



## DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **4 avril 2017**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Tahrizi ANDANA**

Titre de la thèse : « Rôles de la morphologie et du dopage des catalyseurs à base de cérine dans l'oxydation des polluants émis par les véhicules diesel. »



### RÉSUMÉ DE THÈSE :

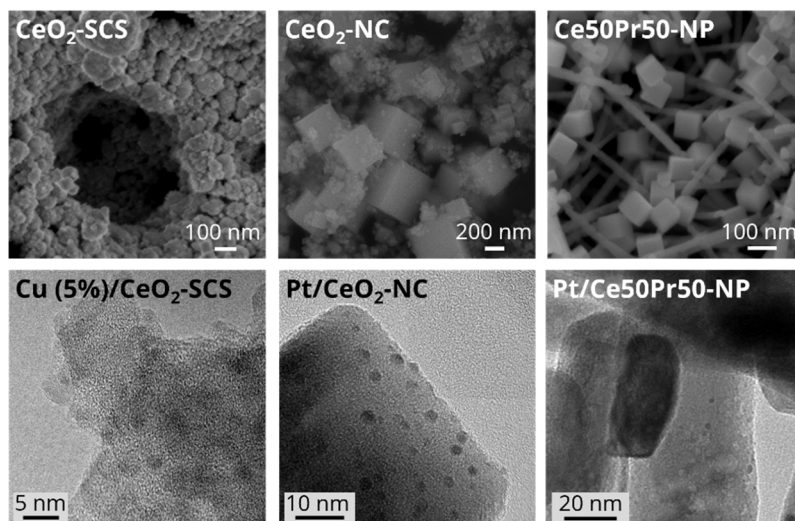
Cette thèse de doctorat vise à identifier le rôle de la morphologie nanostructurée et de métaux utilisés pour le dopage de catalyseurs à base de cérine, pour l'amélioration de l'oxydation des polluants provenant des véhicules diesel.

Le centre d'intérêt principal de cette thèse est la réduction des particules fines, familièrement connues comme les « suies ». Les autres réactions d'oxydation, telles que les oxydations du CO et du NO, qui sont pratiquement liées à l'oxydation des suies, ont également été étudiées. À la fin de cette thèse, il a été conçu un catalyseur pas cher et efficace pour permettre l'oxydation des suies à basse température en présence des oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>)

La cérine nanostructurée a été choisie comme morphologie préférée pour son activité intrinsèque marquante. Pendant ce travail de thèse, ce matériau a été préparé par synthèse hydrothermale. Cette préparation commence normalement avec une co-précipitation du précurseur de cérium (en forme de sel de nitrate hydraté) et d'hydroxyde de sodium (8 M), puis elle continue avec un vieillissement thermique, qui se fait dans un autoclave à une température donnée pour une certaine période de temps. La **cérine nano-cubique** est naturellement obtenue après avoir traité thermiquement le précipité à 180 °C pour 24 heures. La cérine microstructurée, ayant servi comme le matériel de référence, a été également préparée au cours de cette thèse par la synthèse de Solution Combustion (SC). Cette synthèse permet de relâcher une grande quantité de gaz qui cause une structure interne en forme d'éponge, avec des cavités. Le praséodyme a été sélectionné comme le métal pour le dopage, à mélanger sous sa forme d'oxyde avec la cérine. Cette préférence est due au fait que le système binaire de Ce – Pr est actuellement le catalyseur le plus performant pour l'oxydation des suies. Les systèmes plus conventionnels, tels que Pt-CeO<sub>2</sub>, Pt<sub>3</sub>Sn-CeO<sub>2</sub> et Cu-CeO<sub>2</sub>, qui sont pratiquement les cérines imprégnées avec des métaux précieux, ont été également synthétisés mais les métaux ont été préparés en forme de nanoparticules, avec une taille ayant une variation très étroite, c'est-à-dire entre 2 et 4

nm. Ces nanoparticules ont été préparées par la stabilisation du précurseur organométallique avec *n*-octylsilane en présence de THF anhydre et sous pression d'hydrogène à 3 bar.

La Figure 1 montre la micrographie des échantillons préparés. La cérine microstructurée (indiquée comme **SCS**), préparée via synthèse de SC, montre une morphologie spongieuse constituée de petits agglomérés. En revanche, la synthèse hydrothermale peut mener à la formation de cérine nano-cubique (indiqué comme **NC**), bien-définie avec six plans de (100). Le mélange équimolaire de cérine et d'oxyde de praséodyme diminue la taille des cubes et provoque la formation des « nano-rods ». La dimension des nanoparticules de Pt ou Cu stabilisées par organosilane est stable dans le range de 2 – 4 nm, même après calcination.

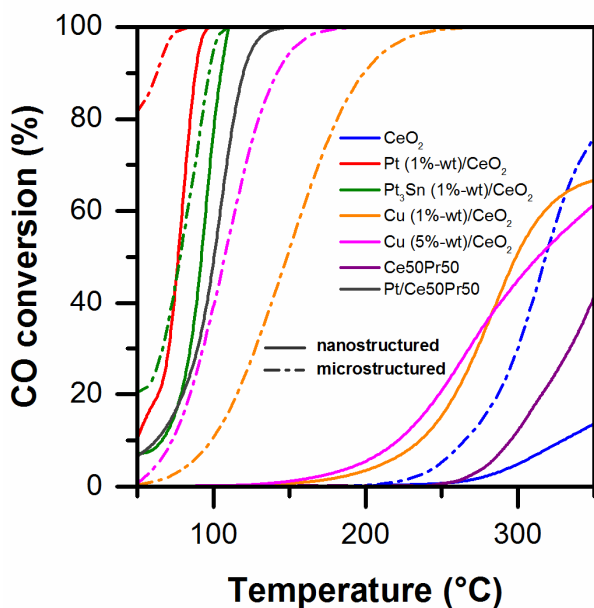


**Figure 1.** Images de FE-SEM et de TEM des échantillons préparés

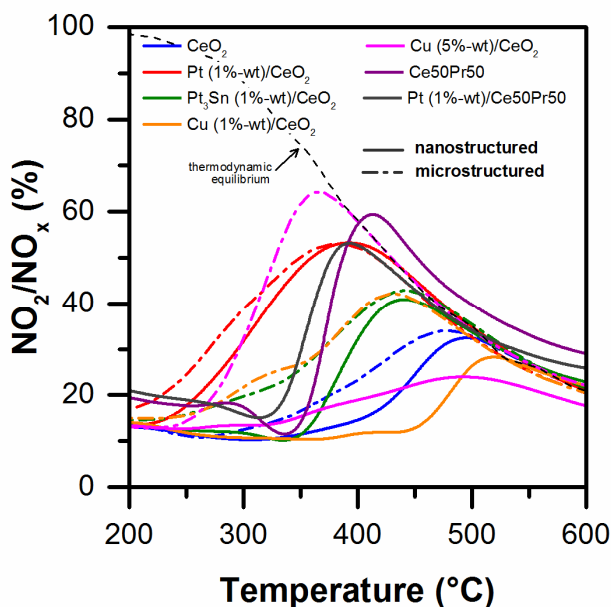
La Figure 2 montre la performance de (1) cérine pure et des autres systèmes de cérine dopée à base de : (2) platine ; (3) platine-étain ; (4) cuivre et (5) praséodyme, vis-à-vis de **l'oxydation du CO**. Les courbes pointillées représentent les performances des catalyseurs microstructurés alors que celles normales représentent les performances des catalyseurs à base de nanocubes. Comme attendu, le système de **Pt-CeO<sub>2</sub>** est le meilleur ; la conversion de CO est active entre 50 °C et 150 °C. Les nanoparticules de platine supportées par CeO<sub>2</sub>-SCS sont exceptionnellement actives pour l'oxydation de CO puisque la conversion à 80% s'obtient à 50 °C. Le système de Cu-CeO<sub>2</sub> se classe à la deuxième place du point de vue de l'activité catalytique. Plus haute est la teneur en cuivre, plus le catalyseur est actif. Néanmoins, il semble que l'effet du cuivre est moins prononcé dans le cas du support de cérine en nanostructure. L'oxyde équimolaire de Ce – Pr en nanostructure (indiqué comme Ce50Pr50) ne parvient pas à améliorer significativement la performance en oxydation de CO (courbe en violet). Mais la Ce50Pr50 imprégnée avec les nanoparticules de Pt accroît l'activité catalytique.

La Figure 3 montre le pourcentage de NO<sub>2</sub> en NO<sub>x</sub> pendant les tests catalytiques avec l'oxydation de NO sur les catalyseurs synthétisés. Le système de **Pt-CeO<sub>2</sub>** (courbe en rouge) est de nouveau le catalyseur le plus performant à basse température ; cela est marqué par la basse température de light-off (200 – 250 °C). Un échantillon dans la série de Cu-CeO<sub>2</sub>, qui est 5% (en poids) de Cu supporté sur la cérine en microstructure, peut dépasser les catalyseurs de Pt-CeO<sub>2</sub> ; la conversion de NO peut arriver à 65% à 350 °C. La haute quantité de Cu sur la cérine en microstructure donne proportionnellement

une haute activité catalytique, mais pas sur la cérine en nanostructure ; la haute quantité de Cu apparemment donne une basse activité catalytique. Le catalyseur de **Ce50Pr50** en nanostructure montre le comportement le plus unique. Entre 300 °C et 350 °C, la concentration de NO<sub>2</sub> baisse, indiquant le phénomène d'adsorption sur la surface du catalyseur. La conversion de NO sur Ce50Pr50 peut arriver à 60%, dépassant les catalyseurs de Pt-CeO<sub>2</sub>.



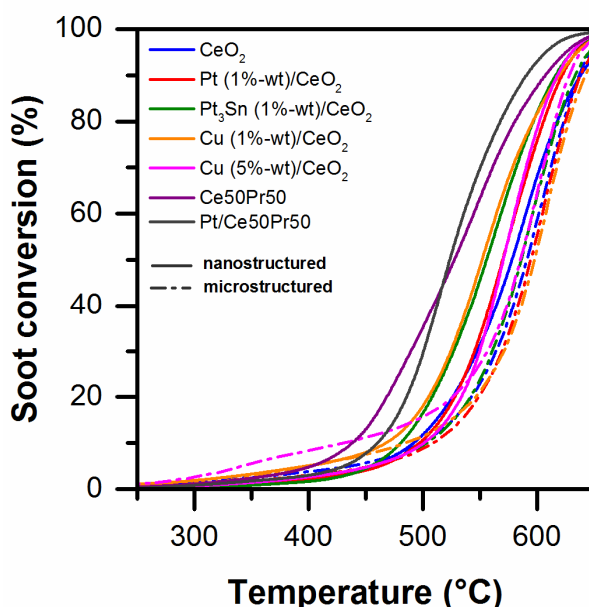
**Figure 2.** Conversion de CO en fonction de la température sur les échantillons préparés pendant les tests catalytiques avec l'oxydation de CO (50 ml min<sup>-1</sup> de 1000 ppm CO et 10% O<sub>2</sub> en azote, 100 mg du catalyseur)



**Figure 3.** Pourcentage de NO<sub>2</sub> en NO<sub>x</sub> en fonction de la température sur les échantillons préparés pendant les tests catalytiques avec l'oxydation de NO (100 ml min<sup>-1</sup> de 550 ppm NO et 10% O<sub>2</sub> en azote, 150 mg de la silice, 45 mg du catalyseur)

La Figure 4 montre la conversion des suies en fonction de la température pendant les tests catalytiques de l'oxydation des suies en absence de NO<sub>x</sub>. On peut observer clairement que, indépendamment de

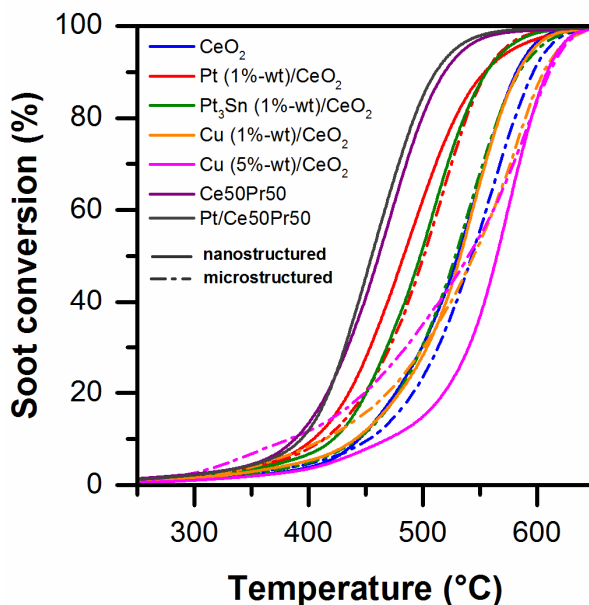
métal déposé, les catalyseurs en microstructure (toutes les courbes pointillées) ont des températures de réaction relativement plus hautes que leurs équivalents en nanostructure. Cela peut indiquer le rôle principal de la morphologie bien-définie. Sous la condition normale de l'oxydation (10% O<sub>2</sub> en azote), il semble que les catalyseurs de Pt-CeO<sub>2</sub> ne réussissent pas à améliorer les activités catalytiques. Les catalyseurs de Pt<sub>3</sub>Sn-CeO<sub>2</sub> sont étonnamment plus actifs que ceux de Pt-CeO<sub>2</sub>. Cela est probablement dû à la présence des sites de Sn qui peuvent agir comme un composant de stockage d'oxygène (*oxygen storage*) et peuvent également subir le transfert de O atomique via le mécanisme de Mars-van Krevelen. Cu-CeO<sub>2</sub>, les premiers catalyseurs sans métaux précieux, dépassent les catalyseurs de Pt- et Pt<sub>3</sub>Sn-CeO<sub>2</sub>. Malgré la basse quantité de cuivre, la performance de Cu (1%) sur CeO<sub>2</sub>-NC est la meilleure dans sa série. **Ce50Pr50** en nanostructure donne la température de réaction la plus basse parmi les autres, grâce à sa réductibilité remarquable et à sa libération intense d'espèces oxygénées de surface. Par contre, Ce50Pr50 en microstructure (pas rapporté sur la figure pour brièveté) donne la performance la plus faible vers l'oxydation des suies dans la série. Cela suggère le rôle secondaire de la morphologie en donnant plus d'importance à l'effet de métal pour le dopage. Pt/Ce50Pr50 n'améliore que l'activité catalytique à haute température.



**Figure 4.** Conversion des suies en fonction de la température sur les échantillons préparés pendant les tests catalytiques avec l'oxydation normale des suies (100 ml min<sup>-1</sup> de 10% O<sub>2</sub> en azote ; 150 mg de la silice, 45 mg du catalyseur et 5 mg des suies modèles [Printex U], tout est doucement mélangé avec une spatule [*loose contact*])

La Figure 5 montre finalement la conversion des suies en fonction de la température pendant les tests catalytiques de l'oxydation contemporaine des suies et de NO (soi-disant en présence de NO<sub>x</sub>). Sans doute, les catalyseurs de Pt-CeO<sub>2</sub> sont très actifs vers la réaction. En outre, ces catalyseurs âgés (après la calcination à 700 °C, 8 heures) ont démontré de bas offsets d'activité catalytique par rapport aux catalyseurs frais. Cela a été bien théorisé en littérature, que les ligands silyliques, pendant la calcination sous air, se transforment aux « patches » de silice (SiO<sub>2</sub>), encerclant les particules de Pt et en leur évitant le frittage. L'activité des catalyseurs de Cu-CeO<sub>2</sub> est la plus basse dans la série. Le catalyseur

de Ce50Pr50 est enfin le plus performant, dépassant les catalyseurs à base de métaux précieux Pt- et Pt<sub>3</sub>Sn-CeO<sub>2</sub>. L'adsorption inattendue de NO<sub>2</sub> combinée avec la haute conversion de NO sur Ce50Pr50 sont les deux facteurs déterminants pour le succès de la réaction. L'imprégnation de Ce50Pr50 avec les nanoparticules de Pt ne semble pas accroître l'activité catalytique du catalyseur puisque l'effet de praséodyme est prédominant.



**Figure 5.** Conversion des suies en fonction de la température sur les échantillons préparés pendant les tests catalytiques avec l'oxydation contemporaine des suies (100 ml min<sup>-1</sup> de 10% O<sub>2</sub> en azote ; 150 mg de la silice, 45 mg du catalyseur et 5 mg des suies modèles [Printex U], tout est doucement mélangé avec une spatule [*loose contact*])