

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
28 juin 2007 (28.06.2007)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2007/071848 A2

(51) Classification internationale des brevets : **Non classée**

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2006/002837

(22) Date de dépôt international :

21 décembre 2006 (21.12.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

05 13271 23 décembre 2005 (23.12.2005) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : **PEUGEOT CITROEN AUTOMOBILES SA** [FR/FR]; Route De Gisy, F-78140 Velizy-villacoublay (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.)** [FR/FR]; 3, Rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **DUPRE, Sandrine** [FR/FR]; 34 Avenue Saint-Laurent - Batiment 6, F-91400 Orsay (FR). **SASSI, Alain** [DE/FR]; 23 Avenue Du Centre, F-78180 Montigny Le Bretonneux (FR). **KAROUM, Réda** [FR/FR]; 6 Rue Du Général Haxo, F-54000 Nancy (FR). **VERNOUX, Philippe** [FR/FR]; 8 Place Jean Moulin, F-69270 Fontaines Saint Martin (FR). **PIROVANO, Caroline** [FR/FR]; 37 Rue De L'evillé, F-59510 Forest Sur Marque (FR). **VANNIER, Rose-Noëlle** [FR/FR]; 8 Rue Josette Gavignet, F-59810

Lesquin (FR). **BILLARD, Alain** [FR/FR]; 227 Rue Jeanne D'arc, F-54000 Nancy (FR).

(74) Mandataires : **NEYRET, Daniel** etc.; CABINET LAVOIX, 2, Place D'estienne D'orves, F-75441 Paris Cedex 9 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

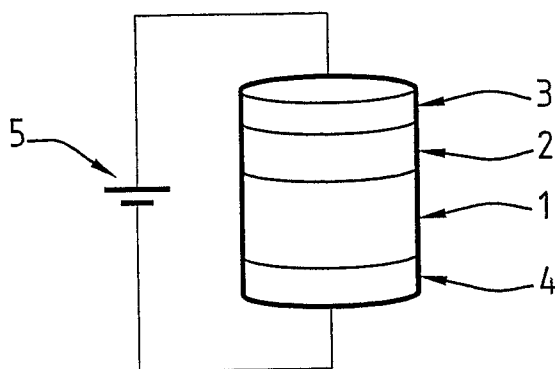
Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: CATALYST FOR AN ENGINE EXHAUST LINE, DEVICE FOR REDUCING POLLUTING EMISSIONS INCLUDING THIS CATALYST, AND USES OF THIS DEVICE

(54) Titre : CATALYSEUR POUR LIGNE D'ÉCHAPPEMENT DE MOTEUR, DISPOSITIF DE RÉDUCTION DES ÉMISSIONS POLLUANTES INCLUANT CE CATALYSEUR ET UTILISATIONS DE CE DISPOSITIF



(57) Abstract: Catalyst for an internal combustion engine exhaust line, characterized in that it is formed by the stack, in this order, of: an active phase (3) based on precious metals, which forms an electrode; an electrolyte (1) having an ionic conductivity, through O^{2-} ions, of 0.01 mS/cm or higher at 200°C; and a back electrode (4), and in that the catalytic properties of said active phase (3) can be activated at 100°C through the effect of electric power of 0.1 $\mu W/cm^2$ of active phase (3). Device for reducing polluting emissions including this catalyst and use of this device for the conversion of hydrocarbons, CO and NOx.

(57) Abrégé : Catalyseur pour ligne d'échappement de moteur à combustion interne, caractérisé en ce qu'il est constitué par l'empilement dans cet ordre : - d'une phase active à base de métaux précieux (3) formant électrode ; - d'un électrolyte

(1) présentant une conductivité ionique par les ions O^{2-} supérieure ou égale à 0,01 mS/cm à 200°C, - d'une contre-électrode (4), et en ce que les propriétés catalytiques de ladite phase active (3) sont activables à 100°C sous l'effet d'une puissance électrique de 0,1 $\mu W/cm^2$ de phase active (3). Dispositif de réduction des émissions polluantes incluant ce catalyseur et utilisation de ce dispositif pour la conversion des hydrocarbures, du CO et des NOx.

WO 2007/071848 A2



En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

Catalyseur pour ligne d'échappement de moteur, dispositif de réduction des émissions polluantes incluant ce catalyseur et utilisations de ce dispositif.

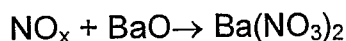
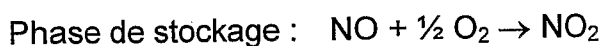
L'invention concerne la réduction des émissions polluantes d'oxydes d'azote (NO, NO₂) et/ou d'hydrocarbures provenant des lignes d'échappement des moteurs, notamment ceux fonctionnant avec un large excès d'oxygène par rapport au carburant (moteurs Diesel et moteurs à essence « pauvres »).

En vue de répondre aux futures normes de dépollution européennes, il est nécessaire de réduire le rejet par les véhicules des polluants réglementés tels que les oxydes d'azote (NO_x), les particules (PM), le monoxyde de carbone (CO) et les hydrocarbures (HC). Mais il faut également être vigilant à l'égard des espèces non encore réglementées comme le dioxyde de carbone (CO₂) et le méthane (CH₄) responsables de l'effet de serre.

Concernant les motorisations Diesel, les principaux problèmes non encore résolus de façon satisfaisante sont les traitements des particules et des oxydes d'azote.

En effet, actuellement les véhicules Diesel proposés en série sont équipés de systèmes de post traitement du CO et des HC ainsi que de systèmes de filtration de particules (FAP), mais ne disposent pas de dispositif de post traitement pour les NO_x, celui-ci s'opérant généralement par la calibration des paramètres moteurs. Cependant, lorsque, comme il est prévisible, les futures réglementations imposeront une nouvelle baisse du niveau de rejet de NO_x toléré, cela risque de ne plus être suffisant. C'est pourquoi des solutions alternatives sont en cours d'évaluation. Parmi elles, deux technologies principales sont envisagées :

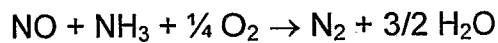
- le piège à NO_x : après une phase de fonctionnement en mélange pauvre durant laquelle les NO_x sont stockés sur un pain catalytique, une phase de fonctionnement riche est nécessaire pour l'extraction des NO_x et leur réduction selon les réactions :



Phase de déstockage } $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{NO}_x + \text{BaO}$

et de réduction : } $\text{NO}_x + \text{réducteurs (HC, CO, H}_2) \rightarrow \text{N}_2 + (\text{H}_2\text{O, CO}_2, \dots)$

- la réduction catalytique sélective (SCR) par l'urée : l'objectif est de réduire NO en injectant de l'urée ($\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$) qui, convertie en ammoniac dans la ligne d'échappement, va réduire les NO_x sur un catalyseur adapté :

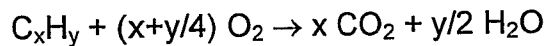
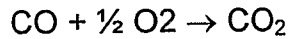


Ces technologies présentent des inconvénients majeurs tels qu'une surconsommation en carburant, les gros volumes de catalyseur nécessaires, la présence de systèmes additionnels d'injection (dans le cas de la SCR), la trop faible durée de vie des catalyseurs, et des coûts associés élevés.

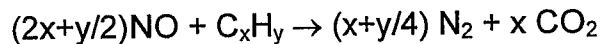
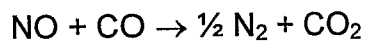
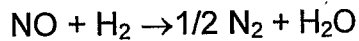
Une autre voie envisagée pour le traitement des NO_x est d'éviter leur formation à la source. C'est l'idée des concepts dits LTC (Low Temperature Combustion), qui reposent sur une homogénéisation de la charge et l'utilisation de forts taux de recirculation des gaz d'échappement permettant de ralentir la combustion et d'abaisser les températures de combustion (la vitesse de formation de NO croît exponentiellement avec la température de combustion). La contrepartie est une augmentation significative des niveaux de HC et de CO émis, associée à des températures des gaz d'échappement relativement basses (limite basse 150°C) auxquelles les systèmes de post traitement risquent d'être inefficaces.

Concernant les motorisations essence, le post traitement des polluants CO, NO_x et HC est fait par combinaison de stratégies moteur et de l'utilisation de catalyseurs trois voies introduits vers 1975. Le terme « 3 voies » signifie que CO, HC et NO_x sont traités simultanément par des réactions d'oxydoréduction, les deux premiers étant oxydés et le troisième réduit, selon les réactions :

- oxydation



- réduction



Afin que les cinq réactions se réalisent simultanément de manière significative, il est impératif que l'air et le carburant soient présents en quantités stoechiométriques. C'est pourquoi il est nécessaire d'implanter sur les véhicules équipés d'un pot catalytique une sonde lambda qui va réguler la richesse.

Par ailleurs, pour que le catalyseur soit actif, la température requise est de l'ordre de 250°C, ce qui rend le post traitement inefficace au démarrage.

Cette technologie éprouvée pourrait ne plus être suffisante ces prochaines années en raison de l'augmentation des exigences des normes de dépollution. Ces exigences croissantes, ainsi que l'augmentation du coût des matières premières, vont induire des coûts associés au post traitement qui seront critiques dans un marché très concurrentiel.

Le but de l'invention est de proposer un procédé et des dispositifs de réduction des émissions polluantes des moteurs essence et diesel plus efficaces et moins coûteux que les solutions connues.

A cet effet, l'invention a pour objet un catalyseur pour ligne d'échappement de moteur à combustion interne, caractérisé en ce qu'il est constitué par l'empilement dans cet ordre :

- d'une phase active à base de métaux précieux formant électrode ;
- d'un électrolyte présentant une conductivité ionique par les ions O^{2-} supérieure ou égale à 0,01 mS/cm à 200°C ,
- d'une contre-électrode .

et en ce que les propriétés catalytiques de ladite phase active sont activables à 100°C sous l'effet d'une puissance électrique de 0,1µW/cm² de phase active.

Il peut comporter une barrière de diffusion entre la phase active et l'électrolyte.

La contre-électrode peut être constituée par un support métallique intégré à un boîtier renfermant le catalyseur.

L'électrolyte peut être constitué de BIMEVOX.

Le métal du BIMEVOX peut être choisi parmi le tantale, le titane, le cobalt, le cuivre, le nickel, le zinc, un métal alcalin, un métal alcalino-terreux, une terre rare, un métal de transition, un élément des groupes III_a, IV_a et V_a de la classification périodique, et un mélange de ces métaux.

L'électrolyte peut être une cérine dopée par un ou des oxydes de terres rares telles que le gadolinium ou le samarium.

La barrière de diffusion peut être en dioxyde de titane ou en zircone yttrée, avoir une épaisseur de 100nm ou moins et avoir été déposée sur l'électrode par dépôt physique en phase vapeur.

La phase active formant électrode peut être un revêtement de platine et/ou de palladium et/ou de rhodium, déposé par dépôt physique en phase vapeur.

La phase active à base de métaux précieux peut incorporer une dispersion d'une phase inerte capable de limiter le frittage de la phase active.

La phase active à base de métaux précieux peut incorporer une dispersion des métaux précieux sur une phase conductrice électronique.

Ladite phase conductrice électronique peut être un oxyde de structure pérovskite tel que La_(1-x) Sr_x MnO₃.

Ladite phase conductrice électronique peut être un alliage d'une céramique avec l'électrolyte.

La contre-électrode peut être une couche mince de métal ou d'oxyde conducteur électronique déposée sur l'électrolyte par dépôt physique en phase vapeur.

L'invention a également pour objet un dispositif de réduction des émissions polluantes d'un moteur à combustion interne, caractérisé en ce qu'il comporte :

- un catalyseur du type précédent ;
- un générateur de courant connecté à la phase active et à la contre-électrode, inclus dans une ligne d'alimentation du catalyseur en électricité ;
- un dispositif électronique de contrôle moteur réglant et recueillant les paramètres de fonctionnement du moteur et commandant la ligne d'alimentation du catalyseur en électricité de manière à pouvoir imposer une tension ou un courant déterminé entre la phase active et la contre-électrode ;
- un boîtier renfermant le catalyseur, placé sur la ligne d'échappement du moteur.

L'invention a également pour objet une utilisation d'un dispositif précédent pour la conversion des hydrocarbures, du CO et des NO_x émis par un moteur à combustion interne, caractérisée en ce que :

- lors des périodes de fonctionnement normal du catalyseur, on applique une tension ou un courant déterminé entre la phase active formant électrode et la contre-électrode ;
- lorsqu'on désire effectuer un diagnostic de l'état du catalyseur, on arrête l'application de la tension ou du courant, on mesure la tension à l'abandon entre l'électrode active et la contre-électrode, on compare cette tension à des cartographies de corrélation de cette tension au vieillissement du catalyseur intégrées au dispositif de contrôle moteur, on en déduit l'état de vieillissement du catalyseur, le cas échéant on procède à une modification des paramètres de fonctionnement du moteur, et on réapplique une tension ou un courant déterminé entre la phase active et la contre-électrode.

L'invention a également pour objet une utilisation d'un dispositif précédent pour le piégeage des NO_x, caractérisée en ce que :

- lors des périodes de fonctionnement normal du catalyseur, on applique une tension ou un courant déterminé entre la phase active formant électrode et la contre-électrode ;

- lorsqu'on désire effectuer un diagnostic de l'état du catalyseur, on lance une opération de purge du catalyseur pour en éliminer les NOx qu'il renferme, on arrête l'application de la tension ou du courant, on mesure la tension résultant du courant d'ions dans l'électrolyte, on compare cette tension à des cartographies de corrélation de cette tension au vieillissement du catalyseur intégrées au dispositif de contrôle moteur, on en déduit l'état de vieillissement du catalyseur, et le cas échéant on lance l'exécution d'une désulfatation du catalyseur suivie d'une nouvelle mesure de la tension à l'abandon entre l'électrode active et la contre-électrode et d'une comparaison de cette tension aux cartographies de corrélation au vieillissement du catalyseur, puis on rétablit l'application d'une tension ou d'un courant déterminé entre la phase active formant électrode et la contre-électrode, en procédant à une modification des paramètres de fonctionnement du moteur si on a constaté que la désulfatation n'a pas permis de restaurer un fonctionnement du catalyseur identique à ce qu'il était lors de la précédente mesure du vieillissement.

Comme on l'a compris, l'une des caractéristiques de l'invention est de reposer sur le principe de promotion électrochimique de la catalyse. Le résultat est que l'invention permet :

- d'améliorer la capacité de conversion des catalyseurs ;
- d'étendre la plage de fonctionnement des catalyseurs vers les basses températures ;
- de diminuer la charge des métaux précieux, donc les coûts de ces systèmes ;
- de diagnostiquer l'état et l'activité du catalyseur en fonctionnement pour une optimisation de son efficacité et de sa durabilité (développement de diagnostics embarqués fiables).

La promotion électrochimique de la catalyse est connue en elle-même depuis la fin des années 1980. On a alors montré que l'activité catalytique, ainsi que la sélectivité d'un catalyseur pouvaient être considérablement modifiées lorsqu'un faible potentiel ou courant était appliqué à un catalyseur conducteur électronique déposé sur un support conducteur ionique. Ceci a pour effet de

modifier considérablement l'activité catalytique mais aussi la sélectivité du catalyseur de manière réversible. Il s'agit de l'« effet NEMCA (Non Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity) » ou « promotion électrochimique de la catalyse ». Les effets les plus spectaculaires ont été obtenus dans le cas de la combustion totale des hydrocarbures, entre 350 et 500°C, avec des systèmes à base de métaux déposés en film mince sur des électrolytes solides conducteurs par les ions O^{2-} . Les électrolytes solides communément utilisés sont à base de zircone yttrée (YSZ), mais la faible conductivité de la zircone stabilisée ne permet pas d'envisager des températures de fonctionnement inférieures à 350°C.

- On a déjà pensé à appliquer ce principe à la dépollution des émissions des moteurs d'automobile.

La plupart des travaux ont porté sur la catalyse 3 voies c'est-à-dire dans des conditions proches de la stoechiométrie voire en dessous. C'est dans ces conditions que les effets les plus marquants de la polarisation ont été obtenus aussi bien en réduction de NO par CO, C_2H_4 ou C_3H_6 qu'en combustion des hydrocarbures et du monoxyde de carbone.

Dans le cas de la réduction de NO, les systèmes sont pratiquement tous à base de Pt ou Rh déposé sur YSZ (conducteur O^{2-}) ou alumine-béta (conducteur Na^+). La gamme de température des études se situe entre 300°C et 450°C (idéale pour le fonctionnement de YSZ). On peut également citer une étude sur un électrolyte polymère à 135°C et une autre dans laquelle est utilisé le NASICON (Na-super ionic conductor) où des effets sont obtenus vers 280°C. Les électrolytes solides conducteurs Na^+ présentent des résultats intéressants mais ont le gros défaut de ne pas pouvoir se recharger en Na^+ dans le temps (car il n'y a pas de sodium dans l'air) et donc d'avoir une durée de vie trop courte.

Dernièrement, une étude a donné lieu à un réacteur électrochimique composé de plaques de YSZ avec deux électrodes actives en catalyse, le Pt d'un côté et le Rh de l'autre. De bons résultats sont enregistrés dans des conditions proches de la stoechiométrie, mais pour des températures supérieures à 300°C.

En ce qui concerne la combustion des hydrocarbures ou du monoxyde de carbone, les effets de la promotion électrochimique sont également plus importants pour des mélanges proches de la stoechiométrie. La combustion du méthane, de l'éthylène, de l'éthane, du propane, du propène et du CO a été étudiée sur un catalyseur électrochimique composé d'un métal tel que le Pt déposé sur YSZ. La polarisation de l'interface catalyseur/électrolyte modifie les forces de liaison entre le catalyseur et l'espèce adsorbée. Dans le cas d'un mélange contenant de l'oxygène et un hydrocarbure (ou du CO), les deux réactifs s'adsorbent sur les mêmes sites (une particule de métal) et sont donc en compétition d'adsorption. Pour que la réaction ait lieu rapidement, il faut que les deux réactifs soient adsorbés en proportions similaires à la surface du métal. Par conséquent, la modification des forces de liaison induite par la polarisation a pour objet d'orienter la compétition d'adsorption entre l'oxygène et l'hydrocarbure (ou le CO) afin que les deux réactifs puissent s'adsorber de manière à peu près équivalente. Lorsque l'un des deux réactifs présente une concentration beaucoup plus importante que l'autre (exemple : l'oxygène dans les mélanges pauvres), l'objectif de la polarisation est de freiner son adsorption pour que le réactif minoritaire puisse lui aussi s'adsorber.

L'invention a pour particularité d'utiliser un système catalytique à base de films minces de catalyseur (Pt, Pd, Rh, Pt-Pd, Pt-Pd-TiO₂, toute autre combinaison de métaux précieux) déposés sur des membranes de conducteur ionique. Un tel dispositif permet d'ajuster et de contrôler in-situ les propriétés catalytiques du catalyseur par voie électrochimique, en appliquant un courant ou un potentiel positif ou négatif. Ainsi, l'activité catalytique peut fonctionner entre 100 et 350°C, donc à basse température, et peut être adaptée en fonction de la température et de la composition des gaz (teneur en polluants, rapport hydrocarbure/oxygène) pour la réduction de NO et/ou la combustion des hydrocarbures et de CO même en présence d'un large excès d'oxygène. Pour obtenir un système efficace, il est nécessaire d'utiliser un conducteur ionique plus performant que les électrolytes actuels dérivés des piles à combustibles. Ce conducteur ionique doit avoir une conductivité ionique par les ions O²⁻ supérieure

ou égale à 0,01 mS/cm à 200°C. C'est pourquoi l'invention propose notamment d'utiliser un électrolyte de la famille des BIMEVOX (Bismuth-Métal-Vanadium-Oxygène), dont la conductivité des ions O^{2-} est, à 200°C, cent fois supérieure à celle de la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (YSZ). Une autre famille de composés conducteurs des ions O^{2-} pouvant être utilisée dans le cadre de l'invention est les cérines dopées : leur conductivité ionique à 200°C est au moins dix fois supérieure à celle de la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium.

Le dispositif mis en œuvre est constitué d'un électrolyte solide possédant une telle conductivité ionique dans la gamme de température envisagée et de deux électrodes : une électrode de travail qui est également la phase active et une contre-électrode. Une barrière de diffusion entre la phase active et la membrane conductrice ionique peut, si nécessaire, également être introduite.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui suit, donnée en référence aux figures annexées suivantes :

- la figure 1 qui représente schématiquement l'empilement des couches de matériaux constituant le catalyseur électrochimique selon l'invention ;
- la figure 2 qui représente schématiquement l'implantation du catalyseur électrochimique sur la ligne d'échappement ;
- la figure 3 qui montre l'organigramme d'une stratégie d'utilisation du catalyseur selon l'invention, orientée vers la conversion HC/CO ;
- la figure 4 qui montre l'organigramme d'une stratégie d'utilisation du catalyseur selon l'invention, orientée vers le stockage des NOx.

Le schéma du catalyseur électrochimique selon l'invention est donné sur la figure 1. Il est constitué par l'empilement des trois ou quatre éléments principaux précités :

- un électrolyte 1 qui peut être notamment un BIMEVOX ou une cérine dopée, et a en tout cas une conductivité ionique par les ions O^{2-} supérieure ou égale à 0,01 mS/cm à 200°C ;
- une barrière de diffusion (optionnelle) 2

- une phase active à base de métaux précieux 3 constituant une électrode active ; cette phase active peut être le catalyseur lui-même, seul ou dispersé sur un conducteur électronique tel qu'une pérovskite ;
- une contre-électrode 4.

Le courant ou potentiel, positif ou négatif, est appliqué entre l'électrode active 3 et la contre-électrode 4 à l'aide d'un générateur de courant 5. L'électrode active 3 et la contre-électrode 4 prennent l'électrolyte 1 et la barrière de diffusion 2 éventuelle en sandwich. La barrière de diffusion 2 est placée entre l'électrode active 3 et l'électrolyte 1. La contre-électrode 4 peut être constituée par un support métallique intégré au boîtier renfermant le catalyseur.

La figure 2 schématise l'implantation du catalyseur électrochimique selon l'invention sur une ligne d'échappement. Elle montre le moteur 6 et le dispositif électronique de contrôle moteur 7 qui règle et recueille ses paramètres de fonctionnement, le collecteur d'échappement 8, le turbocompresseur 9, le boîtier 10 renfermant le catalyseur électrochimique selon l'invention, et la ligne d'alimentation 11 du catalyseur en électricité, reliée au dispositif de contrôle moteur 7 qui commande son fonctionnement et recueille les informations qu'il fournit lors des phases de diagnostic.

On va à présent décrire les caractéristiques des différents composants du catalyseur électrochimique.

- L'électrolyte solide 1

Afin que le dispositif soit opérationnel à basse température, le choix s'est principalement porté sur les familles des BIMEVOX (Bismuth-Métal-Vanadium-Oxygène) et des cérites dopées.

Les BIMEVOX dérivent du composé parent $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ et sont obtenus par substitution partielle du bismuth et/ou du vanadium par un ou plusieurs métaux. Les BIMEVOX présentent à 200°C une conductivité de l'ordre de 0,1 mS/cm, donc environ 100 fois supérieure à celle de la zircone stabilisée à l'yttrium et permettent de travailler dès 100°C. Le métal peut, par exemple, être

du tantale, du titane, du cuivre, du cobalt, du nickel, du zinc ou tout autre métal de transition, alcalin, alcalino-terreux, terre rare, élément des groupes III_a, IV_a ou V_a de la classification périodique ou une combinaison de ces éléments.

Les matériaux à base de cérine peuvent être dopés avec des oxydes de gadolinium, de samarium ou tous autres oxydes de terres rares. Les cérines dopées présentent une conductivité ionique à 200°C de l'ordre de 0,01 mS/cm, donc environ au moins dix fois supérieure à celle de la zircone stabilisée à l'yttrium.

De manière générale, cet électrolyte solide 1 doit être suffisamment conducteur pour permettre au catalyseur d'être activé sous l'effet d'une faible puissance électrique (0,1 µW/cm² de phase active 3) dès les basses températures (100°C).

- La barrière de diffusion 2

La forte réductibilité des oxydes de bismuth, en présence d'une atmosphère riche en propène, peut nécessiter une couche protectrice agissant comme barrière de diffusion 2 pour éviter le contact de l'électrolyte solide 1 avec l'atmosphère réductrice. Cette couche protectrice 2 est constituée d'un film mince déposé par PVD (dépôt physique en phase vapeur) directement sur l'électrolyte 1. La barrière de diffusion 2 doit répondre à plusieurs impératifs :

- être compatible chimiquement avec l'électrolyte 1 pour éviter la formation d'une phase indésirable ou la réduction de l'oxyde en bismuth métallique ;
- être compatible chimiquement avec la phase active 3 pour éviter la formation d'une phase indésirable ou l'empoisonnement de la phase active ;
- assurer l'étanchéité entre l'atmosphère et l'électrolyte 1, y compris après un échauffement du dispositif à 700°C ; en effet, les BIMEVOX sont des céramiques à fort coefficient de dilatation thermique, ce qui entraîne la mise en

extension de la plupart des céramiques dont le coefficient de dilatation thermique est plus faible ;

- ne pas être bloquant vis-à-vis des ions oxydes à l'origine de la modification de l'activité catalytique du catalyseur.

Parmi les matériaux susceptibles de répondre aux exigences de l'application, le dioxyde de titane et la zircone yttrée sont les deux composés principalement proposés. Néanmoins, leur faible conductivité ionique à basse température impose une épaisseur la plus faible possible pour la barrière de diffusion 2. En tout état de cause, elle ne doit pas excéder une centaine de nanomètres.

Dans le cas où l'électrolyte 1 est de la famille des cérames dopées, la barrière de diffusion 2 n'est pas nécessaire.

- L'électrode active 3

L'électrode active 3 est constituée par un film mince de phase active à base de métaux précieux qui peut être déposé par PVD sur la barrière de diffusion 2 ou sur l'électrolyte 1 s'il n'y a pas de barrière de diffusion 2. Les procédés PVD autorisent en effet un contrôle à l'échelle nanométrique de l'épaisseur du matériau déposé. Ainsi, des revêtements de platine d'une épaisseur de 10 à 200nm peuvent être déposés avec une bonne reproductibilité. En outre, du fait de la forte vitesse de refroidissement associée à la condensation d'une vapeur métallique, la microstructure des films déposés est extrêmement fine, ce qui conduit à une activité catalytique importante, tant pour la réduction des oxydes d'azote que pour la combustion des hydrocarbures et de CO. Néanmoins, l'élévation de la température peut entraîner un phénomène de frittage conduisant à une forte coalescence des grains. Celle-ci conduit à une diminution drastique de l'activité catalytique associée à une reconstruction du film pouvant également être néfaste à l'efficacité de la promotion électrochimique. En effet, pour les épaisseurs les plus fines, il est possible que le film ne percole plus ce qui rend impossible sa polarisation. Pour des épaisseurs plus importantes, le

regroupement du film sous forme d'îlots diminue fortement le taux de recouvrement de l'électrolyte.

Afin de limiter le frittage du ou des métaux précieux, une solution consiste à réaliser au sein de la couche une fine dispersion d'une phase inerte jouant le rôle d'obstacle au mouvement des joints de grains. Dans ce contexte, le dioxyde de titane, l'alumine, la silice ou tout autre oxyde réfractaire peuvent convenir, avec une taille de particules pouvant être, par exemple, de l'ordre de 5 à 20nm.

Une autre solution consiste à dissocier la double fonction de cette électrode active (catalyseur et électrode) en dispersant le catalyseur sur une phase présentant une conduction électronique ou une conduction mixte. Cette phase peut être un oxyde de structure pérovskite tel que $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, ou toute autre pérovskite ou alliage de céramique avec l'électrolyte.

L'introduction de fractions, différentes ou équivalentes, de différents métaux précieux (Pt, Pd, Rh, Ir, Ag...) dans la phase active peut être réalisée.

- La contre-électrode 4

La contre-électrode 4 est constituée par un film mince de métal ou d'oxyde conducteur électronique déposé sur l'électrolyte 1. La contre-électrode 4 est déposée par PVD sur l'électrolyte 1 sur la face opposée à celle orientée vers la phase active 3. La contre-électrode 4 doit répondre à plusieurs impératifs :

- présenter une bonne conductivité électronique dans les conditions opératoires de fonctionnement du catalyseur électrochimique ;
- être stable chimiquement dans les conditions opératoires de fonctionnement du catalyseur électrochimique ;
- être compatible chimiquement avec l'électrolyte 1 ;
- être catalytiquement inerte, neutre ou active pour les réactions chimiques étudiées. Les matériaux pouvant être utilisés sont, par exemple, l'or et l'acier inoxydable.

A titre d'exemple, l'application d'un courant de 300 μ A entre la phase active 3 et la contre-électrode 4 avec une membrane de BITAVOX 1 protégée par une couche mince 2 de YSZ de 46 nm d'épaisseur recouverte par une couche de 40 nm de platine constituant l'électrode active 3 a permis, à 254°C, de doubler les conversions du propène et du monoxyde d'azote. La composition du mélange réactionnel était la suivante : 700ppm C_3H_6 / 1000ppm NO/ 10% O_2 .

Un exemple privilégié de catalyseur selon l'invention possède l'architecture suivante :

- une contre-électrode 4 constituée par une feuille d'alliage FeCr ;
- une couche mince ($< 5\mu m$) d'électrolyte solide 1 dense constitué par un oxyde de cérium-gadolinium ;
- une couche mince (20 – 200nm) de manganite de lanthane-strontium $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ assurant la polarisabilité de la phase active ;
- une électrode active 3 constituée par une couche nanométrique ($< 10nm$) de phase active de platine et d'un autre métal précieux tel que le palladium, se regroupant sous la forme d'une fine dispersion de nanoparticules non percolantes lors des premières opérations de chauffage.

Cette configuration simple et fiable formée de couches minces a pour avantage de diminuer considérablement la charge en phase active, donc le coût du catalyseur électrochimique, par rapport aux catalyseurs connus.

Parmi les différentes applications de l'invention, peuvent être citées : la réduction des émissions polluantes d'oxydes d'azote NO, NO_2 et/ou d'hydrocarbures et/ou de CO provenant des échappements des moteurs essence fonctionnant à la stoechiométrie ou en régime pauvre et des moteurs Diesel, ainsi que le diagnostic embarqué du catalyseur.

a) Réduction des émissions polluantes – Application aux moteurs à essence fonctionnant à la stoechiométrie

Il a été démontré que la promotion électrochimique est capable de promouvoir l'activité d'un catalyseur métallique (à base de métaux précieux) pour le traitement des NO_x , des HC et de CO en vue d'une application essence à la

stoechiométrie. Cependant, deux verrous technologiques freinaient le développement de la promotion électrochimique :

1. La température de fonction : les publications rapportent des résultats obtenus à des températures supérieures à 300°C, rendant le procédé inactif au démarrage.

L'invention résout ce problème du fait qu'elle utilise de nouveaux catalyseurs électrochimiques comportant un électrolyte beaucoup plus conducteur que YSZ, en l'occurrence notamment les BIMEVOX et les cérines dopées.

2. La microstructure du film de catalyseur : la surface accessible au gaz pour une même teneur en métaux précieux est moins importante que dans le cas d'un washcoat déposé sur un monolithe.

L'invention résout ce problème en utilisant des films ultra minces (quelques nm) qui permettent d'utiliser la quasi-totalité des métaux précieux et d'obtenir, à taux de métaux précieux égal, une surface accessible aussi grande qu'un monolithe en augmentant la surface géométrique. Cette utilisation est rendue possible grâce aux procédés de dépôt en phase physique vapeur (PVD).

b) Réduction des émissions polluantes – Application pauvre (essence et Diesel)

Il n'existe pas, à l'heure actuelle, de système embarqué efficace pour la réduction des NO_x en présence d'un large excès d'oxygène. Là encore, on savait que la promotion électrochimique était capable de promouvoir l'activité d'un catalyseur métallique (à base de métaux précieux) pour le traitement des NO_x, des HC et de CO en vue d'une application fonctionnant avec un large excès d'oxygène par rapport au carburant (moteurs Diesel, futurs moteurs à essence « pauvres », futurs moteurs à combustion de type LTC, ...). Mais il était nécessaire de trouver un moyen d'abaisser la température à partir de laquelle le catalyseur devient actif.

Le dispositif selon l'invention permet d'ajuster les propriétés catalytiques du catalyseur par voie électrochimique de manière à autoriser une

activité dès 100°C pour la réduction des NO_x et la combustion des hydrocarbures et de CO en présence d'un large excès d'oxygène.

c) Diagnostic embarqué

Actuellement, seules les réglementations Essence exigent un diagnostic embarqué (on-board diagnostic OBD) comprenant la vérification de l'état du piège et des capteurs associés. Les normes futures pourraient imposer de tels diagnostics pour les applications Diesel.

Dans le contexte actuel, il y a un enjeu majeur à développer des systèmes catalytiques performants, pour répondre aux réglementations, et durables, pour limiter l'impact du coût sur les véhicules. Il est donc souhaitable de pouvoir procéder à un diagnostic en cours d'utilisation pour permettre, dans la mesure du possible, de moduler les paramètres moteurs au regard du comportement du catalyseur à un instant donné.

La spécificité du catalyseur électrochimique est qu'il permet de convertir les polluants de façon plus efficace quand il est soumis à une tension donnée. Mais celui-ci peut également s'auto-diagnostiquer pour évaluer son état de vieillissement (dégradation thermique et empoisonnement au soufre). Cette capacité d'auto-diagnostic est liée à son fonctionnement propre : une tension appliquée aux électrodes permet d'augmenter le flux d'ions (O_2^-) provenant de la membrane de BIMEVOX ou de cérine dopée jusqu'à la surface de l'électrode active. En l'absence de polarisation, un potentiel à l'abandon s'établit entre l'électrode active et la contre-électrode (équilibre O_2 (gaz) / O^{2-} (électrolyte)). Dans le cas où la contre-électrode est catalytiquement inactive, les variations de potentiel à l'abandon sont directement liées à l'activité thermodynamique de l'oxygène à la surface de l'électrode active selon la loi de Nernst. Il a été montré dans la littérature que l'activité thermodynamique de l'oxygène est reliée à l'activité catalytique de la phase active pour des réactions de combustion des hydrocarbures légers, d'oxydation totale du CO et de réduction sélective des NO_x par les hydrocarbures. Par conséquent, la mesure du potentiel entre l'électrode active et la contre-électrode peut, par comparaison avec une valeur de référence,

être utilisée pour le diagnostic embarqué du catalyseur. Cette fonctionnalité peut également servir à faire évoluer les stratégies de gestion du catalyseur en fonction de sa dégradation pour une conversion optimale à tout instant du fonctionnement du moteur.

Pour la présente invention et les applications visées, le support de diagnostic ne peut être utilisé qu'en séquentiel avec la promotion électrochimique du catalyseur puisque le même élément est en jeu lors des deux opérations. Ainsi, les options offertes sont :

- mesure du potentiel pour déterminer si le catalyseur est actif ou inactif ;
- s'il est actif, en fonction de son efficacité on peut décider de mettre en route la promotion électrochimique, de jouer sur le contrôle moteur ou encore de ne rien faire et de vérifier avec la mesure du potentiel que son fonctionnement reste optimal ;
- s'il est inactif, on peut décider d'activer la promotion électrochimique ou de faire du contrôle moteur et vice versa en repassant par la fonctionnalité diagnostic pour une meilleure optimisation.

A titre d'exemple, les figures 3 et 4 présentent des stratégies d'utilisation potentielles du catalyseur électrochimique :

* Diagnostic de l'état d'un catalyseur électrochimique de conversion des HC/CO pour l'OBD et pour l'adaptation des stratégies pour une conversion optimale :

Dans les périodes de fonctionnement normal du catalyseur en configuration « conversion HC/CO », la tension ou le courant appliqué aux électrodes par le générateur 5 (gamme maximale : ± 2 V ou ± 100 mA, classiquement ± 1 V ou ± 1 mA) fait que la conversion des HC/CO s'effectue par catalyse et promotion électrochimique dans les conditions nominales. Lorsqu'un diagnostic de l'état du catalyseur pour la fonction « conversion des HC/CO » doit être effectué, le dispositif de contrôle moteur 7 commande l'arrêt de l'application

de la tension ou du courant par le générateur 5. Dans ces conditions, la tension à l'abandon subsistant aux électrodes n'est plus due qu'à l'activité thermodynamique de l'oxygène à la surface de l'électrode active, et est donc caractéristique du taux de recouvrement en oxygène du catalyseur, et par conséquent de son activité. Cette tension est mesurée (ordre de grandeur habituel : ± 1 V), et comparée à des cartographies de corrélation de cette tension au vieillissement du catalyseur, intégrées au dispositif de contrôle moteur 7. Celui-ci en déduit l'état de vieillissement dans lequel se trouve le catalyseur, et adapte la gestion du fonctionnement du moteur à cet état.

Par exemple, si on constate une baisse significative du potentiel suite à un empoisonnement par le combustible (HC, CO), on applique une polarisation négative pour augmenter le taux de recouvrement en oxygène, et donc l'activité.

Si on constate une hausse significative du potentiel suite à un empoisonnement par l'oxygène, on applique une tension positive.

Après quoi, la tension (ou le courant) est ajusté(e) en fonction du diagnostic sur l'état de vieillissement et réappliquée aux bornes du catalyseur, de manière à obtenir une conversion des HC/CO dans des conditions optimisées.

Lorsque le vieillissement est considéré par le dispositif de contrôle moteur 7 comme trop important pour que le moteur puisse fonctionner dans de bonnes conditions, le dispositif de contrôle moteur 7 déclenche une opération de régénération du catalyseur.

* Mesure intrusive de l'état d'un catalyseur électrochimique de stockage/conversion des NOx pour la décision d'une désulfatation et pour l'évaluation de la dégradation thermique du catalyseur :

Dans les points de fonctionnement normal du catalyseur en configuration « piège à NOx », la tension (ou le courant) déterminée appliquée aux électrodes 3, 4 par le générateur 5 fait que ce piégeage des NOx s'effectue dans les conditions nominales. Lorsqu'une opération de mesure de l'état du vieillissement du catalyseur est décidée par le dispositif de contrôle moteur 7, celui-ci lance une opération de purge complète du catalyseur pour en éliminer les

NOx qu'il renferme. Ensuite, l'application de la tension aux électrodes 3, 4 est interrompue, et le stockage des NOx ne s'effectue plus que de façon « naturelle », sans l'assistance de la promotion électrochimique. La tension à l'abandon qui s'établit alors entre les électrodes 3, 4 est mesurée et comparée à des cartographies de corrélation entre cette tension et le vieillissement du catalyseur. Celui-ci peut être dû aussi bien à un vieillissement thermique qu'à un empoisonnement au soufre. Si ce vieillissement est jugé trop important par le dispositif de contrôle moteur 7, celui-ci lance alors l'exécution d'une désulfatation du catalyseur. Après quoi, la tension aux électrodes 3, 4 est à nouveau mesurée et comparée aux cartographies de corrélation de manière à apprécier l'effet de la désulfatation. Enfin, une tension (ou un courant) déterminée est à nouveau appliquée aux électrodes 3, 4 par le générateur 5 et le catalyseur retrouve son mode de fonctionnement avec promotion électrochimique. Si l'opération de désulfatation n'a pas permis de restaurer un fonctionnement du catalyseur identique à ce qu'il était lors de la précédente mesure du vieillissement, le dispositif de contrôle moteur 7 le signale à l'utilisateur et gère les paramètres de fonctionnement du moteur en conséquence.

REVENDEICATIONS

1. Catalyseur pour ligne d'échappement de moteur à combustion interne, caractérisé en ce qu'il est constitué par l'empilement dans cet ordre :

- d'une phase active à base de métaux précieux (3) formant électrode ;
- d'un électrolyte (1) présentant une conductivité ionique par les ions O^{2-} supérieure ou égale à 0,01 mS/cm à 200°C ;
- d'une contre-électrode (4)

et en ce que les propriétés catalytiques de ladite phase active (3) sont activables à 100°C sous l'effet d'une puissance électrique de 0,1µW/cm² de phase active (3).

2. Catalyseur selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte une barrière de diffusion (2) entre la phase active (3) et l'électrolyte (1).

3. Catalyseur selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la contre-électrode (4) est constituée par un support métallique intégré à un boîtier (10) renfermant le catalyseur.

4. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'électrolyte (1) est constitué de BIMEVOX.

5. Catalyseur selon la revendication 4, caractérisé en ce que le métal du BIMEVOX est choisi parmi le tantale, le titane, le cobalt, le cuivre, le nickel, le zinc, un métal alcalin, un métal alcalino-terreux, une terre rare, un métal de transition, un élément des groupes III_a, IV_a ou V_a de la classification périodique, et un mélange de ces métaux.

6. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'électrolyte (1) est une cérame dopée par un ou des oxydes de terres rares telles que le gadolinium ou le samarium.

7. Catalyseur selon l'une des revendications 2 à 6, caractérisé en ce que la barrière de diffusion (2) est en dioxyde de titane ou en zircone yttrée, a une épaisseur de 100nm ou moins et a été déposée sur l'électrode (1) par dépôt physique en phase vapeur.

8. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la phase active (3) formant électrode est un revêtement de platine et/ou de palladium et/ou de rhodium, déposé par dépôt physique en phase vapeur.

9. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la phase active à base de métaux précieux (3) incorpore une dispersion d'une phase inerte capable de limiter le frittage de la phase active (3).

10. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la phase active à base de métaux précieux (3) incorpore une dispersion des métaux précieux sur une phase conductrice électronique.

11. Catalyseur selon la revendication 10, caractérisé en ce que ladite phase conductrice électronique est un oxyde de structure pérovskite tel que $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

12. Catalyseur selon la revendication 10, caractérisé en ce que ladite phase conductrice électronique est un alliage d'une céramique avec l'électrolyte.

13. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la contre-électrode (4) est une couche mince de métal ou d'oxyde conducteur électronique déposée sur l'électrolyte (1) par dépôt physique en phase vapeur.

14. Dispositif de réduction des émissions polluantes d'un moteur à combustion interne (6), caractérisé en ce qu'il comporte :

- un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 13 ;
- un générateur de courant connecté à la phase active (3) et à la contre-électrode (4), inclus dans une ligne (11) d'alimentation du catalyseur en électricité ;
- un dispositif électronique de contrôle moteur (7) réglant et recueillant les paramètres de fonctionnement du moteur et commandant la ligne (11) d'alimentation du catalyseur en électricité de manière à pouvoir imposer une tension ou un courant déterminé entre la phase active (3) et la contre-électrode (4) ;
- un boîtier (10) renfermant le catalyseur, placé sur la ligne d'échappement du moteur (6).

15. Utilisation d'un dispositif selon la revendication 14 pour la conversion des hydrocarbures, du CO et des NOx émis par un moteur à combustion interne (6), caractérisée en ce que :

- lors des périodes de fonctionnement normal du catalyseur, on applique une tension ou un courant déterminé entre la phase active (3) formant électrode et la contre-électrode (4) ;

- lorsqu'on désire effectuer un diagnostic de l'état du catalyseur, on arrête l'application de la tension ou du courant, on mesure la tension à l'abandon entre l'électrode active (3) et la contre-électrode (4), on compare cette tension à des cartographies de corrélation de cette tension au vieillissement du catalyseur intégrées au dispositif de contrôle moteur (7), on en déduit l'état de vieillissement du catalyseur, le cas échéant on procède à une modification des paramètres de fonctionnement du moteur (6), et on réapplique une tension ou un courant déterminé entre la phase active (3) et la contre-électrode (4).

16. Utilisation d'un dispositif selon la revendication 14 pour le piégeage des NOx, caractérisée en ce que :

- lors des périodes de fonctionnement normal du catalyseur, on applique une tension ou un courant déterminé entre la phase active (3) formant électrode et la contre-électrode (4) ;

- lorsqu'on désire effectuer un diagnostic de l'état du catalyseur, on lance une opération de purge du catalyseur pour en éliminer les NOx qu'il renferme, on arrête l'application de la tension ou du courant, on mesure la tension à l'abandon entre l'électrode active (3) et la contre-électrode (4), on compare cette tension à des cartographies de corrélation de cette tension au vieillissement du catalyseur intégrées au dispositif de contrôle moteur (7), on en déduit l'état de vieillissement du catalyseur, et le cas échéant on lance l'exécution d'une désulfatation du catalyseur suivie d'une nouvelle mesure de la tension résultant du courant d'ions dans l'électrolyte (1) et d'une comparaison de cette tension aux cartographies de corrélation au vieillissement du catalyseur, puis on rétablit l'application d'une tension ou d'un courant déterminé entre la phase active (3) formant électrode et la contre-électrode (3), en procédant à une modification des paramètres de

fonctionnement du moteur (6) si on a constaté que la désulfatation n'a pas permis de restaurer un fonctionnement du catalyseur identique à ce qu'il était lors de la précédente mesure du vieillissement.

1/3

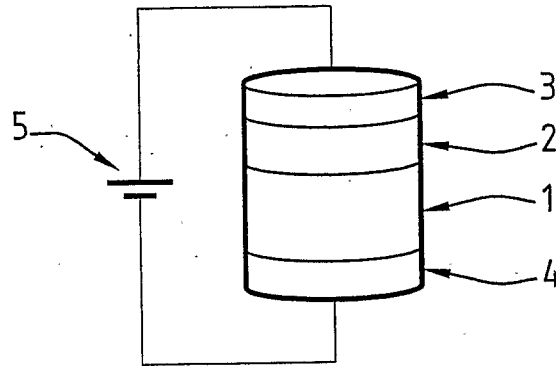


FIG. 1

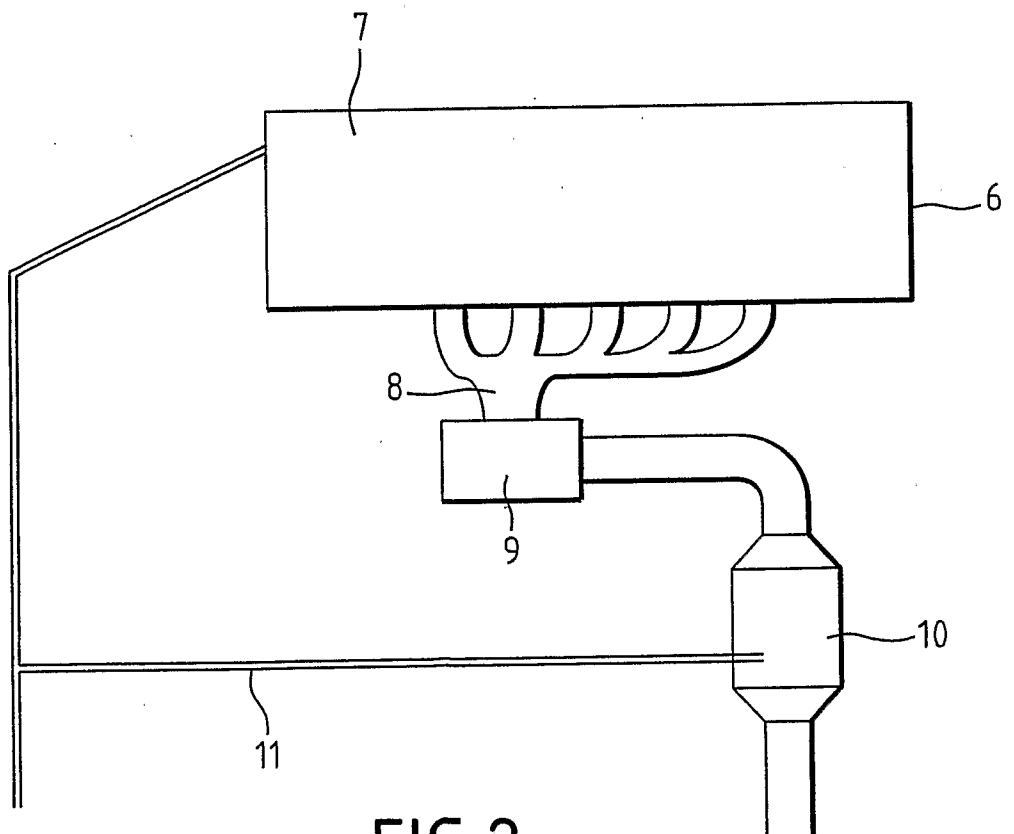
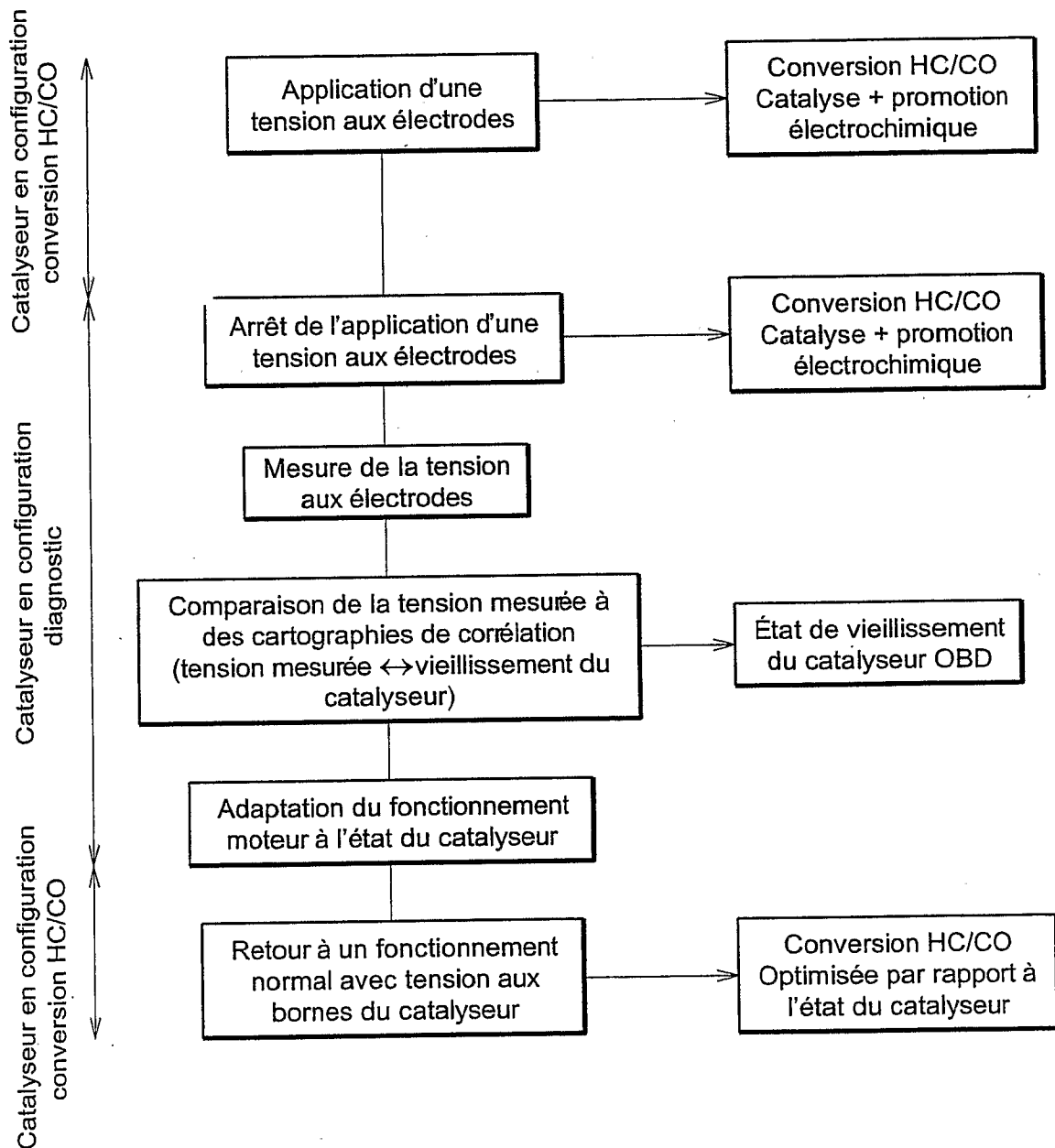
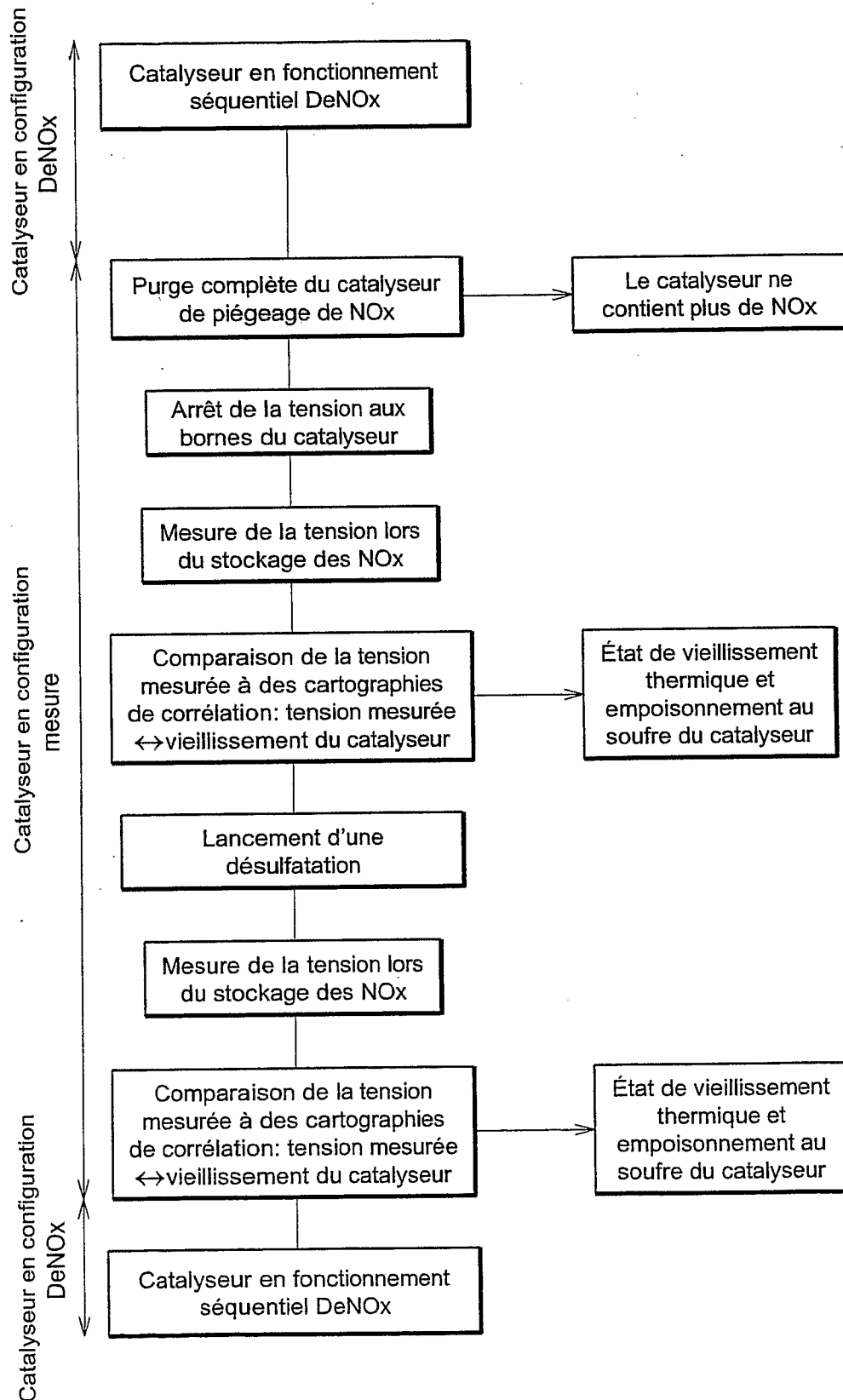


FIG. 2

2/3

FIG.3

3/3

FIG.4