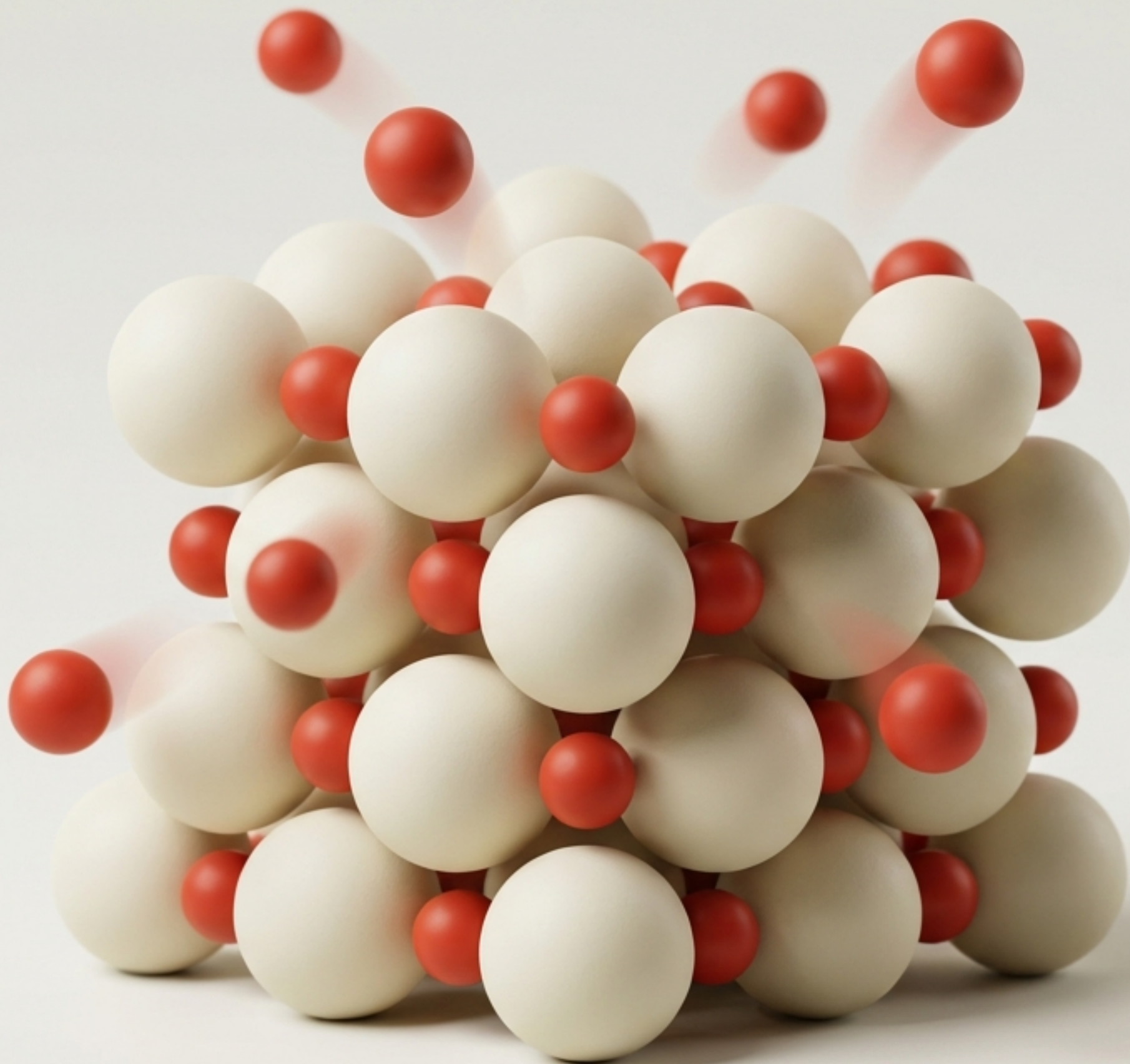




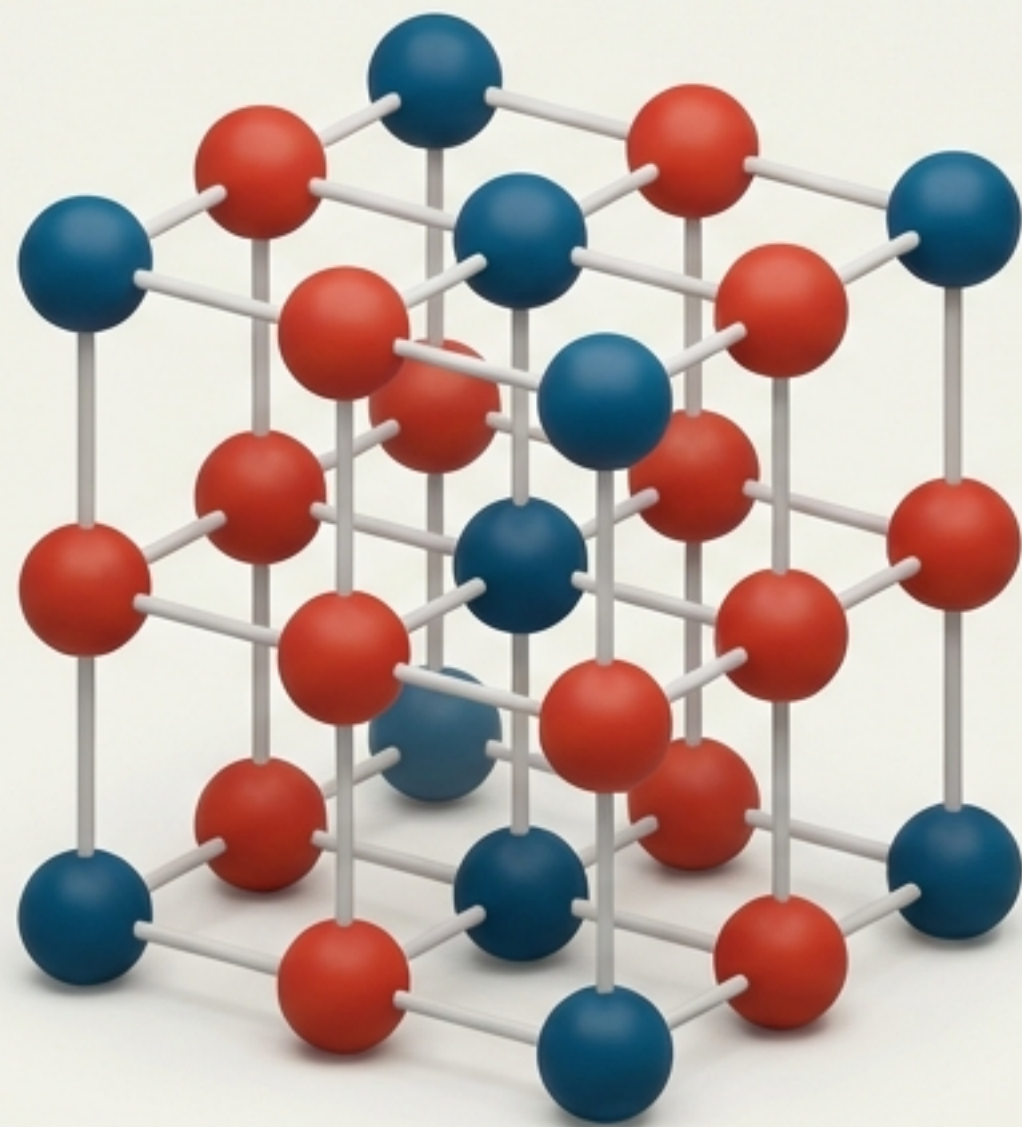
DIN Pro

La Capacité de Stockage d'Oxygène (OSC) des Matériaux à Base de CeO_2

DIN Pro
Facteurs d'influence, mesures et rôle critique dans la catalyse automobile.

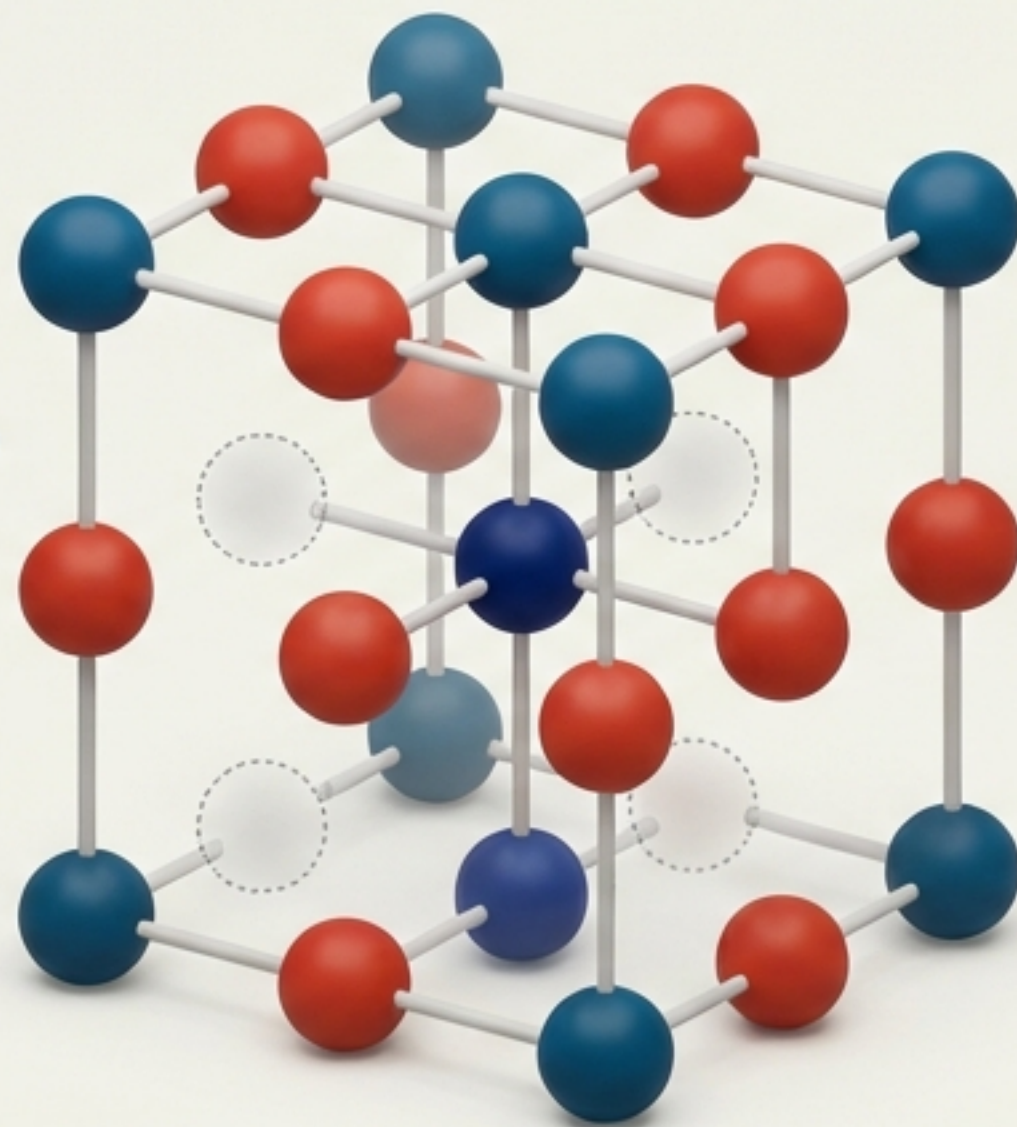
Le Concept : Le CeO_2 agit comme un "tampon d'oxygène", stockant l'oxygène en conditions maigres et le libérant en conditions riches.

L'Enjeu : Cette propriété est fondamentale pour l'efficacité des catalyseurs trois voies (TWC) et la réduction des émissions polluantes (NO_x , CO, HC).



Oxydation (Ce^{4+})

Réversible

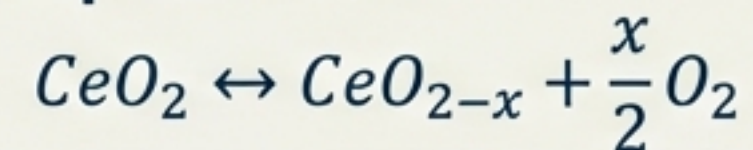


Réduction (Ce^{3+})

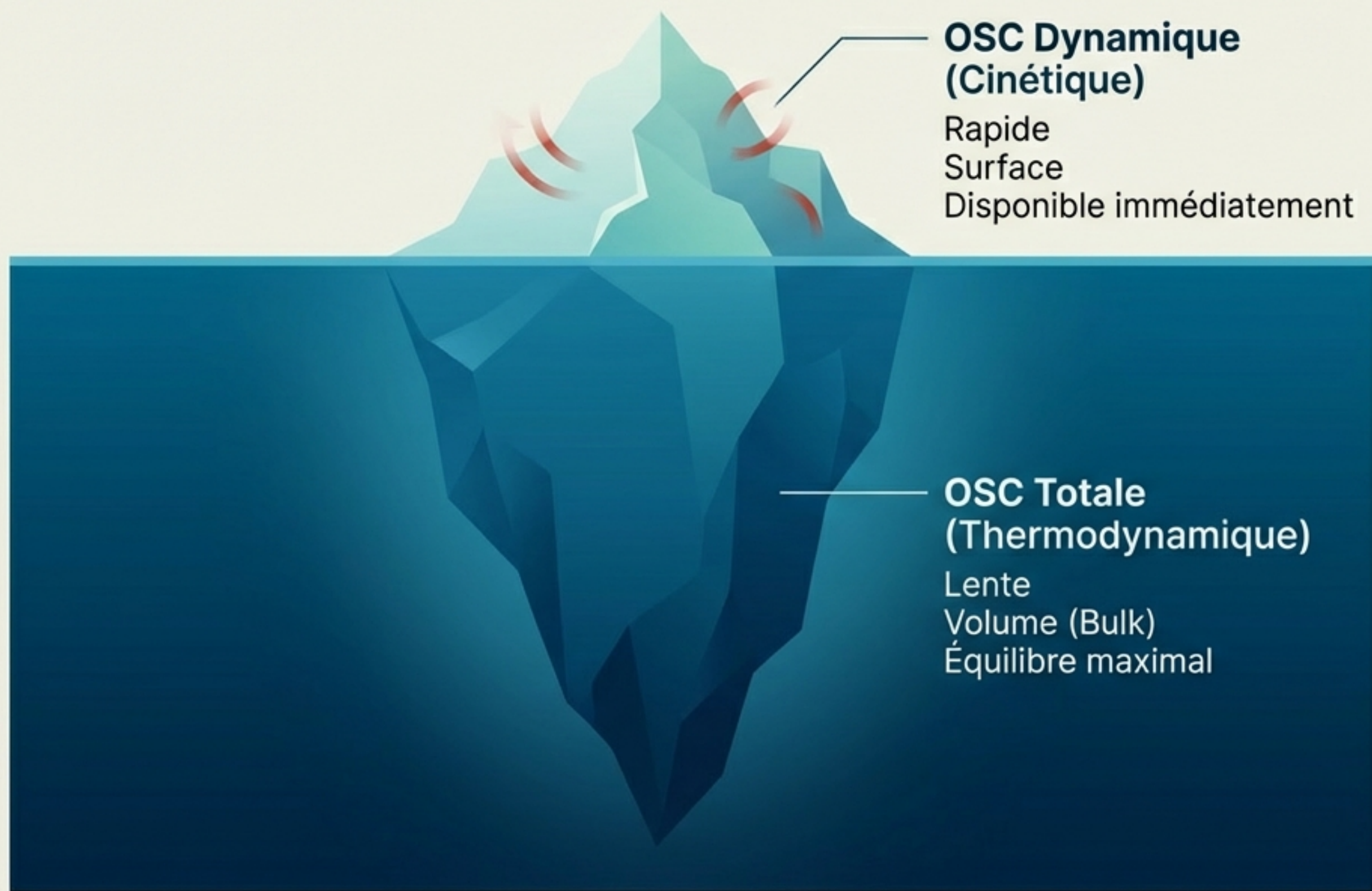
Le Cœur du Réacteur : Le Couple Redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$

Mécanisme : La structure fluorine cubique du CeO_2 est flexible. Elle permet la perte d'oxygène sans effondrement de la structure cristalline.

L'Équation Clé :



Le Secret : La formation de **lacunes d'oxygène** (V_O) et la réduction du cation Ce^{4+} (0.97 Å) en Ce^{3+} (1.14 Å).



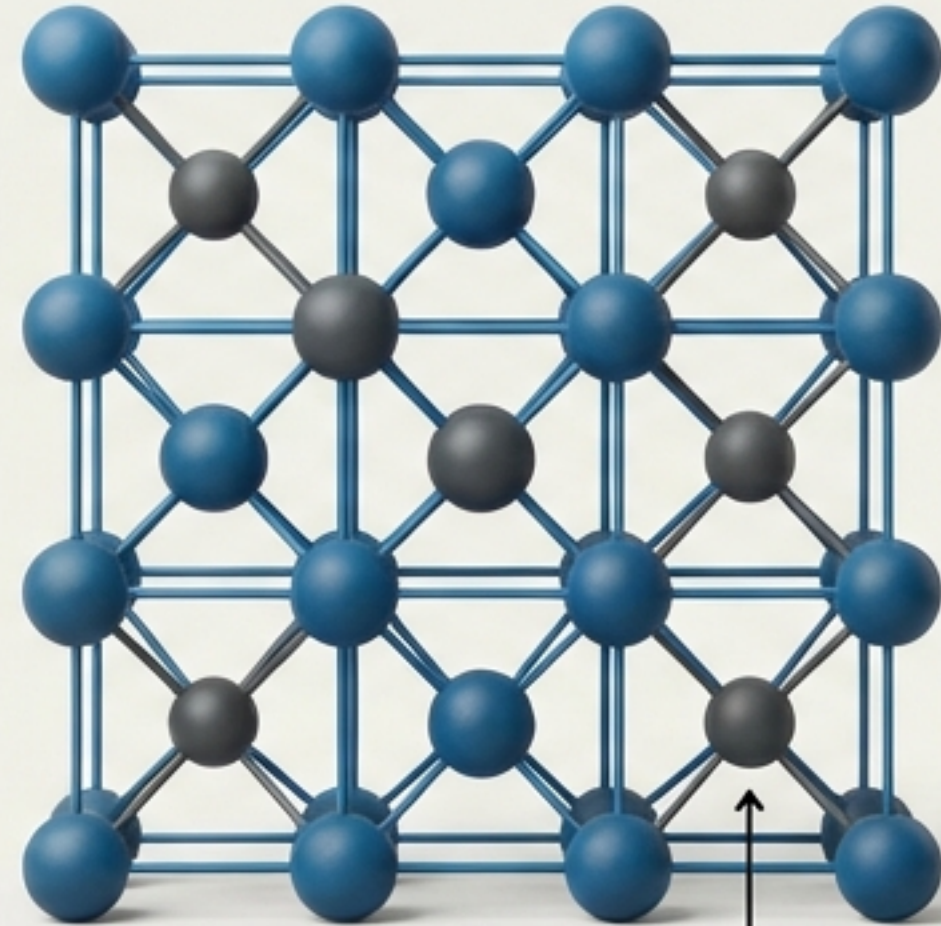
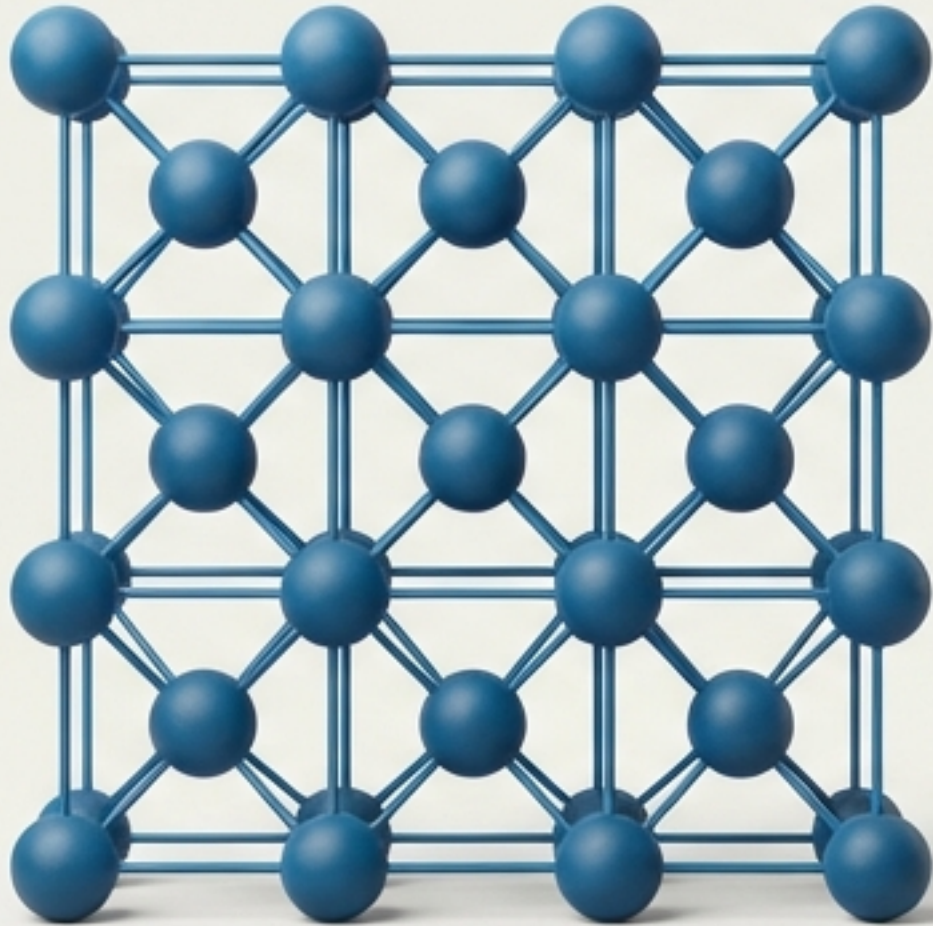
La Nuance Critique : OSC Totale vs OSC Dynamique

OSC Totale : La quantité *maximale* d'oxygène transférable. Augmente avec la température. Inclut l'oxygène de volume.

OSC Dynamique : La quantité d'oxygène *immédiatement disponible*. Cruciale pour les cycles rapides du moteur. Limitée par la diffusion.

Note : Il n'y a pas de corrélation directe entre les deux valeurs.

L'Architecture Cristalline : Le Dopage au Zirconium (Zr)



Rayon ionique plus
petit (0.84 Å)

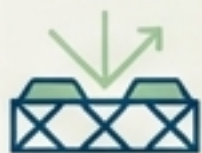
Le Rôle du Zr : L'insertion de Zr déstabilise le réseau et soulage la contrainte mécanique lors de la réduction.

Impact :

- Augmente la mobilité de l'oxygène de volume.
- Améliore la stabilité thermique (résistance au frittage).
- La structure cubique métastable (t'') offre la meilleure OSC dynamique.

La Symphonie des Dopants : Terres Rares & Métaux de Transition

Terres Rares (La, Pr, Gd)

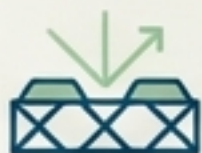
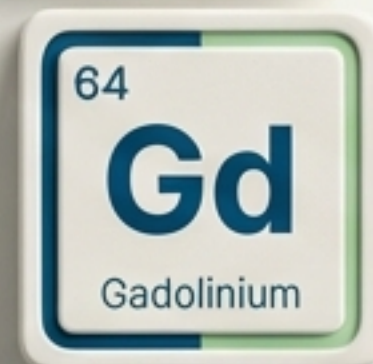


Création de lacunes extrinsèques.

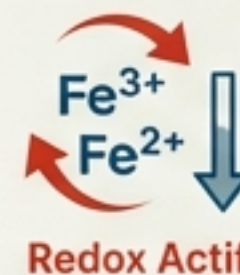
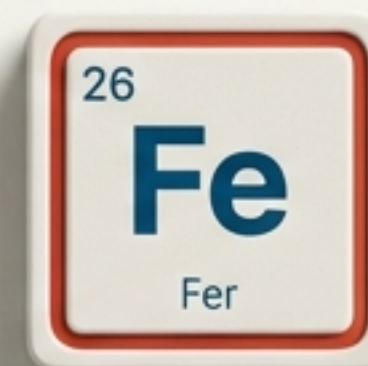


Reductibles

- **Pr & Tb** : Participent au stockage (Reductibles).
- **La & Gd** : Stabilisent la surface.

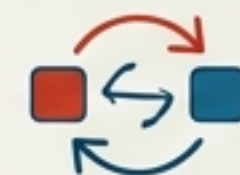


Métaux de Transition (Fe, Cu, Mn)



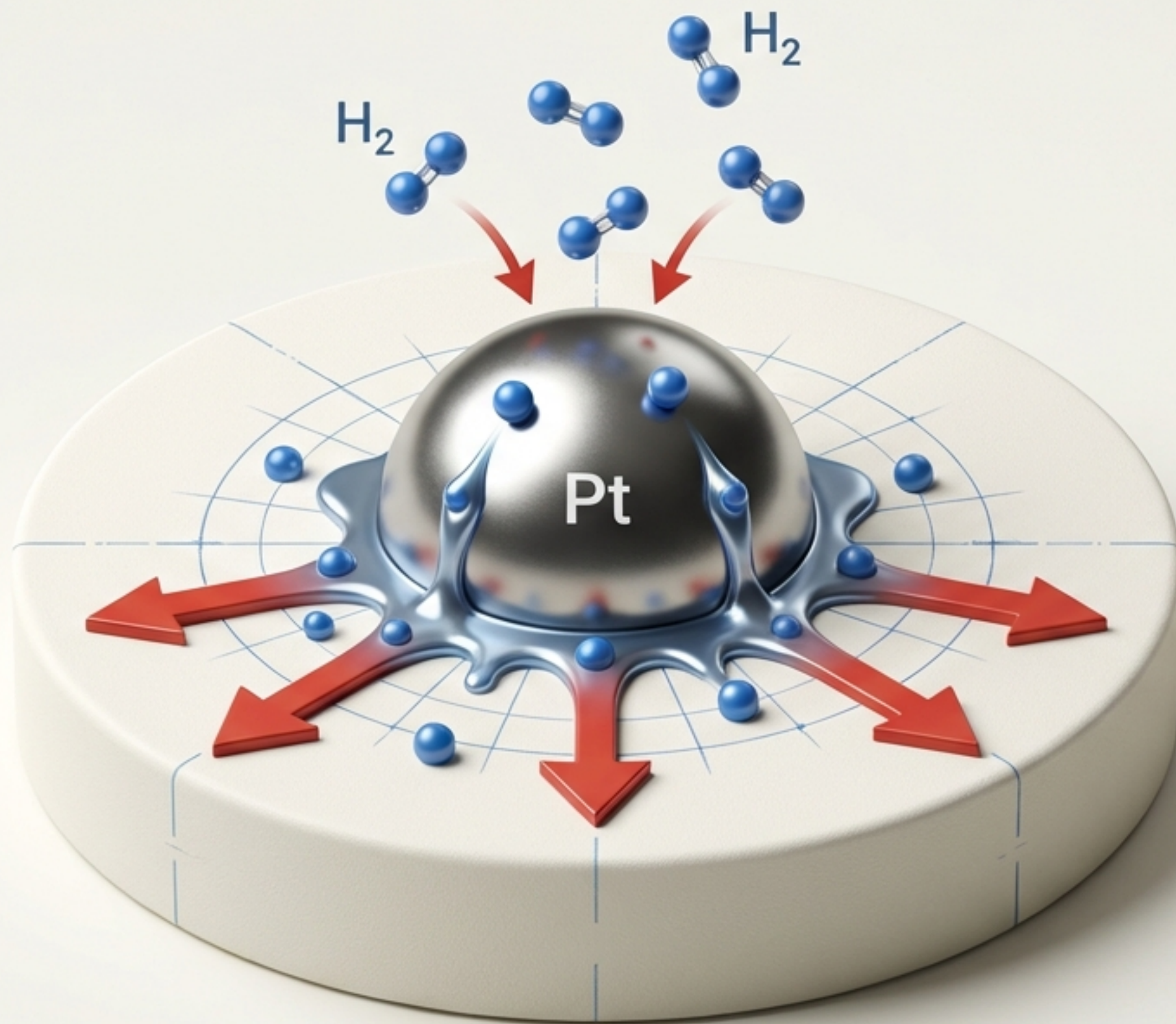
Redox Actif

Couples redox supplémentaires.



Le fer (Fe) abaisse la température de réduction via le couple Fe^{3+}/Fe^{2+} .





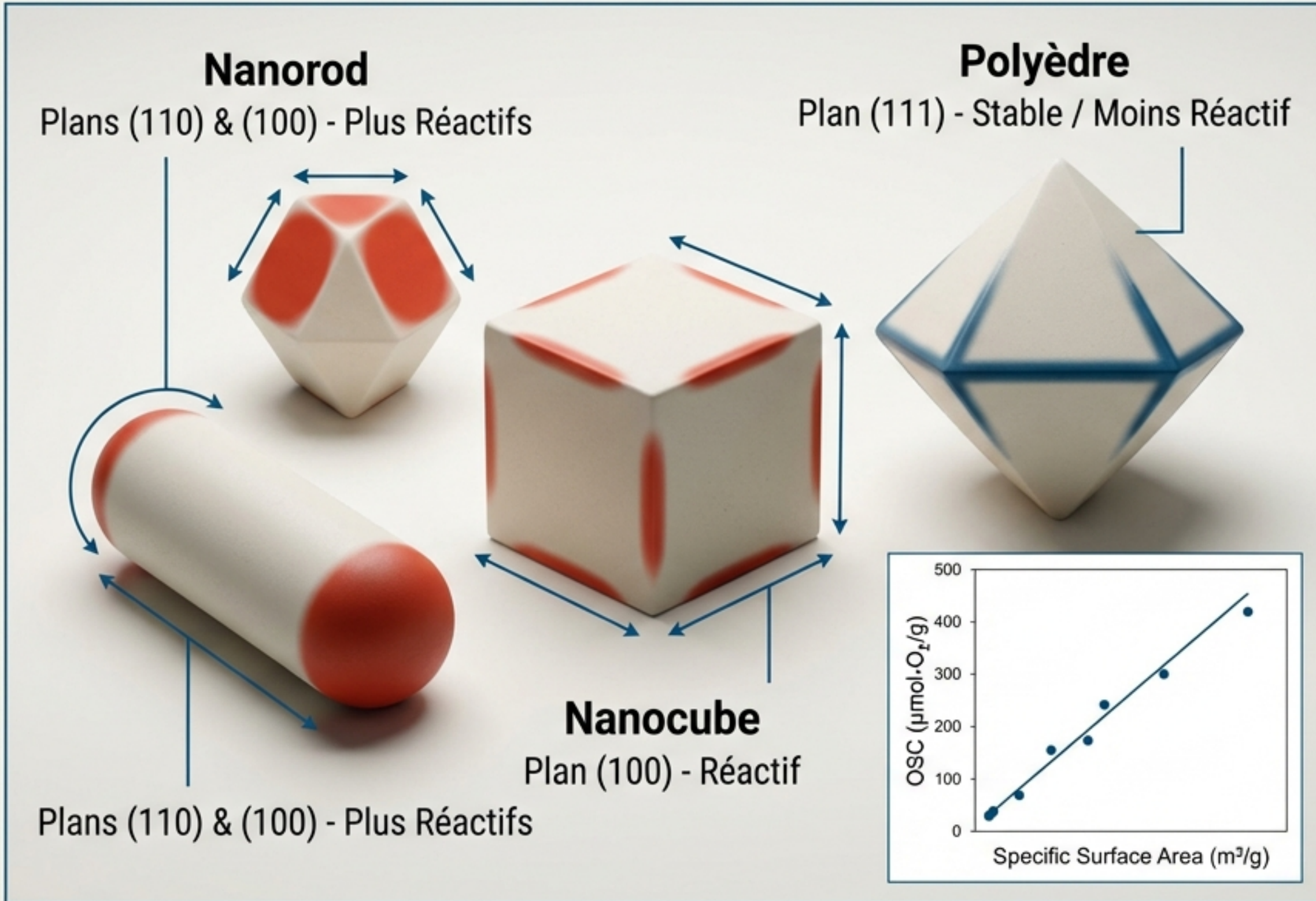
L'Effet 'Boost' des Métaux Précieux (PGM)

Le Constat : Pt, Pd et Rh ne changent pas l'OSC Totale, mais multiplient l'OSC Dynamique.

Mécanisme Spillover : Les métaux dissocient H_2 ou O_2 , qui 'débordent' sur le support, activant la réduction de réduction de surface à basse température (dès 200°C).

Interface : Les métaux agissent comme des 'portes d'entrée' accélérées.

La Géométrie Sacrée : Taille et Forme



Surface Spécifique :
Plus la surface est grande, plus l'OSC est élevée (plus de sites actifs).

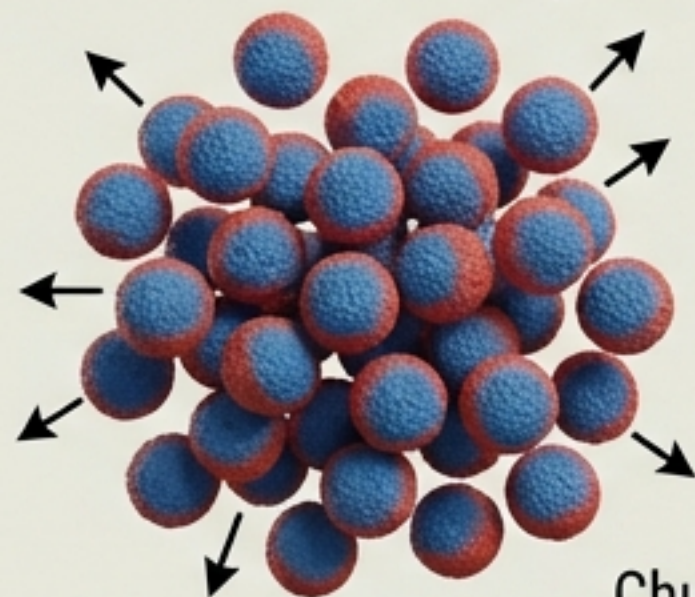
Morphologie : La forme dicte la réactivité des plans cristallins exposés. Les Nanorods et Cubes demandent moins d'énergie pour former des lacunes que les Polyèdres.

Les Ennemis : Vieillissement et Empoisonnement

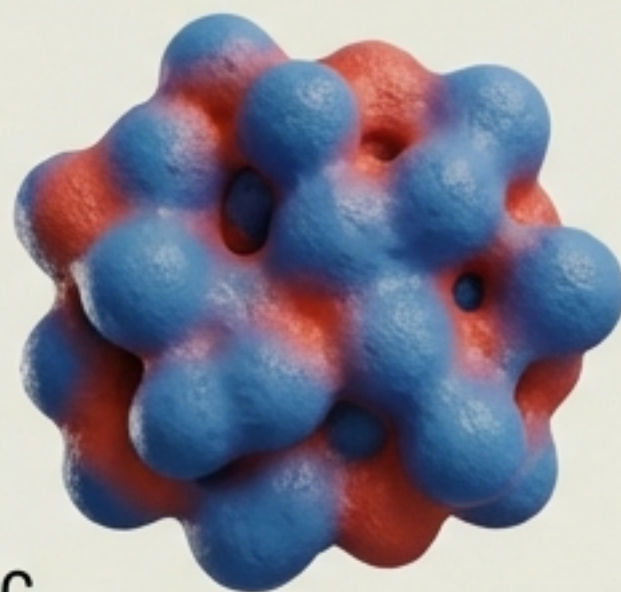
Thermique (Frittage)

Before: Haute Surface Spécifique

After: Basse Surface Spécifique



Frittage
($>900^{\circ}\text{C}$)



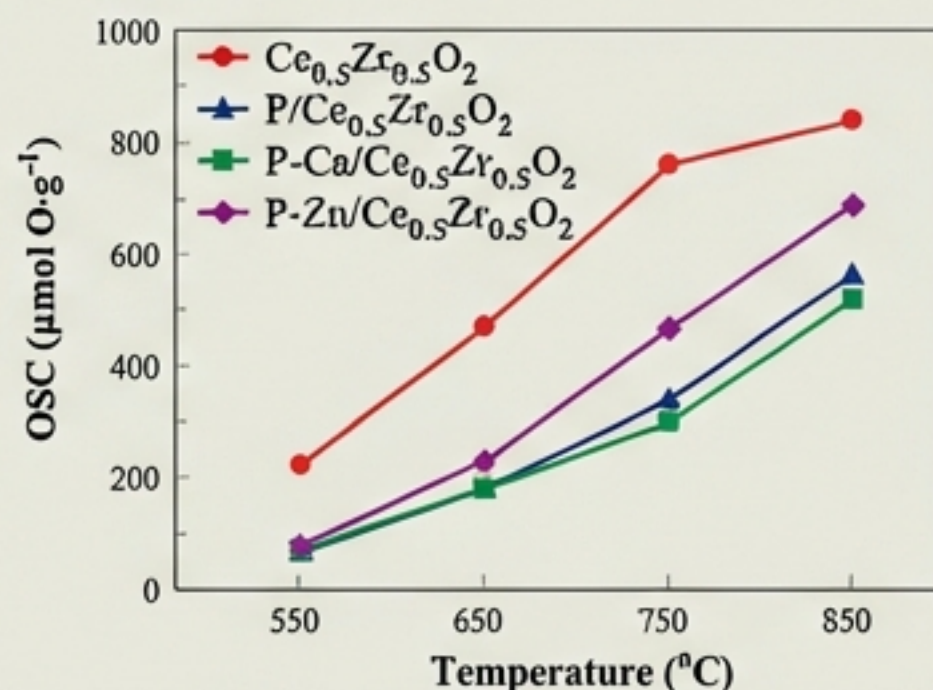
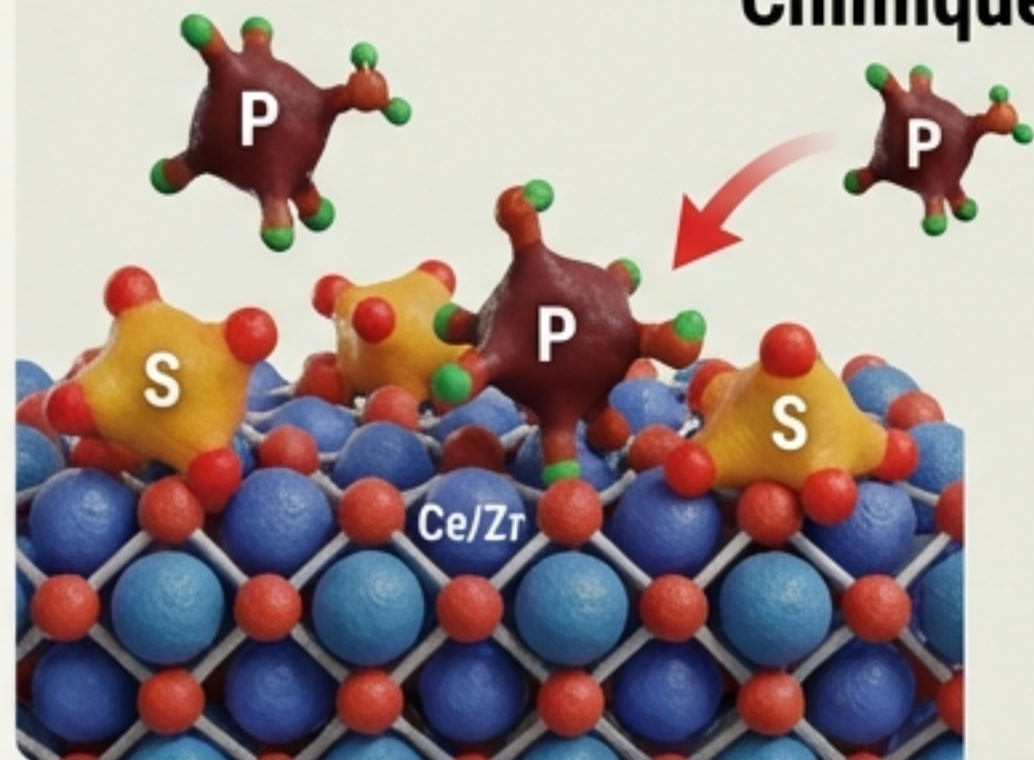
Chute drastique de l'OSC

Thermique : À haute température ($>900^{\circ}\text{C}$), le frittage réduit la surface spécifique $\rightarrow$ Chute drastique de l'OSC.

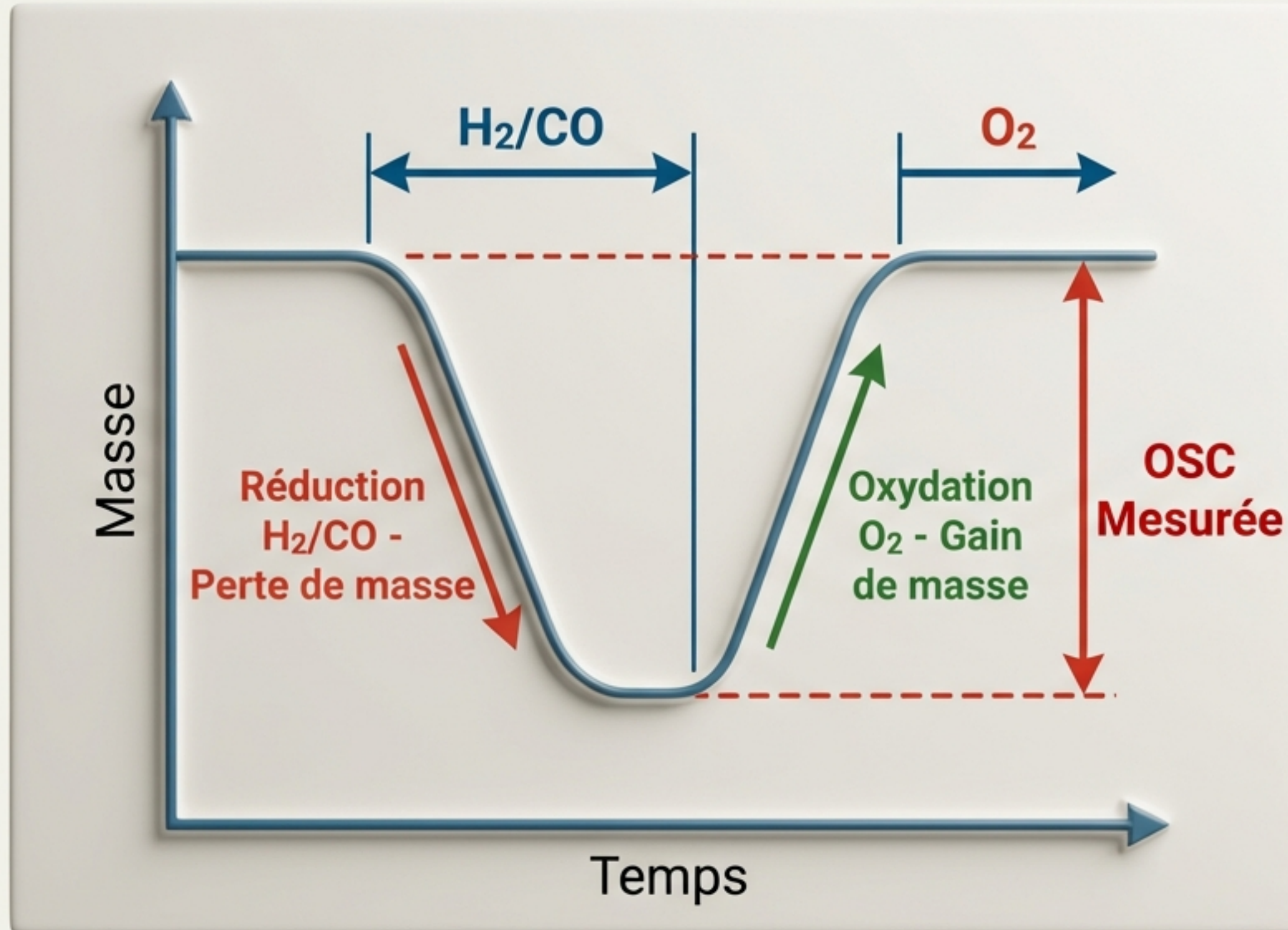
Chimique :

- **Phosphore (P)** : Forme du CePO_4 , bloquant le couple redox.
- **Soufre (S)** : L'adsorption de SO_2 dégrade l'activité catalytique réelle.

Chimique (Poison)



Validation : Mesures de l'OSC Totale

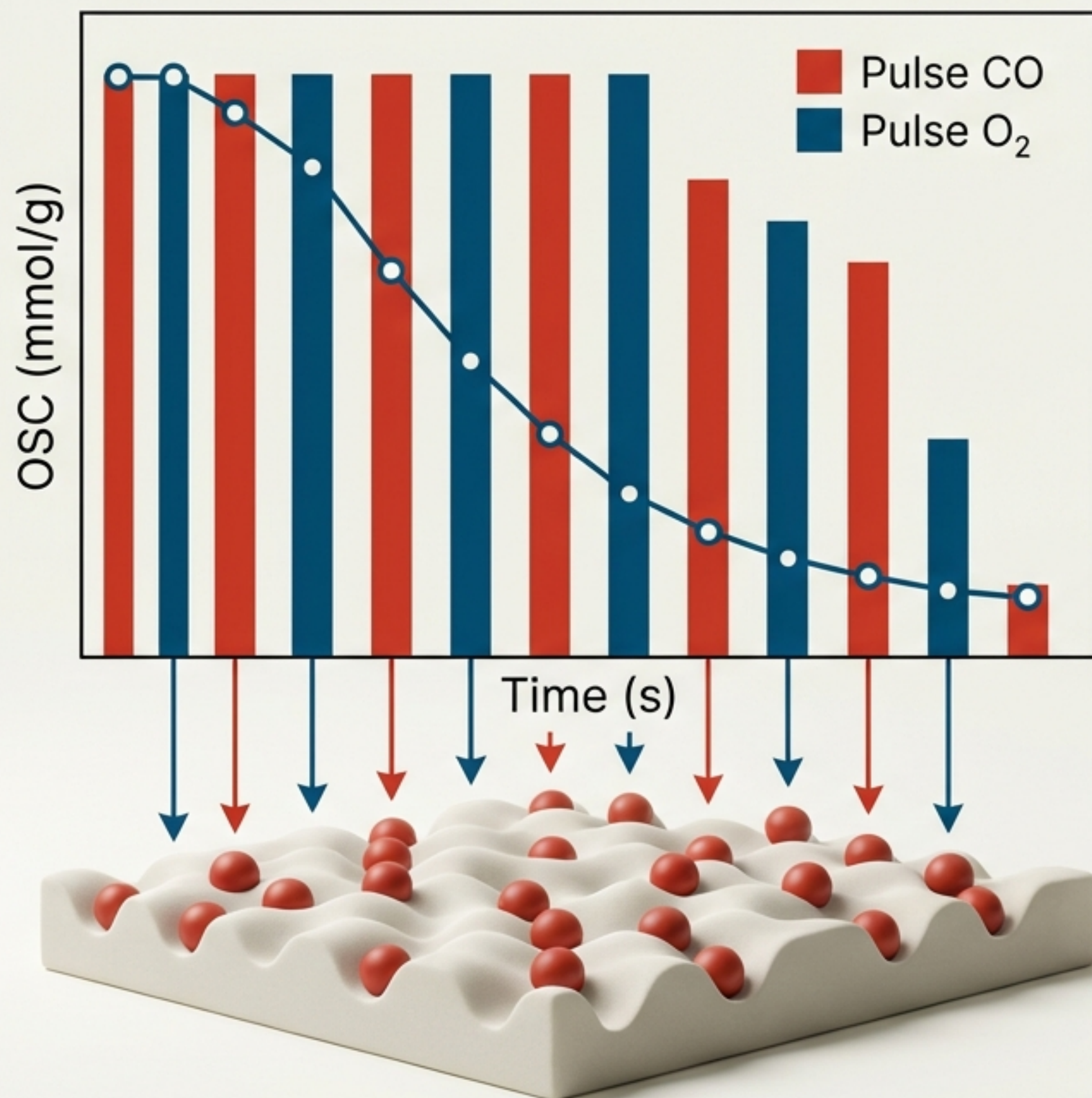


TPR-TCD : Mesure la consommation d'H₂. Difficile de distinguer l'adsorption de la réduction.

TGA (Gravimétrie) : Mesure la perte de masse sous atmosphère réductrice. Donne l'équilibre thermodynamique complet.

Attention : La formation de carbonates avec le CO peut fausser les mesures.

Pulse Injection Method for Dynamic OSC



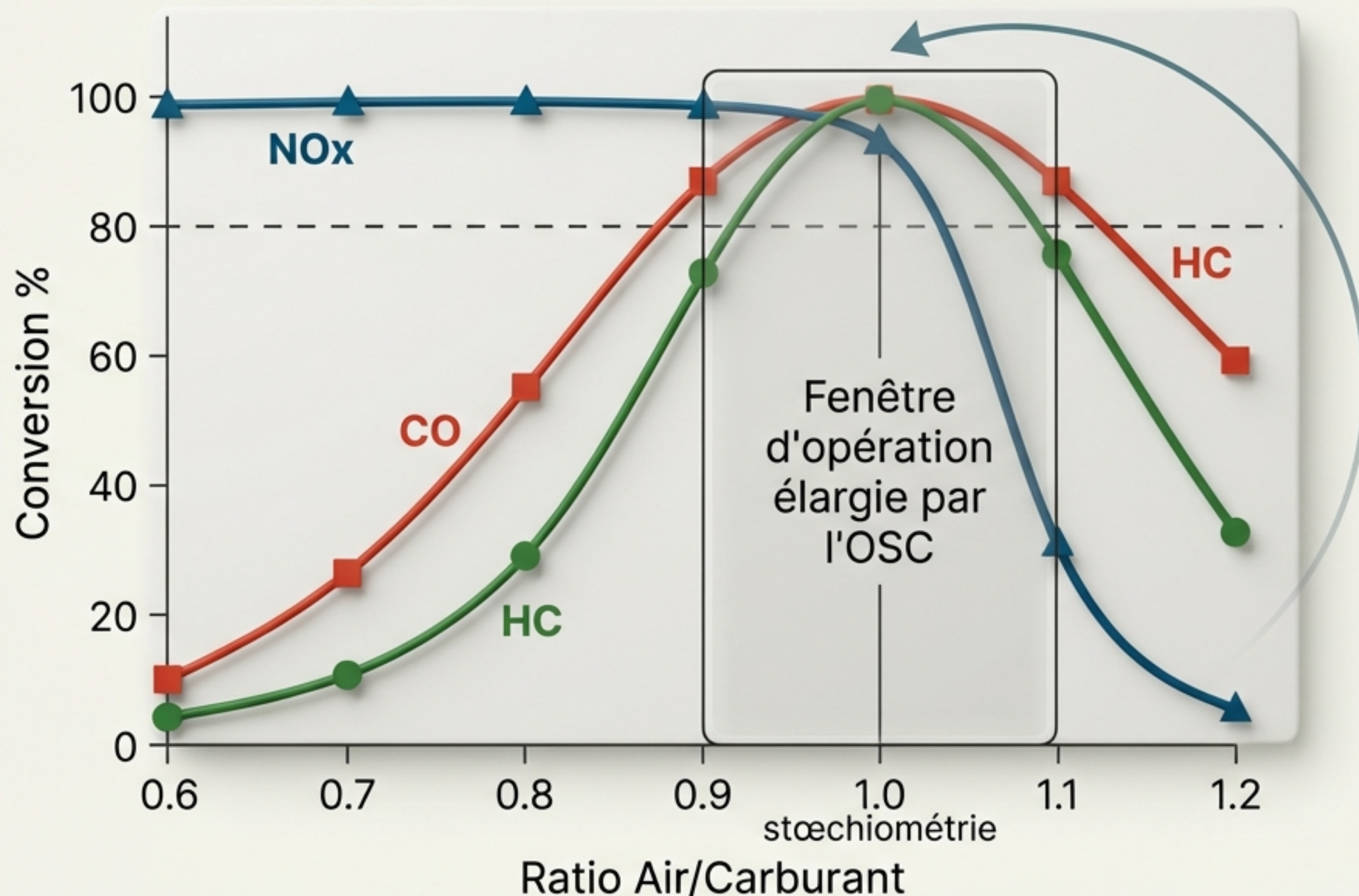
Validation : Mesures de l'OSC Dynamique

Injection Pulsée : Alternance rapide de bouffées de CO et O₂. Quantifie l'oxygène *immédiatement* réactif.

Échange Isotopique (¹⁸O/¹⁶O) : Trace la mobilité réelle des atomes.

Pertinence : Ces méthodes simulent les fluctuations 'Riche/Pauvre' (fréquence 1Hz à 0.1Hz) d'un moteur réel.

Application : Le Catalyseur Trois Voies (TWC)

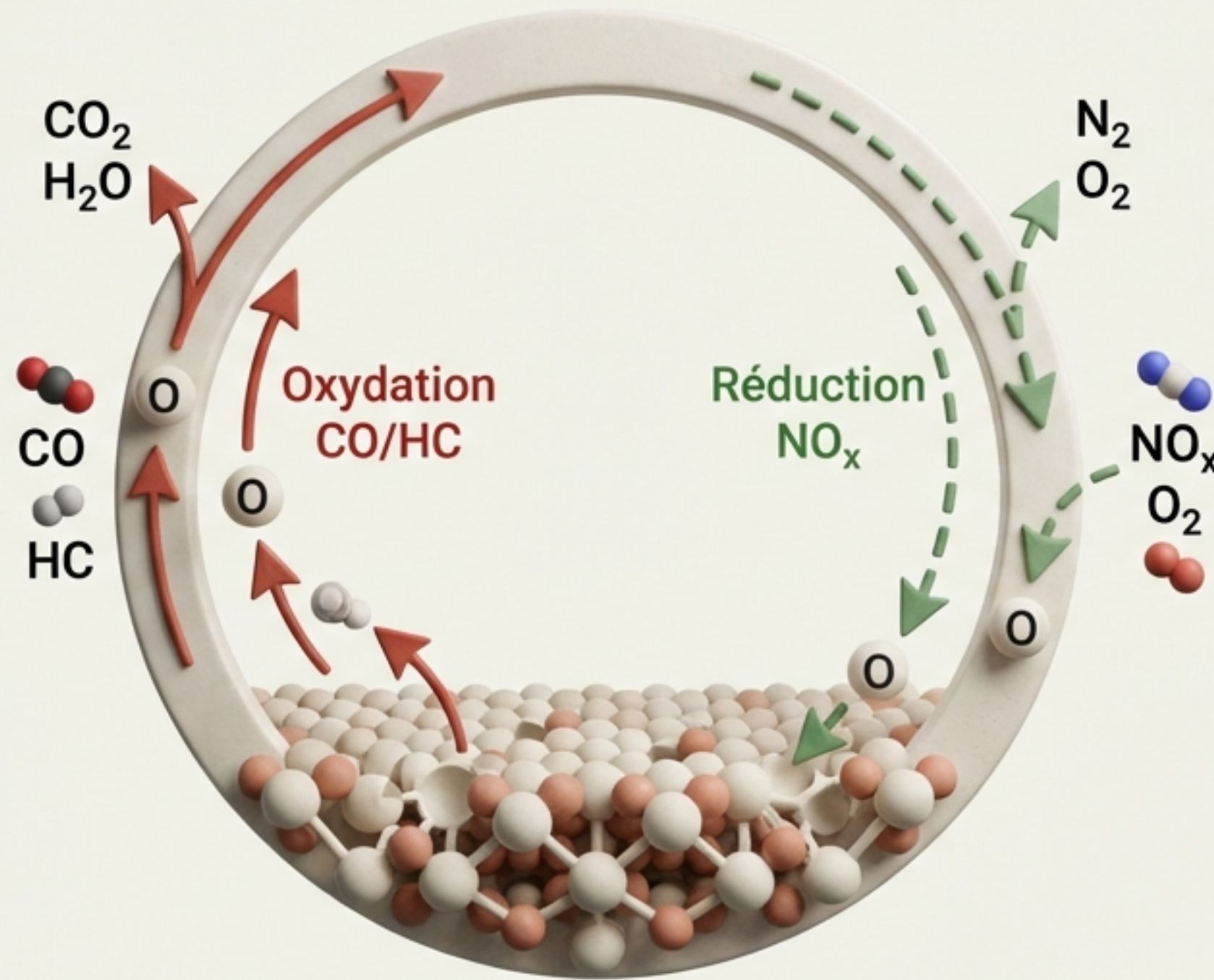


Le Défi : Le moteur oscille autour de la stœchiométrie. L'efficacité chute lors des écarts.

La Solution OSC : Le CeO_2 élargit la fenêtre de fonctionnement.

- **Mélange Riche :** Relâche O_2 pour oxyder CO et HC.
- **Mélange Pauvre :** Stocke O_2 pour réduire les NOx.

Réactions Clés : CO, NOx et Suies



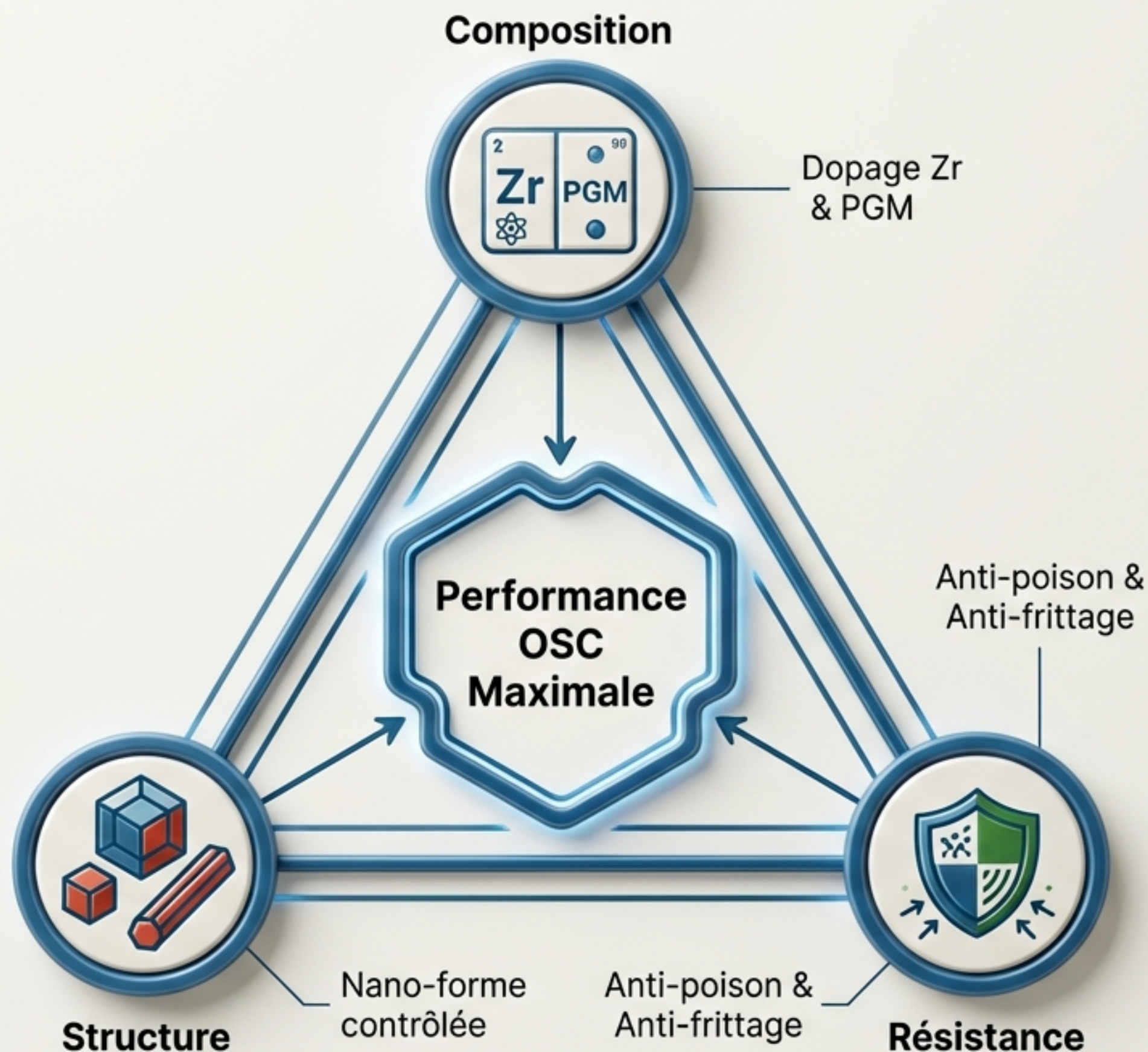
CeO_2 Surface
(Oxygen Storage & Release)

Oxydation du CO : Le CeO_2 fournit l'oxygène de réseau quand le CO gazeux est présent.

Réduction des NO_x :

$2\text{NO} + \text{Ce}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{CeO}_2$. Les lacunes piègent l'oxygène du NO.

Oxydation des Suies : L'oxygène de surface actif attaque les particules de carbone.



Synthèse : L'Équilibre Complexe

Distinction Clé : Toujours différencier Capacité Totale (Réserve) et Vitesse Dynamique (Réactivité).

La Recette Idéale : Combiner la stabilité du Zirconium, la vitesse des métaux précieux, et une morphologie exposant les faces réactives.

L'Avenir : Vers des matériaux auto-régénérants pour les normes futures.