



Université Claude Bernard



# DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **5 mars 2018**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **FRIZON Vincent**

Titre de la thèse : « Corrélation composition chimique-structure-propriétés de réductibilité/mobilité de l'oxygène/ catalyse d'oxydation au sein d'oxydes à base de cérium, de zirconium et de praséodyme ».



## Résumé

Ces travaux de thèse ont pour vocation d'étudier des oxydes mixtes  $Ce_{1-x-y}Zr_xPr_yO_{2-z}$  afin de corréler composition chimique-structure avec les propriétés de réductibilité/mobilité ionique de l'oxygène associées aux performances catalytiques pour l'oxydation du CO et du propane, en conditions essence et Diesel. La connaissance de la quantité de terres rares au degré d'oxydation +4 a été déterminante. Notamment, plus le taux de  $Pr^{4+}$  est important, plus le composé est réductible et plus la mobilité de l'oxygène s'accroît. L'évaluation du coefficient de diffusion de l'oxygène  $D^*$  a montré que sa valeur devenait élevée, rivalisant ainsi avec les meilleurs conducteurs ioniques de l'oxygène à basse température. Les échanges isotopiques de l'oxygène permettent de montrer que la vitesse d'échange croît quand le taux de Pr augmente. L'étude de la combustion du propane sur ces oxydes a montré qu'une bonne mobilité de l'oxygène permettait d'améliorer les performances catalytiques. Ainsi, l'oxyde de composition  $Ce_{0,45}Zr_{0,1}Pr_{0,45}O_{2-x}$  (CZP45) présente les meilleures propriétés pré-citées et l'activité catalytique la plus élevée. L'oxyde CZP45 a donc été imprégné de Pd afin d'être comparé à deux catalyseurs utilisés industriellement et à iso-teneur en Pd, dispersée sur  $\gamma-Al_2O_3$  (Diesel) et  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_{2-x}$  (essence). En régime Diesel, Pd-CZP45, après une étape initiale de réduction, présente une meilleure activité catalytique à basse température que Pd- $\gamma-Al_2O_3$  pour l'oxydation du propane. Nous avons expliqué ces excellentes performances par la présence de clusters de  $Pd^{2+}/Pd^0$  finement dispersés sur l'oxyde (CZP45) et par la capacité du catalyseur à adsorber et conduire l'oxygène.

**Mots-clés :** oxydes mixtes à base de Ce Zr Pr, mesures magnétiques, propriétés de réductibilité, échange isotopique, conductivité ionique/électronique, mobilité de l'oxygène, oxydation du propane, catalyse automobile (TWC, DOC).