

19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

11) N° de publication :

2 895 274

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

21) N° d'enregistrement national :

05 13271

51) Int Cl<sup>8</sup> : B 01 D 53/94 (2006.01), B 01 D 53/30, 53/32, F 01 N  
9/00, 3/20

12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 23.12.05.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 29.06.07 Bulletin 07/26.

56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

71) Demandeur(s) : PEUGEOT CITROEN AUTOMOBILES  
SA Société anonyme — FR et CENTRE NATIONAL DE  
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE — FR.

72) Inventeur(s) : DUPRE SANDRINE, SASSI ALAIN,  
KAROUM REDA, VERNOUX PHILIPPE, PIROVANO  
CAROLINE, VANNIER ROSE NOELLE et BILLARD  
ALAIN.

73) Titulaire(s) :

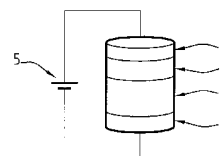
74) Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

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

57) 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) for-  
mant électrode;
- d'un électrolyte (1) présentant une conductivité ionique  
par les ions O<sup>2-</sup> supérieure ou égale à 0,01 mS/cm à 200 °C,
- d'une contre-électrode (4).

Dispositif de réduction des émissions polluantes in-  
cluant ce catalyseur et utilisation de ce dispositif pour la  
conversion des hydrocarbures, du CO et des NOx.



FR 2 895 274 - A1



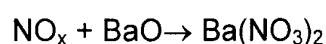
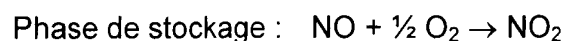
L'invention concerne la réduction des émissions polluantes d'oxydes d'azote (NO, NO<sub>2</sub>) et/ou d'hydrocarbures provenant des lignes d'échappement des moteurs, notamment ceux fonctionnant avec un large excès d'oxygène par rapport au carburant (moteurs Diesel et moteurs à essence « pauvres »).

5 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<sub>x</sub>), 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 (CO<sub>2</sub>) et le  
10 méthane (CH<sub>4</sub>) 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  
15 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<sub>x</sub>, 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<sub>x</sub>  
20 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 :

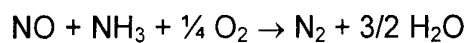
- le piège à NO<sub>x</sub> : après une phase de fonctionnement en mélange  
pauvre durant laquelle les NO<sub>x</sub> sont stockés sur un pain catalytique, une phase  
25 de fonctionnement riche est nécessaire pour l'extraction des NO<sub>x</sub> et leur réduction selon les réactions :



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

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

5 - 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 NOx sur un catalyseur adapté :



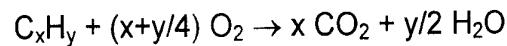
10 Ces technologies présentent des inconvénients majeurs tels qu'une surconsommation en carburant, les gros volumes de catalyseur nécessaires, la présence de systèmes additionnels d'injection (dans le cas de la SCR), la trop faible durée de vie des catalyseurs, et des coûts associés élevés.

15 Une autre voie envisagée pour le traitement des NOx 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  
20 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.

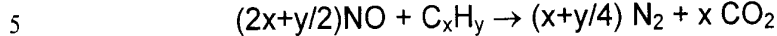
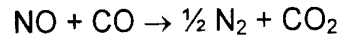
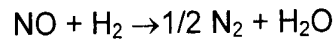
25 Concernant les motorisations essence, le post traitement des polluants CO, NOx et HC est fait par combinaison de stratégies moteur et de l'utilisation de catalyseurs trois voies introduits vers 1975. Le terme « 3 voies » signifie que CO, HC et NOx sont traités simultanément par des réactions d'oxydoréduction, 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.

10 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.

20 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 ,
- 25 - d'une contre-électrode .

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.

30

L'électrolyte peut être constitué de BIMEVOX.

Le métal du BIMEVOX peut être choisi parmi le tantale, le titane, le cobalt, le cuivre, le cobalt, un métal alcalin, un métal alcalino-terreux, une terre rare, un métal de transition, un élément des groupes III, IV et V 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 gazeuse.

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 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<sub>x</sub> émis par un moteur à combustion interne, caractérisée en ce que :

5 - 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  
10 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.

15 L'invention a également pour objet une utilisation d'un dispositif précédent pour le piégeage des NO<sub>x</sub>, 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 ;

20 - lorsqu'on désire effectuer un diagnostic de l'état du catalyseur, on lance une opération de purge du catalyseur pour en éliminer les NO<sub>x</sub> 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  
25 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  
30 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  
5 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 ;
- 10 - 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).

15 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  
20 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  
25 500°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.

30 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 ou C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 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<sup>2-</sup>) ou alumine-béta (conducteur Na<sup>+</sup>). 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<sup>+</sup> présentent des résultats intéressants mais ont le gros défaut de ne pas pouvoir se recharger en Na<sup>+</sup> 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  
5 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-TiO<sub>2</sub>, 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  
10 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  
15 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 O<sup>2-</sup> supérieure ou égale à 0,01 mS/cm à 200°C. C'est pourquoi l'invention propose notamment  
20 d'utiliser un électrolyte de la famille des BIMEVOX (Bismuth-Métal-Vanadium-Oxygène), dont la conductivité des ions O<sup>2-</sup> 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<sup>2-</sup> pouvant être utilisée dans le cadre de l'invention est les cérines dopées : leur conductivité ionique à 200°C est au moins  
25 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  
30 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 ;

5 - 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 ;

10 - 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 :

15 - 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 ;

20 - 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  
5 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-  
10 Vanadium-Oxygène) et des cérines 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  
15 l'yttrium et permettent de travailler dès 100°C. Le métal peut, par exemple, être du tantale, du titane, du cuivre, du cobalt ou tout autre métal de transition, alcalin, alcalino-terreux, terre rare, élément des groupes III, IV et V de la classification périodique ou une combinaison de ces éléments.

Les matériaux à base de cérine peuvent être dopés avec des oxydes  
20 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.

#### - 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  
30 déposé par PVD (dépôt physique en phase gazeuse) 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 oxyde 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 cérines 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.

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  $\mu$ 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<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/ 1000ppm NO/ 10% O<sub>2</sub>.

Parmi les différentes applications de l'invention, peuvent être citées : la réduction des émissions polluantes d'oxydes d'azote (NO, NO<sub>2</sub> 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.

15

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 NOx, 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 gazeuse (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<sub>x</sub> 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<sub>x</sub>, 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<sub>x</sub> 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 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 liée 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 :  $\pm 2$  V ou  $\pm 100$  mA, classiquement  $\pm 1$  V ou  $\pm 1$  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 :  $\pm 1$  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.

15

\* 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  
5 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  
10 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 ;
- 5 - 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).

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).

10 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.

15 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 cobalt, un métal alcalin, un métal alcalino-terreux, une terre rare, un métal de transition, un élément des groupes III, IV et V de la classification périodique, et un mélange de ces métaux.

20 6. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'électrolyte (1) est une cérine 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 gazeuse.

25 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 9, caractérisé en ce que  
5 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.

11. 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 10 ;  
10 - 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)  
15 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).

20 12. Utilisation d'un dispositif selon la revendication 11 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  
25 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  
30 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).

13. Utilisation d'un dispositif selon la revendication 11 pour le piégeage des NOx, caractérisée en ce que :

5 - 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  
10 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  
15 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  
20 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

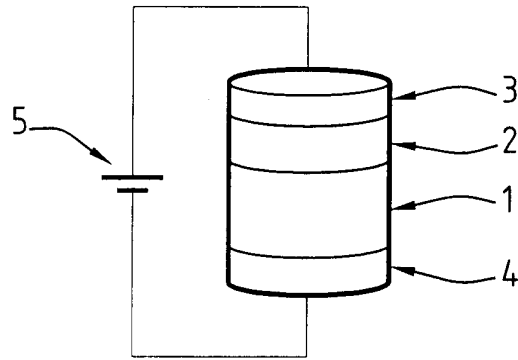


FIG.1

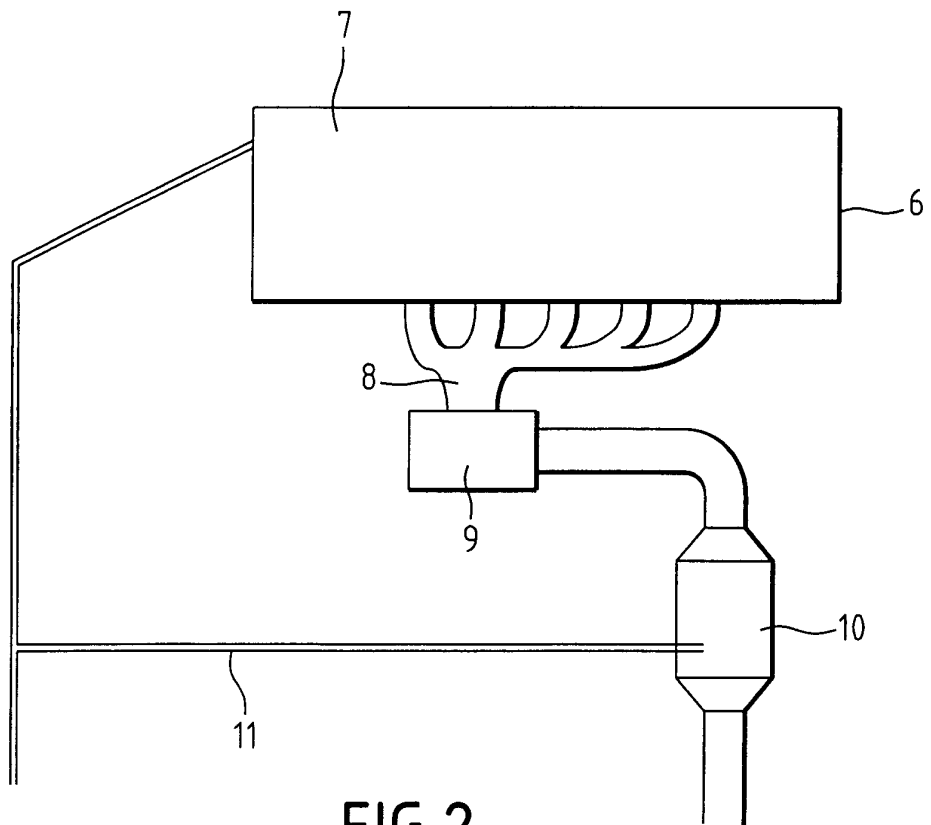


FIG.2

2/3

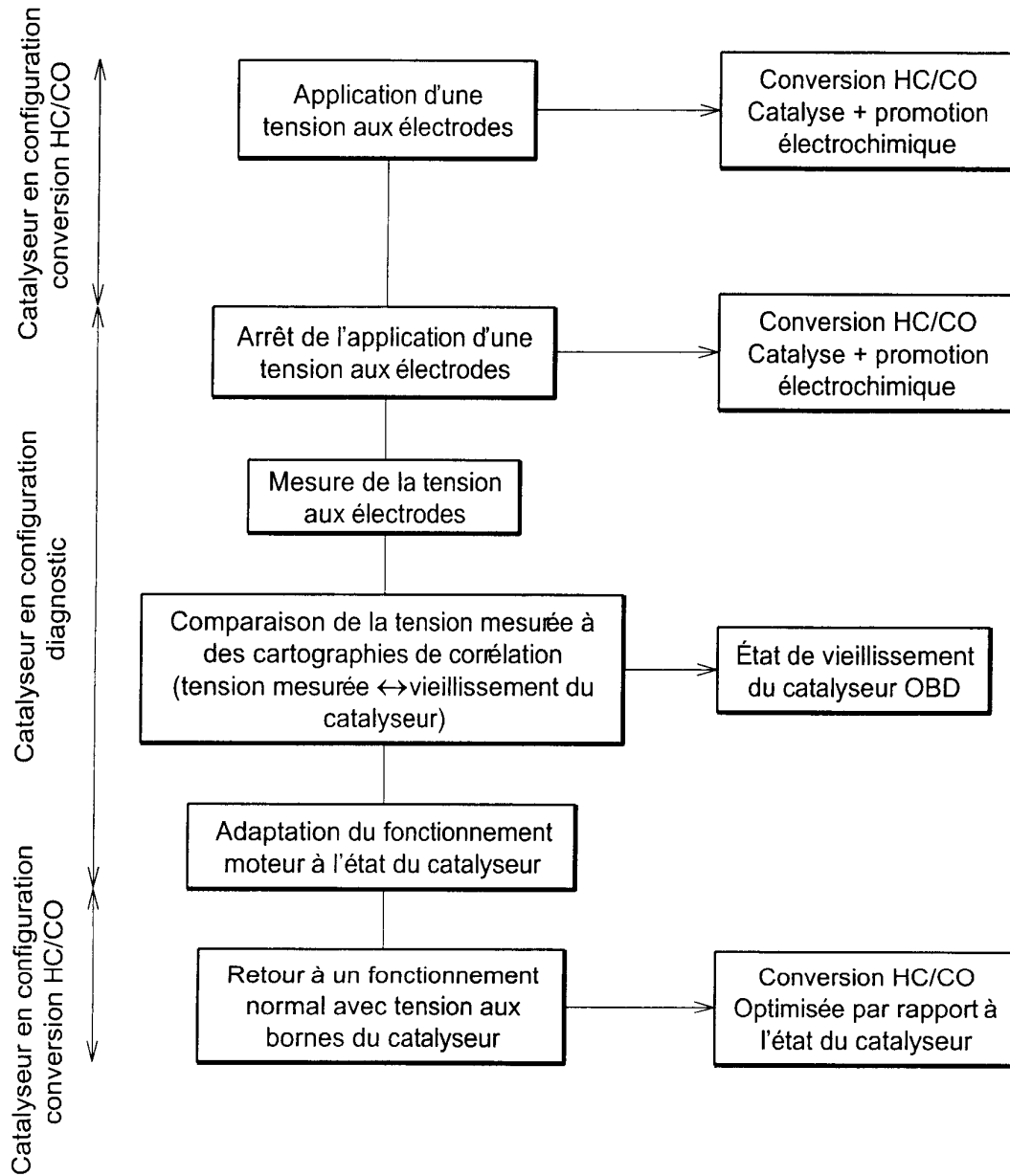


FIG.3



3/3

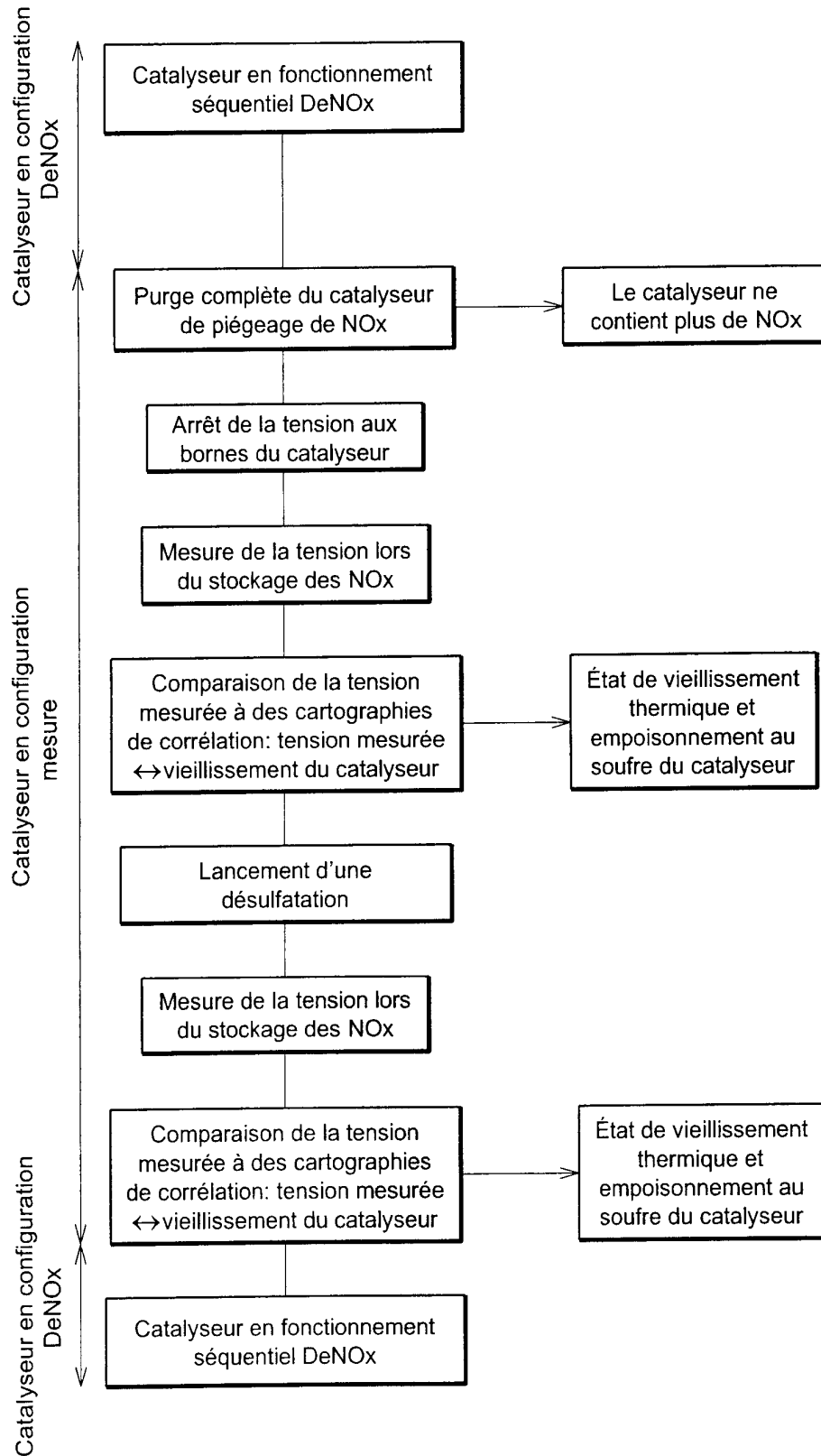


FIG.4



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 675095  
FR 0513271

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 5 022 975 A (GORDON ET AL) 11 juin 1991 (1991-06-11) * colonne 2, ligne 4 - ligne 26 * * colonne 6, ligne 14 - ligne 40 * * colonne 10, ligne 58 - colonne 11, ligne 22 * * colonne 12, ligne 53 - ligne 65 * * colonne 14, ligne 3 - ligne 9 * * colonne 24, ligne 60 - colonne 27, ligne 18; figures 13,14 *	1,3,6, 8-11	B01D53/94 B01D53/30 B01D53/32 C25B9/06 F01N9/00 F01N3/20
Y	-----	4,5,12, 13	
X	US 4 253 925 A (MASON ET AL) 3 mars 1981 (1981-03-03) * colonne 2, ligne 44 - colonne 4, ligne 22; figures *	1,3,6,8, 10,11	
X	WO 99/64136 A (UNIVERSITY OF DUNDEE; THOMSON, JAMES; SCOTT, STEVEN, PAUL) 16 décembre 1999 (1999-12-16) * page 6, ligne 24 - page 8, ligne 15 * * page 9, ligne 7 - ligne 13 * * page 10, ligne 25 - page 11, ligne 6; exemples 6,7 *	1,6,9	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) B01D B01J
X	HWANG H J ET AL: "Fabrication of novel type solid electrolyte membrane reactors for exhaust gas purification" JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, GB, vol. 24, no. 6, 2004, pages 1325-1328, XP004485373 ISSN: 0955-2219 * page 1325, colonne de gauche - colonne de droite *	1,6,8	
	----- -/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
14 septembre 2006		Eijkenboom, Thomas	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>	

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 675095  
FR 0513271

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	<p>GUILLODO M ET AL: "Redox stability of BIMEVOX.10 materials (ME=Co, Cu)" ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 47, no. 17, 5 juillet 2002 (2002-07-05), pages 2809-2815, XP004366604 ISSN: 0013-4686 * page 2809, colonne de gauche - page 2810, colonne de droite; figure 1 *</p> <p>-----</p>	4,5	<p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</p>
Y	<p>FR 2 728 484 A (DAIMLER BENZ AKTIENGESELLSCHAFT) 28 juin 1996 (1996-06-28) * page 2, ligne 18 - page 4, ligne 2; figures *</p> <p>-----</p>	12,13	
A	<p>LOFBERG A ET AL: "Oxygen permeation versus catalytic properties of bismuth-based oxide ion conductors used for propene oxidation in a catalytic dense membrane reactor" CATALYSIS TODAY, ELSEVIER, vol. 91-92, 2004, pages 79-83, XP002398912 ISSN: 0920-5861 * le document en entier *</p> <p>-----</p>	1-13	
A	<p>EP 1 607 132 A (MITSUBISHI DENKI KABUSHIKI KAISHA; MACHIDA, MASATO) 21 décembre 2005 (2005-12-21) * page 3, ligne 25 - page 4, ligne 3 * * page 6, ligne 18 - ligne 44; figures 1,6,7 *</p> <p>-----</p>	1-13	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
14 septembre 2006		Eijkenboom, Thomas	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>	

1  
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0513271 FA 675095**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 14-09-2006

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5022975	A	11-06-1991	AUCUN	
-----				
US 4253925	A	03-03-1981	AUCUN	
-----				
WO 9964136	A	16-12-1999	AU 4283299 A	30-12-1999
			EP 1085937 A1	28-03-2001
			JP 2002517665 T	18-06-2002
			US 6641789 B1	04-11-2003
-----				
FR 2728484	A	28-06-1996	DE 4446280 A1	27-06-1996
			GB 2296453 A	03-07-1996
			IT RM950827 A1	24-06-1996
			JP 3094323 B2	03-10-2000
			JP 8238422 A	17-09-1996
			US 5707509 A	13-01-1998
-----				
EP 1607132	A	21-12-2005	CN 1681577 A	12-10-2005
			WO 2004037395 A1	06-05-2004
			JP 2004141750 A	20-05-2004
			US 2005230269 A1	20-10-2005
-----				