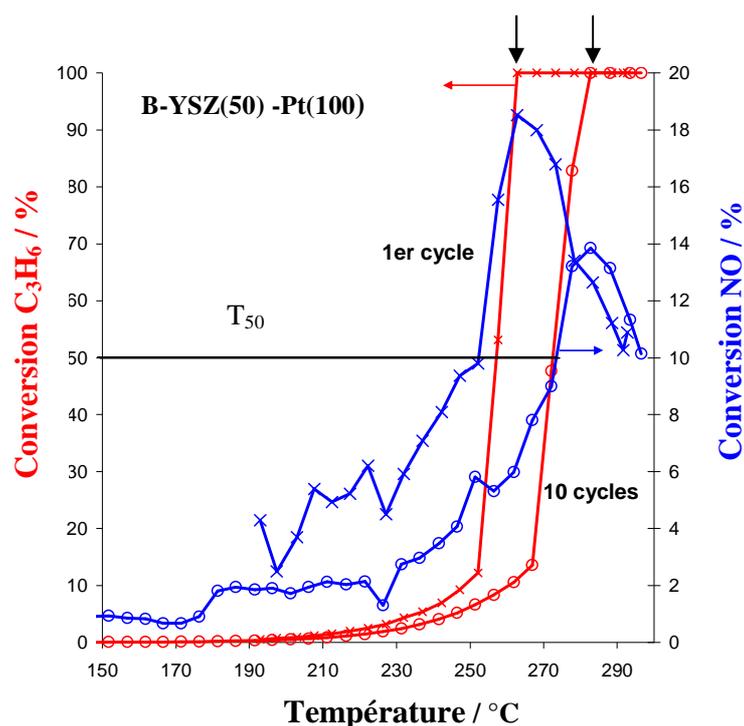


Figure IV.9. Courbes de conversions de NO et de C₃H₆ en fonction de la température après 1 et 10 cycles. Sans polarisation. Catalyseur électrochimique : B-YSZ(50)-Pt(100), Mélange réactionnel : C₃H₆/NO/O₂ = 700 ppm/1000 ppm/10 %. Débit total =

Afin de comparer entre eux les catalyseurs électrochimiques et les catalyseurs industriels, il est indispensable d'évaluer leurs vitesses de conversion normalisées par la masse de catalyseur ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ = mole de réactifs consommés par seconde et par gramme de platine) respectives. La Figure IV.10. montre les vitesses de conversions pour le cycle 1 (état frais) de B-YSZ(50)-Pt(100) (courbes vertes) et C-ref2 (courbes bleues). Deux observations s'imposent : un décalage des T₂₀ et T₅₀ vers les plus hautes températures est observé pour le catalyseur électrochimique. Il est à noter que la fenêtre d'activité de ces catalyseurs concernant la conversion du NO est plus étroite. Néanmoins, le comportement général du

catalyseur électrochimique est similaire à celui de C-ref2 avec une quantité de platine moindre.

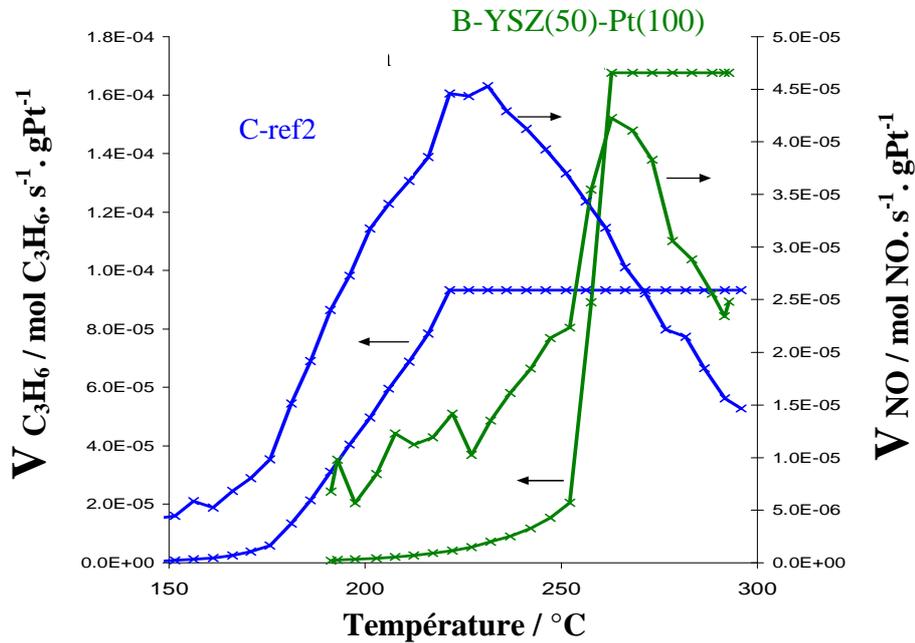


Figure IV.10. Vitesses intrinsèques de conversion (C₃H₆ et NO) en fonction de la température pour les échantillons C-ref2 et B-YSZ(50)-Pt(100). Sans polarisation. Mélange réactionnel : C₃H₆/NO/O₂ = 700 ppm/1000 ppm/10 %. Débit total = 10 L.h⁻¹.

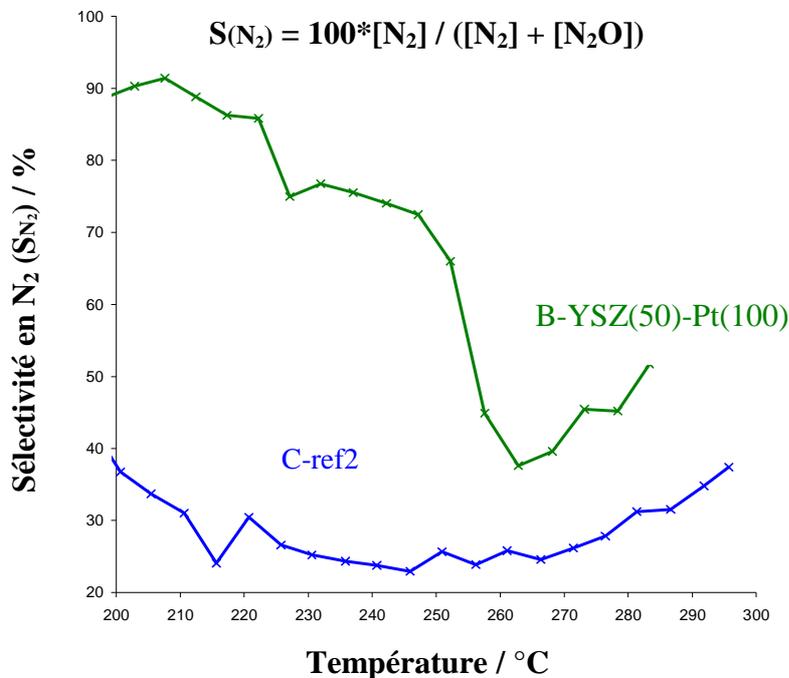


Figure IV.11. Comparaison des variations de sélectivité en N₂ en fonction de la température. Sans polarisation. Catalyseurs : C-ref2 et B-YSZ(50)-Pt(100). Mélange réactionnel : C₃H₆/NO/O₂ = 700 ppm/1000 ppm/10 %. Débit total = 10 L.h⁻¹.

Ce premier résultat est encourageant, la sélectivité en N_2 atteint 40 % à 264 °C, température correspondant au maximum de conversion en NO_x , alors qu'elle n'était que de 30 % en moyenne pour les échantillons de référence carottés.

Afin de connaître l'influence de la polarisation électrique sur les performances catalytiques du catalyseur électrochimique B-YSZ(50)-Pt(100), la dixième descente en température (de 300 °C à 200 °C) sans polarisation (OCV) est comparée à une nouvelle descente sous polarisation ($i = + 100 \mu\text{A}$). De cette manière, l'impact de la polarisation pour une plage importante de température est évalué en une seule expérience (condition non stationnaire). Un courant positif est imposé lors de la descente en température. Parallèlement, les conversions sont mesurées pour le C_3H_6 et le NO . La figure IV.12. montre clairement un effet de promotion électrochimique sur toute la gamme en température (de 300 °C à 200 °C).

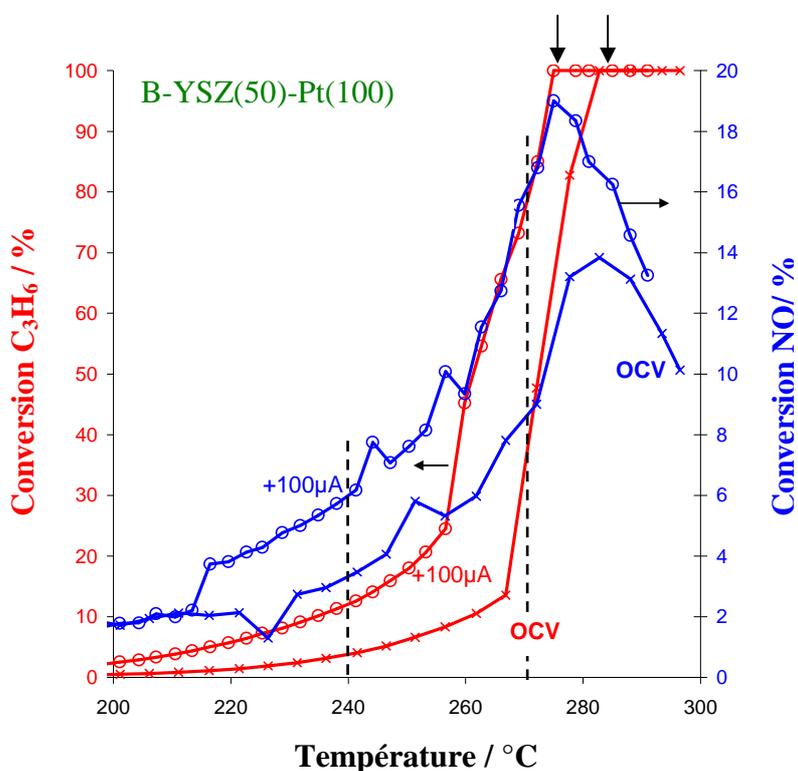


Figure IV.12. Polarisation sur toute la gamme de température. Catalyseur électrochimique : B-YSZ-(50)-Pt(100). Mélange réactionnel : $\text{C}_3\text{H}_6/\text{NO}/\text{O}_2 = 700 \text{ ppm}/1000 \text{ ppm}/10 \%$. Débit total = 10 L.h^{-1} .

La polarisation décale la fenêtre de conversion des deux réactifs (C_3H_6 et NO) vers les basses températures. En moyenne, le gain est de 14 °C pour la conversion du propène (courbes rouges) et de 17 °C pour la conversion du monoxyde d'azote (courbes bleues). Pour évaluer l'impact de la polarisation pour les deux réactifs, nous avons considéré deux températures

l'une à 240 °C et l'autre à 270 °C, soit respectivement avant et après le point d'allumage de la combustion du propène. Par exemple, pour le propène à 240 °C, la conversion en circuit ouvert (OCV) est de 4 % ($r_o = 2,8 \cdot 10^{-8}$ mol O.s⁻¹), et celle sous polarisation de 11 %. Il est alors possible de calculer les paramètres NEMCA, $\Lambda_{C_3H_6}$ et $\rho_{C_3H_6}$, qui sont respectivement 96 et 2,75. En revanche, à 270 °C, la conversion en propène passe de 36 % à 78 %, ce qui correspond à une efficacité faradique de 580 et un gain $\rho_{C_3H_6} = 2,1$.

Pour le calcul de Λ_{NO} , la réaction considérée est la suivante : $NO + O \rightarrow NO_2$, c'est pourquoi la vitesse de réaction en mol O.s⁻¹ correspond directement à celle de disparition de NO en mol.s⁻¹. D'où, à 240 °C, la conversion de NO passant de 3,2 % à 6 %, les paramètres NEMCA obtenus sont $\rho_{NO} = 1,9$ et $\Lambda_{NO} = 6$. A 270 °C, l'effet est plus marqué avec une augmentation de la conversion de NO de 8 % à 16 % ($\rho_{NO} = 2$ et $\Lambda_{NO} = 17$).

Dans les tableaux IV.IV. et IV.V. sont récapitulées les grandeurs caractérisant la conversion des deux réactifs ainsi que l'impact de la polarisation. Quelle que soit la température, l'impact de la polarisation est plus prononcé sur la conversion du C₃H₆ que sur celle du NO. Dans les deux cas, on améliore la conversion avec une polarisation anodique ; l'effet est dit « électrophobe ».

Tableau IV.IV. Récapitulatif des valeurs de T₂₀ et T₅₀ pour l'échantillon B-YSZ(50)-Pt(100) avec et sans une polarisation positive (i = + 100 μA).

B-YSZ(50)-Pt(100) VVH = 21500 h⁻¹					
Conversion du C₃H₆			Conversion du NO		
Polarisation	T₂₀/ °C	T₅₀/ °C	Polarisation	T₂₀/ °C	T₅₀/ °C
OCV	268	272	OCV	244	272
100 μA	252	261	100 μA	220	261

La promotion électrochimique est ici bénéfique en activant à plus basse température le film mince de platine et en augmentant la fenêtre d'activité vis-à-vis de la réduction du NO. Ces résultats sont les premiers démontrant un effet de promotion électrochimique de la catalyse sur des systèmes à base de BIMEVOX. Il n'existe pas à l'heure actuelle de documentation ou publication sur des systèmes « multicouches » mettant en œuvre la promotion électrochimique de la catalyse, de surcroît à si basse température.

Tableau IV.V. Paramètres NEMCA pour l'échantillon B-YSZ(50)-Pt(100) sous une polarisation positive (i = + 100 μA).

Température	Polarisation anodique (i = + 100 μA)	
	240 °C	270 °C
ρNO	1,9	2
ΛNO	6	17
ρC ₃ H ₆	2,75	2,1
ΛC ₃ H ₆	96	580

Pour interpréter ces résultats, on considère les théories développées par le groupe du Pr. Vayenas à l'Université de Patras. Le mécanisme d'adsorption des réactifs sur les sites actifs du platine est supposé suivre le modèle de type Langmuir-Hinshelwood, soit une adsorption compétitive sur le platine. La vitesse de réaction catalytique v s'exprime donc ainsi :

$v = k\Theta_{C_3H_6} \cdot \Theta_{NO} \cdot \Theta_{O_2}$ où Θ est le taux de recouvrement qui dépend de la température et la concentration de l'espèce considérée et de la constante de vitesse d'adsorption, k [34]. La polarisation induit une variation de la fonction de travail du platine altérant les forces de liaison chimique entre le métal et les adsorbats et, par conséquent, modifie la compétition d'adsorption entre les réactifs. D'après les publications antérieures [22, 33, 34], l'application d'un courant à travers le catalyseur électrochimique permet de renforcer la liaison Pt-C₃H₆ (C₃H₆ est un donneur d'électron) et d'affaiblir les liaisons Pt-NO et Pt-O (O et NO sont accepteurs d'électrons). Pour des raisons de stabilités chimiques (légère pollution au bismuth), la polarisation négative n'a pas été testée.

Mais afin de connaître exactement l'impact de la polarisation positive uniquement sur les réactifs, un autre échantillon a été testé en condition stationnaire (à température constante). Cet échantillon, B-YSZ(50)-Pt(20), contient une couche plus fine de platine (78 μg). L'échantillon est d'abord stabilisé sous mélange réactionnel à 300 °C pendant une heure. La température de test choisie est 254 °C, soit une température inférieure à 20 % de conversion afin d'être toujours en régime chimique.

IV.2.2.4 Impact de la polarisation positive sur le catalyseur électrochimique : B-YSZ(50)-Pt(20)

Pour mieux mesurer l'impact de la polarisation sur les différents réactifs du mélange, une polarisation positive ($i = 300 \mu\text{A}$) est réalisée à une température constante ($T = 254 \text{ }^\circ\text{C}$). Il n'y a pas d'effet de la température et de l'exothermicité de la réaction. Sur la figure IV.13 sont indiquées la conversion du NO, du C_3H_6 et la sélectivité en N_2 . Les paramètres NEMCA calculés pour le NO sont $\rho_{\text{NO}} = 1,9$ et $\Lambda_{\text{NO}} = 4$ alors que pour le C_3H_6 , $\rho_{\text{C}_3\text{H}_6} = 1,9$ et $\Lambda_{\text{C}_3\text{H}_6} = 41$.

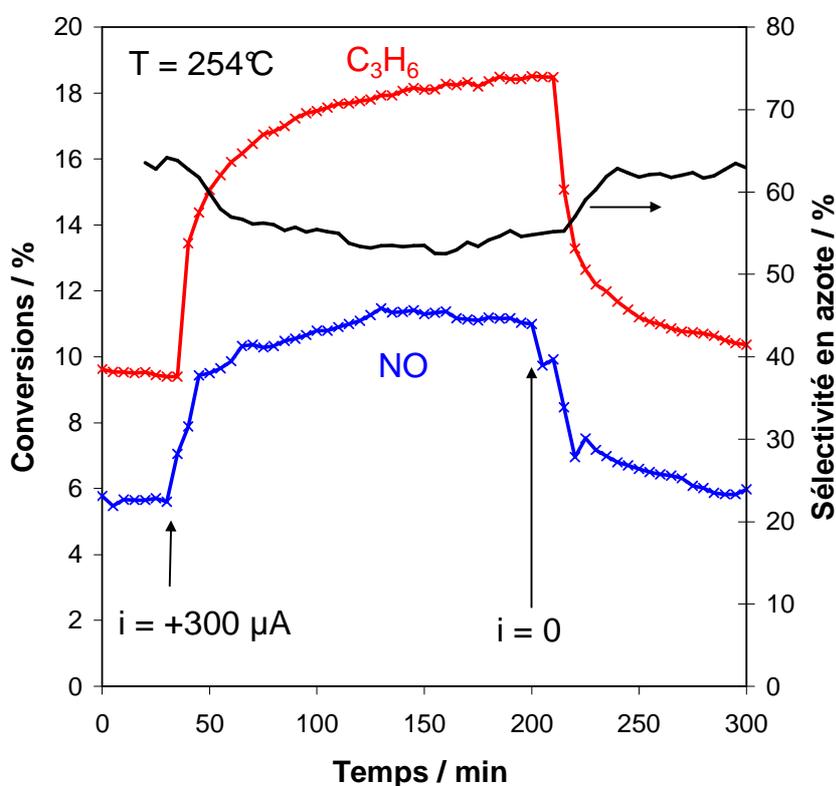


Figure IV.12. Impact de la polarisation positive ($i = + 300 \mu\text{A}$) Catalyseur électrochimique : B-YSZ-(50)-Pt(100). Mélange réactionnel : $\text{C}_3\text{H}_6/\text{NO}/\text{O}_2 = 700 \text{ ppm}/1000 \text{ ppm}/10 \text{ } \%$. Débit total = 10 L.h^{-1} .

L'impact de la polarisation est toujours plus important sur la conversion du propène. Une baisse de la sélectivité en N_2 est observée lors de la polarisation. La force de la liaison Pt-NO est affaiblie, d'où un renforcement de la liaison N-O. La réaction d'adsorption et dissociation du NO (3) n'est pas favorisée, c'est pourquoi la sélectivité en N_2 diminue au profit de N_2O .

IV.3 Conclusions partielles

Il a été possible d'une part de démontrer l'intérêt et le potentiel des catalyseurs électrochimiques pour la réduction sélective des NO_x par le propène. Malgré la pollution observée par le bismuth de la phase active, le concept de catalyseur électrochimique multicouche avec une barrière de protection en YSZ déposée sur un électrolyte BITAVOX permet la mise en œuvre de la promotion électrochimique. Une couche dense de YSZ de 50 nm est efficace pour limiter la diffusion thermique du bismuth, et ce après 10 cycles répétitifs allant de 150 °C à 300 °C. Mais si le traitement thermique devient trop sévère, la barrière de diffusion devient perméable au bismuth et le catalyseur n'est plus stable dans le temps.

Avec un courant positif (+ 100 μA) une amélioration significative des performances catalytiques en conversion du C₃H₆ et du NO sur une large gamme de température (200 °C à 300 °C) est obtenue. En effet, la polarisation positive a permis un gain en combustion du propène de plus de 175 % et 115 % à 240 °C et 270 °C respectivement. L'amélioration de la conversion du NO est moins importante, de l'ordre de 100 % pour les deux températures. Notons aussi que la polarisation positive ($i = + 300 \mu A$) bien qu'améliorant la conversion en C₃H₆ et NO, favorise la formation de N₂O au détriment de N₂. Finalement, les systèmes catalytiques composés de platine déposé sur un support conducteur ionique à ions oxydes semble aussi efficaces pour des fortes teneurs en dioxygène et aux basses températures. Ils sont capables de mettre en œuvre la promotion électrochimique de la catalyse en RCS des NO_x par le propène avec des gains en conversion significatifs.

Bibliographie

- [1] A. Obuchi, A. Ohi, M. nakalura, A. Ozata, K. Mizuno, H. Ohuchi, Performance of platinum-group metal catalysts for the selective reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons, *Appl. Catal. B*, **2**, 1, 71, 1993.
- [2] R. Burch, P. J. Millington, Selective reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons under lean-burn conditions using supported platinum group metal catalysts, *Catalysis Today*, **26**, 2, 185, 1995.
- [3] M. V. Twigg, Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions, *Appl Catal B*, **70**, 1, 2, 2007.
- [4] C. M. L. Scholz, V. R. Gangwal, J. H. B. J. Hoebink, J. C. Schouten, NO_x storage/reduction over lean-burn automotive catalysts, *Appl. Catal B*, **70**, 1, 226, 2007.
- [5] U. G. Alkemade, B. Schumann, Engines and exhaust after treatment systems for future automotive applications, *Solid State Ionics*, **177**, 26, 2291, 2006.
- [6] Y. Sakamoto, K. Okumura, Y. Kizaki, S. Matsunaga, N. Takahashi, H. Shinjoh, Adsorption and desorption analysis of NO_x and SO_x on a Pt/Ba thin film model catalyst, *J. Catal.*, **238**, 2, 361, 2006.
- [7] P. Denton, A. Giroir-Fendler, H. Praliaud, M. Primet, Role of the nature of the support (Alumina or Silica), of the support porosity, and of the Pt dispersion in the selective reduction of NO by C₃H₆ under lean-burn conditions, *J. Catal.*, **189**, 2, 410, 2000.
- [8] A. Martínez-Arias, C. J. Conesa, M. Fernández-García, A. J. Anderson, Supported Metals in Vehicle Emission Control, Imperial College Press, *Catalysis Science Series*, **5**, 283, 2005.
- [9] H. Bosch, A. Bongers, G. Enoch, R. Snel, J. R. H. Ross, Lithium-Vanadium bronzes as model catalysts for the selective reduction of nitric oxide, *Catalysis Today*, **4**, 2, 139, 1992.
- [10] R. M. Heck, Catalytic abatement of nitrogen oxides-stationary applications, *Catalysis Today*, **53**, 4, 519, 1999.
- [11].E. Tronconi, L. Lietti, P. Forzatti, S. Malloggi, Experimental and theoretical investigation of the dynamics of the SCR - DeNO_x reaction, *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 11, 2965, 1996.
- [12] M. Koebel, M. Elsever, M. Kleemann, Urea-SCR: a promising technique to reduce NO_x emissions from automotive diesel engines, *Catalysis Today*, **59**, 3, 335, 2000.

- [13] N. Shirahama, I. Mochida, Y. Korai, K. H. Choi, T. Enjoji, T. Shimohara, A. Yasutake, Reaction of NO with urea supported on activated carbons, *Appl. Catal. B*, **57**, 4, 237, 2005.
- [14] J. A. Sullivan, J. A. Doherty, NH₃ and urea in the selective catalytic reduction of NO_x over oxide-supported copper catalysts, *Appl. Catal. B*, **55**, 3, 185, 2005.
- [15] J. Pérez-Ramírez, J. M. García Cortés, F. Kapteijn, G. Mul, J. A. Moulijn, C. Salinas-Martínez de Lecea, Characterization and performance of Pt-USY in the SCR of NO_x with hydrocarbons under lean-burn conditions, *Appl. Catal. B*, **22**, 4, 285, 2001.
- [16] C. Ciardelli, I. Nova, E. Tronconi, D. Chatterjee, T. Burkhardt, M. Weibel, NH₃ SCR of NO_x for diesel exhausts aftertreatment: role of NO₂ in catalytic mechanism, unsteady kinetics and monolith converter modelling, *Chem. Eng. Sci.*, **62**, 18, 5001, 2007.
- [17] M. Nawdali, E. Iojuiu, P. Gélin, H. Praliaut, M. Primet, Influence of the pre-treatment on the structure and reactivity of Ir/ γ -Al₂O₃ catalysts in the selective reduction of nitric oxide by propene, *Appl. Catal. A*, **220**, 1, 129, 2001.
- [18] C. Wögerbauer, M. Maciejewski, A. Baiker, U. Göbel, Structural properties and catalytic behaviour of iridium black in the selective reduction of NO by hydrocarbons, *J. Catal.*, **201**, 1, 113, 2001.
- [19] R. Burch, J. P. Breen, F. C. Meunier, A review of the selective reduction of NO_x with hydrocarbons under lean-burn conditions with non-zeolitic oxide and platinum group metal catalysts, *Appl. Catal. B*, **39**, 4, 283, 2002.
- [20] R. Burch, P. Fornasiero, B. W. L. Southward, An investigation into the reactivity, deactivation, and in situ regeneration of Pt-Based catalysts for the selective reduction of NO_x under lean burn conditions, *J. Catal.*, **182**, 1, 234, 1999.
- [21] A. Caneiro, P. Fabry, H. Khireddine, E. Siebert, Performance characteristics of sodium super ionic conductor prepared by the sol-gel route for sodium ion sensors, *Anal. Chem.*, **63**, 2551, 1991.
- [22] P. Vernoux, F. Gaillard, C. Lopez, E. Siebert, Coupling catalysis to electrochemistry: a solution to selective reduction of nitrogen oxides in lean-burn engine exhausts? *J. Catal.*, **217**, 1, 203, 2003.
- [23] R. Burch, T. C. Watling, The effect of sulphur on the reduction of NO by C₃H₆ and C₃H₈ over Pt/Al₂O₃ under lean-burn conditions, *Appl. Catal. B*, **17**, 1, 131, 1998.
- [24] F. Jayat, C. Lambacher, U. Schubert, J. A. Martens, Catalytic NO_x reduction in lean burn exhaust over Pt/silica catalysts with controlled Pt particle size, *Appl. Catal. B*, **21**, 3, 221, 1999.

- [25] R. Burch, T. C. Watling,
Kinetics of the reduction of NO by C₃H₆ and C₃H₈ over Pt based catalysts under lean-burn conditions, *Studies in Surface Science and Catalysis.*, **116**, 199, 1998.
- [26] F. C. Meunier, V. Zuzaniuk, J. P. Breen, M. Olsson, J. R. H. Ross,
Mechanistic differences in the selective reduction of NO by propene over cobalt- and silver-promoted alumina catalysts: kinetic and in situ DRIFTS study, *Catalysis Today*, **59**, 3, 287, 2000.
- [27] R. Burch, J. P. Breen, F. C. Meunier,
A review of the selective reduction of NO_x with hydrocarbons under lean-burn conditions with non-zeolitic oxide and platinum group metal catalysts, *Appl. Catal. B*, **39**, 4, 283, 2002 and references therein.
- [28] G. E. Marnellos, E. A. Efthimiadis, I. A. Vasalos,
Mechanistic and kinetic analysis of the NO_x selective catalytic reduction by hydrocarbons in excess O₂ over In/Al₂O₃ in the presence of SO₂ and H₂O, *Appl. Catal. B*, **48**, 1, 1, 2004.
- [29] R. Burch, E. Halpin, J. A. Sullivan,
A comparison of the selective catalytic reduction of NO_x over Al₂O₃ and sulphated Al₂O₃ using CH₃OH and C₃H₈ as reductants, *Appl. Catal. B*, **17**, 1, 115, 1998.
- [30] A. de Lucas-Consuegra, F. Dorado, J-L. Valverde, R. Karoum, P. Vernoux,
Low-temperature propene combustion over Pt/K-βAl₂O₃ electrochemical catalyst: Characterization, catalytic activity measurements, and investigation of the NEMCA effect, *J. Catal.*, **251**, 2, 474, 2007 and publications therein.
- [31] P. Vernoux, A-Y. Leinekugel-Le-Coq, F. Gaillard,
Effect of the addition of Na to Pt/Al₂O₃ catalysts for the reduction of NO by C₃H₈ and C₃H₆ under lean-burn conditions, *J. Catal.*, **219**, 1, 247, 2003.
- [32] A. Piram, X. Li, F. Gaillard, C. Lopez, A. Billard, P. Vernoux,
Electrochemical promotion of environmental catalysis, *Ionics*, **11**, 327, 2005.
- [33] P. Vernoux, F. Gaillard, R. Karoum, A. Billard,
Reduction of nitrogen oxides over Ir/YSZ electrochemical catalysts, *Appl. Catal. B*, **73**, 1, 73, 2007.
- [34] C. G. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda, D. Tsiplakides, *Electrochemical Activation of Catalysis: Promotion, Electrochemical Promotion Metal-Support Interactions*, Kluwer Academic/Plenum, New-York, 2001.
- [35] F. J. Williams, A. Palermo, M. S. Tikov, R. M. Lambert,
Mechanism of alkali promotion in heterogeneous catalysis under realistic conditions: application of electron spectroscopy and electrochemical promotion to the reduction of NO by CO and by propene over rhodium, *Surf. Sc.*, **482**, part 1, 177, 2001.

- [36] C. Pliangos, C. Raptis, T. Badas, C. G. Vayenas, Electrochemical promotion of NO reduction by C₃H₆ on Rh/YSZ catalyst-electrodes, *Solid State Ionics*, **136**, 767, 2000.
- [37] G. Foti, O. Lavanchi, C. Comninellis, Electrochemical promotion of Rh catalyst in gas-phase of NO by C₃H₆, *J. Appl. Electrochem.*, **30**, 11, 1223, 2000.
- [38] F. J. Willams, M. S. Tikhov, A. Palermo, N. Macleod, R. M. Lambert, Electrochemical promotion of bimetallic Rh-Ag/YSZ catalysts for the reduction of NO under lean burn conditions, *Electrochem. Acta*, **47**, 8, 1259, 2002.
- [39] B. Béguin, F. Gaillard, M. Primet, P. Vernoux, L. Bultel, M. Hénault, C. Roux, E. Siebert, Kinetics of the O₂, Pt/YSZ interface at moderate temperature in the presence of C₃H₈ in the gas phase, *Ionics*, **2**, 128, 2002.
- [40] R. N. Vannier, S. J. Skinner, R. J. Chater, J. A. Kilner, G. Mairesse, Oxygen transfer in BIMEVOX materials, *Solid State Ionics*, **160**, 1, 85, 2003.
- [41] M. C. Steil, F. Ratajczak, E. Capoen, C. Pirovano, R. N. Vannier, G. Mairesse, Thermal stability and preparation of dense membrane ceramics of BIMEVOX, *Solid State Ionics*, **176**, 29, 2305, 2005.
- [42] C. Pirovano, A. Löfberg, H. Bidet, E. Bordes-Richard, M. C. Steil, R. N. Vannier, BIMEVOX as dense membrane in catalytic reactor (ME = Co, Cu, Ta), *Solid State Ionics*, **177**, 26, 2241, 2006.
- [43] Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble soutenue par F. Petitbon, « *Electrochimie des BIMEVOX électrode à oxygène* », France, 1996.
- [44] A. Billard, P. Vernoux, Electrochemical catalysts for hydrocarbon combustion, *Topics in Catalysis*, **44**, 3, 369, 2007.
- [45] S. Bernard, L. Retailleau, F. Gaillard, P. Vernoux, A. Giroir-Fendler, Supported platinum catalysts for nitrogen oxide sensors, *Appl. Catal. B*, **55**, 1, 11, 2005.
- [46] F. Dorado, A. de Lucas-Consuegra, C. Jiménez, J-L. Valverde, Influence of the reaction temperature on the electrochemical promoted catalytic behaviour of platinum impregnated catalysts for the reduction of nitrogen oxides under lean burn conditions, *Appl. Catal. A*, **321**, 1, 86, 2007.

CHAPITRE V

**APPLICATION DE LA PROMOTION
ELECTROCHIMIQUE DE LA CATALYSE A LA
COMBUSTION DU PROPENE**

**« Il ne sert à rien d'être intelligent seul
soyons-le ensemble... »
Dicton insalien**

Chapitre V

Application de la promotion électrochimique de la catalyse à la combustion du propène

Résumé	99
V.1 Les échantillons de référence	100
V.1.1 L'échantillon " carotté " C-ref2	100
V.1.2 Les échantillons " pastillés " P-ref1 et P-ref2.....	102
V.1.3 Comparaison des catalyseurs conventionnels	104
V.2 Les catalyseurs électrochimiques BIMEVOX-YSZ-Pt	104
V.2.1 Influence de la porosité du film de platine sur les propriétés catalytiques	104
V.2.2 Impact de la polarisation électrique	106
V.2.2.1 Mélange sans vapeur d'eau	106
V.2.2.2 Rôle de la vapeur d'eau	108
V.3 Les catalyseurs électrochimiques CGO-Pt	110
V.3.1 Comparaison des performances catalytiques sans polarisation	111
V.3.1.1 Etude du vieillissement	112
V.3.1.2 Comparaison des performances à l'état " vieilli "	113
V.3.2 Impact de la polarisation électrique sur les performances catalytiques de CGO-Pt(22) à l'état " vieilli "	115
V.3.2.1 Température supérieure à 200 °C	115
1) Mélange stœchiométrique	115
2) Forte teneur en oxygène	116
V.3.2.2 Température inférieure à 200 °C	117
V.3.3 Récapitulatif de l'influence de la polarisation	119
Bibliographie	122

RESUME

Les performances catalytiques des échantillons de référence « carottés » et « pastillés » ont été évaluées pour la combustion du propène. Ces données serviront de base de comparaison. Plusieurs types de catalyseurs électrochimiques anioniques ont été testés et ont démontré des effets non faradiques significatifs. Il apparaît tout de même que la technologie à base de BIMEVOX est limitée et ne peut pas répondre aux attentes industrielles. Un autre électrolyte a été sélectionné, l'oxyde de cérium dopé à l'oxyde de gadolinium (CGO), sur lequel une étude de vieillissement thermique a été réalisée. L'échantillon le plus performant, soit celui contenant 73 µg de platine, a démontré des effets NEMCA sous différentes pressions partielles d'oxygène et à très basse température. D'autre part, il ne semble pas que la vapeur d'eau soit un facteur limitant l'utilisation des catalyseurs électrochimiques. Par exemple, pour un mélange à 5 % de vapeur d'eau et 6,5 % d'oxygène, un gain de 40 % a été obtenu sous une polarisation positive à une température de 190 °C.

ABSTRACT

Catalytic performances of reference catalysts qualified as “a core boring” or “pelleted” were performed for propene combustion. All these data will be used for a comparison. Many kinds of anionic electrochemical catalysts have been tested and were found to exhibit NEMCA effects. Nevertheless, results have shown the limitation of BIMEVOX-based electrochemical catalysts for an industrial application. A new solid electrolyte based on ceria doped gadolinia (CGO) was selected to evaluate the impact of the polarization. The best catalyst containing only 73 µg of platinum was polarized under various partial pressures of oxygen and at very low temperature. The water vapour does not seem to be a limiting factor for implemented electrochemical promotion phenomena. For example, for a reactive mixture containing 5 % of water vapour and 6,5 % of oxygen, a gain of 40 % of propene conversion was obtained under a positive polarization at 190 °C.

CHAPITRE V

Application de la promotion électrochimique de la catalyse à la combustion du propène

Dans le cas de réglages moteurs basés sur le concept de combustion interne à basse température (Low Thermal Combustion ou LTC), la composition des gaz d'échappement sera amenée à changer pour contenir moins d'oxydes d'azote mais de plus fortes teneurs en réducteurs imbrûlés, comme le monoxyde de carbone ou le propène [1-3]. Ainsi, nous avons évalué l'apport de la promotion électrochimique pour cette nouvelle problématique des motorisations Diesel, en considérant uniquement l'oxydation totale du propène dans un milieu riche en oxygène et contenant de la vapeur d'eau. Plusieurs études traitent de la combustion du C₃H₆ du fait de son importance d'un point de vue industriel et aussi parce qu'elle reste une réaction modèle pour évaluer les performances catalytiques de nouveaux matériaux [4-10]. Comme précédemment, nous évaluerons dans un premier temps les performances catalytiques des échantillons dits de référence pour pouvoir les comparer à celles des catalyseurs électrochimiques. La composition du mélange réactionnel utilisé est la suivante (imposée par le groupe PSA):

$$\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 1670 \text{ ppm}/10 \text{ \%}/5 \text{ \%}$$

La réaction souhaitée est la combustion totale:



L'évaluation des catalyseurs électrochimiques en combustion totale du propène a été réalisée par rapport à plusieurs références, celles déjà présentées dans le chapitre IV, et aussi pour des nouveaux catalyseurs dont les caractéristiques seront décrites ci-après (cf. paragraphes V.2 et V.3).

V.1 Les échantillons de référence

V.1.1 L'échantillon « carotté » C-ref2

L'échantillon appelé C-ref2, déjà utilisé en réduction catalytique sélective des NO_x (Chapitre IV), ayant donné les meilleures performances, est encore pris comme référence pour

Chapitre V : Application de la promotion électrochimique de la catalyse à la combustion du propène

cette nouvelle réaction. Rappelons qu'il est constitué d'une carotte d'un monolithe en cordiérite de type nid d'abeille, enduit par des nanoparticules de platine dispersées sur de l'alumine. La masse de platine contenu dans l'échantillon est élevée (870 μg). Par ailleurs, comme indiqué dans le chapitre précédent, la structure de l'échantillon de référence industriel est assez différente de celle des catalyseurs électrochimiques composés d'une pastille dense et non de canaux (cf. Figure. IV.4. du chapitre IV). Dans le cas des catalyseurs électrochimiques, le mélange gazeux « lèche » la surface du film de Pt tandis que dans le cas de la pastille carottée, il peut traverser les canaux. La prise de température est donc beaucoup plus adaptée et précise pour les catalyseurs électrochimiques que pour l'échantillon industriel.

La procédure d'étude est réalisée en plusieurs étapes :

- introduction du mélange réactionnel à température ambiante,
- montée en température ($5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$),
- plateau à $300\text{ }^\circ\text{C}$ pendant une heure,
- et refroidissement jusqu'à la température ambiante ($5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Les teneurs en propène sont enregistrées pendant la montée et la descente en température. Afin d'évaluer les performances catalytiques nous avons choisi de comparer les valeurs des T_{10} , T_{20} et T_{50} .

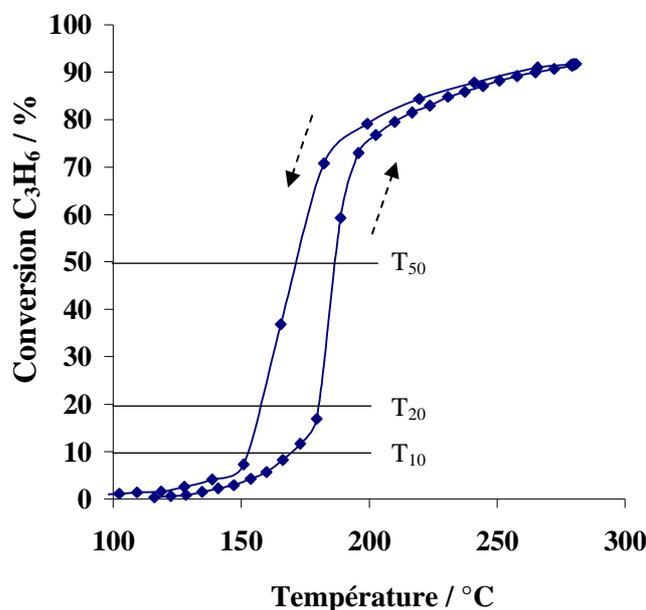


Figure V.1. Variations de la conversion du C_3H_6 en fonction de la température pour l'échantillon de référence C-ref2. Mélange réactionnel : $\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 1670\text{ ppm}/10\text{ }^\circ/5\text{ }^\circ$. Débit total : $10\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$.

La figure V.1. présente les performances catalytiques de C-ref2 qui atteint un maximum de conversion de 93 %. Il est possible qu'une partie du flux gazeux n'ait pas la possibilité de

traverser correctement l'échantillon (by-pass). L'échantillon étant fragile, certains canaux peuvent être altérés. De plus, l'exothermicité de la réaction et la conductibilité thermique du support expliquent le décalage observé entre la montée et la descente en température. En effet, la réaction de combustion du propène étant très exothermique, une forte conversion a tendance à chauffer la surface du catalyseur.

Tableau V.I. Mesures des T_{10} , T_{20} , et T_{50} en montée et descente de température pour C-ref2.

Température / °C	T_{10}	T_{20}	T_{50}
en montée	173	182	186
en descente	152	162	173

V.1.2 Les échantillons « pastillés » P-ref1 et P-ref2

Une autre série de catalyseurs de référence a été testée afin d'assurer une comparaison plus réaliste avec les catalyseurs électrochimiques, en termes de quantité de platine, de prise de température et de contact gaz/catalyseur. Ces échantillons¹ ont été fournis par le laboratoire de Catalyse et Spectrochimie de l'ENSICAEN. Cette série est constituée de deux catalyseurs en poudre mis sous forme de pastilles très fines (de l'ordre de 0,1 mm d'épaisseur et de 16 mm de diamètre) par pressage uniaxial. La pastille poreuse étant très fragile, elle est placée sur un support dense : une pastille d'électrolyte solide de YSZ (épaisseur = 1 mm, diamètre = 17 mm).

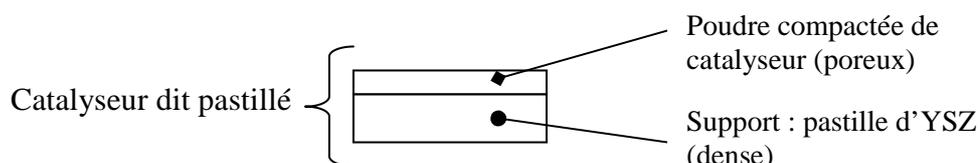


Figure V.2. Schéma du catalyseur pastillé (P-ref1 et P-ref2).

L'ensemble est inséré dans le réacteur électrocatalytique de la même manière que les catalyseurs électrochimiques, ainsi la poudre compactée est posée directement sur le fritté en quartz. Le mélange réactionnel vient lécher la poudre compactée contenant le catalyseur

¹ Ces catalyseurs ont été fournis par le Dr. Daturi, ils servent de référence dans le cadre de projets de recherche européens sur la dépollution automobile.

comme dans le cas des catalyseurs électrochimiques. De plus, la prise de température a lieu dans les mêmes conditions.

Deux types de poudres ont été compactés, puis testés. Le premier échantillon, P-ref1 est constitué de platine dispersé sur un support de cérine-zircone de composition $Ce_{0,68}Zr_{0,32}O_2$. Cet échantillon contient 160 μg de platine (0,7 % en masse de platine) dispersé à 64 %. La surface spécifique est de $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Il a été préalablement calciné à 600 °C. Le second échantillon (P-ref2) est aussi constitué de particules de platine, d'une masse totale de 150 μg , supportées sur de l'alumine (0,8 % en masse de Pt). La dispersion n'a pas été indiquée pour ce dernier. La charge en platine des échantillons de référence pastillés est voisine de celle des catalyseurs électrochimiques, ce qui facilite la comparaison de leurs performances. Notons que P-ref2 a été vieilli à 800 °C sous une atmosphère qui ne nous a pas été précisée.

Pour comparer les deux références, la procédure d'étude est modifiée ; le plateau est fixé à 400 °C afin d'être sûr d'obtenir l'oxydation totale du propène, puisque les échantillons ont déjà subi un vieillissement thermique.

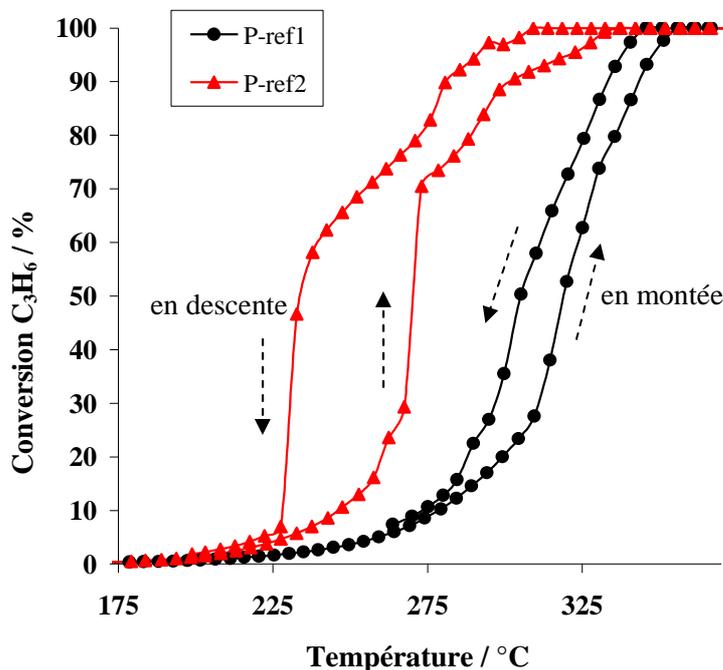


Figure V.3. Variations de la conversion du C_3H_6 en fonction de la température pour les échantillons P-ref1 et P-ref2. Mélange réactionnel : $C_3H_6/O_2/H_2O = 1650 \text{ ppm } 10 \%/5 \%$. Débit total : $10 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$.

Les performances des deux références sont différentes malgré des quantités proches de platine. La nature du support, le mode de préparation et le traitement thermique sont

responsables de ces disparités et particulièrement de l'hystérésis observée pour P-ref2. D'ailleurs, on observe pour ce catalyseur, à partir de 70 % (en montée), un épaulement de la variation de conversion, indiquant que la réaction est limitée par la diffusion des gaz.

V.1.3 Comparaison des catalyseurs conventionnels

Le tableau V.II. récapitule l'ensemble des données concernant les échantillons fournis par les divers partenaires du projet. L'échantillon directement carotté dans le monolithe est le plus performant. La comparaison est cependant difficile puisque les échantillons ont été élaborés par des méthodes spécifiques et ont subi un traitement particulier. Néanmoins, l'ensemble de ces résultats nous sera utile pour savoir si la technologie des catalyseurs électrochimiques est suffisamment intéressante et viable économiquement.

Tableau V.II. Comparaison des T_{10} , T_{20} , et T_{50} en montée et descente de températures pour tous les catalyseurs conventionnels.

	C-ref2			P-ref1			P-ref2		
Température	$T_{10}/^{\circ}\text{C}$	$T_{20}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10}/^{\circ}\text{C}$	$T_{20}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10}/^{\circ}\text{C}$	$T_{20}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50}/^{\circ}\text{C}$
en montée	173	182	186	279	299	320	247	261	270
en descente	152	162	173	275	288	305	226	227	233
Masse de Pt	870 μg			160 μg			150 μg		
Masse du catalyseur				0,22 mg			0,18 mg		
Support	Pt- Al_2O_3 déposé sur cordiérite			$\text{Ce}_{0,68}\text{Zr}_{0,32}\text{O}_2$			Al_2O_3		
Traitement subi	Vieilli à 700 $^{\circ}\text{C}$ (10 h sous O_2)			Vieilli (1 h à 600 $^{\circ}\text{C}$)			Vieilli à 800 $^{\circ}\text{C}$		

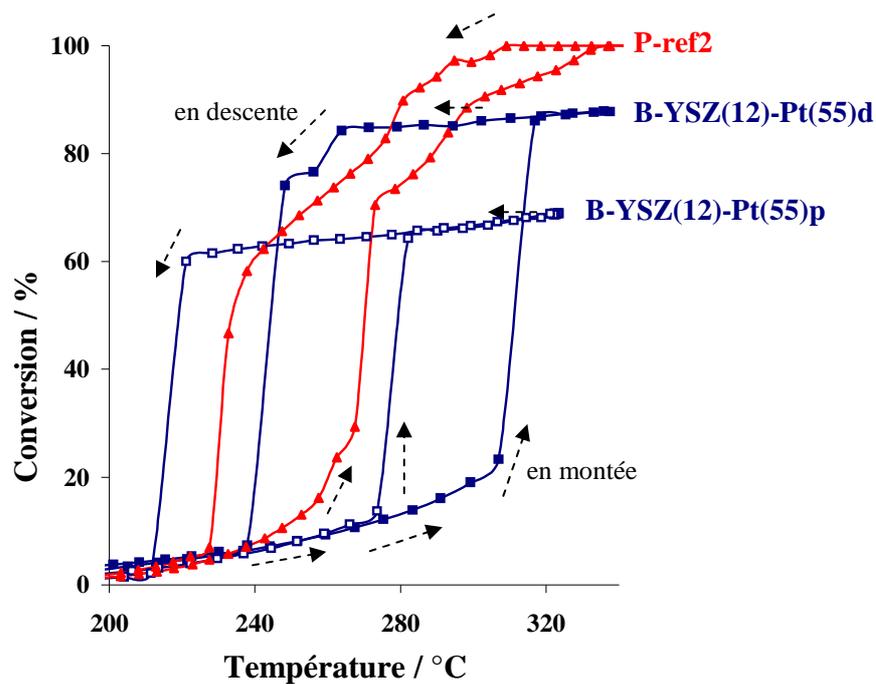
V.2 Les catalyseurs électrochimiques BIMEVOX-YSZ-Pt

V.2.1 Influence de la porosité

Une série de catalyseurs électrochimiques a été préparée avec un film mince de platine épais de 55 nm, ce qui équivaut à une quantité de platine de 150 μg (diamètre du dépôt 1,3 cm). La barrière de diffusion est constituée de YSZ et son épaisseur est ramenée à 12 nm (B-YSZ(12)-Pt(55)). Deux échantillons ont été réalisés avec la même quantité de platine mais avec une porosité différente. Pour créer de la porosité en pulvérisation cathodique, il suffit de

réaliser le dépôt à plus haute pression. Afin de distinguer les deux échantillons la lettre « d » ou « p » est ajoutée à la fin de leur nom, pour respectivement **d**ense et **p**oreux. On mesure les conversions du propène lors d'une montée et descente en température. Les échantillons sont donc testés directement en sortie d'élaboration, soit à l'état « frais ». Les conversions sont comparées à celles de l'échantillon P-ref2 qui contient la même quantité de platine. Comme le montre la figure V.3., il y a une forte hystérésis entre la montée et la descente pour les catalyseurs électrochimiques. Cette caractéristique doit être liée à la conductibilité thermique du BITAVOX qui dissipe mal la chaleur produite par l'oxydation totale du propène (réaction exothermique). Ceci peut-être un avantage pour le catalyseur électrochimique puisque même avec des faibles températures de sortie des gaz (par exemple lors d'un cycle de conduite urbain), il pourra emmagasiner suffisamment de chaleur pour activer le platine.

De même, on constate que les maximums de conversion atteints pour chaque catalyseur sont différents ; un by-pass plus ou moins important est observé suivant le diamètre de l'échantillon.



*Figure V.4. Variations de la conversion du C_3H_6 en fonction de la température pour les échantillons à base de BIMEVOX. Influence de la morphologie de la couche de platine. Catalyseurs électrochimiques : B-YSZ(12)-Pt(55)**d**ense et B-YSZ(12)-Pt(55)**p**oreux. Catalyseur conventionnel : P-ref2. Sans polarisation. Mélange réactionnel : $C_3H_6/O_2/H_2O = 1650 \text{ ppm } 10 \%/5 \%$. Débit total : 10 L.h^{-1} .*

L'évaluation des performances catalytiques se fait uniquement en montée de température, pour les T_{10} , T_{20} et T_{50} afin estimer réellement l'efficacité du catalyseur sans l'influence des

propriétés thermiques de leur support respectif (Tableau V.III.). La courbe rouge relative à l'échantillon P-ref2 est indiquée à titre de comparaison.

La figure montre clairement que l'activité catalytique du catalyseur électrochimique peut être considérablement modifiée en jouant sur la morphologie de la couche active. Ainsi, une amélioration de plus de 30 °C est observée sur les valeurs de T_{20} et T_{50} des catalyseurs électrochimiques dense et poreux (à l'état frais). Il est donc possible d'augmenter de manière significative l'activité intrinsèque de la couche de platine en modifiant les conditions de dépôt. Effectivement, plus la phase active est poreuse, plus la fraction métallique (Pt) accessible aux gaz est importante.

Tableau V.III. Valeurs des T_{10} , T_{20} , et T_{50} en montée de température.

Température / °C	B-YSZ(12)-Pt(55)d	B-YSZ(12)-Pt(55)p
T_{10}	267	266
T_{20}	305	274
T_{50}	310	278

L'échantillon B-YSZ(12)-Pt(55)p, à l'état frais et sans polarisation, présente des décalages en température de + 19 °C, + 13 °C et + 8 °C, respectivement pour ΔT_{10} , ΔT_{20} et ΔT_{50} , par rapport aux performances du catalyseur P-ref2 ($\Delta T = T_{\text{B-YSZ(12)-Pt(55)p}} - T_{\text{P-ref2}}$). Par contre, il est bien meilleur que P-ref1 vieilli ($\Delta T_{10} = - 13$ °C, $\Delta T_{20} = - 25$ °C, $\Delta T_{50} = - 42$ °C).

Pour améliorer les performances et abaisser le coût du catalyseur, l'épaisseur de la phase active est également un paramètre important. Le catalyseur électrochimique « optimisé » est idéalement composé d'une fine couche composée de grains sphérique de Pt, la plus fine possible, répartis sur l'ensemble de la surface de la pastille. De cette manière, la dispersion devient maximale (proche de 100 %), tous les grains sont en contact avec le gaz. La tendance à suivre pour améliorer le comportement catalytique consiste donc à diminuer l'épaisseur de la couche jusqu'à une certaine limite, car il faut éviter la perte de conduction électronique, et à augmenter la porosité de cette dernière.

V.2.2 Impact de la polarisation électrique sur B-YSZ(12)-Pt(55)p

V.2.2.1 Mélange sans vapeur d'eau

L'échantillon a été maintenu à une température constante de 279 °C sous le mélange réactionnel sans vapeur d'eau. Plusieurs polarisations successives d'une heure ont été

effectuées. Le courant imposé était de +/- 150 μA . Sur la figure V.4. la courbe rouge indique le pourcentage de conversion et la bleue le potentiel mesuré (U_{WR}). D'après la figure V.4., il est possible d'activer le catalyseur dans ces conditions, par des polarisations positives ou négatives. Avant la première polarisation positive (ou anodique), le potentiel à l'abandon est de - 90 mV (faible taux de recouvrement en oxygène). Lors de la polarisation positive, la conversion passe de 7,6 % à 7,7 % ($\rho = + 1,01$). L'effet est donc très léger.

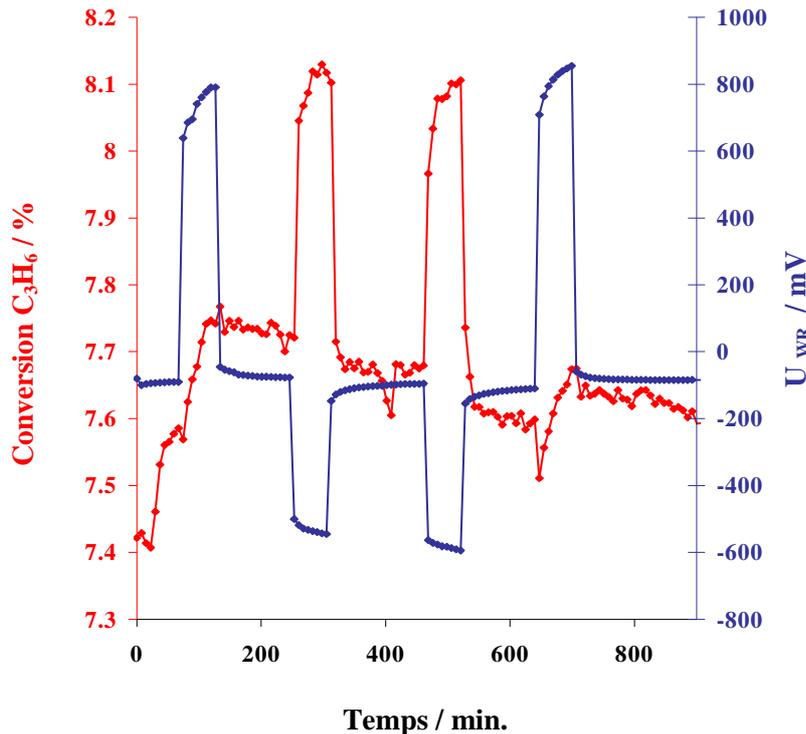


Figure V.5. Impact de la polarisation électrique sur la conversion du propène pour l'échantillon B-YSZ(12)-Pt(55)p. $T = 279\text{ }^{\circ}\text{C}$. Mélange réactionnel : $\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}_2 = 1600\text{ ppm}/10\%$. Débit total : $10\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$.

Par contre, avant la première polarisation négative (ou cathodique), le potentiel à l'abandon est de - 76 mV (le taux de recouvrement en propène est plus faible que précédemment). La conversion augmente de 7,7 % à 8,1 % sous polarisation. L'impact du courant négatif ($\rho = + 1,05$) est plus prononcé que celui de la polarisation positive ($\rho = + 1,01$). Les effets sont bien reproductibles et non faradiques, avec respectivement une valeur de lambda (Λ) égale à + 2 (polarisation positive) et - 8 (polarisation négative). On remarque aussi que l'arrêt de la polarisation positive ne permet pas un retour à la valeur initiale ; l'effet persistant existe mais est très peu marqué ($\gamma = 1,01$) [11, 12].

D'après Vayenas *et al.*, la force de la liaison chimique des adsorbats donneurs (C_3H_6) est renforcée et celle des accepteurs (O_2) est affaiblie sous l'effet d'une polarisation anodique

[13, 14]. Or, le taux de recouvrement des espèces C_3H_6 dans ces conditions est plus important que celui des O_2 . Le potentiel à l'abandon étant négatif, les espèces adsorbées donneuses sont majoritaires (C_3H_6). C'est pourquoi la polarisation anodique, favorisant la désorption du propène, a un impact très limité. Pour la polarisation cathodique, le renforcement de la force de liaison Pt-accepteur produit un effet plus significatif. L'espèce oxygène devient plus mobile et réactive ; d'un faible taux de recouvrement initial, on passe à un taux plus important, car l'adsorption des espèces oxygène (accepteur) est favorisée. La rencontre avec les molécules de propène déjà adsorbées est privilégiée.

Kaloyannis *et al.* ont déjà montré, pour un catalyseur électrochimique de type Pt/YSZ (Pt élaboré par calcination d'une pâte), un comportement similaire [15]. Le mélange étudié était le suivant : 2,7 %/4300 ppm = O_2/C_3H_6 . L'effet a été observé dans une gamme de températures comprises entre 400 °C et 460 °C. Les paramètres NEMCA obtenus sont - 2650 (Λ) et + 3,5 (ρ) sous l'effet d'une polarisation cathodique, soit nettement supérieurs à ceux obtenus avec le catalyseur B-YSZ(12)-Pt(55)p, alors que la polarisation anodique n'a pas d'effet. Dans leur cas, le propène est également majoritairement en surface puisqu'ils travaillent à faible conversion (C_3H_6 recouvre le Pt). Leur film étant élaboré par calcination d'une pâte de platine, soit avec des particules de très grandes tailles, il ne favorise pas l'adsorption de l'espèce oxygène. C'est pourquoi l'impact d'une polarisation anodique est très faible, voire inexistante. En revanche, l'impact d'une polarisation cathodique, qui favorise la mobilité et la réactivité de l'oxygène, est beaucoup plus prononcé, comme dans notre cas.

V.2.2.2 Rôle de la vapeur d'eau

Afin d'introduire de la vapeur d'eau en proportions contrôlées dans le réacteur catalytique, le flux gazeux est dévié et passe par un bulleur plongé dans un bain thermostaté contenant de l'eau déminéralisée. Le mélange se charge alors de 5 % d'eau. Lors de cette opération, une augmentation brutale de la conversion est observée pouvant atteindre jusqu'à 70 % de conversion. Le bulleur ayant un volume mort non négligeable, la pression partielle de dioxygène est augmentée, la conversion croît brutalement puis se stabilise. Il est nécessaire d'attendre environ 30 minutes avant de retrouver des valeurs légèrement plus élevées que les conversions initiales.

Sur la figure V.6., on observe l'effet de la polarisation pour un mélange contenant de la vapeur d'eau. La polarisation anodique ($i = + 300 \mu A$) permet dans les premiers instants un rapide accroissement de la conversion de 8,6 % à 12 %, suivi d'une diminution graduelle jusqu'à 10 % au bout d'une heure. Le potentiel à l'abandon initial de - 168 mV est inférieur à

celui mesuré en absence de vapeur d'eau dans les mêmes conditions. Par conséquent, la vapeur d'eau est un donneur d'électrons car la fonction de travail diminue (diminution du potentiel à l'abandon).

Le comportement est très similaire pour la polarisation cathodique ($i = -300 \mu\text{A}$) puisque la conversion augmente brutalement de 8,8 % à 11,3 % et se stabilise à 10,3 %. Finalement, les paramètres NEMCA sont du même ordre de grandeur pour les deux polarisations ($\rho = +1,1$ et $|\Delta| = 14$). De plus, on remarque un effet persistant, pour la polarisation positive ($\gamma = 1,2$).

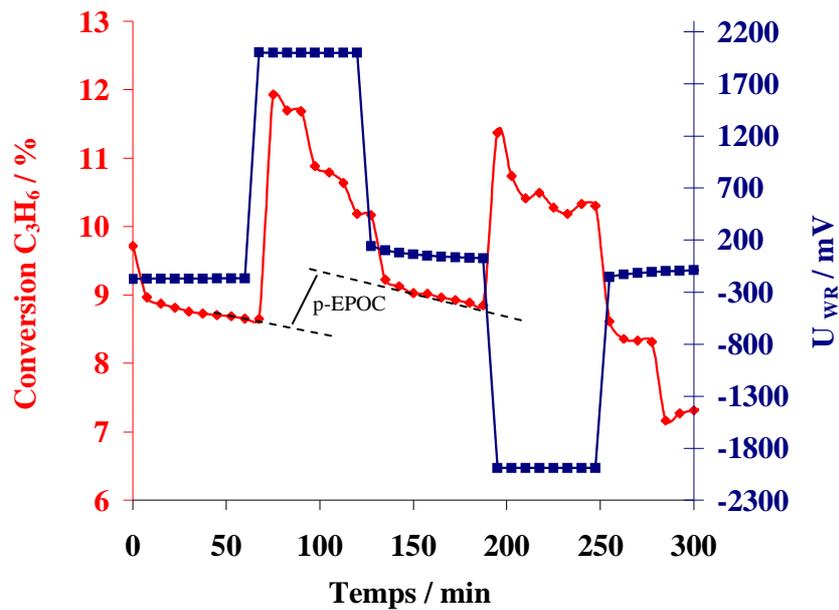


Figure V.6. Evolution de la conversion du propène en fonction de la polarisation pour l'échantillon B-YSZ(12)-Pt(55)p. Mélange réactionnel : $\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 1600 \text{ ppm}/10\%/5 \%$. $T = 279 \text{ }^\circ\text{C}$. Débit total : $10 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$.

Même si la capacité de la molécule d'eau à s'adsorber sur le platine (mécanisme de Langmuir-Hinshelwood : $v = k\Theta_{\text{C}_3\text{H}_6}\cdot\Theta_{\text{H}_2\text{O}}\cdot\Theta_{\text{O}_2}$, 3 adsorbats pour un seul site actif) limite la rencontre entre les réactifs, la promotion électrochimique de la catalyse active les propriétés catalytiques du film mince de platine. Finalement, il est assez difficile de comparer les effets avec et sans la présence de vapeur d'eau, car l'état de surface du catalyseur se modifie par l'arrivée du flux de dioxygène lors du passage sur le bulleur. L'augmentation brutale de la conversion permet le nettoyage de la surface de Pt de l'accumulation d'espèces carbonées dérivées du propène. Il est important de noter qu'un effet promoteur est réalisé quel que soit le sens de la polarisation, le gain en conversion est de 10 % en moyenne. Ce résultat est le premier répertorié en promotion électrochimique de la catalyse pour un mélange réactionnel contenant de la vapeur d'eau.

A la suite des résultats obtenus avec l'électrolyte BITAVOX, une nouvelle stratégie a été mise en place afin d'élaborer un système électrochimique plus simple, plus stable et plus performant. En effet, la configuration BIMEVOX / barrière de diffusion au bismuth / Phase active semble difficilement transposable d'un point de vue industriel. Le système tel qu'il est élaboré est stable dans le temps (quelques heures) à condition de ne pas lui imposer de changements de température trop excessifs. De plus, pour des traitements thermiques plus drastiques et plus sévères imposés par le cahier des charges des ingénieurs PSA, la couche de protection aurait été de plus en plus épaisse afin d'être toujours efficace. Or, si elle devient trop importante, l'intérêt d'utiliser le BITAVOX est perdu. La conductivité ionique est imposée par la zircone yttrée et non par l'électrolyte BIMEVOX. Par exemple, un échantillon avec une couche de protection en zircone yttrée de 100 nm a été élaboré, il n'a pas été possible d'obtenir des effets de promotion la barrière étant trop importante. En effet, les ions ne peuvent pas migrer du BITAVOX vers la phase active de Pt. C'est pourquoi un autre type de support électrolytique a aussi été étudié. Ce changement d'électrolyte permet de s'affranchir définitivement des problèmes de pollution liés au bismuth. On obtient de cette manière une configuration simple et classique. L'oxyde de cérium (CeO_2) dopé à l'oxyde de gadolinium (Gd_2O_3) plus stable chimiquement, a été choisi car sa conductivité ionique est intermédiaire entre celle de YSZ et de la famille des BIMEVOX (cf. Chapitre IV.2.2). Ce composé est le deuxième matériau conducteur oxyde le plus performant et communément nommé CGO. Il est très étudié comme électrolyte solide de pile à combustible (SOFC), ou de membrane à oxygène et aussi pour des applications en catalyse [16-22]. Par contre, il n'y a pas encore d'étude qui traite de l'utilisation de ce support en promotion électrochimique de la catalyse. Une seule étude faite en 1998 par P.D. Petrolekas *et al.* montre un comportement électrophile d'un catalyseur électrochimique de type Pt/ CeO_2 en oxydation de l'éthylène [23].

L'objectif principal est d'élaborer une nouvelle série de catalyseurs électrochimiques de type Pt/CGO afin de vérifier et valider leur efficacité aux basses températures, notamment sous polarisation. Les échantillons de CGO sont fournis par l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide de Lille (UMR-CNRS 8181) dirigé par le Professeur Payen.

V.3 Les catalyseurs électrochimiques de type Pt/CGO

Les nouveaux catalyseurs électrochimiques se caractérisant par une pastille de CGO d'un diamètre de 15 mm et de 2 mm d'épaisseur ont été élaborés à partir d'une poudre de

cérite gadolinée de composition $(\text{Ce}_{0,875}\text{Gd}_{0,125}\text{O}_{1,937})$. La poudre est mise en forme par pressage uniaxial puis isostatique sous une pression de 1750 bars puis frittée pendant 2 heures à 1550 °C avec une rampe de 5 °C.min⁻¹ pour le chauffage et le refroidissement. Un dépôt dense de platine a été préparé sur la face polie de chaque pastille. Le premier, CGO-Pt(22), contient une quantité de métal noble de 73 µg alors que le second, CGO-Pt(13), contient seulement 40 µg de platine. Une contre-électrode et une référence en or sont également déposées sur la face opposée. Les échantillons ont été testés en combustion du propène dans plusieurs conditions en faisant varier la pression partielle d'oxygène.

V.3.1 Comparaison des performances catalytiques sans polarisation

Les échantillons élaborés sur les pastilles de CGO, se différencient par la quantité de platine dans la phase active, cela permet de vérifier l'hypothèse formulée dans le paragraphe V.2.1 concernant l'épaisseur minimale et nécessaire.

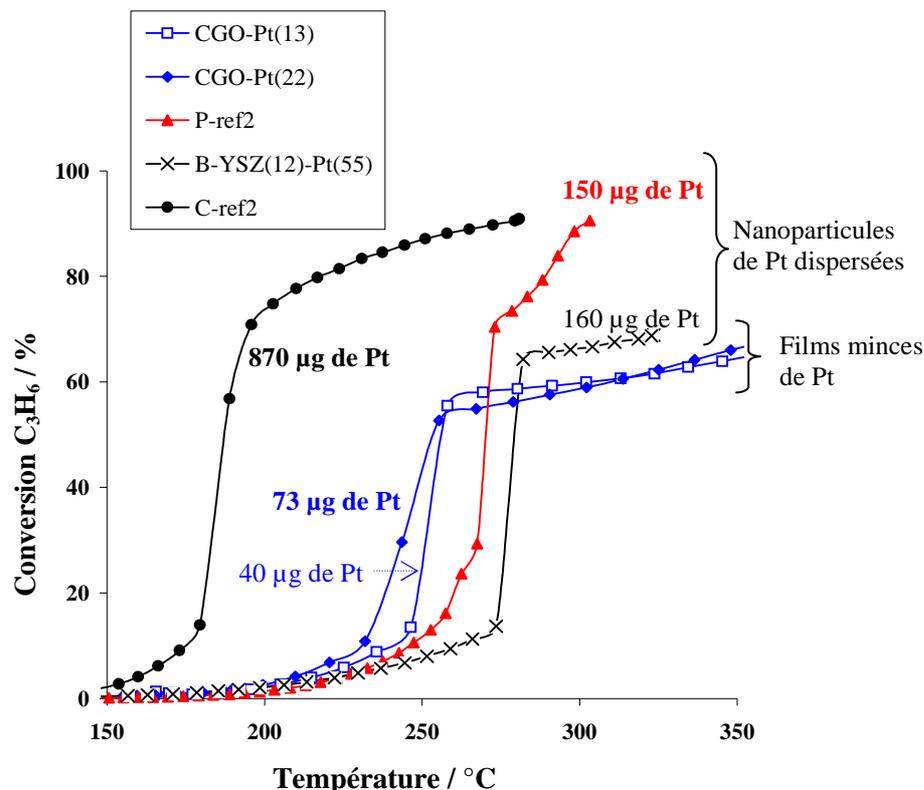


Figure V.7. Variations de la conversion en propène en fonction de la température pour l'ensemble des catalyseurs testés à l'état frais (B-YSZ(12)-Pt(55), CGO-Pt(22), CGO-Pt(13), P-ref2 et C-ref2). Sans polarisation. Mélange réactionnel : $\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 1750 \text{ ppm}/10 \text{ \%}/5 \text{ \%}$. Débit total : 10 L.h^{-1} .

Chapitre V : Application de la promotion électrochimique de la catalyse à la combustion du propène

La comparaison se fait à partir des valeurs des T_{10} , T_{20} et T_{50} en montée de température. Sur le graphique ci-avant sont ajoutées les courbes correspondant aux l'échantillon C-ref2 (référence carotté), P-ref2 (référence pastillée du programme européen) et B-YSZ(12)-Pt(55)p. Finalement, on constate que les catalyseurs électrochimiques à base de CGO (CGO-Pt(22) et CGO-Pt(13)) à l'état frais sont meilleurs que le catalyseur P-ref2 (vieilli), et avec des quantités de platine deux à trois fois inférieures. Les deux catalyseurs CGO ont un comportement très similaire, CGO-Pt(22) semble légèrement plus actif à basse température. Il contient plus de platine.

Tableau V.IV. Valeurs des T_{10} , T_{20} , et T_{50} en montée de température.

Température / °C	C-ref2	P-ref2	CGO-Pt(13)	CGO-Pt(22)	B-YSZ(12)-Pt(55)p
T_{10}	173	247	239	231	266
T_{20}	182	260	248	238	274
T_{50}	186	270	256	255	278

Il y a donc un optimum entre la quantité de platine réellement efficace et l'épaisseur du film. L'épaisseur de platine la plus efficace est comprise entre 10 nm et 50 nm.

V.3.1.1 Etude du vieillissement

Le protocole consiste en une suite de montées, plateaux d'une heure et descentes en température sous mélange réactionnel afin d'évaluer la résistance de la couche mince en température. La figure V.8. montre le schéma du programme en température qui a été effectué pour les deux catalyseurs électrochimiques. Le mélange réactionnel est introduit à 150 °C, les vitesses de chauffe et de refroidissement est fixée à 5 °C.min⁻¹. Deux montées en température sont réalisées successivement, soit à 500 °C (montée A) puis à 700 °C. La durée de chaque plateau est d'une heure. Une dernière montée (B) est réalisée après le plateau à 700 °C, la comparaison des valeurs des conversions est effectuée entre A et B.

La figure V.9. met en évidence un décalage vers les plus hautes températures pour les deux échantillons entre l'état frais et vieilli. La perte d'activité est très similaire pour les deux catalyseurs, la différence de température pour une même conversion entre la montée A et B ($T_B - T_A$) est évaluée à 40 °C en moyenne. La couche de platine fritte (augmentation de la taille des grains), ses propriétés catalytiques diminuent. La phase active d'épaisseur de 22 nm est encore légèrement plus performante que celle de 13 nm. L'échantillon CGO-Pt(22) est encore

conducteur sur l'ensemble de sa surface (a priori) alors que CGO-Pt(13) ne l'est plus totalement (des zones de la phase active ne sont plus conductrices électroniques).

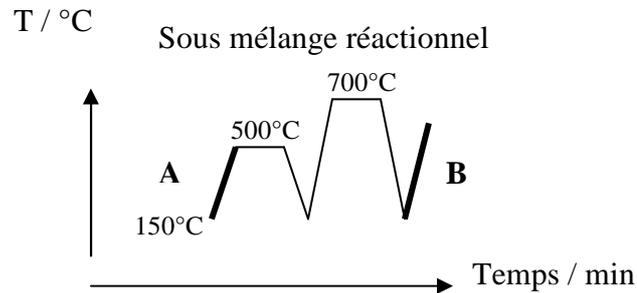


Figure V.8. Schéma du programme en température

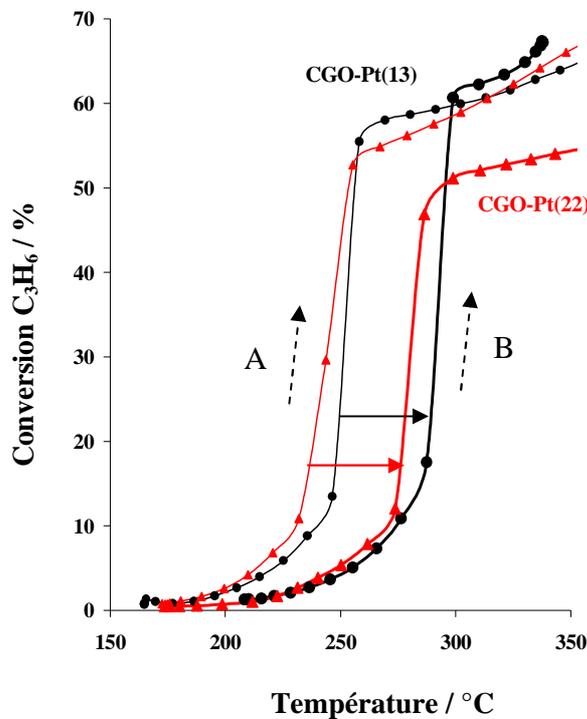


Figure V.9. Courbes des montées en température A et B pour les catalyseurs électrochimiques CGO-Pt. Mélange réactionnel : $C_3H_6/O_2/H_2O = 1750 \text{ ppm}/10 \%/5 \%$. Débit total : 10 L.h^{-1} .

V.3.1.2 Comparaison des performances catalytiques à l'état « vieilli »

Il est donc possible de comparer les échantillons à base de CGO vieilli avec le catalyseur P-ref2 vieilli (Figure V.10.). A première vue l'échantillon P-ref2 reste le plus performant, si l'on compare les T_{10} et les T_{20} entre eux (le T_{50} n'est pas pris en compte, puisque pour CGO-Pt(22) nous ne sommes plus en régime chimique).

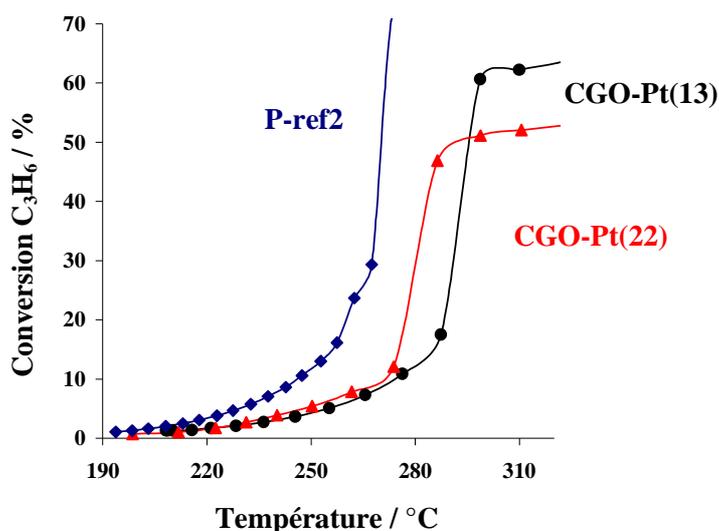


Figure V.10. Comparaison de la variation de conversion du propène pour des catalyseurs conventionnels et électrochimiques « vieillis ». Mélange réactionnel : C₃H₆/O₂/H₂O = 1750 ppm/10 %/5 %. Débit total : 10 L.h⁻¹.

Par contre, en définissant un critère d'efficacité comme le rapport entre la température pour une même conversion (T_x , avec x étant la valeur de la conversion, $x = 10\%$ ou 20%) et la masse de platine associée, il est possible de classer les catalyseurs. La formule d'efficacité est la suivante : T_x/M_{Pt} . Mais, il ne faut pas que l'écart entre les T_x de chaque catalyseur soit trop élevé, car le catalyseur efficace et économique est celui pour qui à la fois T_x et la masse de platine sont faibles. Le tableau V.V. récapitule l'ensemble des données.

Tableau V.V. Récapitulatif des T_{10} , T_{20} et T_x/M_{Pt}

Catalyseur	$T_{10}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10}/M_{Pt} \cdot 10^{-6} / ^{\circ}\text{C} \cdot \text{g}^{-1}$	$T_{20}/^{\circ}\text{C}$	$T_{20}/M_{Pt} \cdot 10^{-6} / ^{\circ}\text{C} \cdot \text{g}^{-1}$
P-ref2	247	1,6	261	1,7
CGO-Pt(22)	270	3,7	277	3,8
CGO-Pt(13)	276	6,9	290	6,7

Finalement, les catalyseurs électrochimiques même vieillis montrent tout leur intérêt puisque avec une faible quantité de platine, ils restent actifs et proches des performances du catalyseur pastillé P-ref2 ($\Delta T = T_{\text{CGO-Pt}(22)} - T_{\text{P-ref2}}$ avec $\Delta T_{10} = + 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $\Delta T_{20} = + 16\text{ }^{\circ}\text{C}$), surtout CGO-Pt(22). Néanmoins, ce critère reste limité dans sa description, puisqu'un catalyseur électrochimique composé d'une faible épaisseur de phase active aurait un rapport T_x/M_{Pt} très grand. Or, il ne faut pas oublier que le catalyseur électrochimique doit avoir une

phase active toujours percolante, donc polarisable. Ce qui signifie bien qu'il y a une épaisseur efficace et optimale à déterminer. Une couche trop fine risque de perdre son homogénéité, Billard *et al.* ont déjà montré la transformation d'une couche dense percolante en îlots dispersés à la surface de l'électrolyte sous l'effet d'un traitement thermique [24]. Ce problème sera discuté dans le chapitre VI.

CGO-Pt(22) étant le plus performant des catalyseurs élaborés jusqu'à présent, il a été sélectionné pour évaluer l'effet de la promotion électrochimique de la catalyse en combustion du propène dans divers conditions de température et de pressions partielles de dioxygène.

V.3.2 Impact de la polarisation électrique sur CGO-Pt(22) « vieilli »

V.3.2.1 Température supérieure à 200 °C

1) Mélange stœchiométrique

Les tests ont été menés à une température de travail relativement élevée pour assurer une conduction par les ions O^{2-} suffisante et une conversion en propène mesurable. Il faut noter que nous utilisons des microréacteurs avec une surface géométrique du catalyseur électrochimique d'environ 2 cm².

Afin d'observer l'impact réel d'une polarisation sur les propriétés intrinsèques d'un catalyseur, il est préférable de se placer dans des conditions de faibles conversions (régime chimique donc pour des conversions inférieures à 20 %). Ainsi, les performances catalytiques ne dépendent que de l'activité intrinsèque du catalyseur et ne sont pas limitées par d'éventuels problèmes de diffusion ou par la vitesse d'apport des réactifs.

Les premiers essais ont consisté à se placer dans un mélange proche de la stœchiométrie de la réaction d'oxydation totale du propène, soit les conditions où des effets de la polarisation ont déjà été observés en combustion du propène avec des catalyseurs électrochimiques conducteurs par les ions oxydes [13-15].

Le mélange utilisé est le suivant : 1500 ppm/1 %/5 % = C₃H₆/O₂/H₂O. Comme l'indique la figure V.11., les conversions initiales sont très faibles, inférieures à 2 %, pour l'échantillon CGO-Pt(22) vieilli. Les deux polarisations, l'une positive et l'autre négative, permettent une augmentation significative de la conversion à 250 °C. Le gain en conversion du propène est de 30 % pour un courant imposé de - 200 µA, le potentiel mesuré étant de + 1,9 V. Pour un courant de + 200 µA, le gain est légèrement inférieur (20 %) avec un potentiel mesuré de - 2,2 V. Les paramètres caractérisant l'effet NEMCA, l'efficacité faradique (Λ) et le rendement

des vitesses de réactions (ρ) sont estimés à - 2 et + 1,3 respectivement pour la polarisation négative. Sous la polarisation positive, des valeurs légèrement inférieures sont observées du fait de l'instabilité de la conversion en fonction du temps ($\Lambda = + 2$ et $\rho = + 1,2$). Un effet persistant est observé pour la polarisation positive, mais celui-ci est léger ($\gamma = 1,04$). Tout comme le catalyseur électrochimique à base de BIMEVOX (§ V.2.2.2), une amélioration de la conversion est obtenue pour les deux polarisations. Ceci met en évidence pour la première fois la possibilité d'obtenir un effet NEMCA (activation électrochimique) en utilisant un électrolyte CGO, dans les conditions stœchiométriques et en présence de vapeur d'eau à 250 °C en combustion du propène.

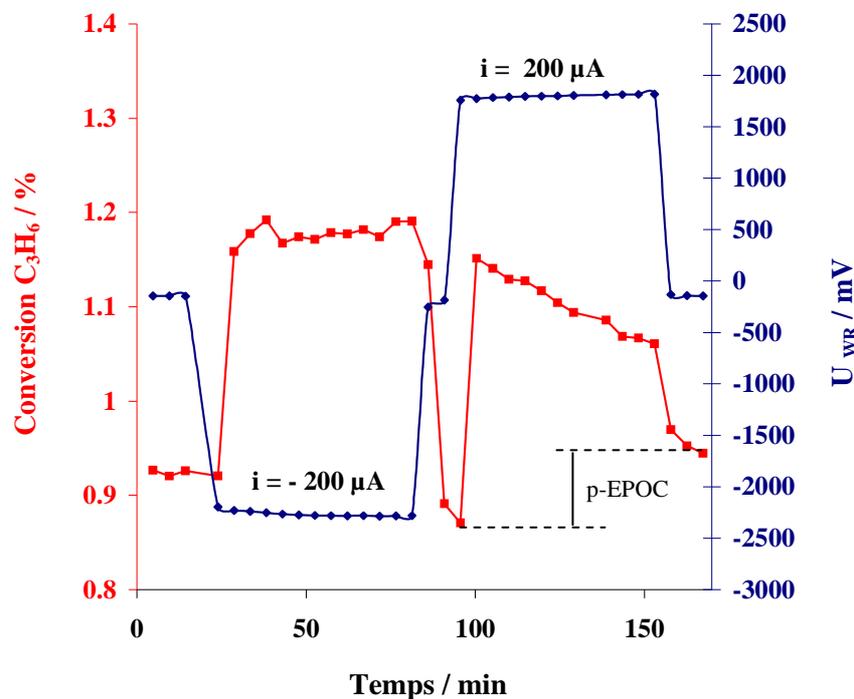


Figure V.11. Effet de la polarisation électrique sur la conversion du propène à $T = 250$ °C pour CGO-Pt(22). $i = \pm 300$ μA . Mélange réactionnel : $\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 1500 \text{ ppm}/1 \text{ } \%/5 \text{ } \%$. Débit total : 10 L.h^{-1} .

2) Forte teneur en oxygène

Les essais suivants ont été réalisés en utilisant un mélange réactionnel avec un excès de dioxygène (6,5 %) et 5 % de vapeur d'eau. Les résultats montrent un effet important de la polarisation sur la conversion du propène à $T = 220$ °C (Figure V.12.). Un gain d'activité de 15 % est observé pour un courant imposé de - 500 μA ($\Lambda = - 2$ et $\rho = + 1,1$), alors qu'il est de 30 % pour un courant de + 500 μA ($\Lambda = + 6$, $\rho = + 1,3$). Un léger effet persistant ($\gamma = 1,1$) est observé pour la polarisation anodique, la conversion tend lentement vers la valeur de conversion initiale (circuit ouvert). Ces résultats reproduisent les comportements déjà obtenus

pour un mélange à 1 % de dioxygène avec CGO et pour un mélange à 10 % pour le catalyseur électrochimique BIMEVOX. L'augmentation de la teneur en dioxygène ne modifie pas l'ordre de grandeur des gains obtenus par la polarisation, mais accentue l'effet de la polarisation anodique.

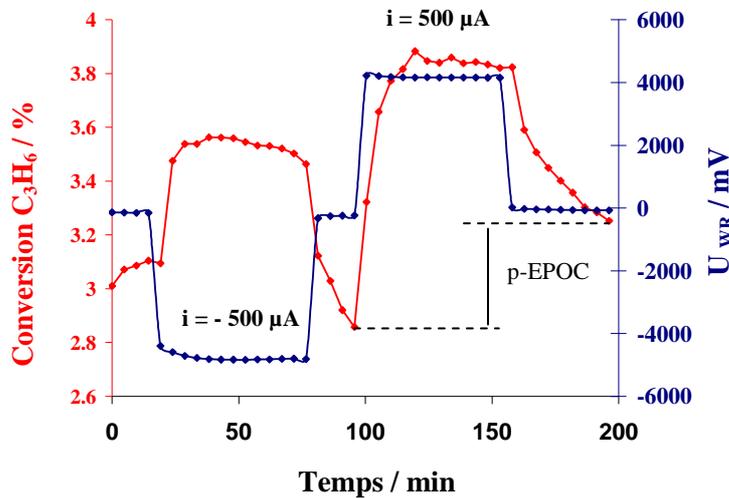


Figure V.12. Effet de la polarisation électrique sur la conversion du propène à $T = 220$ °C pour CGO-Pt(22). Mélange réactionnel : $C_3H_6/O_2/H_2O = 1500$ ppm/6,5 %/5 %. Débit total : 10 L.h⁻¹.

De plus, cela confirme l'intérêt de l'utilisation de CGO comme électrolyte solide puisqu'il permet d'utiliser la promotion électrochimique de la catalyse dans un environnement riche en dioxygène et en présence de vapeur d'eau. Cependant, il est nécessaire de vérifier l'influence de la température avant de valider définitivement CGO comme nouvel électrolyte. L'interrogation majeure concerne la possibilité d'observer un effet de la polarisation à très basse température, soit pour $T < 200$ °C, dans les mêmes conditions réactionnelles que mentionnées précédemment.

V.3.2.2 Température inférieure à 200 °C

Les polarisations ont été réalisées à 190 °C. Les figures V.13. et V.14. illustrent l'influence respective de la polarisation positive et négative (± 500 µA). La durée de polarisation est à chaque fois 2 heures et les polarisations sont espacées par 1 heure à circuit ouvert (open circuit voltage). La conversion augmente de 0,7 % à 1 % sous l'impact de la polarisation positive ($\rho = + 1,4$ et $\Lambda = + 1,7$), soit un gain de 40 %. Un effet persistant est observé ($\gamma = 1,2$) légèrement plus important que celui obtenu à 220 °C.

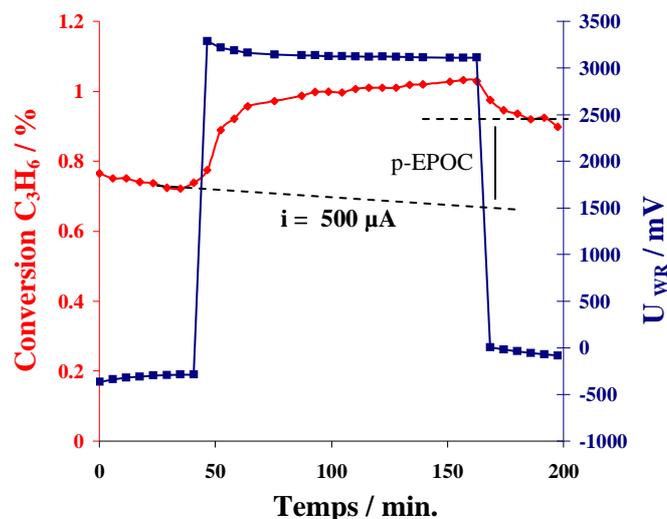


Figure V.13. Variations de la conversion du propène en fonction de la polarisation pour CGO-Pt(22). $i = + 500 \mu\text{A}$. $T = 190^\circ\text{C}$. Mélange réactionnel : $\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 1500 \text{ ppm}/6,5 \text{ \%}/5 \text{ \%}$. Débit total : $10 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$.

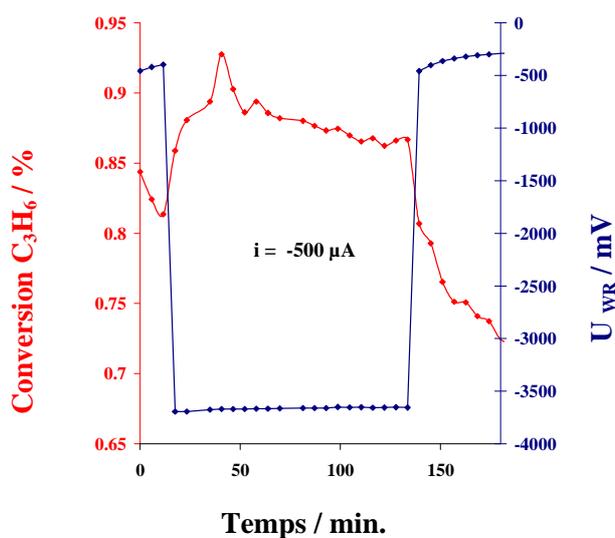


Figure V.14. Variations de la conversion du propène en fonction de la polarisation pour CGO-Pt(22). $T = 190^\circ\text{C}$. $i = - 500 \mu\text{A}$. Mélange réactionnel : $\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 1500 \text{ ppm}/6,5 \text{ \%}/5 \text{ \%}$. Débit total : $10 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$.

Pour la polarisation négative, l'effet est très atténué par la chute de la conversion en fonction du temps, à très faible conversion et très basse température, les espèces oxygènes s'adsorbent difficilement en surface. La conversion n'est pas stable avant et après la polarisation. Il n'est donc pas évident de calculer les paramètres NEMCA (Figure V.14.), l'effet semble néanmoins faradique, puisque $\Lambda = - 0,6$ (en considérant que la conversion passe de 0,8 % à 0,9 %). Ces résultats

démontrent clairement que CGO, bien que moins bon conducteur ionique que BITAVOX, est utilisable pour des applications à basse température.

V.3.3 Récapitulatif de l'influence de la polarisation pour les catalyseurs électrochimiques anioniques

Bien que les premiers résultats utilisant un système électrolytique BITAVOX avec une barrière de diffusion YSZ aient été encourageants, ce type de systèmes reste très difficile à étudier pour des raisons d'élaboration et de stabilité de la phase active dans le temps et en température. La barrière de protection peut à la suite de montées et descentes en température successives se fissurer sous la différence de dilatation thermique avec le support. Les tendances pour optimiser la phase active de platine ont été affinées et mises en évidence : elle doit être fine (entre 15 nm et 35 nm) et poreuse.

Un nouvel électrolyte a été choisi, l'oxyde de cérium dopé à l'oxyde de gadolinium. Ce dernier a été testé en combustion du propène dans différentes conditions. Pour la première fois, malgré les faibles conversions, des effets de polarisation ont été observés à très basses températures (entre 190 °C et 250 °C) pour différents mélanges réactionnels. Le système électrochimique utilisant l'électrolyte solide CGO à la place du BITAVOX semble viable et prometteur. De même, une fois la phase active stabilisée par le vieillissement, il est possible d'utiliser la promotion électrochimique de la catalyse même en présence de vapeur d'eau. Il semblerait que l'impact des polarisations anodiques et cathodiques diffèrent légèrement en fonction des conditions expérimentales. Quoiqu'il en soit, en moyenne, le gain en conversion obtenu grâce à la polarisation est au mieux de 30 %.

Plusieurs tests de polarisation ont été répertoriés sur les catalyseurs électrochimiques CGO-Pt(22) vieilli. La température et la teneur en dioxygène modifient l'amplitude de l'effet mais pas le comportement NEMCA, qui est dit « volcano » dans tous les cas répertoriés. Quel que soit le sens de la polarisation, une activation de la conversion est observée. Ce sont les polarisations positives, soit l'apport d'espèces ioniques de l'électrolyte ($O^{\delta-}$) vers la phase active qui génère un effet notable, efficace et toujours non faradique, même à une température très faible (190 °C). Par ailleurs, si la température est trop faible (ou la conversion très basse), la polarisation négative n'induit plus d'effet NEMCA mais un effet faradique.

Le tableau V.VI. ci-après résume les valeurs de Λ , les conversions initiales, les températures de tests, les catalyseurs électrochimiques utilisés et les mélanges réactionnels.

Tableau V.VI. Récapitulatif général des effets de promotion pour les catalyseurs électrochimiques anioniques

Catalyseurs électrochimiques	T / °C	Conversion initiale C ₃ H ₆ / %	Λ	i / μ A	Conditions O ₂ /H ₂ O
B-YSZ(12)-Pt(55)	279	7,6	+ 2	+ 150	10 % O ₂
		7,7	- 8	- 150	
		8,6	+ 14	+ 300	10 %/5 % = O ₂ /H ₂ O
		8,8	- 14	- 300	
CGO-Pt(22)	250	0,9	+ 2	+ 200	1 %/5% = O ₂ /H ₂ O
		0,9	- 2	- 200	
	220	2,8	+ 6	+ 500	6,5 %/5 % = O ₂ /H ₂ O
		3,1	- 2	- 500	
	190	0,7	+ 1,7	+ 500	6,5 %/5 % = O ₂ /H ₂ O
		0,8	- 0,6	- 500	

Il faut aussi souligner le fait que les effets persistants (p-EPOC) ont toujours été observés sous les polarisations positives où les ions issus de l'électrolyte sont amenés en surface du platine. Leur temps de vie (ou leur réactivité) dépend de la température et de la nature de la réaction, a priori plus la température est faible et le milieu riche en oxygène, plus l'effet est marqué.

La valeur de lambda peut aussi être calculée à partir des conversions initiales et des courants d'échange suivant la formule suivante [13]:

$$\Lambda = 2Fr_0 / I_0 \quad (1)$$

avec r_0 la vitesse catalytique sans polarisation et I_0 le courant d'échange entre l'électrolyte solide et le platine. Il apparaît clairement que, quelle que soit la température, plus les

conversions initiales sont importantes et plus les valeurs de lambda (Λ) sont grandes. La variation de la valeur de lambda avec la conversion initiale est quasi linéaire (Figure V.15) ce qui semble indiquer que la valeur du courant d'échange est stable dans ce domaine de température pour les deux types de catalyseurs électrochimiques. La morphologie du film de platine ayant été vieilli pour tous les catalyseurs doit présenter les mêmes caractéristiques. Par conséquent, un catalyseur électrochimique encore plus actif à basse température, devrait présenter des coefficients d'efficacité faradique plus élevés.

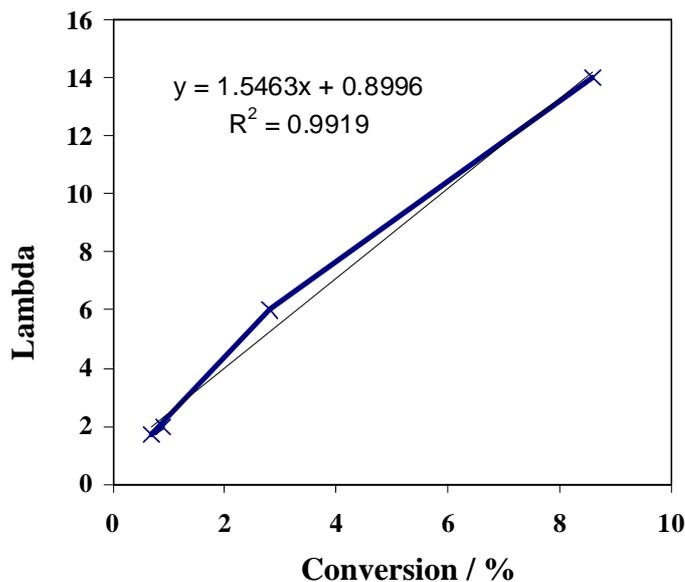


Figure V.15. Variation de lambda en fonction de la conversion initiale pour la combustion du propène.

Finalement, en remplaçant l'électrolyte il a été possible de s'affranchir définitivement des problèmes de pollution liés au bismuth. CGO-Pt est validé comme nouveau système catalytique électrochimique. Néanmoins, des tests de durabilité doivent être entrepris pour étudier le problème du vieillissement thermique de la phase active. En effet, la couche mince de platine risque toujours de ne plus percoler à la suite des traitements thermiques, l'utilisation de la promotion électrochimique deviendrait dès lors impossible. C'est pourquoi le nouvel objectif défini est d'améliorer **la résistance thermique ou thermorésistance de la phase active**. Toute cette problématique est développée dans le chapitre VI.

Bibliographie

- [1] C. A. Idicheria, L. M. Pickett, Effect of EGR on diesel premixed-burn equivalence ratio, *Proceedings of the combustion Institute*, **31**, 2931, 2007.
- [2] G. H. Abd-Alla, Using exhaust gas recirculation in internal combustion engines: a review, *Energy Conversion and Management*, **43**, 8, 1027, 2002.
- [3] Y. Jamal, T. Wagner, M. L. Wyszynski, Exhaust gas reforming of gasoline at moderate temperatures, *Int. J. Hydrogen Energy*, **21**, 6, 507, 1996.
- [4] G. Mata, R. Trujileno, M. A. Vicente, C. Belver, M. Fernandez-Garcia, S.A. Korili, A. Gil, Chromium-saponite clay catalysts: Preparation, characterization and catalytic performance in propene oxidation, *Appl. Catal. A*, **327**, 1, 1, 2007.
- [5] D. Shee, T. V. Malleswara Rao, G. Deo, Kinetic parameter estimation for supported vanadium oxide catalysts for propane ODH reaction: Effect of loading and support, *Catalysis Today*, **118**, 3, 288, 2006.
- [6] K. Rida, A. Benabbas, F. Bouremmad, M. A. Pena, E. Sastre, A. Martinez-Arias, Effect of calcination temperature on the structural characteristics and catalytic activity for propene combustion of sol-gel derived lanthanum chromite perovskite, *Appl. Catal. A*, **327**, 2, 173, 2007.
- [7] K. Rida, A. Benabbas, F. Bouremmad, M. A. Pena, A. Martinez-Arias, Surface properties and catalytic performance of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ perovskite-type oxides for CO and C_3H_6 combustion, *Catal. Comm.*, **7**, 12, 963, 2006.
- [8] M. Machida, K. Ochiai, K. Ito, K. Ikeue, Synthesis, crystal structure and catalytic activity for C_3H_6 combustion of La–Sr–Cu–O–S with K_2NiF_4 -type perovskite structure, *J. Catal.*, **238**, 1, 58, 2006.
- [9] F. Dorado, A. de Lucas, P. B. Garcia, A. Romeo, J-L. Valverde, Copper ion-exchanged and impregnated Fe-pillared clays: Study of the influence of the synthesis conditions on the activity for the selective catalytic reduction of NO with C_3H_6 , *Appl. Catal. A*, **305**, 2, 189, 2006.
- [10] A. Martínez-Arias, C. J. Conesa, M. Fernández-García, A. J. Anderson, Supported Metals in Vehicle Emission Control, Imperial College Press, *Catalysis Science Series*, **5**, 283, 2005.
- [11] Thèse de l'Ecole Polytechnique Federale de Lausanne soutenue par A. Jaccoud, « Electrochemical promotion of Pt catalyst for a gas phase reactions » n°3748, Suisse, 2007.
- [12] A. Jaccoud, C. Falgairrette, G. Foti, C. Comminellis, Charge storage in the $\text{O}_{2(g)}$ /Pt/YSZ system *Electrochim. Acta*, **52**, 28, 7927, 2007, publications herein.

- [13] C. G. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda, D. Tsiplakides, *Electrochemical Activation of Catalysis: Promotion, Electrochemical Promotion Metal-Support Interactions*, Kluwer Academic/Plenum, New-York, 2001.
- [14] C. G. Vayenas, M. M. Jaksic, S. Bebelis, S. G. Neophytides, *Activation of Catalysis in Modern Aspects of Electrochemistry*, J. O. M. Bockris, B. E. Conway, R. E. White Eds, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New-York, **29**, 57, 1996.
- [15] A. Kaloyannis, C. G. Vayenas,
Non-faradaic electrochemical modification of catalytic activity: 12. Propylene oxidation on Pt, *J. Catal.*, **182**, 1, 37, 1999.
- [16] P. S. Manning, J.D. Sirman, J.A. Kilner,
Oxygen self-diffusion and surface exchange studies of oxide electrolytes having the fluorite structure, *Solid State Ionics*, **93**, 125, 1997.
- [17] E. Ruiz-Trejo, J. D. Sirman, Y. M. Baikov, J. A. Kilner,
Oxygen ion diffusivity, surface exchange and ionic conductivity in single crystal gadolinia doped ceria, *Solid State Ionics*, **113**, 565, 1998.
- [18] A. Atkinson, A. Selçuk,
Mechanical behaviour of ceramic oxygen ion-conducting membranes, *Solid State Ionics*, **134**, 59, 2000.
- [19] J. A. Lane, J. A. Kilner,
Oxygen surface exchange on gadolinia doped ceria, *Solid State Ionics*, **136**, 927, 2000.
- [20] E. Ramirez-Cabrera, A. Atkinson, D. Chadwick,
Catalytic steam reforming of methane over $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-x}$, *Appl. Catal. B*, **47**, 2, 127, 2004.
- [21] M. Wisniewski, A. Boreave, P. Gelin,
Catalytic CO_2 reforming of methane over Ir/ $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-x}$, *Catal. Comm.*, **6**, 9, 596, 2005.
- [22] S. Pinol, M. Morales, F. Espiell,
Low temperature anode-supported solid oxide fuel cells based on gadolinium doped ceria electrolytes, *Journal of Power Sources*, **169**, 1, 2, 2007.
- [23] P.D. Petrolekas, S. Balomenou, C.G. Vayenas,
Electrochemical promotion of ethylene oxidation on Pt catalyst films deposited on CeO_2 , *J. Electrochem. Soc.*, **154**, 1202, 1998.
- [24] A. Billard, P. Vernoux,
Electrochemical catalysts for hydrocarbon combustion, *Topics in Catalysis*, **44**, 3, 369, 2007.

CHAPITRE VI

**DEVELOPPEMENT DE CATALYSEURS
ELECTROCHIMIQUES THERMORESISTANTS**

« Qui ne tente rien n'a rien »

Chapitre VI

Développement de catalyseurs électrochimiques thermorésistants

Résumé	125
VI.1 Etude de la morphologie de la phase active	127
VI.1.1 Elaboration et caractérisation d'un film composite Pt-TiO ₂	127
VI.1.2 Diffraction des Rayons X à Hautes Températures (DRX-HT)	129
VI.1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)	130
VI.2 Mesures des activités catalytiques en combustion du propène dans les conditions automobiles	132
VI.2.1 Protocole opératoire	132
VI.2.2 Bilan	133
VI.3 La nouvelle configuration des catalyseurs électrochimiques	136
VI.3.1 Le choix du conducteur mixte	137
VI.3.1.1 <i>Test de validation</i>	137
VI.3.1.2 <i>Elaboration de la couche de LSM par pulvérisation cathodique magnétron</i> ..	140
VI.3.2 Propriétés catalytiques de YSZ-LSM-Pt élaboré par PVD	141
VI.3.2.1 <i>Impact de la polarisation pour YSZ-LSM(80)-Pt(2) à l'état frais</i>	141
1) Combustion du propène dans les conditions proches de la stoechiométrie	142
2) Perspectives pour le catalyseur de type YSZ-LSM-Pt	142
VI.3.2.2 <i>Autre application du catalyseur électrochimique : rôle de capteur</i>	143
VI.4 Conclusions partielles	144
Bibliographie	146

RESUME

Dans ce chapitre sont discutées deux voies possibles pour élaborer des catalyseurs électrochimiques thermorésistants. Le traitement thermique simulant le test de durabilité étant très sévère, le vieillissement de la couche mince de platine limite considérablement l'utilisation des catalyseurs électrochimiques élaborés par pulvérisation cathodique. La première approche consiste à améliorer les propriétés de thermorésistance de la phase active en synthétisant un composite platine-oxyde de titane. Les diffractogrammes et les micrographies électroniques confirment le maintien de la percolation d'un film composite par rapport au film témoin après un traitement thermique à 700 °C. Néanmoins, l'ajout d'un dopant dans la phase active diminue son activité catalytique. Cette solution est donc partiellement satisfaisante. Une seconde approche propose de séparer la fonction d'électrode de la fonction d'activité catalytique du film mince. Pour cela, une couche mince d'oxyde conducteur mixte (LSM) est élaborée par pulvérisation cathodique magnétron entre le support et la phase active. Les résultats obtenus semblent très prometteurs. Cette configuration inédite de catalyseur électrochimique n'est pas uniquement applicable en dépollution automobile.

ABSTRACT

Two ways to elaborate thermal resistant electrochemical catalysts are discussed in this chapter. The thermal treatment required to simulate the catalyst ageing is so important and drastic that changes of the morphology limit the application of thin PVD coatings films for catalytic utilizations. The first approach consists to synthesize a composite film by co-sputtering where titanium dioxide is incorporated into the platinum matrix (platinum-titania coating). X-ray diffraction measurements and SEM micrographs confirm that Pt-TiO₂ coatings are still homogenous and ready for polarization tests after a thermal treatment at 700 °C whereas a single Pt film is not conductive. Unfortunately the catalytic activity for propene combustion under lean-burn conditions strongly decreases. That is why a second way was considered, consisting in an original design of the electrochemical catalyst. The electronic conductivity is separated from the catalytic function, by inserting between the support and the active phase a mixed conductor oxide (LSM). This oxide is also prepared by magnetron sputtering. At fresh state, the results seem very promising. They show that this original configuration of electrochemical catalyst could also be used to other reactions, not only for depollution applications.

CHAPITRE VI

Développement de catalyseurs électrochimiques thermorésistants

La technologie des catalyseurs électrochimiques en couches minces présente un inconvénient majeur à travers *la modification morphologique* de la phase active métallique. En effet, soumise à des contraintes thermiques, un film dense de platine perd ses propriétés catalytiques et son homogénéité par coalescence des grains. Elle devient alors de plus en plus difficilement polarisable.

D'après les précédents chapitres, il a été constaté pour les films de platine d'une épaisseur de 22 nm et 13 nm, une diminution de l'activité catalytique d'une quarantaine de degrés en moyenne après un traitement thermique d'une heure à 700 °C sous mélange réactionnel ($C_3H_6/O_2/H_2O$). Pire, l'échantillon CGO-Pt(13), n'est plus totalement conducteur électronique sur l'ensemble de la surface. Ces résultats sont en accord avec ceux de Billard *et al.*, qui ont observé différentes morphologies pour des films minces de platine soumis à un traitement thermique prolongé [1]. Dans cette étude, des catalyseurs électrochimiques anioniques de type YSZ-Pt avec différentes épaisseurs de platine (YSZ-Pt(8), YSZ-Pt(15), YSZ-Pt(60) et YSZ-Pt(120)) ont été testés en combustion du propane. Après une stabilisation effectuée pendant 12 heures sous mélange réactionnel ($C_3H_8/O_2 = 2000 \text{ ppm}/1 \%$), les dépôts de platine élaborés, d'épaisseurs 8 nm et 15 nm, ont montré une morphologie de moins en moins couvrante. Ces échantillons n'ont pas pu être polarisés, alors que ceux ayant une épaisseur supérieure (60 nm et 120 nm) ont montré des effets NEMCA significatifs. Si l'épaisseur de la phase active est trop faible, après un traitement thermique, certaines particules de platines (agglomérats) peuvent être isolées électriquement. De même, Jaccoud *et al.*, ont également mis en évidence le changement de morphologie d'une couche de platine de 200 nm déposée par PVD après un traitement thermique sous O_2 pendant 4 heures à 700 °C [2]. Plus le traitement thermique est sévère, plus la couche dense de platine acquiert une morphologie inadaptée pour la promotion électrochimique de la catalyse due à la perte de conductivité électrique. Il est donc indispensable de mettre en place une stratégie pour limiter ce phénomène. Deux voies sont discutées dans ce chapitre ; la première consiste à augmenter la résistance de la phase active lors de son élaboration par PVD et la seconde propose une nouvelle configuration pour les catalyseurs électrochimiques.

VI.1 Etude de la morphologie de la phase active

VI.1.1 Elaboration et caractérisation d'un film composite Pt-TiO₂

L'idée retenue pour obtenir des couches minces de platine moins sensibles aux traitements thermiques est de pulvériser en simultané du métal (Pt) et un autre métal plus facilement oxydable tel que le titane (Ti) dans une atmosphère réactive (Ar + O₂). De cette manière, des précipités d'oxyde (TiO₂) très stables thermiquement sont dispersés dans la matrice de platine. Ces précipités sont supposés empêcher ou limiter la diffusion des atomes de Pt. Ce principe est très connu des métallurgistes, et est notamment utilisé pour le contrôle de la microstructure des aciers microalliés (ou dispersoïdes). Ceci est aisément réalisable à l'aide de l'enceinte de pulvérisation du laboratoire, équipée de deux magnétrons. Pour cette étude, tous les dépôts sont réalisés sur des pastilles de YSZ.

Six échantillons, identiques deux à deux, ont été élaborés à cet effet. Une référence de PtO_x est donc réalisée par pulvérisation de la seule cible de Pt en présence d'une atmosphère argon-oxygène. Deux autres dépôts dans lesquels une fraction de dioxyde de titane a été incorporée sont également synthétisés par pulvérisation simultanée de platine et du titane au sein d'une même atmosphère réactive à basse pression (Ar + O₂). A cette étape de l'étude, on ne cherche pas la performance catalytique mais à tester la résistance aux contraintes thermiques d'une couche composite Pt-Ti-O par rapport à celle d'un témoin. Afin d'obtenir une estimation de la quantité d'oxyde de titane que l'on incorpore dans la phase métallique, il est nécessaire de connaître la vitesse de dépôt de l'oxyde de titane en fonction des conditions expérimentales. Pour les mêmes débits de gaz injectés dans l'enceinte de pulvérisation, soit de 30 cm³.min⁻¹ pour l'argon et de 10 cm³.min⁻¹ pour le dioxygène, les vitesses de dépôt de l'oxyde de titane varient en fonction de l'intensité imposée à la cible. Deux intensités sont choisies, 0,4 A et 0,9 A, permettant ainsi le dopage en TiO₂ de la phase métallique (Pt) à 3 % et 25 % en volume de la couche mince. L'intensité de la cible sur le platine est de 0,1 A. Finalement, on obtient 3 paires d'échantillons, définis ainsi :

- Echantillon témoin de PtO_x exempt de TiO₂,
- Echantillon de PtO_x faiblement chargé en TiO₂ (3 % en volume de TiO₂),
- Echantillon de PtO_x fortement chargé en TiO₂ (25 % en volume de TiO₂).

La terminologie suivante est définie pour nommer ces catalyseurs électrochimiques, YSZ-[Pt-TiO₂]ⁱ où i est le pourcentage volumique d'oxyde de titane dans la couche mince de platine.

Les noms et les caractéristiques des catalyseurs sont indiqués dans le tableau VI.I. Les échantillons sont tous conducteurs électroniques en sortie de dépôt.

Tableau VI.I. Noms et caractéristiques des nouveaux catalyseurs électrochimiques

Nom	Type de film	Volume de TiO ₂	Epaisseur totale	Masse de Pt (μg)
YSZ-Pt	Témoin		13 nm	50 μg
YSZ-[Pt-TiO₂]^{3%}	faible charge en TiO ₂	3 %	13,5 nm	
YSZ-[Pt-TiO₂]^{25%}	forte charge en TiO ₂	25 %	17 nm	

Une analyse par diffraction des rayons X à hautes températures, complétée par des micrographies électroniques, a été réalisée sur l'échantillon témoin ainsi que sur l'échantillon le plus chargé en dioxyde de titane (YSZ-[Pt-TiO₂]^{25%}). Le but est de comparer le film mince sans TiO₂ avec celui le plus fortement chargé afin d'évaluer et de visualiser le changement morphologique lié aux contraintes thermiques.

VI.1.2 Diffraction des Rayons X à Hautes Températures (DRX-HT)

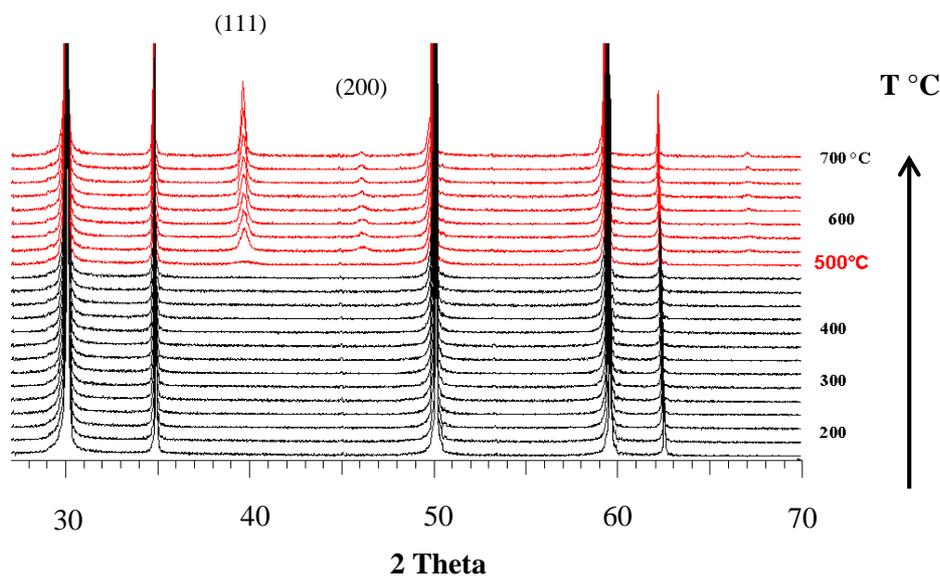
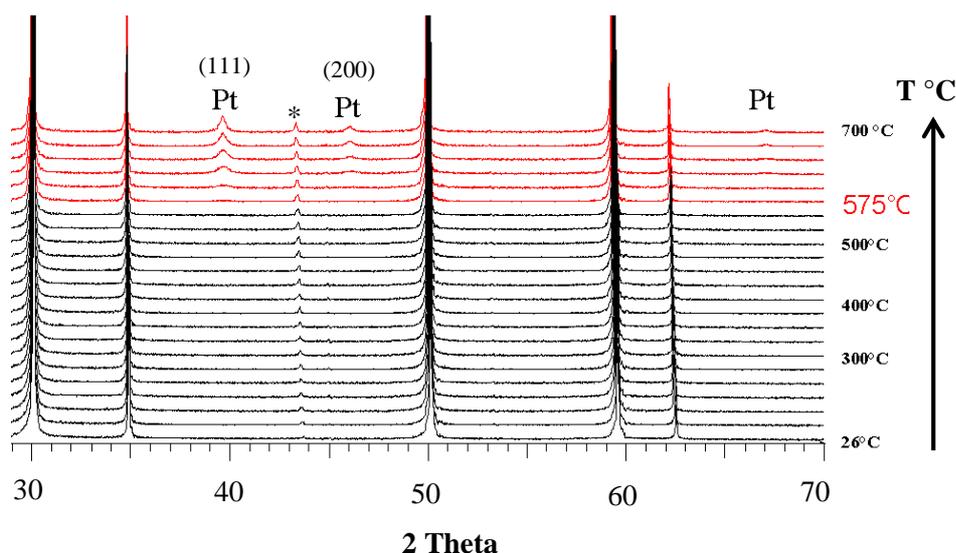


Figure VI.1. Diffractogrammes à haute température des rayons X pour l'échantillon témoin YSZ-Pt.

Sur la figure VI.1., l'échantillon YSZ-Pt est analysé ; les pics intenses correspondent à ceux du support YSZ (fiche JCPDS n°30-1468). Les pics de faibles intensités apparaissant à partir de 500 °C à environ 39°, 46° et 68° correspondent à ceux du platine (fiche JCPDS n°04-802).

L'oxyde de platine amorphe PtO_x est donc supposé se décomposer en Pt^0 (métallique). La figure VI.2., qui représente la même manipulation effectuée à partir de l'échantillon chargé à 25 % de TiO_2 , indique la température à laquelle apparaît le platine métallique (575 °C). L'effet de la présence de dioxyde de titane, sous une forme qui demeure d'ailleurs amorphe dans la mesure où aucune raie caractéristique de ses différentes variétés allotropiques n'est détectable, va donc dans le sens d'une entrave au mouvement des atomes de platine.



*Figure VI.2. Diffractogrammes à haute température des rayons X de l'échantillon fortement chargé en TiO_2 nommé $YSZ-[Pt-TiO_2]^{25\%}$.
* pic correspondant à la feuille d'or utilisée comme support*

L'incorporation d'un oxyde, même amorphe, au sein de la matrice de platine a pour conséquence de retarder la cristallisation du platine. Par ailleurs, la comparaison de l'évolution de la taille des cristallites des deux échantillons, déterminée par la formule de Scherrer, en fonction de la température, montre clairement une différence d'un facteur 2 en moyenne (Figure VI.3). Ces courbes ont été tracées à partir des mesures de largeur à mi-hauteur du pic de platine indexé (111). L'échantillon témoin présente une taille de cristallite de 9 nm à 500 °C, qui croît jusqu'à 44 nm à 700 °C. Pour l'échantillon $YSZ-[Pt-TiO_2]^{25\%}$, la taille moyenne des cristallites est de 10 nm à 600 °C et augmente à 22 nm pour une température de 700 °C. Même si l'imprécision de la mesure et la présence de microcontraintes ne permettent pas de définir des vitesses exactes de grossissement des grains. Il semblerait qu'à partir de 600 °C, la loi de vitesse soit similaire. La stratégie visant à incorporer une fraction d'oxyde métallique permet toutefois de diminuer la diffusion du platine et d'affiner sa microstructure pour une température donnée (Figure VI.3.).

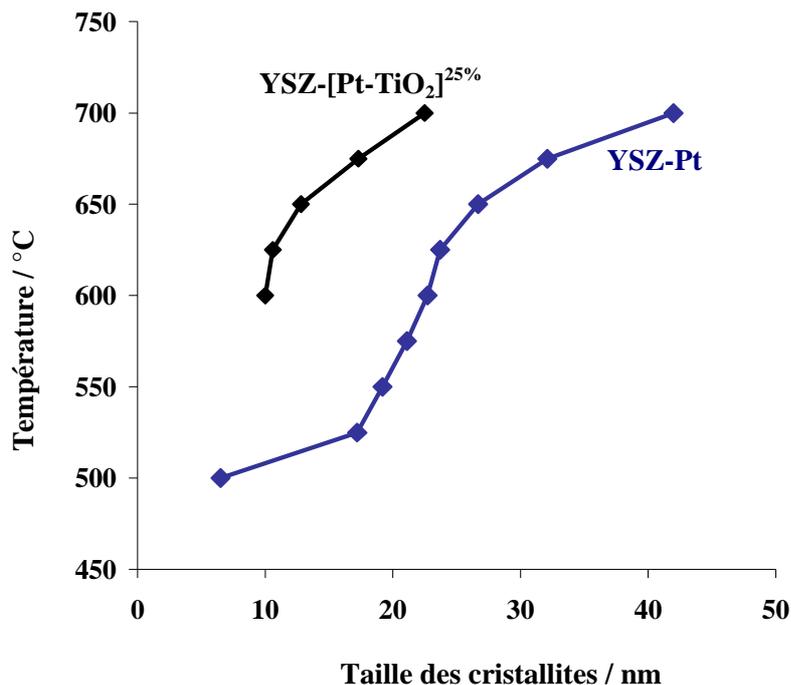


Figure VI.3. Evolution de la taille des cristallites en fonction de la température pour YSZ-Pt et YSZ-[Pt-TiO₂]^{25%}.

VI.1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les micrographies électroniques effectuées avant et après les mesures de DRX-HT, confirment un meilleur état morphologique du film contenant le dioxyde de titane. En effet, l'état de surface de l'échantillon de PtO_x est modifié par le traitement thermique, il ne devient plus totalement percolant. La couche dense de platine de PtO_x a évolué vers un revêtement de Pt sous forme d'îlots, soit des agglomérats dispersés (Figure VI.4 et VI.5). Il y a des zones électriquement isolées (zones claires sur la micrographie). Alors que le traitement thermique ne semble pas endommager la qualité du dépôt de l'échantillon YSZ-[Pt-TiO₂]^{25%}, il apparaît toujours aussi percolant, donc totalement polarisable.

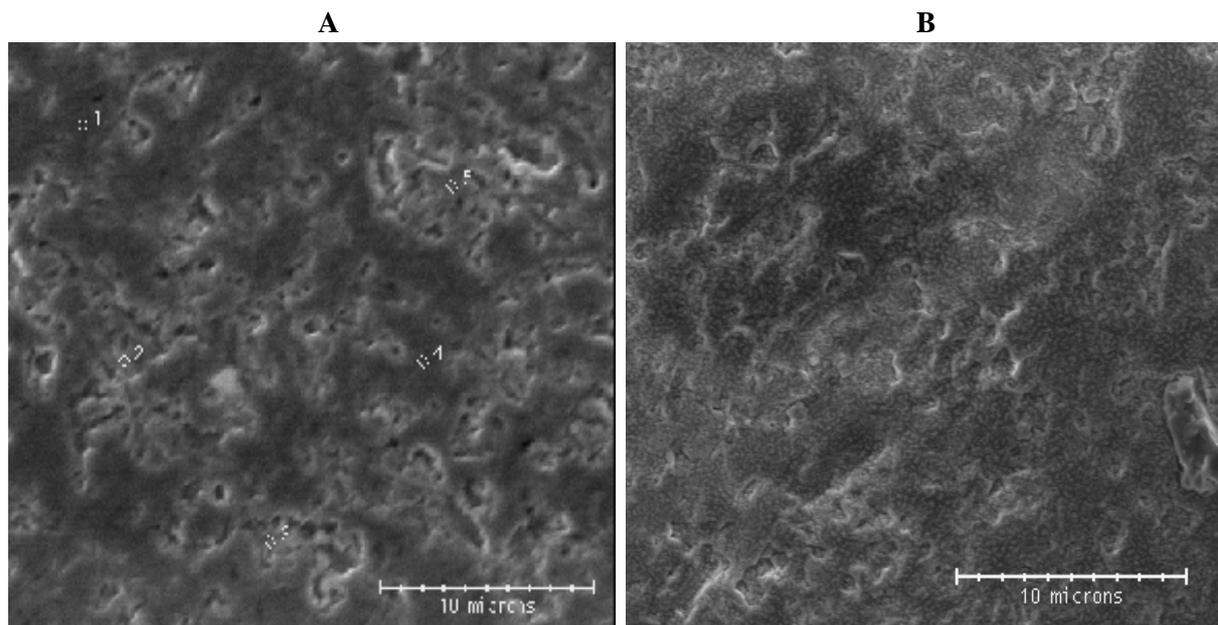


Figure VI.4. Micrographies électroniques de la surface de l'échantillon YSZ-Pt :

A- avant DRX-HT

B- après DRX-HT

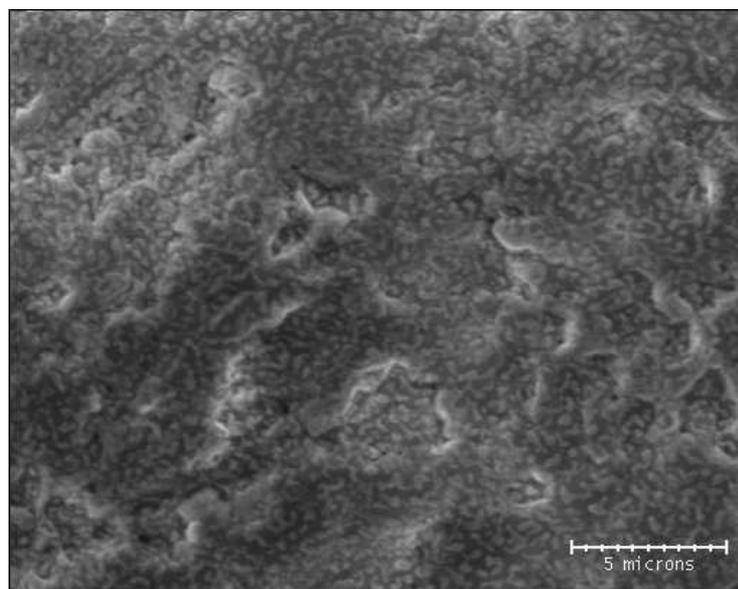


Figure VI.5. Micrographie électronique de la surface de l'échantillon YSZ-Pt après DRX-HT. Film mince de platine composé d'îlots.

La perte de la conductivité électrique est évidente, la grande majorité de la pastille de YSZ n'est plus recouverte par le platine, donc la polarisabilité de la couche est fortement diminuée.

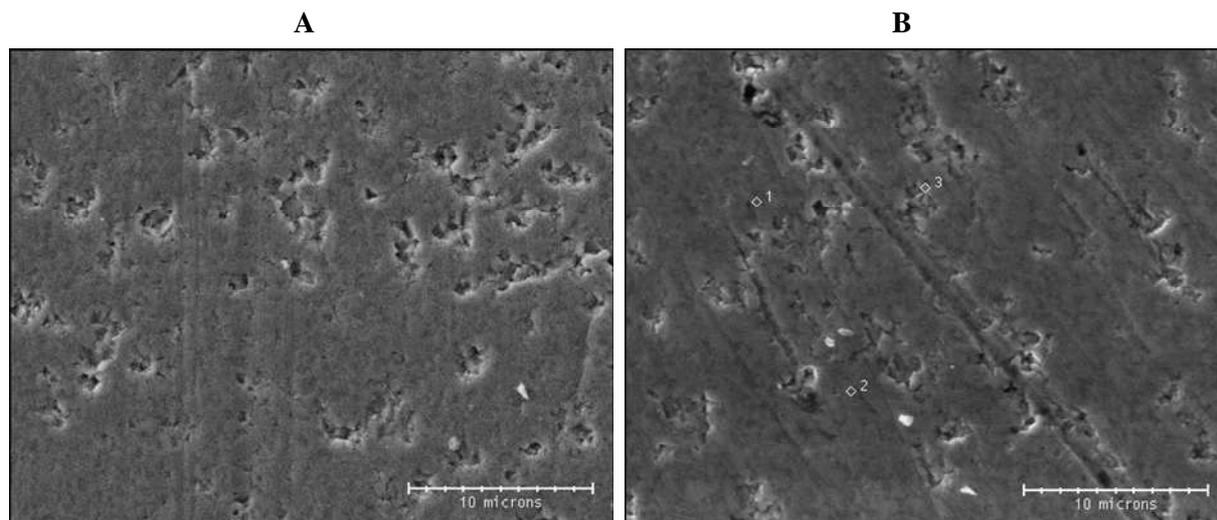


Figure VI.6. Micrographies électroniques de la surface de l'échantillon YSZ-[Pt-TiO₂]^{25%} :

A- Avant analyse DRXHT

B- Après analyse DRXHT

Finalement, en co-pulvérisant le platine avec un autre métal (oxydable) dans une atmosphère réactive, il est possible de maintenir une percolation de la phase active à plus haute température. De cette manière, on augmente la durée de vie du catalyseur électrochimique.

Il est maintenant nécessaire de connaître l'évolution de l'activité catalytique de ces catalyseurs électrochimiques, afin d'évaluer aussi leur performance catalytique en combustion du propène.

VI.2 Mesures des activités catalytiques en combustion du propène dans les conditions automobiles

VI.2.1 Protocole opératoire

Les mesures d'activité catalytique sont effectuées à partir des doubles des échantillons, YSZ-Pt, YSZ-[Pt-TiO₂]^{3%} et YSZ-[Pt-TiO₂]^{25%} qui subissent alors un traitement thermique plus ou moins sévère. Les échantillons sont comparés entre eux à l'état frais et à l'état vieilli. Directement après l'élaboration par PVD, une montée en température jusqu'à 300 °C est réalisée (état frais), puis l'étape de vieillissement qui consiste à stabiliser les échantillons à 700 °C pendant deux heures sous mélange réactionnel est effectuée. Cette dernière étape est suivie d'une autre montée en température (état vieilli). Le mélange réactionnel est introduit

dans le réacteur dès 100 °C. Les activités catalytiques des échantillons sont enregistrées pour la combustion du propène.

VI.2.2 Bilan

Sur les graphiques VI.7. et VI.8., les courbes bleues représentent la variation de la conversion en fonction de la température pour l'échantillon témoin (YSZ-Pt), les rouges et les noires, celles respectivement des phases composites faiblement et fortement chargées en TiO₂. Les traits les plus fins sont les valeurs de conversion pour la première montée (état frais) et les traits plus marqués correspondent à l'état vieilli. On observe une perte d'activité catalytique pour les trois échantillons, avec une perte plus importante obtenue pour les phases actives composites.

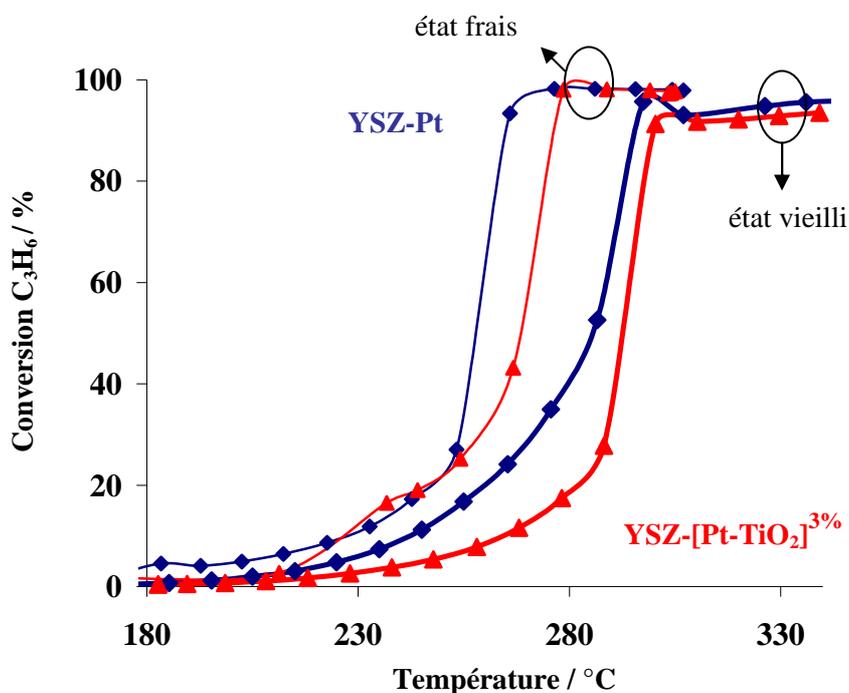


Figure VI.7. Evolution de l'activité catalytique en conversion du propène en fonction du vieillissement thermique. Catalyseurs électrochimiques : YSZ-Pt (courbes bleues) et YSZ-[Pt-TiO₂]^{3%} (courbes rouges). Mélange réactionnel : C₃H₆/O₂/H₂O = 1700 ppm/10 %/5 %. Débit total : 10 L.h⁻¹.

La différence moyenne des températures ($\Delta T = T_{\text{état vieilli}} - T_{\text{état frais}}$) comprises entre 10 % et 20 % de conversion est de 14 °C pour l'échantillon témoin alors qu'elle est de 40 °C et 60 °C respectivement pour les échantillons faiblement et fortement chargés en TiO_2 .

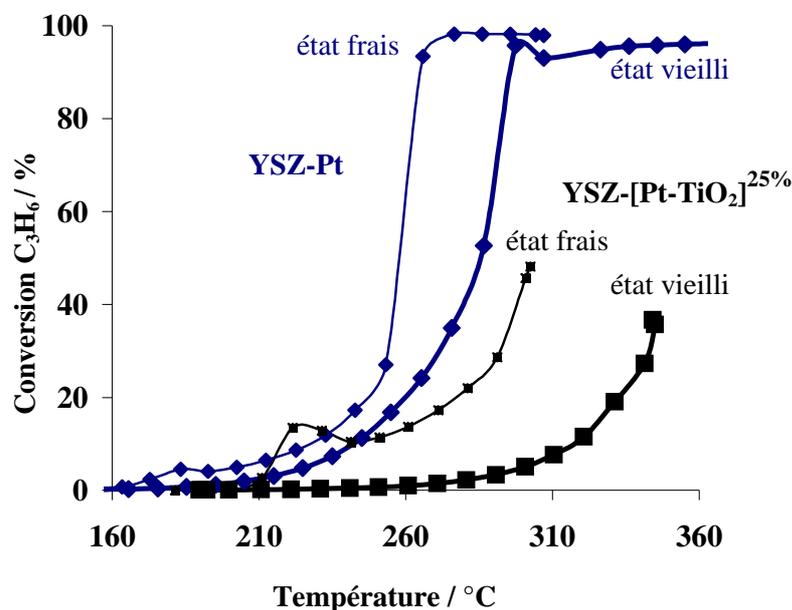


Figure VI.8. Evolution de l'activité catalytique en conversion du propène en fonction du vieillissement thermique. Catalyseurs électrochimiques : YSZ-Pt (courbes bleues) et YSZ-[Pt-TiO₂]^{25%} (courbes noires). Mélange réactionnel : $\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 1700 \text{ ppm}/10 \text{ \%}/5 \text{ \%}$. Débit total : 10 L.h^{-1} .

Finalement, plus la teneur en dioxyde de titane est élevée et plus la perte d'activité est importante. Après le traitement thermique, l'échantillon le plus performant est celui exempt de dioxyde de titane. Une réorganisation (surfactive) du film doit avoir lieu, au cours de laquelle le Pt est de plus en plus recouvert par le dioxyde de titane, inactif pour la réaction. Quelle que soit la quantité d'oxyde de titane incorporée (3 % ou 25 %), les performances catalytiques des couches composites à l'état frais et vieilli restent toujours inférieures à celles de l'échantillon témoin exempt de TiO_2 .

Le tableau VI.II. présente la valeur des T_{10} , T_{20} et T_{50} pour chaque échantillon à l'état vieilli et l'énergie d'activation associée.

Tableau VI.II. Grandeurs caractéristiques pour les catalyseurs à l'état vieilli

Echantillon	T ₁₀ / °C	T ₂₀ / °C	T ₅₀ / °C	Conducteur	Ea / kJ.mol ⁻¹
YSZ-Pt	244	260	285	Non	91,4 ± 3
YSZ-[Pt-TiO₂]^{3%}	267	280	296	Non	86 ± 3
YSZ-[Pt-TiO₂]^{25%}	319	332		Oui	109,5 ± 3

L'amélioration obtenue par l'adjonction de dioxyde de titane concerne uniquement la percolation de la couche mince. En effet, l'échantillon fortement chargé en TiO₂ est toujours percolant et donc polarisable, alors que les deux autres, soit YSZ-Pt (témoin) et YSZ-[Pt-TiO₂]^{3%}, ne sont plus conducteurs électroniques. On parvient donc à augmenter la durée de vie du catalyseur (sa morphologie sous forme de film mince) en l'alliant à du dioxyde de titane, bien que son activité catalytique soit amoindrie. Considérant que tous les échantillons sont chargés de la même quantité de platine, il est possible d'évaluer les rapports de dispersion en platine entre les échantillons. Pour une température donnée, le rapport des vitesses de réaction est égal à celui des dispersions. Entre 240 °C et 270 °C, les trois catalyseurs opèrent en régime chimique ; le rapport des dispersions (DYSZ-Pt/DYSZ-[Pt-TiO₂]ⁱ avec DYSZ-Pt et DYSZ-[Pt-TiO₂]ⁱ étant les dispersions relatives des échantillons) est égal au rapport des conversions à température constante. La valeur approximative du ratio des conversions mesurées entre T₁₀ et T₂₀ est de 2,4 entre YSZ-Pt et YSZ-[Pt-TiO₂]^{3%} et de 20 entre YSZ-Pt et YSZ-[Pt-TiO₂]^{25%}. Finalement, si la teneur en oxyde de titane est trop importante lors de l'élaboration de ces films composites métal-oxyde, les sites actifs du platine sont probablement recouverts par l'oxyde (inactif) et sont alors inaccessibles aux réactifs. Cette voie permet uniquement le maintien de l'homogénéité de la phase active au prix d'une perte d'activité catalytique. Il y a un compromis à trouver entre le pourcentage volumique de dopant oxyde assurant un état de surface correcte pour utiliser la promotion électrochimique de la catalyse et la perte d'activité catalytique que cela engendre.

Par ailleurs, en considérant une loi de type Arrhenius pour modéliser le phénomène d'adsorption des réactifs, il est possible d'évaluer l'énergie d'activation apparente en extrapolant la droite ln v en fonction de 1/T (K⁻¹), où v est la vitesse de réaction d'oxydation en mol.s⁻¹.g⁻¹_{Pt}. On constate pour les deux échantillons, YSZ-Pt et celui faiblement chargé (YSZ-[Pt-TiO₂]^{3%}), ont une énergie d'activation apparente proche, alors que pour l'échantillon fortement chargé, le processus d'adsorption semble plus consommateur

d'énergie. Ceci confirme aussi l'hypothèse d'un réarrangement surfacique et microstructural où le TiO_2 viendrait limiter l'accès des réactifs aux sites actifs (Pt).

VI.3 La nouvelle configuration des catalyseurs électrochimiques

Comme écrit précédemment, la solution de co-pulvérisation en atmosphère réactive du platine avec le titane permet juste de maintenir une percolation efficace au détriment de l'activité catalytique. Une autre voie pour améliorer la résistance en température de l'électrode-catalyseur est envisagée. Elle consiste à « repenser » le catalyseur électrochimique en découplant les rôles de catalyseur et de conducteur électronique (électrode). Ainsi, la phase active, soit essentiellement le métal noble (Pt), est déposée sur une autre couche mince de type oxyde conducteur mixte (conducteur ionique et électronique) (Figure VI.9.).

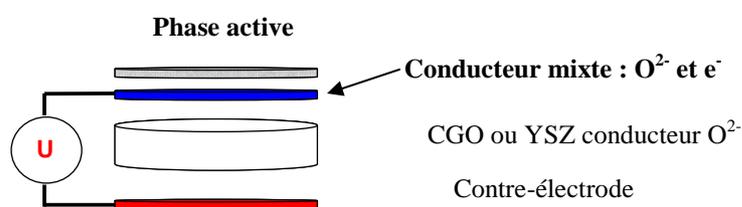


Figure VI.9. Nouvelle configuration des catalyseurs électrochimiques.

Cette configuration inédite, inspirée d'une technologie multicouche (chapitre IV), est susceptible de permettre la polarisation du catalyseur malgré la transformation de la phase active, d'un film mince en une somme d'îlots dispersés. En effet, en intercalant entre l'électrolyte choisi (YSZ ou CGO) et la phase active, un oxyde conducteur mixte, la fonction d'électrode devrait toujours être assurée par ce dernier. Finalement, le catalyseur électrochimique devient un empilement de couches minces sur l'électrolyte solide ; une couche d'un matériau conducteur mixte, puis une phase active.

A l'opposé du catalyseur de type B-YSZ-Pt, où la couche de YSZ joue le rôle de barrière de diffusion (au bismuth), on cherche ici un matériau permettant à la fois le passage des ions issus de l'électrolyte (O^{2-}) et la conduction électronique sur la totalité de la surface, quel que soit le traitement thermique subi par le catalyseur. Ainsi, la phase active (où a lieu la réaction) pourra contenir une faible quantité (ou épaisseur) de métaux nobles, la couche intercalée (oxyde conducteur mixte) jouera le rôle d'électrode.

VI.3.1 Le choix du conducteur mixte

Idéalement, le matériau conducteur mixte doit combiner un certain nombre de propriétés pour assurer au mieux sa fonction, telles que :

- posséder une stabilité chimique en température,
- posséder une bonne conductivité électronique et conductivité ionique par les ions O^{2-} (pour favoriser la promotion électrochimique) dans les conditions réactionnelles,
- posséder une compatibilité chimique avec l'électrolyte choisi (CGO ou YSZ) et la phase active (Pt),
- être un agent anti-frittant pour les particules métalliques,
- présenter une surface spécifique importante (augmentation des activités catalytiques),
- posséder une activité catalytique (si possible) pour la réaction considérée,

VI.3.1.1 Test de validation

Le matériau sélectionné est le manganite de lanthane strontié ($La_xSr_{1-x}MnO_3$ ou LSM) car il présente des propriétés de conduction et de catalyse en combustion des hydrocarbures reconnues [3-8]. Cet oxyde est le matériau de référence des cathodes de piles à combustible à haute température (SOFC, solid oxide fuel cell). Il est connu pour ses performances électrochimiques, ses stabilités thermiques et chimiques, ainsi que sa bonne compatibilité avec les composés tels YSZ et CGO [9-12]. Sa conductivité électronique est élevée pour un oxyde, de l'ordre de 1.10^2 S.cm^{-1} (à 800 °C), même si sa conduction ionique (O^{2-}) est faible ($\sim 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 800 °C) [13-16].

Afin de valider ce matériau pour notre nouvelle configuration, il est important de savoir comment se comporte un dépôt de LSM sur YSZ en termes d'activité catalytique en combustion du propène dans des conditions de dépollution automobile. Une méthode chimique simple et rapide a permis de synthétiser facilement une couche de LSM sur une membrane de YSZ. Le catalyseur élaboré est nommé YSZ-LSM_{mc}. Le mode opératoire consiste à d'abord synthétiser une poudre de LSM par complexation, puis à élaborer une encre. A l'aide d'un aérographe, l'encre est pulvérisée sur la pastille de YSZ, puis calcinée à 800 °C [17]. Les couches de LSM obtenues par cette méthode sont classiquement épaisses (de 1 à 10 μm) et poreuses. L'échantillon préparé contient environ 2 mg de matériau LSM avec un pourcentage molaire de 30 % en strontium ($La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$).

L'objectif est de vérifier la thermorésistance de ce matériau dans nos conditions réactionnelles avant de l'élaborer par pulvérisation cathodique. Le protocole d'évaluation

consiste à comparer la variation d'activité catalytique en combustion du propène pendant la montée en température à partir de l'état « frais », puis après un palier d'une heure à 500 °C et à 700 °C (Figure VI.10.). La rampe de température est de 5 °C.min⁻¹.

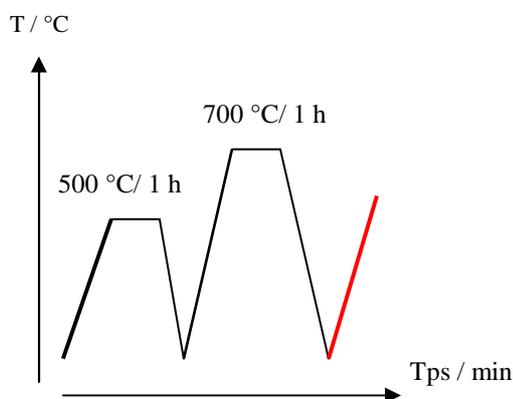


Figure VI.10. Protocole opératoire : comparaison entre l'état frais (courbe noire) et l'état vieilli (courbe rouge).

La figure VI.11. et le tableau VI.III. ci-après montrent une activité catalytique non négligeable du composé LSM, comparée à celle de la pastille seule (courbe bleue : YSZ). La stabilité thermique est excellente puisque l'échantillon lors de son élaboration a été calciné à 800 °C. La perte d'activité entre l'état frais (courbe noire) et l'état vieilli (courbe rouge) est très faible puisqu'elle est de 4 °C sur toute la gamme de température étudiée.

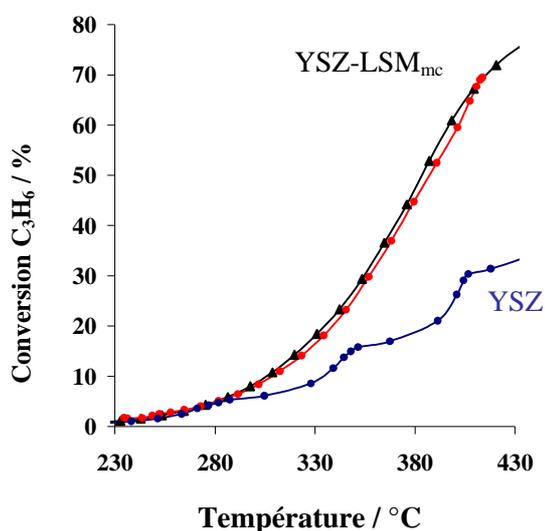


Figure VI.11. Variations de la conversion du propène en fonction de la température. Mélange réactionnel : C₃H₆/O₂/H₂O = 1550 ppm/10%/5%. Rampe en température : 5 °C.min⁻¹. Débit total : 10 L.h⁻¹

Tableau VI.III. Valeurs caractéristiques pour le catalyseur YSZ-LSM_{mc} élaboré par méthode chimique.

YSZ (blanc)	T ₁₀ / °C	T ₂₀ / °C	T ₅₀ / °C	E _a / kJ.mol ⁻¹
en montée	338	390	non atteint	
YSZ-LSM _{mc}	T ₁₀ / °C	T ₂₀ / °C	T ₅₀ / °C	78,5
état vieilli	311	334	388	

A la vue des propriétés de catalyse et de stabilité thermique satisfaisantes démontrées par le LSM, ce matériau est retenu comme sous couche pour la nouvelle génération de catalyseur électrochimique. L'objectif consiste maintenant à déposer par pulvérisation cathodique magnétron du LSM sur un électrolyte anionique dense, ce qui correspond à gérer la pulvérisation de 3 éléments simultanément. Les nouveaux catalyseurs seront de type YSZ-LSM-Pt, où le film mince de LSM devra rester percolant pour assurer une conduction électronique et ionique quel que soit le traitement thermique subi.

VI.3.1.2 Elaboration de la couche de LSM par pulvérisation cathodique magnétron.

En se servant des résultats de thèse d'une doctorante du laboratoire, *H. Seminskaya*, il a été possible de synthétiser une couche de LSM par pulvérisation. L'épaisseur dépend uniquement du temps de dépôt et est ajustée pour permettre la percolation sur toute la surface. Les débits des gaz sont de 40 cm³.min⁻¹ pour l'argon et de 10 cm³.min⁻¹ pour le dioxygène. Avec deux cibles, l'une de Mn et l'autre de La/Sr (70 % de La et 30 % de Sr molaire) et en appliquant les conditions suivantes sur la cible en Mn : I = 0,45 A avec f = 40 kHz (générateur Pinnacle +, Advanced Energy), et sur celle en La/Sr : I = 1 A avec f = 70 kHz (générateur Pinnacle++, Advanced Energy), on élabore le conducteur mixte sous forme amorphe. Les couches de LSM ont été préparées sur des substrats en YSZ. La distance entre les cibles et l'échantillon à revêtir est de 5 cm.

Une couche de LSM de 80 nm ainsi élaborée est amorphe (temps de dépôt 10 min). Une étape de cristallisation à haute température est donc nécessaire avant de déposer la phase active. Le catalyseur est recuit à 850 °C pendant 1 heure. La dernière étape est le dépôt d'un film extrêmement mince de platine (~ 2 nm). L'échantillon est nommé YSZ-LSM(80)-Pt(2).

Un diffractogramme des rayons X est ensuite réalisé afin de vérifier la structure du LSM. Les épaisseurs étant faibles, il est nécessaire de dilater les ordonnées du spectre de diffraction, pour observer les pics caractéristiques de la famille des LSM (perovskite) comme l'illustre la figure VI.12. (fiche JCPDS 40-1100) [18-20]. La composition précise est difficile à établir.

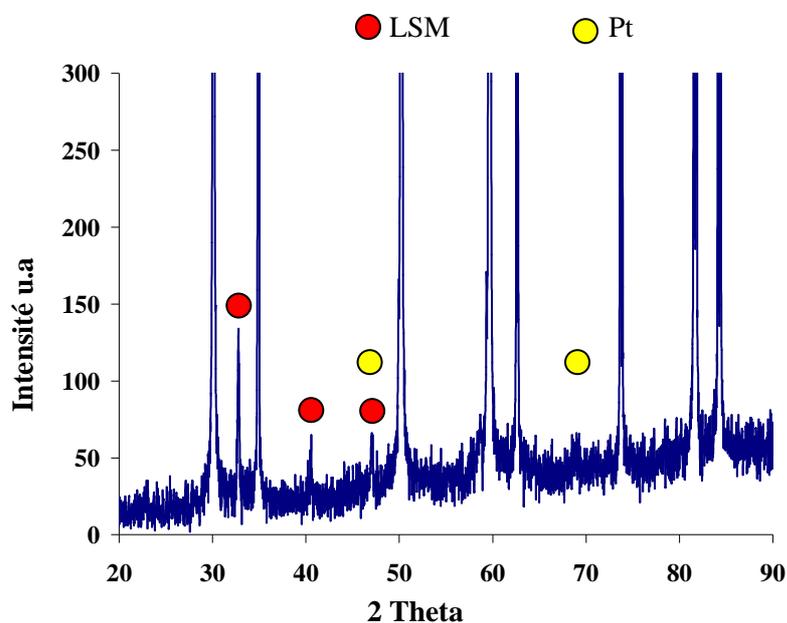


Figure VI.12. Agrandissement du diffractogramme de l'échantillon YSZ-LSM(80)-Pt(2) après recuit à 850 °C. Indexation des pics de LSM.

VI.3.2 Propriétés catalytiques de YSZ-LSM-Pt élaboré par PVD

Les expériences menées ont pour objectif de montrer que cette configuration inédite de catalyseurs électrochimiques est capable de mettre en œuvre le concept de promotion électrochimique de la catalyse en combustion du propène.

VI.3.2.1 Impact de la polarisation pour YSZ-LSM(80)-Pt(2) à l'état frais

L'épaisseur de la couche de platine de cet échantillon correspond à une masse de platine de 5 µg.

1) Combustion du propène dans les conditions proches de la stœchiométrie.

L'échantillon est stabilisé à 371 °C (**état frais**) sous le mélange réactionnel suivant :

$$C_3H_6/O_2 = 1640 \text{ ppm}/1\%.$$

i –Polarisation anodique

Un courant imposé pendant une heure de + 100 µA permet d'obtenir un effet inhibiteur ; la conversion diminue de 9 % à 7,5 %. Le potentiel à l'abandon est initialement de - 45 mV, alors qu'il se stabilise pendant la polarisation à + 800 mV. La perte relative en conversion est de 16 % et on n'observe pas d'effet persistant. La diminution de la conversion

en circuit ouvert observée avant et après la polarisation est attribuée à la coalescence des grains de platine. Les paramètres NEMCA calculés étant $\rho = 0,8$ et $\Lambda = -48$, le comportement est électrophile.

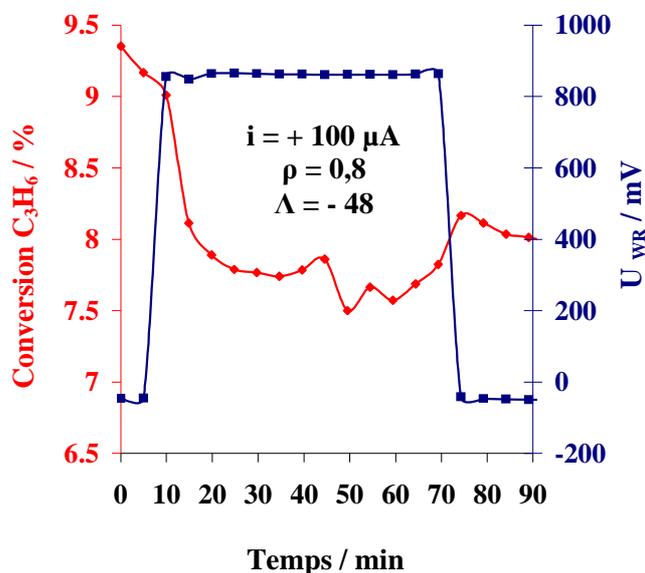


Figure VI.13. Effet de la polarisation positive en combustion du propène pour l'échantillon YSZ-LSM(80)-Pt(2). Mélange réactionnel : $O_2/C_3H_6 = 1640 \text{ ppm}/1 \%$. $T = 371 \text{ }^\circ\text{C}$. Débit total : $10 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$.

Dans ces conditions de température et avec un film de platine composé de petites tailles de particules (fine microstructure), le taux de recouvrement du propène doit être légèrement supérieur à celui de l'oxygène, voire du même ordre de grandeur. La polarisation anodique, diminuant alors la force de la liaison Pt-O, favorise ainsi la désorption des molécules d'oxygène. En surface du platine, il n'y a plus suffisamment d'espèces oxygène adsorbées pour participer à la réaction, c'est pourquoi elle est inhibée.

ii –Polarisation cathodique

Une polarisation de $-500 \mu A$ pendant une heure induit une augmentation significative de la conversion du propène (Figure VI.14). Initialement à 8 % de conversion avec un potentiel à l'abandon de -21 mV , elle passe à 11,3 %. Le gain en conversion du propène est de 40 %. L'effet est important, rapide et reproductible. En effet, le renforcement de la force de liaison de type Pt-O augmente la probabilité de rencontre de l'oxygène avec le propène adsorbé. La réaction est accélérée. Les paramètres NEMCA sont $\rho = 1,3$ et $\Lambda = -21$ et aucun effet persistant n'est observé. Le fait de pouvoir polariser au moins à l'état frais ce type de

catalyseur signifie que la sous couche de LSM joue au moins partiellement son rôle en conduction ionique. Il peut avoir du platine directement sur la pastille.

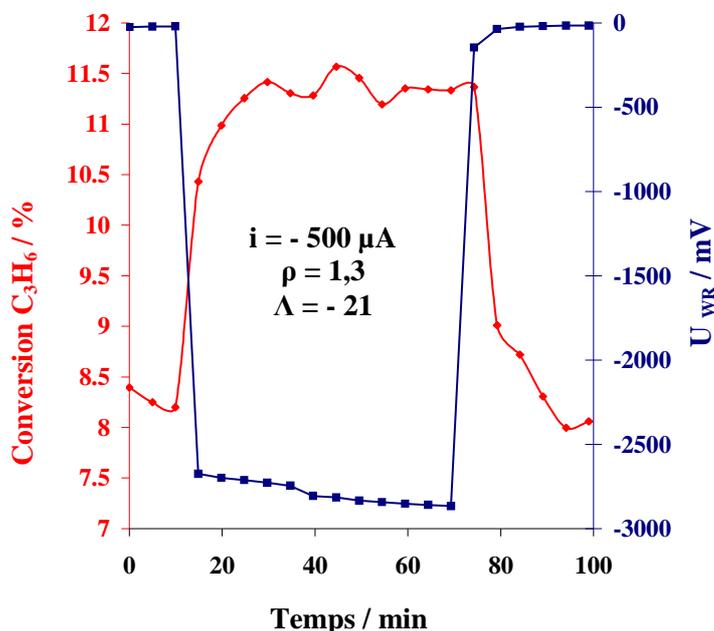


Figure VI.14. Effet de la polarisation négative en combustion du propène pour l'échantillon YSZ-LSM(80)-Pt(2). Mélange réactionnel : $O_2/C_3H_6 = 1640 \text{ ppm}/1 \%$. $T = 371 \text{ }^\circ\text{C}$. Débit total : 10 L.h^{-1} .

2) Prospectives pour le catalyseur de type YSZ-LSM-Pt

Après les tests de polarisation à l'état frais, une étape de vieillissement est réalisée. Pour accélérer le vieillissement du platine, de la vapeur d'eau (5 %) est introduite avant une montée en température à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ à une vitesse de $5 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$. L'échantillon est maintenu pendant une heure à $700 \text{ }^\circ\text{C}$, puis est à nouveau stabilisé à $371 \text{ }^\circ\text{C}$. Le mélange réactionnel est le suivant : $O_2/C_3H_6/H_2O = 1 \%/1640 \text{ ppm}/5 \%$. Des essais de polarisation ont été tentés à $371 \text{ }^\circ\text{C}$, puis à $410 \text{ }^\circ\text{C}$ sans jamais observer de modifications significatives de l'activité catalytique. Une fois retiré du réacteur électrochimique l'échantillon n'était plus conducteur à température ambiante.

A cette étape de l'étude, la composition du LSM n'est pas clairement identifiée, la présence de phases parasites n'est pas à exclure. Il faudrait réaliser des caractérisations complémentaires d'une couche épaisse ($1 \mu\text{m}$) de LSM déposée sur un substrat neutre tel qu'une feuille d'or ou du quartz afin de déterminer précisément la composition du LSM en présence. De même, une étude sur l'évolution structurale et morphologique de cette couche à haute température dans des conditions oxydantes et humides est nécessaire. Il est aussi possible que la différence de dilatation thermique entre YSZ et la couche de LSM détériore la

qualité de la sous couche par fissuration. Par ailleurs, une étude de la conductivité électronique d'une couche mince de LSM dans nos conditions en fonction de son épaisseur est indispensable pour valider cette approche.

Ces résultats étant obtenus en fin de thèse, il n'a pas été possible d'optimiser l'étape d'élaboration de la sous couche de LSM par PVD. Il serait néanmoins intéressant de tester cette configuration sur un réacteur tubulaire, le revêtement de LSM serait pulvérisé directement sur un tube de YSZ (ou CGO), et les prises de contact se feraient uniquement sur le LSM (et non pas sur le platine). De plus, avec un catalyseur électrochimique tubulaire, la surface développée étant plus grande, les conversions meilleures, les tests de polarisation se rapprocheront encore plus de la réalité industrielle.

VI.3.2.2 Autre application du catalyseur électrochimique : rôle de capteur

Que ce soit un catalyseur électrochimique de type CGO-Pt ou un catalyseur de type YSZ-LSM-Pt, l'un et l'autre ont aussi la possibilité de fonctionner en tant que capteur au sein du pot d'échappement. Ils peuvent ainsi informer sur l'état du catalyseur et son activité. Effectivement, il existe une relation directe entre le potentiel à l'abandon et l'activité du catalyseur [21-26].

Si l'oxygène à l'interface d'un catalyseur électrochimique à base de Pt est en équilibre avec la phase gazeuse, le potentiel en circuit ouvert (sans polarisation) de l'électrode-catalyseur, ΔU°_{WR} , est donné par l'équation de Nernst (sans réaction chimique) :

$$\Delta U^\circ_{WR} = (RT/4F)\ln(a_{Pt}/a_{Au}) \quad (1)$$

où a_{Pt} et a_{Au} sont respectivement l'activité thermodynamique de l'oxygène sur le platine et sur l'or. Dans nos conditions, l'or peut être considéré comme une pseudo-référence. Ainsi, la variation du potentiel à l'abandon décrit la modification de l'activité thermodynamique de l'oxygène sur le platine c'est-à-dire les variations du taux de recouvrement en oxygène atomique à la surface du Pt. En suivant l'évolution du potentiel en fonction de la température en circuit ouvert, il est possible de rendre compte de l'activité du catalyseur lui-même, en considérant le modèle de langmuir-Hinshelwood comme mécanisme d'adsorption des réactifs (vitesse d'adsorption des réactifs = $k\Theta_O\Theta_{C_3H_6}$ avec $\Theta_O + \Theta_{C_3H_6} = 1$), puisque la vitesse de réaction est liée au taux de recouvrement de l'oxygène.

Un dernier échantillon a donc été élaboré pour vérifier si cette nouvelle configuration est aussi capable d'être utilisée dans ce cadre. L'échantillon est composé d'une couche de LSM de 60 nm d'épaisseur et d'une autre de 16 nm d'épaisseur de platine (53 μg de Pt), le tout déposé sur une pastille de CGO (CGO-LSM(80)-Pt(16)). Le mélange étudié est la combustion du propène dans les conditions automobiles. Sur la figure VI.15., on remarque que la conversion (courbe rouge) suit exactement le potentiel à l'abandon (courbe bleue). Ici, en descente de température le potentiel suit la conversion du propène. L'addition de la sous couche de LSM ne modifie pas les mesures de potentiel. Il est possible de définir deux zones, une de forte conversion (activité maximale du catalyseur) et l'autre de faible conversion (activité minimale du catalyseur). Un potentiel judicieusement choisi peut délimiter les deux zones, par exemple -50 mV : un potentiel à l'abandon (U_{WR}) supérieur à cette valeur indique une forte combustion du propène, et inversement. Les mesures du potentiel peuvent donc être programmées au préalable en fonction de chaque milieu réactionnel.

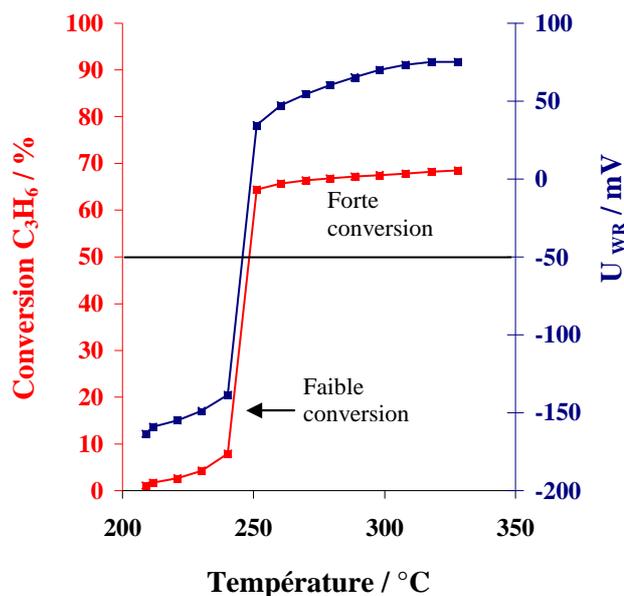


Figure VI.15. Variation de conversion du propène et du potentiel à l'abandon en fonction de la température pour l'échantillon CGO-LSM(60)-Pt(16). Mélange réactionnel : $C_3H_6/O_2/H_2O = 1600 \text{ ppm}/10 \%/5 \%$. Débit total : 10 L.h^{-1} .

VI.4 Conclusions partielles

Au regard de l'ensemble de ces résultats, la technologie des catalyseurs électrochimiques élaborés par PVD possède un inconvénient majeur : la sensibilité de la couche mince de métal noble aux traitements thermiques. En effet, pour minimiser de plus en plus la quantité de métaux nobles, les revêtements sont très fins. Or, un maintien prolongé à haute température produit une modification morphologique telle que la couche ne peut plus mettre en œuvre la promotion électrochimique de la catalyse. C'est pourquoi, deux voies de recherche ont été suivies parallèlement afin de remédier à ce problème. Premièrement, en remplaçant la phase active de platine par un composite platine-oxyde, il est possible de maintenir, pour une même quantité de platine, la polarisabilité de la couche mince. Toutefois, une charge trop importante d'oxyde nuit aux propriétés catalytiques du film. Il faut donc trouver un compromis entre le temps de vie du catalyseur et le gain en polarisation associé, face à la perte d'activité qu'engendre le dopage par un oxyde (TiO_2).

Augmenter la résistance intrinsèque de la phase active n'est pas une solution suffisante pour remplir le cahier des charges des industriels. Une configuration inédite a été proposée consistant à intercaler une couche de LSM entre l'électrolyte solide et la phase active. Cette couche est élaborée par pulvérisation cathodique magnétron, ce nouveau « design » du catalyseur électrochimique a permis de mettre en œuvre la promotion électrochimique à **l'état frais** sur un catalyseur YSZ-LSM-Pt. Dans les conditions réactionnelles testées, soit proches de la stœchiométrie, la polarisation cathodique peut assurer un gain de 40 % en conversion du propène. Même si la composition du LSM élaboré n'a pas été clairement identifiée, la configuration (CGO ou YSZ)-LSM-catalyseur et plus généralement support-oxyde mixte-catalyseur offre la possibilité d'explorer de nouvelles réactions. Mieux encore, la phase active pourrait être, au choix, un film mince de métal noble (ou une association de métaux nobles) ou un dépôt fait par imprégnation d'une solution d'un sel de métal noble. Les premiers résultats ont montré qu'il est possible d'envisager l'utilisation de cette nouvelle géométrie aussi bien comme catalyseur électrochimique que comme capteur. Associé à un calculateur, un contrôle de l'état de la combustion ou de l'état du catalyseur lui-même peut donc être réalisé par le catalyseur électrochimique.

Bibliographie

- [1] A. Billard, P. Vernoux,
Electrochemical catalysts for hydrocarbon combustion, *Topics in Catalysis*, **44**, 3, 369, 2007.
- [2] Thèse A. Jaccoud, « Electrochemical promotion for gas phase reactions » n°3748, soutenue à l'EPFL, Lausanne, Suisse, 2007.
- [3] K. Nakamura,
The defect chemistry of $\text{La}_{1-\Delta}\text{MnO}_{3+\delta}$, *J. Solid State Chem.*, **173**, 2, 299, 2003.
- [4] A. A. Leontiou, A. K. Ladavos, G. S. Armatas, P. N. Trikalitis, P. J. Pomonis,
Kinetics investigation of NO + CO reaction on La-Sr-Mn-O perovskite-type mixed oxides, *Appl. Catal. A*, **263**, 2, 227, 2004.
- [5] R. S. Guo, Q. T. Wei, H. L. Li, F. H. Wang,
Synthesis and properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ cathode by gel combustion, *Materials Letters*, **60**, 2, 261, 2006.
- [6] G. Cordel, S. Mastiri, P. Lacorre,
Physicochemical compatibility of CGO fluorite, LSM and LSCF perovskite electrode materials with $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ fast oxide-ion conductor, *Solid States Sciences*, **7**, 10, 1216, 2005.
- [7] S. J. Skinner,
Recent advances in Perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes, *International Journal Inorganic Materials*, **3**, 2, 113, 2001.
- [8] Y. Takeda, Y. Sakaki, T. Ichikawa, N. Imanishi, O. Yamamoto, M. Mori, N. Mori, T. Abe,
Stability of $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3-z}$ (A = Ca, Sr) as cathode materials for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, **72**, part 2, 257, 994.
- [9] A. Gorsjean, O. Sanséau, V. Radmiovic, A. Thorel,
Reactivity and diffusion between $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ and ZrO_2 at interfaces in SOFC cores by TEM analyses on FIB samples, *Solid State Ionics*, **177**, 19, 1977, 2006.
- [10] C-C. T. Yang, W-T. J. Wei, A. Roosen,
Electrical conductivity and microstructures of $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -8 mol% yttria-stabilized zirconia, *Materials Chem. Phys.*, **81**, 1, 134, 2003.
- [11] K. Hayashi, O. Yamamoto, Y. Nishigaki, H. Minoura,
Sputtered $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ -yttria stabilized zirconia composite film electrodes for SOFC, *Solid State Ionics*, **98**, 1, 49, 1997.
- [12] J. H. Choi, J. H. Jang, J. H. Ryu, S. M. Oh,
Microstructure and cathodic performance of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ electrodes according to particle size of starting powder, *J. Power Sources*, **87**, 1, 92, 2000.
- [13] N. Q. Minh,
Ceramic fuel cells, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 3, 563, 1993.

- [14] H. Ulmann, N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stöver, A. Ahmad-Khanlou, Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes, *Solid State Ionics*, **138**, 1, 79, 2000.
- [15] G. S. Godoi, D. P. F. De Souza, Electrical and microstructural characterization of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSM), $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_2$ (CY) and LSM-CY composites, *Materials Sc. Eng. B*, **140**, 1, 90, 2007.
- [16] W. Zipprich, H. D. Wiemhofer, Measurement of ionic conductivity in mixed conducting compounds using solid electrolyte microcontacts, *Solid State Ionics*, **135**, 1, 699, 2000.
- [17] D. Berger, V. Fruth, I. Jitaru, J. Schoonman, Synthesis and characterisation of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ with large surface area, *Materials Letters*, **58**, 19, 2418, 2004, publications therein.
- [18] Z. V. Marinkovic, L. Mancic, J. F. Cribier, S. Ohara, T. Ukui, O. Milosevic, Nature of structural changes in LSM-YSZ nanocomposite material during thermal treatments, *Materials Sci. Eng. A*, **375**, 615, 2004.
- [19] C. Chervin, R. S. Glass, S. M. Kauzlarich, Chemical degradation of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilized ZrO_2 composite cathodes in the presence of current collector pastes, *Solid State Ionics*, **176**, 1, 17, 2005.
- [20] K. Yang, J. H. Shen, K. Y. Yang, I. M. Hung, K. Z. Fung, M. C. Wang, Characterization of the yttria-stabilized zirconia thin film electrophoretic deposited on $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ substrate, *J. Alloys and Compounds*, **436**, 1, 351, 2007.
- [21] C. Wagner, *Adv. Catal.*, **21**, 323, 1970.
- [22].C. G. Vayenas, H. M. Saltsburg, Chemistry at catalytic surfaces: The SO_2 oxidation on noble metals, *J. Catal.*, **57**, 2, 296, 1979.
- [23] I. S. Metcalfe, Stabilised-zirconia solid electrolyte membranes in catalysis, *Catalysis Today*, **20**, 2, 283, 1994.
- [24] P. D. Petrolekas, S. Baleménou, C. G. Vayenas, Electrochemical promotion of ethylene oxidation on Pt catalyst films deposited on CeO_2 , *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 4, 1202, 1998.
- [25] H. G. Lintz, Solid electrolyte potentiometry aided study of reactions on oxidic catalysts - results and perspectives, *Solid State Ionics*, **136**, 727, 2000.
- [25] X. Li, F. Gaillard, P. Vernoux, The relationship of the catalytic activity and the open-circuit potential of Pt interfaced with YSZ, *Ionics*, **11**, 103, 2005.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Conclusion générale et perspectives

Lors de ces travaux de recherches, la pulvérisation cathodique magnétron a été la technique de choix pour élaborer les catalyseurs électrochimiques. Ces derniers ont démontré des activités catalytiques très intéressantes comparées à celles des catalyseurs conventionnels, et cela pour les deux réactions étudiées. L'activité catalytique en circuit-ouvert des films de platine a pu être sensiblement améliorée en jouant sur la morphologie (épaisseur et porosité) de la couche métallique. Il semble donc qu'un catalyseur électrochimique utilisant l'ion oxyde soit suffisamment efficace pour répondre dans une certaine mesure aux besoins industriels. Dans les deux cas présentés, soit la réduction catalytique sélective des NO_x par le propène ou la combustion du propène en atmosphère humide, une faible polarisation électrique permet de promouvoir la vitesse de réaction de manière non-faradique. Le gain de polarisation peut aller jusqu'à 175 % et 100 % en conversion du propène et du monoxyde d'azote pour la RCS-HC, jusqu'à 40 % pour la combustion du propène dans des conditions humides.

Les catalyseurs électrochimiques utilisant la famille de conducteur ionique de type BIMEVOX ne sont pas stables thermiquement à cause de la contamination du platine par le bismuth. Bien que la réaction de formation d'un alliage entre le Pt et le Bi soit fortement ralentie par l'incorporation d'une couche protectrice de YSZ, cette voie n'est pas envisageable pour une application de dépollution automobile. Il a fallu remplacer le support BIMEVOX par un composé plus stable chimiquement vis-à-vis du platine, CGO. Etant moins conducteur ionique, le composé CGO a pu être polarisé malgré tout à des basses températures allant de 250 °C à 190 °C. Mieux encore, les diverses expériences de polarisation ont mis en évidence une augmentation de la conversion. Les courants utilisés sont faibles, de l'ordre de la centaine de microampère. D'une part, l'amplitude de l'effet (efficacité faradique) augmente avec la valeur de la conversion initiale ce qui laisse espérer des gains sous polarisation encore plus important pour des morphologies optimisées de film de platine. D'autre part, il a été observé pour la première fois des effets NEMCA en présence de vapeur d'eau (5 %) et en milieu fortement oxydant.

Habituellement, les catalyseurs électrochimiques ne sont pas soumis à des traitements thermiques si drastiques. Le cahier des charges défini par les industriels a tout de même mis en lumière un inconvénient majeur. Effectivement, dans une optique de réduction des coûts, les catalyseurs électrochimiques élaborés par PVD présentent l'avantage de consommer une faible quantité de platine. Or, un revêtement de platine de faible épaisseur est encore plus sensible aux traitements thermiques. Cette particularité peut aller jusqu'à l'impossibilité

Conclusion générale et perspectives

d'utiliser la promotion électrochimique comme l'indiquent les micrographies d'une couche dense de 13 nm après une montée à 700 °C car le film de Pt n'est plus constitué que d'agrégats isolés qui ne sont pas électriquement connectés. Deux voies de recherche ont été suivies pour résoudre ce problème. Il semble que la solution de co-pulvériser un métal oxydable (Ti) avec le platine ne soit pas suffisante. La microstructure et l'état de surface du film composite élaboré ainsi sont meilleures que celle du film sans dopant, le dispersoïde (TiO_2) limitant certes la diffusion du platine, mais recouvrant les sites actifs. L'activité catalytique est d'autant plus affectée que la charge en dispersoïde est grande. Un compromis est à déterminer. Il serait aussi intéressant de remplacer le TiO_2 par d'autres oxydes (LSM, V_2O_5 , Co_3O_4 , CeO_2 ...)

L'évolution linéaire de lambda par rapport à la conversion initiale indique clairement que l'effet de la promotion électrochimique augmente en fonction de l'activité intrinsèque du film. Avec une même morphologie de film, en co-pulvérisant un autre métal noble (comme dopant) tels que le Pd, Ir ou le Rh à la place du Ti, l'activité intrinsèque de la phase active devrait augmenter. Ainsi, l'effet NEMCA devrait être encore plus prononcé sur des films bimétalliques.

Si la machine de pulvérisation est équipée de trois magnétons, alors il est même envisageable d'élaborer des films minces trimétalliques tels que 95 % en volume du film soit composé d'au moins deux métaux nobles (Pt, Pd, Ir, Rh) associés à 5 % maximum en volume d'un autre métal oxydable tel que Ag, Fe, Co, W, La, Mn, Sr ou Ni. Ainsi, le film devrait être plus performant en catalyse et avoir une microstructure optimisée. Il serait aussi intéressant d'élaborer ces types de films en condition inerte (Ar seul) et en atmosphère réactive (Ar + O_2).

L'autre voie envisagée consiste à mettre au point une configuration inédite de catalyseur électrochimique, en intercalant un oxyde conducteur mixte entre la phase active et l'électrolyte solide. Ce « design » permettrait d'appliquer la promotion électrochimique de la catalyse non seulement à un film mince dense et percolant, mais aussi à des nanoparticules dispersées (de type métalliques ou oxydes). Les premiers résultats semblent prometteurs bien que l'étape de synthèse du film mince de LSM (conducteur mixte) n'ait pas encore été optimisée. D'autres composés pourraient tenir ce rôle, tels que les nickelates de néodyme, et les nickelates de lanthane de structure K_2NiF_4 . Le fonctionnement de ces nouveaux catalyseurs électrochimiques serait limité uniquement par la conduction électronique de

Conclusion générale et perspectives

l'oxyde. Mais ils auraient l'avantage d'être constitués d'une très faible charge en métaux nobles, et d'avoir une forte thermorésistance.

Idéalement, le catalyseur électrochimique de nouvelle génération est composé de trois parties distinctes :

- un électrolyte solide dense d'une centaine de micromètre (CGO ou YSZ),
- un revêtement dense d'un oxyde conducteur mixte d'une centaine de nanomètres d'épaisseur élaboré par PVD,
- un dépôt très mince d'une phase active complexe élaboré par PVD (5 à 50 nm) ou bien un dépôt de nanoparticules réalisé par imprégnation.

Ce type de catalyseur n'est pas uniquement utilisable en catalyse appliquée à la dépollution, mais pourrait aussi servir pour tout type de réaction pour lequel l'ion O^{2-} est bien un promoteur (le concept est généralisable à tous les conducteurs ioniques).

La pulvérisation cathodique magnétron est une technique certes coûteuse et lourde à mettre en place, mais elle offre la possibilité de synthétiser des revêtements de n'importe quel composé d'une manière reproductible et contrôlée. Elle devient de plus en plus reconnue dans la communauté de l'électrocatalyse, et promet d'être de plus en plus utilisée pour des études fondamentales en promotion électrochimique de la catalyse.

GLOSSAIRE

Liste des symboles

Λ :	Efficacité faradique	} Description de l'effet NEMCA
ρ :	Facteur de rendement des vitesses	
γ :	Réversibilité	
Δr :	Différence des vitesses où r est la vitesse de réaction en mol d'O.s ⁻¹	
Θ_j :	Taux de recouvrement de l'espèce j	
θ :	Angle de diffraction	
Ψ :	Potentiel de Volta (ou électrostatique)	
$\bar{\mu}$:	Potentiel chimique	
Φ :	Fonction de travail	

Liste des acronymes

BIMEVOX :	famille de composés à base d'oxyde de Bismuth et de Vanadium
CE :	Contre-Electrode
CGO :	Cerium Gadolinium Oxide
DRIFTS :	Diffuse Reflectance Infrared Transform Fourier Spectroscopy
DRX-HT :	Diffraction des Rayons X à Hautes Températures
DTP :	Désorption par Température Programmée
EPOC :	Electrochemical Promotion Of Catalysis
LSM :	Lanthanum-Strontium Manganite
MEB :	Microscopie Electronique à Balayage
MR :	Mélange Réactionnel
MSI :	Metal Support Interactions
NASICON :	Sodium (NA) Super Ionic CONductor
NEMCA :	Non-faradaic Electrochemical Modification of the Catalytic Activity
OCV :	Open Circuit Voltage
PEEM :	PhotoElectron Emission Microscopy
p-EPOC :	permanent (or persistant) – Electrochemical Promotion Of Catalysis
PL :	Poids Lourd
PSA :	Peugeot Société Anonyme
PVD :	Physical Vapour Deposition
RCS-HC :	Réduction Catalytique Sélective par un HydroCarbure

SPEM :	Scanning PhotoElectron Microscopy
VL :	Véhicule Léger
VUL :	Véhicule Utilitaire Léger
XPS :	X-ray Photoelectron Spectroscopy
YSZ :	Yttria Stabilized Zirconia

Liste des échantillons

Echantillons industriels :

C-Ref1, C-Ref2 : Pastilles prélevées directement sur un monolithe industriel

P-Ref1, et P-Ref2 : Poudre de catalyseurs vieillis (projet européen) compactée et déposée sur une pastille de YSZ

Catalyseurs électrochimiques :

B-Pt(100) : BITAVOX.20 = conducteur ionique, phase active = 100 nm de Pt

B-YSZ(50)-Pt(100) : BITAVOX.20 = conducteur ionique, couche barrière = 50 nm de YSZ, phase active = 100 nm de Pt

B-YSZ(50)-Pt(20) : BITAVOX.20 = conducteur ionique, couche barrière = 50 nm de YSZ, phase active = 20 nm de Pt

CGO-Pt(13) : CGO = conducteur ionique, phase active = 13 nm de Pt

CGO-Pt(22) : CGO = conducteur ionique, phase active = 22 nm de Pt

YSZ-LSMmc : YSZ = conducteur ionique, couche de LSM élaboré par méthode chimique

YSZ-[Pt-TiO₂]^{3%} : YSZ = conducteur ionique, phase active = co-pulvérisation réactive entre le Pt et Ti dans une atmosphère Ar et O₂, le pourcentage volumique de dioxyde de titane incorporé est de 3%

YSZ-[Pt-TiO₂]^{25%} : YSZ = conducteur ionique, phase active = idem que précédemment avec 25% en volume de TiO₂

YSZ-LSM(80)-Pt(2) : YSZ = conducteur ionique, couche de LSM élaboré par PVD de 80 nm d'épaisseur (collecteur de courant), phase active = 2 nm de Pt

RESUME

L'objectif de la thèse est d'évaluer les potentialités des catalyseurs électrochimiques appliqués à la dépollution du gaz d'échappement de la motorisation Diesel. Il est particulièrement développé l'apport de la technique de pulvérisation cathodique magnétron comme mode d'élaboration de ces catalyseurs. Ces derniers sont toujours comparés en termes d'activité, de sélectivité et de quantité de platine à des catalyseurs de référence. Deux réactions ont été étudiées, la réduction catalytique sélective des NO_x par le propène et l'oxydation totale du propène en présence de vapeur d'eau. Il est apparu que le système utilisant un électrolyte solide de type BIMEVOX n'est pas le plus adapté, mais que le conducteur ionique à base de CGO est plus en adéquation avec les besoins industriels. Les polarisations ont ainsi permis l'amélioration des performances catalytiques notamment pour l'oxydation du propène aux basses températures. Cependant, soumis à des fortes contraintes thermiques, les catalyseurs électrochimiques perdent au fur et à mesure leurs propriétés, c'est pourquoi une configuration inédite de catalyseur est proposée. Il semblerait que ce nouveau « design » soit d'une part une piste prometteuse à suivre pour limiter les effets néfastes du changement de morphologie de la phase active, et d'autre part généralisable à d'autres systèmes catalytiques.

ABSTRACT

The aim of the thesis is to evaluate the potentialities of electrochemical catalysts applied to the treatment of exhaust gases of Diesel engine. To elaborate this kind of catalyst one technique is particularly studied, the cathodic magnetron sputtering. These catalysts are always compared in terms of activity, selectivity and amount of platinum to industrial ones (references). We focus on two main reactions, the selective catalytic reduction of NO_x by propene and the propene oxidation in presence of water vapour. It appears that BIMEVOX system isn't efficient enough but, using a solid ionic conductor like CGO, is more appropriate in comparison to the industrial needs. Many effects of the polarisation have been reported specially for the propene oxidation at low temperature. Nevertheless, electrochemical catalysts gradually lose their properties as fast as they are exposed to a drastic thermal treatment. That is why an original design is proposed. The first results seem to show that this new generation of electrochemical catalyst is a promising way to limit the morphological changes of the active phase; furthermore this original system could also be transposed to other catalytic reactions.

