HAL
open science

Étude du système CeO2-Bi2O3 pour applications catalytiques et conductimétriques

Lamia Bourja

▶ To cite this version:

Lamia Bourja. Étude du système CeO2-Bi2O3 pour applications catalytiques et conductimétriques. Autre. Université de Toulon; Université Ibn Zohr (Agadir, Maroc). Faculté des sciences, 2011. Français. NNT : 2011TOUL0007 . tel-00659119

HAL Id: tel-00659119
https://theses.hal.science/tel-00659119v1

Submitted on 12 Jan 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université du Sud Toulon Var
Faculté des Sciences et Technique
La Garde - France

THÈSE

Université Ibn Zohr
Faculté des Sciences
Agadir - Maroc

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR

de l'Université Ibn Zohr d'Agadir
et
de l'Université du Sud-Toulon-Var

Spécialité: Sciences des Matériaux

par

Lamia BOURJA

Étude du système CeO_2-Bi_2O_3 pour applications catalytiques et conductimétriques

Soutenue le 17 septembre 2011, devant la commission d'examen :

Président :
Mohamed MANSORI — Professeur, Université Cadi Ayyad, Marrakech (Maroc)
Rapporteurs :
Jose Luis TAMARIT — Professeur, Université Polytechnique de Catalogne (Espagne)
M'Barek AMJOUD — Professeur, Université Cadi Ayyad, Marrakech (Maroc)
Mohammed KADDAMI — Professeur, Université Hassan 1er, Settat (Maroc)
Examinateur :
Mohamed Ezahri — Professeur, Université Ibn Zohr Agadir (Maroc)
Encadrants :
Abdeljalil BENLHACHEMI — Professeur, Université Ibn Zohr Agadir (Maroc)
Sylvie VILLAIN — Maître de conférences, Université du Sud Toulon Var (France)
Jean Raymond GAVARRI — Professeur, Université du Sud Toulon Var (France)

Thèse en cotutelle entre
l'Université Ibn Zohr et
l'Université du Sud-Toulon-Var (France)

Je dédie cette thèse :

À mes très chers parents

Ma reconnaissance ne pourra jamais égaler tous les sacrifices que vous avez faits, tout ce que vous m'avez enseigné et la grande affection que vous m'avez portée. Veuillez trouver dans ce travail le témoignage de ma profonde affection et mon attachement indéfectible. Que Dieu vous réserve bonne santé et longue vie.

À mes sœurs Houda, Meryem et Aicha

Pour les sacrifices que vous avez consentis pour moi, pour le soutien et le bonheur que vous m'apportez. Je vous dédie ce travail en témoignage de mon amour et mon affection. Que Dieu vous réserve bonheur et succès dans votre vie.

À mes deux familles (BOURJA et BENKHALIFA)

Pour le soutien et les encouragements que vous m'apportez.

Remerciements

Cette thèse a été préparée dans le cadre d'une cotutelle internationale associant l'Université du Sud Toulon Var et l'Université Ibn Zohr d'Agadir. Les travaux ont été effectués au sein de l'Institut Matériaux et Microélectronique de Provence (IM2NP, UMR CNRS 6242) de l'Université de Sud Toulon Var (USTV), et du Laboratoire Matériaux et Environnement (LME) de l'Université Ibn Zohr d'Agadir.

Les études réalisées ont en particulier contribué à l'exécution d'un projet de collaboration internationale ARCUS CERES (2008-2011), labellisé conjointement par le Conseil Régional PACA et par le Ministère des Affaires Étrangères et Européennes. Les travaux ont aussi bénéficié d'un soutien financier des collectivités territoriales : Conseil Général du Var et Toulon Provence Méditerranée.

Je tiens à exprimer ma très profonde gratitude aux Professeurs Jean Raymond GAVARRI, de l'Université de sud-Toulon-Var (France) et Abdeljalil BENLHACHEMI, de l'Université Ibn Zohr d'Agadir (Maroc), pour m'avoir encadrée durant mes travaux de thèse avec efficacité et disponibilité. Pour leur aide précieuse ainsi que leur soutien et leur confiance dont ils m'ont honorée tout au long de ces années de travail en commun, je leur adresse ici ma sincère et profonde reconnaissance : qu'ils soient certains de ma gratitude.

Mes remerciements s'adressent aussi, tout particulièrement, à Madame Sylvie VILLAIN, Maître de Conférences à l'USTV, et au Professeur Mohamed EZAHRI de l'Université Ibn Zohr d'Agadir, pour m'avoir assistée et codirigée tout au long de ces années. Leurs disponibilités, leurs conseils avisés et leurs soutiens continus m'ont été chers. Je tiens à leurs exprimer, par ces quelques mots, ma très sincère gratitude.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur Jose Luis TAMARIT, Professeur à l'Université Polytechnique de Catalogne (Barcelone), Monsieur M'Barek AMJOUD, Professeur à l'Université Cadi Ayyad de Marrakech et Monsieur Mohammed KADDAMI, Professeur à l'Université Hassan 1er de Settat, d'avoir accepté la lourde tâche d'être rapporteurs de ce travail.

Je remercie vivement Monsieur Mohamed MANSORI, Professeur à l'Université Cadi Ayyad de Marrakech , qui a bien voulu présider le jury de cette thèse.

Certains résultats de ce travail n'auraient pas pu être obtenus sans la contribution de Monsieur Claude FAVOTTO, Monsieur Jean Christophe VALMALETTE de l'IM2NP, et Monsieur Olivier CROSNIER du Laboratoire de Génie des Matériaux et Procédés Associés

de l'Université de Nantes. Je les remercie très chaleureusement pour leur disponibilité et leur gentillesse.

Pour leur participation directe ou indirecte à ce travail de thèse, je tiens à remercier, tout particulièrement, Messieurs Jean MUSSO, Madjid ARAB et Pierre SATRE et Mesdames Latifa ANEFLOUS et Houria BENYAICH.

J'adresse un grand merci à tous les doctorants et ex-doctorants des deux laboratoires (IM2NP et LME) qui ont fait régner une ambiance chaleureuse et dynamique pendant les années passées parmi eux, en particulier, Marjorie DAVID et Bahcine BAKIZ.

Enfin je remercie tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE **4**

Chapitre I : Étude bibliographique

I.1 Oxyde de bismuth Bi_2O_3 **9**

I.1.1 Généralités sur l'élément bismuth **9**
I.1.2 Polymorphisme de l'oxyde de bismuth (III) **11**
I.1.3 Propriétés de l'oxyde de bismuth (III) **15**
I.1.3.1 Propriétés électriques **15**
I.1.3.2 Stabilisation de la structure δ-Bi_2O_3 **18**
I.1.3.3 Différentes utilisations d'oxyde de bismuth (III) **21**

I.2 Oxyde de cérium CeO_2 **22**

I.2.1 Propriétés structurales **22**
I.2.2 Propriétés physiques **23**
I.2.3 Propriétés catalytiques **24**
I.2.4 Applications **24**

I.3 Méthodes d'élaboration d'oxydes de cérium pur et substitué **25**

I.3.1 Réaction à l'état solide **25**
I.3.2 Procédé « Sol-Gel » **25**
I.3.3 Méthode co-précipitation **26**

Conclusion **26**

Références bibliographiques **27**

Chapitre II : Techniques de caractérisation

II.1 Analyse thermique différentielle, thermogravimétrie (ATD-TG) **33**
II.2 Diffraction des Rayons X **34**
II.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) **37**
II.4 Microscopie électronique en transmission (MET) **38**
II.5 Spectroscopie RAMAN **39**
II.6 Tests catalytiques **41**

II.6.1 Dispositif d'étude des réactions catalytiques **41**
II.6.2 Protocole de mesures catalytiques **42**
II.6.3 Définition de l'efficacité catalytique **43**
II.6.4 Principe de la technique BET **44**

II.7 Spectroscopie d'impédance électrique (SIE) **44**

II.7.1 Généralités et principe de la SIE **44**
II.7.2 Dispositif, conditions expérimentales **48**

Références bibliographiques **50**

Chapitre III : Étude du système {(1-x) CeO_2 . x/2 Bi_2O_3}

Partie 1 : Étude de l'oxyde de cérium nanostructuré, hydraté **53**

III.1.1 Élaboration de nanopoudres d'oxyde de cérium pur **53**
III.1.2 Analyse thermique différentielle couplée à la thermogravimétrie **53**
III.1.3 Diffraction des rayons X **55**
III.1.4 Spectroscopie RAMAN **58**
III.1.5 Microscopie électronique à balayage **60**
III.1.6 Discussion et conclusion **61**

Partie 2 : Étude du système CeO_2-Bi_2O_3 **63**

III.2.1 Élaboration du système substitué $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-x/2}$ ou mixte CeO_2-Bi_2O_3 **63**
III.2.2 Caractérisations des différents échantillons élaborés **64**
III.2.2.1 Diffraction des rayons X **64**
III.2.2.1.1 Paramètres cristallins **67**
III.2.2.1.2 Taille moyenne des cristallites **71**
III.2.2.2 Spectroscopie RAMAN **72**
III.2.2.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) **76**
III.2.2.4 Microscopie électronique en transmission (MET) **81**

Conclusion **85**

Références bibliographiques **86**

Chapitre IV: Étude des propriétés catalytiques

IV.1 Étude de la réactivité catalytique sous flux air-CO **91**

IV.1.2 Évolution de la réactivité catalytique en fonction de x **95**
IV.1.2.1 Surface spécifique déterminée par BET **95**
IV.1.2.2 Effet du bismuth sur l'activité catalytique **96**

IV.2 Étude de la réactivité catalytique sous flux air-CH_4 **100**

IV.2.1 Évolution de la réactivité catalytique en fonction de x **103**

Conclusion **107**

Références bibliographiques **108**

Chapitre V: Étude des propriétés électriques

V.1 Protocole expérimental **110**

V.2 Allure des diagrammes de Nyquist en fonction de la composition x et de la température Θ

V.2.1 Résultats pour des températures inférieures à 500°C **111**
V.2.2 Résultats pour des températures 500°C ≤ Θ ≤ 750°C **112**

V.3 Circuits électriques équivalents **114**

V.4 Valeurs des paramètres électriques en fonction de x et de la température Θ **116**

V.4.1 Évolution en fonction de la température Θ **116**
V.4.1.1 Paramètres électriques pour des compositions 0 ≤ x ≤ 0,2 **116**
V.4.1.2 Paramètres électriques pour des compositions 0,3 ≤ x ≤ 1 **120**
V.4.2 Évolution en fonction de la composition x **125**

V.5 Évolution de la conductivité en fonction de x et de la température Θ **126**

V.5.1 Évolution en fonction de la température Θ **126**
V.5.2 Évolution en fonction de la composition x **130**

V.6 Identification des phases après cyclages thermiques **132**

Conclusion **134**

Références bibliographiques **136**

CONCLUSION ET PERSPECTIVES **138**

Annexe : Liste des travaux scientifiques **143**

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le présent travail s'inscrit dans le cadre général d'études sur les systèmes multifonctionnels pouvant offrir de nouvelles solutions pour la protection environnementale, dans le domaine de la détection de gaz, de la conversion catalytique de gaz polluants ou d'électrolytes solides pour cellules électrochimiques.

Au cours des dernières années, l'activité de recherche dans le domaine de la détection des gaz ou de systèmes permettant la dépollution s'est considérablement amplifiée. Cet intérêt est dû essentiellement aux problèmes liés à la pollution et aux réglementations strictes en matière de sécurité prises par plusieurs pays dans de nombreux secteurs industriels. Les espèces gazeuses à surveiller ou éliminer proviennent essentiellement de la pollution automobile et de la pollution industrielle. Parmi ces gaz, le monoxyde de carbone CO est présent comme produit dangereux, devant être soit détecté soit transformé en dioxyde de carbone CO_2.

D'une manière générale, la détection d'un gaz par un capteur s'effectue via l'interaction d'un gaz et d'un matériau sensible, qui provoque la modification d'une ou de plusieurs propriétés physico-chimiques. C'est le matériau sensible qui conditionne les performances du capteur, en termes de sensibilité, de sélectivité, de réversibilité et de stabilité dans le temps.

De nombreuses recherches ont porté sur le développement de matériaux nanométriques à base d'oxydes métalliques, destinés à être intégrés dans les capteurs chimiques de CO ou CH_4. Dans ce contexte, l'élaboration de nouveaux matériaux, plus sensibles et plus sélectifs, permettant de détecter les rejets gazeux, devient incontournable.

D'autre part, les nanomatériaux prennent à l'heure actuelle un essor considérable en raison de leurs propriétés particulières par rapport aux matériaux micrométriques. Ils ont des applications liées directement à leur taille. Ces matériaux sont utilisés pour des applications en catalyse du fait de leur très grande surface spécifique. De même, leurs dimensions réduites permettent la miniaturisation des systèmes dans lesquels ils sont intégrés. Un des oxydes les plus étudiés et utilisés est le dioxyde de cérium (CeO_2). Son intérêt repose sur la grande mobilité de ses atomes d'oxygènes et sur ses propriétés exceptionnelles telles que son aptitude d'agir comme un réservoir oxydo-réducteur d'oxygène et sa non-stœchiométrie [1,2].

Pour sa part, l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 présente quatre phases cristallographiques : α, β, γ et δ [3]. Les études des structures de ces phases ont montré des désordres au niveau du sous réseau d'oxygène, ce qui en fait a priori de bons conducteurs. Ainsi, la phase cubique δ-Bi_2O_3 connaît une conductivité ionique exceptionnelle et se révèle être le meilleur conducteur d'ions d'oxygène. Cependant, cette phase n'est stable que dans une gamme réduite de températures [4].

L'objectif principal de ce travail est d'étudier les propriétés catalytiques et électriques de cette famille de matériaux à base d'oxyde de cérium et d'oxyde de bismuth. Deux types de systèmes ont été élaborés et étudiés : le système substitué type solution solide $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-x/2}$ pour des fractions x en bismuth inférieures à 0,20 et le système multiphasé $\{(1-x)CeO_2+x/2Bi_2O_3$ pour $x\geq0,20$. Il faut noter que le diagramme de phase de ce système est actuellement encore très imparfaitement connu : les propriétés catalytiques (vis-à-vis de CH_4 ou CO) et conductimétriques du système substitué (solution solide) restent à définir et le système multiphasé aux fortes fractions molaires de bismuth n'a jamais été étudié en détails, ce qui a tout particulièrement motivé ce travail. Ce manuscrit se compose de cinq chapitres.

Le premier chapitre rappelle les bases bibliographiques de l'étude, un accent particulier étant mis sur le polymorphisme de Bi_2O_3 et ses propriétés de conductivité. Nous présenterons dans le deuxième chapitre les techniques utilisées pour la caractérisation des matériaux. Le troisième chapitre est consacré à l'élaboration et la caractérisation structurale, microstructurale et vibrationnelle des matériaux du système substitués ou mixtes. Le quatrième chapitre est axé sur l'étude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier des propriétés catalytiques des différentes phases obtenues, en présence des mélanges air-CO et air-CH_4. Et dans le dernier chapitre, nous développons les études des propriétés électriques de ces matériaux par spectroscopie d'impédance électrique en fonction de la température et de la fraction x en bismuth.

En conclusion de ce travail nous ferons un bilan de nos résultats et nous présenterons les perspectives à développer dans un futur proche.

Références bibliographiques

[1] M. Mogensen, N. Sammes, G. A. Tompsett, "Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria", Journal of Solid State Ionics, **129** (2000) 63-94.

[2] A. Trovarelli, C. Leitenburg, M. Boaro, G. Dolcetti, "The utilization of ceria in industrial catalysis", Journal of Catalysis Today, **50** (1999) 353-367.

[3] N. M. Sammes, G. A. Tompsett, H. Nafe and F. Aldinger, "Bismuth based oxide electrolytes-Structure and ionic conductivity", Journal of the European Ceramic Society, **19** (1999) 1801-1826.

[4] A. H. Harwig, A. G. Gerards, "Electrical properties of the α, β, γ and δ phases of bismuth sesquioxide", Journal of Solid State Chemistry, **26** (1978) 265-274.

CHAPITRE I :

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre présente une étude bibliographique sur les différentes propriétés chimiques et physiques des oxydes de bismuth et de cérium. Les différentes phases de l'oxyde de bismuth (III) et leurs propriétés électriques seront plus particulièrement détaillées. Un bilan sur les méthodes de synthèse de l'oxyde de cérium pur ou substitué sera présenté. Les différentes applications des deux oxydes seront aussi développées.

I.1 L'oxyde de bismuth Bi_2O_3

I.1.1 Généralités sur l'élément bismuth

Le bismuth de numéro atomique 83, découvert par Claude Geoffroy le Jeune en 1753, est un métal blanc avec des teintes roses, cristallin, fragile et relativement lourd (d = 9,780). Il présente quatre degrés d'oxydation différents : les degrés II, III, IV, et V avec respectivement Bi^{2+}, Bi^{3+}, Bi^{4+} et Bi^{5+}, dont le degré le plus stable est +III. Il existe par conséquent un grand nombre de structures d'oxydes différents avec des compositions mixtes de degrés d'oxydation [1] (Tableau I.1). De plus, les oxydes de bismuth ont une forte tendance à la non stœchiométrie ce qui conduit à la présence d'un grand nombre de structures déficitaires en oxygène.

Tableau I.1 : Différents degrés d'oxydation du bismuth et les oxydes correspondants [1].

Nombre d'oxydation	Composé stœchiométrique
+II	BiO
+III	Bi_2O_3
+III , +V	Bi_4O_7
+IV	Bi_2O_4
+V	Bi_2O_5

En 1937, pour la première fois, Sillen [2] a étudié la structure de l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 par diffraction de rayons X, et a mis en évidence le polymorphisme de ce dernier. Il a observé quatre phases différentes pour cet oxyde : les phases α, β, γ et δ. Les phases α et δ sont les deux phases stables de l'oxyde de bismuth : la phase α, de type monoclinique, est stable à basse température et la phase δ, de structure cubique à faces centrées, est stable à haute température ; la transition α vers δ s'effectue à une température de 729°C. La phase γ, de structure cubique centrée, et la phase β, de type quadratique, sont deux phases métastables obtenues lors du refroidissement de la phase δ ; elles se transforment en phase α à basse température. Les différentes phases de Bi_2O_3 et leur domaine de stabilité et métastabilité [3] sont représentés sur la figure I.1.

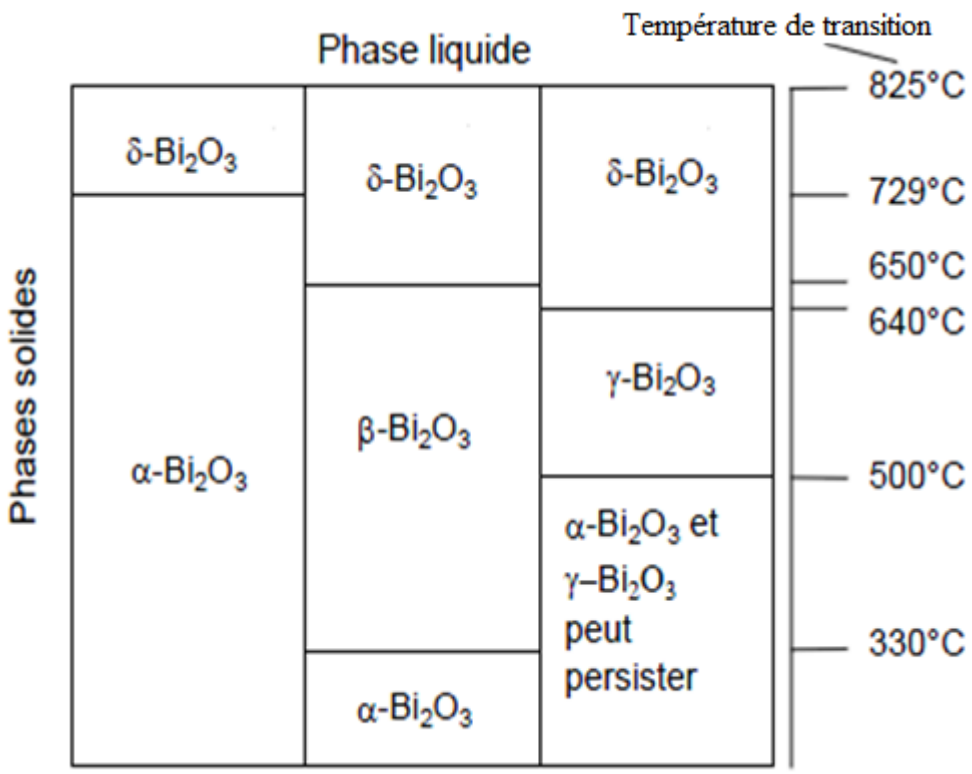


Figure I.1 : Températures de transformation des différentes phases de Bi_2O_3 [3].

Á partir de cette figure, nous constatons que δ-Bi_2O_3 n'existe qu'à partir de 640°C. Ce qui correspond à un domaine étroit d'existence en température de cette phase. En dessous de 729°C, la phase δ se transforme en phase α à basse température. Selon le mode de refroidissement employé, la phase δ se transforme en phase β à 650°C ou bien en phase γ à 640°C. Ensuite, en refroidissant davantage, ces deux phases se transforment en phase α vers 500°C pour la transition de γ à α, et 330°C pour celle de β à α. Le tableau I.2 regroupe les températures de différentes transitions de Bi_2O_3 pur, données par différents auteurs.

Tableau I.2 : Températures (en °C) de transition des phases de Bi_2O_3 données par la littérature.

Transition	α➔δ	α➔L	δ➔β	β➔δ	β➔α	δ➔γ	γ➔δ	γ➔α
Levin et Mc Daniel [4]	-	825	-	-	-	-	-	-
Gattow et Schroder [5]	717	824	-	-	-	-	-	-
Gattow et Schutze [6]	710-740	842	660-640	-	367	-	-	-
Levin et Mc Daniel [7]	730	825	-	-	-	-	-	-
Rao et al [8]	727	-	630		270	-	-	-
Harwig et al (ATD) [9]	729	824	650	662	379-261	639	663	639-543
Harwig et al (ATG) [9].	730	-	649	667	303	643	652	604-562

I.1.2 Polymorphisme de l'oxyde de bismuth (III)

Étant donné le polymorphisme de l'oxyde de bismuth Bi_2O_3, il est important de connaître la structure des différentes phases pour pouvoir comprendre leurs comportements physique, mécanique ou optique. Nous allons donc détailler ces différentes structures :

- **Phase α-Bi_2O_3**

La phase α-Bi_2O_3 est la phase stable à température ambiante de l'oxyde de bismuth (III). La phase α cristallise dans un réseau de type monoclinique dont les paramètres de maille sont : a = 584,9 pm, b = 816,9 pm, c = 751,2 pm et β = 112,98° dans le groupe d'espace $P2_1/c$ [2]. Cette phase possède une structure apparentée à celle de la fluorine, et présentant des lacunes ordonnées avec un quart des sites oxygène libres.

- **Phase β-Bi_2O_3**

La phase β-Bi_2O_3 est une phase métastable obtenue lors du refroidissement à partir de la phase δ. Cette structure est observée dans un domaine de température allant de 650°C à 330°C. La structure de la phase β est de type quadratique dont les paramètres de maille sont : a (β) = 774,2 pm et c (β) = 563,1 pm [2]. Deux groupes d'espace ont été proposés : $P\bar{4}2_1c$

selon Harwig [3], et $P\bar{4}b2$ selon Sillen [2]. Cette phase se transforme en phase monoclinique α à une température d'environ 330°C. La structure quadratique de la phase β peut être assimilée à une structure déformée de la phase cubique δ (cfc). La phase β-Bi_2O_3 quadratique correspond en fait à une structure fluorine lacunaire distordue, avec des sites vacants ordonnés dans le sous réseau oxygène [10]. Du fait des propriétés remarquables de la phase β, de nombreux travaux de recherche ont été réalisés dans le but de stabiliser cette phase. Turkoglu et Soylak [11] l'ont stabilisée à partir de solutions solides $(Bi_2O_3)_{1-x}(Eu_2O_3)_x$, de 3 à 6% molaire en Eu calcinées à 750°C et entre 2 à 7% molaire en Eu traitées à 800°C (Réaction à l'état solide). De même Yilmaz et Turkoglu [12] ont stabilisé cette phase β-Bi_2O_3 en substituant le bismuth par du dysprosium $(Bi_2O_3)_{1-x}(Dy_2O_3)_x$ à 800°C avec $0,05 \leq x \leq 0,09$. D'autre part, Chen et Eysel [13] l'ont observé pour le système $(Bi_2O_3)_{1-x}(CeO_2)_x$ pour les deux compositions : x = 0,12 et x = 0,15. Pour eux, la phase métastable β a été stabilisée par la seule présence de la phase d'oxyde de cérium. Ils ont considéré que cette stabilisation pouvait être provoquée par un « effet de proximité » et ont affirmé que cette stabilisation n'était pas due à une insertion d'ions cérium dans le réseau Bi_2O_3.

Par ailleurs, la littérature montre aussi l'existence d'une autre phase métastable β'-Bi_2O_3 qui est une surstructure de la phase β avec les paramètres de maille : a (= a(β).√2) = 1 093 pm et c (= c(β))= 562 pm [2] ou a (= 2.a(β)) = 1 549 pm et c (= c(β)) = 563 pm [6]. Cette phase β' est obtenue en général dans le cas du dopage de Bi_2O_3. Fruth *et al* [14] ont observé cette structure en substituant l'atome de bismuth (solution solide $Bi_{1,9}\ M_{0,1}\ O_{3-x}$) par plusieurs éléments M tels que : M = Fe, Sb, Ta par réaction à l'état solide à haute température.

- **Phase γ-Bi_2O_3**

La phase γ-Bi_2O_3 est également obtenue lors du refroidissement de la phase δ. Cette phase est métastable et peut également être observée à température ambiante mélangée avec la phase α. La structure de cette phase est de type cubique centrée avec un paramètre de maille : a = 1 025 pm [15].

- **Phase δ-Bi_2O_3**

La phase δ-Bi_2O_3 est la phase stable à haute température de l'oxyde de bismuth. Elle apparait à 729°C par chauffage de la phase α et demeure stable jusqu'à la fusion à 825°C (825°C température de fusion de Bi_2O_3). La structure de cette phase est de type cubique à faces centrées (cfc), avec un paramètre de maille a = 553 pm [2]. Cette structure peut-être

assimilée à une structure de type fluorine (CaF_2), déficitaire en oxygène. Les atomes de Bi^{3+} forment un réseau cfc et les atomes d'oxygène occupent les trois-quarts des sites tétraédriques de la maille. La répartition des oxygènes dans la maille est toujours sujette à controverse, plusieurs modèles ont ainsi été proposés.

◆ Le premier modèle de structure proposé pour la phase stable à haute température de l'oxyde de bismuth a été celui de Sillen en 1937 [2]. Ce modèle, dont la maille est présentée sur la figure I.2, montre un empilement de type cfc des atomes de Bi^{3+} et une occupation aux trois-quarts des sites tétraédriques du réseau anionique.

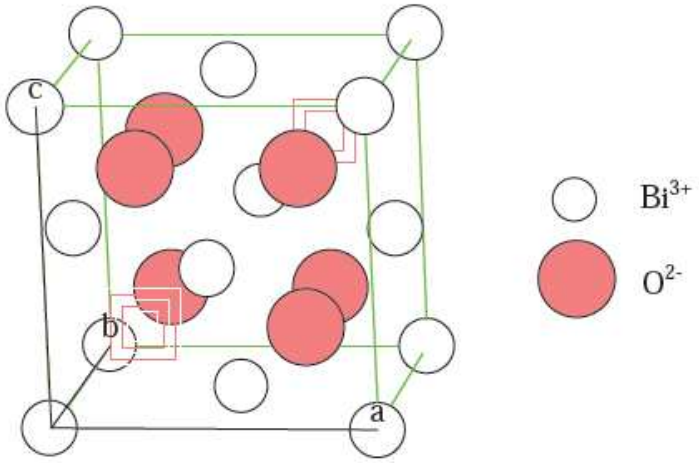


Figure I.2 : Description de la structure de δ-Bi_2O_3 selon le modèle proposé par Sillen [2].

◆ Un second modèle a été proposé par Gattow et Schroeder en 1962 [5] ; il décrit la structure de δ-Bi_2O_3 de la même manière que Sillen, mais l'occupation du sous-réseau anionique est statistique (Figure I.3).

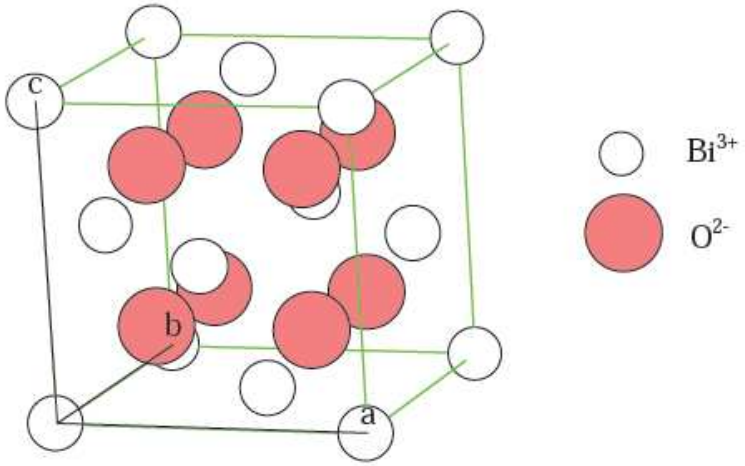


Figure I.3 : Description de la structure de δ-Bi_2O_3 selon le modèle de Gattow et Schroeder [5].

◆ Un troisième modèle a été proposé par Willis en 1964 [16] en adaptant le modèle précédent : chaque site anionique dans la structure fluorine est remplacé par quatre sites équivalents déplacés dans la direction [111] à partir de la position idéale. Il a émis l'hypothèse que les ions oxygène occupent ces sites statistiquement avec un facteur d'occupation de 3/16 (Figure I.4). Il en résulte une occupation statistique de 6 des 32 sites disponibles dans la maille. Ce serait alors cet important niveau de désordre qui serait responsable de la conductivité des ions oxygène exceptionnellement élevée.

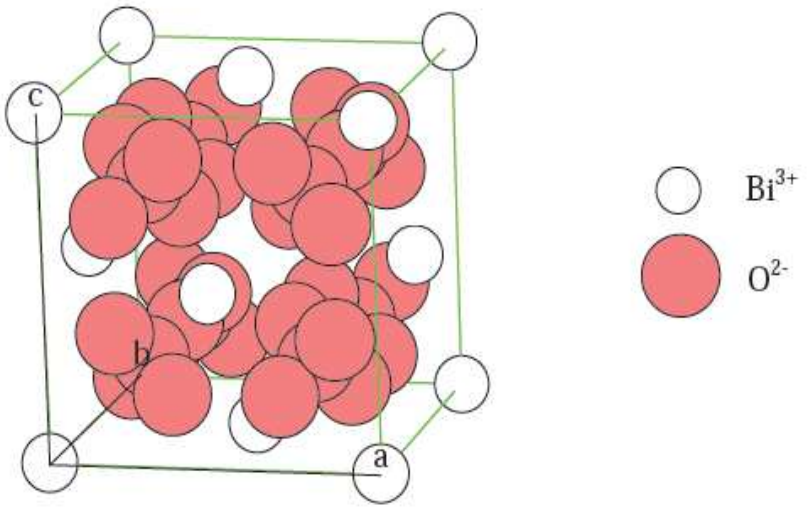


Figure I.4 : Description de la structure δ-Bi_2O_3 selon le modèle de Willis [16].

➢ **Phase ω-Bi_2O_3**

En 1997, une nouvelle phase métastable ω-Bi_2O_3 a été observée par transformation de α-Bi_2O_3 à 800°C sur un substrat d'oxyde de béryllium BeO. La phase ω-Bi_2O_3 cristallise selon un système triclinique, avec les paramètres de maille :
a = 726,8 pm ; b = 8 639 pm ; c = 1 196,9 pm ; α = 87,71° ; β = 93,22° et γ = 86,65° [17].

➢ **Phase ε-Bi_2O_3**

En 2006, un nouveau polymorphe ε-Bi_2O_3 a été préparé par traitement hydrothermal. La phase ε-Bi_2O_3 est vraisemblablement stabilisée par des traces de manganèse ou d'autres dopants. Elle se transforme à 400°C en phase α-Bi_2O_3. La phase ε-Bi_2O_3 cristallise selon un système orthorhombique avec pour paramètres de maille :
a = 495,5 pm ; b = 558,5 pm ; c = 1 272,9 pm [18].

Les différentes phases cristallines de l'oxyde de bismuth connues dans la littérature ont été présentées ci-dessus. Les plus importantes phases de l'oxyde pur sont : α, β, γ et δ. Tsubaki et Koto [19] ont résumé les paramètres de maille de ces différentes phases dans le tableau I.3. La structure de la phase stable à basse température (α-Bi_2O_3) est une structure ordonnée alors qu'à l'inverse la structure stable à haute température (δ-Bi_2O_3) est une structure fortement désordonnée. Ces différences importantes entre les deux phases stables de Bi_2O_3 prédisent des propriétés physiques très différentes entre ces deux phases.

Tableau I.3 : Paramètres de maille et groupes d'espace de différentes phases de Bi_2O_3 pur [19].

Composé	Groupe d'espace	a (pm)	b (pm)	c (pm)	β (°)
α-Bi_2O_3 (Monoclinique)	$P2_1/c$	583	814	748	112,93
	$P2_1/c$	584,86	816,6	750,97	113
β-Bi_2O_3 (Quadratique)	$P\bar{4}b2$	773	773	562	90
	$P\bar{4}2_1/c$	774,25	774,25	563,13	90
γ-Bi_2O_3 (Cubique centré)	I23	1 024	1 024	1 024	90
	I	1 024,5	1 024,5	1 024,5	90
δ-Bi_2O_3 (CFC)	Pn3m	552,5	552,5	552,5	90
	Fm3m	566	566	566	90
	P	552	552	552	90
	Fm3m	565,95	565,95	565,95	90
	Fm3m	555	555	555	90
	Fm3m	564,8	564,8	564,8	90

I.1.3 Propriétés de l'oxyde de bismuth (III)

I.1.3.1 Propriétés électriques

Les propriétés électriques des différentes phases de l'oxyde de bismuth pur ont été étudiées tout d'abord par Takahashi *et al* [20] en 1972. Ces auteurs ont observé une conductivité électronique pour α-Bi_2O_3 à basse température, et une conductivité principalement ionique pour la phase à haute température δ-Bi_2O_3. Ils ont aussi constaté une

augmentation de la conductivité de trois ordres de grandeur lors de la transition à basse température entre la phase α et la phase δ.

En 1978, le polymorphisme de Bi_2O_3 a été étudié en détail par Harwig et Gerards [21], et leurs travaux servent, encore aujourd'hui, de référence. Les résultats obtenus sont résumés dans la figure I.5 qui représente la conductivité des différentes phases de Bi_2O_3 en fonction de la température.

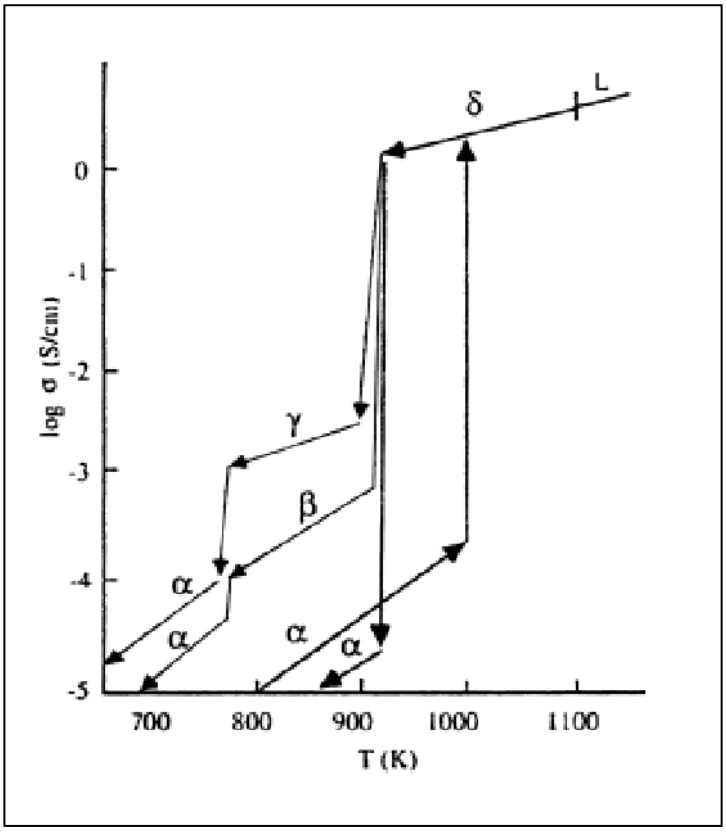


Figure I.5 : Logarithme de la conductivité électrique (logσ) des différentes phases de Bi_2O_3 en fonction de la température T en K.

Il apparaît clairement que la conductivité de Bi_2O_3 dépend fortement de sa structure. Harwig *et al* [21] ont déterminé le type de conductivité de chaque phase et ont conclu que :

● La conductivité totale de la phase α de Bi_2O_3 est dominée par la conductivité électronique ; les trous sont les porteurs majoritaires des charges mobiles. Les concentrations de défauts électroniques sont déterminées par les impuretés. Ces propriétés ont été observées à partir de la température ambiante jusqu'à la transition de phase de α vers δ. Dans la gamme des

températures 650-729°C, une rapide augmentation du taux de lacunes en oxygène conduit à un accroissement de la conductivité ionique.

● Les phases β et γ possèdent une conductivité ionique et leur énergie d'activation (E_a) est de 1,37 eV et 0,98 eV respectivement. Le fait que ces deux phases soient des phases métastables est un problème important pour de nombreuses applications.

● La phase δ (haute température) possède une conductivité de type ionique uniquement. Les mesures d'énergie d'activation donnent une valeur de 0,40 eV, mais le plus important ici est l'augmentation de la valeur de la conductivité ionique qui passe de 10^{-3} à 1 $S.cm^{-1}$ à haute température (Θ = 750°C), et qui est de trois ordres de grandeur supérieure à celle des autres phases. Ce changement brutal de conductivité serait essentiellement lié au désordre très élevé dans le sous-réseau oxygène de la phase δ. Le conducteur ionique δ-Bi_2O_3 se différencierait ainsi des autres oxydes conducteurs ioniques de structure fluorine par le fait qu'il présente un fort désordre intrinsèque. La structure fluorine lacunaire comporterait ainsi 25% de lacunes en oxygène $Bi_4O_6\square_2$ (signe : □ pour lacune d'oxygène). Ce nombre important de défauts ponctuels intrinsèques lui confèrerait une conductivité ionique exceptionnellement élevée, sans nécessiter l'introduction de porteurs de charge par dopage à partir d'ions sous-valents. Au-delàs du rôle joué par le nombre important de porteurs de charges intrinsèques caractérisant la phase δ-Bi_2O_3, la polarisabilité de l'élément de bismuth, résultant de sa paire électronique non engagée $6s^2$, semble constituer un facteur favorisant largement la conductivité ionique dans ce matériau. Plusieurs études structurales ont en effet démontré que cette paire électronique occupe généralement un volume moyen du même ordre de grandeur que celui d'un ion oxygène. Cette spécificité confère au sous réseau cationique un caractère de déformabilité électronique qui est relativement propice au phénomène de transport ionique. Le tableau I.4 reporte les conductivités des différentes phases d'oxyde de bismuth pur, donnés par Laarif et Theobald [22].

Tableau I.4 : Paramètres de la conductivité électrique de différentes phases de Bi_2O_3 [22].

Phase	Domaine d'existence (°C)	Conductivité à 600°C ($S.cm^{-1}$)	Conductivité à 650°C ($S.cm^{-1}$)
α-Bi_2O_3	$0 \leq t \leq 730$	10^{-4}	3×10^{-4}
β-Bi_2O_3	$650 \leq t \leq 330$	10^{-3}	2×10^{-3}
γ-Bi_2O_3	$640 \leq t \leq 500$	3×10^{-3}	5×10^{-3}
δ-Bi_2O_3	t >730	-	1

En 1985, Shuck [23] confirme dans ses travaux que les phases β, γ et δ ont une conductivité essentiellement ionique.

Par ailleurs, Mairesse [24] a récemment résumé les raisons de la forte conductivité ionique de δ-Bi_2O_3 :

❖ Un site oxygène sur quatre est vacant dans la structure type fluorite ;

❖ La conductivité électronique de Bi^{3+} serait caractérisée par la présence d'une seule paire d'électrons $6s^2$, induisant une très forte polarité du réseau de cations, ce qui favoriserait la mobilité des ions oxygène ;

❖ Les ions Bi^{3+} ont une capacité particulièrement importante d'adaptation à l'environnement d'oxygène fortement désordonné.

Bien que la phase δ de Bi_2O_3 connaisse la plus grande conductivité ionique connue jusqu'ici, son utilisation est limitée parce que cette phase est stable seulement dans une étroite gamme de température 729-825°C. Toutefois, des recherches concernant l'addition de dopants ont de ce fait été conduites dans l'objectif de stabiliser ce matériau sous la forme fluorine à une température inférieure à ce domaine de stabilité.

I.1.3.2 Stabilisation de la structure δ-Bi_2O_3

Les propriétés de conduction ionique exceptionnelles présentées par la phase δ-Bi_2O_3 en font un matériau très intéressant dans plusieurs domaines, notamment pour des applications en tant qu'électrolytes solides pour les piles à combustible de type SOFC (Solid Oxide Fuel Cell). Le problème majeur pour l'utilisation de ce matériau est son domaine très réduit de stabilité entre 729°C et 825°C.

Beaucoup d'études ont été menées afin d'étendre ce domaine de stabilité, notamment par ajout d'un élément de substitution. Les résultats montrent que la structure cfc de la phase δ peut être stabilisée à de basses températures (<< 729°C) par substitution des atomes de Bi^{3+} par des lanthanides [25, 26]. L'addition d'ions stabilisants a pour conséquence de diminuer la conductivité ionique, ce qui confirme la nature intrinsèque des propriétés du matériau δ-Bi_2O_3.

En 1970, Datta et Meehan [27] ont substitué l'oxyde de bismuth par l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3). Ils ont montré qu'un échantillon contenant 25% molaire d'oxyde Y_2O_3 est stable et conserve une structure cubique à faces centrées (cfc) en dessous de 400°C.

Parallèlement, Takahashi [28] a substitué Bi_2O_3 par plusieurs oxydes de type M_2O_5 (avec M = V, Nb ou Ta). Ses travaux ont montré que, pour stabiliser δ-Bi_2O_3 à de basses températures, il faut une proportion importante de dopant, et dans ce cas, la conductivité ionique du composé baisse quand la concentration en dopant augmente.

Verkerk [29,30] a étudié le dopage de l'oxyde de bismuth par plusieurs lanthanides $(Bi_2O_3)_{1-x}(Ln_2O_3)_x$ avec Ln : Yb^{3+}, Er^{3+}, Y^{3+}, Dy^{3+} et Gd^{3+}. Il a obtenu les meilleures conductivités par dopage avec Er_2O_3 pour x_{min} = 0,2. Il a constaté que la conductivité dépendait de la concentration en dopant et de la taille de l'ion Ln^{3+} (Figure I.6). D'autre part, il a aussi observé des changements dans la structure de Bi_2O_3, d'une structure cfc à une structure rhomboédrique. La structure cfc est stable pour $(Bi_2O_3)_{1-x}(Er_2O_3)_x$ entre 17,5 et 45,5% molaire de Er_2O_3. Au-dessous et au-dessus de ces compositions, un système biphasé est obtenu et alors la conductivité diminue avec l'augmentation du taux d'erbium.

En résumé, le tableau I.5 regroupe les valeurs, trouvées dans la littérature, des conductivités et des concentrations en dopant du système $(Bi_2O_3)_{1-x}(Ln_2O_3)_x$, conservant la structure cfc, à différentes températures.

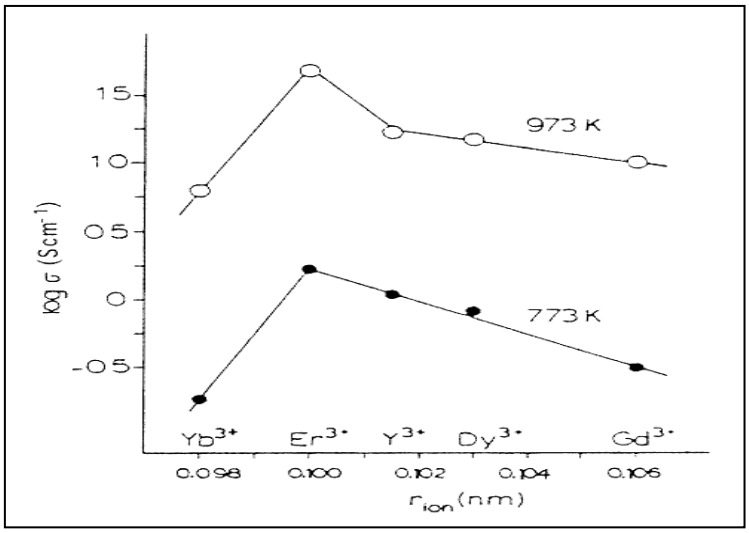


Figure I.6 : Evolution de la conductivité de $(Bi_2O_3)_{1-x}(Ln_2O_3)_x$ ($x = x_{min}$) en fonction du rayon ionique de Ln^{3+} à 773K et à 973K [30].

Tableau I.5 : Valeurs de la conductivité observées pour la structure cfc du système $(Bi_2O_3)_{1-x}(Ln_2O_3)_x$ [26].

Composition	Température (°C)	Structure	Conductivité ($S.cm^{-1}$)
Bi_2O_3	800	cfc	2,3
$Bi_{0,75}Y_{0,25}O_{1,5}$	600	cfc	$4,38 \times 10^{-2}$
$Bi_{0,65}Y_{0,20}O_{1,5}$	600	cfc	$2,5 \times 10^{-2}$
$Bi_{0,80}Er_{0,20}O_{1,5}$	600	cfc	0,23
$Bi_{0,80}Er_{0,20}O_{1,5}$	700	cfc	0,37
$Bi_{0,65}Gd_{0,35}O_{1,5}$	650	cfc	$5,6 \times 10^{-2}$
$Bi_{0,70}Gd_{0,30}O_{1,5}$	700	cfc	1×10^{-2}
$Bi_{0,80}Tb_{0,20}O_{1,5}$	650	cfc	0,28
$Bi_{0,75}Lu_{0,25}O_{1,5}$	650	cfc	$3,7 \times 10^{-2}$

Le diagramme de phases bismuth-oxygène n'est pas disponible dans la littérature. Les études des structures des variétés allotropiques de Bi_2O_3 ont montré des désordres au niveau du sous réseau d'oxygène, ce qui explique la forte conductivité ionique de certaines phases. Particulièrement, la phase δ connaît une conductivité ionique exceptionnelle et se révèle ainsi être le meilleur conducteur d'ions oxygène. Cependant, cette phase n'est stable que dans une gamme réduite de températures. Il est possible de stabiliser cette phase cubique mais en détériorant la valeur de la conductivité ionique.

I.1.3.3 Différentes utilisations d'oxyde de bismuth (III)

● **Piles à combustible à oxyde solide SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) :** Comme nous l'avons vu précédemment, l'oxyde de bismuth, en particulier en phase δ, présente la meilleure conductivité ionique. Or, l'une des applications majeures de ce type de matériau concerne le domaine des piles à combustible de type SOFC [10, 31, 32]. Le principe de fonctionnement de ce type de piles est représenté sur la figure I-7. Le cœur du système est constitué de deux électrodes séparées par un électrolyte solide. Lorsqu'une charge est appliquée à la pile, le *comburant* (oxygène) est réduit au niveau de la cathode, puis est transporté à travers l'électrolyte vers l'anode où s'effectue la réaction avec le c*ombustible*. Il apparaît clairement que le matériau composant l'électrolyte doit être un très bon conducteur ionique, ce qui laisse envisager l'utilisation de la phase δ-Bi_2O_3 dans ce type de pile.

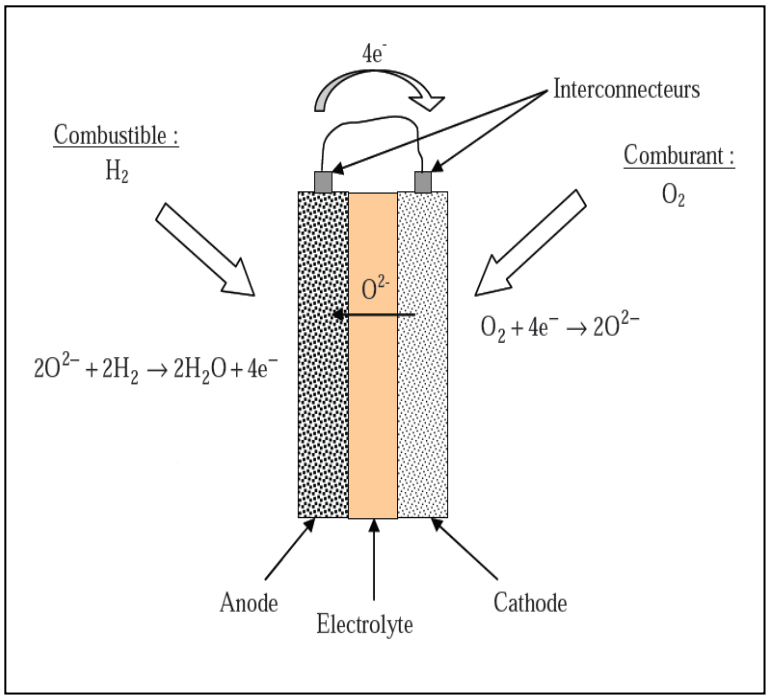


Figure I-7 : Schéma de fonctionnement d'une pile à combustible type SOFC.

● **Réduction catalytique sélective (SCR) :** La réduction catalytique sélective est l'une des voies les plus couramment utilisées et parmi les plus efficaces pour traiter les fumées industrielles. C'est une technique de dépollution qui s'applique surtout aux gaz d'échappement des moteurs diésel pour traiter les émissions d'oxydes d'azote (NO_x). Elle consiste à

décomposer les NO_x, à basse température, en azote et en eau en présence d'un agent réducteur, le plus souvent l'ammoniac, et un catalyseur à base d'oxydes purs ou mixtes. L'oxyde de bismuth supporté sur l'alumine Bi_2O_3/Al_2O_3 est souvent utilisé pour activer la réduction catalytique sélective (RCS). Il permet la réduction des oxydes d'azote en utilisant les propènes comme réducteurs [33].

D'autre part, les propriétés catalytiques de l'oxyde de bismuth ont été très peu étudiées dans la littérature. Notre travail consiste à approfondir ces études dans le cas de deux gaz : le monoxyde de carbone CO et le méthane CH_4.

I.2 L'oxyde de cérium CeO_2

I.2.1 Propriétés structurales

Le cérium présente deux degrés d'oxydation : +III et +IV. Deux oxydes peuvent exister CeO_2 et Ce_2O_3. Le dioxyde de cérium CeO_2, communément appelé « cérine », est la phase la plus stable qui cristallise suivant une structure de type fluorine. La maille cristalline est cubique à faces centrées (CFC) de groupe d'espace Fm3m. Le paramètre de maille est de l'ordre de 541,1 pm [34-37]. La maille primitive de CeO_2 est formée de quatre unités formulaires, où les cations Ce^{4+} forment un arrangement cubique à faces centrées, et les anions O^{2-} occupent tous les sites tétraédriques (Figure I.8).

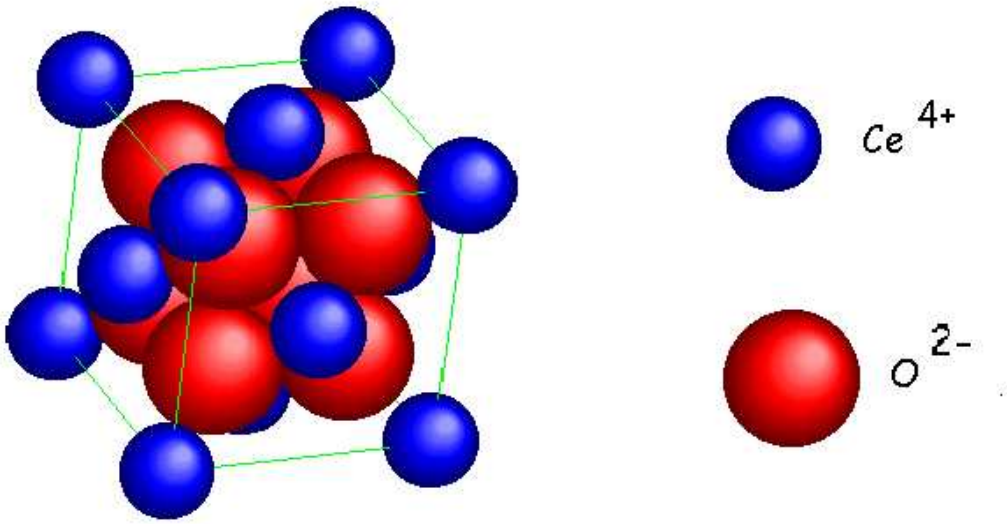


Figure I.8 : Structure cristalline de l'oxyde de cérium CeO_2.

I.2.2 Propriétés physiques

La cérine pure, présente une couleur jaune-pâle, probablement due au transfert de charge Ce(+IV)-O(-II) ; la structure de la cérine peut subir un nombre considérable de réductions sans aucun changement de phase, même à des températures très élevées [38]. En revanche, CeO_{2-x} est bleu et devient noir lorsque sa non-stœchiométrie est élevée. La couleur de CeO_2 est sensible à la présence d'autres Lanthanides, par exemple l'addition de 0,02% de praséodyme donne une couleur marron-jaunâtre attribuée aux transitions Ce^{4+}-Pr^{3+} [38]. Le tableau I.6 rassemble certaines propriétés physiques de CeO_2.

Tableau I.6 : Propriétés physiques du CeO_2 [38].

Propriété	Valeur
Masse molaire	172,12 $g.mol^{-1}$
Masse volumique	7,22 $g.cm^{-3}$
Point de fusion	2 750 K
Conductivité thermique	12 $W.m^{-1}.K^{-1}$
Chaleur spécifique	460 $J.kg^{-1}.K^{-1}$
L'indice de réfraction	2,1 visible 2,2 Infrarouge
Module d'Young	165.10^9 $N.m^{-1}$
Dureté	5-6

I.2.3 Propriétés catalytiques

L'oxyde de cérium est utilisé dans de nombreuses réactions catalytiques. Cet emploi est rendu possible par ses propriétés redox, la mobilité de ses atomes d'oxygène et son domaine de non-stœchiométrie qui permet le passage, en milieu oxygéné, de l'état réduit $CeO_{2-\delta}$ à l'état stœchiométrique CeO_2 [39-43]. Il a la capacité de stocker l'oxygène (Oxygen Storage Capacity OSC) puis de le restituer facilement [44]. Cette propriété de céder ou de capter l'oxygène peut jouer un rôle important dans les réactions oxydo-réductrices ou dans les milieux pauvres en oxygène, d'où son utilisation dans les pots catalytiques.

Son rôle de catalyseur a été montré aussi pour la décomposition de nombreuses espèces gazeuses telles que le monoxyde de carbone (CO) et le méthane (CH_4). La réaction de conversion sous air de CO ou CH_4 en CO_2 par la cérine est connue depuis longtemps et de nombreuses études ont été réalisées. Le mécanisme admis est le suivant [45-47] :

(1) : Adsorption de la molécule de gaz CO ou CH_4 à la surface du solide CeO_2 ;

(2) : Oxydation des molécules et formation de CO_2 (et H_2O pour CH_4) ;

(3) : Désorption de CO_2 (et H_2O pour CH_4) ;

(4) : Régénération du solide par l'oxygène de l'air.

I.2.4 Applications

L'oxyde de cérium présente de multiples intérêts pour des applications industrielles et technologiques. Il est utilisé principalement dans l'industrie automobile. Il participe activement au système de pots d'échappements catalytiques. La cérine favorise la catalyse dite « trois voies » (Three Ways Catalysis TWC), car elle permet de transformer les trois gaz nocifs que sont le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azote (NO_x) et les hydrocarbures non brulés (HC) en vapeur d'eau, dioxyde de carbone et azote [48-50].

D'autre part, l'industrie verrière est très consommatrice d'oxyde de cérium puisqu'il intervient dans la filtration des rayonnements UV [51,52] et dans la coloration et la décoration des verres grâces à ses propriétés oxydantes. Dans ce dernier cas, les propriétés oxydantes de cérium (IV) permettent de supprimer la coloration bleu-vert du verre ordinaire apportée par les ions Fe^{2+}. Le fer divalent qui donne une couleur bleue est oxydé par le cérium tétravalent en fer trivalent jaune pale. Ensuite, la dureté élevée de la cérine permet de l'utiliser comme abrasif pour le polissage et le nettoyage des verres ophtalmiques et optiques [53,54].

I.3 Méthodes d'élaboration d'oxydes de cérium pur et substitué

Les matériaux à base de cérine peuvent être obtenus selon différentes voies de préparation. Celles-ci ne cessent d'évoluer dans le but d'obtenir un matériau possédant des propriétés spécifiques intéressantes (granulométrique, catalytiques, électriques,...). La synthèse de ces matériaux peut se faire par réaction en phase solide ou liquide. Dans ce dernier cas, les principaux procédés sont le procédé sol-gel, la coprécipitation et la synthèse hydrothermale. Nous proposons dans la suite le principe des méthodes de synthèse les plus utilisées dans la littérature.

I.3.1 Réaction à l'état solide

Cette méthode consiste à faire un mélange, en proportions stœchiométriques, de poudres de précurseurs sous forme d'oxydes, de carbonates ou de nitrates. Ces poudres sont finement broyées et traitées à haute température. Dans le cas de la cérine pure, Bondioli *et al* [55] l'ont préparé en utilisant un mélange du nitrate mixte de cérium et d'ammonium $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ et de la soude (NaOH) à haute température. De même, H. Yoshida *et al* [56] ont synthétisé la cérine doublement substituée par le gadolinium et un lanthanide avec Ln = Y, Gd, Sm, Nd et La en utilisant des oxydes des dopants comme précurseurs à 1 000°C et 1 600°C.

L'inconvénient majeur de cette méthode est l'hétérogénéité du mélange de réactifs composé de nombreux grains de phases différentes, ainsi que les hautes températures utilisées conduisant généralement à la formation de poudres de tailles micrométriques. Cependant, cette méthode reste la plus facile à mettre en œuvre car elle nécessite peu de matériel.

I.3.2 Procédé « Sol-Gel »

Le procédé « Sol-Gel » consiste à élaborer un solide à partir du passage d'une solution appelée « Sol » à un état solide appelé « Gel ». L'état « Sol » est défini comme étant une dispersion d'espèces dans un solvant. Le chauffage (à de faibles températures) de ce sol donne naissance au « Gel ». Ce gel est ensuite séché, puis calciné à des températures relativement basses pour obtenir l'oxyde désiré. Le mécanisme de synthèse se déroule, en général, en deux étapes. En premier lieu intervient l'hydrolyse des réactifs, puis vient la condensation

(polymérisation) des produits hydrolysés qui conduit à la gélification du système. L'oxyde de cérium pur a été obtenu par ce procédé à partir des oxalates ou des acétates de cérium dans l'éthanol [57,58]. La littérature indique aussi la préparation des solutions solides $Ce_{1-x}M_xO_{2-z}$ à base de cérine par cette méthode [59-61].

I.3.3 Méthode co-précipitation

La co-précipitation est le procédé le plus largement employé parmi les méthodes dites de « chimie douce ». Cette méthode consiste à préparer une solution liquide homogène des différentes espèces et à provoquer leur précipitation par addition d'un solvant. Le précipité est séparé de la phase aqueuse par filtration et, ensuite, séché puis décomposé thermiquement en oxyde. Plusieurs auteurs ont synthétisé la cérine substituée $Ce_{1-x}M_xO_{2-z}$ (M = Tb [62], Ag [63], Nd [64]) par cette méthode à partir des précurseurs et des solvants différents.

La méthode de coprécipitation et le procédé sol-gel présentent plusieurs avantages par rapport à la synthèse par voie solide, à savoir : pureté, homogénéité, possibilité d'obtenir des matériaux à grandes surface spécifique à basse température.

Outre les techniques de synthèses décrites précédemment, il existe d'autres méthodes pour la préparation de la cérine telles que : synthèse hydrothermale [65,66], technique micro-onde [67,68], polymérisation organique [69,70].

Conclusion

Le système Bi-O se présente sous forme de nombreux composés. Parmi ceux-ci, l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 qui a un diagramme de phases complexe. Les études des structures de ces phases ont montré des désordres au niveau du sous réseau d'oxygène, ce qui est favorable pour la conduction électrique. Particulièrement, la phase delta (δ) connaît une conductivité ionique exceptionnelle et se révèle ainsi comme le meilleur conducteur d'ions oxygène. Cependant, cette phase n'est stable que dans une gamme réduite de température. Pour sa part, l'oxyde de cérium CeO_2 présente des propriétés physico-chimiques intéressantes qui lui confèrent de multiples applications.

Par ailleurs, un rappel sur les différentes méthodes de synthèse des deux oxydes de notre étude a été présenté.

Références bibliographiques

[1] M. Pourbaix, J. Van Muydler, Rapport technique R.T. 48 du CEBELCOR (mai 1957).

[2] L.G. Sillen, "X-ray studies of bismuth trioxide", Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi, **12A** (1937) 1-15.

[3] A. Harwig, "On structure of bismuth sesquioxide: the α, β, γ, and δ-phase", Zeitschrift für Anorganishe und Allgemeine Chemie, **444** (1978) 151-166.

[4] M. E. Levin and L. C. Daniel, "The system Bi_2O_3-B_2O_3", Journal of the American Ceramic Society, **45** (1962) 355-360.

[5] G. Gattow, H. Schröder, "The crystal structure of high temperature modification of bismuth (III) oxide (δ-Bi_2O_3)", Zeitschrift fur Anorganishe und Allgemeine Chemie, **318** (1962) 176-189.

[6] G. Gattow and D. Schutze, "Ube ein Wismut (III)-oxid mit hoherm sauerstoffgehalt (β-modifikation)", Zeitschrift fur Anorganishe und Allgemeine Chemie, **328** (1964) 44-68.

[7] M. E. Levin and L. C. Daniel, "Heat of transformation in Bi oxide determined by differential thermal analysis (DTA)", Journal of Research National Bureau of Standards Section A, **69** (1965) 237-243.

[8] R. N. C. Rao, V. G. Subba Rao and S. Ramdas, "Phase transformations and electrical properties of Bismuth sesquioxide", Journal of Physical Chemistry, **73** (1969) 672-675.

[9] A. H. Harwig and A. G. Gerards, "The polymorphism of bismuth sesquioxide", Journal of Thermochimica Acta, **28** (1979) 121-131.

[10] A. Helfen, "Elaboration et caractérisation d'un nouvel électrolyte solide pour les piles à combustible : δ-Bi_2O_3", thèse de l'Université de Marne la Vallée, 2004.

[11] O. Turkoglu, M. Soylak and I. Belenli, "Synthesis and characterization of β type solid solution in the binary system of Bi_2O_3–Eu_2O_3", Journal of Bulletin Material Science, **25** (2002) 583-588.

[12] S. Yilmaz, O. Turkoglu and I. Belenli, "Synthesis of β-Phase $(Bi_2O_3)_{1-x}(Dy_2O_3)_x$ (0,01<x<0,10) System and Measurement of Oxygen Ionic Conductivity ", Journal of Hindawi Publishing Corporation Research Letters in Materials Science, Volume 2007, Article ID 97204, 5 pages doi:10.1155/2007/97204.

[13] X. L. Chen and W. Eysel, "The Stabilization of β-Bi_2O_3 by CeO_2", Journal of solid state chemistry, **127** (1996) 128-130.

[14] V. Fruth, A. Ianculescu, D. Berger, S. Preda, G. Voicu, E. Tenea, M. Popa, "Synthesis, structure and properties of doped Bi_2O_3", Journal of the European Ceramic Society, **26** (2006) 3011-3016.

[15] S. F. Radaev, V. I. Simonov and Yu. F. Kargin, "Structural features of γ-phase Bi_2O_3 and its place in the sillenite family", Journal of Acta Crystallographica, **B48** (1992) 604-609.

[16] B. T. M. Willis, "The anomalous behaviour of the neutron reflexion of fluorite", Journal of Acta Crystallographica, **18** (1965) 75-76.

[17] A.F. Gualtieri, S. Immovilli, B. Morten, and M. Prudenziati, "Powder X-Ray Diffraction Data for the New Polymorphic Compound ω-Bi_2O_3", Journal of Powder Diffraction, **12** (1997) 90-92.

[18] N. Cornei, N. Tancret, F. Araham, O. Mentré, "New ε-Bi_2O_3 Metastable Polymorph", Journal of inogranique chemie, **45** (2006) 4886-4888.

[19] M. Tsubaki and K. Koto, "Superstructure and phase transitions of Bi_2O_3", Journal Materials Research Bulletin, **19** (1984) 1613-1620.

[20] T.Takahashi and H. Iwahara, Y. Nagai, "High oxide ion conduction in sintered bismuth oxide containing strontium oxide, calcium oxide, or lanthanum oxide", Journal of Applied Electrochemistry, **2** (1972) 97-104.

[21] A. H. Harwig, A. G. Gerards, "Electrical properties of the α, β, γ and δ phases of bismuth sesquioxide", Journal of Solid State Chemistry, **26** (1978) 265-274.

[22] A. Laarif and F. Theobald, "The Ione pair concept and the conductivity of bismuth oxides Bi_2O_3", Journal of Solid State Ionics, **21** (1986) 183-193.

[23] P.Shuk and H.H. Möbius, "Oxide-ion conducting electrolytes, transport numbers and electrical conductivity of modifications of bismuth (III) oxide", Zeitschift fuer Physikalische Chemie, **266** (1985) 9-16.

[24] G. Mairesse, In Fast Ion Transport in Solids, ed. B. Scrosat, Kluver, Amterdam (1993) 271.

[25] P. Shuk, H. D. Wiemhofer, U. Guth, W. Gopel, M. Greenblatt, "Oxide ion conducting solid electrolytes based on Bi_2O_3", Journal of Solid State Ionics, **89** (1996) 179-196.

[26] N. M. Sammes, G. A. Tompsett, H. Nafe and F. Aldinger, "Bismuth based oxide electrolytes-Structure and ionic conductivity", Journal of the European Ceramic Society, **19** (1999) 1801-1826.

[27] K. R. Datta and P. J. Meehan, "The system Bi_2O_3-R_2O_3 (R=Y, Gd)", Zeitschrift fur Anorganishe und Allgemeine Chemie, **383** (1971) 328-337.

[28] T. Takahashi, H. Iwahara and T. Esaka, "High oxide ion conduction in sintered oxide of the system Bi_2O_3-M_2O_5", Journal of the Electrochemistry Society, **124** (1977) 1563-1569.

[29] J. M. Verkerk, K. Keizer, J. A. Burggraaf, "High oxygen ion conduction in sintered oxides of the bismuth oxide-erbium oxide system", Journal of Applied Electrochemistry, **10** (1980) 81-90.

[30] J. M. Verkerk and J. A. Burggraaf, "High oxygen ion conduction in sintered oxides of Bi_2O_3-Ln_2O_3", Journal of Solid State Ionics, **3/4** (1981) 463-467.

[31] A.A. Yaremchenko, V.V. Kharton, E.N. Naumovich, A.A. Tonoyan, "Stability of δ-Bi_2O_3-based solid electrolytes", Journal of Materials Research Bulletin, **35** (2000) 515-520.

[32] A.M. Azad, S. Larose, and S.A. Akbar, "Review bismuth oxide-based solid electrolytes for fuel cells", Journal of Materials sciences, **29** (1994) 4135-4151.

[33] D. E. Sparks, P. M. Patterson, G. Jacobs, M. Crocker, J. A. Chaney , "Supported bismuth oxide catalysts for the selective reduction of NO with propene in lean conditions", Journal of Catalysis Communications, **7** (2006) 122-126.

[34] A.I.Y. Tok, F.Y.C. Boey, Z. Dong, X.L. Sun, "Hydrothermal synthesis of CeO_2 nano-particles", Journal of Materials Processing Technology, **190** (2007) 217-222.

[35] M.C. C. Llaurado, Y. Cesteros, F. Medina, P. Salagre, J.E. Sueiras, "Microporous high surface area layered CeO_2", Microporous and Mesoporous Materials, **100** (2007) 167-172.

[36] A. Bumajdad, M. I. Zaki, J. Eastoe and L. Pasupulety, " Microemulsion-Based Synthesis of CeO_2 Powders with High Surface Area and High-Temperature Stabilities", Journal of Langmuir, **20** (2004**)** 11223-11233.

[37] S. Zec, S. A. Bos¡kovic, B. Kaluperovic, Z. Bogdanov, N. Popovic, "Chemical reduction of nanocrystalline CeO_2", Ceramics International, **35** (2009) 195-198.

[38] M. Mogensen, N. Sammes, G. A. Tompsett, "Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria", Journal of Solid State Ionics, **129** (2000) 63-94.

[39] A. Tschtipe, J. Y. Ying, H. L. Tuller, "Catalytic redox activity and electrical conductivity of nanocrystalline non-stoichiometric cerium oxide", Journal of Sensors and Actuators, **B31** (1996) 111-114.

[40] J. C. Yu, L. Zhang, and J. Lin, "Direct sonochemical preparation of high-surface-area nanoporous ceria and ceria–zirconia solid solutions", Journal of Colloid and Interface Science, **260** (2003) 240-243.

[41] E. Aneggi, M. Boaro, C. Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, "Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis, Journal of Alloys and Compounds, **408–412** (2006) 1096-1102 .

[42] A. Trovarelli, "Catalytic Properties of Ceria and CeO_2-Containing Materials", Journal of Catalysis Reviews: Science and Engineering, **38** (1996) 439-520.

[43] H. P. Zhou, R. Si, W. G. Song, C. H. Yan, "General and facile synthesis of ceria-based solid solution nanocrystals and their catalytic properties, Journal of Solid State Chemistry, **182** (2009) 2475-2485.

[44] Y. Zhang, S. Anderson, M. Muhammed, "Nanophase catalytic oxides: I. Synthesis of doped cerium oxides as oxygen storage promoters", Journal of Applied Catalysis B: Environmental, **6** (1995) 325-337.

[45] M. Breysse, M. Guenin, B. Claudel and J. Veron, "Catalysis of carbon monoxide oxidation by cerium dioxide : II. Microcalorimetric investigation of adsorption and catalysis", Journal of catalysis, **28** (1973) 54-62.

[46] M. Breysse, M. Guenin, B. Claudel, H. Latreille, J. Veron, "Catalysis of carbon monoxide oxidation by cerium dioxide: I. Correlations between catalytic activity and electrical conductivity", Journal of catalysis, **27** (1972) 275-280.

[47] C. Li, Q. Xin, X. Gua and T. Onishi, "Surface Oxygen Species and Their Reactivities in the Oxidation of CH_4, C_2H_6 and C_2H_4 Over Cerium Oxide at Mild Temperatures", Journal of Surface Science and Catalysis, **75** (1993) 1955-1958.

[48] C. Agrafiotis, A. Tsetsekoua, C.J. Stournaras, A. Julbe, L. Dalmazio, C. Guizard, "Deposition of nanophase doped-ceria systems on ceramic honeycombs for automotive catalytic applications", Journal of Solid State Ionics, **136-137** (2000) 1301-1306 .

[49] E. L. Brosha, R. Mukundan, D. R. Brown, F. H. Garzon, J. H. Visser, "Development of ceramic mixed potential sensors for automotive applications", Journal of Solid State Ionics, **148** (2002) 61-69.

[50] A. Trovarelli, C. Leitenburg, M. Boaro, G. Dolcetti, "The utilization of ceria in industrial catalysis", Journal of Catalysis Today, **50** (1999) 353-367.

[51] T. Morimoto, H. Tomonaga, A. Mitani, "Ultraviolet ray absorbing coatings on glass for automobiles", Journal of Thin Solid Films, **351** (1999) 61-65.

[52] L. Sronek, "Nouveaux oxydes et oxyfluorures divisés à base de cérium à propriétés anti-UV", thèse de l'Université de Bordeaux 1, 2007.

[53] R. Sabia, H. J. Stevens, J. R. Varner, "Pitting of a glass-ceramic during polishing with cerium oxide", Journal of Non-Crystalline Solids, **249** (1999) 123-130.

[54] D. G. Shchukin, A. R. Caruso, "Template Synthesis and Photocatalytic Properties of Porous Metal Oxide Spheres Formed by Nanoparticle Infiltration", Journal of Chemistry of Materials, **16** (2004) 2287-2292.

[55] F. Bondioli, A. B. Corradi, C. Leonelli and T. Manfredini, "Nanosize powders obtained by flux method", Journal of Materials Research Bulletin, **34** (1999) 2159-2166.

[56] H. Yoshida, K. Miura, T. Fukui, S. Ohara, T. Inagaki, "Sintering behaviour of Ln-doped ceria compounds containing Gallia", Journal of Power Sources, **106** (2002) 136-141.

[57] S. Saitzek, "Système multifonctionnels à base de dioxide de cérium nanostructuré : nanocomposites catalytiques CeO_2-CuO_x et bicouches CeO_2-VO_2 pour commutation en optoélectronique IR", thèse de l'Université de Sud Toulon Var, 2005.

[58] L. Aneflous, "Système nano-et microstructurés à base de dioxyde de cérium et de sesqui-oxydes de néodyme: propriétés électriques et catalytiques des solutions solides $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-\delta}$", thèse de l'Université de Sud Toulon Var, 2005.

[59] Z. Zhang, Y. Zhang, Z. Mu, P. Yu, X. Ni, S. Wang, L. Zheng, "Synthesis and catalytic properties of $Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_2$ solid solutions in the oxidation of soluble organic fraction from diesel engines", Journal of Applied Catalysis B: Environmental, **76** (2007) 335-347.

[60] X. M. Lin, L. P. Li, G. S. Li, W. H. Su, "Transport property and Raman spectra of nanocrystalline solid solutions $Ce_{0,8}Nd_{0,2}O_{2-\delta}$ with different particle size", Journal of Materials Chemistry and Physics, **69** (2001) 236-240.

[61] A. V. Chadwick, S. L. P. Savin, "EXAFS study of nanocrystalline CeO_2 samples prepared by sol–gel and ball-milling routes", Journal of Alloys and Compounds, **488** (2009) 1-4.

[62] F. Ye, T. Mori a, D. R.Ou, J. Zou, J. Drennan, "Microstructural characterization of terbium-doped ceria", Journal of Materials Research Bulletin, **42** (2007) 943-949.

[63] C. Kitiwiang and S. Phanichphant, "Synthesis of Silver-doped Cerium Dioxide Nanoparticles by the Homogeneous Precipitation", Journal of Microscopy Society of Thailand, **23** (2009) 83-86.

[64] Y. P. Fu, S. H. Chen, "Preparation and characterization of neodymium-doped ceria electrolyte materials for solid oxide fuel cells", Journal of Ceramics International, **36** (2010) 483-490.

[65] P. Shuk, M. Greenblatt, M. Croft, "Hydrothermal synthesis and properties of $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-\delta}$ solid solutions", Journal of Alloys and Compounds, **303-304** (2000) 465-471.

[66] X. S. Huang, H. Sun, L. C. Wang, Y. M. Liu, K. N. Fan, Y. Cao, "Morphology effects of nanoscale ceria on the activity of Au/CeO_2 catalysts for low-temperature CO oxidation", Journal of Applied Catalysis B: Environmental, **90** (2009) 224-232 .

[67] Y. P. Fu, "Ionic conductivity and mechanical properties of Y_2O_3-doped CeO_2 ceramics synthesis by microwave-induced combustion", Journal of Ceramics International, **35** (2009) 653-659.

[68] H. Yang, C. Huang, A. Tang, X. Zhang, W. Yang, "Microwave-assisted synthesis of ceria nanoparticles", Journal of Materials Research Bulletin, **40** (2005) 1690-1695.

[69] Z. Hong, W. Jian, W. S. Cun, L. Z. cheng, "Conductivity of cerium oxides doped by trivalent cations", Journal of Transactions of Nonferrous Metal Society of China, **17** (2007)565-569.

[70] P. Duran, F. Capel, D. Gutierrez, J. Tartaj, C. Moure, "Cerium (IV) oxide synthesis and sinterable powders prepared by the polymeric organic complex solution method", Journal of the European Ceramic Society, **22** (2002) 1711-1721.

CHAPITRE II :

TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

Dans ce chapitre, nous présentons l'ensemble des techniques expérimentales ayant permis de caractériser les différents échantillons élaborés au cours de ce travail, et d'en décrire les propriétés catalytiques et conductimétriques.

II.1 Analyse thermique différentielle, thermogravimétrie (ATD-TG)

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une méthode permettant de déterminer les températures correspondant aux modifications du matériau en fonction du traitement thermique. Son principe consiste à mesurer la différence de température entre l'échantillon T_{ech} et une référence T_{ref} (thermiquement inerte dans la gamme de température étudiée). Tandis que, la thermogravimétrie (TG) est une méthode permettant de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température de traitement thermique. Cette variation de masse peut être une perte ou un gain.

Dans ce travail, l'analyse thermique différentielle est couplée à la thermogravimétrie. Les résultats obtenus fournissent des informations sur le taux d'hydratation pour les substances hydratées et permettent d'étudier la décomposition thermique des précurseurs puis la cristallisation de phases finales. L'appareil utilisé est du type SETARAM TG-DTA 92. Il est constitué d'une balance à haute précision avec une nacelle en alumine (pour éviter les réactions parasites), et d'un four pouvant atteindre 1 600°C. L'ensemble, piloté par un ordinateur, permet le tracé simultané de la courbe de variation des masses de l'échantillon et de la courbe d'analyse thermique différentielle. L'appareil permet de travailler sous atmosphère contrôlée. La figure II.1 présente un schéma simplifié du dispositif utilisé.

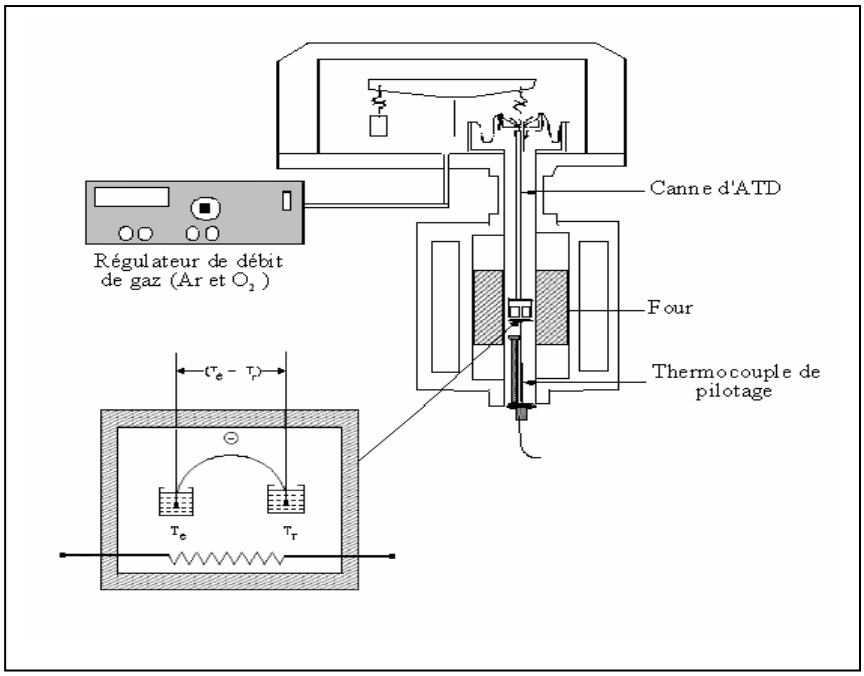


Figure II.1 : Schéma du dispositif d'ATD-TG couplées.

II.2 Diffraction des Rayons X (DRX)

La technique de diffraction des rayons X (DRX) consiste à faire interagir un faisceau monochromatique de rayons X de longueur d'onde λ, avec un réseau cristallin caractérisé par des distances réticulaires d_{hkl} où h, k et l sont les indices de Miller, et d'enregistrer des rayons diffractés par ce réseau selon une loi dite de Bragg. La loi de Bragg montre qu'à chaque famille de plans réticulaires (hkl) sera associée une réflexion (ou rayon diffracté) telle que : $2.d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda$, où n représente l'ordre de la réflexion et θ est l'angle de Bragg. L'appareil utilisé est un diffractomètre BRUCKER-SIEMENS D5000 muni d'une anticathode de cuivre bombardée par des électrons accélérés sous une tension de 45 kV et générant des radiations de longueur d'onde $\lambda(K\alpha_1) = 0{,}15406$ nm et $\lambda(K\alpha_2) = 0{,}15440$ nm. L'équipement est muni d'un monochromateur arrière sélectionnant le doublet $K\alpha_1$-$K\alpha_2$. L'échantillon est sous forme de poudre sur support plan ou de pastille : le faisceau incident irradie en permanence la surface plane de l'échantillon selon l'angle θ. Le détecteur capte le rayonnement diffracté selon un angle 2θ. Les divers diagrammes de diffraction sont enregistrés en mode classique où les angles θ et 2θ sont couplés (Figure II.2) dans un domaine angulaire en 2θ variant de 10° à 100°, avec un pas de 0,02° et un temps de comptage de 20 s.

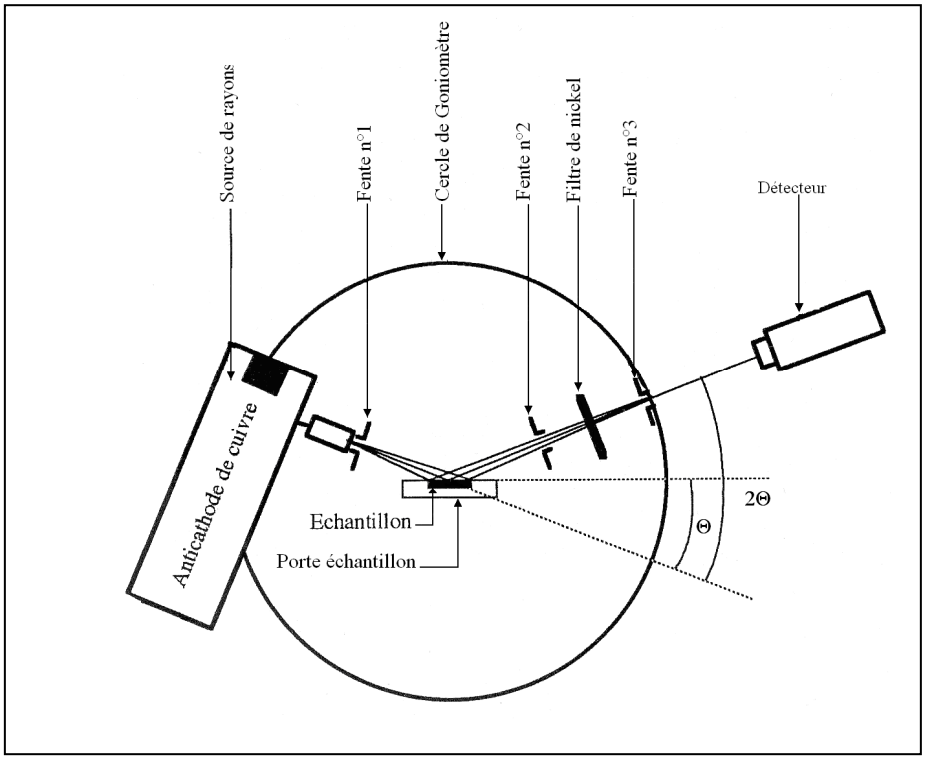


Figure II.2: Schéma de principe du diffractomètre.

La diffraction des rayons X, permet d'accéder à un certain nombre d'informations pour le matériau étudié :

➢ **Étude des phases cristallines :**

L'identification des phases présentes s'effectue en comparant les diagrammes expérimentaux obtenus aux données de références du fichier **JCPDS** [1] (**J**oint **C**ommitee For **P**owder **D**iffraction **S**tandards). Les diagrammes expérimentaux sont affinés avec le logiciel **WinPLOTR** [2] qui permet de déterminer les positions angulaires, à partir du centre de gravité, et des largeurs à mi-hauteur **Δ(2θ)** ou **FWHM** (**F**ull **W**idth at **H**alf **M**aximum) relatives à chaque raie (Figure II.3).

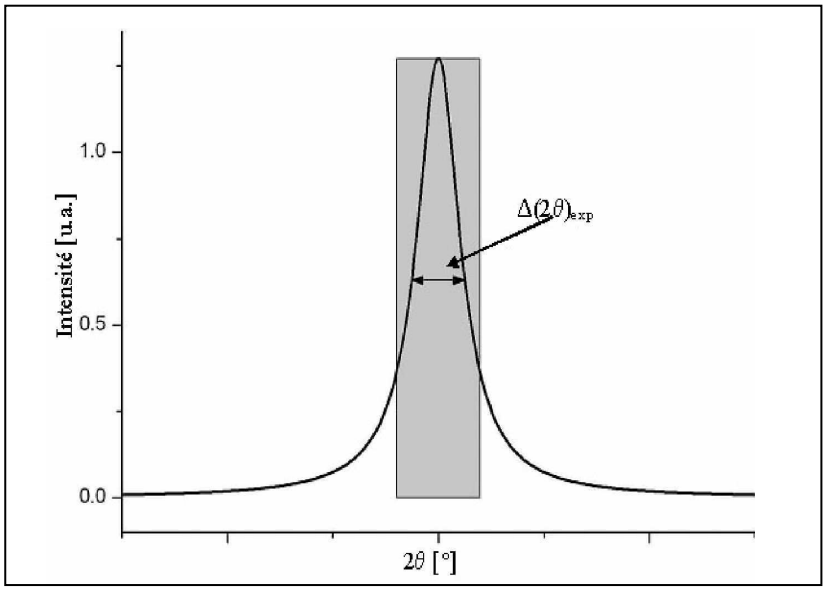


Figure II.3: Schéma de détermination des positions angulaires et FWHM.

➢ **Affinement des paramètres de maille :**

Les paramètres cristallographiques des échantillons ont été affinés à partir des positions expérimentales des raies de diffraction en utilisant le programme **PARAM** [3].

➢ **Calcul de la taille moyenne des cristallites :**

Une autre information que nous pouvons extraire des diagrammes de diffraction de rayons X est la taille moyenne des cristallites. En effet, Scherrer [4,5,6] a montré que la taille

des particules est inversement proportionnelle à la largeur des pics de diffraction. Cette taille peut être obtenue en appliquant la relation suivante :

$$D = \frac{K.\lambda}{\Delta(2\theta)_{corrigée}.\cos(\theta)}$$

avec :

D : est la taille moyenne des cristallites en (nm),

K : facteur de forme (K=0,9 dans le cas profils gaussiens),

λ : est la longueur d'onde de rayonnement incident en (nm),

θ : est l'angle de diffraction en radians,

$\Delta(2\theta)_{corrigée}$: désigne la largeur à mi-hauteur corrigée en radians du pic considéré (hkl),

* Dans le cas d'un profil Gaussien : $\Delta(2\theta)_{corrigée} = (\Delta(2\theta)^2_{expérimentale} - \Delta(2\theta)^2_s)^{1/2}$ où :

$\Delta(2\theta)_{expérimentale}$: désigne la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction de l'échantillon en radians.

$\Delta(2\theta)_s$: désigne la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction de standard (pour l'échantillon de taille micrométrique).

* Dans le cas d'un profil Lorentzien : $\Delta(2\theta)_{corrigée} = \Delta(2\theta)_{expérimentale} - \Delta(2\theta)_s$

En général, l'élargissement des raies de diffraction (FWHM) résulte souvent d'une combinaison des effets de tailles des cristallites et des déformations ε. La relation de Scherrer ne tient pas compte de ces déformations qui peuvent influencer la forme des pics, d'où l'utilisation de la méthode de Williamson-Hall [7]. Cette méthode permet de séparer les effets liés à la taille des cristallites d'une part et aux microcontraintes d'autre part.

- Dans le cas d'un effet de taille exclusif, l'élargissement induit vaudrait :

$$\Delta 2\theta = K.\lambda/(D\cos\theta) \text{ où K est une constante prise égale à 1.}$$

- Dans le cas d'une distorsion structurale pure, induite par des défauts désordonnés par exemple, et supposée isotrope, on définit le coefficient de distorsion :

$$\varepsilon = (a_{max} - a_{min}) / a_0$$

où les termes a_{max} et a_{min} seraient les paramètres cristallins extrêmes (maximum et minimum) induits par des contraintes, et où a_0 serait la valeur moyenne de ce paramètre dans le cas d'une

distribution désordonnée de ces contraintes. Il est alors possible de relier élargissement et distorsion en différentiant la loi de Bragg ($\lambda = 2d\sin\theta$) :

$$\Delta a/a = \varepsilon = \left| \Delta\theta/tg(\theta) \right|$$

L'élargissement résultant s'exprimerait donc sous la forme :

$$\Delta 2\theta_{total} = \Delta 2\theta_{taille} + \Delta 2\theta_{distorsion} = \lambda / (D.\cos\theta) + 2\,\varepsilon.tg\,\theta$$

Le diagramme de Williamson-Hall consiste à représenter les grandeurs $Y=\frac{\Delta(2\theta)\cos(\theta)}{\lambda}$ en fonction de $X=\frac{2\sin(\theta)}{\lambda}$. En utilisant l'expression suivante :

$$Y = 1/D + \varepsilon X = \frac{\Delta(2\theta)\cos(\theta)}{\lambda} = \frac{1}{D} + \varepsilon\left(\frac{2\sin\theta_{hkl}}{\lambda}\right)$$

on peut donc déterminer :

- La taille moyenne des cristallites D à partir de l'ordonnée à l'origine ;
- La déformation ε du réseau cristallin à partir de la pente.

Dans notre cas, on applique la méthode de W-H pour tenir compte de la distorsion de la maille cristalline.

II.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) fournit des informations sous forme d'images résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons mono-énergétique (monochromatique) avec un réseau atomique. Les interactions électrons-électrons donnent lieu à de multiples réponses : électrons rétrodiffusés, électrons secondaires et émission X notamment. L'appareil utilisé est un PHILIPS XL30. Il est couplé à un détecteur d'émission de rayonnement X de type EDXS (Energy Dispersive X-Rays Spectroscopy) qui permet, par analyse des émissions caractéristiques des éléments, de déterminer la composition élémentaire quantitative locale d'un échantillon. Il présente une résolution maximale de 100 nm. Les observations sont réalisées sous des tensions allant de 10 à 25 kV, selon le type d'observation et la nature de l'échantillon. Lorsqu'un échantillon est isolant, une métallisation est nécessaire pour le rendre conducteur (généralement l'or et le carbone sont les plus utilisés). D'autre part, dans le cas des nanomatériaux, l'utilisation de cette imagerie MEB n'est pas opportune. En effet, la faible taille des particules est généralement inférieure à la limite de résolution du MEB. Ces images n'apportent d'informations que sur l'ensemble des nanoparticules, ou bien

sur l'ensemble des agglomérats des poudres. C'est la raison pour laquelle il est indispensable d'avoir recours à la microscopie électronique en transmission (MET). La figure II.4 présente un schéma simplifié du dispositif MEB.

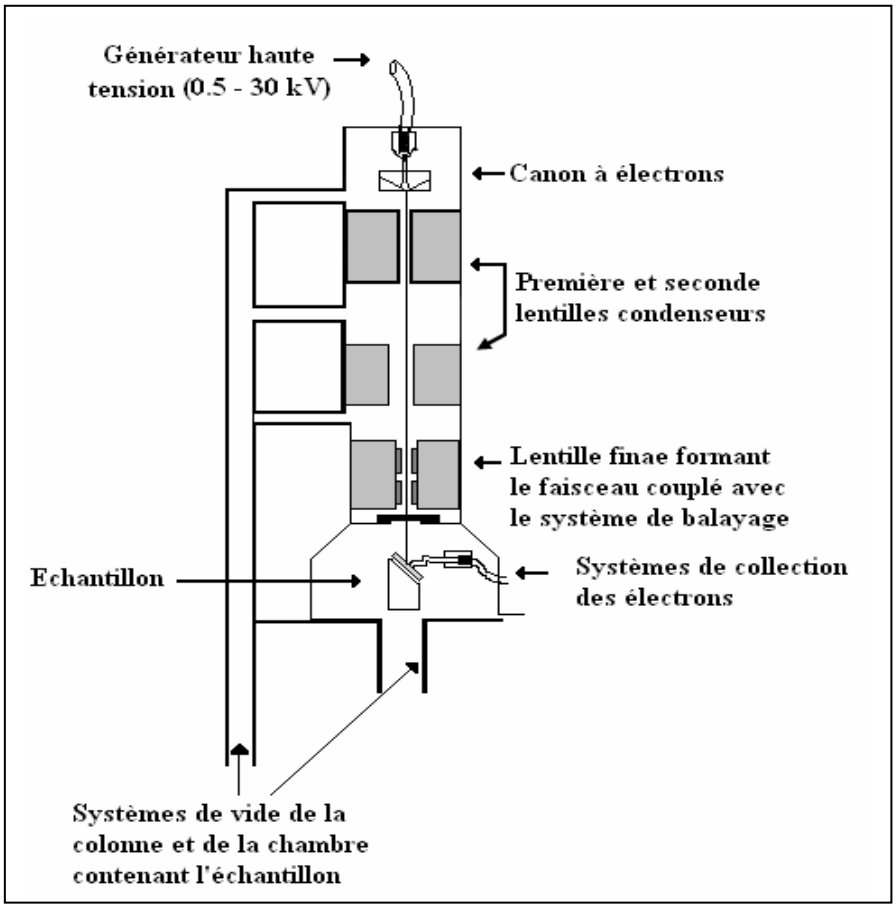


Figure II.4 : Schéma simplifié du dispositif de MEB.

II.4 Microscopie électronique en transmission (MET)

Dans le cas de la microscopie électronique en transmission, on s'intéresse aux électrons transmis, diffusés et diffractés. Cette méthode permet d'une part, d'obtenir des images de nanoparticules avec une bonne résolution et, d'autre part, faire de la microanalyse X locale et obtenir des clichés de diffraction. Ceux-ci permettent d'identifier à une échelle locale les différentes phases présentes dans un solide hétérogène de faible taille (par comparaison aux fichiers JCPDS) et de déterminer les paramètres du réseau cristallin. L'appareil utilisé est de type Tecnai G^2 fonctionnant avec une tension d'accélération de 200 kV. Il est muni d'un canon à électrons à pointe de LaB_6 (Figure II.5). L'échantillon, sous forme de poudre, est dispersé sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone.

Cet appareil est équipé d'un système d'analyse X de type EDAX permettant d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur les éléments chimiques présents dans les échantillons.

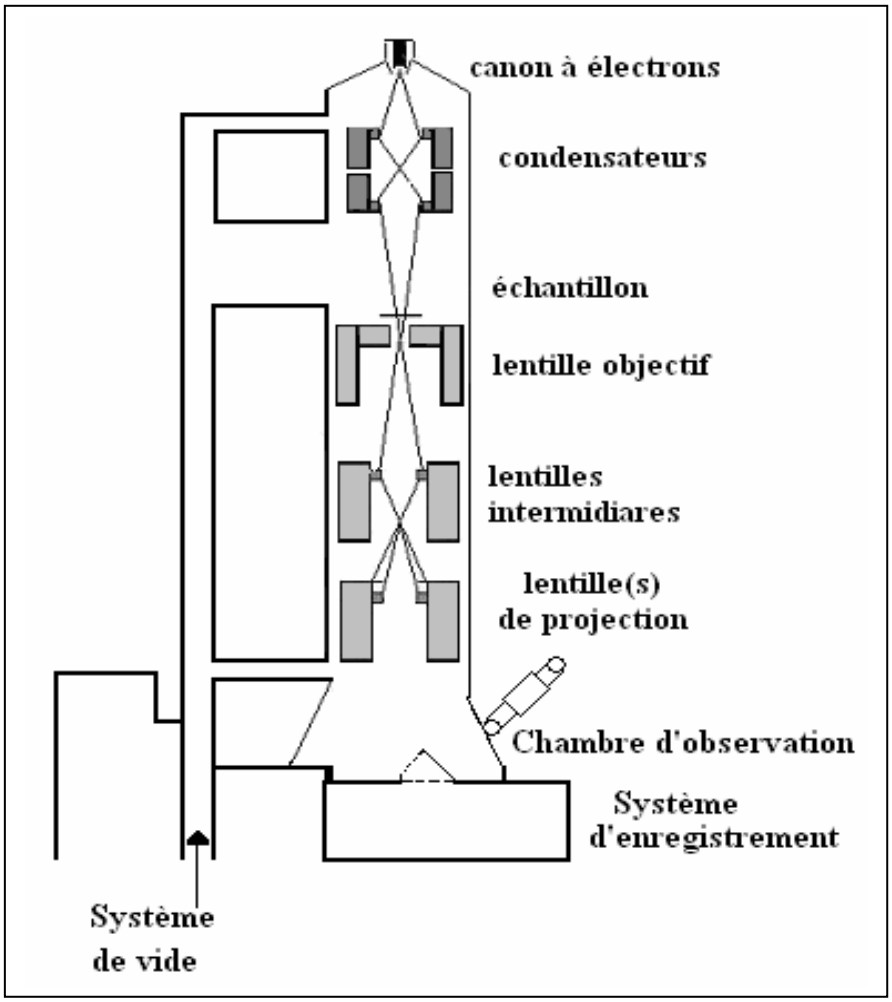


Figure II.5 : Schéma simplifié du dispositif de MET.

II.5 Spectroscopie RAMAN

La spectroscopie Raman est une méthode non-destructive permettant d'observer des modes vibrationnels caractéristiques des structures moléculaires, et donc d'identifier des phases ou des composés chimiques. Cette technique est complémentaire de la spectroscopie d'absorption infrarouge qui permet également d'étudier les modes vibrationnels d'un matériau. La spectroscopie Raman correspond à un effet de diffusion inélastique des photons issus d'un faisceau de lumière monochromatique interagissant avec le matériau. Plus précisément un photon incident de nombre d'onde K_0 (ou de longueur d'onde λ_0 avec $K_0 = 2\pi/\lambda_0$) interagit

avec un mode vibratoire de la molécule cible, mode caractérisé par un nombre d'onde $k = 2\pi/\lambda$. Ce photon peut soit augmenter son énergie, soit la diminuer, soit traverser le matériau sans interagir, pour donner lieu en définitive à trois types de radiations : la raie Raman anti-Stokes avec $K = K_0 - k$ (la moins intense), la raie Raman Stokes avec $K = K_0 + k$ (la plus intense), ces deux raies encadrant la raie Rayleigh, de nombre d'onde K_0, et qui correspond à l'onde n'ayant pas interagi avec le matériau.

Dans le cas d'un réseau cristallin chaque mode vibratoire s'il est actif va pouvoir être caractérisé par un nombre d'onde k ou une longueur d'onde λ. Chaque phase cristalline va donc pouvoir avoir une signature définie par l'ensemble des nombres d'ondes liés aux vibrations (modes optiques). Une transition de phase sera ainsi illustrée par une modification des modes vibratoires et donc de la signature Raman.

Dans la plupart des cas, la spectroscopie Raman permet d'obtenir des résultats complémentaires ou voisins de ceux issus de la spectroscopie infrarouge qui est une spectroscopie d'absorption.

Le dispositif micro-Raman utilisé pour réaliser les mesures est un spectromètre Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 résolu spatialement à quelques microns au moyen d'un microscope optique muni d'un objectif 10X. Ce dernier a une double utilité : il permet d'une part de focaliser le rayonnement laser sur une zone réduite, et, d'autre part, de visualiser la zone de l'échantillon à analyser. La figure II.6 présente un schéma simplifié du dispositif de spectroscopie micro-Raman. La fente d'entrée, placée après le filtre, est un diaphragme dont le diamètre peut aller de 1 à 200 µm. Elle permet de ne laisser passer qu'une partie du rayonnement diffusé par l'échantillon analysé. Le miroir sphérique de 800 mm de focale permet de réfléchir le rayonnement diffusé issu de la fente d'entrée vers le réseau dispersif permettant l'obtention de spectres. Dans ce dispositif, plusieurs réseaux caractérisés par un nombre déterminé de traits peuvent être utilisés : dans cette étude, nous avons utilisé un réseau de 600 traits : ce paramètre détermine la résolution spectrale des résultats obtenus et l'étendue du domaine spectral sondé durant l'acquisition de chaque spectre. La longueur d'onde choisie dans ce travail est $\lambda = 514{,}5$ nm.

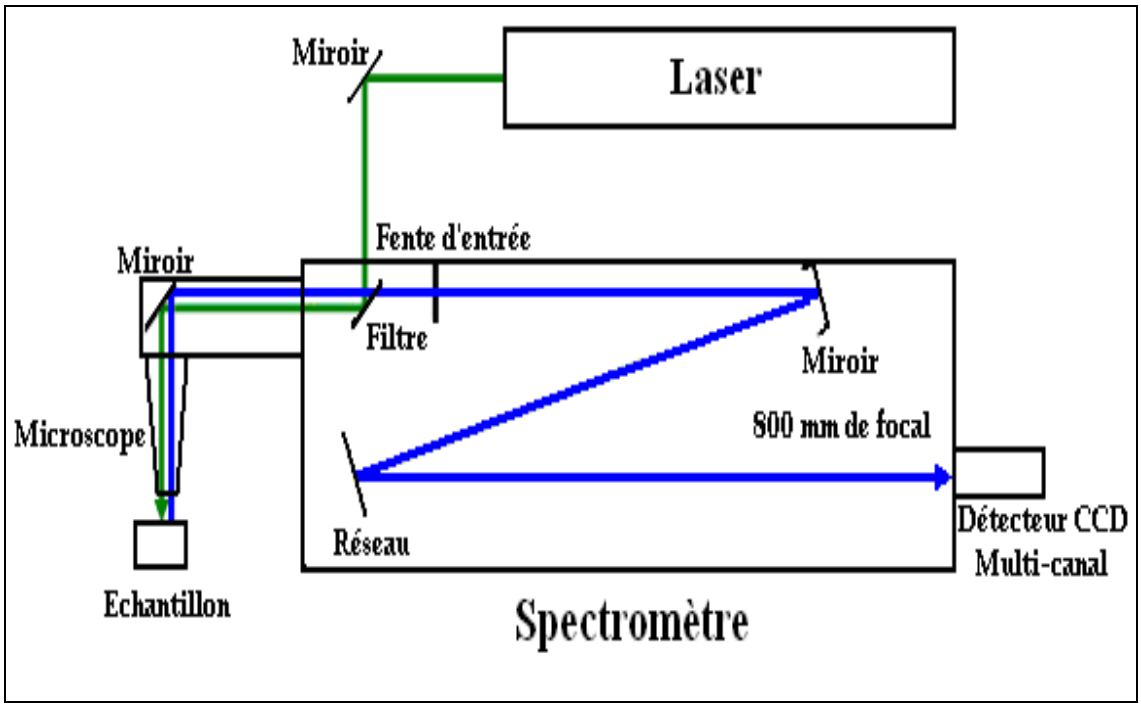


Figure II.6 : Schéma simplifié du dispositif de spectroscopie micro-Raman.

II.6 Tests catalytiques

II.6.1 Dispositif d'étude des réactions catalytiques

Pour effectuer les tests catalytiques, un système d'analyse a été mis en place au laboratoire IM2NP (Université du Sud Toulon Var), et est schématisé sur la figure II.7. Ce dernier est constitué de trois parties :

* Le système d'alimentation : Cette partie contient trois bouteilles de gaz. La première contient le gaz à étudier, CO ou CH_4 dilué dans l'air, avec une concentration de 2 500 ppm. Les deux autres bouteilles contiennent l'une l'azote N_2 et l'autre l'oxygène O_2. Un débitmètre muni d'un système électronique permet de maintenir le débit du gaz toxique constant, à 10mL/min, durant tous les tests catalytiques que nous avons effectués.

* Le système réactionnel : Cette partie est constituée d'un tube en acier inoxydable, placé dans un four tubulaire. Le catalyseur testé est mis sous forme de poudre à l'intérieur du tube, jouant le rôle de paroi cylindrique active et poreuse, laissant circuler le flux gazeux, et encadrée par deux parois de zirlane servant de séparateurs, ou fixations, permettant de maintenir immobile la paroi active.

* Le système d'analyse : Cette partie est constituée d'une cellule tubulaire en quartz avec des fenêtres cylindriques de KBr aux extrémités, placée dans l'axe du faisceau infrarouge du spectromètre à Transformée de Fourier (IRTF).

L'appareil utilisé est un spectromètre type UNICAM-MATTSON-RS-FTIR. Les spectres sont enregistrés en transmittance et en absorbance avec une résolution de 8 cm^{-1} dans un domaine de nombres d'onde variant entre 4 000 et 400 cm^{-1}. Le traitement et l'analyse des spectres enregistrés sont réalisés à l'aide du logiciel **Winfirst**.

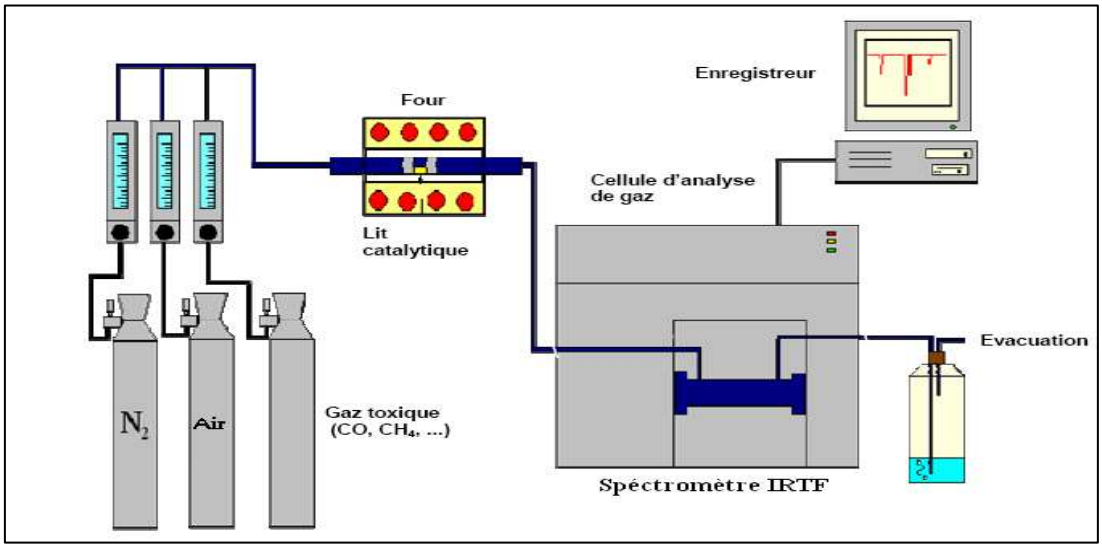


Figure II.7 : Système de mesure catalytique

II.6.2 Protocole de mesures catalytiques

L'échantillon dont la masse a été préalablement mesurée est placé dans le tube inox entre les deux séparateurs inertes (zirlane). Le tube contenant l'échantillon est ensuite placé dans le four. Ce réacteur est ensuite connecté au circuit d'alimentation en gaz et au circuit d'évacuation vers la cellule d'analyse infrarouge. L'évacuation des gaz en sortie de l'analyseur FTIR est ensuite assurée au travers d'un bulleur.

Pour effectuer les mesures, il faut d'abord purger l'appareil par un gaz inerte (N_2). L'échantillon est d'abord traité sous flux d'air sec à haute température, au-dessus de la température de conversion complète (325°C pour CO et 525°C pour CH_4), pendant 3 h : ceci permet d'éliminer les traces d'H_2O et de CO_2 qui s'adsorbent sur le matériau et de s'assurer

ainsi que le gaz émis du réacteur n'est pas issu de la décomposition. Après chaque purge de trois heures, un test permettant de vérifier l'absence de toute trace de gaz à la sortie est effectué. Enfin les flux air-CO et air-CH_4 ont systématiquement une composition de 2 500 ppm de CH_4 ou CO, et un débit de 10 $cm^3.min^{-1}$. L'acquisition des spectres se fait toutes les 30 s avec un temps d'acquisition Δt de trente secondes.

II.6.3 Définition de l'efficacité catalytique

Le taux de transformation de CH_4 ou CO en CO_2 a été supposé directement proportionnel aux surfaces des bandes vibrationnelles de CO_2 soit $I(CO_2)$.
Rappelons ici que l'intensité absorbée par un milieu s'exprime selon la loi classique d'absorption de Beer-Lambert [8] :

$I_0 - I = I_0 .\exp(-\alpha.C)$ où C est la concentration en CO_2 dans le milieu considéré, α le coefficient d'absorption linéaire et I_0 l'intensité incidente.
Si le produit αC est faible par rapport à 1, on peut écrire :

$I_0 - I = I_0 (1 - \alpha.C) \Rightarrow I/I_0 = \alpha.C$

L'intensité I est alors directement proportionnelle à la concentration en CO_2 (soit C).
Cette surface notée $I(CO_2)$ représente l'efficacité catalytique, enregistrée à l'instant t, pendant l'intervalle de temps de réaction Δt, à une température T_{cat} fixée. Rappelons que le taux de CO_2 issu de la réaction catalytique est nécessairement proportionnel à la surface de matériau au contact du gaz : il sera nécessaire de connaître cette surface pour normer les courbes $I(CO_2)$ et comparer les diverses efficacités afin de déterminer l'activité catalytique relative à chaque échantillon élaboré. Dans ce travail, cette surface a été estimée par la technique BET **[9]** (dérivée des noms des trois auteurs qui ont développé cette méthode : Brumauer, Emmett et Teller). Les mesures BET ont été effectuées par le Laboratoire de Génie des Matériaux et Procédés Associés, de l'École d'Ingénieurs de l'Université de Nantes**.**

Dans notre étude, nous nous intéresserons aux gaz suivants : le méthane CH_4, le monoxyde de carbone CO et le dioxyde de carbone CO_2. Les différents modes de vibration caractéristiques de ces gaz sont regroupés dans le tableau II.1 [10].

Tableau II.1 : Modes de vibration spécifiques aux gaz CH_4, CO et CO_2 [10].

Gaz	Nombre d'onde (cm^{-1})
CH_4	3 020 ; 1 300
CO	2 170 ; 2 140
CO_2	2 350 ; 670

II.6.4 Principe de la technique BET

Cette méthode consiste à mesurer la quantité de molécules de gaz fixées en fonction de la pression appliquée sur la surface dont on cherche à déterminer l'aire spécifique. La quantité sorbée est calculée par différence entre le flux du gaz entrant et celui sortant à une température donnée en fonction de la concentration initiale du gaz. La formule mathématique utilisée pour décrire la courbe expérimentale obtenue est celle mise au point par Brunauer, Emmet et Teller **[9]**. Dans notre étude, le gaz utilisé est l'azote. Afin d'éliminer les molécules d'eau susceptibles d'être présentes à la surface des particules, un dégazage préalable d'au moins une heure sous vide à 120°C a été réalisé avant chaque mesure.

II.7 Spectroscopie d'impédance électrique SIE

II.7.1 Généralités et principe de la SIE

La spectroscopie d'impédance électrique (SIE) est une méthode permettant d'étudier les phénomènes de transport de charges électriques susceptibles d'apparaître dans les matériaux soumis à un champ électrique. Les mesures de conductivité sont en général réalisées en courant alternatif, sur une large bande de fréquence.

En théorie, lorsque l'on applique une tension alternative de la forme $U(t)=U_0 \exp(j\omega t)$, où ω est la pulsation tel que, $\omega = 2\pi f$, f étant la fréquence, la réponse est de la forme :

$$I(t)=I_0 \exp(j\omega t+\varphi)$$

où φ est le déphasage courant/tension.

L'impédance complexe se définit par:

$$Z = \frac{U}{I} = \frac{U_0}{I_0} e^{j\varphi} = |Z| e^{j\varphi} = Z' + jZ'' \qquad \text{(II-1)}$$

La partie réelle |Z'| = |Z| cos(φ) est la résistance et la partie imaginaire |Z''| = |Z| sin(φ) est la réactance du dipôle. La SIE permet de tracer dans le plan complexe d'Argand, les variations de -Z''(ω) en fonction de Z'(ω) pour différentes valeurs de la pulsation ω. Cette représentation dans le plan complexe est appelée diagramme de Nyquist.

L'interprétation des courbes de spectrométrie d'impédance électrique se fait par modélisation de la réponse du matériau à l'aide d'un circuit équivalent. Elle permet ainsi d'attribuer un phénomène physique à chaque élément de ce circuit.

- Dans le cas d'un matériau conducteur parfait, l'impédance se réduit à sa partie réelle : Z = R avec Z' = R et Z″ = 0. La représentation de Nyquist est alors, dans le cas idéal, une succession de points confondus sur l'axe des réels, à la valeur R.

- Dans le cas d'un matériau inductif (en général fortement conducteur) la représentation met en jeu une inductance L :

$$Z = R + jL\omega \quad \text{avec} \quad Z'=R \text{ et } Z'' = L\omega \qquad \text{(II-2)}$$

- Dans le cas d'un isolant parfait, l'impédance a pour expression :

$$Z = \frac{1}{jC\omega} \;,\; Z'=0 \text{ et } Z''=\frac{-j}{C\omega} \qquad \text{(II-3)}$$

La représentation se traduit par une demi-droite confondue avec le demi-axe des imaginaires négatifs.

- Dans le cas d'un matériau semi conducteur, le schéma équivalent peut être représenté par un circuit RC en parallèle. Avec :

$$1/Z = 1/R + jC\omega \qquad \text{(II-4)}$$

$$Z = \frac{R}{1+jRC\omega} \qquad Z' = \frac{R}{1+R^2C^2\omega^2} \qquad Z'' = -\frac{RC\omega}{1+R^2C^2\omega^2} \qquad \text{(II-4')}$$

En regroupant Z' et Z″, on obtient une équation (Z'', Z') :

$$(Z'-\frac{R}{2})^2 + Z''^2 = \frac{R^2}{4} \qquad \text{(II-5)}$$

Ceci est l'équation cartésienne d'un demi-cercle de rayon R/2 et de centre (R/2, 0).

La figure II.8 illustre les diagrammes de Nyquist théoriques pour des matériaux semi-conducteurs, conducteurs parfait et isolants parfaits.

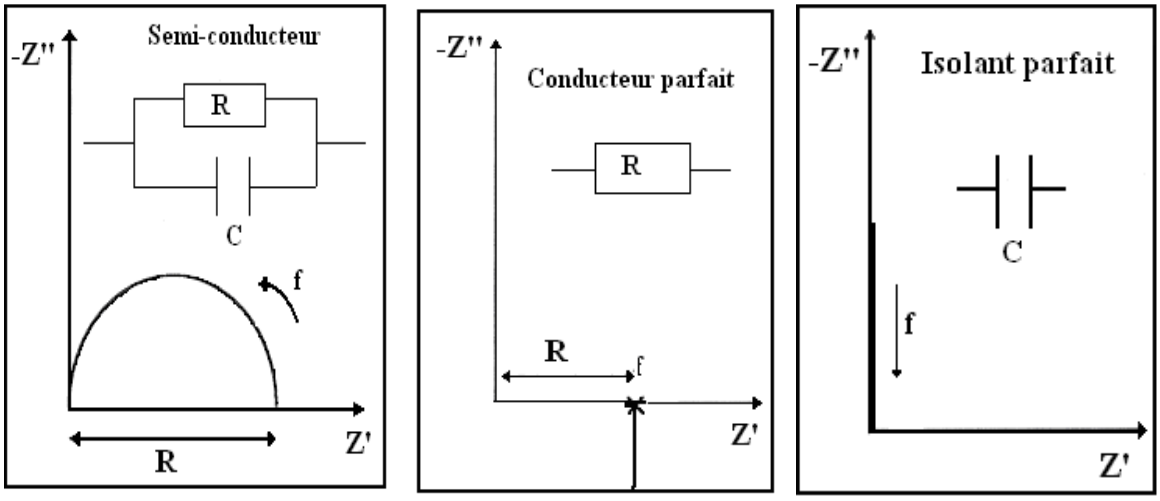


Figure II.8 : Diagrammes de Nyquist pour différentes natures de matériaux.

Expérimentalement, dans le cas des matériaux réels, le cercle n'est pas toujours centré sur l'axe des réels, mais peut être décalé d'un angle, dit *angle de dépression* (Figure II.9) et noté δ.

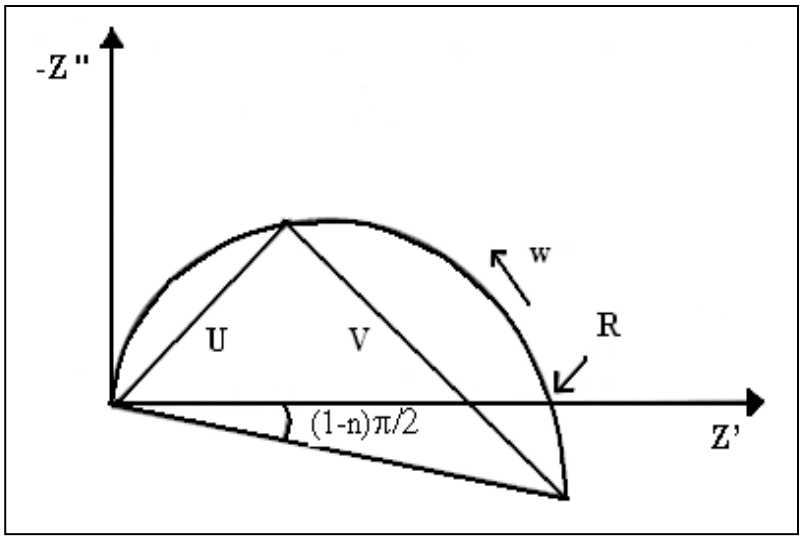


Figure II.9 : Représentation de Nyquist d'un solide réel

Plusieurs modèles ont été proposés pour interpréter cette rotation dans le plan complexe. De multiples approches théoriques ont ensuite été proposées afin de donner un sens aux divers modèles mathématiques utilisés pour décrire ces observations [11].

➲ Le modèle le plus fréquemment utilisé est le modèle dit CPE ou « Constant Phase Element » ou « élément de phase constante » qui correspond à l'impédance :

$$1/Z(CPE) = (A_{CPE})\,(j\omega)^n \qquad \text{(II-6)}$$

où n désigne un exposant lié à l'angle de rotation (ou angle de dépression) :

$$\delta = (1 - n)\pi/2$$

L'angle $(1 - n).\ \pi/2$ est généralement lié au caractère hétérogène des matériaux.

Dans ce modèle, la constante A_{CPE} qui remplace la capacité du circuit classique, n'a la dimension d'une capacité (Farad) que pour n=1. L'unité de la constante A_{CPE} notée $[A_{CPE}]$ du terme CPE est une fonction de l'exposant n : $[A_{CPE}] = (Hz)^{-n}\ .\ (\Omega)^{-1}$.

L'impédance équivalente pour un circuit R//CPE aurait pour expression :

$$1/Z = 1/R + (A_{CPE})\,(j\omega)^n \qquad \text{(II-7)}$$

$$\text{d'où} \quad Z = R\ /\ (1+R(A_{CPE})\,(j\omega)^n) \qquad \text{(II-7')}$$

➲ Un autre modèle a été proposé par Jonsher [12,13] pour calculer les valeurs de R et C dans lequel l'impédance dépend de l'angle de dépression :

$$Z = \frac{R}{1 + (jRC\omega)^n} \qquad \text{(II-8)}$$

Dans ce dernier modèle la capacité C et la résistance R sont directement corrélées.

➲ Enfin l'approche de Warburg a été développée dans le domaine de l'électrochimie : elle associe à un coefficient n=1/2 des phénomènes de diffusion aux électrodes [14], et peut être exprimée selon les auteurs [15-19] comme suit :

$$Z = R_{Warb}\ .\ \mathrm{Tanh}[(jA\omega)^n]\ /\ (jA\omega)^n \qquad \text{(II-9)}$$

Dans cette expression ω est la fréquence, A est lié à la constante de diffusion chimique avec $A = \ell^2 / D$ (ou ℓ est une longueur caractéristique de la diffusion et D est le coefficient de diffusion) ; le terme R_{Warb} est une résistance exprimée en Ω.

Dans notre étude, nous avons utilisé deux modèles, en fonction de la température, pour la modélisation des diagrammes de Nyquist expérimentaux. Á basse température, nous avons utilisé le modèle CPE pour simuler les demi-cercles de la représentation de Nyquist. Toutefois, à haute température, en plus du modèle CPE, nous avons utilisé le modèle de Warburg pour simuler le signal quasi-linéaire à basse fréquence, et nous avons introduit l'inductance L des fils (connectique) pour simuler la droite verticale à haute fréquence.

La modélisation des diagrammes de Nyquist permet de déterminer les composants du circuit électrique équivalent correspondant, et ainsi de calculer la valeur de la conductivité σ du matériau à l'aide de l'expression :

$$\sigma = \frac{1}{R}\frac{e}{S} \qquad \text{(II-10)}$$

Avec : - e : épaisseur de la pastille

- S : surface de pastille en contact avec l'électrode.

Cette conductivité suit, dans la plupart des cas, une loi de type Arrhénius [20,21] :

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\frac{E_a}{RT}) \qquad \text{(II-11)}$$

avec σ_0 facteur pré-exponentiel, R = 8,314 $J.K^{-1}mol^{-1}$, et E_a énergie d'activation (en $J.mol^{-1}$).

Dans le cas de conduction ionique pure l'expression deviendrait :

$$\sigma.T = A_0 \exp(-\frac{E_a}{RT}) \qquad \text{(II-11)'}$$

A_0 étant aussi un facteur pré-exponentiel.

En utilisant les représentations d'Arrhénius, reportant sur un graphe ln(σ) ou ln(σ.T) en fonction de 1/T, nous pouvons déterminer les valeurs des énergies d'activation de la conductivité.

Compte tenu du caractère mixte de la conduction et des incertitudes de mesures, il est fréquent de ne retenir que l'expression II-11 pour tracer les représentations d'Arrhénius.

II.7.2 Dispositif, conditions expérimentales

Les mesures sont effectuées à l'aide d'une cellule de mesure reliée à un analyseur d'impédance Solartron (SI 1260) piloté par un ordinateur muni des logiciels ZPLOT permettant de lancer l'acquisition de données, et ZVIEW permettant de visualiser et de tracer le diagramme de Nyquist. La cellule de mesure utilisée est schématisée sur la figure II.10.

L'échantillon, sous forme de pastille (de 12,8 mm de diamètre), est placé entre les deux électrodes de platine et maintenu par une légère pression mécanique assurant un contact stable et reproductible. La cellule de mesure, en stumatite, est placée dans le four, type carbolite CTF 12/65/550, relié au spectromètre d'impédance électrique (la température varie de l'ambiante à 750°C). Une tension alternative de fréquence ω variable est appliquée entre les électrodes. Les mesures sont réalisées dans le domaine de fréquence variant de 10^{-1} à 10^{7} Hz, sous une tension de 0,1V.

D'autre part, l'électrode choisie doit être compatible avec la nature de l'échantillon afin d'éviter toute réaction parasite lors de la mesure.

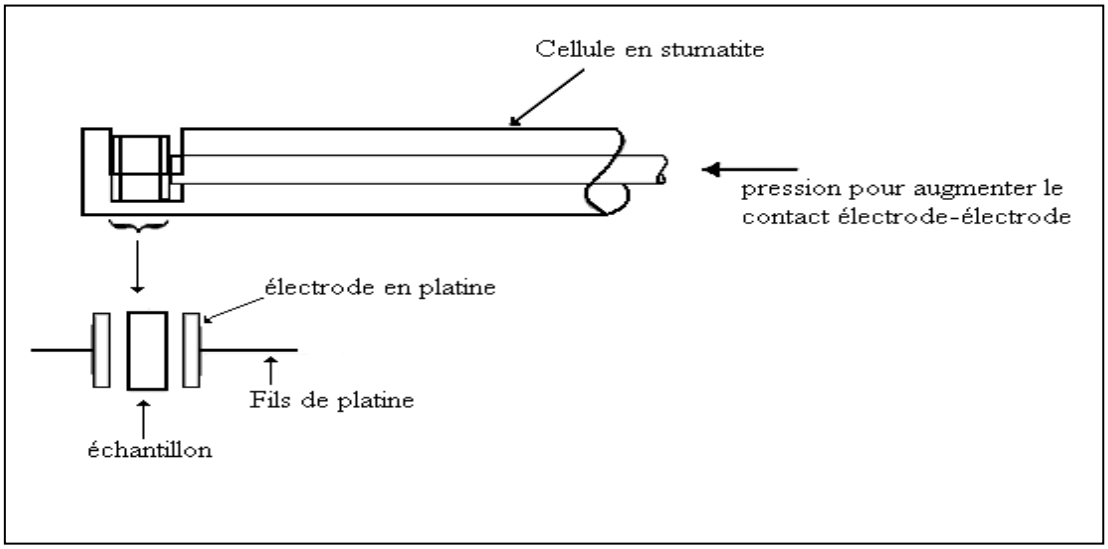


Figure IV.10 : Cellule de mesure utilisée pour la SIE.

Références bibliographiques

[1] Joint Committee for Powder Diffraction File, JCPDS-ICDD, Swarthmore, P. A, U.S.A. (1994).

[2] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, " WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis", Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), Ed. R. Delhez and E.J. Mittenmeijer, (2000) 118-123.

[3] J. F. Berrar, Ecole centrale de Paris, 92295 Châtenay-Malabray (1989) Communication personnelle.

[4] B. D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", edition Addison-Wesley Publishing Co, (1956) 98-99.

[5] R.C. Pullar, M.D. Taylor and A.K. Bhattacharya, Journal of the European Ceramic Society **18** (1988) 1759-1764.

[6] L. V. Azàroff, "Elements of X-Ray Crystallography", McGraw-Hill, New-York, (1968) 331-568.

[7] G. K. Williamson, W.H.Hall, Acta Metallurgica, **1** (1953) 22.

[8] H. A. Szimanski, "Theory and practice of Infrared Spectroscopy", Plenum Press, New-York, 1964.

[9] S. Brunauer, Journal of Physical Adsorption, Princeton University Press, Princeton, N. J., 1945.

[10] NIST/EPA Gas-Phase Infrared Database JCAMP Format, 100 Bureau Dr., Stop 2310, Gaithersburg, MD 20899-2310.

[11] J. F. Gouyet, "Physique des structures fractales"; MASSON Paris Milan Barcelone Bonn 1992.

[12] A. K. Jonscher, "The Interpretation of Non-Ideal Dielectric Admittance and Impedance Diagrams", Journal of Physica Status Solidi (a), **32** (1975) 665.

[13] A. K. Jonscher, "Diélectric relaxation of solids", Chelsea Dielectric Press, London, (1983).

[14] E. Warburg, Ann. Phys. Chem, **67** (1899) 493-499.

[15] J. R. Macdonald, "Double Layer Capacitance and Relaxation in Electrolytes and Solids", Journal of Transactions of the Faraday Society, **66** (1970) 943-958.

[16] J. R. Macdonald, "Electrical Response of Materials Containing Space Charge with Discharge at the Electrodes", Journal of Chemical Physics, **54** (197l) 2026-2050 ; **56** (1972) 681.

[17] J. R. Macdonald, “Impedance spectroscopy: old problems and new developments”, Journal of Electrochimica Acta, Vol. **35**, No. 10 (1990) 1483-1492.

[18] J. R. Macdonald, “Characterization of the Electrical Response of High Resistivity Ionic and Dielectric Solid Materials by Immittance Spectroscopy, in Impedance Spectroscopy - Theory, Experiment, and Applications”, Second Edition, edited by E. Barsoukov and J. R. Macdonald (John Wiley & Sons, New Jersey, pp. 264-282, 2005).

[19] C. Ho, I.D. Raistrick, R. A. Huggins, “Application of AC Techniques to the study of Lithium Diffusion in Tungsten Trioxide Thin Film”, Journal of Electrochemical Society, **127** (1980) 343-350.

[20] M. Mogensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, “Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria”, Journal of Solid State Ionics, **129** (2000) 63-94.

[21] T. Suzuki, I. Kosacki, H. U. Anderson, “Microstructure–electrical conductivity relationships in nanocrystalline ceria thin films”, Journal of Solid State Ionics, **151** (2002) 111.

CHAPITRE III :

ÉTUDE DU SYSTÈME $\{(1-x)CeO_2 .x/2Bi_2O_3\}$

Ce chapitre est consacré à l'élaboration et à la caractérisation structurale et microstructurale des diverses phases micro ou nanostructurées, appartenant au système CeO_2 -Bi_2O_3. Les phases ont été élaborées par voie de co-précipitation en milieu aqueux, puis traitement thermique à 600°C. Les phases ainsi obtenues ont été caractérisées des points de vue structuraux, microstructuraux et vibrationnels. Une étude préliminaire sur le rôle de l'hydratation dans la cérine nanostructurée a été réalisée.

Partie 1 : Étude de l'oxyde de cérium nanostructuré hydraté

Compte-tenu de la grande diversité structurale caractérisant la cérine ou la « nanocérine » dans la littérature, nous avons effectué une étude comparative des nanoparticules de cérine élaborées par voie humide et ayant divers degrés d'hydratation.

III.1.1 Élaboration de nanopoudres d'oxyde de cérium pur

La cérine pure a été synthétisée par la méthode de coprécipitation en utilisant le nitrate de cérium hexa-hydraté $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ [1-3]. À une solution aqueuse de nitrate de cérium, est ajoutée NH_4OH, à température ambiante, tout en maintenant l'agitation afin d'ajuster la valeur du pH à environ 10. Un précipité de couleur brun a été formé dans la solution. Il subit par la suite un lavage à l'eau distillée. Cette phase sera notée TA-C (T.A : Température ambiante et C : Phase cubique). TA-C est ensuite séchée à l'étuve à 80°C pour donner l'échantillon 80-C (séchage à 80°C). Ce dernier a été analysé par thermogravimétrie couplée à l'analyse thermique différentielle (ATD-TG). Enfin, l'échantillon 80-C a été traité à 600°C pendant 6h sous air pour donner la poudre notée 600-C. L'étude de ces trois échantillons (TA-C, 80-C et 600-C) par différentes techniques de caractérisation nous a permis de mettre en évidence l'effet d'hydratation sur la maille cristalline de la cérine pure.

III.1.2 Analyse thermique différentielle couplée à la thermogravimétrie (ATD-TG)

L'étude thermique de l'échantillon 80-C a été réalisée dans le but d'optimiser les conditions d'élaboration et d'identifier les pertes de masse liées au traitement thermique. Les analyses sont effectuées sous air (donc en présence d'oxygène) et sous argon (donc en atmosphère neutre) dans un intervalle de température allant de 25 à 800°C avec une vitesse de 10°C/min. La figure III.1 (a, b) présente les courbes obtenues.

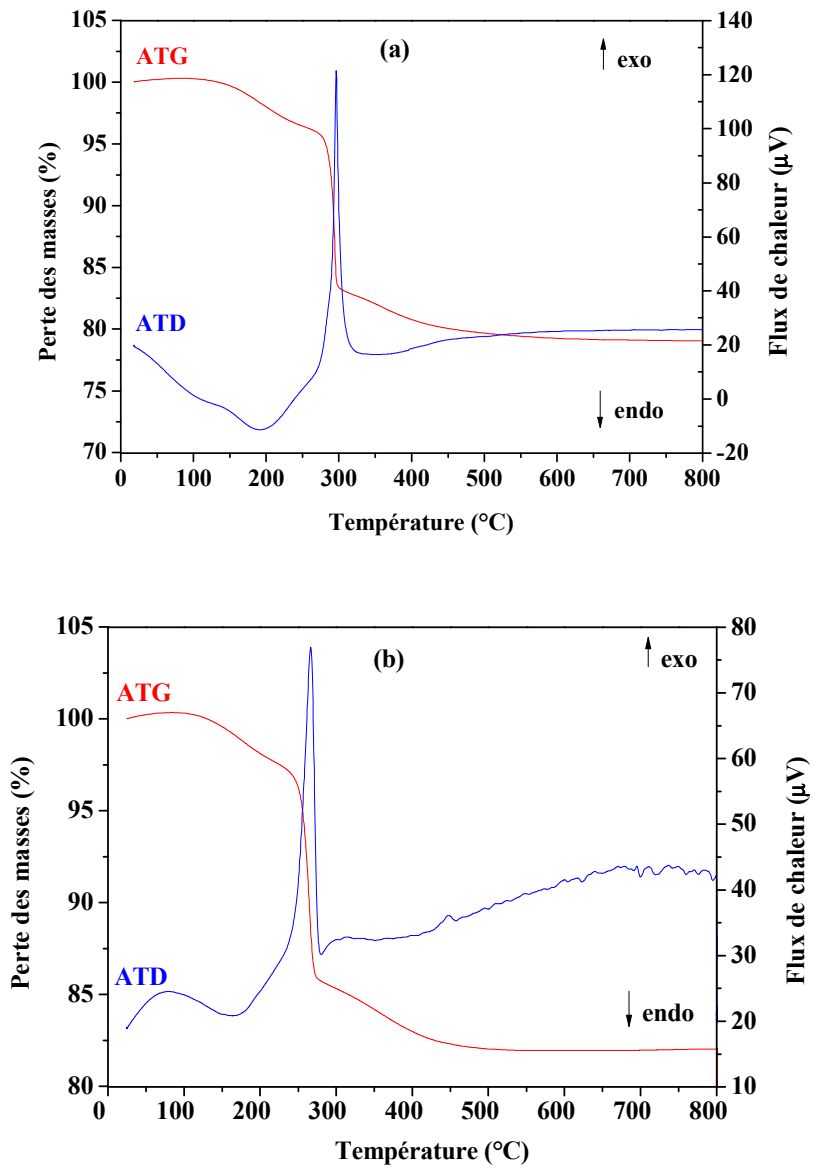


Figure III.1 (a, b) : Courbe d'analyse thermique du précurseur 80-C. (a) : sous-air et (b) : sous argon.

Les thermogrammes de la figure III.1 montrent que le processus de déshydratation de l'échantillon 80-C se fait en trois étapes sous les deux atmosphères étudiées :

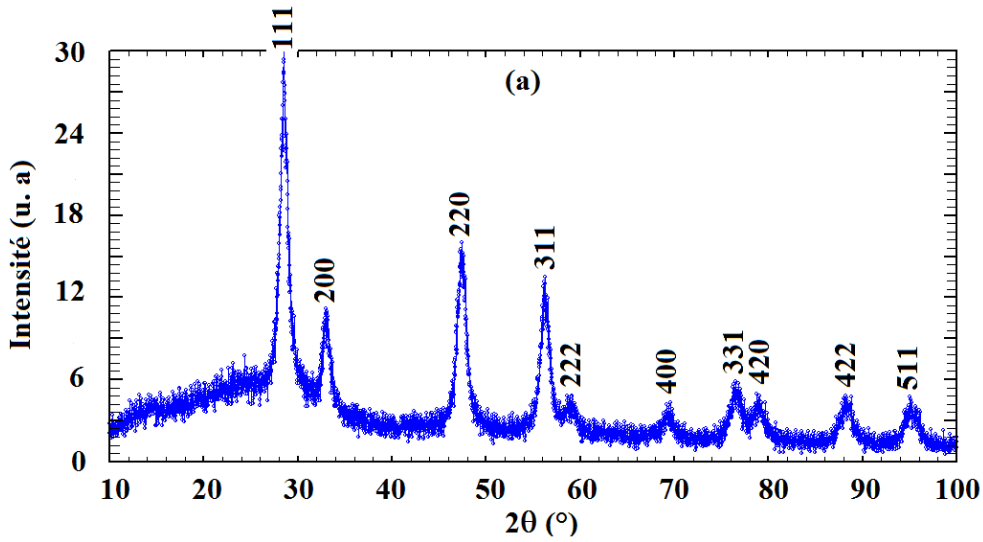
- Une première étape de déshydratation se produit entre 30°C à 253°C qui peut être attribuée au départ des eaux de surface (eau faiblement liée au solide).
- Une seconde étape de déshydratation entre de 253°C à 326°C est attribuable au départ des molécules d'eau fortement liées à la surface des grains d'oxydes de cérium nanostructurés.

- Une troisième étape est observée dans la gamme de température de 326°C à 500°C : elle peut être associée à l'élimination d'espèces protonées fortement liées, probablement sous forme d'ions hydroxydes OH^- présents dans la structure cubique.

Les mêmes phénomènes thermiques sont observés dans les deux expériences réalisées (sous air et sous gaz argon). En particulier, le pic exothermique situé à environ 300°C est interprété comme la cristallisation de nanopoudre de cérine, couplée à l'élimination de l'eau de surface fortement liée au réseau. Aucune oxydation n'est observée à cette température. Plusieurs formules ont été proposées dans la littérature pour interpréter ces observations. L'échantillon 80-C serait soit sous forme de CeO_2, xH_2O soit sous forme d'un mélange de $Ce(OH)_4$ et CeO_2, xH_2O [4-6].

III.1.3 Diffraction des rayons X

Les trois échantillons ainsi élaborés (TA-C, 80-C et 600-C) ont été analysés par diffraction des rayons X. Les différents diagrammes obtenus ont été enregistrés à température ambiante, dans un large domaine angulaire (10° ≤ 2θ ≤ 100°), avec un pas de 0,02° et pour un temps de comptage de 20 s. La figure III.2 (a, b, c) présente les résultats obtenus.



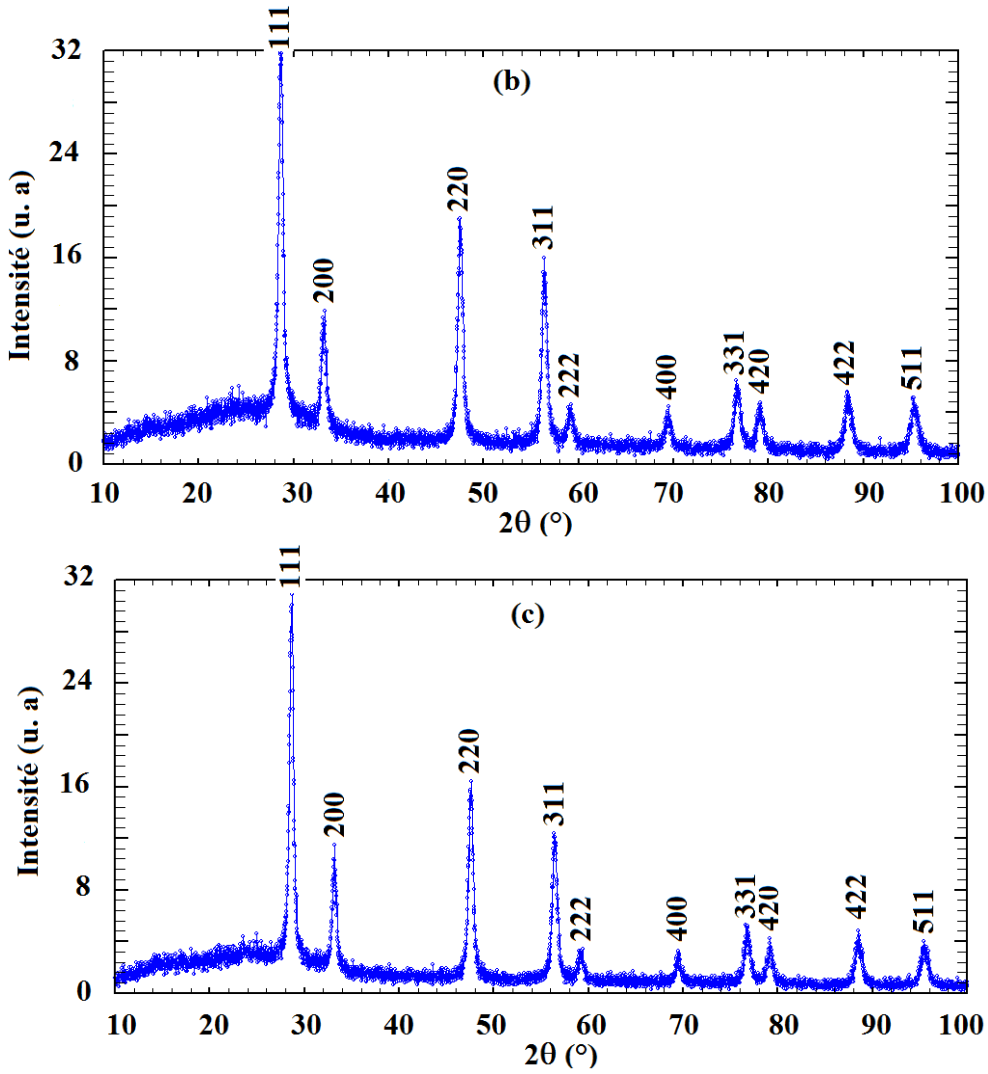


Figure III.2 (a, b, c) : DRX de nanopoudres de cérine pures avant et après calcination à 600°C. (a) : T.A-C ; (b) : 80-C ; (c) : 600-C.

En analysant les spectres obtenus à l'aide du logiciel **WinPLOTR** [7], on constate la présence de plusieurs raies bien définies, ce qui prouve que les échantillons sont relativement bien cristallisés, même à température ambiante. On remarque aussi que les raies de diffraction de l'échantillon 600-C sont moins larges, ce qui explique l'amélioration de la cristallisation à 600°C. L'analyse du fond continu est aussi révélateur: la déshydratation s'accompagne d'une diminution significative du bruit de fond lorsque l'on compare les diagrammes de la figure III.2a, 2b et 2c. Ceci est lié au départ des molécules d'eau, donc à la disparition de la diffusion due à ces molécules et à une cristallisation partielle de la cérine qui reste toutefois nanostructurée.

L'identification de ces échantillons se fait en comparant les diagrammes expérimentaux aux données de référence du fichier standard **JCPDS** (Joint Committee for Powder Diffraction Standards) [8]. Cette étude montre que les raies de diffraction des trois échantillons étudiés sont celles caractéristiques de la cérine pure conformément au fichier 34-0394. Le tableau III.1 indique l'évolution des positions angulaires, des largeurs à mi-hauteur ainsi que les intensités de chaque raie de diffraction de TA-C, 80-C et 600-C. Le tableau III.2 rassemble les valeurs de la taille moyenne D et la distorsion ε calculées par la méthode de Williamson-Hall [9] et celles des paramètres de maille affinés par le programme **PARAM** [10].

Tableau III.1 : Evolution des positions angulaires (2θ), des largeurs à mi-hauteur Δ(2θ) et les intensités I_{hkl} de chaque raie de diffraction pour les trois échantillons de cérine pure.

Indices de Miller h,k,l	**T.A-C**			**80-C**			**600-C**		
	2θ	**Δ(2θ)**	**I_{hkl}**	**2θ**	**Δ(2θ)**	**I_{hkl}**	**2θ**	**Δ(2θ)**	**I_{hkl}**
111	28,49	0,97	100	28,60	0,53	100	28,59	0,48	100
200	32,97	0,87	25,3	33,10	0,59	25,8	33,13	0,49	23,6
220	47,37	1,10	62,3	47,51	0,62	60,3	47,53	0,55	59,8
311	56,21	1,12	42,9	56,36	0,62	39,8	56,40	0,58	42,0
222	58,96	1,01	6,6	59,11	0,71	5,8	59,11	0,80	6,3
400	69,30	1,11	5,5	69,38	0,60	5,6	69,46	0,55	5,5
331	76,40	1,22	15,3	76,66	0,69	15,0	76,72	0,61	14,7
420	78,89	0,99	11,6	79,05	0,71	9,8	79,21	0,61	11,7
422	88,19	1,57	14,1	88,34	0,78	14,2	88,46	0,72	13,1
511	95,11	1,72	13,2	95,29	0,84	12,8	95,43	0,81	12,5

Avec : 2θ en degrés ; Δ(2θ) en degrés ; I_{hkl} est l'intensité absolue en unité arbitraire.

Tableau III.2 : Paramètres de maille a, tailles moyennes D et distorsions ε en fonction de l'hydratation.

Echantillon	**Paramètre de maille (a ± σ) (nm)**	**Taille moyenne (D ± σ) (nm)**	**Distortion (ε ± σ)**
T.A-C	0,5422 ± 0,0002	12 ± 1	0,0048 ± 0,0010
80-C	0,5420 ± 0,0002	18 ± 2	0,0002 ± 0,0001
600-C	0,5411 ± 0,0001	22 ± 2	0,0006 ± 0,0002

D'après le tableau III.1, on remarque que les positions 2θ des raies de diffraction augmentent et la largeur à mi hauteur Δ(2θ) diminue après déshydratation à 600°C, tandis que les intensités des pics de Bragg I_{hkl} restent pratiquement invariantes pour les trois échantillons. Ceci indique fortement l'absence de toute phase amorphe $Ce(OH)_4$ susceptible de se transformer en oxyde de cérium anhydre par décomposition thermique.

Par ailleurs, on observe que l'augmentation de la taille moyenne D s'accompagne de la diminution de la distorsion ε et de la contraction de la maille (Tableau III.2). En effet, la taille moyenne D augmente de 12 nm (pour T.A-C) à 18 nm (pour 80-C) : cette croissance peut être associée à l'élimination des molécules d'eau de surface, faiblement liées au solide. Après traitement thermique à 600°C, on observe une faible augmentation de la taille, tandis que le paramètre de maille continue à diminuer : cela peut être dû au départ des espèces OH^- fortement liées au réseau d'oxyde de cérium. Plusieurs auteurs ont montré que le traitement thermique à haute température des nanoparticules de la cérine induit une contraction de la maille, une croissance cristalline ainsi que la réorganisation des défauts. Ces observations sont corrélées par la présence des deux degrés d'oxydation Ce^{3+} et Ce^{4+} et la formation des lacunes d'oxygène [11-14].

III.1.4 Spectroscopie RAMAN

Les trois échantillons élaborés (TA-C, 80-C et 600-C) ont été caractérisés par spectroscopie RAMAN. La figure III.3 présente les spectres obtenus. Le tableau III.3 regroupe les résultats des fréquences de vibration RAMAN ν_{Raman}, largeur à mi-hauteur Γ_{Raman} de la bande caractéristique de la liaison Ce-O et la taille moyenne D_{Raman} calculée à partir d'une relation empirique (*) [15] et comparée à celle obtenue par la DRX :

$$\Gamma\ (cm^{-1}) = 5{,}5 + 98 / D(nm) \Rightarrow D_{calc}(Raman) = 98 / (\Gamma\ (cm^{-1}) - 5{,}5) \qquad (*)$$

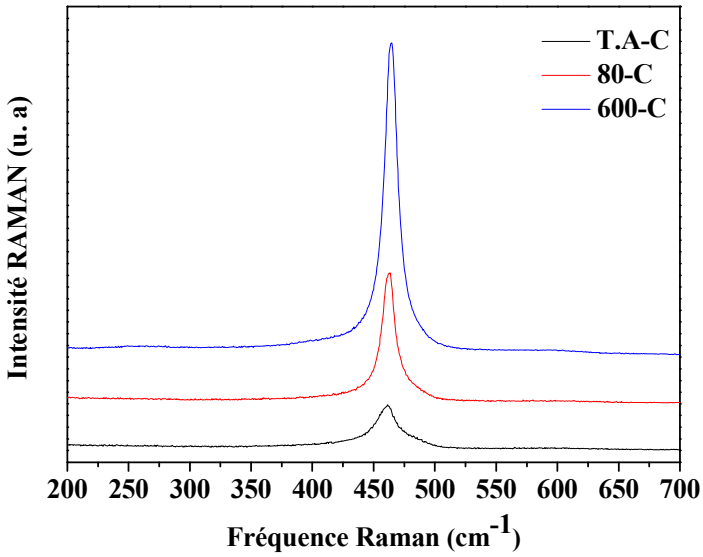


Figure III.3 : Spectre RAMAN de la cérine pure à température ambiante (T.A-C), traitée à 80°C (80-C) et à 600°C (600-C).

Tableau III.3 : Évolution du ν_{Raman}, Γ et D_{calc} de l'oxyde de cérium pur avant et après calcination à 600°C.

Echantillon	ν_{Raman} (cm^{-1})	Γ (cm^{-1})	D_{calc}(Raman) (*)	D(DRX)
T.A-C	460	22	6	12
80-C	462	13	13	18
600-C	465	11	18	22

(*) : Γ (cm^{-1}) = 5,5 + 98 / D(nm) ➔ D_{calc}(Raman) = 98 / (Γ (cm^{-1}) – 5,5)

Les spectres RAMAN obtenus (Figure III.3) présentent une seule bande vibrationnelle, caractéristique du mode de vibration de la liaison Ce-O (mode d'élongation), et dont la valeur est de 460 cm^{-1} pour l'échantillon T.A-C, de 462 cm^{-1} pour l'échantillon 80-C et de 465 cm^{-1} pour l'échantillon 600-C [16,17]. Le tableau III.3 montre que la fréquence RAMAN de cette bande augmente et sa largeur Γ diminue après déshydratation puis calcination à 600°C. Ces deux observations peuvent être reliées respectivement à la diminution du paramètre cristallin et l'augmentation de la taille moyenne ou à la diminution de la distorsion ε observées par DRX.

Pour les échantillons T.A-C et 80-C, les valeurs de la tailles moyennes D_{Raman} et D_{DRX} sont différentes : ceci peut être expliqué par l'existence de distorsions, déterminées à partir du modèle W-H. Toutefois, les valeurs de D_{Raman} et D_{DRX} sont assez semblables pour l'échantillon déshydraté (600-C) au sein duquel les distorsions ont été atténuées.

À partir de ces observations, on peut affirmer que la contraction de la maille d'oxyde de cérium est essentiellement due à l'élimination de l'eau de réseau et des ions OH^- du réseau. Le départ de l'eau fortement liée au réseau (espèce neutre) s'accompagne de la formation de lacunes d'oxygène :

$$Ce_{1-x}\ O_{2-y}\ (OH^-)_z(H_2O)_m \rightarrow Ce_{1-x}\ O_{2-y}\ (OH^-)_z\ (\square_{Ox})_m + (H_2O)_{gas}$$

Par contre, l'élimination des ions OH^- fortement liés de la cérine pure induit la formation d'ions O^{2-} et de lacunes d'oxygène $\square_{Ox}$ supplémentaires au sein du réseau :

$$OH^- + OH^- \rightarrow (H_2O)_{gas} + O^{2-} + \square_{Ox}$$

III.1.5 Microscopie électronique à balayage

Afin de déterminer la morphologie de ces trois échantillons élaborés, nous avons effectué une étude par Microscopie Électronique à Balayage. La figure III.4 (a, b, c) montre les images obtenues.

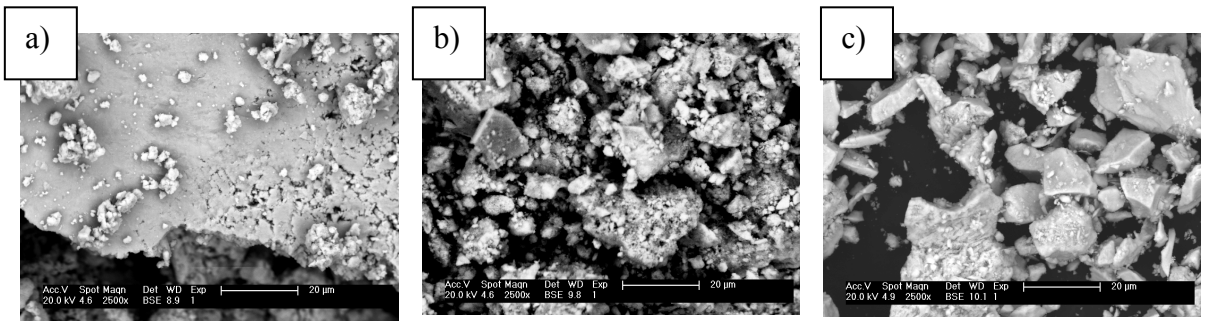


Figure III.4 (a, b, c) : Images MEB de l'oxyde de cérium pur (même grossissement) (a) : T.A-C ; (b) : 80-C ; (c) : 600-C.

La poudre obtenue à température ambiante T.A-C (Figure III.4a) présente une morphologie différente de celle de la poudre déshydratée à 80°C (Figure III.4b) ou à 600°C (Figure III.4c). La poudre T.A-C est constituée d'agglomérats de grandes tailles, probablement composés de grains reliés entre eux par des liaisons O-H-O. L'élimination de cette eau conduit à la formation de morphologies mieux organisées et de plus petites dimensions.

III.1.6 Discussion et conclusion

L'étude structurale des trois échantillons d'oxyde de cérium pur (T.A-C, 80-C et 600-C), par diffraction des rayons X et par spectroscopie RAMAN, montre que l'augmentation de la taille moyenne (D), la diminution de la distorsion (ε) et de paramètre de maille (a) peuvent être corrélées au départ de l'eau. La contraction de la maille est due à l'augmentation du taux de lacunes, ce qui induit une augmentation du taux d'ions Ce^{3+}. Or, dans nos analyses thermiques sous air puis sous argon, nous n'avons pas pu mettre en évidence une éventuelle oxydation de cet ion au travers de l'intensité du pic d'ATD exothermique: le départ de l'eau a en outre joué un rôle majeur dans la décomposition thermique de par sa contribution endothermique. L'élimination de l'eau est associée aux deux réactions suivantes :

$$(H_2O)_{Réseau} \rightarrow H_2O\ (gaz) + \square_{Ox}\ (Réseau) \qquad (30 \leq T \leq 326°C)$$

$$OH^- + OH^- \rightarrow H_2O\ (gaz) + O^{2-}\ (Réseau) + \square_{Ox}\ (Réseau) \qquad (T \geq 326°C)$$

L'oxyde de cérium hydraté initial pourrait ainsi être représenté par la formule suivante :

$$\mathbf{Ce^{4+}_{1-x}\ Ce^{3+}_{x}\ O^{2-}_{2-y}\ (\square_{Ox})_z\ (OH^-)_n(H_2O)_m,\ pH_2O}$$

Dans cette formule, nous avons mis en évidence trois espèces protonées, associées aux trois départs d'eau. L'ion hydroxyde OH^- (notation $(OH^-)_n$) fortement lié au réseau, l'eau de réseau (notation $(H_2O)_m$) fortement liée, et l'eau de surface « p molécules (H_2O) » faiblement liée au réseau. À partir des résultats de l'étude thermique (TG), nous avons déterminé les valeurs correspondant à chaque espèce avec n = 0,8 ; m = 1,6 et p = 0,4.

L'eau de surface peut donc être à l'origine de la formation des grands agglomérats observés avant déshydratation (Figure III.4a). Dans ces conditions la décomposition thermique peut s'exprimer comme suit :

❖ La première étape entre 30 et 253°C, correspond au départ de l'eau de surface faiblement liée au réseau d'oxyde de cérium :

$Ce^{4+}_{1-x}\ Ce^{3+}_{x}\ O^{2-}_{2-y}\ (\square_{Ox})_z\ (OH^-)_n(H_2O)_m,\ pH_2O \rightarrow$

$$Ce^{4+}_{1-x}Ce^{3+}_{x}O^{2-}_{2-y}(\square_{Ox})_z(OH^-)_n(H_2O)_m + p\ H_2O \qquad (p=0,4)$$

❖ La deuxième étape, de 253 à 326°C, correspond au départ de l'eau fortement liée aux nanograins :

$Ce^{4+}_{1-x}\ Ce^{3+}_{x}\ O^{2-}_{2-y}\ (\square_{Ox})_z\ (OH^-)_n(H_2O)_m$ ➔

$$Ce^{4+}_{1-x}\ Ce^{3+}_{x}\ O^{2-}_{2-y}\ (\square_{Ox})_z\ (OH^-)_n + m\ H_2O \qquad (m=1,6)$$

❖ La troisième étape, de 326 à 500°C, correspond à l'élimination des ions OH^- fortement liés au réseau, libérant ainsi des lacunes d'oxygène supplémentaires dans le réseau :

$Ce^{4+}_{1-x}\ Ce^{3+}_{x}\ O^{2-}_{2-y}\ (\square_{Ox})_z\ (OH^-)_n$ ➔

$$Ce^{4+}_{1-x}\ Ce^{3+}_{x}\ O^{2-}_{2-y}\ (\square_{Ox})_z\ (\square_{Ox})_{z'} + n/2\ H_2O \qquad (z' = n/2 \text{ and } n = 0,8)$$

L'oxyde de cérium traité à 600°C (600-C), devrait donc être inéluctablement non-stœchiométrique.

Partie 2 : Étude du système CeO_2-Bi_2O_3

III.2.1 Élaboration des échantillons de système substitué $Ce_{1-x}\ Bi_x\ O_{2-z}$ ou mixte CeO_2-Bi_2O_3

Comme nous l'avons décrit au chapitre I, il existe plusieurs méthodes de synthèse des oxydes, sous forme de poudres nanométriques. La technique utilisée dans ce travail est la coprécipitation [18-21] à partir des précurseurs nitrates de cérium et nitrates de bismuth. Les caractéristiques chimiques et la pureté des produits de départ sont rassemblées dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Caractéristiques des précurseurs utilisés pour la synthèse

Précurseur	Masse molaire $g.mol^{-1}$	Pureté (%)
Nitrate de cérium $Ce(NO_3)_3 . 6H_2O$	434,23	99,00
Nitrate de bismuth $Bi(NO_3)_3 . 5H_2O$	485,07	99,99
Ammoniaque NH_4OH	35,04	d = 0,89

L'élaboration des échantillons du système substitué $Ce_{1-x}\ Bi_x\ O_{2-z}$ ou du système mixte CeO_2-Bi_2O_3 est réalisée à partir des solutions aqueuses de nitrate de cérium et de nitrate de bismuth. Ces solutions ont été obtenues en dissolvant les précurseurs dans les proportions stœchiométriques souhaitées, dans des volumes d'eau distillée suffisants pour leur dissolution complète.

Les deux solutions de nitrate sont mélangées et agitées à température ambiante afin de favoriser l'interaction des constituants. À ce mélange, une quantité d'ammoniaque NH_4OH est ajoutée goutte à goutte, tout en maintenant l'agitation, afin d'ajuster la valeur du pH à environ 10. Un précipité brun se forme au fur et à mesure que l'ammoniaque est ajouté. Ce précipité est lavé trois fois à l'eau distillée, puis séché à l'étuve à 80°C, et enfin traité à 600°C durant six heures. L'organigramme de la synthèse est reproduit sur la figure III.5.

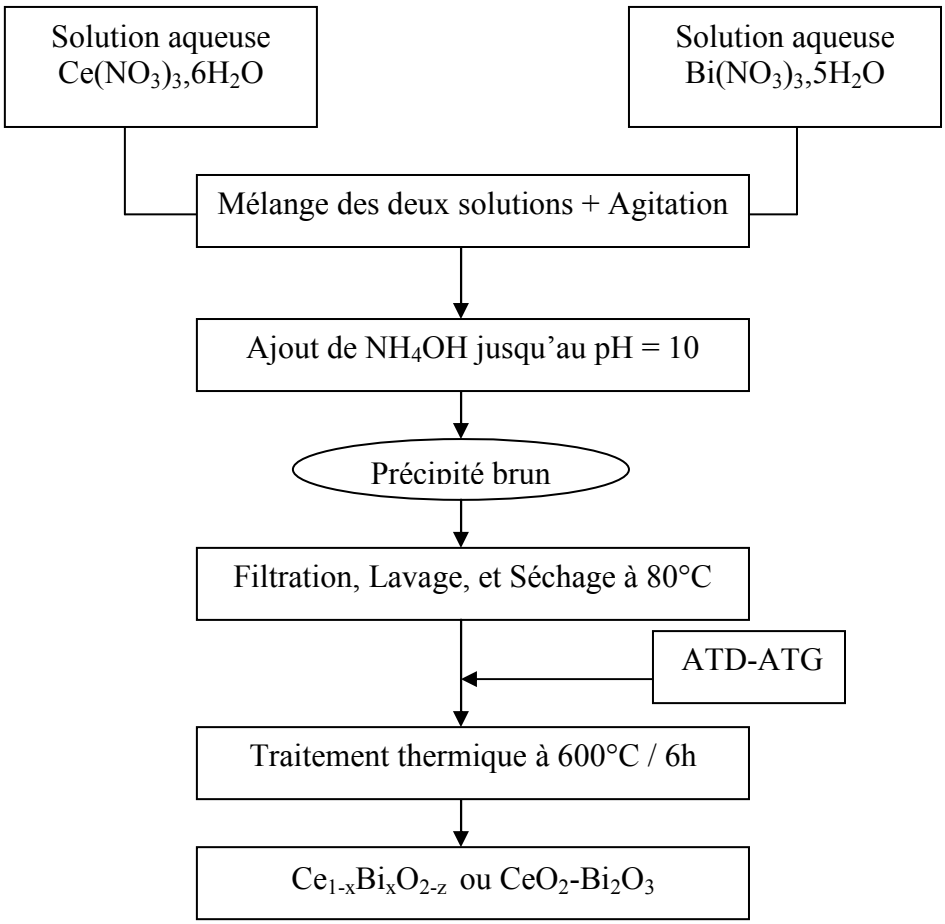


Figure III.5 : Organigramme de synthèse de poudres substituées de $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-z}$ ou mixtes CeO_2-Bi_2O_3.

III.2.2 Caractérisations des différents échantillons élaborés

III.2.2.1 Diffraction des rayons X

Les différents échantillons élaborés, correspondant au système substitué Ce_{1-x} Bi_x O_{2-z} ou au système mixte CeO_2-Bi_2O_3, ont fait l'objet d'une analyse structurale par diffraction de rayons X.

Les différents diagrammes de diffraction de rayons X obtenus ont été enregistrés à température ambiante (Θ = 25°C), dans un large domaine angulaire (10° $\leq 2\theta \leq$ 100°), avec un pas de 0,02° et pour un temps de comptage de 20 s. La figure III.6 (a, b, c), rassemble les diffractogrammes obtenus pour la série, avec les valeurs de x : x = 0 ; 0,05 ; 0,10 ; 0,15 ; 0,20 ; 0,25 ; 0,30 ; 0,40 ; 0,50 ; 0,60 ; 0,70 ; 0,80 ; 0,90 et 1.

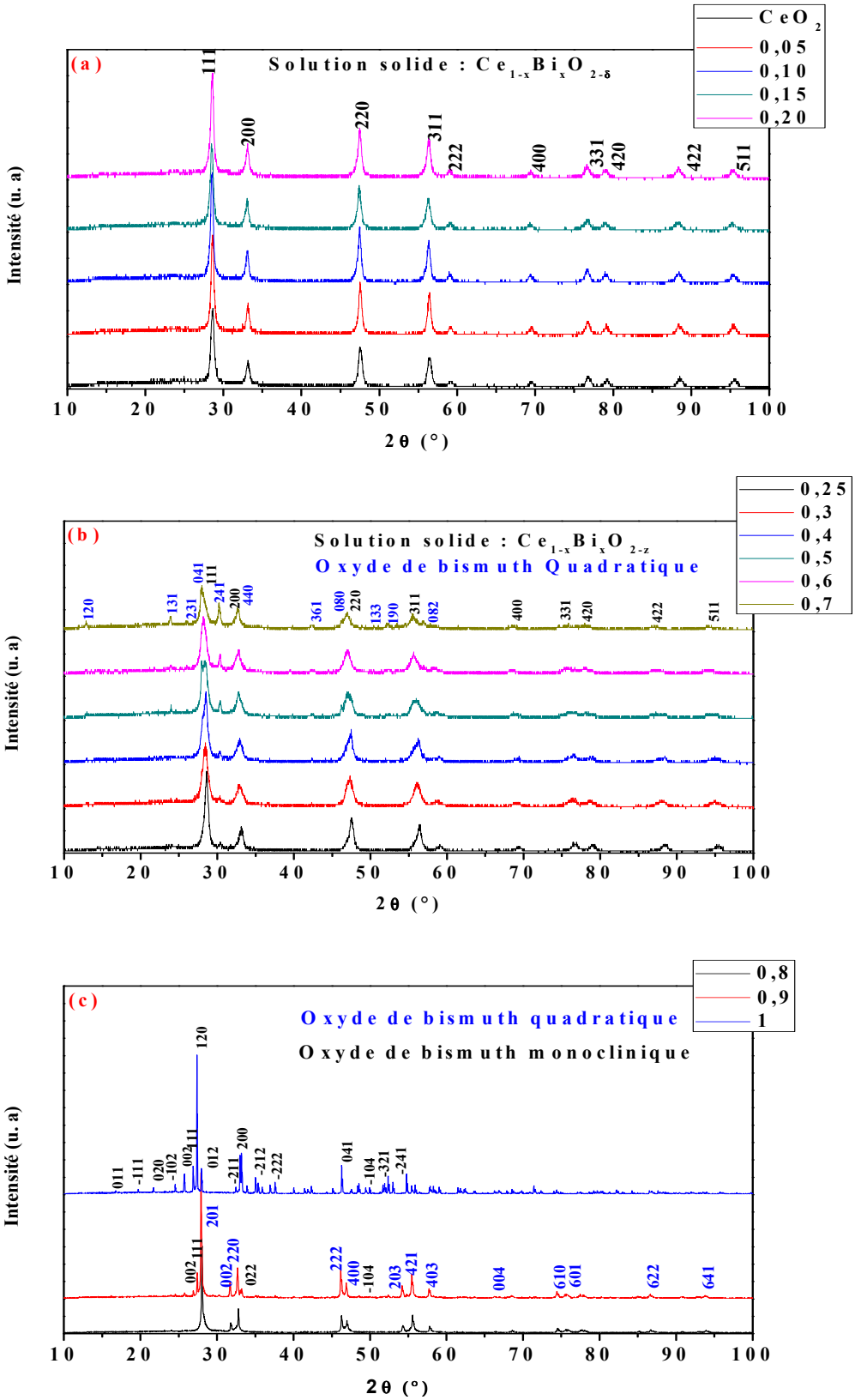


Figure III.6 (a, b, c) : Diagrammes de diffraction de rayons X du système [(1-x)CeO_2.x/2Bi_2O_3] traité à 600°C. Diagrammes enregistrés à 25°C. (a) : Pour $0 \leq x \leq 0,20$; (b) : Pour $0,25 \leq x \leq 0,70$; (c) : Pour x=0,8 ; 0,9 et 1.

Pour les compositions $0 \leq x \leq 0,20$ (Figure III.6a), les diagrammes de diffraction montrent que seules les raies de diffraction caractéristiques de la cérine pure sont identifiables selon la fiche JCPDS 34-0394. Aucune phase d'oxyde de bismuth n'est détectée dans ces diagrammes. Des solutions solides analogues ont été obtenues lors de la substitution du cérium par plusieurs éléments, tels que l'europium [22], le terbium [23], le calcium [24] et le lanthane [25], par synthèse hydrothermale.

Pour les compositions $0,25 \leq x \leq 0,70$ (Figure III.6b), les diagrammes de DRX montrent qu'en plus des raies qui caractérisent la solution solide (l'intensité de ces raies diminue en fonction de x jusqu'à disparition à x=0,8), on observe des raies qui caractérisent la surstructure de Bi_2O_3 en phase quadratique selon la fiche JCPDS 74-2351. Cette phase sera désignée tout au long de ce travail par β'-Bi_2O_3.

Pour les compositions x=0,8 et 0,9, les diagrammes de DRX montrent que seules les raies de diffraction caractéristiques de l'oxyde de bismuth pur en phase quadratique classique (désignée β-Bi_2O_3) et en phase monoclinique (désignée α-Bi_2O_3), selon les fiches JCPDS 27-0050 et JCPDS 41-1449 respectivement, sont identifiées. Aucune phase de la cérine pure n'est détectée dans ces diagrammes, ce qui peut s'interpréter par la faiblesse du signal DRX associé ou par la présence d'ions cérium dans le réseau de Bi_2O_3. Finalement, l'oxyde de bismuth pur Bi_2O_3 cristallise bien dans une phase monoclinique selon la fiche JCPDS 41-1449 à température ambiante (Figure III.6c).

Pour les compositions x<0,3, nous avons observé que les raies de diffraction se décalent vers les petits angles lorsque x augmente (Figure III.7). Cette évolution se traduit par l'augmentation du paramètre de maille en fonction de x par rapport à celui de la cérine pure. Par ailleurs, le profil des diffractogrammes montre l'évolution de la largeur à mi-hauteur des raies avec le taux de bismuth. Lorsque celui-ci augmente, les raies s'élargissent ce qui traduit une diminution de la taille des cristallites (Figure III.7). Les paragraphes suivants détaillent les divers calculs. On remarque aussi que les raies de diffraction de la phase cubique sont plus larges comparées à celles des phases d'oxyde de bismuth : ceci est attribuable aux deux effets de taille nanométrique et de distorsion due aux défauts.

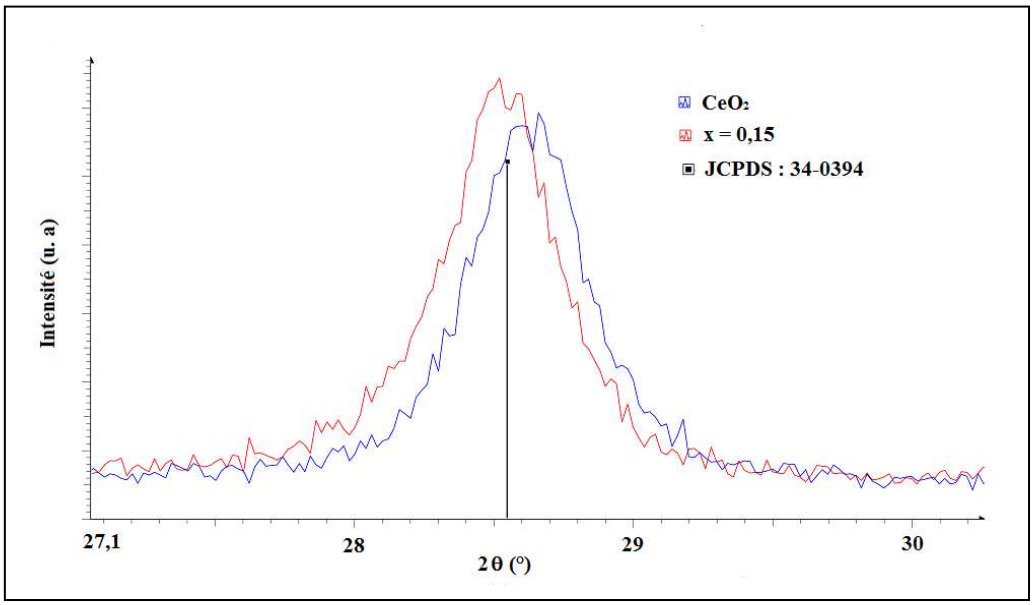


Figure III.7 : La position de la raie la plus intense de la cérine pure x = 0, substituée au bismuth à x = 0,15 et du référence.

D'autre part, ces résultats sont surprenants en raison de l'obtention, avec une synthèse à 600°C, des phases β et β' de l'oxyde de bismuth qui sont des phases métastables. Les phases β et β' sont stabilisées dans notre système d'oxyde, soit par « effet de proximité » de la phase cubique d'oxyde de cérium selon certains auteurs [26], soit par la présence des défauts de cérium dans la structure quadratique [27]. Toutefois, ces résultats restent à confirmer.

III.2.2.1.1 Paramètres cristallins

Les valeurs des paramètres de maille et des volumes, correspondant aux différents échantillons de la série ont été affinées à l'aide du programme **PARAM** [10] en se basant sur les positions expérimentales des raies. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau III.5. L'évolution du paramètre de maille en fonction du taux de substitution x en bismuth dans le cas de la phase cubique $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-z}$ est illustrée sur la figure III.8.

Tableau III.5 : Valeurs du paramètre a et du volume de maille V de différentes phases obtenues.

x	Paramètre de maille (a ± σ) (nm)	Volume de la maille (V ± σ) $(nm)^3$	Références
***Phase cubique CFC*: $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-z}$**			
0	0,5409 ± 0,0001	0,1583 ± 0,0001	JCPDS 34-0394 [28]
0,05	0,5412 ± 0,0001	0,1586 ± 0,0001	
0,10	0,5417 ± 0,0001	0,1590 ± 0,0002	
0,15	0,5419 ± 0,0002	0,1591 ± 0,0003	
0,20	0,5421 ± 0,0002	0,1593 ± 0,0003	
0,25	0,5421 ± 0,0002	0,1593 ± 0,0002	
***Surstructure Quadratique* : β'-Bi_2O_3**			
0,3	a = 1,5438 ± 0,0001 c = 0,5608 ± 0,0001	1,3367 ± 0,0002	JCPDS 74-2351[29]
0,4	a = 1,5440 ± 0,0001 c = 0,5611 ± 0,0001	1,3403 ± 0,0003	
0,5	a = 1,5463 ± 0,0001 c = 0,5623 ± 0,0002	1,3445 ± 0,0002	
0,6	a = 1,5473 ± 0,0002 c = 0,5623 ± 0,0003	1,3464 ± 0,0003	
0,7	a = 1,5516 ± 0,0002 c = 0,5625 ± 0,0002	1,3543 ± 0,0001	
***Phase Quadratique* : β-Bi_2O_3**			
0,8	a = 0,7744 ± 0,0001 c = 0,5635 ± 0,0001	0,3380 ± 0,0001	JCPDS 27-0050 [30]
0,9	a = 0,7742 ± 0,0001 c = 0,5633 ± 0,0001	0,3370 ± 0,0001	
***Phase Monoclinique* : α-Bi_2O_3**			
1	a = 0,5853 ± 0,0002 b = 0,8169 ± 0,0002 c = 0,7516 ± 0,0003 β = (a,c) = 113 °	0,3310 ± 0,0003	JCPDS 41-1449 [31]

Les différentes valeurs du paramètre et du volume de la maille calculées par le logiciel **PARAM** (Tableau III.5) sont en bon accord avec celles de la littérature.

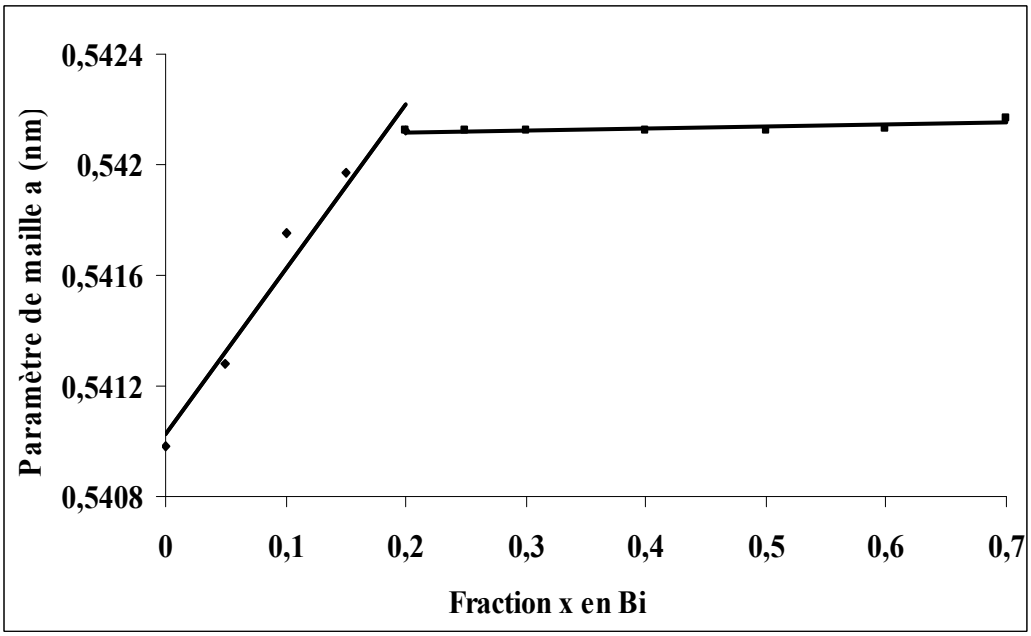


Figure III.8 : Evolution du paramètre de maille de la phase cubique $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-z}$ en fonction de x.

D'après cette figure, on remarque que, pour les compositions $0 \leq x \leq 0,2$, les valeurs du paramètre de maille augmentent linéairement en fonction de la fraction x en bismuth. Cette évolution peut être expliquée par la substitution des ions Ce^{4+} de rayon ionique $r(Ce^{4+})$ = 0,097nm par les ions Bi^{3+} de plus grand rayon ionique $r(Bi^{3+})$ = 0,117nm [32,33]. Ceci montre que la substitution du cérium par le bismuth conduit à la formation d'une solution solide iso-structurale de celle de la cérine pure (type fluorite). Ensuite, pour les compositions $x > 0,2$, les valeurs du paramètre de maille restent pratiquement constantes : cela signifie que la limite de solubilité des ions de bismuth dans le réseau de la cérine serait 20 % pour des composés obtenus à 600°C. Le même résultat a été obtenu par Dikmen utilisant la synthèse hydrothermale dans des conditions de haute pression (10MPa) [33].

Par ailleurs, d'après les valeurs du paramètres de maille des phases β et β' (Tableau III.5), on remarque que la phase β', de paramètres de maille $a_{(\beta')} = b_{(\beta')} = 2a_{(\beta)}$ et $c_{(\beta')} = c_{(\beta)}$ où $a_{(\beta)}$ et $c_{(\beta)}$ désignent les paramètres de maille de la phase β, et de volume $V_{(\beta')} = 4.V_{(\beta)}$, est en fait une surstructure de la phase β, de paramètres $a_{(\beta)}$, $a_{(\beta)}$ et $c_{(\beta)}$ et de volume V(β). Afin de mieux caractériser ces deux phases (β et β'), nous avons calculé les volumes correspondant à l'unité formulaire A_4O_8 (4 unités AO_2). L'évolution du volume V_{unit} associé à l'unité « A_4O_8 » qui a pour formulation Ce_4O_8 ou $Ce_{4-2y}Bi_{2y}O_{8-y}\square y$ (avec y = 2x) dans le cas de la

structure cubique de la cérine et $Bi_4O_6\square_2$ dans le cas de la phase au bismuth Bi_2O_3 est illustrée sur la figure III.9.

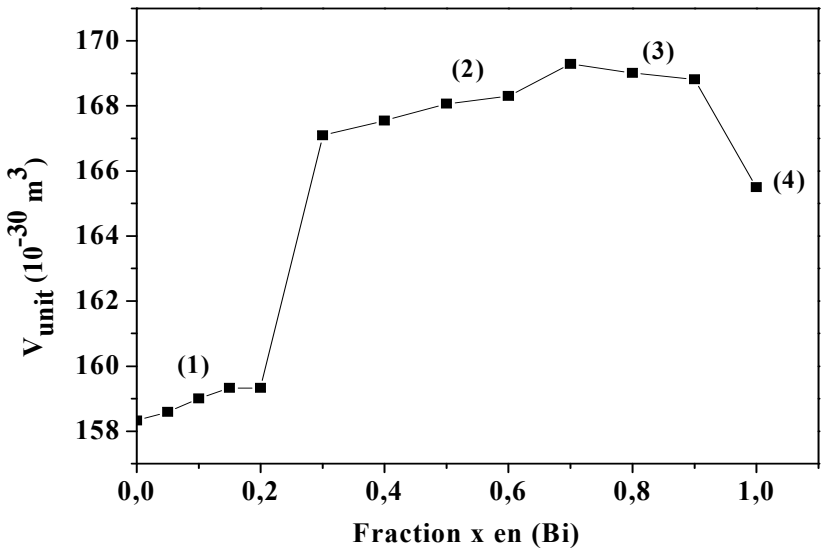


Figure III.9 : Variation de volume de l'unité formulaire A_4O_8 en fonction de la fraction x en bismuth. (1) : Ce_4O_8 de la solution solide ($0 \leq x \leq 0,2$) ; (2) : $Bi_4O_6\square_2$ de la phase quadratique β' pour $0,30 \leq x \leq 0,7$; (3) : $Bi_4O_6\square_2$ de la phase quadratique β pour x=0,8 et x=0,9 ; (4) : $Bi_4O_6\square_2$ de la phase monoclinique α pour x=1.

Nous constatons une première augmentation du volume de cette entité, dans le domaine de solution solide, due à la présence croissante d'ions Bi^{3+} en substitution. Ensuite, on observe un saut de ce volume correspondant à la formation de la nouvelle phase β'. Une autre augmentation pour $0,30 \leq x \leq 0,70$ serait due à une modification structurale liée à la diminution de la fraction d'ions Ce^{4+} associée à l'augmentation de la fraction d'ions Bi^{3+}. Cette augmentation volumique ne peut s'interpréter que par une modification du taux de défauts ponctuels, c'est à dire par une évolution d'un certain taux de Ce^{4+} au sein du réseau de Bi_2O_3. Un simple effet de « proximité » n'aurait aucune raison de modifier le volume de maille. La diminution observée pour des compositions $x > 0,70$ du volume V_{unit} est très probablement liée à la transformation β' ➔ β dans le mélange. Le volume de la maille de phase β serait en effet inférieur à celui de la phase β'. La chute du volume V_{unit} pour x=1 est liée à la formation de la phase monoclinique, moins « ouverte » que les autres phases.

Ces observations volumiques tendent à argumenter en faveur d'une stabilisation au moins partielle des phases β et β', non par effet de proximité mais par insertion de défauts sous forme d'ions cérium, soit sous forme Ce^{4+}, soit éventuellement sous forme Ce^{3+}.

III.2.2.1.2 Taille moyenne des cristallites

Le calcul de la taille moyenne des cristallites a été réalisé à partir du diagramme de diffraction de rayons X en appliquant la formule de Williamson-Hall [9]. Cette méthode permet de séparer les effets liés à la taille des cristallites d'une part, et aux microcontraintes d'autre part. Le tableau III.6 rassemble les tailles moyennes D et les distorsions ε des différents échantillons élaborés. La figure III.10 montre l'évolution de cette taille D des différentes phases obtenues en fonction de la fraction x en Bi.

Tableau III.6 : Valeurs de la taille moyenne des cristallites du système $(1-x)CeO_2 . x/2Bi_2O_3$

	Taille moyenne D (nm)		**Distorsion ε**	
Fraction x en Bi	**Phase cubique CFC**	**Phases (β, β' et α)**	**Phase cubique CFC**	**Phases (β, β' et α)**
0	21,8	-	0,004	-
0,05	21,6	-	0,004	-
0,10	20,4	-	0,006	-
0,15	20,3	-	0,006	-
0,20	19,0	-	0,007	-
0,25	17,5	-	0,007	
		β'		**β'**
0,30	11,3	19,9	0,007	0,006
0,40	10,2	28,9	0,011	0,006
0,50	10,1	33,5	0,012	0,006
0,60	10,1	35,7	0,013	0,004
0,70	10,0	38,0	0,012	0,004
		β		**β**
0,80	-	78,1	-	0,002
0,90	-	84,7	-	0,0006
		α		**α**
1	-	180,0	-	0,0006

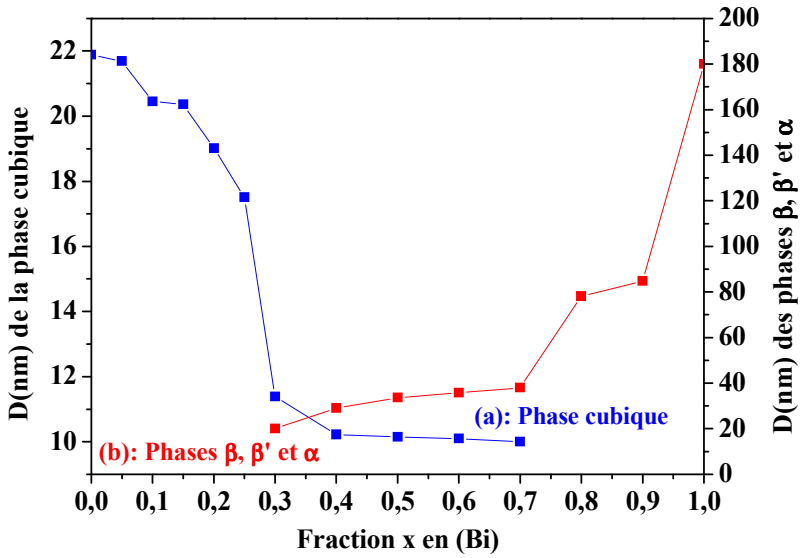


Figure III.10 (a, b) : Evolution de la taille moyenne des cristallites D en fonction de x. (a) : Dans le cas de la phase cubique $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-z}$; (b) : Dans le cas des phases β, β' et α-Bi_2O_3.

D'après cette figure, on constate que la taille moyenne des cristallites D de la phase cubique (riche en cérium) diminue en fonction de x [34] (Figure III.10a). Ceci permet de conclure que la taille moyenne des cristallites dépend de la composition de la solution solide et que la substitution du cérium par le bismuth conduit à la formation de cristallites plus petits, ce qui est a priori intéressant pour la catalyse. En effet, la réduction de la taille des grains conduit à l'augmentation de la surface spécifique qui se traduit par l'augmentation de l'activité catalytique.

Par contre, dans le cas des phases β, β' et α d'oxyde de bismuth, la taille moyenne D augmente (Figure III.10b) et la distorsion ε diminue. Dès qu'apparait le système biphasé (x>0,2) la nouvelle phase élaborée à 600°C voit sa croissance cristalline favorisée dès que la proportion de phase cubique riche en cérine décroit avec x. En outre, le paramètre de distorsion ε augmente avec x dans la phase cubique, puis diminue avec x dans la phase β', puis β et enfin α car le taux de défauts ponctuels (lié à la présence d'ions cérium) augmente dans la phase cubique (jusqu'à la composition x=0,2), puis diminue avec x dans les phases Bi_2O_3 successives (voir tableau III.6).

III.2.2.2 Spectroscopie RAMAN

Les échantillons du système substitué $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-z}$ et du système mixte CeO_2-Bi_2O_3 ont été caractérisés par spectroscopie RAMAN. Cette technique fournit des informations sur

le type de liaison d'un composé. Elle permet aussi d'identifier les composés chimiques ou les phases obtenues. La figure III.11 (a, b) présente les spectres Raman en fonction de la composition x en bismuth.

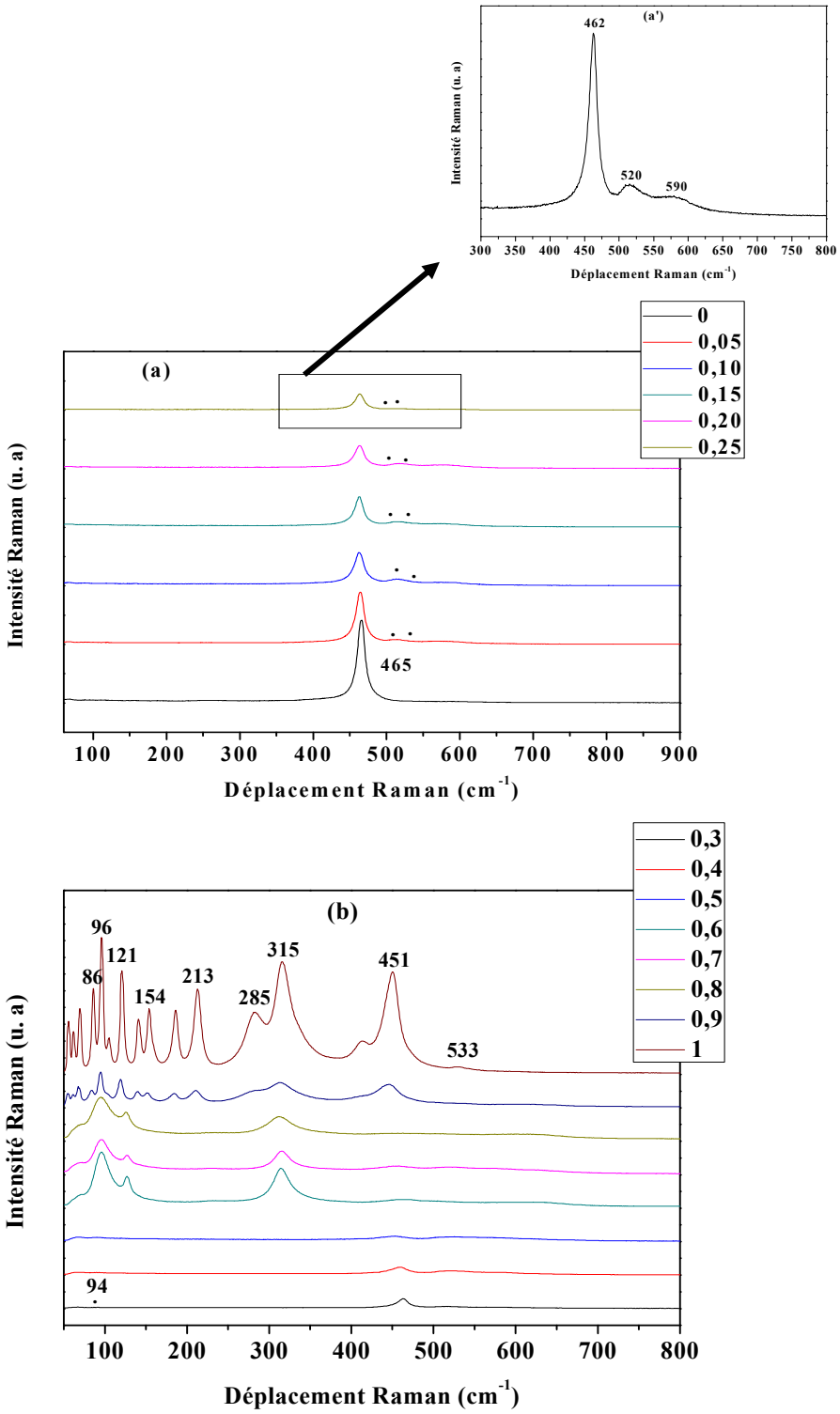


Figure III.11 (a, b) : Spectre Raman du système (1-x)CeO_2 . x/2Bi_2O_3 traité à 600°C en fonction de x. (a) : Pour $0 \leq x \leq 0,25$; (a') : Zoom de l'échantillon x = 0,25 et (b) : Pour $0,3 \leq x \leq 1$.

D'après cette figure, on remarque que le spectre RAMAN de l'oxyde de cérium pur présente une seule bande située à environ 465 cm^{-1}. Cette bande correspond au mode de vibration (d'élongation) de la liaison Ce-O [16,17]. On distingue aussi sur les spectres Raman, à partir de 5% en Bi, (Figure III.11a et a'), deux bandes supplémentaires positionnées à 516 et 595 cm^{-1}. Ces deux bandes ont été déjà observées lors de la substitution de la cérine par le néodyme [35,36]. Elles sont attribuées à la formation des lacunes d'oxygène induites par la substitution par des ions trivalents. Les intensités de raies Raman diminuent aussi avec x : en fait, une analyse de ces profils de raies montre l'existence d'un élargissement de ces bandes associé à un effet de taille décroissant avec x, ce qui confirme la diminution des tailles de cristallites observée par DRX précédemment.

À partir de 30% en Bi (Figure III.11b), on observe des bandes qui caractérisent l'oxyde de bismuth en phase quadratique ou monoclinique. En effet, l'oxyde de bismuth en phase quadratique présente des bandes situées à 94, 126, 316, 456 cm^{-1} attribuables au mode de vibration d'élongation ou « stretching » de Bi-O. Par contre, en phase monoclinique, l'oxyde de bismuth présente plusieurs bandes dans la région 50 - 451 cm^{-1} (Tableau III.7) correspondant aux modes de vibration d'élongation de la liaison Bi-O. On constate aussi une autre bande autour de 533 cm^{-1} due au mode de vibration de déformation angulaire du groupe O-Bi-O [37-41]. Les positions de bandes Raman de chaque phase sont rassemblées dans le tableau III.7.

Tableau III.7 : Bandes RAMAN caractéristiques de chaque phase obtenue.

Fraction x en Bi	Déplacement Raman (cm^{-1})	Phases obtenues
0	465	CeO_2 cubique
0,05 à 0,25	462, 516, 595	Solution Solide Cubique (CFC)
0,30 à 0,60	460, 520, 590 94, 120, 315	S. S. Cubique + Quadratique sur-structure $\beta'Bi_2O_3$
0,70 à 0,80	94, 126, 316, 456	Quadratique β / β' Bi_2O_3
0,90	55, 70, 84, 95, 119, 140, 152, 184, 211, 314, 448	Quadratique β Bi_2O_3 + Monoclique α Bi_2O_3
1	56, 62,70, 86, 96, 105,121, 141, 154, 186, 213, 285, 315, 416, 451, 533	Monoclinique α Bi_2O_3

D'après ce tableau, on constate d'une part, que la fréquence de la bande caractéristique de la cérine pure diminue avec l'augmentation de la fraction x en bismuth. Ceci peut être expliqué soit par la grande masse du bismuth comparée à celle du cérium, soit par la charge formelle 3+ portée par l'ion bismuth sur un site cérium. À partir de 20% en Bi, cette valeur se stabilise à 460 cm^{-1}. Ceci peut être relié à la limite de la solubilité des ions de Bi^{3+} dans le réseau de la cérine, ce qui ne fait que confirmer les résultats cristallographiques. D'autre part, à partir de 30% en bismuth (Figure III.11b), en plus des bandes caractérisant la solution solide, on observe des bandes correspondant à la phase quadratique de l'oxyde de bismuth. L'intensité de ces bandes augmente en fonction de x conformément à l'augmentation de la proportion de phase Bi_2O_3. Pour la composition x = 0,80, seules les bandes caractérisant la phase quadratique de l'oxyde de bismuth sont identifiées. Les bandes caractéristiques de la solution solide sont absentes ou masquées par les bandes de Bi_2O_3. Pour la composition x = 0,9, on observe les bandes correspondant aux deux phases quadratique et monoclinique de Bi_2O_3. Finalement, seules les bandes de la phase monoclinique sont identifiées pour Bi_2O_3 pur. Le tableau III.8 regroupe les données expérimentales trouvées pour les différentes phases, en les comparant à celles de la littérature.

Tableau III.8 : Comparaison des données spectres RAMAN expérimentales et celles de la littérature de l'oxyde de bismuth (α-Bi_2O_3 et β Bi_2O_3) et l'oxyde de cérium.

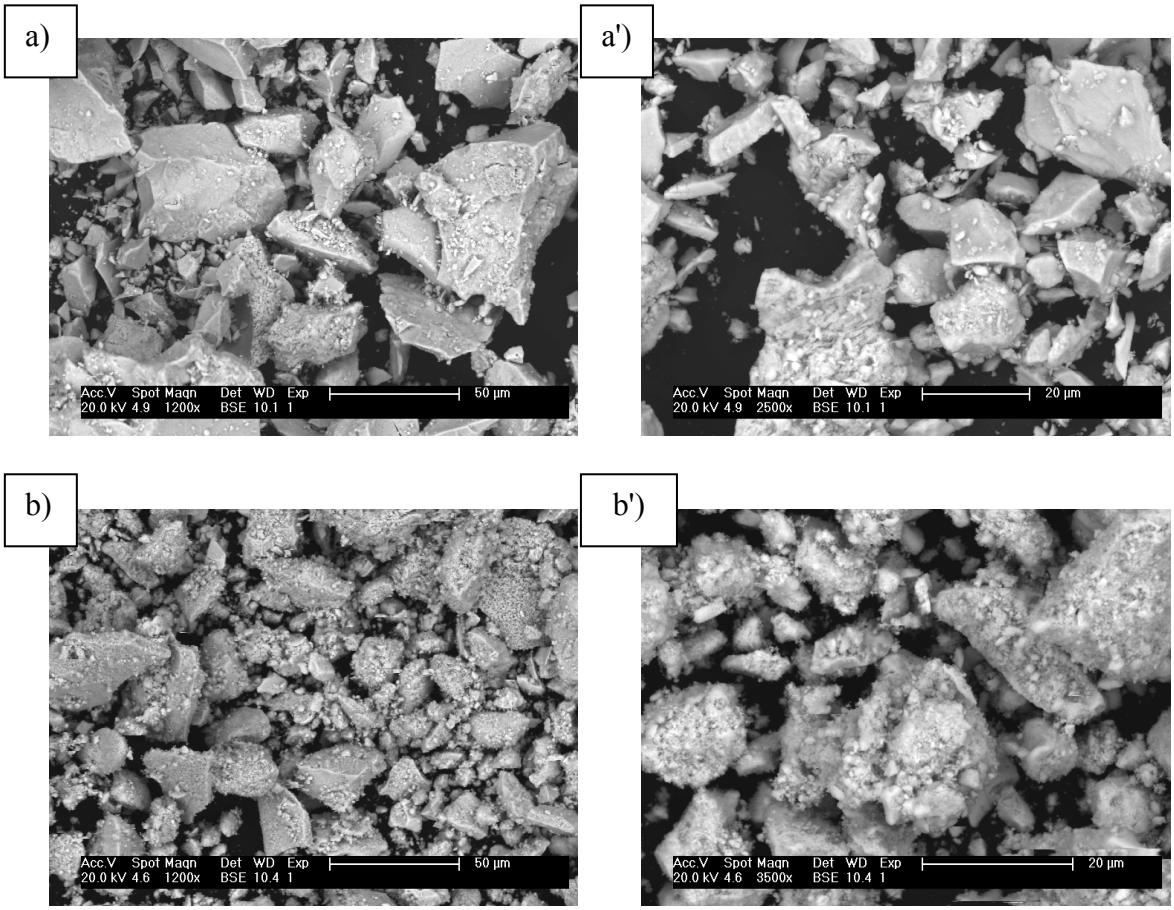
Déplacement Raman (cm^{-1})							
α Bi_2O_3			**β Bi_2O_3**			**CeO_2**	
Notre travail	**A. J. S. Pérez** [42]	**V. Vivier** [43]	**Notre travail**	**A. J. S. Pérez** [42]	**F. D. Hardcasle** [44]	**Notre travail**	**Référence**
56		55	94	93		465	466 [45] 465 [46]
62		62	126	128	124		
70	68	69	316	317	311		
86	85	85	456	461	462		
96	95	95					
105	103	103					
121	120	119					
	130						
141	140	140					
154	152	152					
186	185	185					
213	212	211					
285	278	282					
315	313	315					
416		412					
451	450	448					
533	534	530					
		572					

III.2.2.3 Microscopie électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage fournit des informations non seulement sur la morphologie, la distribution et la taille des grains ou des agglomérats mais aussi sur la composition chimique locale lorsqu'elle est couplée à un analyseur de rayons X EDAX.

- **Images MEB des échantillons (0, 10, 20% en Bi)**

Les différents échantillons du système substitué présentent une même morphologie (Figure III.12). La poudre est constituée de gros grains, sous différentes formes et tailles, recouverts de petits grains. En particulier, dans le cas de la cérine pure, la taille des gros grains est en moyenne de 30 µm ; par contre celle des petits grains est d'environ 5 µm. On remarque aussi que la taille moyenne diminue avec la fraction x en bismuth. L'analyse globale a donné des pourcentages en cérium et en bismuth très proches de la composition nominale.



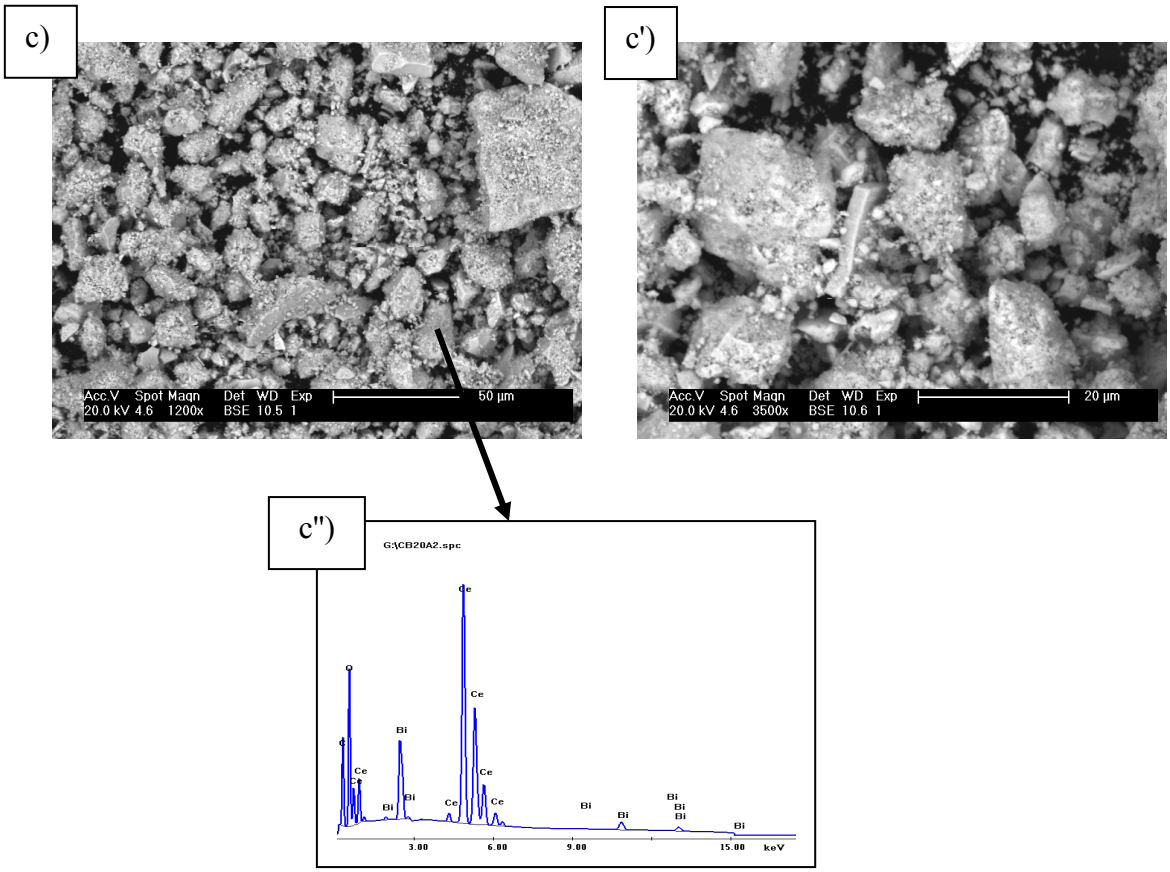


Figure III.12 : Images MEB de $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$. (a, a') : x = 0 ; (b, b') : x = 0,1 ; (c,c') : x = 0,2 ; (c'') : Spectre microanalyse X globale de (c).

- **Images MEB des échantillons (40, 50, 60% en Bi)**

La poudre est constituée de gros grains recouverts de petits grains. Cependant, en grossissant l'image (Figure III.13b'), la poudre est sous forme d'amas de petits grains collés de formes et de tailles différentes. L'analyse globale confirme la composition de départ de chaque échantillon.

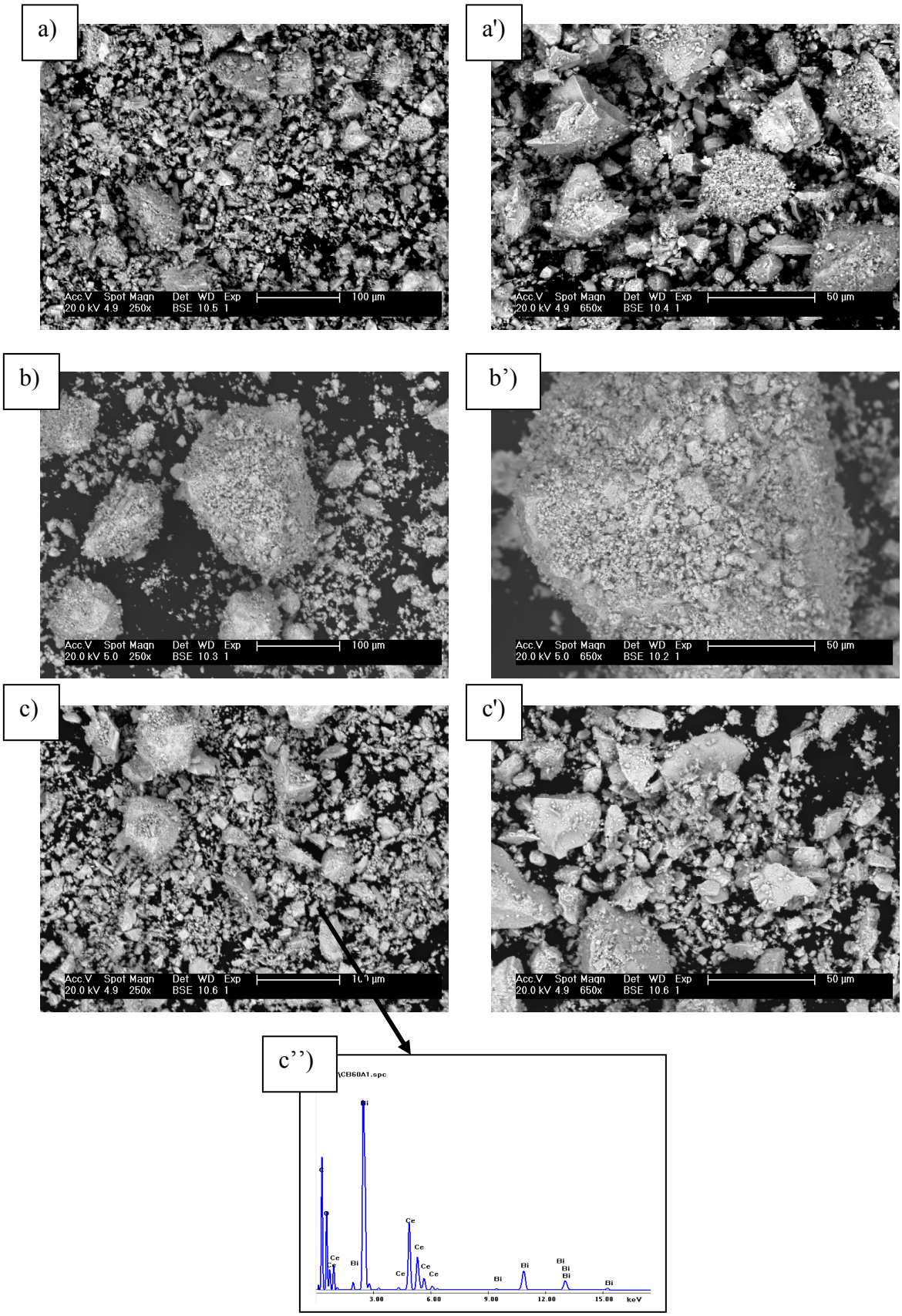
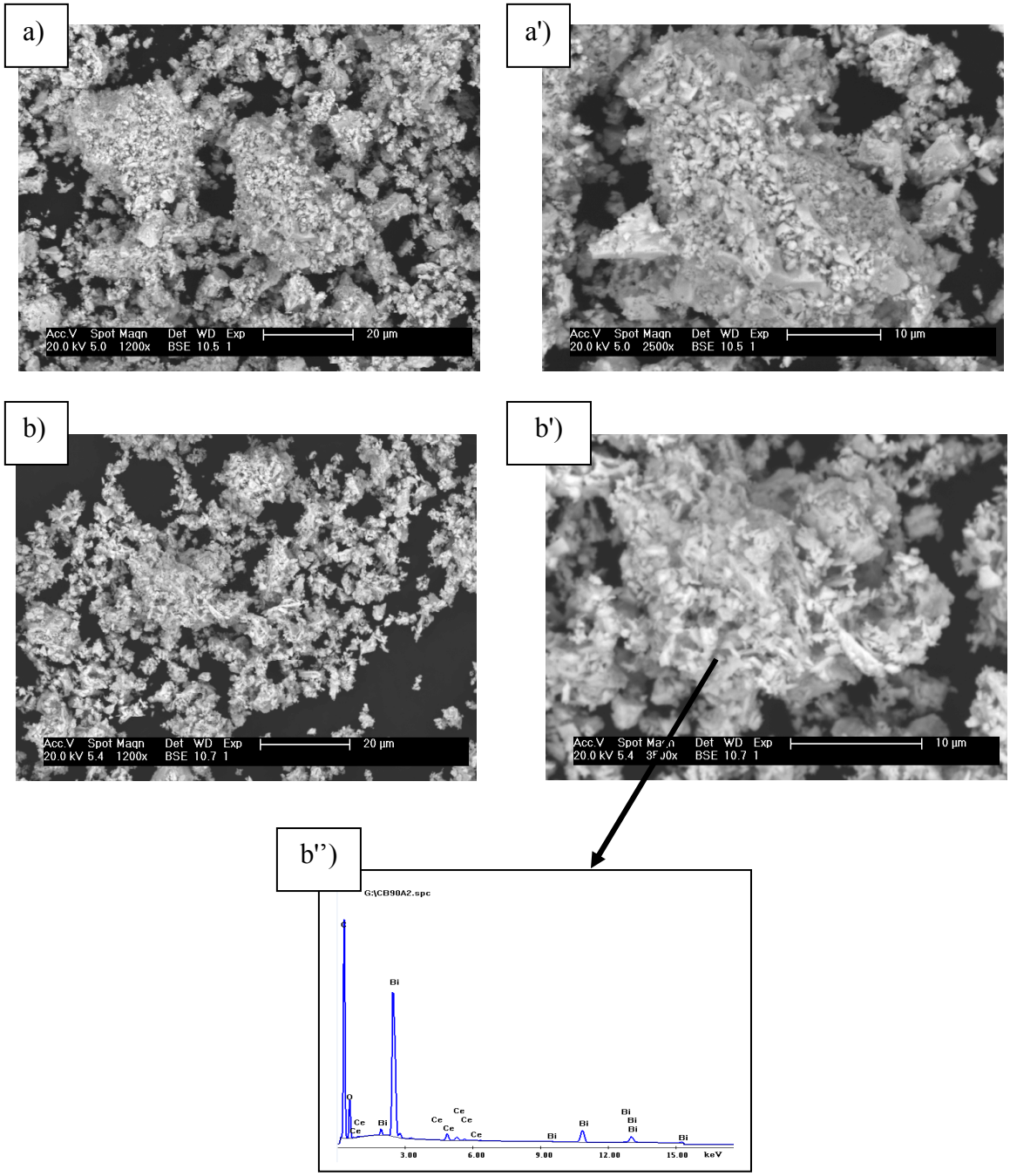


Figure III.13 : Images MEB de $(1-x)CeO_2 . x/2Bi_2O_3$. (a, a') : x = 0,4 ; (b, b') : x = 0,5 ; (c, c') : x = 0,6 à deux agrandissements ; (c'') : Spectre microanalyse X globale de (c).

➢ **Images MEB des échantillons (80, 90, 100% en Bi)**

L'étude réalisée par MEB indique, pour ces compositions (Figure III.14), un aspect homogène de la forme des grains. La poudre est constituée d'agglomérats de petits grains sous forme de bâtonnets allongés et/ou de plaquettes. L'analyse globale confirme la composition de départ de chaque échantillon.



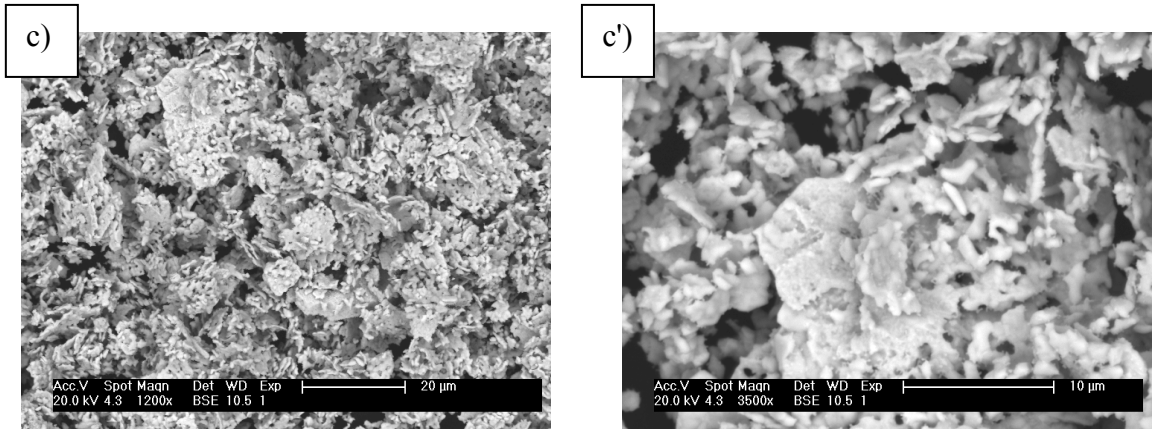


Figure III.14 : Images MEB de (1-x)CeO_2 . x/2Bi_2O_3. (a, a') : x = 0,8 ; (b, b') : x = 0,9 ; (b'') : Spectre microanalyse X globale de (b') ; (c, c') : x = 1 à deux agrandissements différents.

D'une manière générale, la Microscopie Electronique à Balayage MEB ne renseigne pas sur la taille des cristallites nanométriques du fait de la limite de résolution de l'appareil. Elle nous indique l'aspect général des agglomérats et des grains. Afin de compléter nos observations, nous avons utilisé la Microscopie Électronique en Transmission MET.

III.2.2.4 Microscopie électronique en transmission MET

Pour accéder à la taille des particules individuelles, la Microscopie Électronique en Transmission MET était indispensable car elle permet, grâce à la résolution à l'échelle nanométrique, une observation plus poussée des dimensions de cristallites. En outre l'usage de la technique de Haute Résolution peut être employée pour confirmer la nature de la phase obtenue à partir des plans réticulaires.

❖ **Echantillon de composition x = 0 ; 0,2 ; 0,5**

La figure III.15 présente les images MET obtenues pour les échantillons de composition x = 0, 0,2 et 0,5. La poudre est constituée d'un amas de plusieurs grains de formes et de tailles différentes (Figure III.15a, 15b). La taille moyenne diminue en fonction de x. Elle est estimée à environ 18 nm pour x = 0 ; 16 nm pour x = 0,2 et 10 nm pour x = 0,5. La cérine est clairement identifiable par la mesure des distances entre les plans réticulaires (Figure III.15a'). L'analyse X globale est en accord avec la composition nominale de l'échantillon.

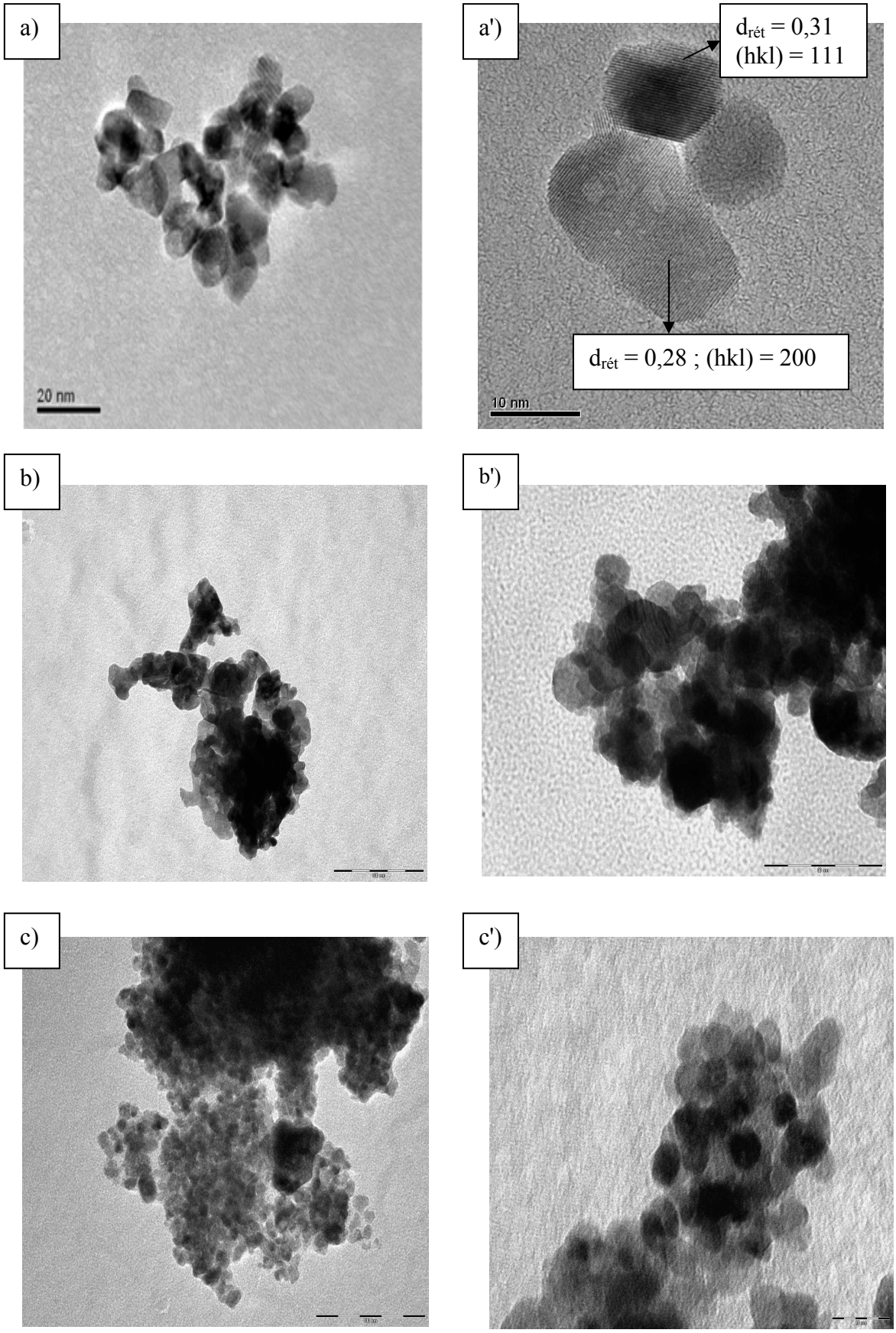


Figure III.15 : Images MET du (1-x)CeO_2 . x/2Bi_2O_3. (a, a') : x = 0 ; (b, b') : x = 0,2 et (c,c') : x = 0,5 à deux agrandissements différents.

❖ **Echantillon de composition x = 0,8**

La poudre est constituée d'amas de gros grains, sous forme des plaquettes (Figure III.16a), et d'amas de petits grains sous forme de boules (Figure III.16c). La diffraction électronique de la partie lisse de la figure III.16a a montré la présence d'une seule phase Bi_2O_3 type quadratique (Figure III.16b). La diffraction électronique des grains de la figure III.17c montre la présence de nanoparticules d'oxyde de cérium (Figure III.16d). L'analyse globale a donné des pourcentages en cérium et en bismuth très proche de la composition nominale.

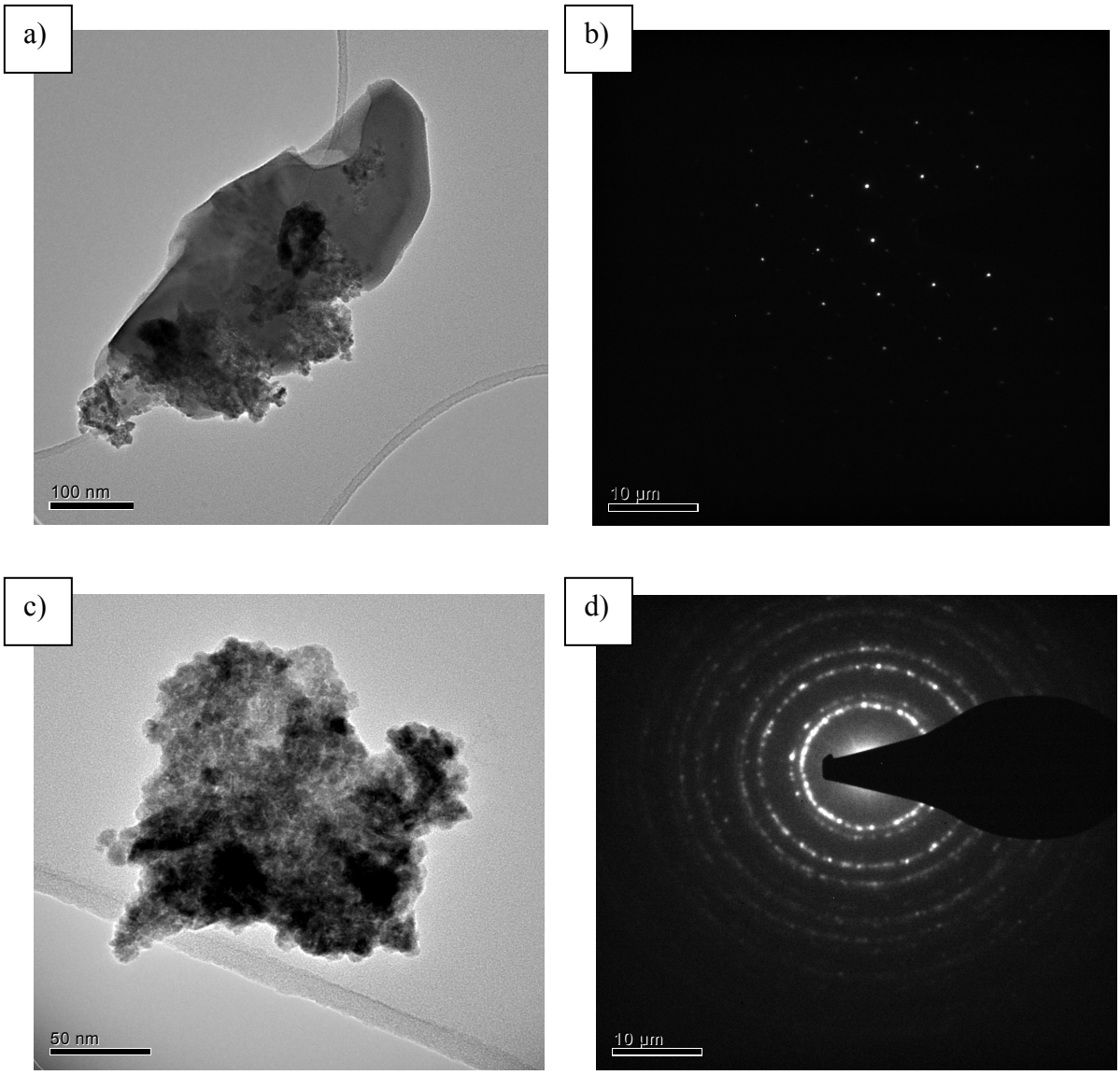


Figure III.16 (a, b, c, d) : Images MET et cliché de diffraction associé de l'échantillon de composition x = 0,8.

❖ Oxyde de bismuth pur (x = 1)

La poudre d'oxyde de bismuth est constituée de gros grains de formes différentes et de tailles de quelques centaines de nanomètres (Figure III.17a). Une diffraction électronique (Figure III.17b) a été effectuée sur le grain de la figure III.17a. D'après le cliché de diffraction obtenu le grain est un monocristal. La distance réticulaire d_{120} = 0,323 nm (Figure III.17c) caractéristique de la phase α-Bi_2O_3.

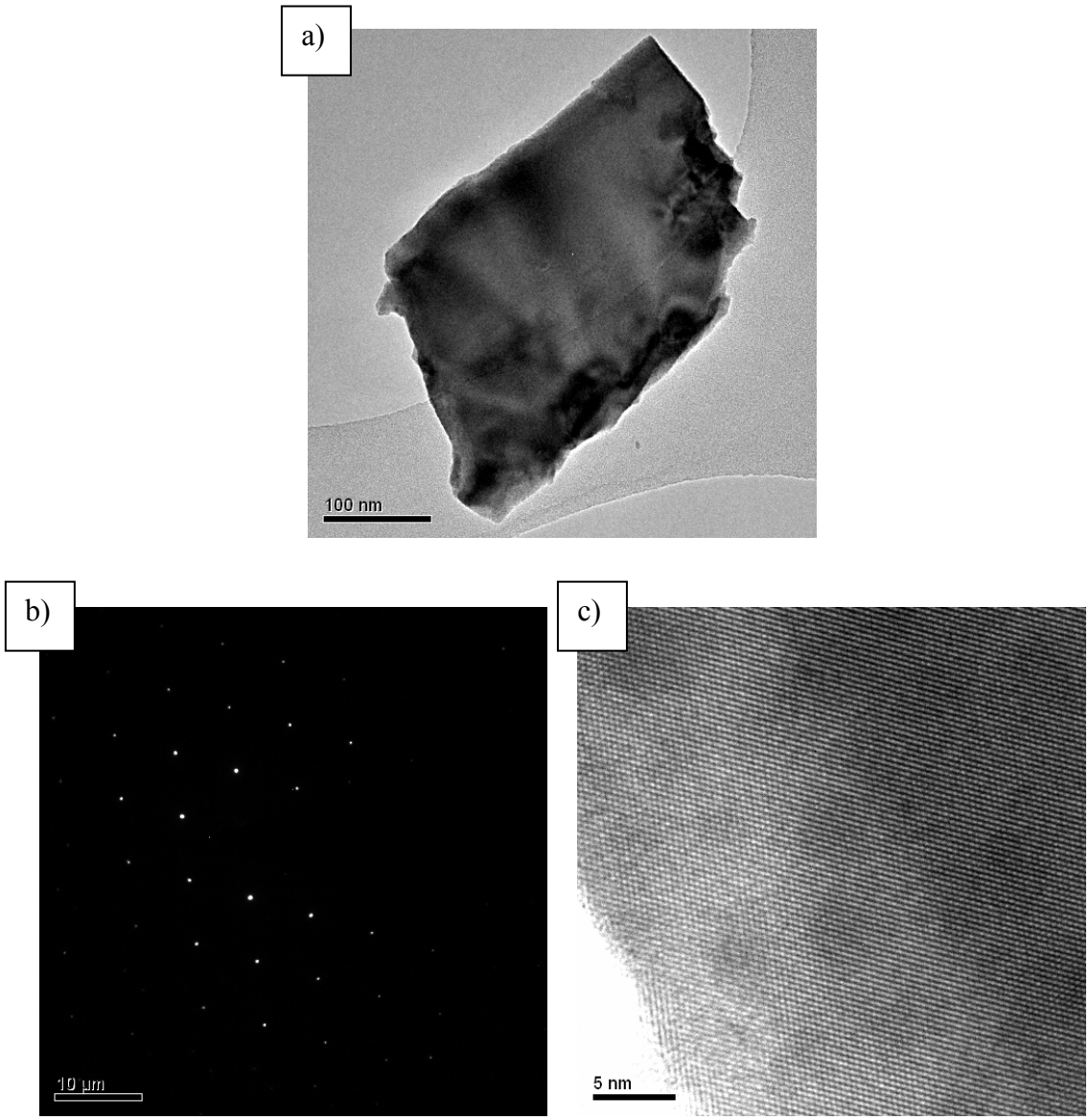


Figure III.17 (a, b, c) : (a) : Image MET de Bi_2O_3 pur ; (b) : Cliché de diffraction associé ; (c) : Image haute résolution.

Conclusion

Avec une synthèse à 600°C, une série d'échantillons appartenant au système CeO_2-Bi_2O_3 a été élaborée, et correspondrait à un diagramme de phases original et complexe. L'étude par diffraction des rayons X et par spectroscopie RAMAN montre l'existence de quatre domaines en fonction de la fraction x en bismuth.

Dans le domaine $0 \leq x \leq 0,2$ une solution solide type cubique $Ce_{1-x}\ Bi_x\ O_{2-z}$ a été obtenue en accord avec les résultats antérieurs. La limite de solubilité des ions Bi^{3+} dans le réseau de la cérine est estimée à 20% pour ces phases obtenues à 600°C.

Dans le domaine $0,25 \leq x \leq 0,70$ un mélange complexe constitué de la solution solide cubique ($Ce_{1-x}Bi_xO_{2-z}$; x = 0,2) et de la phase métastable type quadratique d'oxyde de bismuth β'-Bi_2O_3 est observé.

Pour les compositions x = 0,8 et x = 0,9, une autre phase métastable de type quadratique β-Bi_2O_3 est observée en plus de la phase monoclinique α-Bi_2O_3.

L'oxyde de bismuth pur cristallise en phase monoclinique α-Bi_2O_3.

Les phases β et β' avaient déjà été obtenues comme variantes de la phase cubique δ, mais dans des états de métastabilité dépendant de la température. La phase quadratique β est représentée par les paramètres ($a\sqrt{2}$, $a\sqrt{2}$, a). La phase quadratique β' est une surstructure de β avec des paramètres ($2a\sqrt{2}$, $2a\sqrt{2}$, a).

Dans notre cas, les phases β et β' observées, apparaissent en fait comme étant stabilisées probablement du fait de la présence d'ions cérium dans la phase quadratique. La présence de tels défauts est fortement suggérée par la variation des volumes de maille des phases β et β'. Toutefois, ce résultat reste à confirmer car les analyses MEB et MET n'ont pu valider l'existence d'ions cérium au sein des réseaux Bi_2O_3.

Références bibliographiques

[1] E. R. Cabrera, N. Laosiripojana, A. Atkinson, D. Chadwick, "Methane conversion over Nb-doped ceria", Journal of Catalysis Today, **78** (2003) 433-438.

[2] J. G. Li, T. Ikegami, Y. Wang and T. Mori, "Nanocrystalline $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0,35$) Oxides via Carbonate Precipitation: Synthesis and Characterization", Journal of Solid State Chemistry, **168** (2002) 52-59.

[3] M.J. Godinho, R.F. Gonçalves, L.P. S Santos, J.A. Varela, E. Longo , E.R. Leite, "Room temperature co-precipitation of nanocrystalline CeO_2 and $Ce_{0,8}$ $Gd_{0,2}$ $O_{1,9-\delta}$ powder", Journal of Materials Letters, **61** (2007) 1904-1907.

[4] B. Djuricic and S. Pickering, "Nanostructured Cerium Oxide: Preparation and Properties of Weakly-agglomerated Powders", Journal of the European Ceramic Society, **19** (1999) 1925-1934.

[5] H. Zou, Y. S. Lin, N. Rane and T. He, "Synthesis and Characterization of Nanosized Ceria Powders and High-Concentration Ceria Sols", Journal of Industrials & Engineering Chemistry Research, **43** (2004) 3019-3025.

[6] S.A. H. Tabrizia, M. Mazaheri, M. Aminzare, S.K. Sadrnezhaad, "Reverse precipitation synthesis and characterization of CeO_2 nanopowder", Journal of Alloys and Compounds, **491** (2010) 499-502.

[7] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, "WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis", Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), Ed. R. Delhez and E.J. Mittenmeijer, (2000) 118-123.

[8] Joint Committee for Powder Diffraction File, JCPDS-ICDD, Swarthmore, P. A, U.S.A. (1994).

[9] G. K. Williamson, W.H. Hall. Acta Metall, **1** (1953) 22-31.

[10] J. F. Berrar, Ecole centrale de paris, 92295 Châtenay-Malabray (1989) Private Commutation.

[11] M. Kamruddin, P.K. Ajikumar, R. Nithya, A.K. Tyagi, B. Raj, "Synthesis of nanocrystalline ceria by thermal decomposition and soft-chemistry methods", Journal of Scripta Materialia, **50** (2004) 417-422.

[12] M. Kamruddin, P.K. Ajikumar, R. Nithya, G. Mangamma, A.K. Tyagi, B. Raj, "Effect of water of crystallization on synthesis of nanocrystalline ceria by non-hydrolytic method", Journal of Powder Technology, **161** (2006) 145-149.

[13] S. Tsunekawa, R. Sivamohan, S. Ito, A. Kasuya and T. Fukuda, "Structural study on monosize CeO_{2-x}", Journal of NanoStructured Materials, **11** (1999) 141–147.

[14] S. Patil, S. C. Kuiry and S. Seal, "Nanocrystalline ceria imparts better high-temperature protection", Journal of Proceedings of the Royal Society A, **460** (2004) 3569-3587.

[15] S. Saitzek, J. F. Blach, S. Villain and Jean-Raymond Gavarri, "Nanostructured ceria: a comparative study from X-ray diffraction, Raman spectroscopy and BET specific surface measurements", Journal of Physica status solidi (a), **205** (2008) 1534-1539.

[16] M. L. Dos Santos, R. C. Lima, C. S. Riccardi, R. L. Tranquilin, P. R. Bueno, J. A. Varela, E. Longo, "Preparation and characterization of ceria nanospheres by microwave-hydrothermal method", Journal of Materials Letters, **62** (2008) 4509-4511.

[17] B. Matovic, Z. Dohcevic-Mitrovic, M. Radovic, Z. Brankovic, G. Brankovic, S. Boskovic, Z.V. Popovic, "Synthesis and characterization of ceria based nanometric powders", Journal of Power Sources, **193** (2009) 146–149.

[18] Y. Fu, S. Chen, "Preparation and characterization of neodymium ceria electrolyte materials for solid oxide fuel cells", Journal of Ceramics International, **36** (2010) 483-490.

[19] Y. Fu, C. Tseng, P. Peng, "Effet of bismuth addition on the electrical conductivity of gadolinium-doped ceria ceramics", Journal of European Ceramics Society, **28** (2008) 85-90.

[20] Y. Ikuma, K. Takao, M. Kamiya, E. Shimada, "X-ray study of cerium oxide doped with gadolinium oxide fired at low temperatures", Journal of Materials Science and Engineering, **B99** (2003) 48-51.

[21] I. Atribak, A. Bueno-lopez, A. Garcia-Garcia, "Combined removal of diesel soot particulates and NO_x over CeO_2-ZrO_2 mixed oxides", Journal of Catalysis, **259** (2008) 123-132.

[22] P. Shuk, M. Greenblatt, M. Croft, "Hydrothermal synthesis and properties of $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-\delta}$ solid solutions", Journal of Alloys and Compounds, **303-304** (2000) 465-471.

[23] P. Shuk, M. Greenblatta and M. Croft, "Hydrothermal synthesis and properties of Mixed Conducting $Ce_{1-x}Tb_xO_{2-\delta}$ Solid Solutions", Journal of Chem. Mater, **11** (1999) 473-479.

[24] C. Peng, Y.N. Liu, Y.X. Zheng, "Nitrate–citrate combustion synthesis and properties of $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-\delta}$ solid solutions", Journal of Materials Chemistry and Physics, **82** (2003) 509-514.

[25] S. Dikmen, P.Shuk, M.Greenblatt, "Hydrothermal synthesis and properties of $Ce_{1-x}La_xO_{2-\delta}$ solid solutions", Journal of Solid State Ionics, **126** (1999) 89-95.

[26] X. L. Chen and W. Eysel, "The Stabilization of β-Bi_2O_3 by CeO_2", Journal of Solid State Chemistry, **127** (1996) 128–130.

[27] L. Bourja, B. Bakiz, A. Benlhachemi, M. Ezahri, S. Villain, O. Crosnier, C. Favotto, J. R. Gavarri, "Structural, microstructural and surface properties of a specific CeO_2-Bi_2O_3 multiphase system obtained at 600°C", Journal of Solid State Chemistry, **184** (2011) 608-614.

[28] PDF (34-0394) Nat. Bur. Stand. (U. S) Monogr. 25, 20, 38 (1983).

[29] PDF (74-2351) G. Gattow and D. Schutze, "Ube ein Wismut (III)-oxid mit hoherm sauerstoffgehalt (β-modifikation)", Zeitschrift fur Anorganishe und Allgemeine Chemie, **328** (1964) 44-68.

[30] PDF (27-0050) J. Medernach, N. Y. S. snyder. College of Ceramics, Alfred Univ, Alfred, New York, USA, ICDD Grant-in-Aid.

[31] PDF (41-1449) S. Wies, W. Eysel. Mineral Petrograph. Inst, Univ. Heidelberg, Germany, ICDD Grant-in-Aid (1989).

[32] V. Gil, J. Tartaj, C. Moure, P. Duran, "Sintering, microstructural development, and electrical properties of gadolinia-doped ceria electrolyte with bismuth oxide as a sintering aid", Journal of the European Ceramic Society, **26** (2006) 3161-3171.

[33] S. Dikmen, P. Shuk, M. Greenblatt, "Hydrothermal synthesis and properties $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ solid solution", Journal of Solid State Ionics, **112** (1998) 299-307.

[34] Y. V. Frolovaa, D. I. Kochubeya, V. V. Kriventsova, E.M. Moroza, S. Neo.tidesb, V.A. Sadykova, D.A. Zyuzina, "The influence of bismuth addition on the local structure of CeO_2", Journal of Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, **A543** (2005) 27-130.

[35] Z. D. D. Mitrovic, M. J. Scepanovic, M. U. G. Brojcin, Z. V. Propovic, S. B. Boskovic, B. M. Matovic, M. V. Zinkevich, F. Aldinger, "The size and strain effects on the Raman spectra of $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,25$) nanopowders", Journal of Solid State Communication, **137** (2006) 387-390.

[36] X. Lin, L. Li, G. Li, W. Su, "Transport property and Raman spectra of nanocrystalline solid solutions $Ce_{0,8}Nd_{0,2}O_{2-\delta}$ with different particle size", Journal of Materials Chemistry and Physics, **69** (2001) 236-240.

[37] P. Pascuta, L. Pop, S. Rada, M. Bosca, E. Culea, "The local structure of bismuth germanate glasses and glass ceramics doped with europium ions evidenced by FT-IR spectroscopy", Journal of Vibrational Spectroscopy, **48** (2008) 281-284.

[38] S. Bale, M. Purnima, Ch. Srinivasu, Syed Rahman, "Vibrational spectra and structure of bismuth based quaternary glasses", Journal of Alloys and Compounds, **457** (2008) 545-548.

[39] I. Ardelean, S. Cora, D. Rusu, "EPR and FT-IR spectroscopic studies of Bi_2O_3-B_2O_3-CuO glasses", Journal of Physica, **B403** (2008) 3682-3685.

[40] P. Pascuta, E. Culea, "FTIR spectroscopic study of some bismuth germanate glasses containing gadolinium ions", Journal of Materials Letters, **62** (2008) 4127-4129.

[41] R. Iordanova, Y. Dimitriev, V. Dimitrov, S. Kassabov, D. Klissurski, "Glass formation and structure in the V_2O_5-Bi_2O_3-Fe_2O_3 glasses", Journal of Non-Crystalline Solids, **204** (1996) 141-150.

[42] A. J. S. Pérez, M. A. C. Lopez, R. A. M. Luckie, V. S. Mendieta, F. U. Nunez, J. A. Alatorre, "Structural evolution of Bi_2O_3 prepared by thermal oxidation of bismuth nano-particules", Journal of Superficies y vacia, septiembre, ano/vol. **18**, numero 003 (2005) 4-8.

[43] V. Vivier, A. Régis, G. Sagon, J. Y. nedelec, L. T. Yu, C. C. Vivier, "Cyclic voltammetry study of bismuth oxide Bi_2O_3 powder by means of a cavity microelectrode coupled with Raman microspectrometry", Journal of Electrochimica Acta, **46** (2001) 907-914.

[44] F. D. Hardcastl and I. E. Wachs, "The molecular structure of bismuth oxide by Raman spectroscopy", Journal of solid state Chemistry, **97** (1992) 319.

[45] I.Kosacki, T. Suzuki, H. U. Anderson, P. Colomban, "Raman scattering and lattice defects in nanocrystalline CeO_2 thin films", Journal of Solid State Ionics, **149** (2002) 99-105.

[46] M. A. Malecka, L. Kepinski, M. Maczka, "Structure and phase composition of nanocrystalline $Ce_{1-x}Lu_xO_{2-y}$", Journal of Solid State Chemistry, **181** (2008) 2306-2312.

CHPITRE IV :

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES

Dans ce chapitre, nous développons une étude comparative des interactions solide gaz dans le cas de flux [air-CO] et [air-CH_4] traversant des parois poreuses de phases polycristallines $(1-x)CeO_2.x/2Bi_2O_3$ de compositions variables. L'efficacité catalytique de ces matériaux vis-à-vis de ces mélanges de gaz est déterminée par l'analyse par spectroscopie infrarouge des taux de CO_2 formés après interaction, en fonction de trois paramètres : la température Θ, le temps de réaction t et la composition x du système catalytique. L'objectif est de différentier les transformations catalytiques de CO et CH_4 en présence de catalyseurs, soit riches en cérium, soit riches en bismuth. Les applications visées sont la détection sélective de mélanges de gaz (air-CO-CH_4), la dépollution (élimination de gaz toxiques) et la transformation catalytique industrielle du méthane par exemple.

IV.1 Étude de la réactivité catalytique sous flux air-CO

Le montage expérimental utilisé pour réaliser les tests catalytiques est décrit dans le chapitre II. Pour toutes les expériences réalisées, la masse du catalyseur est de 0,1 g et le débit du mélange (air-gaz toxique, 2 500 ppm) est fixé à 10 mL/min. Une première manipulation est réalisée à blanc dans le but de vérifier que la cellule n'est pas réactive vis-à-vis du mélange air-gaz. Une seconde manipulation est réalisée en présence du catalyseur élaboré {(1-x) CeO_2 .x/2 Bi_2O_3}. Le traitement et l'analyse des spectres enregistrés sont réalisés à l'aide du logiciel **Winfirst**.

La figure IV.1 présente les deux spectres infrarouge obtenus sous un flux air-CO, de concentration 2 500 ppm, en présence et en absence de l'échantillon. Nous présentons, à titre d'exemple, le spectre IR d'oxyde de bismuth pur de masse 100 mg à 250°C.

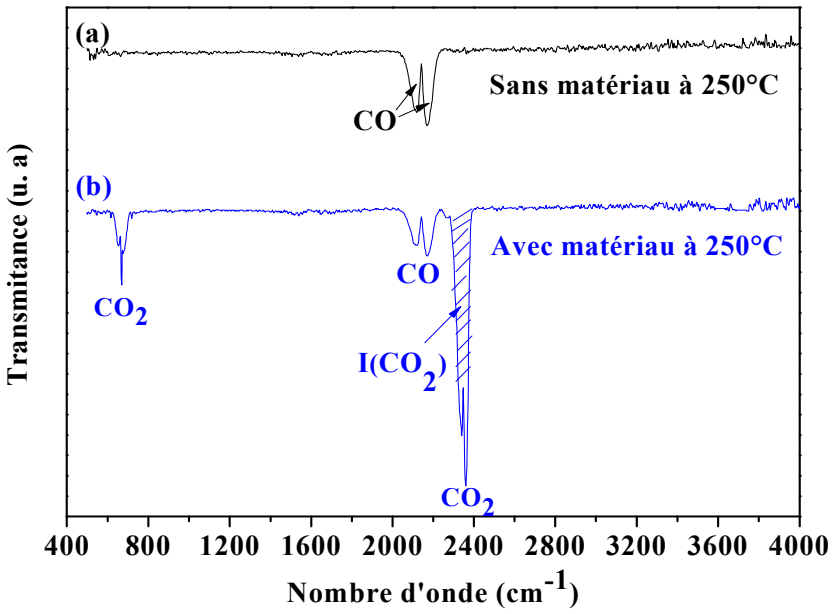


Figure IV.1 : Spectres IR traduisant l'effet catalytique vis-à-vis d'un mélange air-CO. (a) : manipulation à vide ; (b) : Avec 0,1g de la poudre de Bi_2O_3 pur à 250°C.

Le spectre obtenu en absence de matériau montre l'existence de deux bandes d'absorption à 2 165 et 2 115 cm^{-1} attribuées au monoxyde de carbone. En présence de matériau réactif, on constate l'apparition de nouvelles bandes à 2 350 et 670 cm^{-1} attribuées au dioxyde de carbone. L'apparition de ces dernières peut s'expliquer par l'oxydation du

monoxyde de carbone CO en dioxyde de carbone CO_2 lors du passage de CO à travers la poudre de Bi_2O_3 pur. La réaction globale est la suivante :

$$\mathbf{CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2}$$

Cette réaction de conversion de CO a fait l'objet de nombreux travaux antérieurs et en particulier avec le catalyseur CeO_2 pur ou substitué [1-3].

La figure IV.2 montre l'évolution de l'efficacité catalytique $I(CO_2)$, exprimée en unité arbitraire, vis-à-vis du mélange air-monoxyde de carbone, en fonction du temps et à différentes températures (175°C à 300°C), pour le système $\{(1-x)CeO_2 .x/2Bi_2O_3\}$ avec x=0 (Figure IV.2a) ; x=0,2 (Figure IV.2b) ; x= 0,4 (Figure IV.2c) ; x=0,6 (Figure IV.2d) ; x=0,8 (Figure IV.2e) et x=1 (Figure IV.2f).

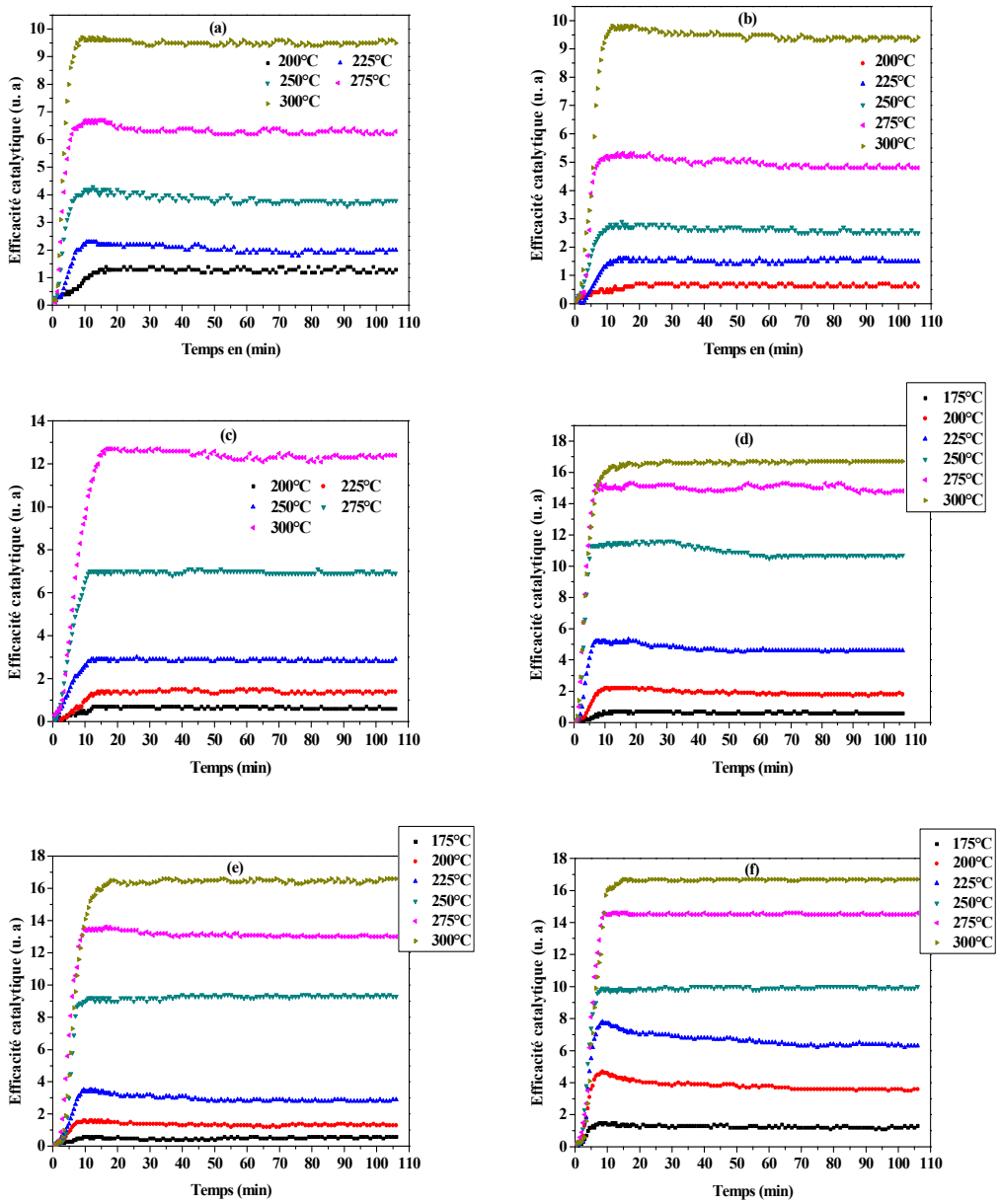


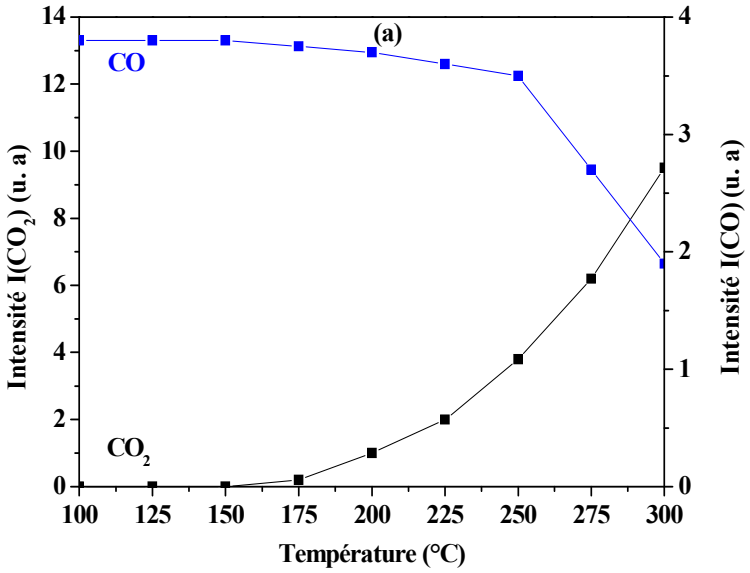
Figure IV.2 : Efficacité catalytique $I(CO_2)$ de $(1-x)CeO_2 .x/2Bi_2O_3$ en fonction du temps et à différentes températures sous un flux de mélange air-CO. (a) : x = 0 ; (b) : x = 0,2 ; (c) : x = 0,4 ; (d) : x = 0,6 ; (e) : x = 0,8 ; (f) : x = 1.

On constate que les courbes $I(CO_2)$ (Figure IV.2) en fonction du temps et à différentes températures présentent la même allure générale. En effet, pour tous les échantillons étudiés, l'efficacité catalytique augmente en fonction du temps et de la température. Après 10-15 min environ, cette efficacité atteint un palier (niveau de saturation). Pour chaque échantillon et à chaque température de travail, la courbe présente deux parties. La première partie correspond à une étape complexe comprenant d'une part un processus cinétique de pénétration et de circulation des gaz, et d'autre part, une étape d'activation du catalyseur. Cette dernière étape

peut être attribuée à l'adsorption progressive de CO sur les sites actifs du catalyseur, adsorption suivie d'un processus de réaction de surface transformant CO en CO_2. La deuxième partie (palier) correspond à une phase d'équilibre entre la saturation des sites actifs, et le renouvellement de ces sites par oxydation due à l'oxygène de l'air. Le pallier apparait comme étant un pallier de saturation.

En général, le processus de catalyse est relié aux sites actifs présents à la surface des matériaux. Ces sites sont associés à des espèces « oxygènes actifs » [4] notées O* (O* = O^{2-}, O_2^-…) migrant le long de la surface du catalyseur et interagissant avec le gaz adsorbé en surface.

D'autre part, pour les échantillons riches en cérium, (Figures IV.2a, 2b, 2c), la conversion de CO en CO_2 démarre à 200-225°C. Par contre pour les échantillons riches en bismuth (Figures IV.2d, 2e, 2f), l'efficacité catalytique démarre à une température Θ=175°C inférieure à celle des échantillons riches en cérium. L'évolution des intensités I(CO) et I(CO_2) en fonction de la température après passage du flux gazeux air-CO sur la cérine pure (Figure IV.3a) et sur l'oxyde de bismuth pur (Figure IV.3b) montre une allure complémentaire : lorsque I(CO) diminue, I(CO_2) augmente. On remarque aussi que pour l'oxyde de bismuth pur, ainsi que pour les compositions x=0,6 et 0,8, la transformation est complète à 300°C (pas de pic de CO). Ce n'est pas le cas pour la cérine pure, ni pour les compositions x= 0,20 et 0,40 en bismuth à cette même température.



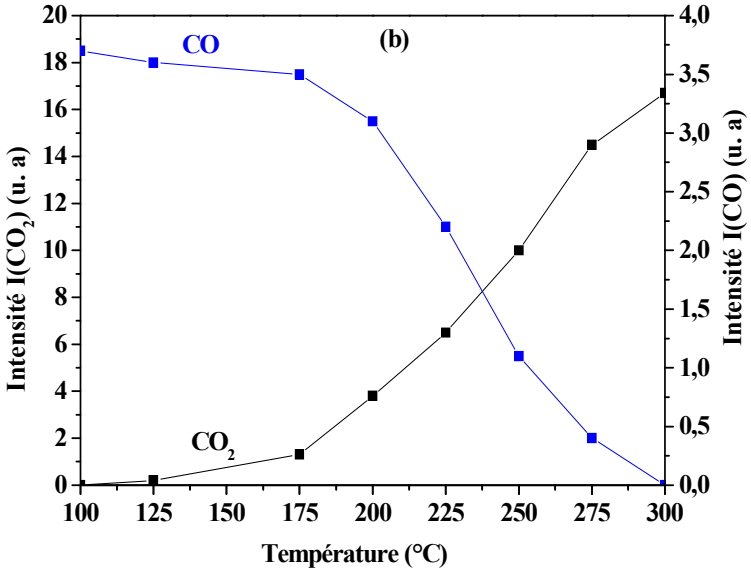


Figure IV.3 (a, b) : Evolution des intensités $I(CO_2)$ et I(CO) après passage du flux de mélange air-CO sur la cérine pure (a) et sur l'oxyde de bismuth pur (b) en fonction de la température.

IV.1.2 Évolution de la réactivité catalytique en fonction de x

Pour comparer la réactivité catalytique des différents échantillons élaborés, il faut prendre en considération la surface spécifique de chaque échantillon. Pour cela, la technique BET [5] a été utilisée pour déterminer ces surfaces.

IV.1.2.1 Surface spécifique déterminée par BET

Le dispositif utilisé pour réaliser ces mesures de surface spécifique est un appareil Quantachrome Nova 4200e (Université de Nantes). Un dégazage préalable d'au moins une heure sous vide à 120°C a été réalisé avant chaque mesure. Deux séries de mesures sont réalisées afin de vérifier la reproductibilité des résultats. Le tableau IV.1 regroupe les résultats obtenus.

Tableau IV.1 : Surfaces spécifiques As du système en fonction de x, déterminées par la méthode BET.

Fraction x {(1-x) CeO_2.x/2 Bi_2O_3}	**Surface spécifique déterminée par BET (m^2/g)**	
	As_{moy}	Ecart-type σ (As)
0	49,0	0,2
0,2	21,7	0,3
0,4	11,2	0,5
0,6	6,3	1,0
0,8	3,6	0,3
1	2,0	0,2

D'après ce tableau, on observe des surfaces spécifiques As élevées dans le domaine de la solution solide. Ces surfaces diminuent en fonction de x et sont en bon accord avec les tailles nanométriques observées par diffraction X et confirmée par MET. A partir de $x \geq 0,4$ cette diminution des surfaces As se poursuit de manière importante. L'évolution observée à partir de la composition x= 0,40 (de 11,2 à 2 m^2/g), peut être attribuée à la formation des phases de Bi_2O_3 qui présentent une cristallisation élevée selon les analyses cristallographiques du chapitre précédent.

IV.1.2.2 Effet du bismuth sur l'activité catalytique

Le suivi de l'évolution de la bande de CO_2 en fonction du temps nous a permis d'étudier l'effet du bismuth sur les propriétés catalytiques du système CeO_2-Bi_2O_3 ainsi élaboré. Le tableau IV.2 regroupe l'efficacité catalytique, maximale, normalisée $I^*(CO_2)$ = $[I(CO_2)/As]$ *10 des échantillons étudiés, sous un mélange air-CO à des températures allant de 175 à 300°C, en prenant en considération la surface spécifique déterminée par BET, sachant que la même masse de produit a été utilisée dans les diverses expériences.

Tableau IV.2 : Efficacité catalytique I*(CO_2) maximale, normalisée par rapport à la surface spécifique, de (1-x)CeO_2 .x/2Bi_2O_3 en fonction de x, sous mélange air-CO, à différentes températures.

Fraction x **(1-x) CeO_2 .x/2 Bi_2O_3**	**As(BET)** **($m^2.g^{-1}$)**	**Θ (°C)**	**$I(CO_2)_{max}$**	**I_{max}*(CO_2) =** **[$I(CO_2)_{max}$ / As] * 10**
0	49,0	200	1,3	0,3
		250	3,8	0,8
		300	9,5	1,9
0,2	21,7	200	0,6	0,3
		250	2,7	1,2
		300	9,5	4,4
0,4	11,2	200	0,7	0,6
		250	2,8	2,5
		300	12,3	10,9
0,6	6,3	200	1,8	2,8
		250	10,7	17,0
		300	16,6	26,3
0,8	3,6	200	1,4	3,9
		250	9,3	25,8
		300	16,4	45,5
1	2,0	200	3,8	19,0
		250	10,0	50,0
		300	16,7	83,5

La comparaison des efficacités catalytiques normalisées de $(1-x)CeO_2.x/2Bi_2O_3$ en fonction du temps et à différentes fraction x en bismuth, à 300°C, est présentée sur la figure suivante (Figure IV.4).

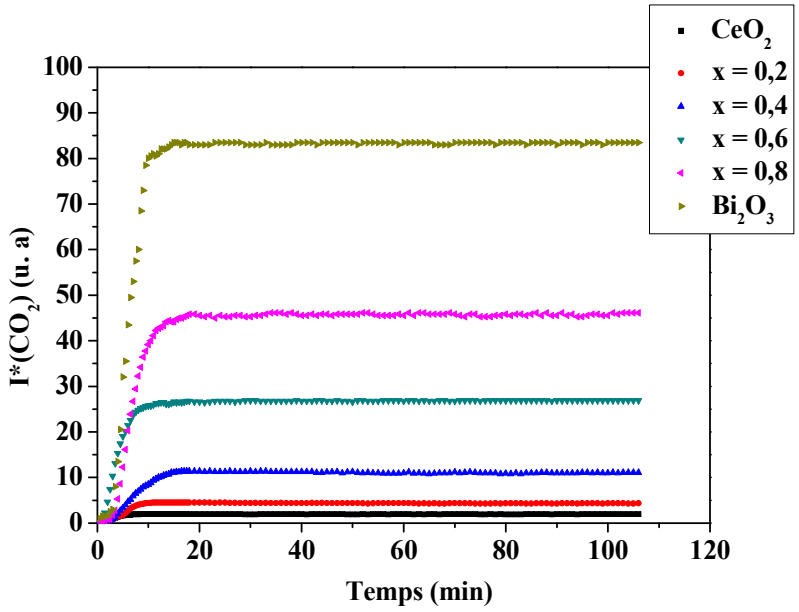


Figure IV.4 : Comparaison des efficacités catalytiques normalisées $I^*(CO_2)$ de $(1-x)CeO_2.x/2Bi_2O_3$ sous flux air-CO (2 500 ppm) à 300°C.

On constate que les échantillons riches en bismuth possèdent une activité catalytique par rapport à CO $I^*(CO_2)$ plus grande que celle des échantillons riches en cérium. Ce qui permet d'envisager que les compositions x=0,6 ; 0,8 et 1, dans cet ordre, se présentent comme étant celles offrant les meilleures efficacités catalytiques pour la conversion de CO en CO_2. L'évolution de l'efficacité catalytique maximale $I(CO_2)$ et celle normalisée $I^*(CO_2)$ en fonction de la fraction x en bismuth est illustrée sur la figure IV.5 et IV.6.

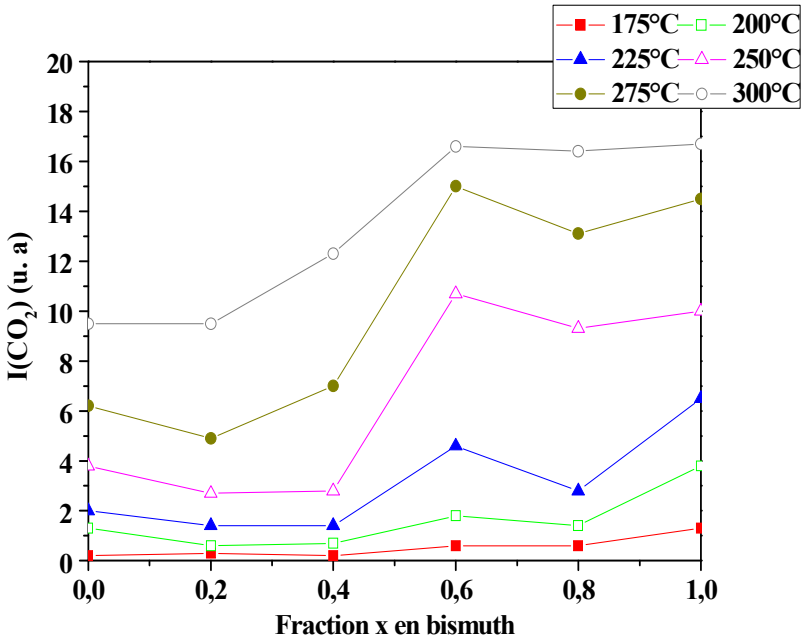


Figure IV.5 : Evolution de l'efficacité catalytique maximale $I(CO_2)$ de {(1-x) CeO_2 .x/2Bi_2O_3} en fonction de x, pour des températures variant de 175 à 300°C.

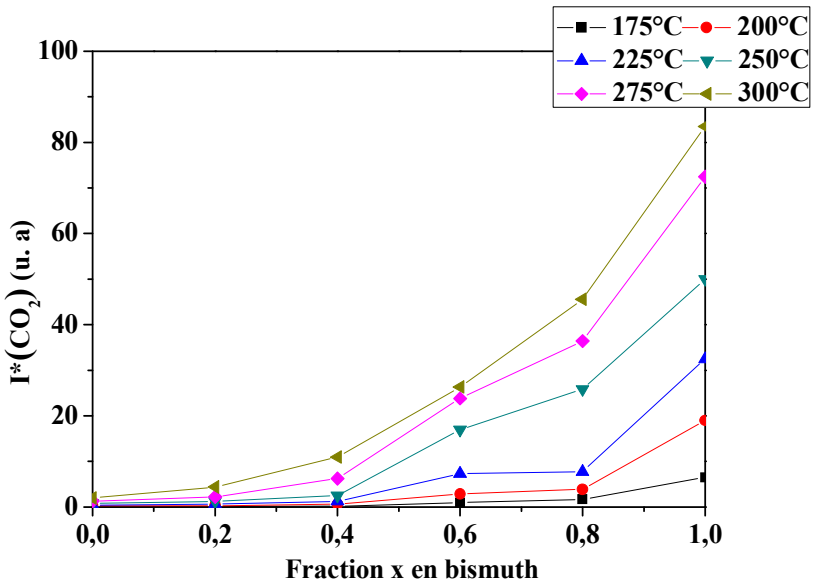


Figure IV.6 : Evolution de l'efficacité catalytique maximale normalisée $I^*(CO_2)$ de {(1-x) CeO_2 .x/2Bi_2O_3} en fonction de x, pour des températures variant de 175 à 300°C.

En fonction des courbes obtenues (Figures IV.5 et IV.6), nous pouvons constater que l'activité catalytique augmente en fonction de la fraction x en bismuth. Cette activité catalytique prend des valeurs très fortes pour les échantillons riches en bismuth par comparaison avec celles des échantillons riches en cérium. Rappelons que nous avons rapporté nos intensités aux surfaces spécifiques : l'évolution de I* est donc liée à la présence de phase à base de bismuth et non pas à la surface spécifique.

IV.2 Étude de la réactivité catalytique sous flux air-CH_4

La réactivité catalytique du système $\{(1-x)CeO_2 .x/2Bi_2O_3\}$ sous flux air-CH_4, de concentration de 2 500 ppm, a été étudiée en fonction du temps, de la température et de la composition x en bismuth. Le protocole expérimental est celui adopté précédemment pour les flux air-CO.

La figure IV.7 présente les spectres d'analyse infrarouge sous un flux d'air-CH_4 en absence et en présence du catalyseur CeO_2 pur à 525°C.

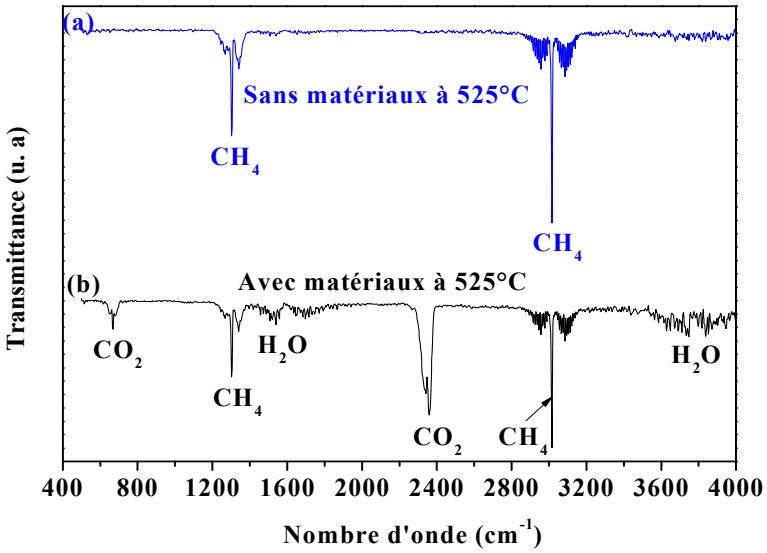


Figure IV.7 : Spectres IR des gaz obtenus après passage du mélange air-CH_4 à 2 500 ppm (a) : manipulation à vide et (b) : Avec 0,1g d'oxyde de cérium pur à 525°C.

En absence de catalyseur (Figure IV.7), le spectre IR présente deux bandes d'absorption à 3 020 cm^{-1} et 1 300 cm^{-1} caractéristiques de la molécule CH_4. En présence de catalyseur, nous constatons l'apparition de nouvelles bandes d'absorption à 2 350 cm^{-1} et 670 cm^{-1} attribuées à la molécule CO_2, en plus des bandes qui caractérisent CH_4. On remarque aussi l'apparition d'un signal caractéristique des vibrations-rotations des molécules d'eau

entre 3 500 et 4 000 cm^{-1} et à 1 600 cm^{-1}. Ces bandes vibrationnelles sont elles mêmes le résultat de l'oxydation du méthane :

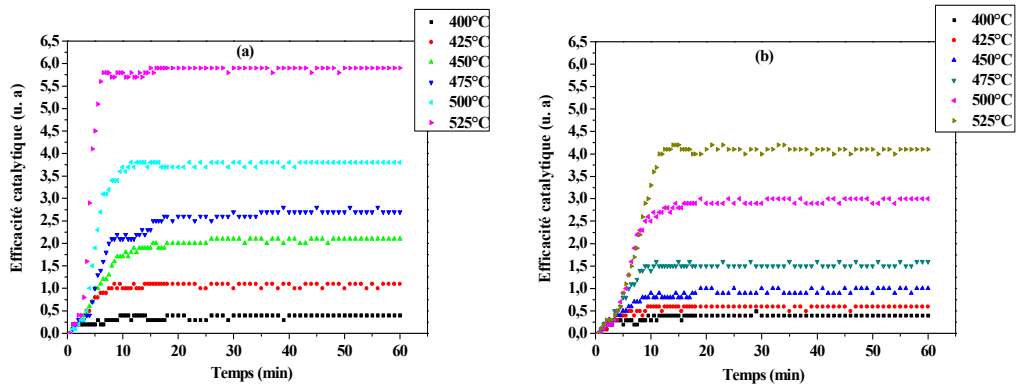
$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

Cette réaction est couramment observable et présentée dans la littérature [6-8].

Ces observations sont visibles sur des cérines jusqu'au x = 0,40. Aucun signal catalytique n'apparait pour les compositions x = 0,60 et 0,80. Par contre, on observe un petit pic de CO_2 d'intensité faible pour l'oxyde de bismuth pur.

L'efficacité catalytique a été déterminée à partir des seules mesures de la surface des pics d'absorption de CO_2, de la même manière que dans le cas des mesures catalytiques sous le mélange air-CO. Les bandes vibrationnelles liés à l'eau n'ont pas été exploitées du fait de leur complexité.

La figure IV.8 montre l'évolution de l'efficacité catalytique I(CO_2), (exprimée en unité arbitraire) vis-à-vis du mélange air-méthane de concentration 2 500 ppm, en fonction du temps et à différentes températures, pour le système {(1-x)CeO_2 .x/2Bi_2O_3} avec x=0 (Figure IV.8a) ; x=0,2 (Figure IV.8b) ; x= 0,4 (Figure IV.8c) et x=1 (Figure IV.8d) en bismuth.



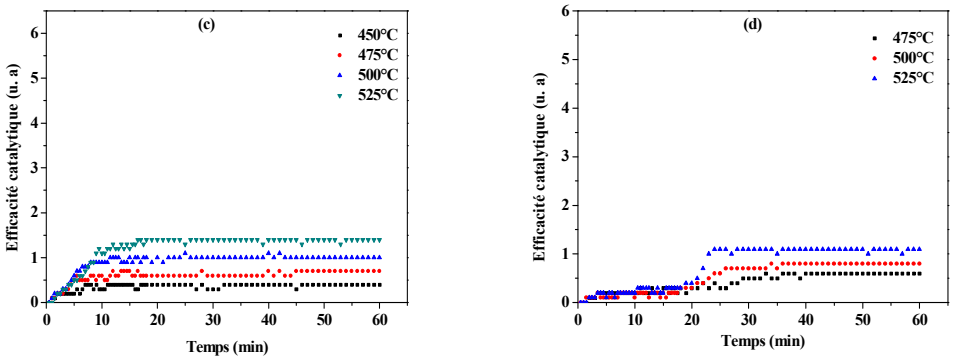
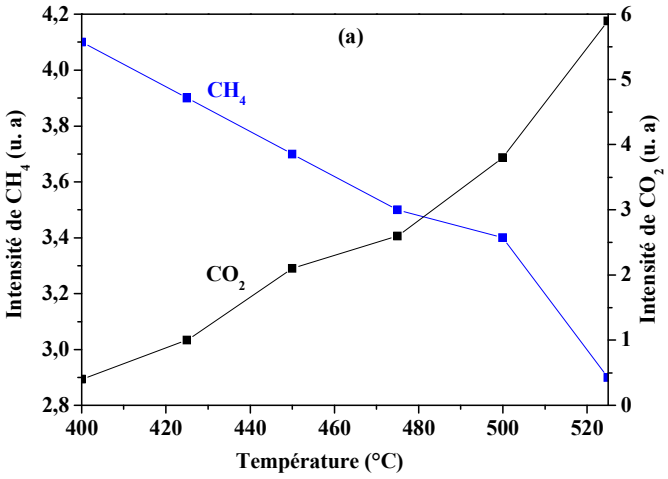


Figure IV.8 : Efficacité catalytique I(CO_2) en fonction du temps et à différentes températures pour (1-x)CeO_2 .x/2 Bi_2O_3, de masse 0,1g, sous un flux de mélange air-CH_4. (a) : CeO_2 ; (b) : x = 0,2 ; (c) : x = 0,4 et (d) : x = Bi_2O_3 pur.

D'après cette figure, on remarque que la température optimale de la conversion de CH_4 en CO_2 augmente en fonction de la fraction x en bismuth. La transformation en CO_2 démarre à 400-425°C pour la cérine pure (Figure IV.8a) et pour x=0,2 (solution solide) (Figure IV.8b). Par contre elle démarre à 450°C pour x=0,4 (Figure IV.8c) et à 475°C pour Bi_2O_3 pur (Figure IV.8d). L'efficacité catalytique augmente en fonction du temps et de la température. Après 10-15 min environ, elle atteint le palier de saturation. Par contre pour Bi_2O_3 pur, elle l'atteint après 25 min environ (supérieure à celle observée dans le cas de la catalyse sous flux air-CO). La figure IV.9 montre l'évolution des intensités I(CH_4) et I(CO_2) en fonction de la température, après le passage de flux air-CH_4 sur CeO_2 pur (Figure IV.9a) et sur Bi_2O_3 pur (Figure IV.9b).



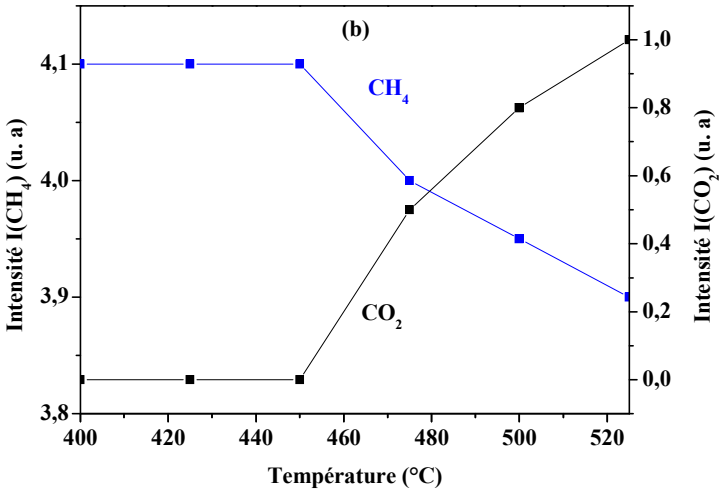


Figure IV.9 (a, b) : Evolution de l'intensité $I(CO_2)$ et de l'intensité $I(CH_4)$ après le passage de flux de mélange air-CH_4 sur la cérine pure (a) et sur l'oxyde de bismuth pur (b) en fonction de la température.

D'après cette figure on remarque que le taux de conversion de CH_4 en CO_2 par Bi_2O_3 pur (Figure IV.9b) est très faible par rapport à celui observé pour la cérine pure (Figure IV.9a). D'autre part, lorsque la température augmente, l'intensité $I(CO_2)$ du dioxyde de carbone augmente (avec des valeurs faibles comparées à celles obtenues pour le mélange air-CO) et celle du méthane diminue, ce qui caractérise l'oxydation de CH_4 en CO_2.

IV.2.1 Évolution de la réactivité catalytique en fonction de x

La réactivité catalytique du système $(1-x)CeO_2 .x/2Bi_2O_3$, sous flux de mélange air-CH_4 a été analysée à différentes températures, à partir des intensités normalisées $I^*(CO_2) = I(CO_2)/As$, en utilisant les surfaces spécifiques As calculées par la méthode BET. Le tableau IV.3 regroupe les résultats obtenus.

Tableau IV.3 : Efficacité catalytique I*(CO_2) maximale, normalisée par rapport à la surface spécifique, de (1-x)CeO_2 .x/2Bi_2O_3 en fonction de x, sous mélange air-CH_4, à différentes températures.

Fraction x {(1-x) CeO_2.x/2 Bi_2O_3}	**As(BET)** ($m^2.g^{-1}$)	**Θ (°C)**	**$I(CO_2)_{max}$**	**I_{max}*(CO_2) = ($I(CO_2)_{max}$ / As) * 10**
0	49,0	425	1,1	0,2
		475	2,7	0,6
		500	3,8	0,8
		525	5,9	1,2
0,2	21,7	425	0,6	0,3
		475	1,5	0,7
		500	2,9	1,3
		525	4,1	1,9
0,4	11,2	425	0	0
		475	0,7	0,6
		500	1,1	1,0
		525	1,4	1,2
1	2,0	425	0	0
		475	0,5	2,5
		500	0,8	4,0
		525	1,0	5,0

La comparaison des efficacités catalytiques maximales normalisées I*(CO_2) pour les compositions étudiées en fonction du temps et à 500°C est présentée sur la figure IV.10.

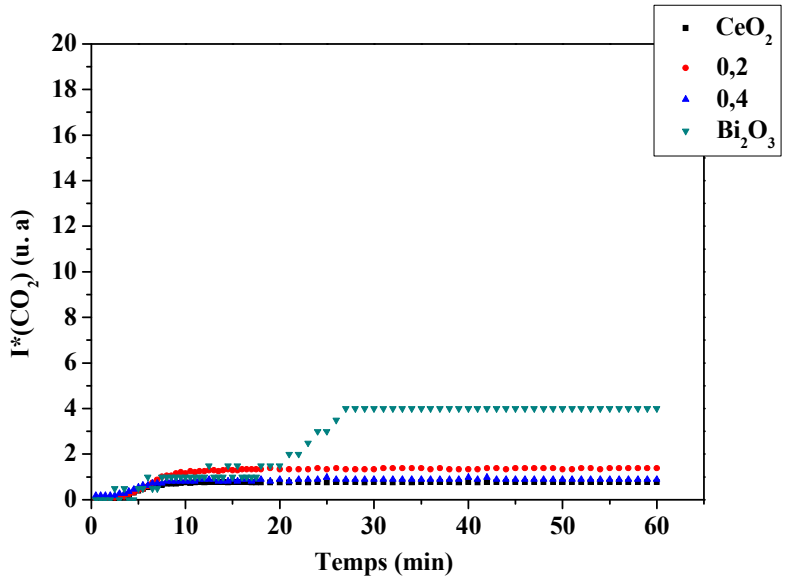


Figure IV.10 : Comparaison des efficacités catalytiques normalisées pour les compositions x = 0 ; 0,20 ; 0,40 et 1 sous flux air-CH_4 à 500°C.

D'après le tableau IV.3 et la figure IV.10, on remarque, pour toutes les compositions étudiées, une faible réactivité catalytique même à haute température. L'oxyde de bismuth pur se présente comme étant le meilleur catalyseur de la série. L'activité catalytique des échantillons étudiés augmente en fonction de la température. L'évolution de l'efficacité catalytique maximale I(CO_2) et normalisée I*(CO_2) en fonction de x, pour des températures variant de 400 à 525°C est illustrée dans les (Figures IV.11 et 12).

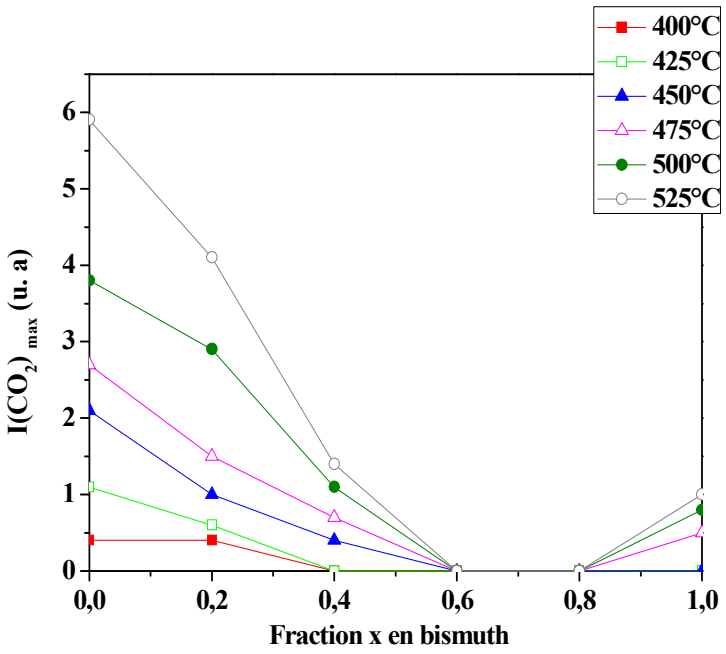


Figure IV.11: Evolution de l'efficacité catalytique maximale non normalisée $I(CO_2)$ de $\{(1-x)CeO_2 .x/2Bi_2O_3\}$ en fonction de x, pour des températures fixes variante entre 400 et 525°C.

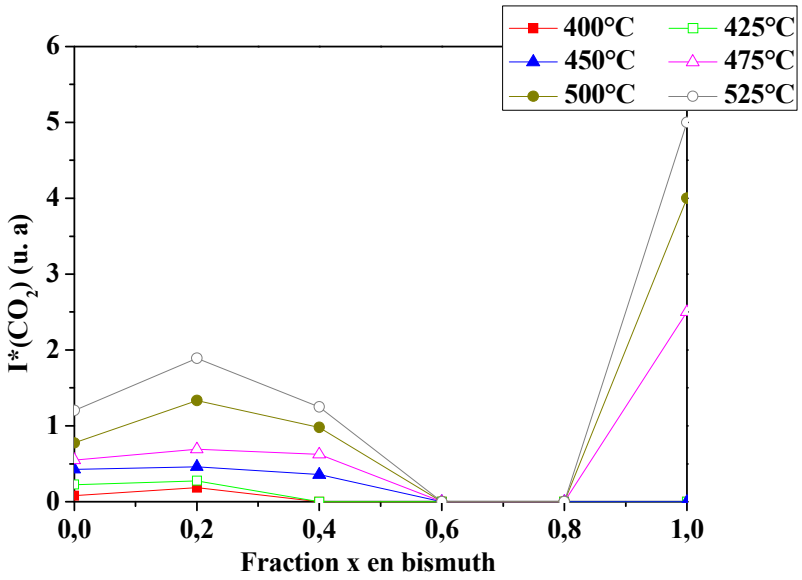


Figure IV.12 : Evolution de l'activité catalytique maximale normalisée $I^*(CO_2)$ de $\{(1-x)CeO_2 .x/2Bi_2O_3\}$ en fonction de x, pour des températures variant de 400 à 525°C.

On constate, une faible activité catalytique normalisée qui se manifeste dans le domaine de la solution solide $0 \leq x \leq 0,2$ (Figure IV.12) et qui diminue jusqu'à s'annuler, dès l'apparition des phases quadratiques β'-Bi_2O_3 et β-Bi_2O_3. L'oxyde de bismuth pur en phase monoclinique α possède une meilleure activité catalytique que la solution solide et la cérine

pure. Toutefois, cette activité est très faible par rapport à celle observée pour le mélange air-CO. Il semblerait que les phases obtenues d'oxydes de bismuth β', β et α ne soient pas de bons catalyseurs du méthane.

Conclusion

Dans le cas de la catalyse sous flux air-CO, l'activité catalytique augmente avec la fraction x en bismuth et démarre à environ 175°C. Cette évolution en fonction de la composition est essentiellement liée à la présence de phases Bi_2O_3, donc du bismuth. Il ne s'agirait donc pas d'un effet de surface spécifique impliquant une augmentation de sites actifs. Par contre, dans le cas de la catalyse sous flux air-CH_4, l'activité catalytique est systématiquement faible, avec une quasi inactivité dans un domaine de compositions x= 0,6-0,8. L'activité catalytique démarre à plus haute température ($\Theta \geq 425$°C) quelque soit la composition.

L'oxyde de bismuth pur se présente donc comme étant le meilleur catalyseur de la série pour la conversion de CO en CO_2 dans le cas de mélange air-CO, avec des températures de début de catalyse inférieures par rapport au mélange air-CH_4. Par ailleurs, on remarquera en particulier qu'au voisinage de la composition x=0,7, un mélange CO/CH_4 serait transformé à 300°C en mélange CO_2/CH_4. Ce mélange CO/CH_4 pourrait donc être transformé de manière sélective en CO_2/CH_4.

Cette transformation catalytique sélective de CO par les systèmes riches en bismuth pourrait être due à l'existence de sites [Bi^{3+} - □ - Bi^{3+}] comportant des oxygènes mobiles associés à des ions Bi^{3+}, comportant eux-mêmes des paires libres. Si l'on assimile la structure de Bi_2O_3 à une structure pseudo-cubique A_2X_4 = Bi_2O_3□, riche en lacunes □, et présentant des liaisons Bi-O moins rigides que les liaisons Ce-O, alors on peut admettre que les ions oxygène seront nécessairement plus mobiles, notamment en surface de solide. C'est cette mobilité qui serait à l'origine de la grande activité de Bi_2O_3 vis-à-vis de CO et de l'activité très faible vis-à-vis de CH_4 ce qui rend Bi_2O_3 sélectif. La différence de températures de catalyse est essentiellement due à la stabilité chimique de la molécule CH_4 par rapport à la molécule CO.

Références bibliographiques

[1] J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, "Use of CeO_2 in the tree-way catalysis", Journal of Catalysis Today, **50** (1999) 285-298.

[2] G. Sedmak, S. Hocevar, J. Levec, "Kinetics of selective CO oxidation in excess of H_2 over the nanostructured $Cu_{0,1}Ce_{0,9}O_{2-y}$ catalyst", Journal of Catalysis, **213** (2003) 135-150.

[3] J. B. Wang, S. C. Lin, T. J. Huang, "Selective CO oxidation in rich hydrogen over CuO/samaria-doped ceria", Journal of Applied Catalysis A: General, **232** (2002) 107-120.

[4] H.S. Roh, K.W. Jun, W.S. Dong, S.E. Park and Y.S. Baek, "Highly stable Ni catalyst supported on Ce-ZrO_2 for oxy-steam reforming of methane", Journal of Catalysis Letters, **74** (2001) 31-36.

[5] S. Brunauer, Physical Adsorption, Princeton University Press, Princeton, N. J., 1945.

[6] L. Aneflous, "Système nano-et microstructurés à base de dioxyde de cérium et de sesqui-oxyde de néodyme : propriétés électriques et catalytiques des solutions solides $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-\delta}$", Thèse, Université du Sud Toulon Var, 2005.

[7] S. SAITZEK, "Systèmes multifonctionnels à base de dioxydes de cérium nanostructurés : nanocomposites catalytiques CeO_2-CuO_x et bicouches CeO_2-VO_2 pour commutation en optoélectronique IR", Thèse, Université du Sud Toulon Var, 2005.

[8] B. BAKIZ, "Étude de système de matériaux évolutifs : interactions solides-gaz, propriétés catalytiques et électriques dans le cas d'hydroxycarbonates, carbobates et oxydes à base de terres rares (La, Ce, Lu)", Thèse, Université du Sud Toulon Var et l'Université Ibn Zohr d'Agadir, 2010.

CHAPITRE V :

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'étude des propriétés électriques des échantillons du système $\{(1-x)CeO_2 .x/2Bi_2O_3\}$, par spectroscopie d'impédance électrique (SIE), en fonction de la composition x et de la température. L'objectif principal est d'analyser le comportement des phases substituées ($x \leq 0,2$) et des systèmes mixtes où apparaissent les phases β et β' stabilisées en présence de phases substituées $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-z}$.

V.1 Protocole expérimental

Les mesures électriques ont été effectuées par spectroscopie d'impédance électrique (SIE). L'équipement utilisé est un spectromètre SOLARTRON SI 1260 (voir chapitre II). La cellule de mesure (Figure V.1) est placée à l'intérieur d'un tube de quartz, le tube étant lui-même introduit dans un four cylindrique programmable [1].

Les mesures ont été effectuées en appliquant une tension alternative de 100 mV et avec des fréquences ω variables 0,1 à 10^7 Hz. Les mesures ont été réalisées sous air. Trois cycles de mesures ont été effectués afin de vérifier la reproductibilité des résultats de l'ambiante à 750°C. Pour chaque cycle, les mesures sont effectuées à la montée et à la descente en température. Les résultats retenus sont ceux du dernier cycle (en montée en température).

Par ailleurs, les diagrammes de Nyquist expérimentaux (X= Z', Y= -Z'') ont été modélisés à l'aide du logiciel Z-view [1], ce qui nous a permis de proposer des circuits électriques équivalents pour chaque échantillon et d'en calculer les paramètres électriques (Résistance, Capacité,…).

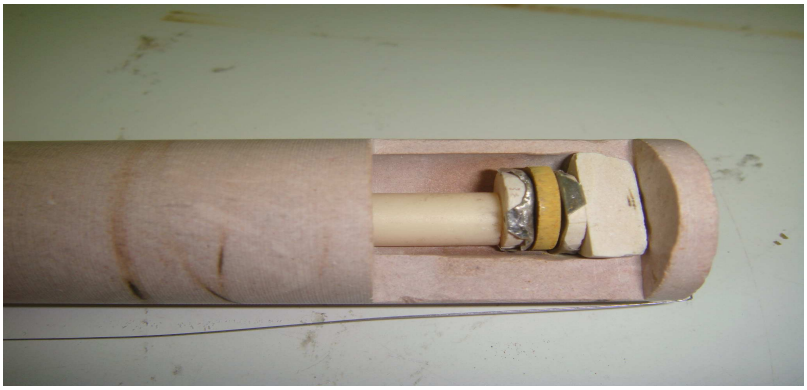
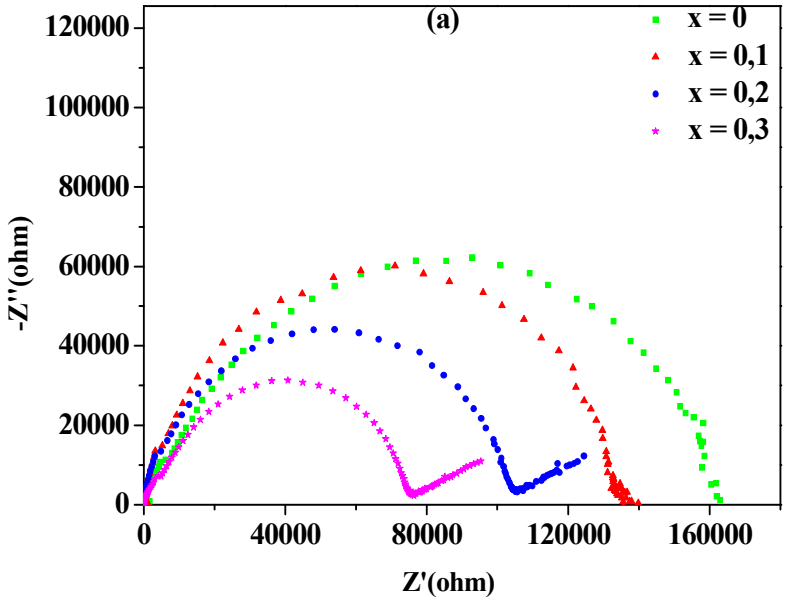


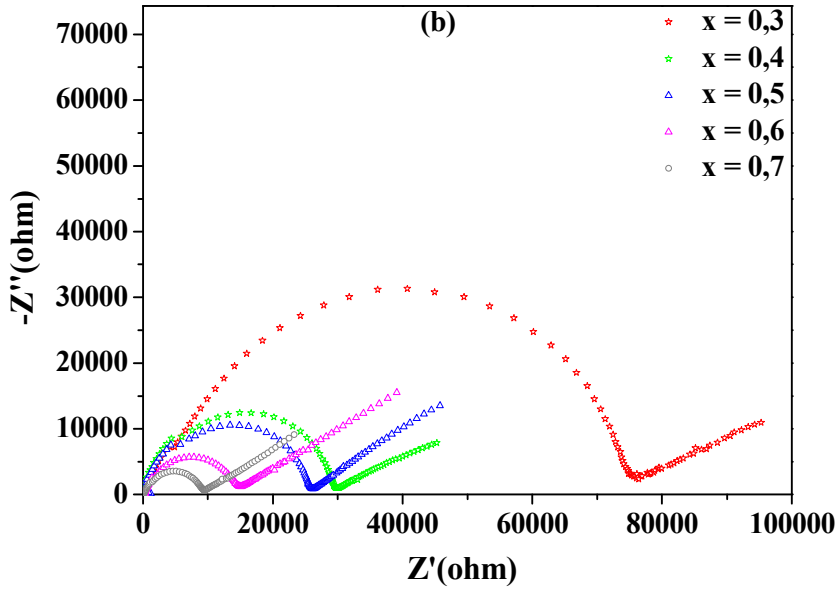
Figure V.1 : Cellule de mesure de SIE.

V.2 Allure des diagrammes de Nyquist en fonction de la composition x et de la température Θ

V.2.1 Résultats pour des températures inférieures à 500°C

Dans ce domaine, nous présentons à titre d'exemple, les diagrammes de Nyquist obtenus pour le système $\{(1-x)CeO_2.x/2Bi_2O_3\}$ à composition x variable à 400°C (Figure V.2). On remarque que, pour les compositions x < 0,2, les diagrammes de Nyquist présentent un seul demi-cercle. Á partir de x = 0,2 et jusqu'à x = 1, on observe en plus de ce demi-cercle, une droite dans le domaine des basses fréquences plus ou moins inclinée par rapport à l'axe des Z'. On constate également que le demi-cercle devient plus large et applati lorsqu'on se rapproche de x = 1. Par ailleurs, on constate que lorsque la fraction x en bismuth augmente pour 0≤x≤0,7, le diamètre du demi-cercle diminue. Puis pour 0,8≤x≤1, ce diamètre augmente avec la composition.





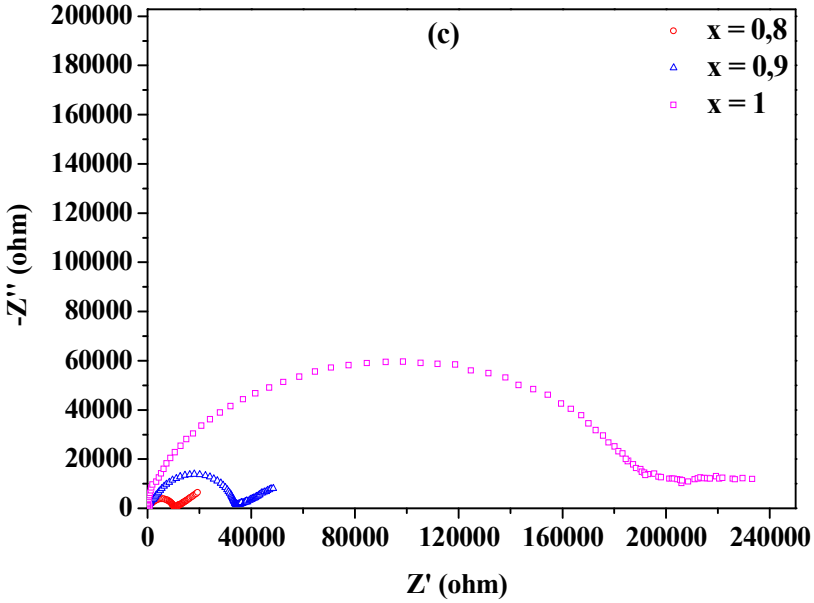


Figure V.2 (a, b, c) : Diagrammes de Nyquist obtenus à 400°C pour le système $(1-x)CeO_2 . x/2Bi_2O$. (a) : $0 \leq x \leq 0,3$; (b) : $0,3 \leq x \leq 0,7$; (b) : $0,8 \leq x \leq 1$.

V.2.2 Résultats pour les températures 500°C ≤ Θ ≤ 750°C

Dans ce domaine de température, le diagramme de Nyquist est toujours constitué d'un unique demi-cercle pour $x \leq 0,2$ (Figure V.3a). Par contre, pour les compositions $0,3 \leq x \leq 1$, on observe une droite verticale dans le domaine des hautes fréquences correspondant aux valeurs positives de Z'', et un demi-cercle très aplati à plus basses fréquences (Figure V.3b et 3c).

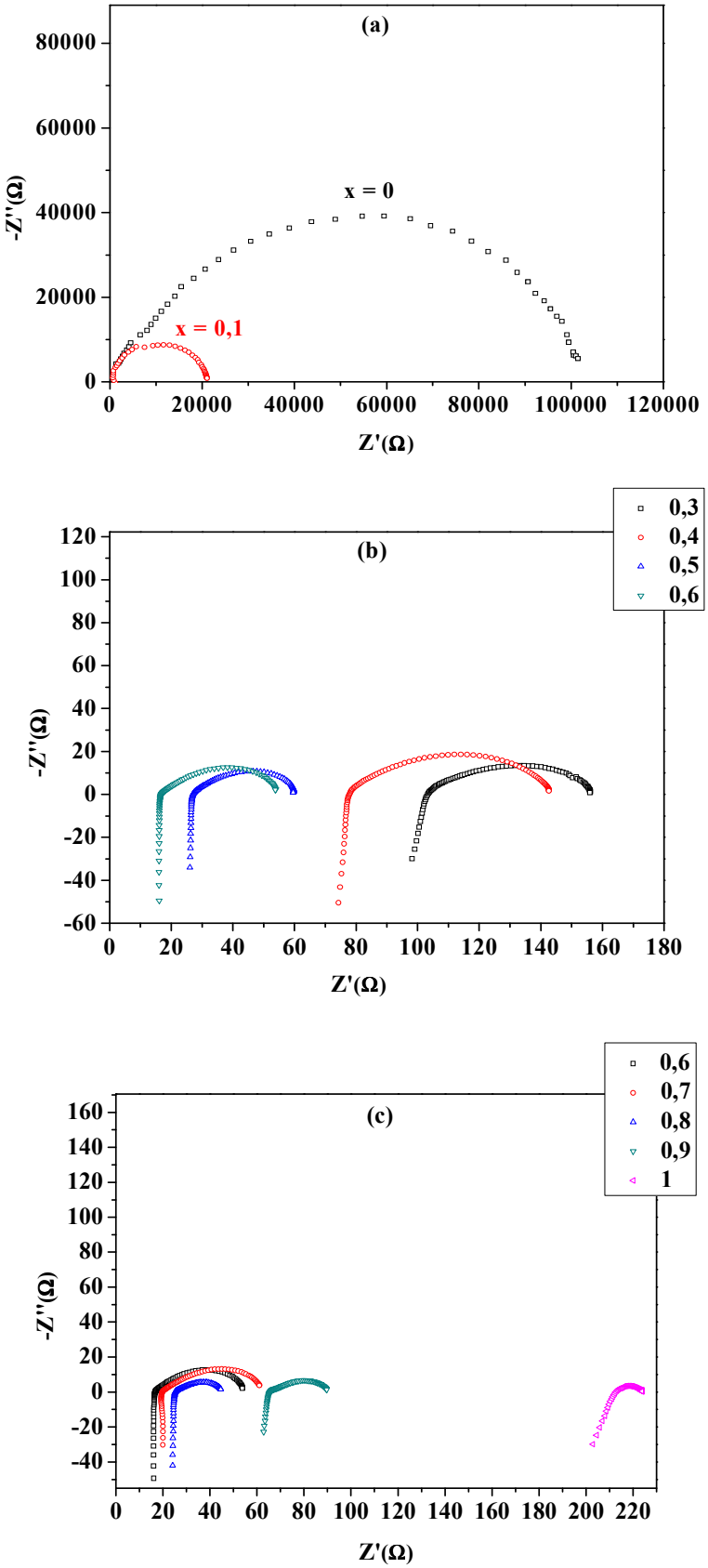
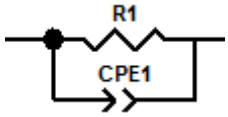
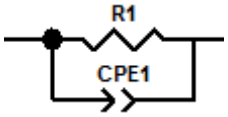
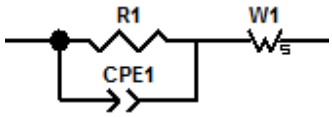
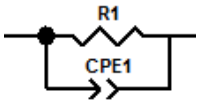
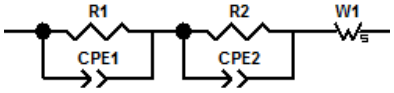
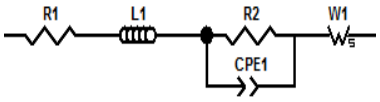


Figure V.3 (a, b, c) : Diagrammes de Nyquist obtenus à 700°C pour le système $(1-x)CeO_2 . x/2Bi_2O_3$. (a) : x = 0 et 0,1 ; (b) : $0,3 \leq x \leq 0,6$ et (c) : $0,6 \leq x \leq 1$.

V.3 Circuits électriques équivalents

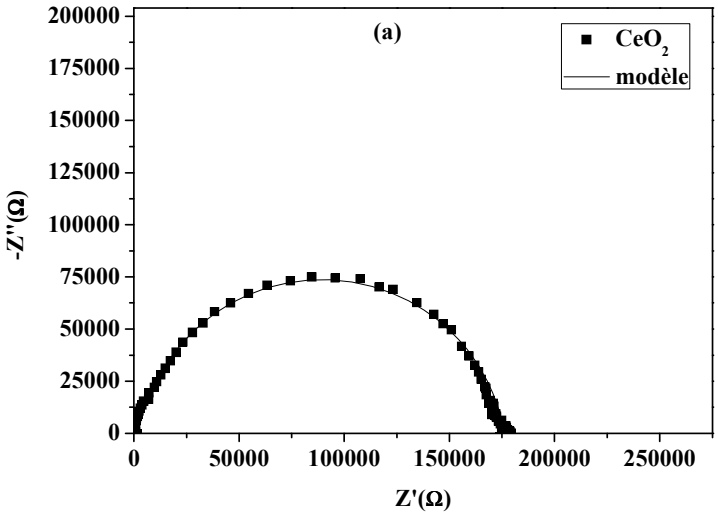
La modélisation des résultats expérimentaux a nécessité l'emploi de plusieurs circuits électriques équivalents selon la composition de l'échantillon et le domaine de la température. Dans le tableau V.1 nous présentons les circuits électriques équivalents qui nous ont permis d'obtenir le meilleur accord entre les résultats expérimentaux et les résultats de modélisation pour chaque échantillon.

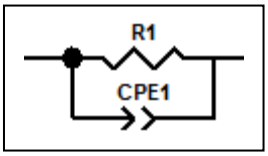
Tableau V.1 : Circuits électriques équivalents en fonction de la composition x et de la température Θ.

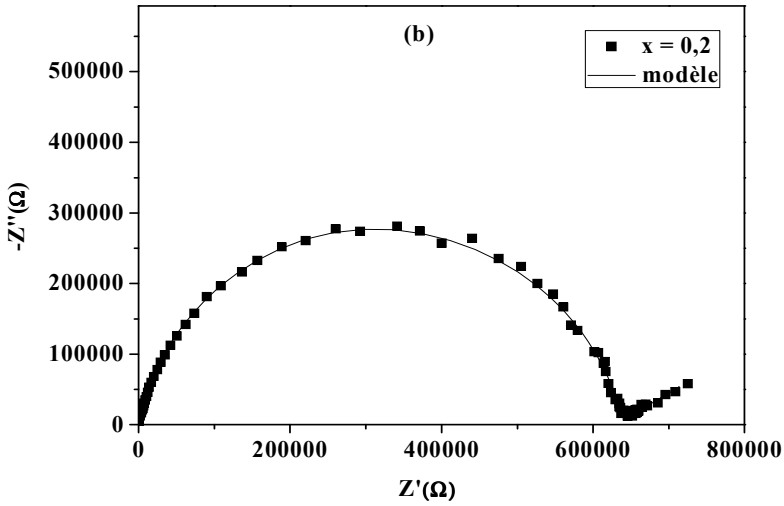
Fraction x en bismuth	Température (°C)		
0 et 0,1	25 - 750		
			
0,2	25 - 500	500 - 750	
			
0,3 à 1	25 - 300	300 - 500	500 - 750
			

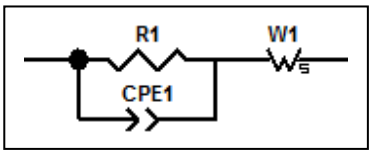
Avec : R_i : Résistance ; CPE_i : Elément à angle de phase constante ; W_1 : Impédance de Warburg ; L_1 : Inductance des fils.

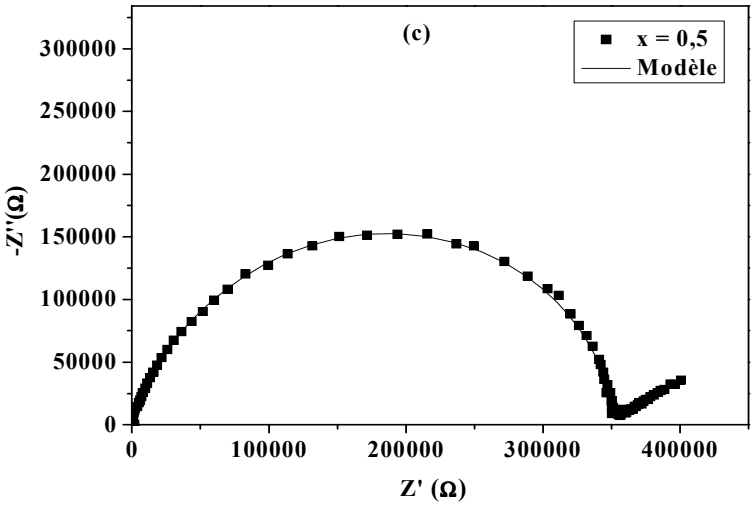
La figure V.4 (a, b, c, d) permet de comparer les résultats expérimentaux aux résultats de simulation obtenus à partir de circuits électriques équivalents adaptés, à différentes températures et pour les compositions : x = 0 ; 0,2 ; 0,5 et 0,8.

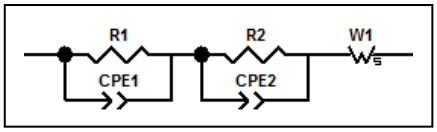

(a)
CeO2
modèle
-Z''(Ω)
Z'(Ω)
0
25000
50000
75000
100000
125000
150000
175000
200000
0
50000
100000
150000
200000
250000


R1
CPE1


(b)
x = 0,2
modèle
-Z''(Ω)
Z'(Ω)
0
100000
200000
300000
400000
500000
0
200000
400000
600000
800000


R1
W1
CPE1


(c)
x = 0,5
Modèle
-Z''(Ω)
Z' (Ω)
0
50000
100000
150000
200000
250000
300000
0
100000
200000
300000
400000


R1
R2
W1
CPE1
CPE2

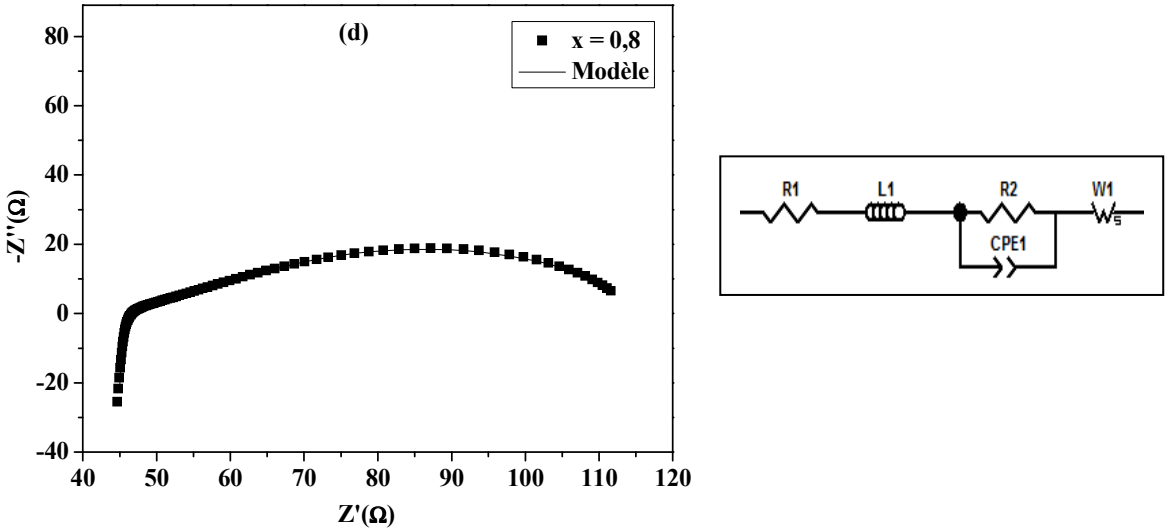


Figure V.4 : Résultats expérimentaux de mesures d'impédance complexe du système $(1-x)CeO_2 .x/2Bi_2O$ et résultats de modélisation à l'aide du circuit électrique équivalent correspondant. (a) : x = 0 ; (b) : x = 0,2 ; (c) : x = 0,5 et (d) : x = 0,8.

D'une manière générale, on observe un bon accord entre les données expérimentales et les résultats de modélisations. Les valeurs numériques des paramètres électriques issus des simulations, pour le système $(1-x)CeO_2 . x/2Bi_2O$, sont détaillées dans le paragraphe suivant.

V.4 Valeurs des paramètres électriques en fonction de x et de la température Θ

V.4.1 Évolution en fonction de la température Θ

V.4.1.1 Paramètres électriques pour des compositions $0 \leq x \leq 0,2$

Rappelons que toutes les modélisations ont été réalisées à l'aide du logiciel Z-view [1]. Les tableaux V.1 (x = 0) ; V.2 (x = 0,1) et V.3 (x = 0,2) rassemblent les paramètres des circuits R//CPE dans le domaine de températures de 100 à 750°C pour les échantillons du système substitué $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-z}$ ($0 \leq x \leq 0,2$).

Tableau V.1 : Paramètres électriques du modèle R_1 // CPE_1 pour l'oxyde de cérium pur (x=0).

Température (°C)	**Résistance (R_1 / 10^4) (Ω)**	**A_1 (*) / 10^{-11} {$(Hz)^{-n}$. $(\Omega)^{-1}$}**	**n_1**
100	9988	1,3	0,93
150	6782	1,9	0,95
200	4386	2,7	0,94
250	3009	2,3	0,92
300	2101	2,5	0,90
350	1646	3,0	0,92
400	1361	3,7	0,93
450	1074	4,2	0,91
500	584	5,0	0,91
550	212	5,7	0,89
600	76	6,1	0,86
650	29	6,2	0,87
700	12	7,1	0,86
750	6	9,1	0,86

(*) : $1/Z(CPE) = A_1 (j\omega)^{n_1}$

Tableau V.2 : Paramètres électriques du modèle R_1 // CPE_1 pour la composition x = 0,1.

Température (°C)	**Résistance (R_1 / 10^4) (Ω)**	**A_1 / 10^{-11} {$(Hz)^{-n}$. $(\Omega)^{-1}$}**	**n_1**
100	89220	1,7	0,96
150	36750	1,8	0,95
200	20640	1,3	0,95
250	8808	1,9	0,95
300	4258	1,7	0,94
350	2338	1,9	0,94
400	1210	2,8	0,91
450	360	2,9	0,91
500	118	3,7	0,91
550	46	4,4	0,88
600	17	4,9	0,89
650	6	6,0	0,88
700	2	9,6	0,85
750	1	25,6	0,81

(*) : $1/Z(CPE) = A_1 (j\omega)^{n_1}$

Tableau V.3 : Paramètres électriques du modèle R_1 // CPE_1 pour la composition x = 0,2.

Température (°C)	**Résistance (R_1 / 10^3) (Ω)**	**A_1 / 10^{-11} {$(Hz)^{-n}$. $(\Omega)^{-1}$}**	**n_1**
100	682100	2,0	0,95
150	546400	1,8	0,97
200	247200	2,4	0,92
250	89700	2,8	0,94
300	13665	2,4	0,91
350	2885	3,1	0,92
400	625	3,6	0,91
450	159	3,8	0,90
500	53	4,7	0,91
550	18	6,3	0,90
600	8	15,8	0,86
650	3	13,7	0,83
700	1	33,2	0,80
750	0,6	41,6	0,81

(*) : $1/Z(CPE) = A_1 (j\omega)^{n_1}$

Dans tout le domaine de températures et pour toutes les compositions étudiées, on constate que, lorsque la température augmente, la résistance R_1 diminue, A_1 augmente et le paramètre n_1 diminue. Rappelons que les valeurs de l'exposant n_1 sont principalement reliées à l'homogénéité (ou l'hétérogénéité) du matériau. Ces dernières varient de 0,97 à 0,80. Ceci indique que les différents échantillons du système substitué sont toutefois relativement homogènes. D'autre part, on peut considérer que le cercle associé au circuit électrique R_1 // CPE_1 correspond à la réponse électrique en volume du matériau, A_1 ayant un ordre de grandeur variant de 10^{-11} à 10^{-10} en unité adaptée.

V.4.1.2 Paramètres électriques pour des compositions $0,3 \leq x \leq 1$

Dans ce domaine de compositions, nous présentons à titre d'exemple, les valeurs modélisées de chaque circuit électrique équivalent du système $(1-x)CeO_2 \,.\, x/2Bi_2O_3$ pour les compositions x = 0,5 et x = 0,7 (Tableaux V.4 et V.5).

Tableau V.4 : Paramètres électriques des circuits équivalents modélisant les diagrammes de Nyquist en fonction de la température pour x = 0,5.

Modèle : $1/Z_1 = 1/R_1 + A_1(j\omega)^{n_1}$								
Température (°C)	$(R_1/10^6)$ (Ω)	$A_1 / 10^{-11}$ $\{(Hz)^{-n} . (\Omega)^{-1}\}$	n_1					
110	890	0,9	0,97					
150	408	1,6	0,98					
200	69	2,3	0,96					
250	6	4,2	0,89					
Modèle : $Z_1 + Z_2$; $1/Z_1 = 1/R_1 + A_1(j\omega)^{n_1}$; $1/Z_2 = 1/R_2 + A_2(j\omega)^{n_2}$								
Température (°C)	$(R_1/10^3)$ (Ω)	$A_1 / 10^{-11}$ $\{(Hz)^{-n} . (\Omega)^{-1}\}$	n_1	$(R_2/10^2)$ (Ω)	$A_2 / 10^{-9}$ $\{(Hz)^{-n} . (\Omega)^{-1}\}$	n_2		
300	501	6,5	0,96	550	0,1	0,70		
350	49	6,3	0,94	70	2,9	0,69		
400	11	8,5	0,94	17	2,6	0,61		
450	2	9,2	0,88	3	3,8	0,60		
Modèle : $Z = Z_3 + Z_4 + Z_w$ **$Z_3 = R_3 + jL\omega$; $1/Z_4 = 1/R_4 + A_4(j\omega)^{n_4}$; $Z_w = R_w.\mathrm{Tanh}[(jA_w\omega)^{n_w}] / (jA_w\omega)^{n_w}$**								
Température	R_3 (Ω)	$L / 10^{-6}$ (H)	R_4 (Ω)	$A_4 / 10^{-4}$ $\{(Hz)^{-n} . (\Omega)^{-1}\}$	n_4	R_w (Ω)	$A_w / 10^{-3}$	n_w
520	365	1,12	772	0,7	0,65	1380	124,2	0,38
550	223	2,55	460	1,1	0,62	653	60,3	0,39
600	110	3,22	150	1,8	0,63	227	26,0	0,41
650	55	3,37	130	1,4	0,66	117	11,3	0,40
700	26	3,43	10	4,4	0,70	26	6,0	0,41
750	14	3,45	0,5	6,7	0,66	7	2,3	0,50

Tableau V.5 : Paramètres électriques des circuits équivalents modélisant les diagrammes de Nyquist en fonction de la température pour x = 0,7.

Modèle : $1/Z_1 = 1/R_1 + A_1(j\omega)^{n_1}$								
Température (°C)	$(R_1/10^6)$ (Ω)	$A_1 / 10^{-11}$ $\{(Hz)^{-n} . (\Omega)^{-1}\}$	n_1					
110	932	9,9	0,97					
150	482	8,1	0,98					
200	191	10,9	0,87					
250	8	33,7	0,81					

Modèle : $Z_1 + Z_2$; $1/Z_1 = 1/R_1 + A_1(j\omega)^{n_1}$; $1/Z_2 = 1/R_2 + A_2(j\omega)^{n_2}$								
Température	$(R_1/10^3)$ (Ω)	$A_1 / 10^{-10}$ $\{(Hz)^{-n} . (\Omega)^{-1}\}$	n_1	$(R_2/10^2)$ (Ω)	$A_2 / 10^{-8}$ $\{(Hz)^{-n} . (\Omega)^{-1}\}$	n_2		
300	667	1,3	0,93	124	0,03	0,78		
350	57	1,8	0,92	12	0,2	0,61		
400	8	3,6	0,90	7	2,4	0,54		
450	2	3,9	0,81	3	2,0	0,51		

Modèle : $Z = Z_3 + Z_4 + Z_w$

$Z_3 = R_3 + jL\omega$; $1/Z_4 = 1/R_4 + A_4(j\omega)^{n_4}$; $Z_w = R_w.\mathrm{Tanh}[(jA_w\omega)^{n_w}] / (jA_w\omega)^{n_w}$

Température	R_3 (Ω)	$L / 10^{-6}$ (H)	R_4 (Ω)	$A_4 / 10^{-4}$ $\{(Hz)^{-n} . (\Omega)^{-1}\}$	n_4	R_w (Ω)	$A_w / 10^{-3}$	n_w
560	109	1,4	1034	1,2	0,67	258,0	7,9	0,25
600	84	3,1	172	4,0	0,72	71,0	8,5	0,27
650	32	3,5	126	34,0	0,71	43,0	3,2	0,30
700	19	2,4	22	28,0	0,54	24,0	18,0	0,41
750	12	3,6	3	77,0	0,59	0,3	0,1	0,37

Avec :

R_i : Résistances ;

R_w : Résistance de Warburg ;

L : Inductance des fils des mesures ;

n_i : exposant lié à l'angle de dépression ;

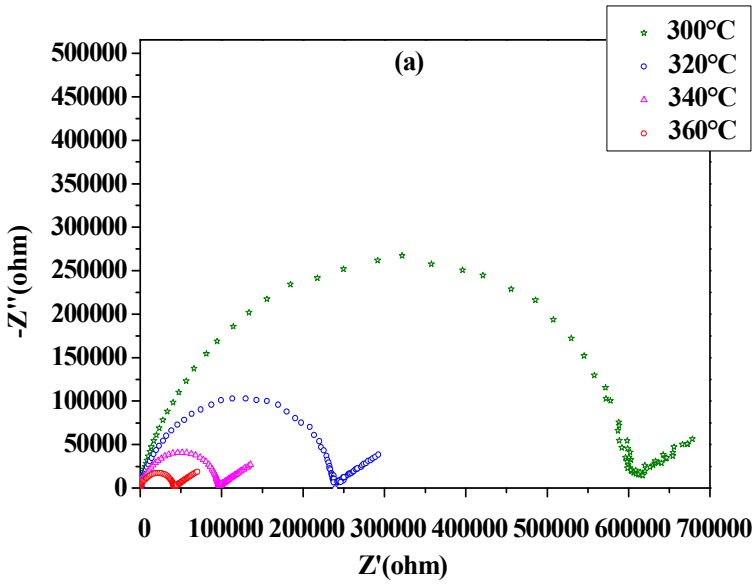
A_i : Dans ces modèles, ce paramètre est lié à la capacité du circuit électrique dont l'impédance Z_C est : $1/Z_C = A_i (j\omega)^n$. Pour n=1, A_i a la dimension d'une capacité ($A_i = C$). L'unité de A_i est une fonction de l'exposant n ($A_i = \{(Hz)^{-n} . (\Omega)^{-1}\}$).

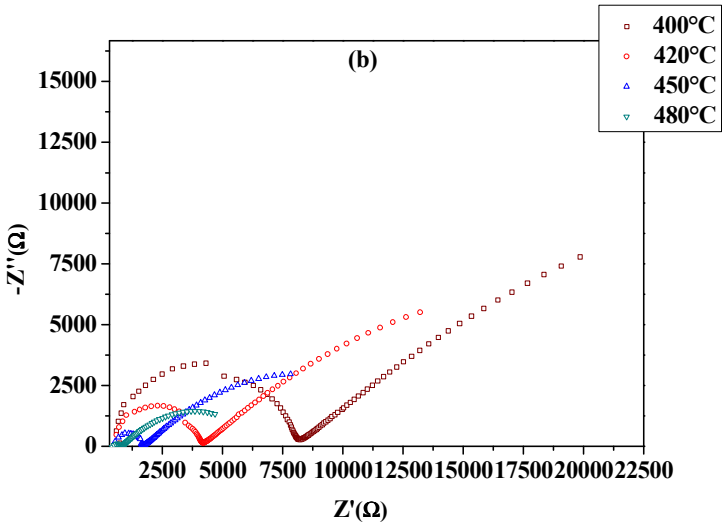
Á des températures T≤500°C, l'interprétation des représentations de Nyquist est simple. Elle correspond à la réponse électrique du matériau. Le cercle associé au circuit électrique R_1//CPE_1 permet de déterminer la conductance du matériau en volume, A_1 ayant un ordre de grandeur de 10^{-11} jusqu'à 10^{-10}, en unité adaptée. Le cercle associé au circuit R_2//CPE_2 est lié à la conduction dans les joints de grains, A_2 étant de l'ordre de 10^{-9} jusqu'à 10^{-8}, en unité adaptée.

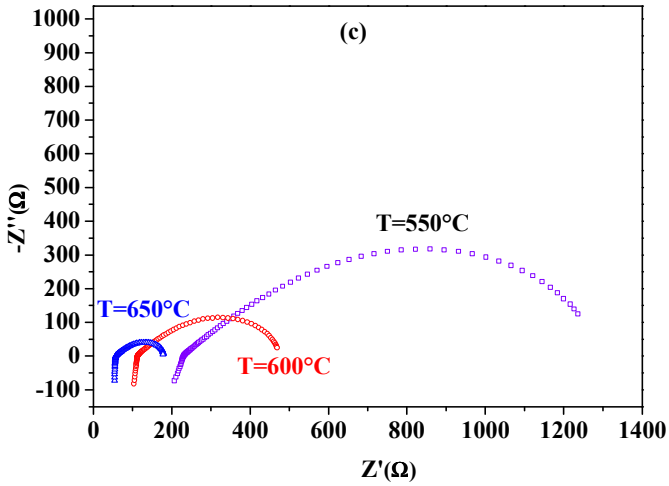
Dans la gamme de température T>500°C, cette interprétation devient plus compliquée. Les valeurs d'impédance Z peuvent être décrites à partir de plusieurs composants électriques. La valeur générale Z a été exprimée au moyen de trois composantes telle que : $\mathbf{Z = Z_3 + Z_4 + Z_w}$.

La contribution Z_3 correspond à une impédance des matériaux en volume couplée à l'inductance des fils (métalliques) assurant la connectique. Par contre, les contributions Z_4 et Z_w pourraient être associées à une conduction ionique correspondant à la diffusion d'oxygène le long des interfaces électrode-matériau. Cette diffusion ionique apparaitrait ainsi à haute température du fait de l'accroissement de mobilité des ions oxygène de la phase riche en bismuth, et deviendrait plus importante dans le cas de l'oxyde de bismuth pur, conformément aux résultats de la littérature.

Les figures V.5 et V.6 montrent l'évolution des diagrammes de Nyquist en fonction de la température pour les compositions x = 0,5 et x = 0,7 respectivement. La diminution des tailles des demi-cercles en fonction de la température indique clairement une augmentation de la conductivité.







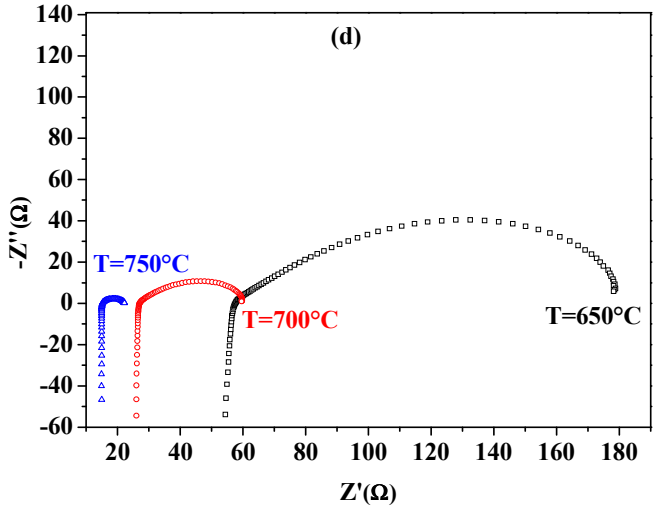
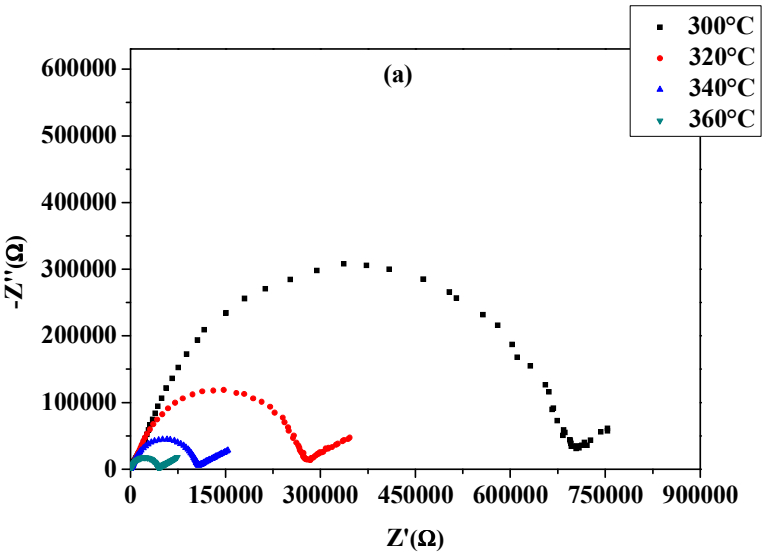
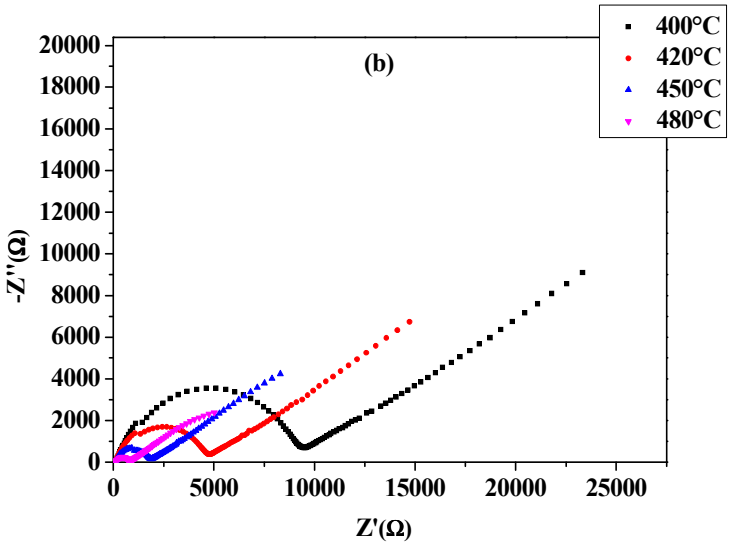
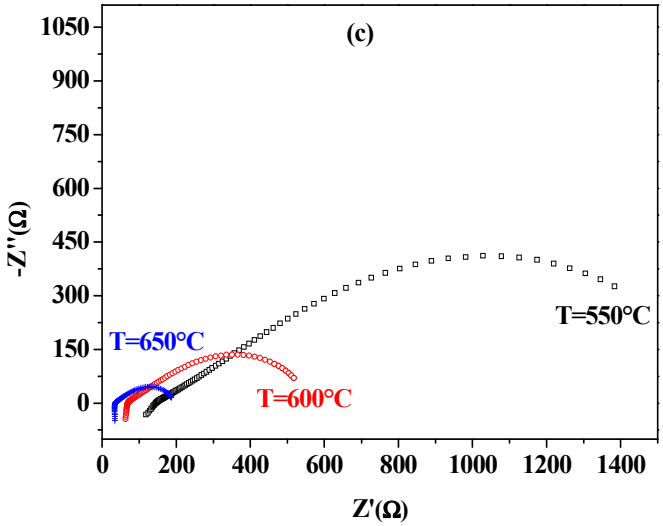


Figure V.5 (a, b, c, d) : Représentation Nyquist de l'échantillon de composition x = 0,5 en fonction de la température. (a) : 300°C≤T≤360°C ; (b) : 400°C≤T≤480°C ; (c) : 550°C≤T≤650°C et (d) : 650°C≤T≤750°C.


(a)
300°C
320°C
340°C
360°C
-Z''(Ω)
Z'(Ω)
0
100000
200000
300000
400000
500000
600000
150000
450000
750000
900000


(b)
400°C
420°C
450°C
480°C
-Z''(Ω)
Z'(Ω)
0
2000
4000
6000
8000
10000
12000
14000
16000
18000
20000
5000
15000
25000


(c)
T=550°C
T=650°C
T=600°C
-Z''(Ω)
Z'(Ω)
0
150
300
450
600
750
900
1050
200
400
800
1000
1200
1400

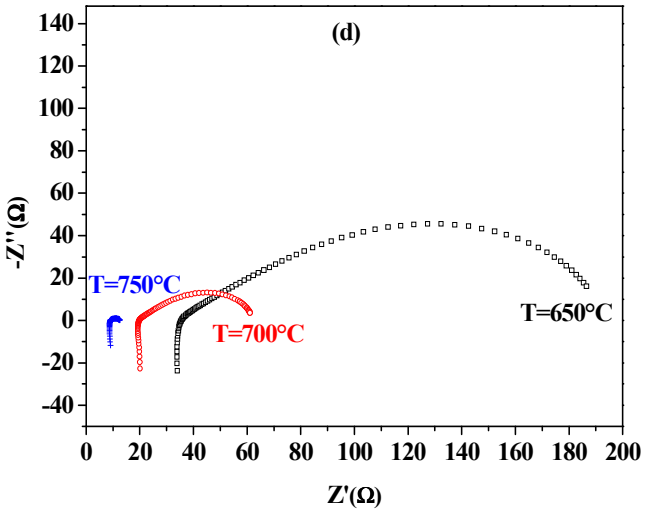


Figure V.6 (a, b, c, d) : Représentation Nyquist de l'échantillon de composition x = 0,7 en fonction de la température. (a) : 300°C≤T≤360°C ; (b) : 400°C≤T≤480°C ; (c) : 550°C≤T≤650°C et (d) : 650°C≤T≤750°C.

V.4.2 Évolution en fonction de la composition x

Les tableaux V.6 et V.7 rassemblent les paramètres des circuits électriques équivalents modélisant les diagrammes de Nyquist, en fonction de la composition, aux deux températures T=400°C et T=700°C respectivement.

Tableau V.6 : Paramètres électriques des circuits équivalents modélisant les diagrammes de Nyquist, en fonction de la composition, à 400°C.

Modèle : $1/Z_1 = 1/R_1 + A_1(j\omega)^{n_1}$						
Fraction x	$(R_1/10^4)$ (Ω)	$A_1 / 10^{-11}$ (*)	n_1			
0	1361	3,7	0,93			
0,1	1210	2,8	0,91			
0,2	62	3,6	0,91			
Modèle : $Z_1 + Z_2$; $1/Z_1 = 1/R_1 + A_1 (j\omega)^{n_1}$; $1/Z_2 = 1/R_2 + A_2(j\omega)^{n_2}$						
	$(R_1/10^3)$ (Ω)	$A_1 / 10^{-11}$ (*)	n_1	$(R_2/10^2)$ (Ω)	$A_2 / 10^{-9}$ (*)	n_2
0,3	52	7,5	0,98	164	0,3	0,78
0,4	26	7,9	0,96	25	7,3	0,63
0,5	11	8,5	0,94	17	2,6	0,61
0,6	12	13,5	0,97	8	98,0	0,55
0,7	8	35,8	0,90	7	24,0	0,54
0,8	10	47,5	0,87	6	19,1	0,56
0,9	30	17,1	0,92	31	13,5	0,54
1	40	28,0	0,93	147	0,8	0,78

(*) : (en unité adaptée : $\{(Hz)^{-n} . (\Omega)^{-1}\}$)

Tableau V.7 : Paramètres électriques des circuits équivalents modélisant les diagrammes de Nyquist, en fonction de la composition, à 700°C.

Modèle : $1/Z_1 = 1/R_1 + A_1(j\omega)^{n_1}$								
Fraction x	$(R_1/10^4)$ (Ω)	$A_1 / 10^{-11}$ (*)	n_1					
0	12	7,1	0,86					
0,1	2	9,6	0,85					
0,2	1	33,2	0,80					
Modèle : $Z = Z_3 + Z_4 + Z_w$ **$Z_3 = R_3 + jL\omega$; $1/Z_4 = 1/R_4 + A_4 (j\omega)^{n_4}$; $Z_w = R_w.\mathrm{Tanh}[(jA_w\omega)^{n_w}] / (jA_w\omega)^{n_w}$**								
Fraction x	R_3 (Ω)	$L / 10^{-6}$ (H)	R_4 (Ω)	$A_4 / 10^{-4}$ (*)	n_4	R_w (Ω)	$A_w / 10^{-3}$	n_w
0,3	99	2,2	10	4,3	0,54	49	1,8	0,32
0,4	76	3,2	24	2,6	0,58	45	3,2	0,40
0,5	26	3,4	6	4,4	0,70	26	6,0	0,41
0,6	16	3,6	13	10,8	0,70	27	15,0	0,40
0,7	19	2,4	22	28,0	0,54	24	18,0	0,41
0,8	24	3,6	2	43,1	0,35	20	25,0	0,35
0,9	61	2,4	4	38,3	0,45	25	12,4	0,34
1	275	2,7	111	2,3 E-10	1	88	7,2 E-6	0,17

(*) : (en unité adaptée : $\{(Hz)^{-n} . (\Omega)^{-1}\}$)

D'après les valeurs des tableaux ci-dessus, on constate que la résistance du matériau (notée R_1, puis R_3) et celle des joints de grains R_2 diminue en fonction de la composition jusqu'à x=0,7, puis augmente. Par contre, les résistances de l'électrode R_4 et de Warburg R_w varient d'une façon irrégulière. De même, les paramètres A_1 et A_2 (volume et joints de grains) puis A_4 et A_w (interface électrode-matériau et diffusion ionique) varient aussi irrégulièrement. L'exposant n_w est inférieur à 0,5, valeur théorique attendue de Warburg. Ceci peut être lié à la présence d'hétérogénéités.

V.5 Évolution de la conductivité en fonction de x et de la température Θ

V.5.1 Évolution en fonction de la température Θ

La figure V.7 présente respectivement la variation de lg(σ) en fonction de la température, allant de 100 à 750°C, pour l'oxyde de cérium pur (Figure V.7a), pour les valeurs x = 0,4 (Figure V.7b) ; x = 0,8 (Figure V.7c) et x = 1 (Figure V.7d).

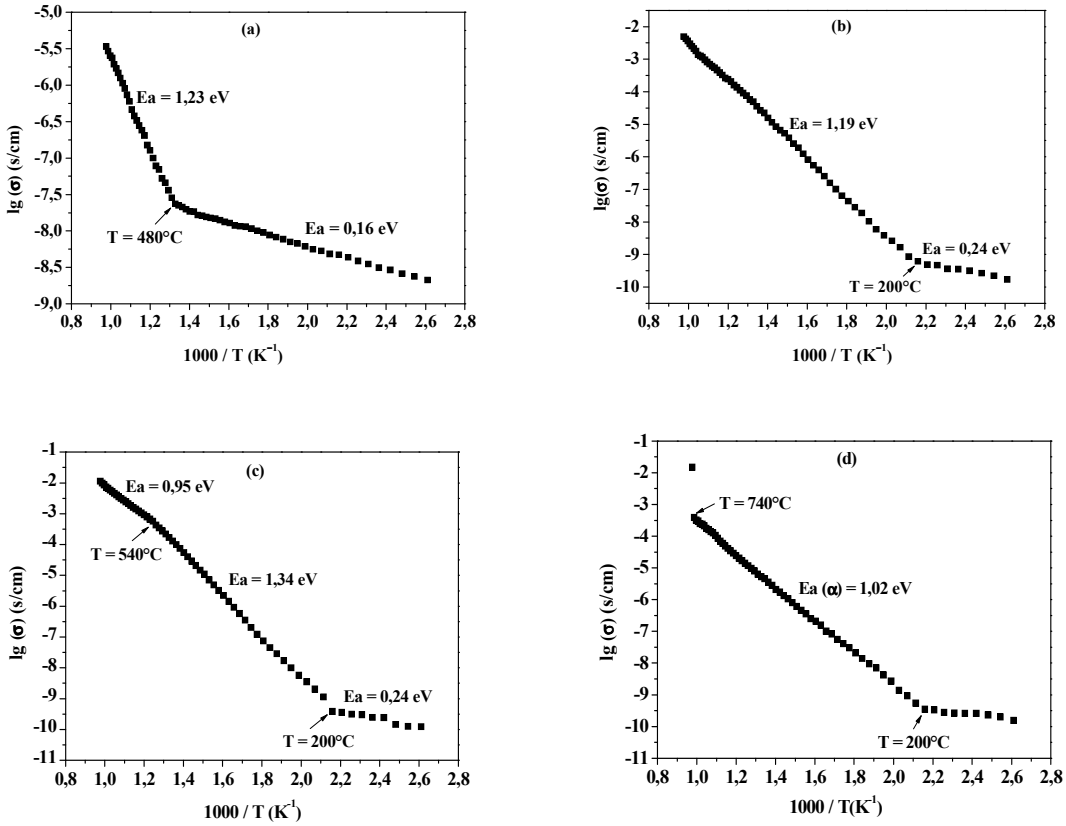


Figure V.7 (a, b, c, d) : Evolution de la conductivité en fonction de 1000/T, la température étant en K. (a) : x = 0 ; (b) : x = 0,4 ; (c) : x =0,8 et (d) : x = 1.

D'après cette figure, la représentation d'Arrhénius lg(σ) en fonction de l'inverse de la température T (K) présente des demi-droites associées à des mécanismes de conduction thermiquement activés.

Dans les domaines des basses températures à Θ < 480°C pour l'oxyde de cérium pur (figure 7a), ou à Θ < 200°C pour les compositions x = 0,4 ; 0,8 et 1 (figure 7b, 7c, 7d), nous sommes dans le domaine dit « extrinsèque », pour lequel la conduction est fortement influencée par les défauts extrinsèques. Une faible conductivité est observée avec une énergie d'activation très faible.

Á plus haute température, nous sommes dans le domaine « intrinsèque ». La conduction de la cérine s'effectue alors par ses propres porteurs de charges. Autrement dit, dans ce domaine, la conductivité est essentiellement due aux électrons dans le cas de la cérine pure, et dans le cas des échantillons riches en bismuth (x=0,8 et x=1) à la contribution ionique due aux lacunes d'oxygène. Le changement de pente observé à Θ = 540°C, pour la composition x=0,8 (figure 7c) est associé à une diminution de l'énergie d'activation lorsque Θ augmente : cette modification résulte en fait du changement d'allure des diagrammes de

Nyquist aux basses fréquences, c'est-à-dire du comportement électrique lié aux interfaces électrode –matériau. En d'autres termes, le changement de pente serait lié à une contribution ionique majeure due à la diffusion des ions oxygène, traduite notamment par des composantes électriques type Warburg.

La conductivité peut être mixte pour des compositions intermédiaires (0,2<x<0,6). L'énergie d'activation dans le domaine intrinsèque est de l'ordre de E_a = 1,23 eV pour la cérine pure (x=0), à rapprocher de celle trouvée dans la littérature qui est de 1,2 eV [4]. De même, l'énergie d'activation de l'échantillon x = 0,8 (Figure.7c), possédant une structure quadratique vaut E_a = 1,34 eV, en bon accord avec celle trouvée dans la littérature qui est de l'ordre 1,37 eV [5]. Dans le cas de la phase α-Bi_2O_3, la conductivité a été attribuée pour l'essentiel à la contribution ionique. L'énergie d'activation est de l'ordre de E_a = 1,02 eV [6]. Le saut de conductivité à Θ = 740°C observé dans le cas de l'oxyde de bismuth pur (Figure 7d), résulte directement du changement de phase {monoclinique α-Bi_2O_3 ➔ cubique δ-Bi_2O_3} [7-9]. Ce résultat est confirmé par l'analyse thermique différentielle ATD de la phase α-Bi_2O_3 (Figure V.8). En effet, en montée en température, le thermogramme de l'oxyde de bismuth pur obtenu après traitement thermique à 600°C, montre deux pics endothermiques. Le premier pic endothermique à T=733°C correspond à la transition α (Bi_2O_3) ➔ δ (Bi_2O_3). Tandis que le deuxième pic à T=820°C est attribué à la fusion de l'oxyde [9, 10]. En refroidissement, le thermogramme montre deux pics exothermiques. Le premier pic situé à T=779°C correspond à la cristallisation de la phase δ (Bi_2O_3) par contre le deuxième pic à T=634°C correspond à la transition allotropique δ(Bi_2O_3) ➔ β(Bi_2O_3). Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature [6, 10].

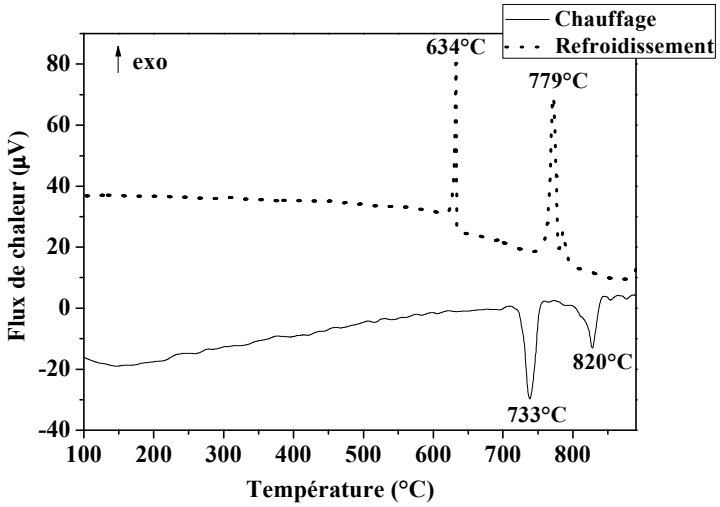


Figure V.8 : Courbe ATD de la phase α d'oxyde de bismuth pur traité à 600°C.

L'évolution de la conductivité lg(σ) en fonction de la température, dans le domaine de température allant de 400 à 750°C, pour les différents échantillons appartenant au système $(1-x)CeO_2 . x/2Bi_2O$ est illustrée dans la figure V.9a et 9b.

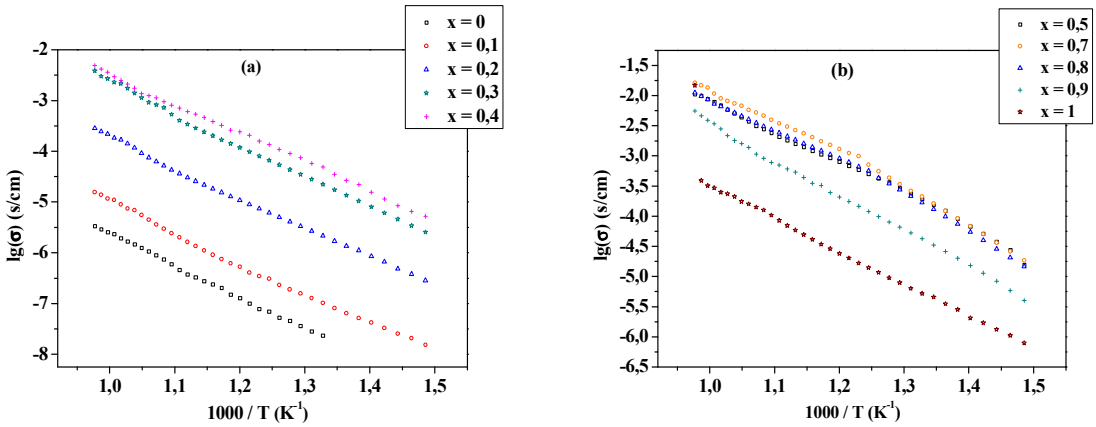


Figure V.9 (a, b) : Evolution de la conductivité en fonction de 1000/T à différentes compositions. (a) : 0≤x≤0,4 et (b) : 0,5≤x≤1, la température étant en K.

À partir des Figures V.9a et 9b, nous avons calculé les énergies d'activation attribuables à chaque échantillon dans le domaine de température 100 à 750°C. Le tableau V.6 regroupe les résultats obtenus.

Tableau V.6 : Energies d'activation du système $(1-x)CeO_2 . x/2Bi_2O_3$ ($0 \leq x \leq 1$).

Energies d'activations E_{act} (eV)			
x	T ≤ 480°C	480°C ≤ T≤ 750°C	
0	0,16	1,23	
	T ≤ 250°C	250°C ≤ T≤ 750°C	
0,10	0,31	1,16	
0,20	0,18	1,09	
0,30	0,48	1,15	
0,40	0,24	1,19	
	T ≤ 200°C	200°C ≤ T ≤ 500°C	500°C ≤ T ≤ 750°C
0,50	0,26	1,28	0,97
0,60	0,36	1,40	1,05
0,70	0,25	1,36	0,95
0,80	0,24	1,34	0,95
0,90	0,24	1,24	
	T ≤ 200°C	200°C ≤ T ≤ 740°C	
1	0,13	1,02	

Pour les compositions 0,1< x < 0,4 et entre 250 et 750°C l'énergie d'activation est de l'ordre de 1,15 eV. Pour les compositions 0,5< x < 0,9 on observe des changements de pente vers 500°C, avec une énergie d'activation de 1,35 eV pour des températures Θ<500°C et une énergie d'activation d'environ 1 eV pour Θ > 500°C. Ces modifications peuvent être interprétées en termes de nature de porteurs de charges et principalement du fait de l'augmentation de la contribution ionique (en ions oxygène).

V.5.2 Évolution en fonction de la composition x

La figure V.10, rassemble les valeurs du logarithme de la conductivité en fonction de la composition x et de la température (400 à 750°C). La figure V.11 montre la variation du volume de l'unité formulaire A_4O_8 correspondant à chaque phase obtenue. Cette unité A_4O_8 a été définie au chapitre III. D'après la figure V.10, on observe une première augmentation de lg(σ) dans le domaine de solution solide (0 ≤ x ≤ 0,20). Pour les compositions 0,3 ≤ x ≤ 0,7, on constate une augmentation régulière de log(σ) avec un maximum à x=0,70. Par contre cette dernière diminue pour 0,70 ≤ x ≤ 1.

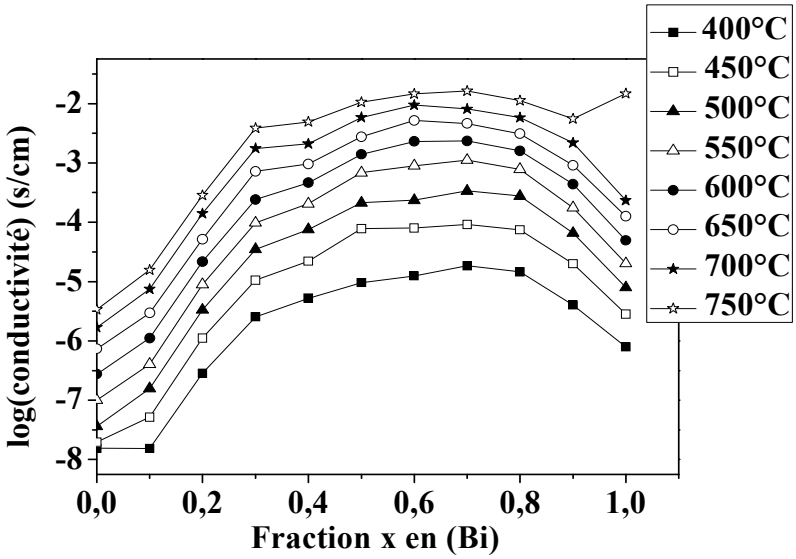


Figure V.10 : Evolution de lg(σ) en fonction de la fraction x en bismuth à différentes valeur de températures (400°C≤T≤750°C).

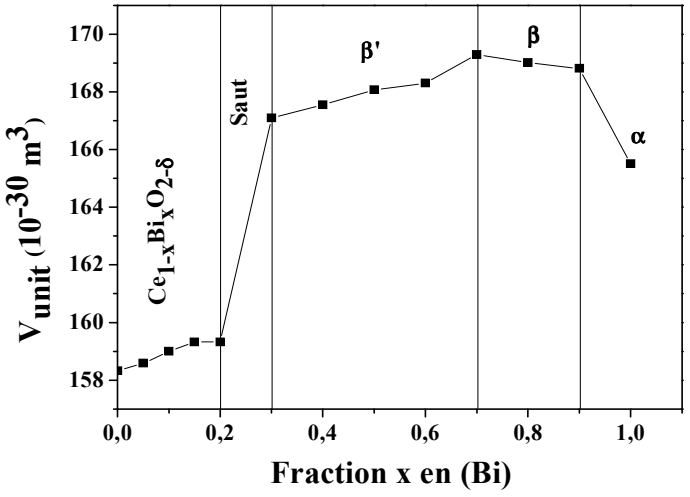


Figure V.11 : Variation de volume de l'unité formulaire A_2O_4 en fonction de la fraction x en bismuth. (1) : unité Ce_2O_4 pour la solution solide cubique $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-z}$ ($0 \leq x \leq 0,2$) ; (2) : unité $Bi_2O_3\square$ pour les phases quadratiques β', β et pour la phase monoclinique α ($0,30 \leq x \leq 1$) ; (3) : Maximum de conductivité pour x = 0,7.

Pour les compositions $0 \leq x \leq 0,2$, la conductivité de la phase cubique substituée $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-x/2}\square_{x/2}$ augmente avec la fraction x en bismuth. Ce résultat est généralement lié à l'augmentation du nombre de lacunes d'oxygène □ dues à la substitution des ions Ce^{4+} par les ions Bi^{3+} [11, 12]. Le même résultat a été obtenu par P. Shuk *et al* [13] dans le cas de la cérine substituée par l'europium $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-z}$ et S. Dikmen *et al* [14] dans le cas de $Ce_{1-x}La_xO_{2-z}$. Pour les compositions $0,30 \leq x \leq 0,70$, on observe une nouvelle évolution avec un maximum de conductivité pour la fraction x = 0,7. Cette évolution peut être expliquée en tenant compte de l'existence d'un système hétérogène biphasé. Une solution solide limite, riche en cérium mais minoritaire en fraction molaire, coexiste avec la phase β' d'oxyde de bismuth qui présente probablement des défauts de cérium au sein de son réseau. Par ailleurs, la phase β'-Bi_2O_3 se caractérise par un volume de l'unité formulaire $Bi_2O_3\square$ plus grand que celui de la phase cubique Ce_2O_4 (Figure V.11). Dans ce domaine de compositions, lorsque x augmente le taux de phase cubique (limite), riche en cérium, diminue et celui de phase β' augmente : comme cette dernière est une très bonne conductrice ionique, il est normal de voir augmenter la conductivité globale du matériau.

Á partir de x = 0,7 la conductivité diminue. Ceci peut être attribué à la présence des phases β et α de Bi_2O_3 possédant un volume d'unité A_4O_8 inférieur à celui offert par la phase β' et des surfaces spécifiques plus faibles en raison de la croissance des cristaux de la phase

de bismuth [15]. Ce qui reviendrait à considérer que ces phases β et α seraient moins conductrices (ioniques) que le système mixte correspondant à la fraction x=0,7, dominé par la phase quadratique β'.

Dans le cas de la phase monoclinique pure de Bi_2O_3 obtenue pour x = 1 et à Θ = 740°C, on observe une forte augmentation de la conductivité due à la transition de phase α (Bi_2O_3) ➔ δ (Bi_2O_3). La phase monoclinique α se transforme en effet en phase cubique δ à 733°C.

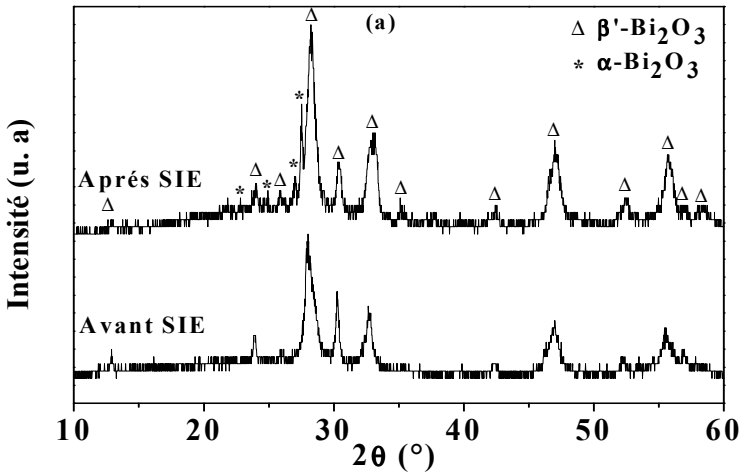
L'oxyde de bismuth en phase cubique δ-Bi_2O_3 est déjà connu pour être un excellent conducteur ionique. Cette phase se différencie des autres oxydes conducteurs ioniques de structure fluorine par le fait qu'elle présente un fort désordre intrinsèque (comme par exemple l'iodure d'argent α - AgI). Cette phase désordonnée possède une structure fluorine lacunaire comportant 25% de lacunes en oxygène $Bi_4O_6\square_2$ (signe : □ pour lacune d'oxygène) : ce nombre important des défauts ponctuels intrinsèques lui confère cette conductivité ionique exceptionnellement élevée sans qu'il soit nécessaire d'introduire par dopage des porteurs de charge à partir d'ions sous-valents [16].

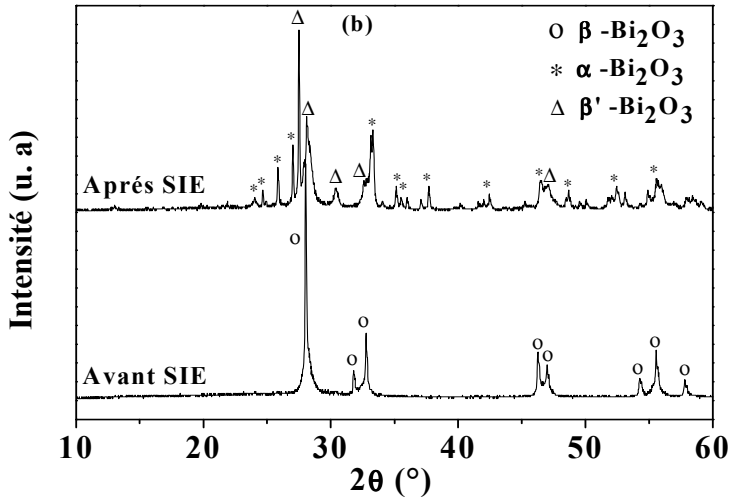
V.6 Identification des phases après cyclages thermiques

Afin d'identifier les phases obtenues à l'issue des cyclages thermiques liés aux mesures de SIE, nous avons analysé trois échantillons caractéristiques ayant pour compositions x = 0,7 où la phase β' était majoritaire (figure V.12a), x = 0,8 où la phase β était majoritaire (figure V.12b), et x = 1 où la phase monoclinique α (figure V.12c) est stable à basse température. Rappelons que les échantillons ont été élaborés à 600°C, puis ont été soumis à trois cycles thermiques jusqu'à 750°C lors des analyses SIE. La figure V.12 permet de comparer les diagrammes de diffraction avant mesures électriques et après cyclages.

D'après cette figure, on remarque que le système mixte de composition x = 0,7 de structure quadratique β'-Bi_2O_3 existe aussi après les mesures SIE avec quelques traces de la phase monoclinique α-Bi_2O_3 (figure V.12a), ce qui confirme la stabilisation de la phase β'-Bi_2O_3. Par contre, pour la composition x=0,8, la phase β-Bi_2O_3 a changé de structure. Elle s'est transformée en deux phases β'-Bi_2O_3 et α-Bi_2O_3 (figure V.12b). Pour la composition x=1, la phase monoclinique reste majoritaire avec des traces de la phase cubique δ-Bi_2O_3 (figure V.12b), ces dernières résultant du processus de refroidissement après franchissement de la température de transition α ➔ δ à Θ = 740°C.

La présence de la phase monoclinique au sein des échantillons cyclés de composition x = 0,7 et x = 0,8 peut être interprétée par l'existence d'une hétérogénéité de composition au sein des échantillons, avec des zones plus riches que d'autres en défauts.





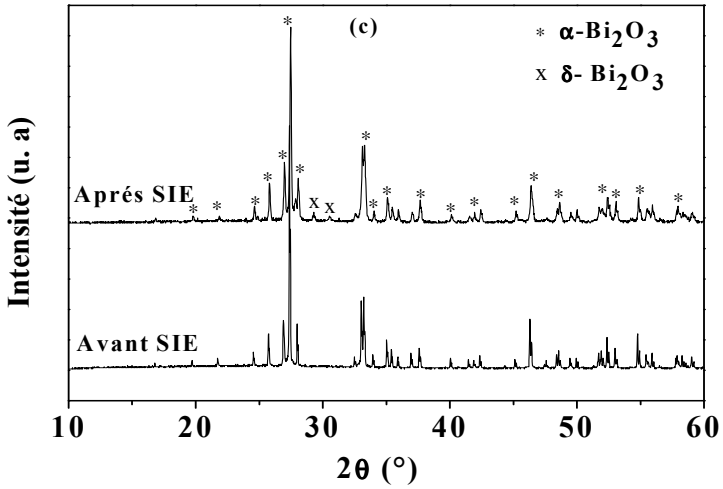


Figure V.12: DRX avant et après mesures électriques SIE. (a): x = 0,7 (phase β'); (b): x = 0,8 (phase β) and (c) : x = 1 (phase α).

Conclusion

L'étude des propriétés électriques du système $(1-x)CeO_2 . x/2Bi_2O_3$ élaboré à 600°C sous air, a permis de mettre en évidence quatre types de comportements en fonction de x :

- Pour $0 \leq x \leq 0,20$ l'augmentation avec x de la conductivité de la phase cubique substituée $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-x/2}\square_{x/2}$ peut être interprété par l'augmentation du taux de lacunes d'oxygène issues de la substitution des ions cérium par les ions bismuth ;

- Pour $0,30 \leq x \leq 0,70$, la conductivité moyenne résulte des conductivités des deux phases du système biphasé formé comprenant la phase cubique, riche en cérium, et la phase quadratique β' riche en bismuth et ayant probablement des défauts de cérium. Cette phase β' se caractérise par un volume d'unité formulaire $Bi_2O_3\square$ plus grand que celui de la cérine (Ce_2O_4) avec une structure plus ouverte favorisant la conductivité ionique ; à haute température, on remarquera en outre que compte tenu de l'augmentation des tailles de cristallites (et de la diminution de la surface spécifique de ces phases) la conduction liée aux interfaces et joints de grains ne peut jouer un rôle dans cette conduction exceptionnelle de la phase β' ;

- Pour $0,70 \leq x \leq 1$ la conductivité diminue. Ceci est dû à la présence des phases β et α d'oxyde de bismuth, qui présentent un volume inférieur à celui offert par la phase β'.

- Pour x = 1, on remarque que la transition monoclinique-cubique à 740°C s'accompagne d'un saut brutal de conductivité dû au caractère intrinsèque que possède la phase cubique δ-Bi_2O_3.

Les échantillons du système multiphasé riches en Bi_2O_3 et plus particulièrement la composition proche de x=0,7 possèdent ainsi une conductivité dix fois supérieure à celle de la phase pure α-Bi_2O_3. Rappelons que les phases β et β' sont deux phases métastables, mais stabilisées dans notre système d'oxyde pour des températures Θ<700°C environ. L'origine de cette stabilisation pourrait être due à la présence d'ions cérium dans la structure quadratique. Par ailleurs, la phase quadratique de type β'-Bi_2O_3 stabilisée au sein de notre système mixte serait donc l'origine de cette forte conductivité observée pour la composition proche de x = 0,7 à toutes températures. On notera tout particulièrement que les cycles thermiques effectués lors des mesures électriques avec montée jusqu'à 750°C ont induit un changement structural de la phase β en un système plus complexe où les phases β' et α coexistent. Cependant, ils n'ont pas induit de modification pour ce qui concerne la phase β' qui posséderait une meilleure conductivité ionique par rapport à celle de la phase α. Cette relative stabilité pour des températures inférieures à 700°C est très encourageante pour de futures applications dans le domaine des électrolytes solides conducteurs en ions oxygène.

Références bibliographiques

[1] D. Johnson, Zview, Impedance software, Version 2.1a, Scribner Associates Inc, (1990-1998).

[2] M. Mogensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, "Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria", Journal of Solid State Ionics, **129** (2000) 63-94

[3] T. Suzuki, I. Kosacki, H. U. Anderson, "Microstructure–electrical conductivity relationships in nanocrystalline ceria thin films", Journal of Solid State Ionics, **151** (2002) 111.

[4] B. Bakiz, " Etude de système de matériaux évolutifs : interactions solides-gaz, propriétés catalytiques et électriques dans le cas d'hydroxycarbonates, carbonates et oxydes à base de terres rares (La, Ce, Lu)", thèse de l'université Ibn Zohr d'Agadir, 2010.

[5] H.A. Harwig, A.G. Gerards, "Electrical properties of the α, β, γ and δ phases of bismuth sesquioxide", Journal of Solid State Chemistry, **26** (1978) 265-274.

[6] F. Schrodera, N. Bagdassarova, F. Ritterb and L. Bayarjargala, "Temperature dependence of Bi_2O_3 structural parameters close to the α–δ phase transition", Journal Phase Transitions, **83** (2010) 311–325.

[7] O. Monnereau, L. Tortet, P. Llewellyn, F. Rouquerol, G. Vacquier, "Synthesis of $Bi_2O_3$by controlled transformation rate thermal analysis: a new route for this oxide?", Journal of Solid State Ionics, **157** (2003) 163-169.

[8] F. Schröder, N. Bagdassarov, "Phase transitions and electrical properties of Bi_2O_3 up to 2.5 GPa", Journal of Solid State Communications, **147** (2008) 374-376.

[9] N. M. Sammes, G. A. Tompsett, H. Nafe and F. Aldinger, "Bismuth Based Oxide Electrolytes Structure and Ionic Conductivity", Journal of the European Ceramic Society, **19** (1999) 1801-1826.

[10] P. Shuk, H. D. Wiemhofer, U. Guth, W. Gopel, M. Greenblatt, "Oxide ion conducting solid electrolytes based on Bi_2O_3", Journal Solid State Ionics, **89** (1996) 179-196.

[11] S. Dikmen, P. Shuk, M. Greenblatt, "Hydrothermal synthesis and properties $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ solid solution", Journal of Solid State Ionics, **112** (1998) 299-307.

[12] H. Zhao, S. Feng, W. Xu, "A soft chemistry route for the synthesis of nano solid electrolytes $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-x/2}$ " , Journal of Materials Research Bulletin, **35** (2000) 2379-2386.

[13] P. Shuk, M. Greenblatt, M. Croft, "Hydrothermal synthesis and properties of $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-\delta}$ solid solutions", Journal of Alloys and Compounds, **303–304** (2000) 465–471.

[14] S. Dikmen, P.Shuk, M.Greenblatt, "Hydrothermal synthesis and properties of $Ce_{1-x}La_xO_{2-\delta}$ solid solutions", Journal of Solid State Ionics, **126** (1999) 89-95.

[15] L. Bourja, B. Bakiz, A. Benlhachemi, M. Ezahri, S. Villain, O. Crosnier, C. Favotto, J. R. Gavarri, "Structural, microstructural and surface properties of a specific CeO_2-Bi_2O_3 multiphase system obtained at 600°C" , Journal Solid State Chemistry, **184** (2011) 608-614.

[16] A. Helfen, " Elaboration et caractérisation d'un nouvel électrolyte solide pour les piles à combustible : δ-Bi_2O_3", Thèse de l'université de Marne la Vallée, 2004.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'objectif général de ce travail était de mettre en œuvre des matériaux multifonctionnels appartenant au système CeO_2-Bi_2O_3, présentant des propriétés à la fois catalytiques et conductimétriques, et susceptibles d'être intégrés au sein de dispositifs de dépollution ou de détection de gaz.

Une série de phases $(1-x)CeO_2.x/2Bi_2O_3$ avec $0 \leq x \leq 1$ a ainsi été élaborée par co-précipitation puis traitement thermique à 600°C. L'identification de ces phases par diffraction de rayons X et spectroscopie Raman a révélé l'existence, à température ambiante, de quatre domaines en fonction de la composition x en bismuth. Dans le domaine où $0 \leq x \leq 0,20$, une solution solide cubique $Ce_{1-x}\ Bi_x\ O_{2-z}$ est obtenue, confirmant ainsi divers résultats antérieurs. Dans le domaine $0,25 \leq x \leq 0,70$, un mélange complexe constitué de la solution solide cubique limite ($Ce_{1-x}\ Bi_x\ O_{2-z}$; x = 0,2) et de la phase de type quadratique β'-Bi_2O_3 est observé. Dans le domaine $0,7 < x < 0,9$, et notamment pour les compositions x = 0,8 et x = 0,9, une autre phase de type quadratique β-Bi_2O_3 est observée : la phase β'-Bi_2O_3 est en fait une surstructure de cette nouvelle phase β-Bi_2O_3. Enfin, l'oxyde de bismuth pur cristallise en phase monoclinique α-Bi_2O_3. L'analyse des paramètres cristallins et des volumes de mailles montre que ces phases β et β', considérées dans la littérature comme deux phases métastables dépendant de cinétiques chimiques et de traitements thermiques, seraient liées à la présence de défauts et probablement d'ions cérium (Ce^{4+} ou Ce^{3+}) insérés au sein du réseau cristallin, et dont la concentration diminuerait lorsque x augmente. Cette interprétation diffère de celle des auteurs [1] qui attribuent la stabilisation de ces phases métastables à un effet de proximité lors de la réaction de formation des phases riches en cérium ou riches en bismuth.

Les mesures catalytiques des différentes phases obtenues ont été réalisées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en présence des mélanges air-CO et air-CH_4. L'évolution de l'activité catalytique a été suivie par mesure des intensités des bandes d'absorption IR de CO_2 en fonction du temps et de la température. L'étude comparative des efficacités catalytiques montre que, dans le cas de la catalyse sous flux air-CO, l'activité catalytique augmente en fonction de la fraction x en bismuth. Or, les résultats BET montrent une faible surface spécifique pour les échantillons riches en bismuth. Ceci prouve que l'activité catalytique est liée à la présence couplée de bismuth (Bi^{3+}) et d'ions oxygène très mobiles, et non pas à la surface spécifique. Par contre, on observe une faible activité dans le cas de la catalyse sous flux air-CH_4. Il semblerait que les systèmes multiphasés ainsi obtenus

à 600°C constitués en majorité de phases β', β présentant des défauts, ou de phase α, ne soient pas de bons catalyseurs du méthane.

L'oxyde de bismuth pur se présente donc comme étant le meilleur catalyseur de la série étudiée pour la conversion de CO en CO_2 dans le cas de mélange air-CO. La phase oxyde de cérium pur serait toutefois plus efficace dans le cas de la décomposition de CH_4. Ces différences d'activité catalytiques seraient dues à la grande stabilité de la molécule CH_4 par rapport à la molécule CO vis à vis de l'oxydation par l'oxygène.

L'étude des propriétés électriques de ces matériaux a permis de mettre en évidence le comportement électrique de chaque phase initialement obtenue à 600°C. Les mesures par spectroscopie d'impédance électrique ont été effectuées dans le domaine 25 à 750°C, en fonction de la composition x et sous air.

Dans le domaine de solution solide ($x \leq 0,20$) l'augmentation de la conductivité résulte de l'existence de lacunes d'oxygène en conformité avec la formule chimique $Ce^{4+}_{1-x}\ Bi^{3+}_{x}\ O^{2-}_{2-x/2}\ \square_{x/2}$. Par contre, dans le domaine multiphasé $0,3 \leq x \leq 0,7$, on observe d'abord un saut important de conductivité attribué à l'apparition de la nouvelle phase β'-Bi_2O_3, puis une augmentation progressive de cette conductivité jusqu'à la composition x=0,7. La conductivité diminue ensuite dans le domaine $0,7 \leq x \leq 0,9$ pour chuter légèrement dans le cas de la phase monoclinique pure. Cette évolution de conductivité a été interprétée par l'apparition d'une forte conduction ionique en O^{2-} liée au réseau de Bi_2O_3 : les phases Bi_2O_3 sont connues pour leur haute conductivité ionique en oxygène. Mais l'augmentation de la conduction ionique dans le domaine de stabilisation des phases β et β' a été aussi attribuée à deux facteurs complémentaires : l'augmentation avec x du taux de phases β et β' à forte conduction ionique dans le domaine biphasé, et l'augmentation du volume de maille observé dans le domaine de stabilisation des phases β et β', ce dernier facteur favorisant la mobilité des ions oxygène. La transition électrique observée à 740°C est liée à la transition monoclinique-cubique (α➔δ) : la forte variation de conductivité associée à cette transition est liée à la nature de la phase δ-Bi_2O_3 qui est un matériau « superconducteur » ionique. On notera enfin que la conductivité optimale serait atteinte pour une composition x = 0,7 correspondant à la phase majoritaire β', avec une conductivité ionique dix fois supérieure à celle de la phase monoclinique d'oxyde de bismuth pur. Dans le domaine où se stabilisent ces phases β' et β, les analyses fines des diagrammes Nyquist ont nécessité la prise en compte de

modèles complexes type Warburg : ces modèles ont permis d'argumenter dans le sens de diffusion ionique aux interfaces ce qui a permis de confirmer le caractère dominant de la conduction ionique par rapport à la conduction électronique dans ces systèmes riches en bismuth. D'autre part, les cycles thermiques effectués lors des mesures électriques avec montée jusqu'à 750°C n'ont pas induit de transformation notable de la phase β' ce qui confirme la stabilisation de cette phase aux températures inférieures à 740°C. Cette stabilité est très encourageante pour de futures applications dans le domaine des électrolytes solides conducteurs en ions oxygène.

Il faut enfin conclure sur les corrélations éventuelles entre propriétés catalytiques et propriétés de conduction. Dans le cas des mélanges air-CO, il semblerait raisonnable de relier la forte activité catalytique des systèmes riches en bismuth, à la forte mobilité des ions oxygène dans les phases Bi_2O_3 en général. L'activité catalytique vis-à-vis de CO est bien sûr fortement liée à l'adsorption de cette molécule en surface de catalyseur et à sa stabilité en présence d'oxygène de l'air.

Dans le cas des mélanges air-CH_4, la très faible activité catalytique constatée pour toutes les compositions en bismuth et pour des températures inférieures à 525°C pourrait être liée, en premier lieu, à la stabilité de la molécule CH_4 vis à vis de l'oxydation sous air, et en second lieu, au mécanisme de décomposition en surface de CH_4 (en carbone et hydrogène).

Remarquons enfin que le système catalytique ayant la composition x=0,7 pourrait présenter un intérêt particulier : il est bon catalyseur de CO, mauvais catalyseur de CH_4 et excellent électrolyte solide pour les applications électrolytiques, avec une conductivité ionique apparente très supérieure à celle de la phase α à une température fixée.

Au terme de ce travail, nous pouvons donc envisager plusieurs perspectives. Tout d'abord comprendre et confirmer le phénomène de stabilisation à 600°C des deux phases d'oxyde de bismuth β et β'. Nous avons pu observer une relative stabilité de la phase β' analysée à 25°C. Toutefois, nous avons constaté que le même traitement thermique transforme la phase β en phases β' (majoritaire) et α (minoritaire). L'étude du diagramme de phases de ce système d'oxyde CeO_2-Bi_2O_3 reste à développer en détails. Actuellement il reste un doute sur le rôle des ions cérium au sein des phases β' et β. Il n'a pas été possible d'évaluer leur taux par microscopie électronique au sein des échantillons multiphasés ainsi obtenus. Il faudra notamment étudier l'évolution en température des phases présentes, en

fonction de la composition en bismuth, analyser leur stabilité dans le temps en fonction des cycles thermiques.

Afin d'envisager l'intégration au sein de dispositifs capteurs de gaz, ou de dispositifs mettant en jeu un électrolyte solide pour études à hautes températures, la mise en œuvre de couches minces multiphasées doit donc être engagée.

[1] X. L. Chen and W. Eysel, "The Stabilization of β-Bi_2O_3 by CeO_2", Journal of Solid State Chemistry, **127** (1996) 128–130.

ANNEXE :

LISTE DES TRAVAUX SCIENTIFIQUES

✍ *Publications :*

✓ **L. Bourja**, B. Bakiz, A. Benlhachemi, M. Ezahri, J.C. Valmalette, S. Villain, J.R. Gavarri. "Structural and Raman vibrational studies of CeO_2-Bi_2O_3 oxide system". ***Journal of Advances in Materials Science and Engineering*** (2009) doi:10.1155/2009/502437.

✓ B. Bakiz, M. Arab, F. Guinneton, **L. Bourja**, A. Benlhachemi, J. R.Gavarri. "Electrical studies of decarbonatation and carbonatation processes in rare earth based systems $Ce_2O(CO_3)_2.H_2O/CeO_2$ and $LaOHCO_3/La_2O_3$". ***Inzynieria Materialowa*** NR 3 (2010) 787-790.

✓ **L. Bourja**, B. Bakiz, A. Benlhachemi, M. Ezahri, S. Villain, O. Crosnier, C.Favotto, J.R. Gavarri. "Structural, microstructural and surface properties of a specific CeO_2-Bi_2O_3 multiphase system obtained at 600°C". ***Journal of Solid State Chemistry***, Volume 184, Issue 3, March 2011, Pages 608-614.

✓ **L. Bourja**, B. Bakiz, A. Benlhachemi, M. Ezahri, S. Villain, J.R. Gavarri. "Synthesis and characterization of nanosized $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ solid solutions for catalytic applications: Influence of temperature". Accepté en 2011 dans le journal ***Taibah International Chemistry Conference.***

✓ B. Bakiz, M. Arab, **L. Bourja**, F. Guinneton, A. Benlhachemi, J.-R. Gavarri. "Simulation of gas solid interaction kinetics in La_2O_3-H_2O-CO_2 system". ***Journal Physical and Chemical News*** (PCN) 57 (2011) 22-29.

✓ **L. Bourja**, B. Bakiz, A. Benlhachem, M. Ezahri, S. villain, C. Favotto, J.C.Valmalette J-R. Gavarri. "Structural modifications of nanostructured ceria CeO_2,xH_2O during dehydration process". Accepté le 4 Février 2011 dans le ***journal of Powder*** Technology, sous le numéro 11-00440.

✓ **L. Bourja**, B. Bakiz, A. Benlhachem, M. Ezahri, S. villain, C. Favotto, J-R. Gavarri "Electrical properties of a CeO_2-Bi_2O_3 mix system elaborated at 600°C". Soumis dans le ***Journal of Advances in Materials Science and Engineering***, sous le numéro 452383.

✍ *Communications orale :*

✓ **L. Bourja**, A. Benlhachemi, M. Ezahri, L. Aneflous, B. Bakiz, J. R. Gavarri. "Elaboration et caractérisation des nanopoudres de dioxyde de cérium dopée au strontium". ***34ème édition des Journées d'Etudes des Equilibres entre Phases (JEEP 2008)***, Université Cadi Ayyad, faculté des sciences Semlalia Marrakech, Maroc, Mars 26-28, 2008.

✓ **L. Bourja**, B. Bakiz, A. Benlhachemi, M. Ezahri, J. C. Valmalette, S. Villain, J. R. Gavarri. "Système CeO_2-Bi_2O_3 : Etude structurale de nanomatériaux à base de la cérine dopée au bismuth". ***11ème Rencontre Marocaine sur la Chimie de l'Etat Solide (REMCES 2009)***, Université Ibn Tofail, Faculté des Sciences, Khnitra, Maroc, Avril 16-18, 2009.

✓ **L. Bourja**, B. Bakiz, A. Benlhachemi, M. Ezahri, S. Villain, J. R. Gavarri. "Propriétés structurales et catalytiques du système CeO_2- Bi_2O_3". ***36ème Conférence on phase***

equilibria JEEP'10, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier (ENSCM), Montpellier, France, Mars 24-26, 2010

✓ **L. Bourja**, A. Benlhachemi, M. Ezahri, S. Villain, J. R. Gavarri. "Propriétés structurales, catalytiques et électriques de nanomatériaux à base de la cérine dopée au bismuth". ***Journées de l'école doctorale physique et sciences de la matière***. Faculté des Sciences de Luminy, Marseille, France, Juin 7- 8, 2010.

✓ B. Bakiz, M. Arab, F. Guinneton, **L. Bourja**, A. Benlhachemi, J. R. Gavarri. "Electrical studies of phase stabilities in the $Ce_2O(CO_3)_2.H_2O/CeO_2$ and $LaOHCO_3/La_2O_3$ systems". ***XVIII Physical Metallurgy and Materials Science conference AMT 2010,*** Warsaw-Jachranka, Poland, Juin 18-21, 2010.

✓ **L. Bourja**, B. Bakiz, A. Benlhachemi, M. Ezahri, S. Villain, J. R. Gavarri. "Étude du système CeO_2-Bi_2O_3 pour applications catalytiques ou conductimétriques environnementales". ***22e Journée de la chimie de la Société Chimique de France-PACA (SCF),*** Toulon-Palais des Congrès Neptune, France, 11 Mars, 2011.

✓ **L. Bourja**, B. Bakiz, A.Benlhachemi, M. Ezahri, S. Villain, C. Favotto, J.C.Valmalette, J.R.Gavarri. "Structural evolution of hydrated-dehydrated nanostructured ceria". ***4th International Workshop on Smart Materials & Structures (SM&S)***. University Ibn Zohr d'Agadir, Faculty of Sciences, Agadir, September 14-16, 2011

✓ B. Bakiz, **L. Bourja**, A. Benlhachemi, F. Guinneton, M. Arab, S. Villain, J. R. Gavarri. "Rare earth oxides CeO_2, La_2O_3 and Lu_2O_3 interacting with CO_2, air-CH_4 or air-CO gases, for catalytic or electrical applications". ***International Meeting on Materials for Electronic Applications 2011 (IMMEA-2011)***. University Ibn Zohr d'Agadir, Faculty of Sciences, Agadir, September 14-16, 2011.