



**HAL**  
open science

# Corrélations compositions chimiques- structures d'oxydes mixtes (Ce/Zr) à base de Pr<sup>4+</sup>/Pr<sup>3+</sup> et propriétés de réductibilité

Jonathan Abel

► **To cite this version:**

Jonathan Abel. Corrélations compositions chimiques- structures d'oxydes mixtes (Ce/Zr) à base de Pr<sup>4+</sup>/Pr<sup>3+</sup> et propriétés de réductibilité. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2011. Français. NNT : 2011BOR14334 . tel-00661383

**HAL Id: tel-00661383**

**<https://theses.hal.science/tel-00661383>**

Submitted on 19 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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0  
International License



# THÈSE

PRÉSENTÉE A

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Jonathan ABEL

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

---

## **Corrélations compositions chimiques- structures d'oxydes mixtes (Ce/Zr) à base de Pr<sup>4+</sup>/Pr<sup>3+</sup> et propriétés de réductibilité**

---

Soutenue le : 19 octobre 2011

Devant la commission d'examen formée de :

M. Daturi :	Professeur ENSICAEN	Rapporteur
W. Paulus :	Professeur, Université de Montpellier 1	Rapporteur
C. Delmas :	Directeur de recherche, ICMCB, Bordeaux	Président
V. Harlé :	Responsable du laboratoire catalyse-RHODIA-CRT	Examineur
G. André :	Ingénieur LLB-Saclay	Examineur
J. Étourneau :	Professeur, Université de Bordeaux 1	Examineur
V. Bellière-Baca :	Chef de projet R&D-RHODIA	Membre invité
J. Majimel :	Chargé de Recherche, ICMCB, Bordeaux	Directeur de thèse
A. Demourgues :	Directeur de Recherche, ICMCB, Bordeaux	Directeur de thèse







# Remerciements

*Cette thèse a été réalisée à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux dans le groupe 5, Chimie des Nanomatériaux. A cet égard, je remercie Monsieur Claude Delmas pour m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire et d'avoir accepté de présider mon jury.*

*Je tiens à remercier Monsieur Werner Paulus et Monsieur Marco Daturi d'avoir rapporter ce travail de thèse. Je remercie également Monsieur Jean Etourneau et Mesdames Virginie Harlé et Virginie Bellière-Baca d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.*

*Un grand merci à Alain Demourgues, directeur principal de cette thèse, pour la grande attention qu'il a porté à mes travaux de thèse, pour sa disponibilité et le foisonnement d'idées qui surgissent d'on ne sait où. J'ai rencontré un homme passionné et passionnant aux qualités humaines incontestables, je ne t'oublierai pas !*

*Je remercie également Jérôme Majimel, directeur de thèse, avec qui j'ai fait de très jolies expériences de microscopie. Je reconnais en lui un homme droit, honnête et sincère, qui a été un repère pour moi durant ces trois années...*

*J'aimerais remercier l'ensemble du personnel Rhodia qui a participé aux réunions d'avancement de thèse. Leurs idées et leurs conseils ont toujours été constructifs et ont permis au sujet d'avancer.*

*J'aimerais aussi remercier les différentes personnes avec qui j'ai eu la chance de collaborer : Gille André et Florence Porcher (Diffraction de Neutrons), Carmelo Prestipino et Santiago Figueroa (Spectroscopie d'Absorption X). Je remercie également Etienne Durand dont l'aide est précieuse dans le groupe. Il m'a été d'une grande aide dans le montage des fours sous hydrogène, et m'a laissé utiliser son bébé (l'ATG) pendant les week-ends. Je remercie les services collectifs de l'ICMCB et plus particulièrement le service RX avec Stan Pechev et Eric Lebraud ainsi que Sonia Gomez (Microscopie électronique).*

*Je ne peux pas oublier les différentes personnes du groupe 5 qui ont rendu ces trois années de thèse fantastiques. Il y a bien sur mes collègues de bureau Romano et Iona avec qui j'ai passé d'excellents moments. Ainsi que l'ensemble des stagiaires et thésards du groupe, je*

*pense particulièrement à Marlox, Nico, Cinta, Isa, Laure... Les permanents étaient aussi de la partie (TLMVPSP) : J et Manu.*

*Enfin, je souhaite remercier ma famille et mes amis pour leur soutien au cours de ces trois années. Je pense tout particulièrement à Lolita, sans qui ces trois dernières années auraient été bien plus dures. Son soutien et son amour ont fait de moi un homme nouveau...*

*A mon frère,*

*« We are not enemies, but friends. We must not be enemies. Though passion may have strained, it must not break our bonds of affection. The mystic cords of memory will swell when again touched, as surely they will be, by the better angels of our nature”*

*Abraham Lincoln / Danny Vinyard (American History X)*

# Table des matières

Introduction générale .....	1
-----------------------------	---

## Chapitre I État de l'art sur les structures des oxydes à base de $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ - Propriétés de réductibilité 9

<b>I.1 Introduction.....</b>	<b>9</b>
<b>I.2 Les phases <math>\text{PrO}_{2-y}</math>.....</b>	<b>10</b>
I.2.1 Les aspects thermodynamiques.....	11
I.2.2 Structure cristalline.....	12
I.2.3 Règles compositionnelles et structurales .....	14
I.2.4 Les membres de la série des composés définis dans le système $\text{PrO}_{2-y}$ .....	15
I.2.4.1 Exemple du composé défini $\text{PrO}_{1,714}$ ou $\text{Pr}_7\text{O}_{12}$ .....	15
I.2.4.2 L'ensemble des membres de la série des composés définis.....	16
I.2.5 Détermination des groupes d'espace par diffraction de neutrons.....	16
I.2.6 $\text{Pr}_7\text{O}_{12}$ de groupe d'espace $R-3$ .....	17
I.2.7 Le composé $\text{Pr}_{24}\text{O}_{44}$ de groupe d'espace $P2_1/c$ .....	19
I.2.8 Comparaison des environnements des ions $\text{Pr}^{n+}$ dans les oxydes $\text{Pr}_7\text{O}_{12}$ , $\text{Pr}_9\text{O}_{16}$ , $\text{Pr}_{40}\text{O}_{72}$ et $\text{Pr}_{24}\text{O}_{44}$ .....	23
<b>I.3 Les composés du système <math>\text{PrO}_{2-y}\text{-AO}_{2-y}</math>.....</b>	<b>24</b>
I.3.1 Substitutions d'ions tétravalents au $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ : le cas du $\text{Zr}^{4+}$ et $\text{Sn}^{4+}$ .....	24
I.3.2 Substitutions d'ions trivalents au $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ : le cas du $\text{Gd}^{3+}$ .....	26
I.3.3 Substitutions d'ions divalents au $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ : le cas du $\text{Ba}^{2+}$ .....	28
I.3.3.1 Le composé $\text{BaPr}_2\text{O}_4$ .....	28
I.3.3.2 Le composé $\text{BaPrO}_3$ .....	30
I.3.4 Conclusions .....	32
<b>I.4 Le système <math>\text{Pr}_{1-x-z}\text{Zr}_x\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}</math>.....</b>	<b>33</b>
I.4.1 Le système $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$ .....	33
I.4.1.1 Synthèses .....	33
I.4.1.2 Caractérisations structurales.....	35

I.4.1.3	Caractérisation des propriétés de réductibilité.....	37
I.4.1.3.1	Procédures expérimentales.....	37
I.4.1.3.2	Propriétés redox .....	38
I.4.1.4	Conclusions .....	45
I.4.2	Les phases du système $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$ .....	46
I.4.2.1	Synthèses des oxydes mixtes à base de praséodyme et de cérium .....	46
I.4.2.2	Caractérisations par diffraction des rayons X .....	48
I.4.2.3	Propriétés de réductibilité .....	52
I.4.2.3.1	Procédures expérimentales.....	52
I.4.2.3.2	Propriétés redox des phases $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$ .....	53
I.4.2.3.3	Conclusions.....	60
I.5	<b>Conclusions.....</b>	<b>62</b>

## Chapitre II Les phases de composition

### $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$ 67

II.1	<b>Synthèses .....</b>	<b>67</b>
II.2	<b>Caractérisations structurales.....</b>	<b>69</b>
II.2.1	Calcination à l'air à 700 °C, 900 °C et 1200 °C.....	69
II.2.2	Cyclages redox .....	77
II.2.3	Réduction sous $\text{Ar}/\text{H}_2$ .....	81
II.2.4	Conclusions .....	89
II.3	<b>Détermination des degrés d'oxydation du Pr et du Ce .....</b>	<b>90</b>
II.3.1	Les composés réduits sous $\text{Ar}/\text{H}_2$ .....	90
II.3.1.1	Mesures XANES .....	90
II.3.1.1.1	Aux seuils $\text{L}_{\text{II-III}}$ du cérium .....	93
II.3.1.1.2	Au seuil $\text{L}_{\text{III}}$ du Pr .....	96
II.3.1.2	Détermination du degré d'oxydation des Terres Rares par mesures magnétiques.....	98
II.3.1.3	Conclusions .....	102
II.3.2	Les composés recuits sous air ou sous $\text{O}_2$ .....	103
II.3.2.1	Mesures XANES .....	103
II.3.2.1.1	Au seuil $\text{L}_{\text{III}}$ du Ce .....	103
II.3.2.1.2	Au seuil $\text{L}_{\text{III}}$ du Pr .....	103
II.3.2.2	Détermination du degré d'oxydation des Terres Rares par mesures magnétiques.....	105

II.3.2.3	Analyses thermogravimétriques et Réduction Programmée en Température sous H <sub>2</sub> .....	107
<b>II.4</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>113</b>

## Chapitre III Les phases de composition

### **Pr<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub> 119**

<b>III.1</b>	<b>Synthèses .....</b>	<b>119</b>
<b>III.2</b>	<b>Les composés oxydés .....</b>	<b>121</b>
III.2.1	Caractérisations structurales .....	121
III.2.1.1	Diffraction des rayons X sur les composés calcinés à l'air à 700, 900 et 1200 °C .....	121
III.2.1.2	Dosage chimique par ICP.....	129
III.2.1.3	Étude XANES-EXAFS au seuil K du zirconium .....	129
III.2.2	Détermination du degré d'oxydation du praséodyme.....	136
III.2.2.1	Étude XANES au seuil L <sub>III</sub> du praséodyme.....	136
III.2.2.2	Détermination du degré d'oxydation du praséodyme par mesures magnétiques .....	139
III.2.3	Conclusions .....	142
<b>III.3</b>	<b>Les composés réduits.....</b>	<b>144</b>
III.3.1	Caractérisations structurales .....	144
III.3.1.1	Diffraction des rayons X et de neutrons sur poudre .....	144
III.3.1.2	Étude XANES-EXAFS au seuil K du zirconium .....	148
III.3.2	Détermination du degré d'oxydation du praséodyme.....	152
III.3.2.1	Étude XANES au seuil L <sub>III</sub> du Pr.....	152
III.3.2.2	Détermination du degré d'oxydation du praséodyme par mesures magnétiques .....	154
<b>III.4</b>	<b>Propriétés de réductibilités.....</b>	<b>156</b>
III.4.1	Analyses thermogravimétriques et Réductions Programmées en Température sous H <sub>2</sub> des composés calcinés à 700 °C sous air. ....	156
III.4.2	Cyclages redox .....	159
<b>III.5</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>163</b>

# Chapitre IV Relations Structures- Compositions-Propriétés ..... 167

IV.1	Introduction .....	167
IV.2	Étude <i>in-situ</i> des composés $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$ ( $z = 0,25$ et $0,5$ ) par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons.....	168
IV.2.1	Principe de la technique.....	168
IV.2.2	Le composé $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$ .....	169
IV.2.3	Le composé $\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$ .....	172
IV.2.4	Conclusions .....	173
IV.3	Diffraction de neutrons <i>in-situ</i> en température .....	174
IV.3.1	Technique expérimentale .....	174
IV.3.2	Résultats expérimentaux .....	174
IV.3.3	Obtention de composés définis intermédiaires.....	186
IV.3.4	Présentation des structures <i>Ia-3</i> et <i>R-3</i> .....	188
IV.4	Conclusions .....	190
	Conclusions générales.....	193
	Annexe A : Diffraction des rayons X sur poudre .....	199
	Annexe B : Spectroscopie d'absorption X (XAS).....	205
	Liste des figures .....	209
	Liste des tableaux .....	219
	Références .....	225



## Introduction générale

Le 9 juin 2010, s'exprimant lors de l'assemblée générale du pôle de compétitivité Mov'eo, Carlos Ghosn, président de Renault et de Nissan, a expliqué que les pays émergents allaient contribuer pour l'essentiel au développement « colossal » du parc automobile mondial dans les prochaines décennies, en particulier la Chine, l'Inde et l'Amérique latine. Le nombre de voitures en circulation dans le monde - environ 800 millions actuellement - devrait atteindre 1,2 milliard à l'horizon 2020, puis 3 milliards d'ici à 2050, a-t-il prévu. Rappelons qu'en France, 70 % des habitants possèdent un véhicule et 40 % en ont deux. Le modèle français de mobilité en voiture est de 15 000 km par an, ce qui induit plus d'une tonne d'équivalents pétroles consommés. Ainsi en 2020 avec 6 milliards d'habitants et un taux de motorisation de 33 %, si rien n'est fait pour réduire le parc automobile, on pourrait se retrouver avec 4 milliards de tonnes de gaz à effet de serre à éliminer. La pollution et l'émission de gaz à effet de serre comme le CO, les hydrocarbures imbrulés et notamment les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les NO<sub>x</sub>, les SO<sub>x</sub>, les composés organiques volatils (COV) ou toute autre forme de particules, nocives pour la santé et notre environnement doivent être bien sûr réduites au maximum et à la température la plus basse possible. C'est dans ce contexte socio-économique que notre étude a été entreprise.

Dans le cas des motorisations essence (pauvre en oxygène), la catalyse trois voies (TWC : Three Way Catalysts) consiste en l'oxydation du CO et des hydrocarbures imbrulés en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O et simultanément la réduction des NO<sub>x</sub> en azote (N<sub>2</sub>). L'un des matériaux catalytiques les plus utilisés est à base de cérium (CeO<sub>2</sub>). En effet cet oxyde considéré comme un tampon d'oxygène (les Anglo-saxons parlent d'« oxygen buffer ») a la capacité de se réduire et de se ré-oxyder en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène. Ce composé possède une grande mobilité des ions O<sup>2-</sup> assistée par une conduction ionique variable en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène. De façon concomitante, le cérium va adopter deux degrés d'oxydation : Ce<sup>4+</sup> ([Xe]4f<sup>0</sup>) et Ce<sup>3+</sup> ([Xe]4f<sup>1</sup>).

L'observation des potentiels redox en solution et des énergies d'ionisations montre que le couple Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> est à 1,7 V/ENH alors que le couple Pr<sup>4+</sup>/Pr<sup>3+</sup> est quant à lui à 2,7 V/ENH à un potentiel bien plus élevé. Ainsi l'ion Pr<sup>4+</sup> ([Xe]4f<sup>1</sup>) qui possède la même configuration électronique que l'ion Ce<sup>3+</sup>, a une capacité d'oxydation nettement supérieure à celle des ions Ce<sup>4+</sup>. Au sein du solide, les critères pour évaluer le potentiel redox sont bien différents et outre les énergies d'ionisations, il faut faire appel également aux potentiels de

Madelung où les ions Terres Rares vont occuper des sites de coordinence variables. Ainsi si dans des conditions normales de pression et de température, l'oxyde stoechiométrique  $\text{CeO}_2$  est stable, c'est bien l'oxyde  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  ou  $\text{Pr}_{24}\text{O}_{44}$  au sens cristallographique ou encore  $\text{PrO}_{1.833}$  que l'on obtient avec 66 % d'ions  $\text{Pr}^{4+}$  et 33 % d'ions  $\text{Pr}^{3+}$  qui occupent des sites de coordinences 8 et 7 stabilisés avec des lacunes d'oxygènes. En effet, tous ces oxydes de terres rares adoptent des structures qui dérivent de la fluorine avec des sites cubiques pour les terres rares et des sites tétraédriques pour l'oxygène. La structure fluorine peut-être décrite comme un réseau cfc d'ions terres rares avec tous les sites tétraédriques occupés par l'oxygène ou à partir d'un réseau de type CsCl lacunaire en terres rares.

Ainsi, si les phénomènes catalytiques d'oxydoréduction ont lieu principalement en surface, il n'en demeure pas moins que plusieurs phénomènes ont bien lieu au cœur du matériau. En effet que ce soit la mobilité de l'oxygène au cours du cyclage redox assistée par la conduction ionique de l'oxygène ou encore l'établissement d'une valence mixte de l'ion terre rare au sein de différents sites cristallographiques, ils agissent simultanément de la surface vers le cœur et du cœur vers la surface.

Dès lors, notre étude a porté sur la capacité des oxydes à base de Pr à se réduire à basse température sous une atmosphère réductrice en s'efforçant d'évaluer la nature et le nombre d'espèces réductibles au sein de ces réseaux. L'objectif majeur de ce travail de thèse est de corréliser compositions chimiques-édifices structuraux et propriétés de réductibilité.

Deux cations substituants les ions  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  ont attiré notre attention. Il s'agit d'ions tétravalents tels que les ions  $\text{Ce}^{4+}$  et  $\text{Zr}^{4+}$ . Les ions  $\text{Zr}^{4+}$  sont bien connus en substitution du  $\text{Ce}^{4+}$  pour accroître le taux de cérium réductibles. C'est le cas des réseaux pyrochlores de compositions  $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$  qui dérivent de la fluorine où là encore l'impact de la structure avec la création de files infinies de lacunes d'oxygène suivant les grandes diagonales des cubes de la fluorine, est primordial vis-à-vis des propriétés de réductibilité.

Plus récemment, des travaux ont été effectués à l'ENSI-Caen au Laboratoire de Spectroscopie et Catalyse par l'équipe du Pr M. Daturi et notamment dans le cadre de la thèse de A. Lahougue [1] qui traitait des oxydes complexes à base de Ce, Pr et Zr et des propriétés de pièges à  $\text{NO}_x$  pour la motorisation Diesel. Il a été ainsi montré que les ions  $\text{Pr}^{3+}$ , plutôt basique au sens de Lewis, jouaient un rôle majeur vis-à-vis du piégeage  $\text{NO}_x$ .

Dans un premier chapitre, nous évoquerons à travers divers exemples les compositions chimiques et les réseaux cristallins des oxydes simples et complexes à base de Pr. L'évaluation des propriétés de réductibilité des oxydes à base de Pr, Ce et Zr au travers de résultats de la littérature sera également présentée. Dans un deuxième chapitre, nous discuterons de la synthèse et des structures des oxydes de formules  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  à l'état oxydé et réduit corrélés aux propriétés de réductibilité. Une attention particulière sera portée sur l'évolution des taux de  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  par des techniques diverses et complémentaires comme les mesures de susceptibilité magnétique, la spectroscopie d'absorption X (XANES), l'analyse thermogravimétrique et/ou la réduction en température programmée (TPR) afin de mieux appréhender les propriétés de réductibilité. Dans un troisième chapitre, une étude similaire sera réalisée avec la solution solide  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  où nous tenterons également de corréler composition chimique-édifices cristallins et propriétés de réductibilité. Enfin dans un dernier chapitre, des études *in-situ* sous atmosphères réductrices et en température par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) et par diffraction de neutrons sur trois compositions spécifiques de notre étude, seront entreprises afin de mieux appréhender les phénomènes complexes de réduction et de transformations structurales.



---

**Chapitre I : État de l'art sur les structures  
d'oxydes à base de  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  - Propriétés de  
réductibilité**

---

# Chapitre I État de l'art sur les structures des oxydes à base de $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ - Propriétés de réductibilité 9

<b>I.1</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>9</b>
<b>I.2</b>	<b>Les phases <math>\text{PrO}_{2-y}</math>.....</b>	<b>10</b>
I.2.1	Les aspects thermodynamiques.....	11
I.2.2	Structure cristalline.....	12
I.2.3	Règles compositionnelles et structurales.....	14
I.2.4	Les membres de la série des composés définis dans le système $\text{PrO}_{2-y}$ .....	15
I.2.4.1	Exemple du composé défini $\text{PrO}_{1,714}$ ou $\text{Pr}_7\text{O}_{12}$ .....	15
I.2.4.2	L'ensemble des membres de la série des composés définis.....	16
I.2.5	Détermination des groupes d'espace par diffraction de neutrons.....	16
I.2.6	$\text{Pr}_7\text{O}_{12}$ de groupe d'espace $R-3$ .....	17
I.2.7	Le composé $\text{Pr}_{24}\text{O}_{44}$ de groupe d'espace $P2_1/c$ .....	19
I.2.8	Comparaison des environnements des ions $\text{Pr}^{n+}$ dans les oxydes $\text{Pr}_7\text{O}_{12}$ , $\text{Pr}_9\text{O}_{16}$ , $\text{Pr}_{40}\text{O}_{72}$ et $\text{Pr}_{24}\text{O}_{44}$ .....	23
<b>I.3</b>	<b>Les composés du système <math>\text{PrO}_{2-y}\text{-AO}_{2-y}</math>.....</b>	<b>24</b>
I.3.1	Substitutions d'ions tétravalents au $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ : le cas du $\text{Zr}^{4+}$ et $\text{Sn}^{4+}$ .....	24
I.3.2	Substitutions d'ions trivalents au $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ : le cas du $\text{Gd}^{3+}$ .....	26
I.3.3	Substitutions d'ions divalents au $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ : le cas du $\text{Ba}^{2+}$ .....	28
I.3.3.1	Le composé $\text{BaPr}_2\text{O}_4$ .....	28
I.3.3.2	Le composé $\text{BaPrO}_3$ .....	30
I.3.4	Conclusions.....	32
<b>I.4</b>	<b>Le système <math>\text{Pr}_{1-x-z}\text{Zr}_x\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}</math>.....</b>	<b>33</b>
I.4.1	Le système $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$ .....	33
I.4.1.1	Synthèses.....	33
I.4.1.2	Caractérisations structurales.....	35
I.4.1.3	Caractérisation des propriétés de réductibilité.....	37
I.4.1.3.1	Procédures expérimentales.....	37
I.4.1.3.2	Propriétés redox.....	38
I.4.1.4	Conclusions.....	45
I.4.2	Les phases du système $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$ .....	46
I.4.2.1	Synthèses des oxydes mixtes à base de praséodyme et de cérium.....	46

I.4.2.2	Caractérisations par diffraction des rayons X .....	48
I.4.2.3	Propriétés de réductibilité .....	52
I.4.2.3.1	Procédures expérimentales.....	52
I.4.2.3.2	Propriétés redox des phases $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$ .....	53
I.4.2.3.3	Conclusions.....	60
<b>I.5</b>	<b>Conclusions.....</b>	<b>62</b>



# Chapitre I État de l'art sur les structures des oxydes à base de Pr<sup>4+</sup>/Pr<sup>3+</sup> - Propriétés de réductibilité

## I.1 Introduction

En raison de leurs caractéristiques structurales et électroniques, les oxydes de Terres Rares ont été largement utilisés en catalyse hétérogène pour améliorer la réactivité, la sélectivité et la stabilité thermique des catalyseurs [2, 3].

Le plus utilisé de ces oxydes est l'oxyde de cérium, appelé «cérine» qui cristallise avec une structure fluorine pouvant être décrite comme un arrangement cubique faces centrées des cations Ce<sup>4+</sup> où 100 % des sites tétraédriques sont occupées par O<sup>2-</sup>. Dans ce composé, l'ion Terre Rare peut adopter l'état de valence +IV ([Xe] 4f<sup>0</sup>) pour l'oxyde CeO<sub>2</sub>, mais également l'état de valence +III ([Xe] 4f<sup>1</sup>) pour l'oxyde réduit CeO<sub>2-y</sub> contenant des lacunes d'oxygène. La grande mobilité des ions O<sup>2-"/O<sup>-</sup>, permet de stocker et déstocker de l'oxygène au sein du réseau de type fluorine. La conduction ionique varie en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène.</sup>

L'évolution constante des règles en matière de contrôle des émissions des gaz d'échappement a nécessité l'amélioration des propriétés d'oxydoréduction de ces systèmes. Depuis une vingtaine d'années, de nombreuses études portant principalement sur la substitution d'ions tétravalents ou trivalents au cérium, par exemple, des métaux de transition (Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2-y</sub>) ou d'autres éléments de la série des lanthanides (Ce<sub>0,5</sub>Pr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>) ont permis d'améliorer la stabilité thermique et de diminuer les températures de réduction.

Le praséodyme, élément suivant de la série des lanthanides, s'avère être un candidat particulièrement prometteur. En effet, de par la configuration électronique du Pr<sup>4+</sup> ([Xe] 4f<sup>1</sup>) légèrement différente de celle du Ce<sup>4+</sup> ([Xe] 4f<sup>0</sup>), l'oxyde thermodynamiquement stable est un mélange de Pr<sup>4+</sup> ([Xe] 4f<sup>1</sup>) et de Pr<sup>3+</sup> ([Xe] 4f<sup>2</sup>). Il est admis que ce dernier présente 66 % et 33 % de praséodyme au degré d'oxydation +IV et +III respectivement, soit une formulation de type Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>. Ce composé adopte une structure complexe (maille monoclinique G.E. : P2<sub>1</sub>/c) avec 6 sites de coordinence 7 et 8 et dont le groupement formulaire par maille correspond à Pr<sub>24</sub>O<sub>44</sub>. De plus, au vu des énergies de 4<sup>e</sup> ionisation du Ce et du Pr (respectivement 36,8 eV et 39,0 eV), les ions Pr<sup>4+</sup> sont plus facilement réductibles que les ions Ce<sup>4+</sup>. De plus, en solution, les ions Pr<sup>4+</sup> sont des oxydants plus forts que les ions Ce<sup>4+</sup> (E<sup>0</sup>(Pr<sup>4+</sup>/Pr<sup>3+</sup>) = 2,7 V/ENH et E<sup>0</sup>(Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup>) = 1,7 V/ENH).

Depuis le milieu du 20<sup>e</sup> siècle, de nombreuses études ont été menées pour mieux appréhender les phénomènes de non-stœchiométrie au sein des oxydes de Terres Rares et notamment sur les composés CeO<sub>2-y</sub>, TbO<sub>2-y</sub> et PrO<sub>2-y</sub>. Leroy Eyring a été un des pionniers dans le domaine grâce aux avancées en terme de microscopie électronique en transmission haute résolution.

Ainsi, dans un premier temps, sur la base des modèles développés par l'équipe de Leroy Eyring, les structures et compositions des oxydes à base de Pr<sup>4+</sup>/Pr<sup>3+</sup> seront présentées en insistant notamment sur les polyèdres de coordination des ions Pr<sup>4+</sup>/Pr<sup>3+</sup> et l'ordonnement des lacunes d'oxygène au sein de surstructures du réseau fluorine. Dans une deuxième partie, les substitutions d'ions tétravalents (Sn<sup>4+</sup> et Zr<sup>4+</sup>), trivalents (Gd<sup>3+</sup>) voir divalents (Ba<sup>2+</sup>) seront discutées afin d'illustrer le rôle de ces ions vis-à-vis de la stabilisation des structures et surstructures. Dans une dernière étape, les substitutions des ions Zr<sup>4+</sup> et Ce<sup>4+</sup> aux ions Pr<sup>4+</sup>/Pr<sup>3+</sup> au sein de la solution solide Pr<sub>1-x-z</sub>Ce<sub>z</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub> seront évoquées au travers de résultats de la littérature en insistant notamment sur les structures, compositions chimiques et propriétés de réductibilité qui constituent le cadre de notre étude.

## I.2 Les phases PrO<sub>2-y</sub>

Le praséodyme a été découvert par Auer von Welsbach à la fin du 19<sup>e</sup> siècle ; la formulation chimique communément admise de son oxyde était alors Pr<sub>5</sub>O<sub>9</sub> [4]. Néanmoins, au début du 20<sup>e</sup> siècle, la communauté scientifique restait divisée sur la formulation chimique exacte de l'oxyde de praséodyme.

Pagel et Briton [5] ont quant à eux établi Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> comme l'oxyde principal obtenu par trempe de l'échantillon à l'air à haute température (T = 1100 °C). Par la suite, Marsh [6] a démontré que le degré d'oxydation maximal du praséodyme est +IV dans l'oxyde PrO<sub>2</sub>, obtenu sous pression d'oxygène (P = 5 MPa à T = 300 °C).

Cent ans après la découverte de l'oxyde de praséodyme par Auer von Welsbach, de nombreux aspects de ces phases sont encore méconnus. Les travaux menés durant la seconde moitié du 20<sup>e</sup> siècle par Leroy Eyring *et coll.* ont néanmoins permis de mieux appréhender les différentes structures et surstructures (mise en ordre cationique et anionique) associées à des compositions définies du type Pr<sub>n</sub>O<sub>2n-2m</sub>.

I.2.1 Les aspects thermodynamiques

De nombreuses études portant notamment sur la dépendance de la stœchiométrie en oxygène de l'oxyde de praséodyme en fonction des pressions partielles d'oxygène [7] (à température constante) et des températures de calcination [8, 9] (à pression partielle d'oxygène constante) ont permis d'établir le diagramme de phases de  $\text{PrO}_{2-y}$  [8, 10] (Figure 1).

Ce diagramme de phases permet de mettre en évidence un large domaine de stabilité ( $1,5 < x < 2$ ) avec des compositions ( $\iota$ ,  $\zeta$ ,  $\epsilon$  et  $\beta$ ) ou domaines de compositions ( $\Phi$  et  $\kappa$ ) en oxygène stables à basse température. À plus haute température, les phases ( $\sigma$ ,  $\delta$  et  $\alpha$ ) présentent de larges domaines d'existence. Les quatre phases  $\iota$ ,  $\zeta$ ,  $\epsilon$  et  $\beta$  correspondent à des composés définis qui adoptent une surstructure de la maille fluorine et une mise en ordre cationique et anionique.

Les compositions limites dans la région étudiée sont  $\text{PrO}_2$  et  $\text{PrO}_{1,5}$  avec deux variétés allotropiques pour ce dernier : type A (G.E. :  $P6_3mmc$  hexagonal type  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) et type C (G.E. :  $Ia-3$  cubique type  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) (Figure 1).

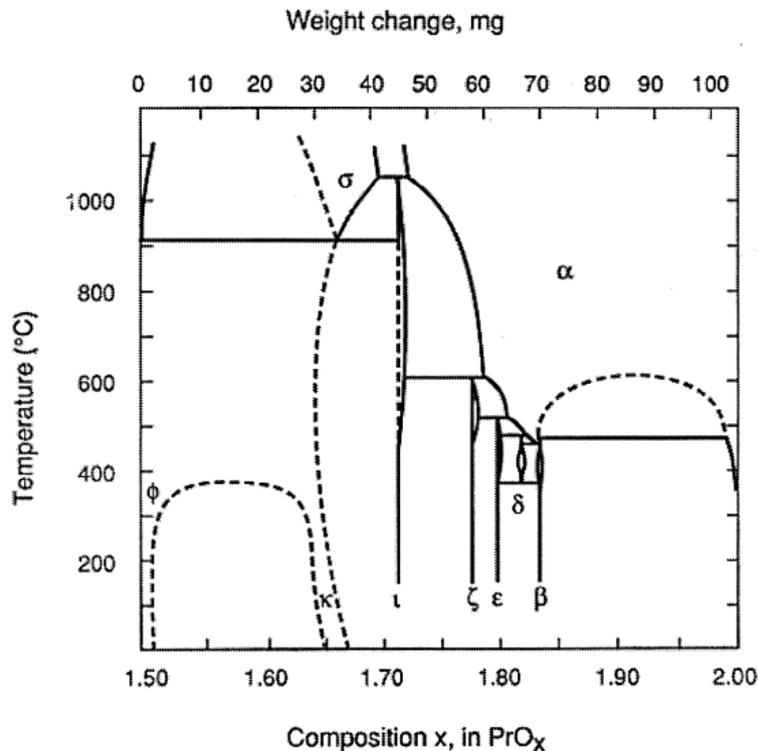
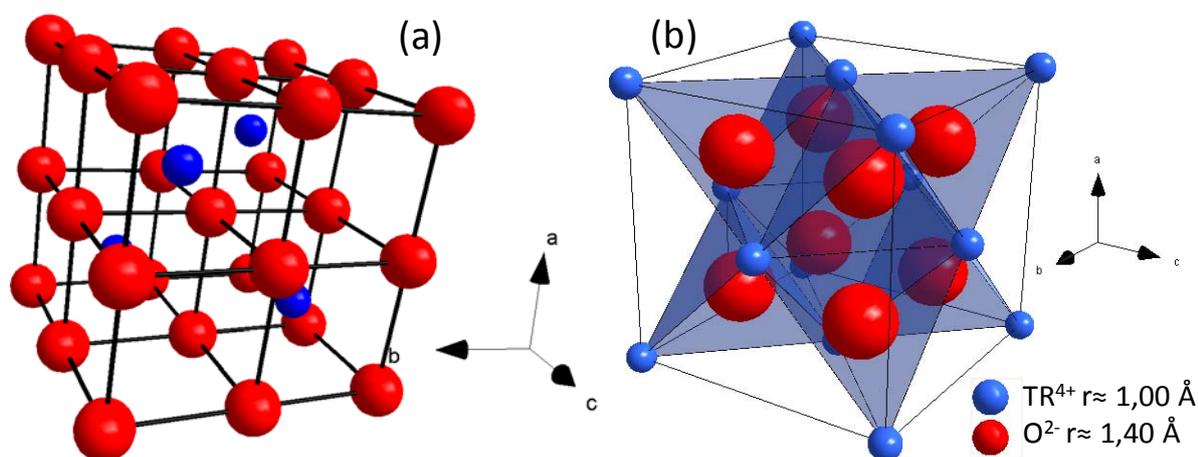


Figure 1 : Diagramme de phase de l'oxyde de praséodyme  $\text{PrO}_{2-y}$  [8, 10]

I.2.2 Structure cristalline

Les réseaux cristallins de ces phases sous-stœchiométriques en oxygène dérivent de la structure fluorine de CaF<sub>2</sub> qui est adoptée par de nombreux dioxydes MO<sub>2</sub> où M<sup>4+</sup> est un cation de taille importante, typiquement l'ion Ce<sup>4+</sup> en coordination 8 ( $r(\text{Ce}^{4+}) [8] = 0,97 \text{ \AA}$ ) [11]. Elle peut être décrite comme un arrangement cubique simple des atomes d'oxygène avec 50 % des sites cubiques occupés par la Terre Rare (Figure 2a) ou comme un arrangement cubique faces centrées des ions Terres Rares (TR) avec 100 % des sites tétraédriques occupés par les atomes d'oxygène (Figure 2b). La description basée sur le sous-réseau oxygéné de type cubique simple montre qu'il s'agit d'une structure de type CsCl lacunaire, le cation occupant un site cubique sur deux par alternance.



**Figure 2 : Structure fluorine : CS des ions O<sup>2-</sup> avec 50 % des sites cubiques occupés par la TR (a) et CFC des ions TR avec 100 % des sites Td occupés par l'oxygène (b)**

Les études par diffraction des rayons X sur poudre [12] démontrent clairement les filiations structurales entre les membres de la série des composés définis et la composition PrO<sub>2</sub> de type fluorine. En effet, la structure cristalline de chaque phase intermédiaire se différencie de la structure fluorine du dioxyde par l'introduction de lacunes d'oxygène ordonnées.

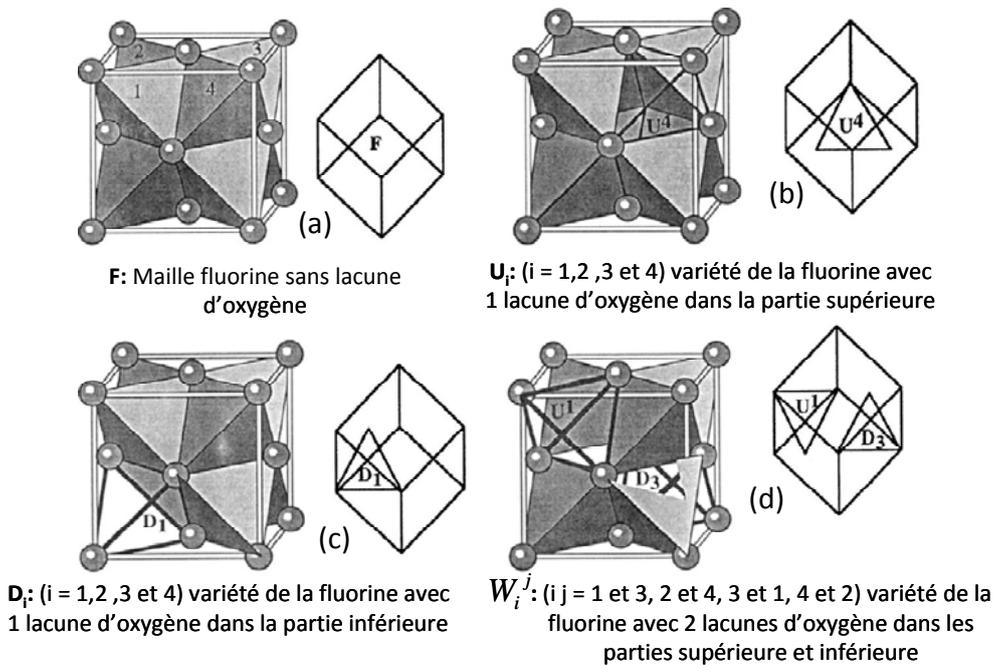
Chaque motif élémentaire de la fluorine ne peut pas avoir plus de deux lacunes d'oxygène au vu des énergies de répulsion et des coordinences limites adoptées par les ions Terres Rares. Il est alors possible de différencier trois motifs élémentaires de structure type fluorine :

- (1) La première sans lacune d'oxygène (motif appelé F ; Figure 3a)
- (2) La deuxième avec une seule lacune, dans ce cas, deux types de lacunes sont différenciés :

- ✓ Celles situées dans la partie supérieure de la maille (motif appelé  $U_i$  avec  $i = 1, 2, 3$  et  $4$  ; Figure 3b)
  - ✓ Celles situées dans la partie inférieure de la maille (motif appelé  $D_i$  avec  $i = 1, 2, 3$  et  $4$  ; Figure 3c)
- (3) La dernière avec deux lacunes d'oxygène selon la grande diagonale du cube (motif appelé  $W_i^j$  avec  $i$  et  $j$  respectivement  $1$  et  $3, 2$  et  $4, 3$  et  $1, 4$  et  $2$  ; Figure 3d)

Il convient de souligner que l'existence de deux lacunes d'oxygène stabilisées dans un même plan suivant la diagonale d'une face ou selon l'arrête n'est pas considérée pour des raisons de stabilité et de répulsions coulombiennes.

Les nombres 1, 2, 3 et 4 indiquent l'ordre des tétraèdres dans la maille élémentaire fluorine. Le motif F est de composition  $\text{Pr}_4\text{O}_8$ , les motifs U et D correspondent à  $\text{Pr}_4\text{O}_7$ , enfin le motif W est  $\text{Pr}_4\text{O}_6$ .



**Figure 3 : Les trois variétés de motifs élémentaires de structure type fluorine : F,  $U_i$ ,  $D_i$  et  $W_i^j$  [13]**

### I.2.3 Règles compositionnelles et structurales

Kang *et coll.* [14] ont proposé des règles compositionnelles et structurales basées sur deux mesures expérimentales : (a) la composition de chaque membre de la série des composés définis est déterminée par analyse gravimétrique et/ou thermogravimétrique (PrO<sub>2-y</sub>), (b) les mailles élémentaires sont déterminées par diffraction électronique.

Les règles compositionnelles et structurales sont les suivantes :

- (1) Chaque membre de la série des composés définis est modélisé en utilisant les trois types d'enchainements (avec ou sans défauts – lacunes d'oxygène) du motif élémentaire de la fluorine ; une sans lacune d'oxygène (F), une avec une lacune d'oxygène (U et D) et une avec deux lacunes d'oxygène (W).
- (2) La composition de chaque membre de la série PrO<sub>2-y</sub> peut être décrite comme  $n_1R_4O_8 + n_2R_4O_7 + n_3R_4O_6$  et  $n = n_1 + n_2 + n_3$  (avec  $n_1$  le nombre de motifs F,  $n_2$  le nombre de motifs U et D et  $n_3$  le nombre de motifs W) [14]. Cela conduit à une formule générique pour tous les membres possibles de la série des composés définis de type Pr<sub>n</sub>O<sub>2n-2m</sub> [15] (avec  $n$  : nombre total de motifs nécessaires pour représenter la structure et  $m = ny/2$ ). Cette formule rend compte également du nombre de groupements formulaire par maille.
- (3) Il est nécessaire de connaître la maille élémentaire déduite d'après les clichés de diffraction électronique. Puis, la structure idéale de chaque membre de la série des composés définis est construite en empilant les différents motifs de type fluorine. La séquence d'empilement doit présenter la configuration pour laquelle les répulsions coulombiennes sont minimisées et qui possède la plus grande énergie de Madelung. De plus, comme les huit sites de l'oxygène ont la même probabilité de devenir vacants ; les motifs U et D doivent donc être présents dans les mêmes proportions.

I.2.4 Les membres de la série des composés définis dans le système  $\text{PrO}_{2-y}$ I.2.4.1 Exemple du composé défini  $\text{PrO}_{1,714}$  ou  $\text{Pr}_7\text{O}_{12}$ 

Les mesures expérimentales donnent :

- ✓ Une composition  $\text{PrO}_{1,714}$  d'après l'analyse thermogravimétrique
- ✓ Un empilement de sept motifs élémentaires de type fluorine compte tenu de la maille élémentaire déduite des clichés de diffraction électronique (Figure 4)

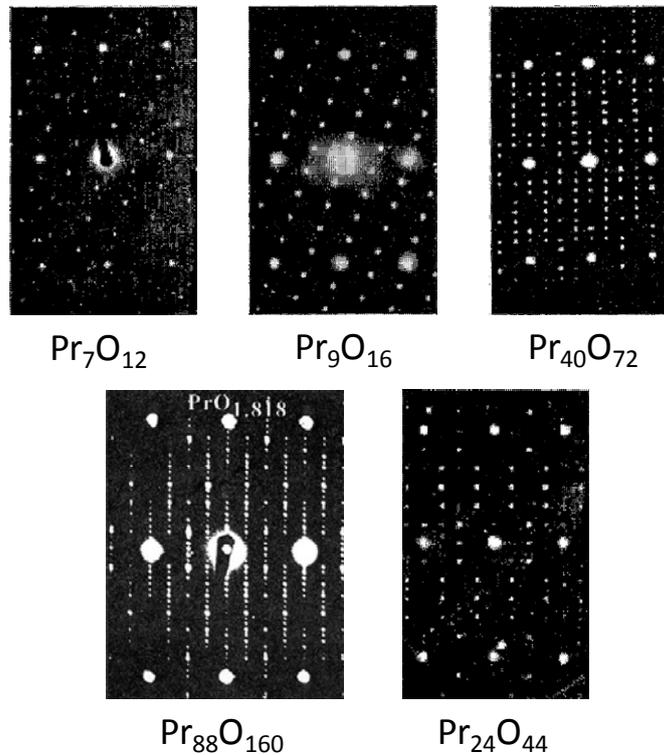
Les différents motifs identifiés en minimisant les énergies de répulsion coulombiennes sont :

- ✓ Zéro motif F ( $n_1=0$ )
- ✓ Trois motifs U et trois motifs D ( $n_2=6$ )
- ✓ Un motif W ( $n_3=1$ )

La composition de cette phase est donc :

- ✓ (6+1) atomes d'oxygène en coordinence 4 :  $6 \times 4 + 1 \times 4 = 28$  cations  $\text{Pr}^{4+}$  ou  $\text{Pr}^{3+}$
- ✓ 6 atomes de praséodyme en coordinence 7 et 1 atome de Pr en coordinence 6 :  
 $6 \times 7 + 1 \times 6 = 48$  anions oxygène

*La formulation chimique de cette phase est donc  $\text{Pr}_{28}\text{O}_{48}$  ou  $\text{Pr}_7\text{O}_{12}$ .*



**Figure 4 : Clichés de diffraction électronique de  $\text{Pr}_7\text{O}_{12}$ ,  $\text{Pr}_9\text{O}_{16}$ ,  $\text{Pr}_{40}\text{O}_{72}$ ,  $\text{Pr}_{88}\text{O}_{160}$  et  $\text{Pr}_{24}\text{O}_{44}$  (Axe de zone  $[21\bar{1}]$ )[14, 16]**

I.2.4.2 L'ensemble des membres de la série des composés définis

À l'instar de Pr<sub>7</sub>O<sub>12</sub>, la formule générique de type Pr<sub>n</sub>O<sub>2n-2m</sub> a été déterminée pour l'ensemble des composés définis connus de formule PrO<sub>2-y</sub> [17] (Tableau 1).

Composition (O) 2-y	n	Nom	Fraction manquante d'atome d'oxygène y/2	Séquence des motifs élémentaires	m	Système PrO <sub>2-y</sub>
1,500	4	Sesquioxyde	1/4	2W	1	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1,714	7	Iota ι	1/7	3U3D1W	1	Pr <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
1,778	9	Zeta ζ	1/9	3U3D3F	1	Pr <sub>9</sub> O <sub>16</sub>
1,800	40	Epsilon ε	1/10	16U16D8F	4	Pr <sub>40</sub> O <sub>72</sub>
1,818	88	Delta δ	1/11	32U32D24F	8	Pr <sub>88</sub> O <sub>160</sub>
1,833	24	Beta β	1/12	8U8D8F	2	Pr <sub>24</sub> O <sub>44</sub>
2,000	1	Dioxyde	0	F	0	PrO <sub>2</sub>

**Tableau 1 : Membres de la série des composés définis PrO<sub>2-y</sub> [17]**

 I.2.5 Détermination des groupes d'espace par diffraction de neutrons

Les diffractogrammes X sur poudre ne présentent que quelques réflexions de faibles intensités correspondant à la surstructure. Ainsi, la détermination des positions atomiques et notamment celles des différents atomes d'oxygène par diffraction des rayons X reste délicate [18]. La diffraction de neutrons sur poudre a permis de résoudre la structure de plusieurs composés définis ; notamment Pr<sub>7</sub>O<sub>12</sub>, Pr<sub>9</sub>O<sub>16</sub>, Pr<sub>11</sub>O<sub>20</sub> et Pr<sub>12</sub>O<sub>22</sub>. Le Tableau 2 présente le groupe d'espace et les paramètres de maille pour chacun de ces composés définis.

Système Pr <sub>n</sub> O <sub>2n-2m</sub>	Nom	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Réf
Pr <sub>7</sub> O <sub>12</sub>	Iota ι	R $\bar{3}$	10,278(2)	10,278(2)	9,6069(8)	90	90	120	[19]
Pr <sub>9</sub> O <sub>16</sub>	Zêta ζ	P $\bar{1}$	6,7396(8)	8,711(1)	6,6726(8)	97,424(1)	99,973(1)	75,301(1)	[20]
Pr <sub>40</sub> O <sub>72</sub>	Epsilon ε	P <sub>2</sub> /c	6,7304(5)	19,390(1)	12,794(1)	90	100,213(1)	90	[21]
Pr <sub>24</sub> O <sub>44</sub>	Bêta β	P <sub>2</sub> /c	6,6850(2)	11,6004(4)	12,8271(4)	90	99,974(1)	90	[22]

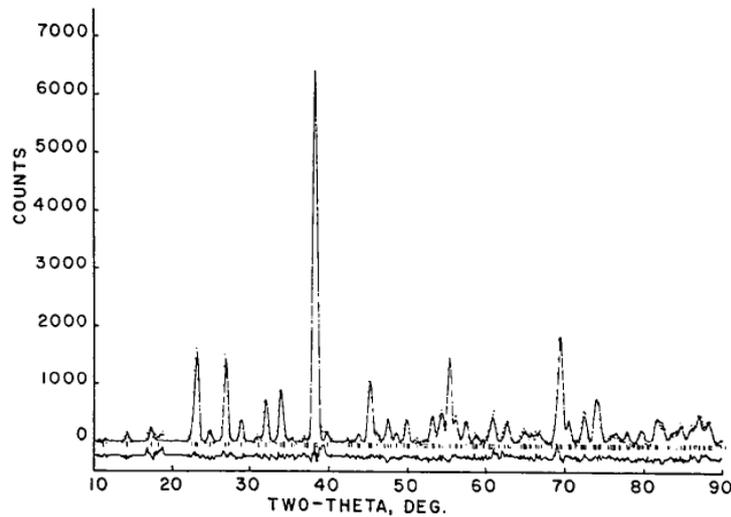
**Tableau 2 : Structure cristallographique et paramètres de mailles déterminés à partir de données de diffraction de neutrons sur poudre de composés définis PrO<sub>2-y</sub>**

I.2.6 Pr<sub>7</sub>O<sub>12</sub> de groupe d'espace R-3

Le composé défini R<sub>7</sub>O<sub>12</sub> (R= Terres Rares) cristallise dans le système rhomboédrique et a été observé pour la première fois avec le praséodyme par Ferguson *et coll.* [7] en 1954 puis avec le terbium par Baenziger *et coll.* [23] et enfin avec le cérium par Bevan *et coll.* [24, 25].

Von Dreele *et coll.* [19] ont déterminé la structure cristallographique de Pr<sub>7</sub>O<sub>12</sub> par diffraction de neutrons sur poudre. Le composé Pr<sub>7</sub>O<sub>12</sub> a été obtenu après une trempe d'un oxyde de praséodyme commercial (proche de Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>) calciné à 780 °C sous atmosphère contrôlée d'oxygène (10 Torr) pendant une semaine.

La Figure 5 présente le diffractogramme de neutrons sur poudre affiné par la méthode Rietveld et le Tableau 3 le groupe d'espace, les paramètres de maille et les positions atomiques du composé Pr<sub>7</sub>O<sub>12</sub>.



**Figure 5 : Diffractogramme de neutrons sur poudre de Pr<sub>7</sub>O<sub>12</sub> (données expérimentales : courbe en pointillé ; données calculées : trait plein) [19]**

Pr <sub>7</sub> O <sub>12</sub>	G.E. : R-3	a = b = 10,278(2) Å	c = 9,6069(8) Å	α = β = 90 °	γ = 120°
Atome	Site	X	y	z	Taux d'occupation
Pr(1)	3a	0	0	0	1,00
Pr(2)	18f	0,12623	0,41247	0,01427	1,00
O(1)	18f	0,20903	0,03877	0,10497	1,00
O(2)	18f	0,18880	0,22170	0,39870	1,00
Lacunes		0	0	0,25	—

**Tableau 3 : Groupe d'espace, paramètres de maille et positions atomiques du composé Pr<sub>7</sub>O<sub>12</sub> décrit à partir d'une maille hexagonale [19]**

Le groupe d'espace R-3 dérive de la structure cubique de type fluorine et est orienté tel que l'axe d'ordre 3 coïncide avec une des directions cubiques <111> de la maille fluorine. Le volume de la maille hexagonale correspond à 21/4 du volume de la maille fluorine. La relation

matricielle liant les vecteurs de la maille  $R\bar{3}$  (en représentation hexagonale) aux vecteurs de la maille fluorine (G.E. :  $Fm\bar{3}m$ ) est donnée ci-dessous :

$$(a, b, c)_{R\bar{3}} = (a, b, c)_{Fm\bar{3}m} \times \begin{pmatrix} 1/2 & \bar{1} & 1 \\ 3/2 & 1 & \bar{1} \\ 1 & 3/2 & 1 \end{pmatrix}$$

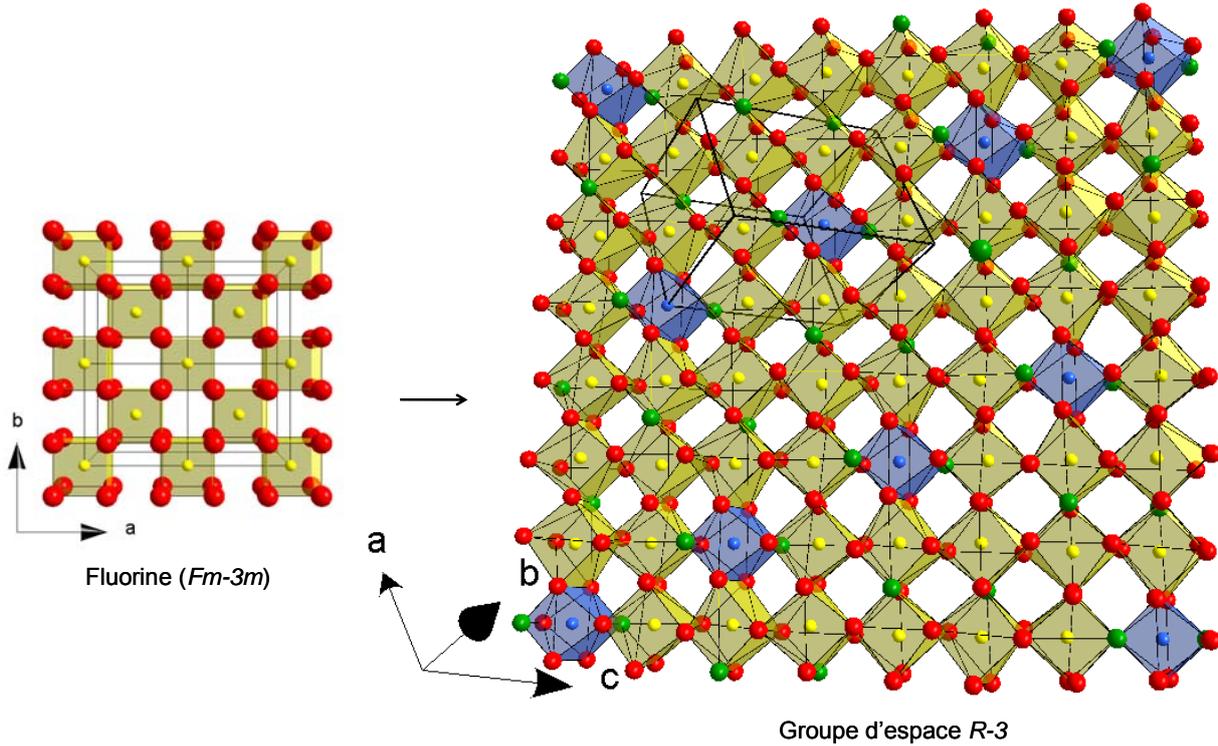
$$|a_{R\bar{3}}| = \sqrt{3+1/2} \times a_F$$

$$|c_{R\bar{3}}| = \sqrt{3} \times a_F$$

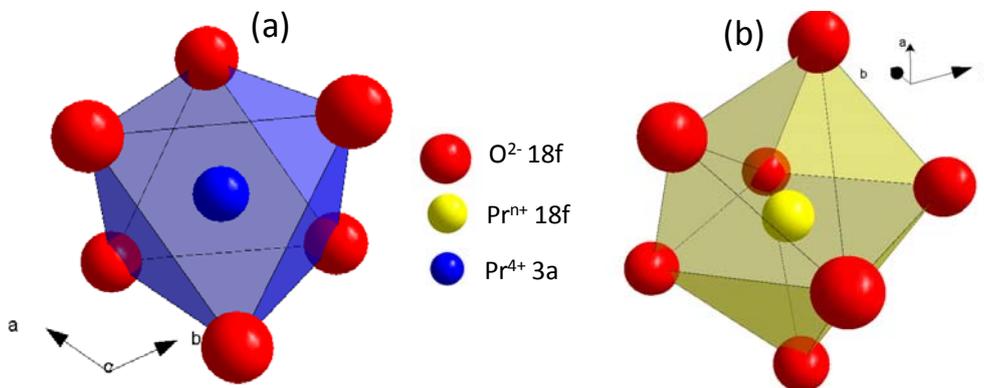
Au sein de la structure de Pr<sub>7</sub>O<sub>12</sub>, les lacunes d'oxygène sont disposées selon l'axe c de la maille hexagonale (axe ternaire [111] de la maille rhomboédrique) en position de Wickoff 6c (0, 0, z) avec  $z \approx 0,25$ . Ainsi, chaque maille hexagonale contient un ion Pr<sup>4+</sup> en coordinence 6 (en bleu à la Figure 6) et six ions Pr<sup>n+</sup> en coordinence 7 dont la valence moyenne est  $n = 3,33$  correspondant à 66 % de Pr<sup>3+</sup> et 33 % de Pr<sup>4+</sup> (en jaune à la Figure 6).

Les ions Pr<sup>4+</sup>(1) se trouvent au centre d'un octaèdre aplati avec six distances Pr(1)-O égales à 2,222(7) Å (Figure 7-a). Quant aux ions Pr<sup>n+</sup>(2), ils se trouvent au sein d'un prisme trigonal monocappé (Figure 7-b). Le polyèdre est très distordu avec des distances Pr(2)-O comprises entre 2,26 Å et 2,61 Å (1x2,26 Å + 3x2,37 Å + 1x2,40 Å + 1x2,45 Å + 1x2,61 Å) et une distance moyenne proche de 2,40 Å.

Les distances Pr-O calculées à partir des tables de Shannon & Prewitt [26] donnent des valeurs théoriques de 2,18 Å et 2,41 Å pour respectivement du Pr<sup>4+</sup> et du Pr<sup>3+</sup> en coordinence octaédrique ( $r(\text{Pr}^{4+}) = 0,78$  Å,  $r(\text{Pr}^{3+}) = 1,01$  Å et  $r(\text{O}^{2-}) = 1,40$  Å).



**Figure 6 : Représentation de la structure type fluorine ainsi que de l'une de ses surstructures de groupe d'espace  $R-3$ . Les TR et leurs environnements sont représentés en bleu ou jaune alors que les atomes d'oxygène et les lacunes (distribuée aléatoirement) sont en rouge et vert respectivement**



**Figure 7 : Polyèdres de coordination des sites 3a ( $\text{Pr}^{4+}$ (1)) (a) et 18f ( $\text{Pr}^{n+}$ (2)) (b)**

### I.2.7 Le composé $\text{Pr}_{24}\text{O}_{44}$ de groupe d'espace $P2_1/c$

Dans le système  $\text{PrO}_{2-y}$  (avec  $0 < y < 0,5$ ), la phase bêta ( $\beta$ ) de composition  $\text{PrO}_{1,833}$  (d'appellation commerciale  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ) est connue pour être la plus stable à pression atmosphérique et à température ambiante. Ce composé est obtenu aisément en décomposant des sels de praséodyme en oxyde à haute température [27]. Des études par diffraction électronique ont montré que l'unité formulaire est  $\text{Pr}_{24}\text{O}_{44}$  soit le membre  $n = 24$  et  $m = 2$  de la série des

composés définis de formule Pr<sub>n</sub>O<sub>2n-2m</sub>. Les différentes relations vectorielles reliant sa structure cristalline à celle de la fluorine [17] sont présentées ci-dessous.

$$(a, b, c)_{P2_1/c} = (a, b, c)_{Fm\bar{3}m} \times \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1/2 & 3/2 & 3/2 \\ \bar{1}/2 & 3/2 & 3/2 \end{pmatrix}$$

$$|a_{P2_1/c}| = \sqrt{3/2} \times a_F$$

$$|b_{P2_1/c}| = 3/\sqrt{2} \times a_F$$

$$|c_{P2_1/c}| = \sqrt{11/2} \times a_F$$

Des études par diffraction des rayons X sur monocristaux ont déterminé que le composé cristallise dans le système monoclinique de groupe d'espace  $P2_1/c$  [18, 28]. La Figure 8 présente le diffractogramme de neutrons sur poudre affiné par la méthode Rietveld et le Tableau 4 le groupe d'espace, les paramètres de maille et les positions atomiques du composé Pr<sub>24</sub>O<sub>44</sub>.

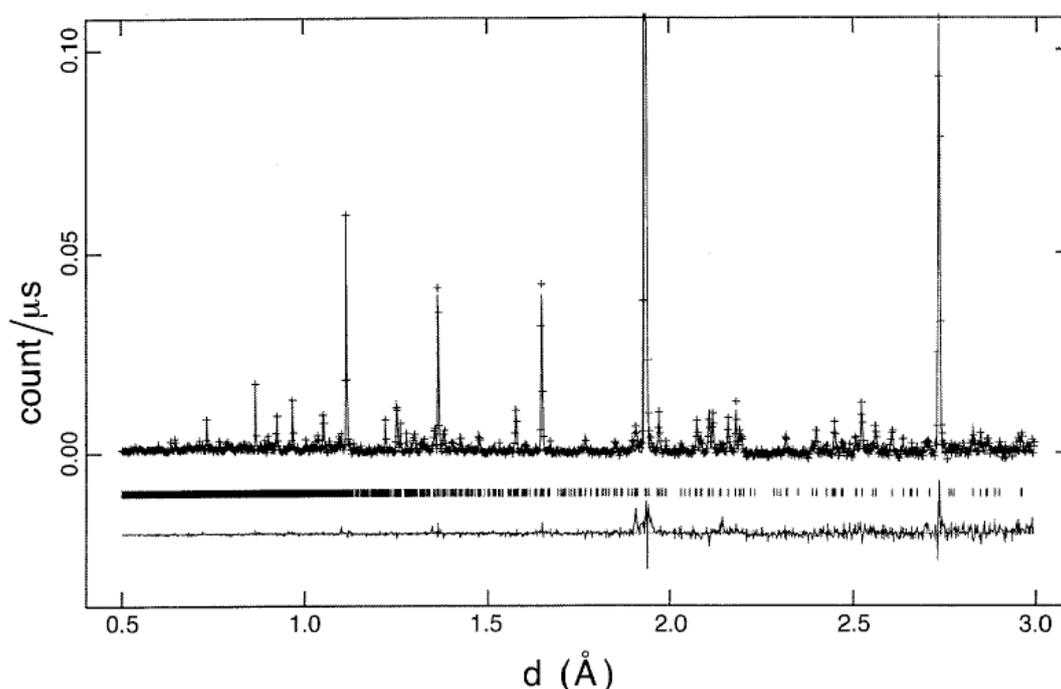


Figure 8 : Diffractogramme de neutrons sur poudre de Pr<sub>24</sub>O<sub>44</sub> (données expérimentales : croix ; données calculées : trait plein)

Pr <sub>24</sub> O <sub>44</sub>	G.E. : $P2_1/c$	a=6,6850(2)	b=11,6004(4) Å	c=12,8271(4) Å	
		$\alpha=\gamma=90^\circ$	$\beta=99,974(1)^\circ$		
Atome	Site	X	y	z	Taux d'occupation
Pr(1)	4 e	0,8607(5)	-0,0136(3)	0,1181(3)	1,00
Pr(2)	4 e	0,4095(4)	0,1682(4)	0,1275(2)	1,00
Pr(3)	4 e	0,8719(5)	0,3469(3)	0,1235(3)	1,00
Pr(4)	4 e	0,8636(5)	0,6670(4)	0,1088(2)	1,00
Pr(5)	4 e	0,3736(6)	0,5045(3)	0,1321(3)	1,00
Pr(6)	4 e	0,3564(5)	0,8332(4)	0,1275(3)	1,00
O(1)	4 e	0,1744(5)	0,0158(3)	0,0762(2)	1,00
O(2)	4 e	0,7492(4)	0,1613(3)	0,0775(2)	1,00
O(3)	4 e	0,1735(4)	0,3180(3)	0,0876(2)	1,00
O(4)	4 e	0,6920(5)	0,5140(2)	0,0540(2)	1,00
O(5)	4 e	0,1769(4)	0,6648(3)	0,0579(2)	1,00
O(6)	4 e	0,6635(4)	0,8247(3)	0,0473(2)	1,00
O(7)	4 e	0,5696(5)	0,0005(2)	0,1762(3)	1,00
O(8)	4 e	0,5821(4)	0,3389(3)	0,1814(2)	1,00
O(9)	4 e	0,0366(5)	0,5228(3)	0,2059(2)	1,00
O(10)	4 e	0,5912(4)	0,6719(3)	0,2040(2)	1,00
O(11)	4 e	0,0244(4)	0,8199(3)	0,1925(2)	1,00
Lacunes	4e	0,0625	0,1666	0,1875	1,00

**Tableau 4 : Groupe d'espace, paramètres de maille, positions atomiques et facteurs Debye-Waller du composé Pr<sub>24</sub>O<sub>44</sub> [22]**

Ainsi, chaque maille monoclinique contient quatre ions Pr<sup>4+</sup> en coordinence 7 (Pr<sup>4+</sup>(1-4) en bleu sur la Figure 9 et Figure 10) et deux ions Pr<sup>3+</sup> en coordinence 8 (Pr<sup>3+</sup>(5-6) en jaune sur la Figure 9 et Figure 10).

Les ions Pr<sup>4+</sup>(1-4) se trouvent au centre d'un prisme trigonal monocappé avec sept distances différentes comprises entre 2,153(5) Å et 2,495(4) Å correspondant à une distance moyenne de 2,309(5) Å (voir Tableau 5 et Figure 10). Quant aux ions Pr<sup>3+</sup>(5-6), ils se trouvent au sein d'un cube très distordu (Figure 9 et Figure 10). Les distances Pr-O sont comprises entre 2,382(6) Å et 2,602 Å et correspondent à une distance moyenne d(Pr-O)=2,469 Å.

La structure de Pr<sub>24</sub>O<sub>44</sub> peut être décrite comme un empilement de plans (02-2)<sub>Fm-3m</sub> au sein de Pr<sub>24</sub>O<sub>44</sub> (voir Figure 9). Ainsi, deux types de plans sont formés. Le premier peut être décrit comme un enchainement de deux polyèdres de coordinence 8 (Pr<sup>3+</sup>) et deux polyèdres de coordinence 7 (Pr<sup>4+</sup>) (plan X) quant au second, il correspond à un enchainement d'un polyèdre de coordinence 8 (Pr<sup>3+</sup>) et trois polyèdres de coordinence 7 (Pr<sup>4+</sup>) (plan Y). Dans ce cas, la structure de la phase  $\beta$  peut être décrite comme une séquence de type (XYYXYY).

Distances Pr-O (Å)	$\text{Pr}^{4+}(1)$ [7]	$\text{Pr}^{4+}(2)$ [7]	$\text{Pr}^{4+}(3)$ [7]	$\text{Pr}^{4+}(4)$ [7]	$\text{Pr}^{3+}(5)$ [8]	$\text{Pr}^{3+}(6)$ [8]
1	2,462(5)	2,381(5)	2,344(5)	2,495(4)	2,555(5)	2,475(5)
2	2,279(5)	2,466(4)	2,170(5)	2,153(5)	2,361(5)	2,602(4)
3	2,193(5)	2,343(5)	2,372(4)	2,300(4)	2,508(6)	2,383(6)
4	2,380(5)	2,211(4)	2,297(5)	2,323(6)	2,379(6)	2,453(5)
5	2,208(6)	2,256(6)	2,194(5)	2,277(5)	2,422(5)	2,424(5)
6	2,283(5)	2,335(5)	2,467(5)	2,362(4)	2,393(6)	2,415(5)
7	2,340(5)	2,162(4)	2,363(4)	2,249(5)	2,599(6)	2,529(5)
8	—	—	—	—	2,505(5)	2,507(5)
$d_{\text{moyen}}$ (Å)	2,306(5)	2,308(5)	2,315(5)	2,308(5)	2,465(6)	2,473(5)

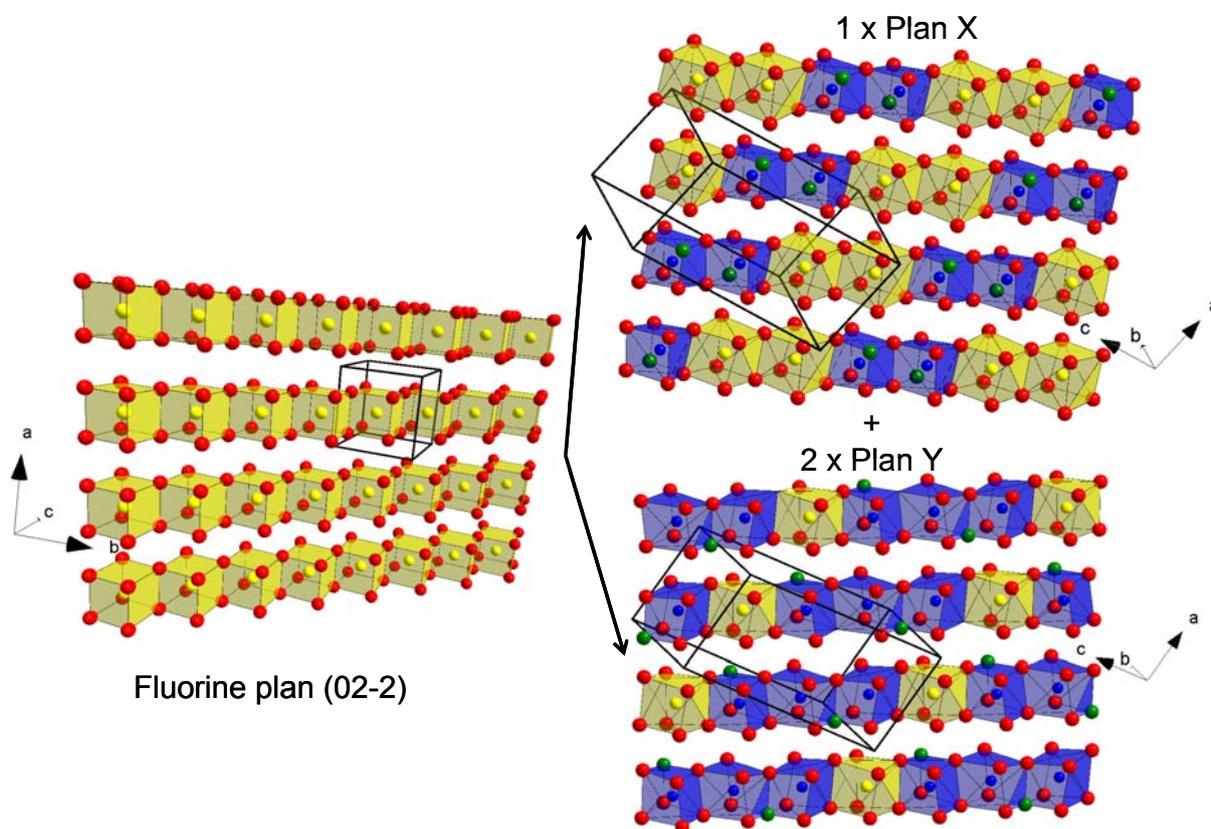
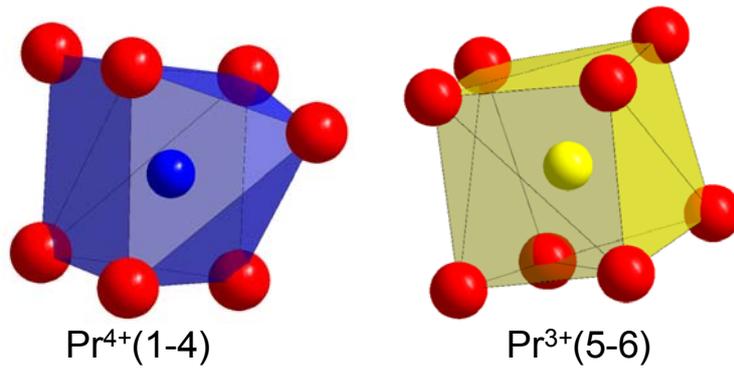
 Tableau 5 : Distances interatomiques Pr-O dans le composé  $\text{Pr}_{24}\text{O}_{44}$  [22]


Figure 9 : Représentation de la structure de type fluorine selon le plan  $(02-2)_{\text{Fm-3m}}$  ainsi que de l'une de ses surstructures de groupe d'espace  $P2_1/c$  dans le plan (ac). Les TR et leurs environnements sont représentés en bleu ( $\text{Pr}^{4+}$  en coordination 7) ou jaune ( $\text{Pr}^{4+}$  ou  $\text{Pr}^{3+}$  en coordination 8 pour la fluorine et  $P2_1/c$  respectivement) alors que les atomes d'oxygène et les lacunes sont en rouge et vert respectivement [22]



**Figure 10 : Polyèdres de coordination des six sites du praséodyme dans Pr<sub>24</sub>O<sub>44</sub> [22]**

I.2.8 Comparaison des environnements des ions Pr<sup>n+</sup> dans les oxydes Pr<sub>7</sub>O<sub>12</sub>, Pr<sub>9</sub>O<sub>16</sub>, Pr<sub>40</sub>O<sub>72</sub> et Pr<sub>24</sub>O<sub>44</sub>

Il est intéressant de constater dans le Tableau 6 que dans cette série de composés, quel que soit le taux de non-stœchiométrie en oxygène, les ions Pr<sup>4+</sup> se retrouvent systématiquement en coordinence 6 ou 7 au sein d'octaèdres distordus ou d'octaèdres monocappés. Dans le cas d'une valence mixte Pr<sup>4+</sup>/Pr<sup>3+</sup>, les ions Pr<sup>3+</sup> ont toujours une coordinence supérieure à celle du Pr<sup>4+</sup> et égale à 8 (cubes distordus). Les ions de valence intermédiaire (Pr<sup>n+</sup> 3 < n < 4), quant à eux, sont toujours en coordinence 7 au sein d'octaèdres monocappés.

Pr <sub>7</sub> O <sub>12</sub>	Pr <sub>9</sub> O <sub>16</sub>	Pr <sub>40</sub> O <sub>72</sub>	Pr <sub>24</sub> O <sub>44</sub>
1 x Pr <sup>4+</sup> [6] d = 2,22 Å	1 x Pr <sup>4+</sup> [6] d = 2,23 Å	1 x Pr <sup>4+</sup> [6] d = 2,22 Å	4 x Pr <sup>4+</sup> [7] d = 2,30 Å
2 x Pr <sup>3,33+</sup> [7] d = 2,41 Å	3 x Pr <sup>3,66+</sup> [7] d = 2,41 Å	6 x Pr <sup>3,83+</sup> [7] d = 2,33 Å	2 x Pr <sup>3+</sup> [8] d = 2,47 Å
—	1 x Pr <sup>3+</sup> [8] d = 2,49 Å	3 x Pr <sup>3+</sup> [8] d = 2,49 Å	—

**Tableau 6 : Récapitulatif des coordinences et distances interatomiques moyennes dans la série des composés définis Pr<sub>n</sub>O<sub>2n-2m</sub>**

### I.3 Les composés du système PrO<sub>2-y</sub>-AO<sub>2-y</sub>

#### I.3.1 Substitutions d'ions tétravalents au Pr<sup>4+</sup>/Pr<sup>3+</sup> : le cas du Zr<sup>4+</sup> et Sn<sup>4+</sup>

Les zirconates et les stannates de Terres Rares (respectivement R<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et R<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> avec R= Pr dans notre cas) sont connus pour cristalliser dans la structure pyrochlore de groupe d'espace *Fd-3m* [29, 30, 31, 32].

Au début du 21<sup>e</sup> siècle, Tabira *et coll.* [33, 34] ont déterminé la position exacte de l'oxygène (x = 0,342) en site 48f par diffraction électronique aux grands angles en faisceau convergent (WACBED : Wide Angle Convergent Beam Electron Diffraction).

Kennedy *et coll.* [35] ont étudié la structure cristallographique de nombreux stannates de Terre Rare par diffraction de Neutrons sur poudre. L'affinement Rietveld du diffractogramme de neutrons du composé Pr<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> a permis de déterminer la position de l'oxygène en site 48f : x = 0,331.

Le Tableau 7 présente le groupe d'espace, les paramètres de maille, les positions atomiques et les taux d'occupation dans le cas du composé Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [33, 34] (choix de l'origine en  $\bar{3}m$ ).

Pr <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	G.E. : <i>Fd-3m</i>	a = b = c = 10,692(1) Å			α = β = γ = 90°
Atome	Site	X	y	z	Taux d'occupation
Pr(1)	16d	0,5	0,5	0,5	1,00
Zr(2)	16c	0	0	0,25	1,00
O(1)	48f	0,335	0,125	0,125	1,00
O(2)	8b	0,375	0,375	0,375	1,00
Lacunes	8a	0,125	0,125	0,125	1,00

**Tableau 7 : Groupe d'espace, paramètres de maille, positions atomiques et taux d'occupation du composé Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [33]**

La structure pyrochlore dérive de la structure fluorine, moyennant une relaxation du sous réseau oxygéné, comme l'ont montré Longo *et coll.* [36]. Considérons une maille fluorine (Figure 2, paragraphe I.2.2 page 12) à laquelle on retire, de manière ordonnée, deux oxygènes à la moitié des cubes de coordination des cations selon leur grande diagonale. Cette nouvelle maille permet donc de placer deux cations A (TR) et B (Zr), de coordinence huit et six respectivement, au sein d'un même réseau de type fluorine lacunaire.

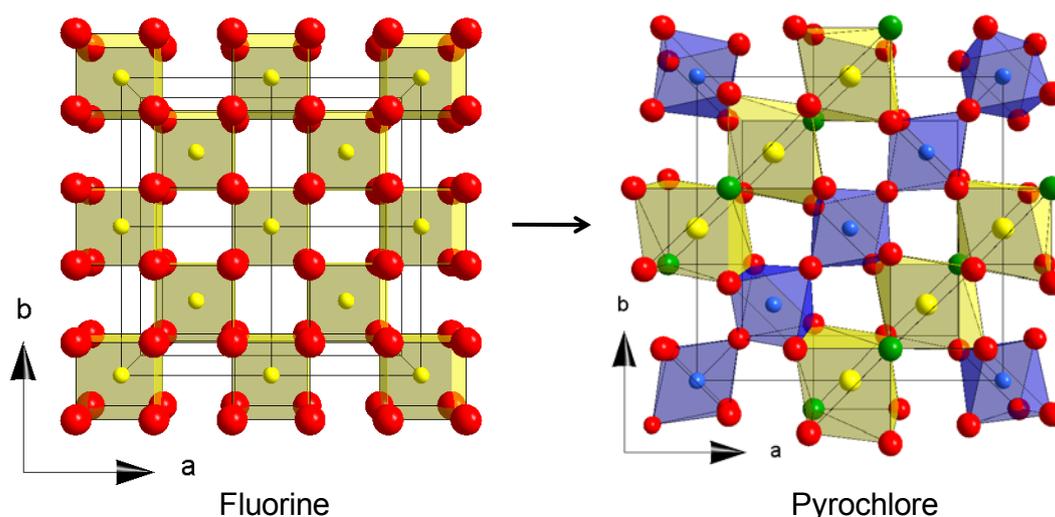
Les lacunes, et donc les deux sites cationiques, sont réparties de manière ordonnée. L'ensemble des cations A (TR) et B (Zr) forment un réseau cubique à faces centrées qui résulte de l'empilement selon l'axe c de couches contenant des rangées alternées de TR et de Zr

(Figure 11). Ces rangées sont orientées respectivement selon les directions (110) et (-110) d'une couche à l'autre (Figure 11).

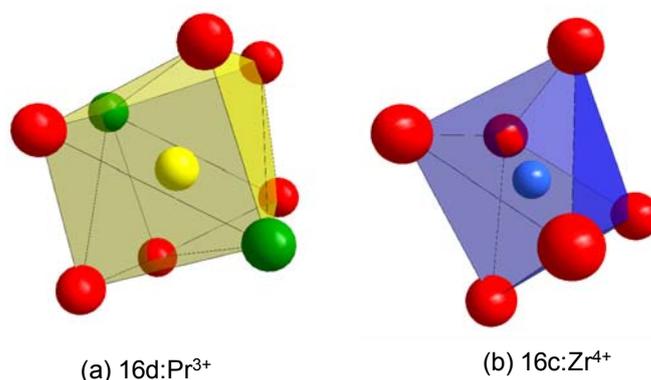
La relaxation des oxygènes 48f ( $x, 1/8, 1/8$ ) vers les lacunes en site 8a se traduit par une diminution du paramètre  $x$ , une dilation de l'antiprisme suivant l'axe ternaire, et une compression perpendiculaire à cet axe. Ainsi, le nombre  $x$  est le seul paramètre cristallographique variable de la structure. Dans le repère que nous avons choisi,  $x$  est égal à 0,342 et 0,331 pour  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  et  $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  respectivement. Dans ces cas, A et B se trouvent au sein d'un sous-réseau oxygéné de type cubique simple éventuellement lacunaire. Le cube de coordination de A est formé par six oxygènes 48f et deux oxygènes 8b, et celui de B par six oxygènes 48f et deux sites vacants 8a. La TR (A) est donc en site cubique distordu (scalénoèdre) (voir Figure 12-a), alors que le zirconium (B) est entouré de six oxygènes à égales distances, mais formant un octaèdre fortement aplati [37] (voir Figure 12-b).

Dans le composé  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , le  $\text{Pr}^{3+}$  en site 16d se trouve alors en coordinence (2+6) avec deux distances à 2,315 Å et six distances à 2,585 Å qui correspondent à un cube distordu. Le praséodyme se trouve donc au degré d'oxydation +III en coordinence 8 et la distance Pr-O moyenne est de 2,517 Å. Le polyèdre de coordination du  $\text{Zr}^{4+}$  correspond quant à lui à un octaèdre aplati.

Pour le composé  $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ , les ions  $\text{Pr}^{3+}$  sont en coordinence (2+6) avec deux distances Pr-O à 2,295 Å et six distances à 2,589 Å soit une distance moyenne Pr-O de 2,515 Å.



**Figure 11 : Représentation de la structure type fluorine ainsi que de l'une de ses surstructures de groupe d'espace  $Fd-3m$ . Les TR et leurs environnements sont représentés en jaune, les atomes de zirconium en bleu et enfin les atomes d'oxygène 48f et 8b sont en rouge et vert respectivement**



**Figure 12 : Polyèdres de coordination autour du cation en position 16d et 16c**

### I.3.2 Substitutions d'ions trivalents au $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ : le cas du $\text{Gd}^{3+}$

Endo *et coll.* [38] ont synthétisé l'oxyde  $\text{Pr}_{0,6}\text{Gd}_{0,4}\text{O}_{2-y}$  par coprécipitation d'oxalate de praséodyme et de gadolinium. Le précipité est calciné à 900 °C pour obtenir l'oxyde puis à 1550 °C pour s'assurer d'une bonne homogénéité. Pour obtenir les différentes stœchiométries en oxygène, l'oxyde est placé dans une électrobalance Cahn RG sous  $\text{Ar}/\text{O}_2$  à 900 °C puis, lorsque la stœchiométrie souhaitée est obtenue, l'oxyde est trempé. Ainsi, les auteurs ont pu atteindre des valeurs de  $y$  de 0,500, 0,425, 0,380 et 0,343. L'ensemble des compositions atteintes cristallise dans la structure bixbyite de groupe d'espace  $Ia-3$ . Les auteurs observent une diminution du paramètre de maille (passant de  $a = 11,006 \text{ \AA}$  à  $a = 10,897 \text{ \AA}$ ) avec l'augmentation de  $y$  (passant de  $y = 0,500$  à  $y = 0,343$ ). Le Tableau 8 récapitule le groupe

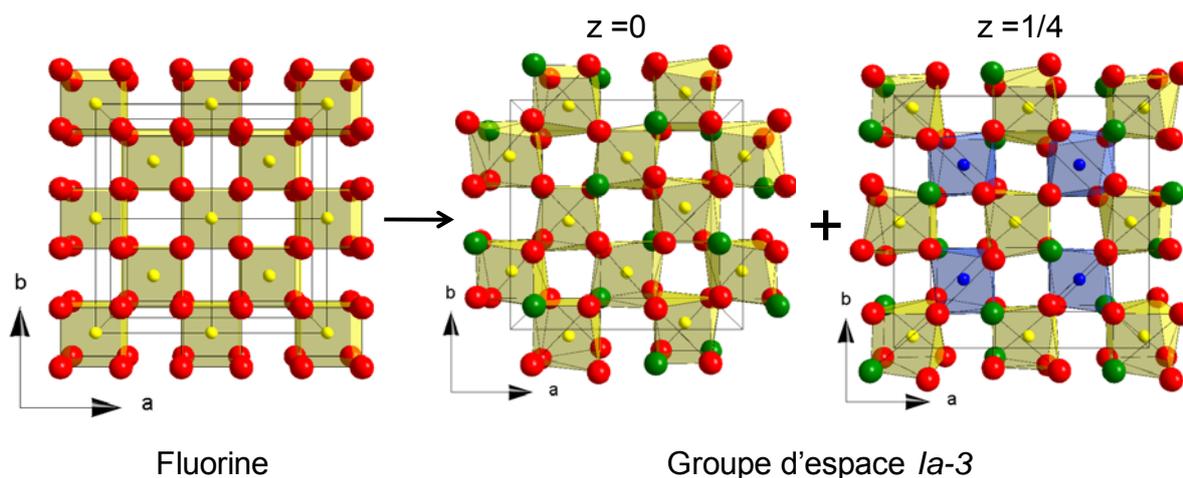
d'espace, les paramètres de mailles, les positions atomiques et les taux d'occupation des différents sites cristallographiques déterminés par affinement Rietveld du diffractogramme des rayons X sur poudre de la composition  $\text{Pr}_{0,6}\text{Gd}_{0,4}\text{O}_{1,675}$ . Précisons que l'analyse du diffractogramme des rayons X par la méthode Rietveld de la composition  $\text{Pr}_{0,6}\text{Gd}_{0,4}\text{O}_{1,675}$  n'a pas permis de conclure sur la préférence du Pr ou du Gd pour l'un ou l'autre des sites cationiques (24d et 8b) puisque les facteurs de diffusion des deux atomes sont proches.

$\text{Pr}_{0,6}\text{Gd}_{0,4}\text{O}_{1,675}$		G.E. : $Ia-3$		$a = b = c = 10,897(5) \text{ \AA}$		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Atome	Site	X	y	z	Taux d'occupation		
Pr(1)	8b	0,25	0,25	0,25	0,6		
Pr(2)	24d	-0,0166(17)	0	0,25	0,6		
Gd(1)	8b	0,25	0,25	0,25	0,4		
Gd(2)	24d	-0,0166(17)	0	0,25	0,4		
O(1)	48e	0,387(9)	0,147(11)	0,373(9)	0,93(5)		
O(2)	16c	0,054(9)	0,054(9)	0,054(9)	0,54(16)		
Lacunes	16c	0,054(9)	0,054(9)	0,054(9)	—		

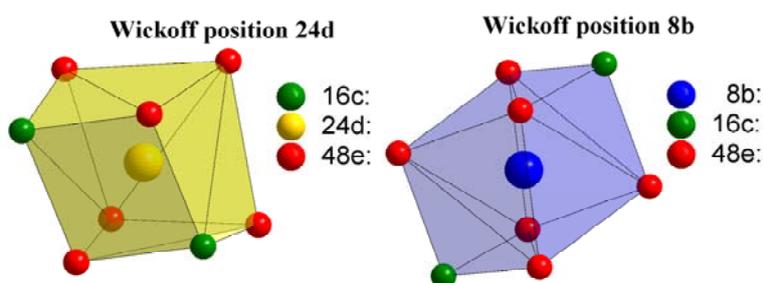
**Tableau 8 : Groupe d'espace, paramètres de maille, positions atomiques et taux d'occupation du composé  $\text{Pr}_{0,6}\text{Gd}_{0,4}\text{O}_{1,675}$  [38]**

La structure  $\text{C-M}_2\text{O}_3$  est connue pour de nombreux sesquioxydes de Terres Rares (TR = Sm à Lu) [39]. Cette surstructure de la maille fluorine se traduit par un doublement du paramètre de maille ainsi que deux positions cationiques de multiplicités différentes (8b et 24d) et une voire deux positions pour les atomes d'oxygène (48e et 16c) en fonction de la sous stœchiométrie en oxygène (y) (Figure 13). Les lacunes d'oxygène sont localisées en site 16c (x, x, x) suivant l'axe ternaire [111] du cube.

Ainsi, dans cette représentation, six arrêtes de chaque octaèdre sont communes entre elles. De plus, comme le montre la Figure 14, les polyèdres de coordination associés aux sites 24d et 8b correspondent à un octaèdre très distordu et à un octaèdre aplati respectivement. La position du cation en site 24d est décalée par rapport au centre du cube et est à corrélérer à la sous stœchiométrie en oxygène (y). On peut noter pour les deux sites, qui se rapprochent des sites cubiques au sein de la fluorine, la disparition de deux oxygènes suivant les grandes diagonales du cube (site 8b, octaèdre aplati) et suivant les diagonales des faces du cube (site 24d, octaèdre distordu). Pour ce dernier polyèdre, il convient de souligner que la suppression de deux oxygènes suivant la diagonale d'une face correspond à un état instable selon le modèle développé par L. Eyring *et coll.* [40].



**Figure 13 : Représentation de la structure type fluorine ainsi que de l'une de ses surstructures de groupe d'espace  $Ia-3$ . Les TR et leurs environnements sont représentés en bleu ou jaune alors que les atomes d'oxygène et les lacunes (distribuée aléatoirement) sont en rouge et vert respectivement**



**Figure 14 : Polyèdres de coordination autour des cations en position 24d et 8b [38]**

### I.3.3 Substitutions d'ions divalents au $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ : le cas du $\text{Ba}^{2+}$

#### I.3.3.1 Le composé $\text{BaPr}_2\text{O}_4$

Cascales *et coll.* [41] ont préparé l'oxyde  $\text{BaPr}_2\text{O}_4$  par voie solide sous flux réducteur ( $\text{N}_2/\text{H}_2$  5 %) à partir de  $\text{BaO}_2$  et  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ . Dans ce composé, le praséodyme est à l'état d'oxydation +III. La structure cristallographique de  $\text{BaPr}_2\text{O}_4$  a été déterminée par affinement du diffractogramme X sur poudre par la méthode Rietveld. L'oxyde ainsi synthétisé cristallise dans une structure orthorhombique de groupe d'espace  $Pnma$  (n° 62), le Tableau 9 donne le groupe d'espace, paramètre de maille, les positions atomiques et le taux d'occupation des sites.

BaPr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> G.E. : <i>Pnma</i> a = 10,6113(8) Å, b = 3,6303(3) Å, c = 12,485(1) Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$					
Atome	Site	x	Y	z	Taux d'occupation
Ba(1)	4c	0,7495(9)	0,25	0,6463(7)	1,00
Pr(1)	4c	0,4159(10)	0,25	0,6121(6)	1,00
Pr(2)	4c	0,4225(10)	0,25	0,1131(6)	1,00
O(1)	4c	0,223(6)	0,25	0,180(4)	1,00
O(2)	4c	0,128(6)	0,25	0,449(5)	1,00
O(3)	4c	0,469(6)	0,25	0,778(5)	1,00
O(4)	4c	0,415(8)	0,25	0,409(4)	1,00

**Tableau 9 : Groupe d'espace, paramètres de maille, positions atomiques et taux d'occupation du composé BaPr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [41]**

La structure BaPr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est formée de deux types d'octaèdres distordus PrO<sub>6</sub>, qui forment un réseau tridimensionnel puisque chaque octaèdre partage arêtes et sommets avec l'octaèdre voisin. Le Tableau 10 récapitule les distances Pr-O pour chacun de ces octaèdres. (Distances moyennes : 2,46 Å et 2,54 Å pour du Pr<sup>3+</sup> en coordinence 6).

Pr1-O	1 x 2,147 Å	2 x 2,487 Å	1 x 2,536 Å	2 x 2,566 Å
Pr2-O	1 x 2,276 Å	1 x 2,314 Å	2 x 2,543 Å	2 x 2,789 Å

**Tableau 10 : Distances Pr-O dans le composé BaPr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**

Des doubles chaînes de chaque type d'octaèdres forment des canaux vides parallèlement à l'axe b. Dans ces canaux, les ions Ba<sup>2+</sup> sont entourés de huit oxygènes. Ainsi, chaque atome d'oxygène est entouré de 2Ba<sup>2+</sup>+3Pr<sup>3+</sup> donnant lieu à un empilement peu compact (Figure 15 et Figure 16).

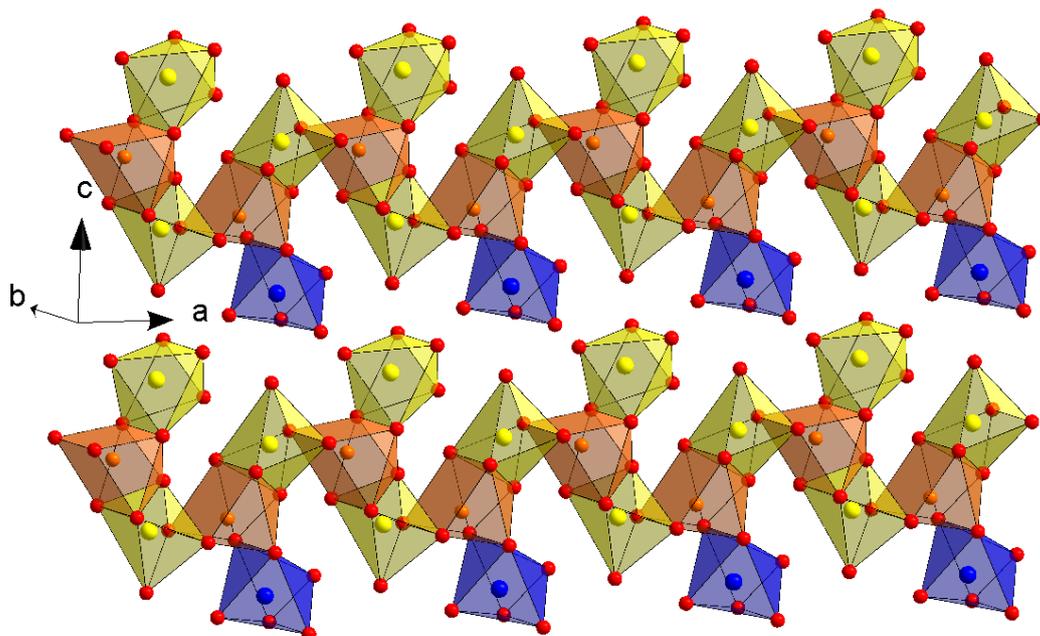


Figure 15 : Représentation de la structure  $Pnma$  du composé  $\text{BaPr}_2\text{O}_4$  selon le plan  $(ac)$ . Les TR et leurs environnements sont représentés en jaune (Pr1) ou en bleu (Pr2), les atomes  $\text{Ba}^{2+}$  en orange alors que les atomes d'oxygène sont en rouge

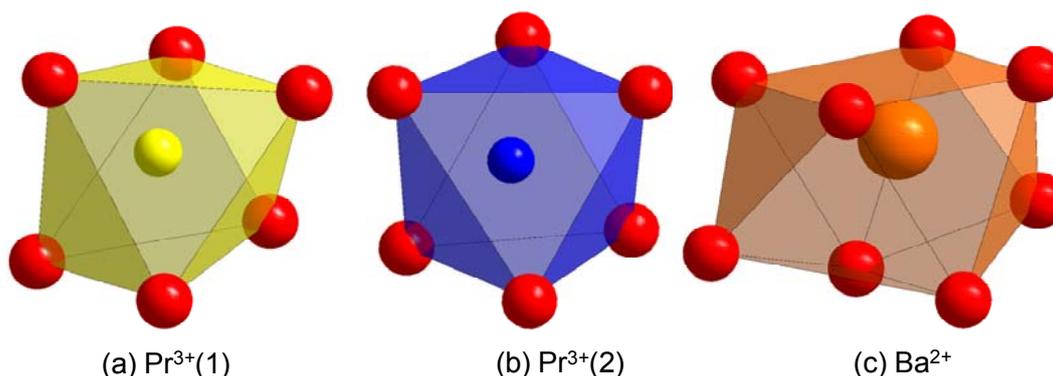


Figure 16 : Polyèdres de coordination autour des cations Pr(1) et Pr(2) (en positions 4c) et du  $\text{Ba}^{2+}$  (en position 4c)

### I.3.3.2 Le composé $\text{BaPrO}_3$

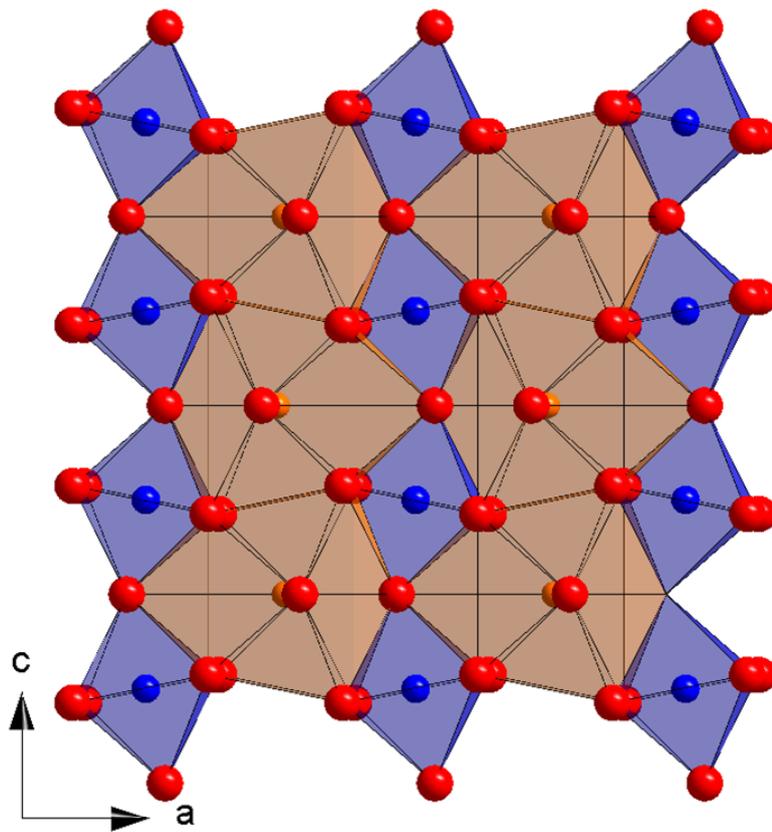
Jacobson *et coll.* [42] ont synthétisé  $\text{BaPrO}_3$  par voie solide à  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 48 heures sous flux d'oxygène pur (les réactifs de départ étant  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  et  $\text{BaCO}_3$ ).  $\text{BaPrO}_3$  cristallise dans le système orthorhombique de groupe d'espace  $Pbnm$  avec  $a = 6,181(1)\text{ \AA}$ ,  $b = 6,214(1)\text{ \AA}$  et  $c = 8,722(1)\text{ \AA}$  et adopte le type structural  $\text{GdFeO}_3$  qui dérive de la structure pérovskite. Ainsi, les octaèdres  $\text{PrO}_6$  légèrement distordus (Tableau 12) s'enchainent par les sommets selon les trois dimensions de l'espace (Figure 17). Le composé ainsi préparé contient du praséodyme au degré d'oxydation +IV en coordination 6. La distance moyenne Pr-O est de  $2,241\text{ \AA}$  (Figure 18).

BaPrO <sub>3</sub> G.E. : <i>Pbnm</i> a = 6,181(1) Å, b = 6,214(1) Å, c = 8,722(1) Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$					
Atome	Site	x	y	z	Taux d'occupation
Ba(1)	4c	0,014(9)	0,023(7)	0,25	1,00
Pr(1)	4b	0	0,5	0	1,00
O(1)	4c	0,071(6)	0,481(10)	0,25	1,00
O(2)	8d	-0,271(5)	0,271(6)	0,037(3)	1,00

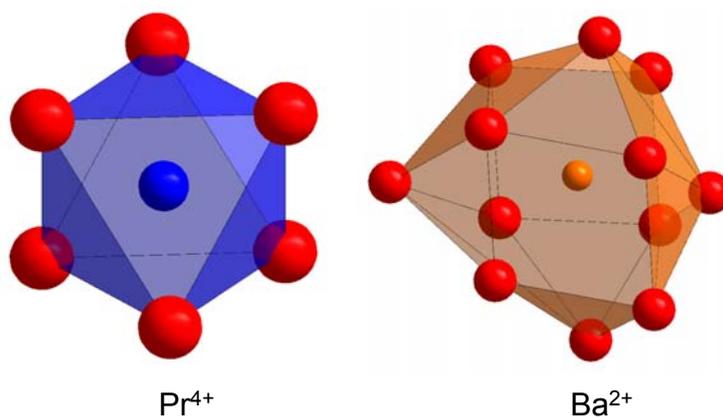
**Tableau 11 : Groupe d'espace, paramètres de maille, positions atomiques et taux d'occupation du composé BaPrO<sub>3</sub> [42]**

Pr <sup>4+</sup> (1)-O [6]	2,204 Å	2,215 Å	2,238 Å	2,259 Å	2,264 Å	2,267 Å
----------------------------	---------	---------	---------	---------	---------	---------

**Tableau 12 : Distances Pr-O dans le composé BaPrO<sub>3</sub> [42]**



**Figure 17 : Structure orthorhombique de type GdFeO<sub>3</sub> de BaPrO<sub>3</sub> [42]**



**Figure 18 : Polyèdres de coordination autour des cations Pr(1) et Pr(2) (en positions 4c) et du  $\text{Ba}^{2+}$  (en position 4c) [42]**

#### I.3.4 Conclusions

Cette présentation non exhaustive des oxydes mixtes à base de praséodyme contenant des ions substituants tétravalents, trivalents voir divalents de tailles variables démontre la richesse de ce système. Dans ces phases, pour des cations petits et polarisants comme  $\text{Zr}^{4+}$  ou  $\text{Sn}^{4+}$ , les ions  $\text{Pr}^{3+}$  adoptent une coordination 8 avec une distance moyenne autour de 2,51 Å. Pour des cations plus gros et polarisables comme  $\text{Gd}^{3+}$  ou  $\text{Ba}^{2+}$ , les ions  $\text{Pr}^{3+}$  se retrouvent au sein d'octaèdres distordus avec des distances moyennes Pr-O autour de 2,50 Å.

Concernant les ions  $\text{Pr}^{4+}$ , en présence d'un gros cation polarisable comme  $\text{Ba}^{2+}$ , il se retrouve en coordination 6 avec des distances moyennes Pr-O autour de 2,24 Å.

## I.4 Le système $\text{Pr}_{1-x-z}\text{Zr}_x\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$

### I.4.1 Le système $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$

Les phases  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  ont été très peu étudiées dans la littérature. Sur dix publications qui ont retenu notre attention, nous ne détaillerons dans cette partie que les travaux menés par Bellakki *et coll.* [43], He *et coll.* [44], Narula *et coll.* [45] et Sinev *et coll.* [46]. Les autres sont écrites en langue russe [47] ou chinoise [48] ou n'allient pas caractérisations structurales et propriétés de réductibilité [49, 50, 51, 52].

Dans ce paragraphe, nous nous intéresserons aux composés de type  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$ , à l'analyse structurale et à leurs propriétés redox. La première partie présentera les voies de synthèse utilisées, la seconde les caractérisations structurales, enfin, la dernière concernera les propriétés de réductibilité des matériaux et fera le bilan des réductions programmées en température (TPR).

#### I.4.1.1 Synthèses

Bellakki *et coll.* [43] ont effectué la synthèse de la solution solide  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  ( $0 < x < 1$ ), les auteurs ne concluant pas sur la valeur de  $y$  puisque les taux de  $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$  ne sont pas déterminés. La synthèse est réalisée par autocombustion en utilisant comme précurseurs de l'oxyde de praséodyme ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  dissout dans de l'acide nitrique) et de l'oxynitrate de zirconium ( $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Le comburant nécessaire pour amorcer la réaction d'autocombustion est de l'oxalyl dihydrazide ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$ ). Les différents précurseurs sont mélangés puis introduits dans un four à moufle préchauffé à 500 °C. Lors de la réaction de combustion, la température de l'échantillon atteint environ 1000 °C.

He *et coll.* [44] ont travaillé sur la composition :  $\text{Pr}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_{2-y}$ . La synthèse est effectuée par coprécipitation, les produits de départ étant là aussi de l'oxynitrate de zirconium ( $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) et un oxyde de praséodyme ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  dissout dans de l'acide nitrique). Les précipités sont lavés à l'eau distillée puis filtrés et séchés à 80 °C pendant une nuit. Les produits résultants sont calcinés à 550 °C pendant 5 h.

Narula *et coll.* [45] ont effectué la synthèse des phases  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  en identifiant une large gamme de composition. Les différentes compositions sont atteintes par voie sol-gel en utilisant comme précurseurs des alkoxydes de praséodyme et de zirconium. Les alkoxydes sont dilués dans du tétrahydrofurane (THF :  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ) puis le mélange est refroidi à une température

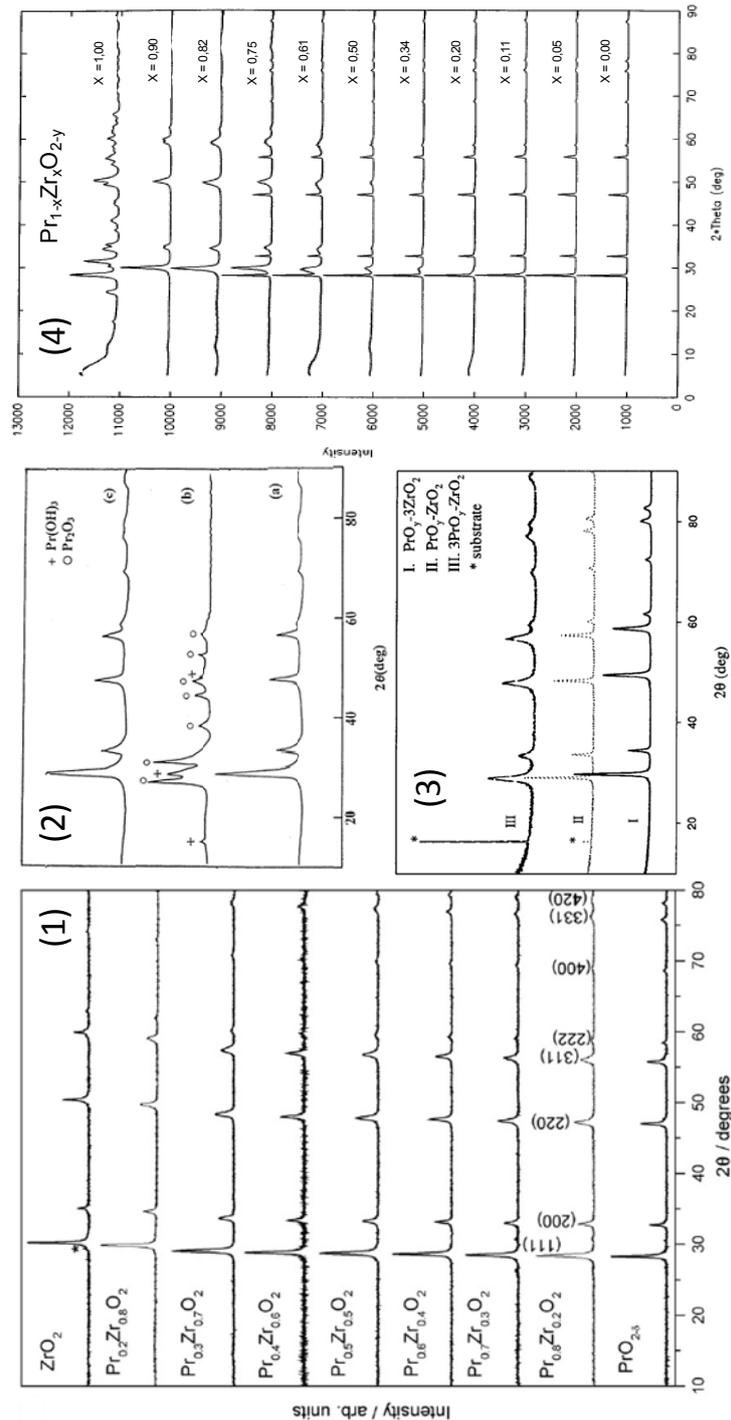
de -78 °C. La réaction avec l'eau est alors immédiate et un gel est obtenu. Le gel est séché sous vide puis pyrolysé à 400 °C. Un dernier traitement thermique à 600 °C est enfin effectué.

Sinev *et coll.* [46] ont réalisé la synthèse des phases Pr<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub> en caractérisant également une large gamme de compositions. Les produits de départ sont un oxynitrate de zirconium dissout dans de l'acide nitrique et un nitrate de praséodyme, ceux-ci étant mélangés dans des proportions stœchiométriques. Deux voies de synthèse sont alors mises en œuvre. Dans les deux cas, il s'agit de coprécipitations (soit d'un oxalate, soit d'un hydroxyde). La première (appelée ex-oxalate) consiste à ajouter le mélange de nitrates (Zr/Pr) à une solution d'acide oxalique, alors que dans la seconde (ex-hydroxyde), le mélange de nitrates est ajouté à une solution d'ammoniaque. Dans les deux cas, le précipité obtenu est séché durant une nuit puis calciné 4 heures à 800 °C.

Le Tableau 13, ci-dessous, présente un récapitulatif des compositions chimiques, voies de synthèse et températures de calcination des oxydes à base de praséodyme et de zirconium.

Pr <sub>1-x</sub> Zr <sub>x</sub> O <sub>2-y</sub>	Voie de synthèse	Température de calcination (°C)	Référence
x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 1	Autocombustion	500 °C (voir 1000 °C sur un temps très court)	Bellakki <i>et coll.</i> [43]
x = 0,4	Coprécipitation	550 °C pendant 5 heures	He <i>et coll.</i> [44]
x = 0,25; 0,5; 0,75	Sol-gel	400 °C puis 600 °C (les temps de calcination ne sont pas indiqués)	Narula <i>et coll.</i> [45]
x = 0; 0,05; 0,11; 0,2; 0,34; 0,5; 0,61; 0,75; 0,82; 0,9; 1	Coprécipitation d'oxalates ou d'hydroxydes	800 °C pendant 4 heures	Sinev <i>et coll.</i> [46]

**Tableau 13 : Compositions chimiques, voies de synthèse et températures de calcination des oxydes à base de praséodyme et de zirconium**

I.4.1.2 Caractérisations structurales

**Figure 19 : (1) Diffractogrammes des rayons X (1) des composés  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  ( $0 < x < 1$ ) [43] ; (2) du composé  $\text{Pr}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_{2-y}$  recuit à  $550^\circ\text{C}$  pendant 5h (a) après réduction (sous 5 %  $\text{H}_2/\text{N}_2$ ) (b) après ré-oxydation (c) [44] ; (3) des composés  $\text{Pr}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_{2-y}$  (I),  $\text{Pr}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_{2-y}$  (II) et  $\text{Pr}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-y}$  (III) [45] et (4) des composés  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  ( $0 < x < 1$ ) [46]**

L'étude menée sur la solution solide  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  par Bellakki *et coll.* [43] (Figure 19.1 page 35) révèle que sur toute la gamme de composition ( $0 < x < 1$ ), les raies de diffraction

peuvent être indexées selon la structure fluorine (groupe d'espace *Fm-3m*). D'après les auteurs, une solution solide est formée entre Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> et ZrO<sub>2</sub> ( $0 < x < 1$ ). Des affinements de type Rietveld ont été effectués pour toutes les compositions ; une évolution du paramètre de maille est observée allant de 5,113(2) Å à 5,472(1) Å respectivement pour ZrO<sub>2</sub> et Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>.

Il convient de remarquer que dans cette étude, ZrO<sub>2</sub> cristallise dans une symétrie cubique alors que cet oxyde adopte normalement une symétrie monoclinique, voire quadratique. Cela ne peut s'expliquer que si les domaines de cohérence sont très petits (de l'ordre de 10 nm).

Dès lors que des cations, comme Ce<sup>4+</sup>/ Pr<sup>4+</sup>/ Y<sup>3+</sup> par exemple, sont partiellement substitués au zirconium, une symétrie cubique est obtenue ; la composition limite de la variété quadratique correspond à Zr<sub>0,82</sub>M<sub>0,18</sub>O<sub>2-y</sub> avec 18 à 20 % d'ions substituant Zr<sup>4+</sup>.

Concernant la composition Pr<sub>0,6</sub>Zr<sub>0,4</sub>O<sub>2-y</sub> synthétisée par He *et coll.* [44], seuls les pics correspondant à la structure fluorine sont observés (Figure 19.2-a). Après réduction, la présence de deux phases de symétrie hexagonale de type Pr(OH)<sub>3</sub> et Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est mise en évidence (Figure 19.2-b page 35) ; les ions Zr<sup>4+</sup> sont très probablement en substitution des ions Pr<sup>3+</sup> dans l'oxyde Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les produits sont par la suite réoxydés à 500 °C pendant 2 heures, et retrouvent alors leur structure originelle (Figure 19.2-c page 35).

Il semble étonnant qu'après réoxydation, le produit soit monophasé alors que le produit réduit est biphasé. De plus, le diffractogramme des rayons X du produit réoxydé semble identique en tout point au composé initial. Au vu de l'allure des diffractogrammes X et notamment de la forme des raies rendant compte d'une faible cristallinité, il semble délicat de conclure sur le caractère monophasé du composé ou sur l'existence d'un gradient de composition au sein du matériau.

Concernant l'étude menée par Narula *et coll.* [45], tous les pics de diffraction correspondent à la structure fluorine (Figure 19.3). Néanmoins, de façon surprenante, les phases riches en praséodyme (Pr<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2-y</sub>) synthétisées par voie sol-gel sont plus mal cristallisées avec de plus faibles domaines de cohérence que celles plus riches en zirconium. Ce point doit être souligné, car il est en contradiction avec ce qui est observé dans le cas du système CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> [53, 54].

Lors de l'étude effectuée par Sinev *et coll.* [46] sur les phases du système Pr<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub>, un mélange de phases de symétries quadratique et monoclinique est identifié pour la zircone pure, puis pour des valeurs de  $x > 0,82$ , les auteurs observent une seule phase

quadratique. Lorsque  $0,11 < x < 0,82$ , le diffractogramme des rayons X présente les pics correspondant à la structure cubique de type fluorine ainsi que ceux d'une phase quadratique. Enfin, la synthèse ex-hydroxyde permet d'obtenir pour des valeurs de  $x < 0,11$  les seuls pics de la structure fluorine. Il semble donc que la synthèse la plus « performante » soit la synthèse de type ex-hydroxyde qui correspond à une coprécipitation d'hydroxyde. Dans le paragraphe I.4.1, seuls les résultats concernant la synthèse ex-hydroxyde seront donc présentés.

### I.4.1.3 Caractérisation des propriétés de réductibilité

#### I.4.1.3.1 Procédures expérimentales

Pour effectuer les Réductions en Température Programmée (TPR), Bellakki *et coll.* [43] ont utilisé un mélange Ar / H<sub>2</sub> (5 %) et une quantité d'environ 100 mg de catalyseur. L'acquisition des courbes TPR est effectuée depuis la température ambiante jusqu'à 800 °C en utilisant une rampe de montée en température de 10 °C/min.

Bellakki *et coll.* [43] ont également effectué des analyses CO-TPR en utilisant environ 250 mg de catalyseur dispersé dans de la silice. Les produits de la réaction sont analysés à l'aide d'un spectromètre de masse. Pour s'assurer de l'entière oxydation du catalyseur un prétraitement thermique à 200 °C pendant 1 heure sous flux d'O<sub>2</sub> suivi d'un dégazage sous hélium sont effectués. Les analyses sont programmées depuis la température ambiante jusqu'à 500 °C en utilisant une rampe de montée en température de 10 °C/min.

He *et coll.* [44] ont effectué quatre cycles TPR –réoxydation consécutifs sur environ 50 mg de catalyseur. Concernant les phases de réduction et de réoxydation, un mélange N<sub>2</sub> / H<sub>2</sub> (5 %) et un mélange O<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> (50 %) sont respectivement utilisés. Pour cette expérience, il s'agit dans un premier temps d'oxyder entièrement le catalyseur sous le mélange de gaz oxydant à 500 °C pendant 1 heure. Puis, la première analyse TPR est effectuée sous flux réducteur depuis la température ambiante jusqu'à 900 °C en utilisant une rampe de montée en température de 10 °C/min. Après cette première réduction, le catalyseur est réoxydé sous flux oxydant à 850 °C pendant une heure. Le cycle TPR-réoxydation est répété quatre fois.

Pour effectuer les analyses TPR, Narula *et coll.* [45] ont utilisé un mélange Ar / H<sub>2</sub> (10 %) et une masse d'environ 100 mg de catalyseur. Pour s'assurer de l'entière oxydation du catalyseur, un prétraitement thermique à 500 °C pendant 1 heure sous Ar / O<sub>2</sub> (10 %) est mis en œuvre. Les traitements réducteurs ont lieu depuis la température ambiante jusqu'à 900 °C en

utilisant une rampe de montée en température de 10 °C/min. Les quantités de dihydrogène consommées sont exprimées en µmol de H<sub>2</sub> par gramme de catalyseur.

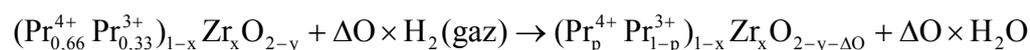
Pour déterminer les taux d'oxygène captés puis perdus lors des étapes d'oxydation et de réduction respectivement, des analyses thermogravimétriques ont été réalisées par Sinev *et coll.* [46]. Une masse de 20 à 60 mg de catalyseur est placée dans un creuset en platine puis est soumise alternativement à un flux d'air et d'argon en utilisant une rampe de montée en température de 20 °C/min. Avant toute réduction, l'échantillon est oxydé sous flux d'air à 350 °C. De même, avant toute réoxydation, l'échantillon est réduit sous flux d'argon à 600 °C. Pour déterminer les quantités d'oxygène consommées, seul le second cycle est utilisé. La variation de la stœchiométrie en oxygène est basée sur ces données thermogravimétriques.

#### I.4.1.3.2 Propriétés redox

Pour pouvoir comparer de façon adéquate les résultats des analyses H<sub>2</sub>-TPR effectuées sur les composés Pr<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub> par les différents auteurs, nous avons choisi cinq paramètres représentatifs des propriétés redox des matériaux :

**1. La composition avant réduction** : il est important de noter à ce sujet qu'aucun auteur n'a mis en œuvre une technique de caractérisation permettant de déterminer le ratio Pr<sup>4+</sup>/Pr<sup>3+</sup> dans ces compositions. Néanmoins, des mesures XPS au seuil 3d du praséodyme ont permis d'observer une diminution du taux de Pr<sup>4+</sup> (sans pouvoir le quantifier) lorsque le taux d'insertion en zirconium augmente [45]. Pour pouvoir comparer toutes les données, en première approximation nous considérerons dans l'ensemble des compositions étudiées, comme dans les travaux menés par Bellakki *et coll.* [43], la présence de 66 % et 33 % de praséodyme tétravalents et trivalents respectivement. La formulation chimique de ces oxydes sera : (Pr<sub>0,66</sub><sup>4+</sup> Pr<sub>0,33</sub><sup>3+</sup>)<sub>1-x</sub> Zr<sub>x</sub> O<sub>2-y</sub>.

**2. La variation du taux d'oxygène ΔO lors de l'étape de réduction.** Dans ce manuscrit, ΔO est calculé à partir de la consommation en H<sub>2</sub> observée par les différents auteurs lors de l'analyse TPR. La réaction de réduction s'écrit de la forme :



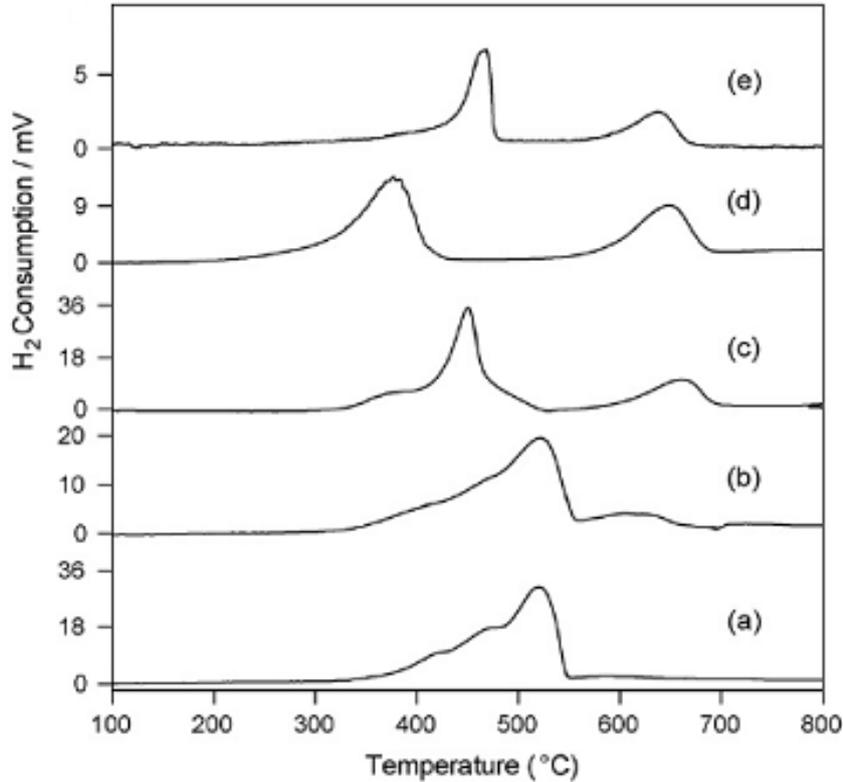
**De ce fait, la quantité de dihydrogène consommée lors de l'analyse H<sub>2</sub>-TPR correspond à la variation d'oxygène ΔO au sein du composé.**

**3. La température du pic de réduction maximale : T<sub>max</sub>**

**4. Le pourcentage de Pr<sup>4+</sup> réductible** (calculé à partir de ΔO)

**5. La composition après réduction :** calculée à partir de la composition avant réduction et la variation du taux d'oxygène  $\Delta\text{O}$  lors de la réduction

Bellakki *et coll.* [43] ont déterminé les profils  $\text{H}_2$ -TPR pour différentes compositions (Figure 20).



**Figure 20 : Profils  $\text{H}_2$ -TPR de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (a),  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  ( $x = 0,3 ; 0,5 ; 0,6$  et  $0,8$ ) (courbes b-e). Notez qu'il y a différentes échelles de consommation de dihydrogène selon les compositions étudiées [43]**

Sur la Figure 20, on remarque que  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  est totalement réduit en dessous de  $550^\circ\text{C}$ . Par ailleurs, lorsque le pourcentage atomique en zirconium augmente de 20 à 80 %, on observe l'apparition d'un pic de réduction à plus basse température vers  $350^\circ\text{C}$  et d'un deuxième à plus haute température vers  $650^\circ\text{C}$  pour la composition  $\text{Pr}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}\text{O}_{2-y}$ .

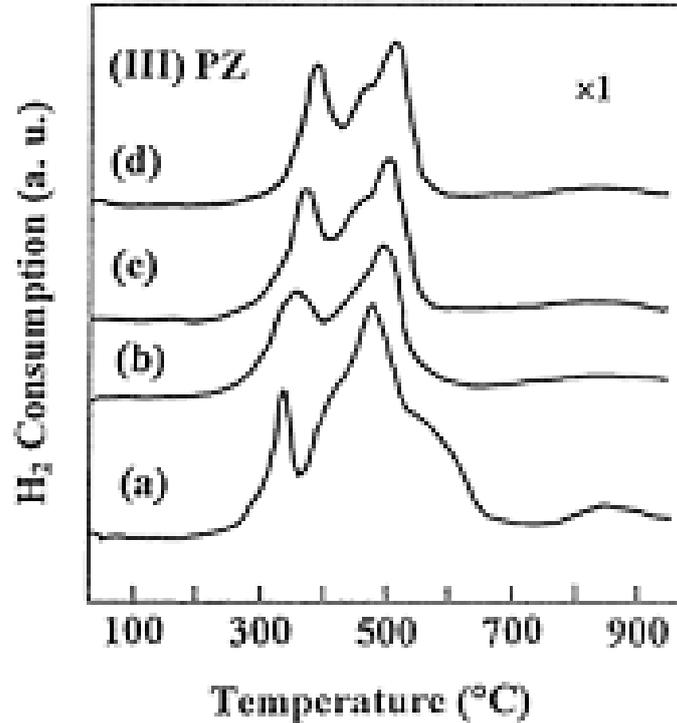
Le Tableau 14 présente les compositions avant la réduction, les variations d'oxygène  $\Delta\text{O}$ , les températures du pic maximal de réduction  $T_{\text{max}}$ , le pourcentage de  $\text{Pr}^{4+}$  réductibles et les compositions après réduction [43].

Composition avant la réduction	$\Delta O$	T <sub>max</sub> (°C)	% Pr <sup>4+</sup> réductible	Composition après la réduction
(Pr <sub>0,66</sub> <sup>4+</sup> Pr <sub>0,33</sub> <sup>3+</sup> ) <sub>0,2</sub> Zr <sub>0,8</sub> O <sub>1,97</sub>	0,025	450	38	(Pr <sub>0,41</sub> <sup>4+</sup> Pr <sub>0,59</sub> <sup>3+</sup> ) <sub>0,2</sub> Zr <sub>0,8</sub> O <sub>1,94</sub>
(Pr <sub>0,66</sub> <sup>4+</sup> Pr <sub>0,33</sub> <sup>3+</sup> ) <sub>0,3</sub> Zr <sub>0,7</sub> O <sub>1,95</sub>	0,097	—	100	(Pr <sub>0,00</sub> <sup>4+</sup> Pr <sub>1,00</sub> <sup>3+</sup> ) <sub>0,3</sub> Zr <sub>0,7</sub> O <sub>1,85</sub>
(Pr <sub>0,66</sub> <sup>4+</sup> Pr <sub>0,33</sub> <sup>3+</sup> ) <sub>0,4</sub> Zr <sub>0,6</sub> O <sub>1,93</sub>	0,111	350	83	(Pr <sub>0,11</sub> <sup>4+</sup> Pr <sub>0,89</sub> <sup>3+</sup> ) <sub>0,4</sub> Zr <sub>0,6</sub> O <sub>1,82</sub>
(Pr <sub>0,66</sub> <sup>4+</sup> Pr <sub>0,33</sub> <sup>3+</sup> ) <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>1,92</sub>	0,184	450	100	(Pr <sub>0,00</sub> <sup>4+</sup> Pr <sub>1,00</sub> <sup>3+</sup> ) <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>1,75</sub>
(Pr <sub>0,66</sub> <sup>4+</sup> Pr <sub>0,33</sub> <sup>3+</sup> ) <sub>0,6</sub> Zr <sub>0,4</sub> O <sub>1,90</sub>	0,169	—	85	(Pr <sub>0,10</sub> <sup>4+</sup> Pr <sub>0,90</sub> <sup>3+</sup> ) <sub>0,6</sub> Zr <sub>0,4</sub> O <sub>1,73</sub>
(Pr <sub>0,66</sub> <sup>4+</sup> Pr <sub>0,33</sub> <sup>3+</sup> ) <sub>0,7</sub> Zr <sub>0,3</sub> O <sub>1,88</sub>	0,205	520	88	(Pr <sub>0,08</sub> <sup>4+</sup> Pr <sub>0,92</sub> <sup>3+</sup> ) <sub>0,7</sub> Zr <sub>0,3</sub> O <sub>1,68</sub>
(Pr <sub>0,66</sub> <sup>4+</sup> Pr <sub>0,33</sub> <sup>3+</sup> ) <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>1,87</sub>	0,248	—	94	(Pr <sub>0,04</sub> <sup>4+</sup> Pr <sub>0,96</sub> <sup>3+</sup> ) <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>1,62</sub>
(Pr <sub>0,66</sub> <sup>4+</sup> Pr <sub>0,33</sub> <sup>3+</sup> ) <sub>1</sub> O <sub>1,83</sub>	0,303	520	91	(Pr <sub>0,06</sub> <sup>4+</sup> Pr <sub>0,94</sub> <sup>3+</sup> ) <sub>1</sub> O <sub>1,53</sub>

**Tableau 14 : Récapitulatif des compositions avant réduction,  $\Delta O$ , T<sub>max</sub> (température du pic maximal de réduction), le %Pr<sup>4+</sup> réductibles et les compositions après réduction [43]**

D'après le Tableau 14 ci-dessus, pour les phases substituées au zirconium, la variation maximale d'oxygène ( $\Delta O$ ) est obtenue pour le composé Pr<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2-y</sub>. Les variations d'oxygène au sein des composés restent intéressantes pour des taux en praséodyme supérieurs à 50 % molaires. De plus, la diminution de  $\Delta O$  entre les compositions Pr<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>1,92</sub> et Pr<sub>0,6</sub>Zr<sub>0,4</sub>O<sub>1,90</sub> (respectivement 0,184 mole et 0,169 mole d'oxygène par mole de catalyseur) pourrait rendre compte du passage de la structure pyrochlore à la structure fluorine désordonnée. Néanmoins, les raies de surstructure de faible intensité attribuables à la structure pyrochlore (Figure 19-1 page 35) n'apparaissent pas. Comme nous le verrons dans le chapitre III, plus ce composé contient d'ions Pr<sup>4+</sup> et que le taux d'oxygène en site 8b (lacunes d'oxygène) est important, plus les raies de surstructure sont de faible intensité. Il est important de noter qu'à l'exception de la composition Pr<sub>0,2</sub>Zr<sub>0,8</sub>O<sub>2-y</sub> (riche en zirconium), il semble que la majorité du Pr<sup>4+</sup> soit réductible (% Pr<sup>4+</sup> non réductible inférieur à 20 %). Concernant la composition (Pr<sub>0,66</sub><sup>4+</sup> Pr<sub>0,33</sub><sup>3+</sup>)<sub>1</sub>O<sub>1,83</sub>, la variation d'oxygène rend compte de la présence d'une faible proportion de Pr<sup>4+</sup> (6 %) dans le composé réduit ((Pr<sub>0,06</sub><sup>4+</sup> Pr<sub>0,94</sub><sup>3+</sup>)<sub>1</sub>O<sub>1,53</sub>).

La Figure 21 présente les cycles H<sub>2</sub>-TPR/ réoxydation effectués sur la composition Pr<sub>0,6</sub>Zr<sub>0,4</sub>O<sub>2-y</sub> synthétisée par He *et coll.* [44] où il convient de rappeler que si la phase oxydée semble pure au vu des diffractogrammes X, le matériau réduit est quant à lui polyphasé.



**Figure 21 : Cycles  $\text{H}_2$ -TPR- réoxydation effectués sur la composition  $\text{Pr}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_{2-y}$  a) 1<sup>er</sup> cycle, b) 2<sup>nd</sup> cycle, c) 3<sup>em</sup> cycle et d) 4<sup>em</sup> cycle [44]**

Concernant la composition  $\text{Pr}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_{2-y}$ , on observe (Figure 21) deux domaines de réduction vers 330 °C et 500 °C avec deux épaulements à 420 °C et 600 °C. Lors des cycles suivants, les deux bandes de réduction se déplacent vers les plus hautes températures et passent respectivement vers 380 °C et 530 °C au quatrième cycle. L'épaulement à 420 °C se déplace également vers les plus hautes températures. Quant à celui vers 570 °C, il disparaît dès le deuxième cycle.

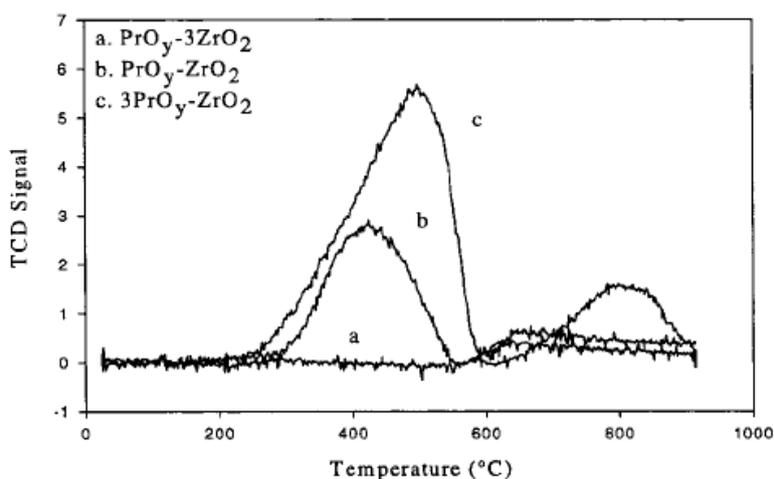
Le Tableau 15 présente les compositions avant la réduction, les variations d'oxygène  $\Delta\text{O}$ , les températures du pic maximal de réduction  $T_{\text{max}}$ , le % $\text{Pr}^{4+}$  réductible et les compositions après réduction [44].

Cycle	Composition avant la réduction	$\Delta\text{O}$	$T_{\text{max}}$ (°C)	% $\text{Pr}^{4+}$ réductible	Composition après la réduction
1	$(\text{Pr}_{0,66}^{4+} \text{Pr}_{0,33}^{3+})_{0,6} \text{Zr}_{0,4} \text{O}_{1,90}$	0,22	500	100	$(\text{Pr}_{0,00}^{4+} \text{Pr}_{1,00}^{3+})_{0,6} \text{Zr}_{0,4} \text{O}_{1,70}$
2	$(\text{Pr}_{0,66}^{4+} \text{Pr}_{0,33}^{3+})_{0,6} \text{Zr}_{0,4} \text{O}_{1,90}$	0,20	510	100	$(\text{Pr}_{0,00}^{4+} \text{Pr}_{1,00}^{3+})_{0,6} \text{Zr}_{0,4} \text{O}_{1,70}$
3	$(\text{Pr}_{0,66}^{4+} \text{Pr}_{0,33}^{3+})_{0,6} \text{Zr}_{0,4} \text{O}_{1,90}$	0,19	520	95	$(\text{Pr}_{0,03}^{4+} \text{Pr}_{0,97}^{3+})_{0,6} \text{Zr}_{0,4} \text{O}_{1,71}$
4	$(\text{Pr}_{0,66}^{4+} \text{Pr}_{0,33}^{3+})_{0,6} \text{Zr}_{0,4} \text{O}_{1,90}$	0,19	530	95	$(\text{Pr}_{0,03}^{4+} \text{Pr}_{0,97}^{3+})_{0,6} \text{Zr}_{0,4} \text{O}_{1,71}$

**Tableau 15 : Récapitulatif des compositions avant réduction,  $\Delta\text{O}$ ,  $T_{\text{max}}$  (température du pic maximal de réduction), les % $\text{Pr}^{4+}$  réductibles et les compositions après réduction [44]**

La variation d'oxygène ( $\Delta\text{O}$ ) au sein du composé  $(\text{Pr}_{0,66}^{4+}\text{Pr}_{0,33}^{3+})_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_{1,90}$  après le premier cycle de réduction est de 0,22 mole d'oxygène par mole de catalyseur (Tableau 15). Il est à noter que la valeur de  $\Delta\text{O}$  observée ( $\Delta\text{O} = 0,22$ ) rend compte de la présence au maximum de 27 % de  $\text{Pr}^{3+}$  avant réduction ( $(\text{Pr}_{0,73}^{4+}\text{Pr}_{0,27}^{3+})_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_{1,92}$ ). Puis,  $\Delta\text{O}$  diminue cycles après cycles et semble atteindre une valeur minimale dès le quatrième cycle avec  $\Delta\text{O} = 0,19$ , soit la présence au maximum de 37 % de  $\text{Pr}^{3+}$  correspondant au composé  $(\text{Pr}_{0,63}^{4+}\text{Pr}_{0,37}^{3+})_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_{1,89}$ . Dans le cadre de cette étude, le ratio  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  observé dans le composé  $\text{Pr}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_{2-y}$  est très proche de celui observé dans le composé  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (66 % de  $\text{Pr}^{4+}$  et 33 % de  $\text{Pr}^{3+}$ ). Pour cette composition et dans ces conditions de synthèse et de traitement thermique, le taux minimal de  $\text{Pr}^{4+}$  est de 63 %.

La Figure 22 présente les profils  $\text{H}_2$ -TPR des matériaux à base de praséodyme et de zirconium calcinés à 900 °C synthétisés par Narula *et coll.*[45].



**Figure 22 : Profils  $\text{H}_2$ -TPR des matériaux à base de praséodyme et de zirconium calcinés à 900 °C [45]**

Pour la composition  $\text{Pr}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_{2-y}$  (Figure 22-a), les auteurs observent un seul pic large au-dessus de 550 °C correspondant à une consommation de 0,026 mol d'O par mol de catalyseur. La composition  $\text{Pr}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_{2-y}$  (Figure 22-b) quant à elle, présente deux pics de réduction, un centré vers 420 °C (0,063 mol d'O/mol) et le second au-dessus de 650 °C (0,025 mol d'O/mol). Enfin, la composition  $\text{Pr}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-y}$  (Figure 22-c) présente deux pics, le premier centré vers 500 °C (0,132 mol d'O/mol) et le second autour de 800 °C (0,025 mol d'O/mol).

Le Tableau 16 présente les compositions avant réduction, les variations d'oxygène  $\Delta\text{O}$ , les températures du pic maximal de réduction  $T_{\text{max}}$ , le %  $\text{Pr}^{4+}$  réductible et les compositions après réduction [45].

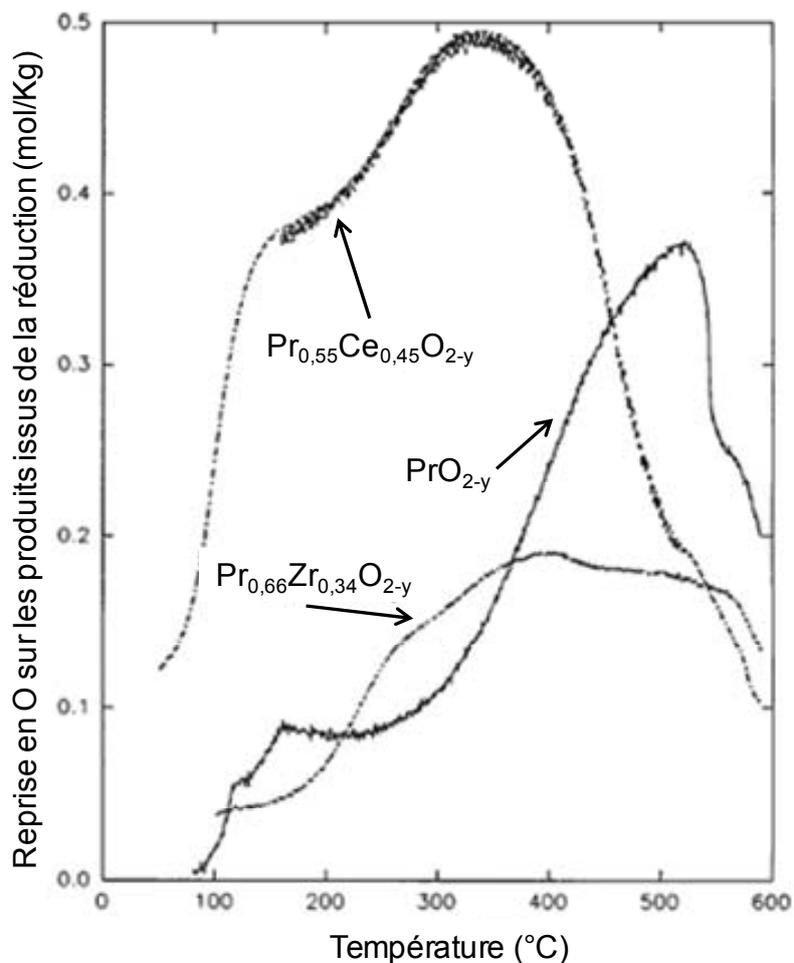
Composition avant la réduction	$\Delta\text{O}$	$T_{\text{max}}$ (°C)	% $\text{Pr}^{4+}$ réductible	Composition après la réduction
$(\text{Pr}_{0,66}^{4+} \text{Pr}_{0,33}^{3+})_{0,25} \text{Zr}_{0,75} \text{O}_{1,96}$	0,026	650	30	$(\text{Pr}_{0,46}^{4+} \text{Pr}_{0,54}^{3+})_{0,25} \text{Zr}_{0,75} \text{O}_{1,93}$
$(\text{Pr}_{0,66}^{4+} \text{Pr}_{0,33}^{3+})_{0,5} \text{Zr}_{0,5} \text{O}_{1,92}$	0,088	420	55	$(\text{Pr}_{0,31}^{4+} \text{Pr}_{0,69}^{3+})_{0,5} \text{Zr}_{0,5} \text{O}_{1,83}$
$(\text{Pr}_{0,66}^{4+} \text{Pr}_{0,33}^{3+})_{0,75} \text{Zr}_{0,25} \text{O}_{1,87}$	0,157	500	60	$(\text{Pr}_{0,26}^{4+} \text{Pr}_{0,74}^{3+})_{0,75} \text{Zr}_{0,25} \text{O}_{1,723}$
$(\text{Pr}_{0,66}^{4+} \text{Pr}_{0,33}^{3+})_{1,00} \text{O}_{1,83}$	0,236	—	71	$(\text{Pr}_{0,19}^{4+} \text{Pr}_{0,81}^{3+})_{1,00} \text{O}_{1,60}$

**Tableau 16 : Récapitulatif des compositions avant réduction,  $\Delta\text{O}$ ,  $T_{\text{max}}$  (température du pic maximal de réduction), les % $\text{Pr}^{4+}$  réductible et les compositions après réduction [45]**

Lors de cette étude [45], les auteurs mesurent des consommations de dihydrogène inférieures à celles observées lors des études précédentes [43, 44]. L'utilisation de tétrahydrofurane lors de la synthèse est probablement à l'origine de l'obtention de matériaux oxydés plus réduits que lors des synthèses par coprécipitation. En effet, le THF ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ) possède deux doublets non liants sur l'atome d'oxygène et peut par conséquent être considéré comme une base de Lewis capable de réduire le  $\text{Pr}^{4+}$  en  $\text{Pr}^{3+}$  lors de la synthèse. L'état plus ou moins réduit du matériau est également lié à la température de recuit 500 °C [43], 550 °C [44] et 900 °C [45].

Les auteurs ont comparé ces résultats aux profils  $\text{H}_2$ -TPR du matériau  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  synthétisé dans les mêmes conditions. On observe alors que les matériaux du système  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  -  $\text{ZrO}_2$  sont réductibles à plus basse température (425 °C pour  $\text{Pr}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_{2-y}$  contre 550 °C pour  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_{2-y}$ ). De plus, les variations d'oxygène ( $\Delta\text{O}$ ) observées lors des  $\text{H}_2$ -TPR dans les phases à base de praséodyme et de zirconium à fort taux de Pr rivalisent avec celles observées pour les matériaux de type  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (0,157 mol d'O/mol pour  $\text{Pr}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-y}$  contre 0,158 mol d'O/mol pour  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_{2-y}$ ).

La Figure 23 présente les variations des taux d'oxygène captés après réoxydation sur les compositions  $\text{Pr}_{0,66}\text{Zr}_{0,34}\text{O}_{2-y}$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  et  $\text{Pr}_{0,55}\text{Ce}_{0,45}\text{O}_{2-y}$  synthétisées par Sinev *et coll.* [46].



**Figure 23 : Évolution de la reprise en oxygène des compositions réduites  $\text{Pr}_{0,66}\text{Zr}_{0,34}\text{O}_{2-y}$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  et  $\text{Pr}_{0,55}\text{Ce}_{0,45}\text{O}_{2-y}$  [46]**

Le profil en température de l'évolution de la reprise en oxygène (Figure 23) pour la composition  $\text{Pr}_{0,66}\text{Zr}_{0,34}\text{O}_{2-y}$  est similaire à celui observé pour la composition  $\text{Pr}_{0,55}\text{Ce}_{0,45}\text{O}_{2-y}$ . Néanmoins, les pics sont observés à plus hautes températures (à 250 °C, 400 °C et 550 °C au lieu de 120 °C, 350 °C et 520 °C pour  $\text{Pr}_{0,55}\text{Ce}_{0,45}\text{O}_{2-y}$ ) et les taux de reprise en oxygène sont nettement plus faibles.

Les auteurs ont donc montré que les systèmes à base de praséodyme et de cérium sont bien plus intéressants du point de vue de la réoxydation que les systèmes à base de praséodyme et de zirconium. Il est à noter que les auteurs présentent le profil de reprise en oxygène en fonction de la température de la composition  $\text{Pr}_{0,55}\text{Ce}_{0,45}\text{O}_{2-y}$ , qui est la composition limite de la solution solide comme présentée au paragraphe suivant (paragraphe I.4.2.2 page 48).

I.4.1.4 Conclusions

Le Tableau 17 présente les compositions avant réduction, les variations d'oxygène  $\Delta\text{O}$ , les températures du pic maximal de réduction  $T_{\text{max}}$ , le %  $\text{Pr}^{4+}$  réductible, les compositions après réduction et la surface spécifique  $S_{\text{BET}}$  [43, 44, 45].

Échantillon	$\Delta\text{O}$	$T_{\text{max}}$ (°C)	% $\text{Pr}^{4+}$ réductible	Composition après la réduction	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Réf
$(\text{Pr}_{0,66}^{4+} \text{Pr}_{0,33}^{3+})_{0,2} \text{Zr}_{0,8} \text{O}_{1,97}$	0,025	450	38	$(\text{Pr}_{0,41}^{4+} \text{Pr}_{0,59}^{3+})_{0,2} \text{Zr}_{0,8} \text{O}_{1,94}$	—	[43]
$(\text{Pr}_{0,66}^{4+} \text{Pr}_{0,33}^{3+})_{0,3} \text{Zr}_{0,7} \text{O}_{1,95}$	0,097	—	100	$(\text{Pr}_{0,00}^{4+} \text{Pr}_{1,00}^{3+})_{0,3} \text{Zr}_{0,7} \text{O}_{1,85}$	—	[43]
$(\text{Pr}_{0,66}^{4+} \text{Pr}_{0,33}^{3+})_{0,25} \text{Zr}_{0,75} \text{O}_{1,96}$	0,026	650	30	$(\text{Pr}_{0,46}^{4+} \text{Pr}_{0,54}^{3+})_{0,25} \text{Zr}_{0,75} \text{O}_{1,93}$	—	[45]
$(\text{Pr}_{0,66}^{4+} \text{Pr}_{0,33}^{3+})_{0,4} \text{Zr}_{0,6} \text{O}_{1,93}$	0,111	350	83	$(\text{Pr}_{0,11}^{4+} \text{Pr}_{0,89}^{3+})_{0,4} \text{Zr}_{0,6} \text{O}_{1,82}$	—	[43]
$(\text{Pr}_{0,66}^{4+} \text{Pr}_{0,33}^{3+})_{0,5} \text{Zr}_{0,5} \text{O}_{1,92}$	0,088	420	55	$(\text{Pr}_{0,31}^{4+} \text{Pr}_{0,69}^{3+})_{0,5} \text{Zr}_{0,5} \text{O}_{1,83}$	—	[45]
	0,184	450	100	$(\text{Pr}_{0,00}^{4+} \text{Pr}_{1,00}^{3+})_{0,5} \text{Zr}_{0,5} \text{O}_{1,75}$	—	[43]
$(\text{Pr}_{0,66}^{4+} \text{Pr}_{0,33}^{3+})_{0,6} \text{Zr}_{0,4} \text{O}_{1,90}$	0,22	500	100	$(\text{Pr}_{0,00}^{4+} \text{Pr}_{1,00}^{3+})_{0,6} \text{Zr}_{0,4} \text{O}_{1,70}$	10	[44]
	0,169	—	85	$(\text{Pr}_{0,10}^{4+} \text{Pr}_{0,90}^{3+})_{0,6} \text{Zr}_{0,4} \text{O}_{1,73}$	—	[43]
$(\text{Pr}_{0,66}^{4+} \text{Pr}_{0,33}^{3+})_{0,7} \text{Zr}_{0,3} \text{O}_{1,88}$	0,205	520	88	$(\text{Pr}_{0,08}^{4+} \text{Pr}_{0,92}^{3+})_{0,7} \text{Zr}_{0,3} \text{O}_{1,68}$	—	[45]
$(\text{Pr}_{0,66}^{4+} \text{Pr}_{0,33}^{3+})_{0,75} \text{Zr}_{0,25} \text{O}_{1,87}$	0,157	500	60	$(\text{Pr}_{0,26}^{4+} \text{Pr}_{0,74}^{3+})_{0,75} \text{Zr}_{0,25} \text{O}_{1,723}$	—	[43]
$(\text{Pr}_{0,66}^{4+} \text{Pr}_{0,33}^{3+})_{0,8} \text{Zr}_{0,2} \text{O}_{1,87}$	0,248	—	94	$(\text{Pr}_{0,04}^{4+} \text{Pr}_{0,96}^{3+})_{0,8} \text{Zr}_{0,2} \text{O}_{1,62}$	—	[43]
$(\text{Pr}_{0,66}^{4+} \text{Pr}_{0,33}^{3+})_{1,00} \text{O}_{1,83}$	0,303	520	91	$(\text{Pr}_{0,06}^{4+} \text{Pr}_{0,94}^{3+})_1 \text{O}_{1,53}$	—	[43]
	0,236	—	71	$(\text{Pr}_{0,19}^{4+} \text{Pr}_{0,81}^{3+})_{1,00} \text{O}_{1,60}$	—	[45]

**Tableau 17 : Récapitulatif des compositions avant réduction,  $\Delta\text{O}$ ,  $T_{\text{max}}$  (température du pic maximal de réduction), les % $\text{Pr}^{4+}$  réductible, les compositions après réduction et les surfaces spécifiques  $S_{\text{BET}}$  pour les compositions  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  [43, 44, 45]**

D'après le Tableau 17, les variations maximales d'oxygène ( $\Delta\text{O}$ ) pendant les  $\text{H}_2$ -TPR sont obtenues pour  $x < 0,5$ ,  $\Delta\text{O}_{\text{max}}$  étant pour  $x = 0,2$  [43] et  $x = 0,00$  (respectivement 0,248 et 0,303  $\mu\text{mol}$  de  $\text{H}_2$  par gramme de catalyseur). Cependant, les températures minimales correspondantes au maximum du pic de réductibilité sont observées pour  $0,6 \geq x \geq 0,4$ , les températures minimales l'étant pour  $x = 0,4$  [44] et  $x = 0,6$  [43] (respectivement 330 °C et 380 °C).

Nous pouvons noter également que les composés synthétisés par voie sol-gel [45] ont des consommations en  $\text{H}_2$  plus faibles que ceux synthétisés par coprécipitation [44] et autocombustion [43].

#### I.4.2 Les phases du système Pr<sub>1-z</sub>Ce<sub>z</sub>O<sub>2-y</sub>

Les phases Pr<sub>1-z</sub>Ce<sub>z</sub>O<sub>2-y</sub> ont été largement étudiées dans la littérature. Sur une trentaine de publications, nous n'étudierons en détail que les travaux menés par Singh *et coll.* [55], Reddy *et coll.* [56], Narula *et coll.* [45], Kang *et coll.* [57], Khrishna *et coll.* [58], Logan *et coll.* [59]. Les autres sont soit citées dans le corps du texte, soit traitent d'un type de synthèse particulier [60, 61, 62], concernent soit les propriétés chromatiques [63] soit les propriétés de conduction électrique [64].

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons uniquement aux composés de type Pr<sub>1-z</sub>Ce<sub>z</sub>O<sub>2-y</sub>, à l'analyse structurale et à leurs propriétés de réductibilité. La première partie présentera la voie de synthèse utilisée, la seconde les caractérisations structurales enfin, la dernière concernera les propriétés de réductibilité des matériaux et présentera les réductions en température programmée (H<sub>2</sub>-TPR).

##### I.4.2.1 Synthèses des oxydes mixtes à base de praséodyme et de cérium

Singh *et coll.* [55] ont effectué la synthèse de Pr<sub>1-z</sub>Ce<sub>z</sub>O<sub>2-y</sub> (z = 0,9 ; 0,75) par voie hydrothermale. Les produits de départ sont du nitrate d'ammonium et de cérium (Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>) et de l'oxyde de praséodyme (Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>) dissout dans de l'acide nitrique. Les réactifs sont ajoutés à un agent complexant (EDTA) puis le gel ainsi formé est mis sous agitation pendant 10 minutes (ratio molaire : Ce : Pr : EDTA = 1-x : x : 3). Le gel est recuit pendant 24 heures à 200 °C dans des autoclaves puis séché à 100 °C pendant 5 heures.

Reddy *et coll.* [56] ont effectué la synthèse de Pr<sub>1-z</sub>Ce<sub>z</sub>O<sub>2-y</sub> (z = 1 ; 0,8) par coprécipitation d'hydroxydes. Les produits de départ (nitrates de cérium Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ; 6H<sub>2</sub>O et de praséodyme Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ; 6H<sub>2</sub>O) sont mélangés puis l'ammoniaque est ajoutée goutte à goutte jusqu'à ce que la réaction soit totale (pH = 8,5). Le précipité ainsi obtenu est filtré, lavé à l'eau distillée puis séché dans un four à moufle pendant 12 heures à 120 °C. La poudre ainsi obtenue est calcinée à 500 °C sous air pendant 5 heures. Pour mieux appréhender les effets de la température de calcination sur les propriétés physico-chimiques des matériaux, ceux-ci sont calcinés à 600 °C, 700 °C et 800 °C pendant 5 heures.

Narula *et coll.* [45] ont effectué la synthèse de Pr<sub>1-z</sub>Ce<sub>z</sub>O<sub>2-y</sub> (z = 1 ; 0,75 ; 0,5 ; 0,25 et 0) par voie sol-gel (voir chapitre I.4.1.1 , page 33).

Kang *et coll.* [57] ont étudié le composé de Pr<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>O<sub>2-y</sub> sans préciser la méthode de synthèse employée.

Krishna *et coll.* [58] ont effectué la synthèse de  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  ( $z = 1 ; 0,9 ; 0,8 ; 0,5 ; 0,2 ; 0,1$  et 0) par voie solide. Les sels de nitrate de cérium et de praséodyme, en proportions stœchiométriques, sont broyés puis recuits à 500 et 1000 °C à l'air pendant 2 heures.

Logan *et coll.* [59] ont effectué la synthèse de  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  ( $z = 1 ; 0,94 ; 0,77 ; 0,46 ; 0,17$  et 0) par coprécipitation d'oxalates. Les produits de départ (nitrates de cérium et de praséodyme) sont mélangés puis ajoutés à une solution d'acide oxalique. Le précipité ainsi obtenu est séché à 60 °C pendant une nuit puis calciné 6 heures à 650 °C et 2 heures à 750 °C.

Le Tableau 18 présente un récapitulatif des compositions, voies de synthèse, températures de calcination et références décrites dans ce chapitre.

$\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$	Voie de synthèse	Températures de calcination	Référence
$z = 0,9$ et 0,75	Voie hydrothermale	200 °C pendant 24h	Singh <i>et coll.</i> [55]
$z = 1$ et 0,8	Coprécipitation d'hydroxydes	500, 600, 700 et 800 °C pendant 5h	Reddy <i>et coll.</i> [56]
$z = 1, 0,75, 0,5, 0,25$ et 0	Voie sol-gel	900 °C	Narula <i>et coll.</i> [45]
$z = 0,5$	Aucune méthode de synthèse précisée	—	Kang <i>et coll.</i> [57]
$z = 1, 0,9, 0,8, 0,5, 0,2, 0,1$ et 0	Voie solide	500 et 1000 °C pendant 2h	Krishna <i>et coll.</i> [58]
$z = 1, 0,94, 0,77, 0,46, 0,17$ et 0	Coprécipitation d'oxalates	6h à 650 °C et 2h à 750 °C	Logan <i>et coll.</i> [59]

**Tableau 18 : Récapitulatif des compositions chimiques, voies de synthèse, températures de calcination et références décrites dans ce paragraphe**

I.4.2.2 Caractérisations par diffraction des rayons X

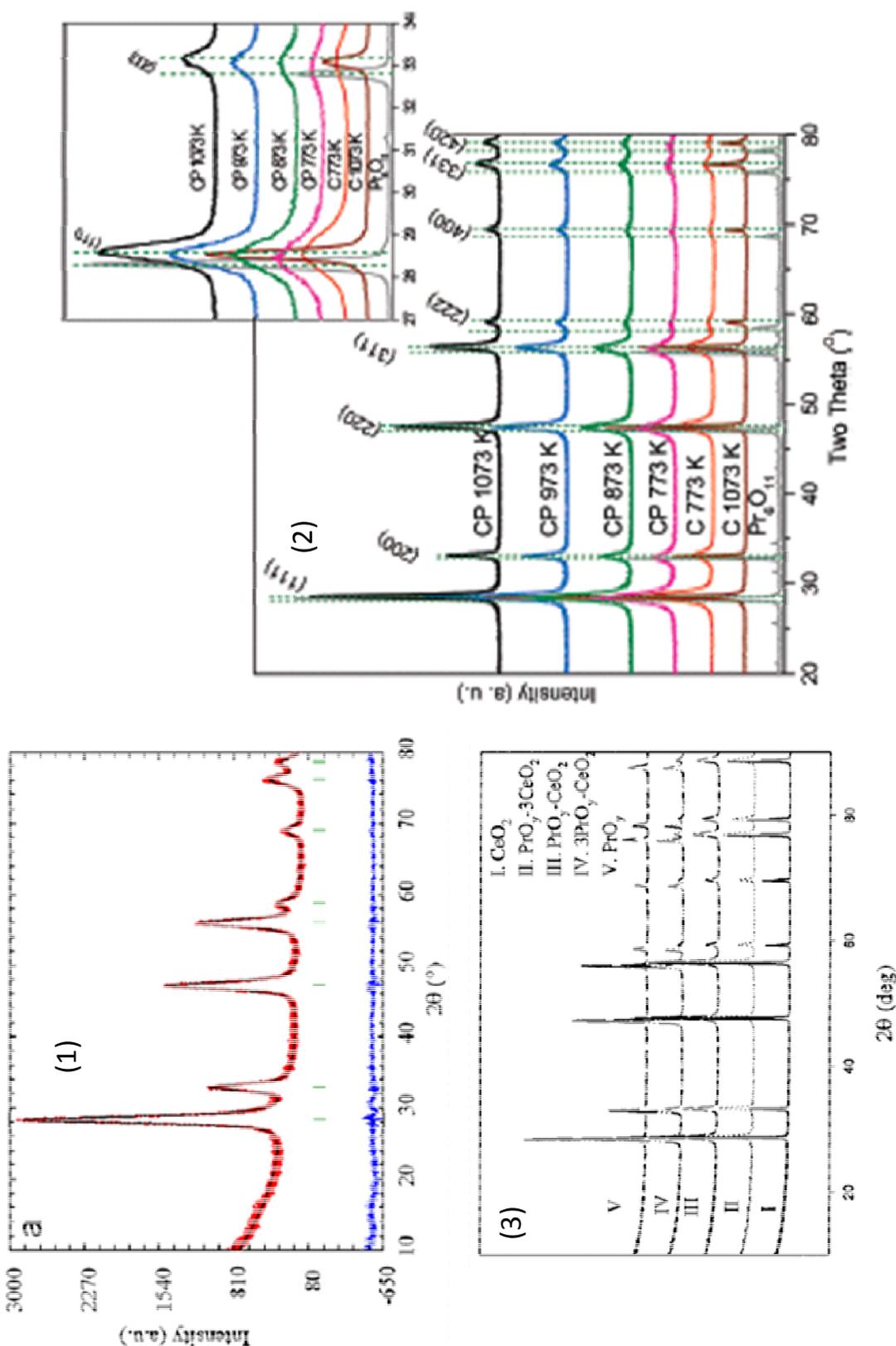


Figure 24 : Diffractogrammes des rayons X (1) du composé  $\text{Pr}_{0,25}\text{Ce}_{0,75}\text{O}_{2-y}$  [55] (2) du composé  $\text{Pr}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-y}$  calciné de 500 °C à 800 °C par pas de 100 °C [56] (3) des composés  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_2\text{O}_{2-y}$  ( $z = 1 ; 0,75 ; 0,5$  et  $0,25$  et  $0$ ) [45]

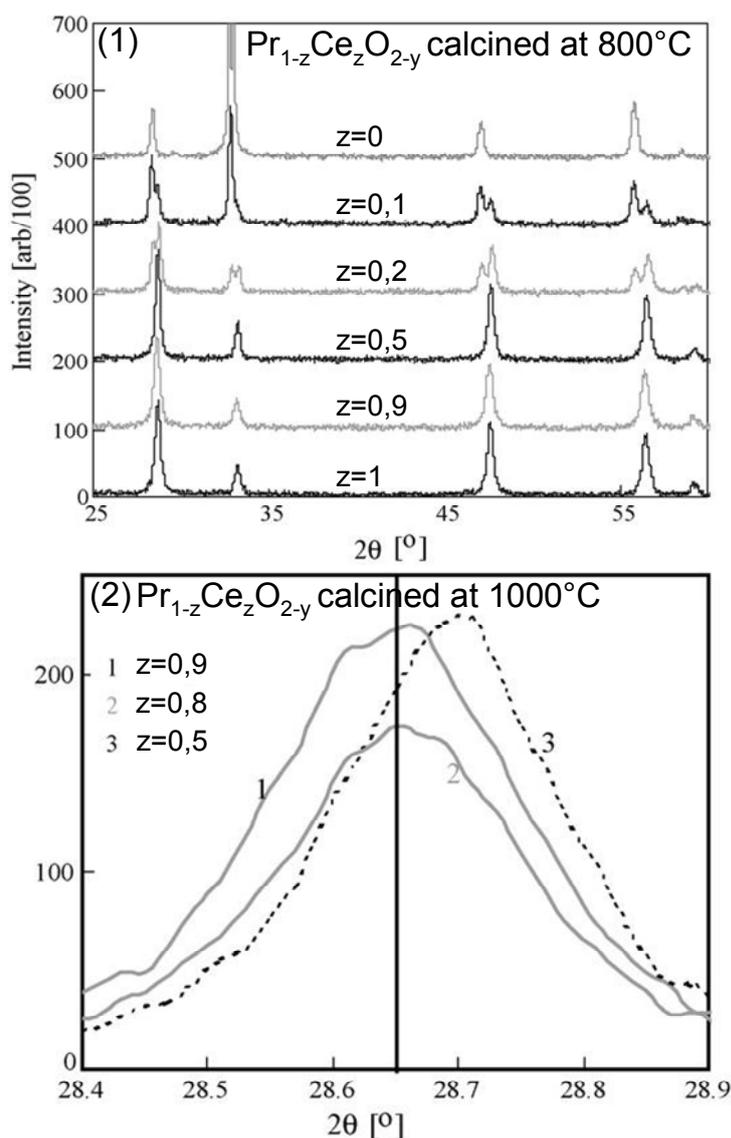
Singh *et coll.* [55] ont effectué un affinement Rietveld des diffractogrammes X des compositions  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  ( $z = 0,9 ; 0,75$ ) ; la Figure 24.1 présente l'affinement pour la composition  $\text{Pr}_{0,25}\text{Ce}_{0,75}\text{O}_{2-y}$ . Les diffractogrammes X montrent que pour les deux compositions ( $z = 0,9 ; 0,75$ ), les composés cristallisent dans une structure cubique de type fluorine (groupe d'espace  $Fm-3m$ ). Le paramètre de maille évolue de  $a = 5,4307(5) \text{ \AA}$  pour  $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-y}$  à  $a = 5,4461(5) \text{ \AA}$  pour  $\text{Pr}_{0,25}\text{Ce}_{0,75}\text{O}_{2-y}$ . De plus, les auteurs ont effectué des analyses XPS au seuil 3d du Pr et ont montré que le praséodyme est à l'état de valence +III. Nous verrons dans la suite de ce paragraphe que Singh *et coll.* sont les seuls auteurs à faire référence à la présence d'une forte proportion de  $\text{Pr}^{3+}$  dans les composés de type  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$ . Cependant, au vu des paramètres de maille des compositions  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$   $z = 0,9$  et  $z = 0,75$ , il nous semble clair que l'ensemble du praséodyme (voire une partie du cérium) est au degré d'oxydation +III. L'utilisation d'EDTA, connue pour être un agent réducteur, lors de la synthèse hydrothermale est probablement responsable de la formation de  $\text{TR}^{3+}$ . Il est également observé une diminution de la taille des cristallites (déterminée à partir de la formule de Scherrer) lorsque le taux de substitution en praséodyme augmente, passant de 11 nm à 7 nm pour  $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-y}$  et  $\text{Ce}_{0,75}\text{Pr}_{0,25}\text{O}_{2-y}$  respectivement.

La Figure 24.2 présente l'étude par diffraction des rayons X sur poudre effectuée par Reddy *et coll.* [56] sur les compositions  $\text{Pr}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-y}$  et  $\text{CeO}_2$  calcinés de 500 °C à 800 °C par pas de 100 °C. Les auteurs ont montré que le composé  $\text{Pr}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-y}$  cristallise dans la structure cubique de type fluorine. Le matériau est stable en température en termes de structure cristalline même après une calcination à 800 °C. Les auteurs font la même remarque que Bernal *et coll.* [60] concernant l'accroissement du paramètre de maille de  $\text{Pr}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-y}$  ( $a = 5,430 \text{ \AA}$  à 500 °C) par rapport à  $\text{CeO}_2$  ( $a = 5,410 \text{ \AA}$  à 500 °C) et concluent à la présence de quelques ions  $\text{Pr}^{3+}$  dans le réseau. Cependant, lorsque la température de calcination augmente, on observe une légère diminution du paramètre de maille. Les auteurs en déduisent que la quantité de  $\text{Pr}^{4+}$  augmente lorsque la température de calcination augmente. Il semble donc que jusqu'à 800 °C à l'air, le taux d'ions  $\text{Pr}^{4+}$  comme la concentration en oxygène soient maximaux. Une question demeure : le composé est-il réduit à l'air au-delà de 800 °C. Les tailles des cristallites sont de 7, 10 et 16 nm respectivement pour des températures de calcination de 500, 600 et 800 °C.

La Figure 24.3 présente l'étude par diffraction des rayons X effectuée par Narula *et coll.* [45] sur les compositions  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  ( $z = 1 ; 0,75 ; 0,5 ; 0,25$  et 0). Les auteurs ont montré que les composés  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  ( $0,5 < z < 1$ ) cristallisent dans la structure cubique de

type fluorine. Concernant la composition  $\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2-y}$ , deux phases distinctes sont observées ; ces résultats sont en accord avec les études ultérieures [62].

Dans leur publication, Kang *et coll.* [57] ne déterminent pas de paramètre de maille. Cependant, ils ont étudié la composition  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-y}$  qui est connue pour cristalliser dans la structure cubique de type fluorine.



**Figure 25 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre (1) des composés  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  ( $z = 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,5 ; 0,9$  et  $1$ ) calcinés à  $800\text{ °C}$  et (2) zoom autour de la raie 100 des composés  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  ( $z = 0,9 ; 0,8$  et  $0,5$ ) calcinés à  $1000\text{ °C}$**

La Figure 25.1 présente l'étude par diffraction des rayons X effectuée par Krishna *et coll.* [58] sur les compositions  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  ( $z = 1 ; 0,9 ; 0,5 ; 0,2 ; 0,1$  et  $0$ ) calcinées à  $800\text{ °C}$ . Les auteurs ont montré que les composés  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  ( $0,5 < z < 1$ ) cristallisent dans la structure cubique de type fluorine. Au-delà de 50 % molaire de praséodyme, on observe la

présence de deux phases ; la première correspondant à  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  et la deuxième à  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-y}$ . Un léger décalage vers les hauts angles des raies de diffraction est observé, ce qui laisse penser que la majorité du praséodyme est dans l'état d'oxydation +IV. La Figure 25.2 présente un zoom autour de la raie 100 correspondant aux plans réticulaires (222) des compositions  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  ( $z = 0,9 ; 0,8$  et  $0,5$ ) calcinées à  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  [58]. Les auteurs observent (Figure 25.2) un léger décalage de ce pic vers les hauts angles lorsque le taux en praséodyme augmente qui se traduit par une diminution du paramètre de maille. Cette dernière semble indiquer que lorsque la concentration en praséodyme augmente dans la solution solide  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  ( $0,5 < z < 1$ ) le ratio  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  augmente.

Le Tableau 19 présente les résultats de l'étude par diffraction des rayons X effectuée par Logan *et coll.* [59] ainsi que les surfaces spécifiques ( $S_{\text{BET}}$ ) des différentes compositions calcinées à  $750\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 2 heures.

Composition	$S_{\text{BET}}$	Structure cristalline
$\text{CeO}_2$	10	Fluorine
$\text{Pr}_{0,06}\text{Ce}_{0,94}\text{O}_{2-y}$	20	Fluorine
$\text{Pr}_{0,23}\text{Ce}_{0,77}\text{O}_{2-y}$	8	Fluorine
$\text{Pr}_{0,55}\text{Ce}_{0,45}\text{O}_{2-y}$	13	Fluorine
$\text{Pr}_{0,83}\text{Ce}_{0,17}\text{O}_{2-y}$	2	Fluorine + $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$
$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$	5	$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$

**Tableau 19 :  $S_{\text{BET}}$  et structures cristallines pour différentes compositions calcinées à  $750\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 2 heures [59]**

Logan *et coll.* [59] ont montré que les composés  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  ( $0,45 < z < 1$ ) forment une solution solide et cristallisent dans une structure fluorine. Lorsque  $z < 0,45$ , deux phases sont observées, la première correspondant à un composé de structure de type fluorine et la deuxième étant associée à  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ .

### I.4.2.3 Propriétés de réductibilité

#### I.4.2.3.1 Procédures expérimentales

Pour effectuer les Réductions en Température Programmée (TPR), Singh *et coll.* [55] ont utilisé un mélange Ar / H<sub>2</sub> (5 %). La masse de catalyseur utilisée pour l'expérience n'est pas précisée. Cette analyse est effectuée depuis la température ambiante jusqu'à 600 °C en utilisant une rampe de montée en température de 5 °C/min.

Pour effectuer les TPR, Reddy *et coll.* [56] ont utilisé un mélange Ar / H<sub>2</sub> (5 %) et une quantité d'environ 100 mg de catalyseur. Un prétraitement thermique à 200 °C (10 °C/min) sous un flux de 30 ml/min d'hélium est effectué pour faciliter la désorption de l'eau physisorbée en surface. La mesure est effectuée depuis la température ambiante jusqu'à 800 °C en utilisant une rampe de montée en température de 5 °C/min et un flux de 20 ml/min de gaz réducteur.

Les capacités de stockage de l'oxygène (OSC) sont déterminées à partir des quantités d'oxygène désorbées entre 300 et 800 °C (5 °C/min) mesurées à l'aide d'une méthode thermogravimétrique. Les cycles thermiques sont effectués sous dihydrogène et air sec respectivement pour les phases de réduction et d'oxydation. La perte de masse de la deuxième montée en température est utilisée pour mesurer la quantité d'oxygène désorbée.

Narula *et coll.* [45] ont effectué des TPR sur les compositions Pr<sub>1-z</sub>Ce<sub>z</sub>O<sub>2-y</sub> (z = 1 ; 0,75 ; 0,5 ; 0,25 et 0) (voir paragraphe I.4.1.3.1 page 37).

Pour effectuer les mesures TPR, Kang *et coll.* [57] ont utilisé un mélange Ar / H<sub>2</sub> (5 %) ; la masse de catalyseur utilisée pour l'expérience n'est pas précisée. Cette analyse est effectuée depuis la température ambiante jusqu'à 800 °C ; la rampe de montée en température n'est pas précisée.

Krishna *et coll.* [65] ont effectué des expériences de TPR mais ne précisent pas les conditions opératoires.

Pour effectuer les TPR, Logan *et coll.* [59] ont utilisé un mélange Ar / H<sub>2</sub> (9 %) ; la masse de catalyseur utilisée pour l'expérience n'est pas précisée. Pour s'assurer de l'entière oxydation du catalyseur, un prétraitement thermique à 750 °C sous He / O<sub>2</sub> (10 %) est mis en œuvre. La mesure est effectuée depuis la température ambiante jusqu'à 800 °C ; la rampe de montée en température utilisée pour l'expérience n'est pas précisée. A l'issue de la première réduction, le gaz Ar / H<sub>2</sub> est remplacé par de l'argon pur pendant la descente en température (à environ 400 °C) pour minimiser les phénomènes de chimisorption du dihydrogène à la surface du catalyseur.

I.4.2.3.2 Propriétés redox des phases  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$ 

Singh *et coll.* [55] ont effectué des analyses TPR des compositions  $\text{Pr}_{0,1}^{3+}\text{Ce}_{0,9}^{4+}\text{O}_{1,95}$  et  $\text{Pr}_{0,25}^{3+}\text{Ce}_{0,75}^{4+}\text{O}_{1,875}$  mais ne présentent pas les profils TPR correspondants. Le Tableau 20 récapitule les compositions avant la réduction, les variations d'oxygène  $\Delta\text{O}$ , les températures du pic maximal de réduction  $T_{\text{max}}$ , le %  $\text{Ce}^{4+}$  réductible et les compositions après réduction [55].

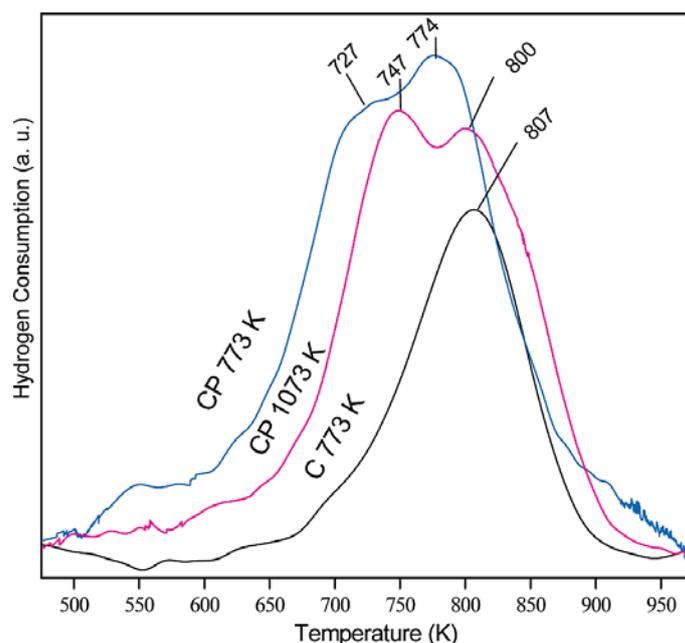
Composition avant réduction	$\Delta\text{O}$	$T_{\text{max}}$ (°C)	% $\text{Ce}^{4+}$ réductible	Composition après réduction
$\text{Pr}_{0,1}^{3+}\text{Ce}_{0,9}^{4+}\text{O}_{1,95}$	0,138	—	31	$\text{Pr}_{0,1}^{3+}(\text{Ce}_{0,69}^{4+}\text{Ce}_{0,31}^{3+})_{0,9}\text{O}_{1,81}$
$\text{Pr}_{0,25}^{3+}\text{Ce}_{0,75}^{4+}\text{O}_{1,875}$	0,086	—	23	$\text{Pr}_{0,25}^{3+}(\text{Ce}_{0,77}^{4+}\text{Ce}_{0,23}^{3+})_{0,75}\text{O}_{1,79}$

**Tableau 20 : Récapitulatif des compositions avant réduction,  $\Delta\text{O}$ ,  $T_{\text{max}}$  (température du pic maximal de réduction), les % $\text{Ce}^{4+}$  réductible et les compositions après réduction [55]**

Dans ces travaux, les auteurs estiment que le cérium et le praséodyme sont tétravalents et trivalents respectivement. Les auteurs basent ces hypothèses sur les résultats d'analyses XPS au seuil 3d du praséodyme ainsi qu'à l'évolution des paramètres de maille par rapport à  $\text{CeO}_2$  (voir paragraphe I.4.2.2 page 48). Il est important de rappeler que l'XPS est une technique de surface, et au vu des surfaces spécifiques il est difficile d'affirmer que la surface soit représentative du matériau. De plus, le faisceau X est réducteur et les états de valence  $\text{TR}^{4+}/\text{TR}^{3+}$  peuvent être modifiés en cours d'expérience.

Les auteurs observent une variation d'oxygène ( $\Delta\text{O}$ ) de 0,138 et 0,086 mol d'O par mol de catalyseur respectivement pour  $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-y}$  et  $\text{Pr}_{0,25}\text{Ce}_{0,75}\text{O}_{2-y}$  jusqu'à 600 °C. La quantité d'oxygène consommée diminue donc lorsque la quantité de praséodyme augmente dans  $\text{CeO}_2$  (pour  $0,75 < z < 1$ ).

La Figure 26 présente les profils  $\text{H}_2$ -TPR de la composition  $\text{Pr}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-y}$  élaborée par Reddy *et coll.* [56] et calcinée à 500 et 800 °C; le profil de  $\text{CeO}_2$  est donné pour comparaison.



**Figure 26 : Profils  $\text{H}_2$ -TPR de la composition  $\text{Pr}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-y}$  calcinée à 500 °C (CP773K) et 800 °C (CP1073K); le profil de  $\text{CeO}_2$  (C773K) est donné pour comparaison [56]**

La Figure 26 permet d'observer que l'oxyde de cérium présente deux pics de réduction, le premier vers 534 °C et le second vers 895 °C (non présenté sur la Figure 26). Lorsque du praséodyme est inséré dans la maille de la cérine, les propriétés de réductibilité s'en voient grandement modifiées et les pics de réduction sont déplacés vers les plus basses températures. Pour l'échantillon calciné à 500 °C les pics de réduction sont observés à 454 °C et 501 °C. La diminution des températures de réduction peut être expliquée par la capacité plus forte du  $\text{Pr}^{4+}$  à se réduire (plus fort potentiel redox) associée également à une plus grande mobilité de l'oxygène. De plus, des études antérieures [61] ont montré que l'incorporation de praséodyme à l'état d'oxydation +III et +IV dans la maille de  $\text{CeO}_2$  provoque un ordonnancement des lacunes d'oxygène. Des chemins de diffusion de l'oxygène sont alors créés et facilitent ainsi sa désorption.

La Figure 27 présente les profils  $\text{H}_2$ -TPR des compositions  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  ( $z = 1 ; 0,75 ; 0,5 ; 0,25$  et 0) élaborées par Narula *et coll.* [45] et calcinées à 900 °C.

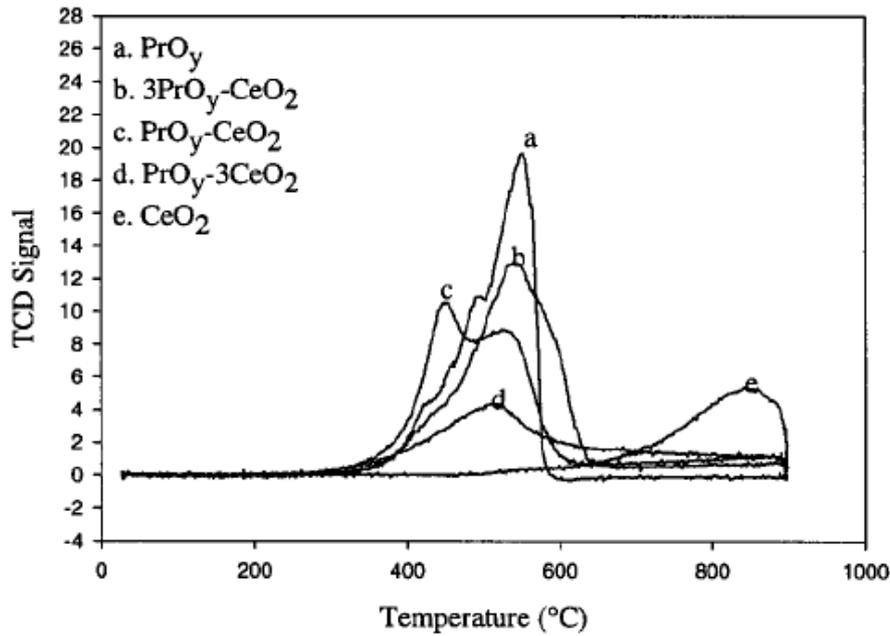


Figure 27 : Profils  $\text{H}_2$ -TPR des compositions  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  ( $z = 1 ; 0,75 ; 0,5 ; 0,25$  et  $0$ ) calcinées à  $900^\circ\text{C}$  [45]

Le Tableau 21 présente les compositions avant la réduction, les variations d'oxygène  $\Delta\text{O}$ , les températures du pic maximal de réduction  $T_{\text{max}}$ , le  $\%\text{Ce}^{4+}$  et le  $\%\text{Pr}^{4+}$  réductibles et les compositions après réduction [45].

Composition des matériaux oxydés	$\Delta\text{O}$	$T_{\text{max}}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\%\text{Ce}^{4+}$ réductible	$\%\text{Pr}^{4+}$ réductible	Composition après réduction
$\text{Ce}_{1,00}^{4+}\text{O}_{2,00}$	0,12	850	24	—	$(\text{Ce}_{0,76}^{4+}\text{Ce}_{0,24}^{3+})_{0,9}\text{O}_{1,88}$
$\text{Pr}_{0,25}^{4+}\text{Ce}_{0,75}^{4+}\text{O}_{2,00}$	0,15	520	7	100	$\text{Pr}_{0,25}^{3+}(\text{Ce}_{0,93}^{4+}\text{Ce}_{0,07}^{3+})_{0,75}\text{O}_{1,85}$
$\text{Pr}_{0,5}^{4+}\text{Ce}_{0,5}^{4+}\text{O}_{2,00}$	0,25	445	0	100	$\text{Pr}_{0,50}^{3+}\text{Ce}_{0,5}^{4+}\text{O}_{1,75}$
$\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2-y}$	0,21	550	—	—	$\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{1,84-y}$
$(\text{Pr}_{0,66}^{4+}\text{Pr}_{0,33}^{3+})_{1,00}\text{O}_{1,833}$	0,24	550	—	73	$(\text{Pr}_{0,18}^{4+}\text{Pr}_{0,82}^{3+})_{0,25}\text{O}_{1,59}$

Tableau 21 : Récapitulatif des compositions avant réduction,  $\Delta\text{O}$ ,  $T_{\text{max}}$  (température du pic maximal de réduction), les  $\%\text{Ce}^{4+}$  et de  $\text{Pr}^{4+}$  réductibles et les compositions après réduction [45]

Sur la Figure 27 et le Tableau 21 nous observons la réduction de  $\text{CeO}_2$  à partir de  $800^\circ\text{C}$  correspondant à une variation d'oxygène  $\Delta\text{O} = 0,12$  mol d'O par mol de catalyseur. Puis avec l'augmentation du taux d'insertion de praséodyme au sein du réseau fluorine  $\text{CeO}_2$ , la variation d'oxygène ( $\Delta\text{O}$ ) augmente jusqu'à  $\Delta\text{O} = 0,25$  pour la composition  $\text{Pr}_{0,5}^{4+}\text{Ce}_{0,5}^{4+}\text{O}_{2,00}$ . Notons que pour cette dernière composition, la variation d'oxygène observée lors de l'analyse

H<sub>2</sub>-TPR correspond à la réduction de 100 % de Pr<sup>4+</sup> et 0 % de Ce<sup>4+</sup>. Tandis que pour la composition Pr<sub>0,25</sub>Ce<sub>0,75</sub>O<sub>2,00</sub>, la variation d'oxygène ΔO = 0,15 correspond à la réduction de 100 % du Pr<sup>4+</sup> et 7 % du Ce<sup>4+</sup>. Il convient de préciser que la valeur ΔO = 0,15 peut également s'expliquer en considérant un taux de praséodyme légèrement plus important et correspondant à la composition Pr<sub>0,3</sub>Ce<sub>0,7</sub>O<sub>1,85</sub>.

La composition Pr<sub>0,75</sub>Ce<sub>0,25</sub>O<sub>2-y</sub> est biphasée (voir paragraphe I.4.2.2 page 48), c'est pourquoi la variation d'oxygène ΔO mesurée lors de l'analyse H<sub>2</sub>-TPR n'a pas donné lieu à des interprétations en termes de %Pr<sup>4+</sup> et %Ce<sup>4+</sup> tant dans les produits oxydés que réduits. Néanmoins la variation d'oxygène ΔO = 0,21 et la température du maximum de réductibilité T<sub>max</sub> = 550 °C concurrencent clairement celles observées pour la composition Pr<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>O<sub>2,00</sub>.

La dernière composition étudiée par Narula *et coll.* [45] (Pr<sub>0,66</sub>Pr<sub>0,33</sub>)<sub>1,00</sub>O<sub>1,833</sub> présente une variation d'oxygène ΔO = 0,24 correspondant à la réduction de 73 % de Pr<sup>4+</sup> (Pr<sub>0,18</sub>Pr<sub>0,82</sub>)<sub>1,00</sub>O<sub>1,59</sub>). On peut également considérer que dans ces conditions de synthèse et de traitement thermique, 48 % de Pr<sup>4+</sup> et 52 % de Pr<sup>3+</sup> sont stabilisés dans ce composé ((Pr<sub>0,48</sub>Pr<sub>0,52</sub>)<sub>1,00</sub>O<sub>1,74</sub>), donnant lieu à la réduction de 100 % du Pr<sup>4+</sup> lors de l'analyse H<sub>2</sub>-TPR.

La Figure 28 présente le profil H<sub>2</sub>-TPR déterminé par Kang *et coll.* [57] sur la composition Pr<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>O<sub>2-y</sub>.

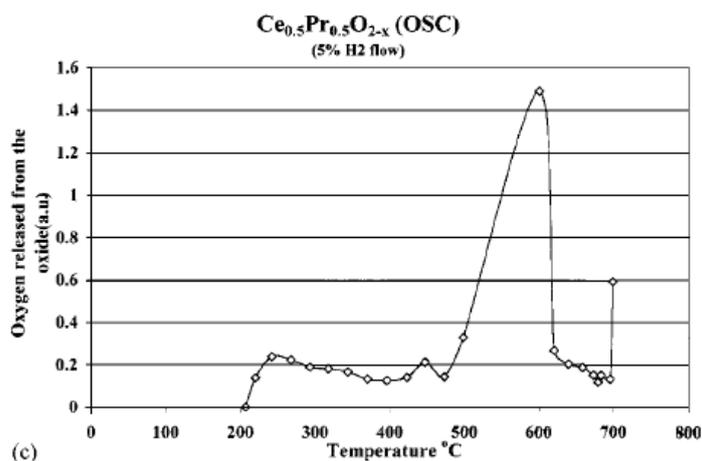
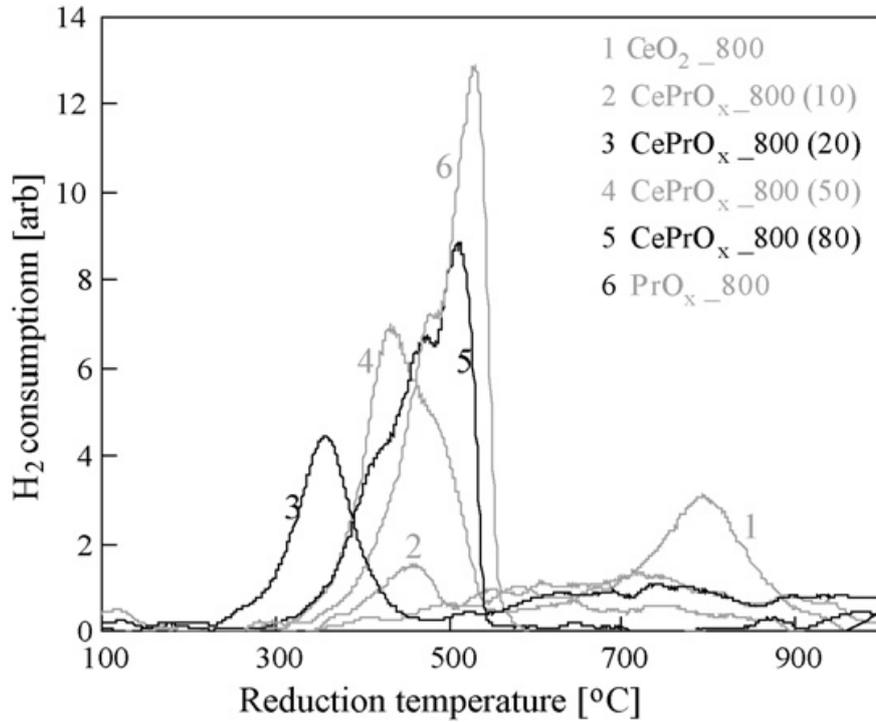


Figure 28 : Profil H<sub>2</sub>-TPR effectué sur la composition Pr<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>O<sub>2-y</sub> [57]

Sur la Figure 28, un début de réduction est observé dès 200 °C. La température à laquelle le composé se réduit totalement est de 600 °C. Les quantités d'oxygène désorbé ou de dihydrogène consommé ne sont pas précisées. Ces résultats diffèrent fondamentalement de ceux obtenus par Narula *et coll.* [45].

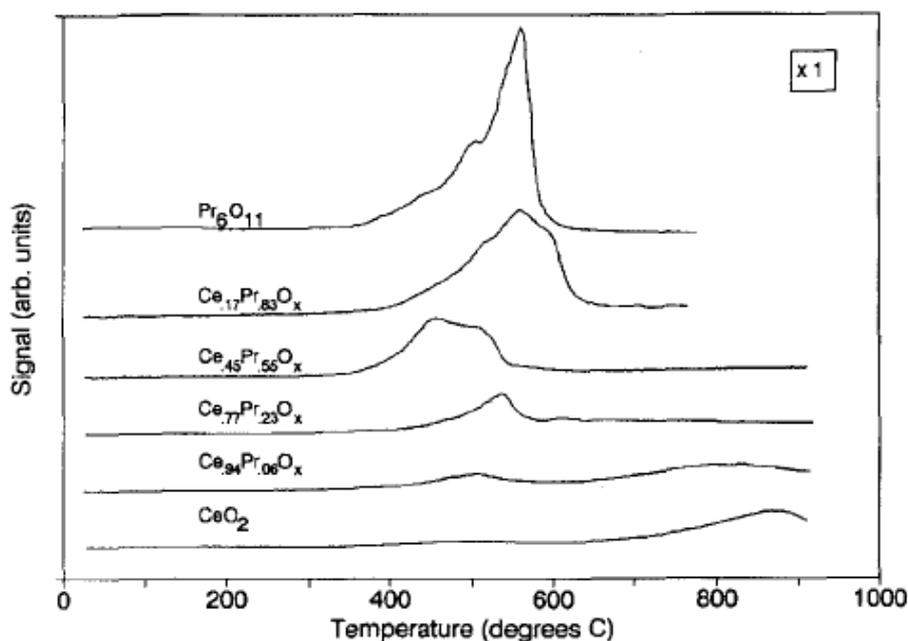
La Figure 29 présente les profils  $\text{H}_2$ -TPR des compositions  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  ( $z = 1 ; 0,9 ; 0,8 ; 0,5 ; 0,2$  et  $0$ ) synthétisées par Krishna *et coll.* [58] et calcinées à  $800^\circ\text{C}$ .



**Figure 29 : Profils  $\text{H}_2$ -TPR des compositions  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  ( $z = 1 ; 0,9 ; 0,8 ; 0,5 ; 0,2$  et  $0$ ) calcinées à  $800^\circ\text{C}$  NB : les nombres entre parenthèses précisent le taux de substitution en praséodyme [58]**

Lors de cette étude, les quantités de dihydrogène consommé ne sont pas notifiées. Nous nous intéresserons donc uniquement aux températures de réduction observées. De façon générale, lorsque le taux de praséodyme croît, la température de réductibilité passe de  $350^\circ\text{C}$  à  $550^\circ\text{C}$ . Dans cette étude, un résultat marquant est à noter : la température de réduction minimale ( $350^\circ\text{C}$ ) est observée pour un taux de dopage de 20 % molaire. Ceci diffère des résultats obtenus par d'autres équipes [45, 56, 59]. Concernant la composition  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$ , elle présente une température de réductibilité ( $420^\circ\text{C}$ ) équivalente à celles présentées dans les autres publications [45, 59].

La Figure 30 présente les profils  $\text{H}_2$ -TPR des compositions  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  ( $z = 1 ; 0,94 ; 0,77 ; 0,45 ; 0,17$  et  $0$ ) synthétisées par Logan *et coll.* [59] et calcinées à  $650^\circ\text{C}$  pendant 6 heures puis  $750^\circ\text{C}$  pendant 2 heures.



**Figure 30 : Profils H<sub>2</sub>-TPR des compositions Pr<sub>1-z</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>2-y</sub> (z = 1 ; 0,94 ; 0,77 ; 0,45 ; 0,17 et 0) calcinées à 650 °C pendant 6 heures puis à 750 °C pendant 2 heures [59]**

Le Tableau 22 présente les compositions avant la réduction, les variations d'oxygène  $\Delta O$ , les températures du pic maximal de réduction  $T_{max}$ , le %Ce<sup>4+</sup> et le %Pr<sup>4+</sup> réductibles et les compositions après réduction [59].

Composition des matériaux oxydés	$\Delta O$	$T_{max}$ (°C)	%Ce <sup>4+</sup> réductible	%Pr <sup>4+</sup> réductible	Composition après réduction
Ce <sup>4+</sup> <sub>1,00</sub> O <sub>2,00</sub>	0,18	850	36	—	(Ce <sup>4+</sup> <sub>0,64</sub> Ce <sup>3+</sup> <sub>0,36</sub> ) <sub>0,9</sub> O <sub>1,82</sub>
Pr <sup>4+</sup> <sub>0,06</sub> Ce <sup>4+</sup> <sub>0,94</sub> O <sub>2,00</sub>	0,21	490	38	100	Pr <sup>3+</sup> <sub>0,06</sub> (Ce <sup>4+</sup> <sub>0,62</sub> Ce <sup>3+</sup> <sub>0,38</sub> ) <sub>0,94</sub> O <sub>1,79</sub>
Pr <sup>4+</sup> <sub>0,23</sub> Ce <sup>4+</sup> <sub>0,77</sub> O <sub>2,00</sub>	0,21	530	24	100	Pr <sup>3+</sup> <sub>0,23</sub> (Ce <sup>4+</sup> <sub>0,76</sub> Ce <sup>3+</sup> <sub>0,24</sub> ) <sub>0,77</sub> O <sub>1,79</sub>
Pr <sup>4+</sup> <sub>0,55</sub> Ce <sup>4+</sup> <sub>0,45</sub> O <sub>2,00</sub>	0,24	450	0	87	(Pr <sup>4+</sup> <sub>0,13</sub> Pr <sup>3+</sup> <sub>0,87</sub> ) <sub>0,55</sub> Ce <sup>4+</sup> <sub>0,45</sub> O <sub>1,76</sub>
Pr <sub>0,83</sub> Ce <sub>0,17</sub> O <sub>2-y</sub>	0,34	560	—	—	Pr <sub>0,83</sub> Ce <sub>0,17</sub> O <sub>1,66-y</sub>
(Pr <sup>4+</sup> <sub>0,66</sub> Pr <sup>3+</sup> <sub>0,33</sub> ) <sub>1,00</sub> O <sub>1,833</sub>	0,34	560	—	100	(Pr <sup>4+</sup> <sub>0,00</sub> Pr <sup>3+</sup> <sub>1,00</sub> ) <sub>1,00</sub> O <sub>1,50</sub>

**Tableau 22 : Récapitulatif des compositions avant réduction,  $\Delta O$ ,  $T_{max}$  (température du pic maximal de réduction), les %Ce<sup>4+</sup> et de Pr<sup>4+</sup> réductibles et les compositions après réduction [59]**

Dans cette étude, la composition la plus intéressante tant d'un point de vue des températures de réduction que des variations d'oxygènes est Pr<sup>4+</sup><sub>0,55</sub> Ce<sup>4+</sup><sub>0,45</sub> O<sub>2,00</sub>. La composition Pr<sub>0,83</sub>Ce<sub>0,17</sub>O<sub>2-y</sub> quant à elle présente une consommation de dihydrogène très importante, mais il s'agit d'un mélange de phases (voir chapitre I.4.2.1 page 46).

Le Tableau 22 permet de mettre en évidence que pour  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , tout le  $\text{Pr}^{4+}$  se réduit contrairement aux résultats obtenus par Narula *et coll.* [45] où seuls 73 % du  $\text{Pr}^{4+}$  présent dans la structure sont réductibles. De plus, pour la composition  $\text{Pr}_{0,55}\text{Ce}_{0,45}\text{O}_2$ , très proche de celle étudiée par Narula *et coll.* [45] ( $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$ ), seuls 87 % du  $\text{Pr}^{4+}$  sont réductibles.

Les études menées par Narula *et coll.* [45] et Logan *et coll.* [59] divergent sur quelques points, notamment sur les variations d'oxygène ( $\Delta\text{O}$ ) de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  et les compositions limites de la solution solide. Elles convergent néanmoins vers la même conclusion : les compositions les plus intéressantes tant d'un point de vue des consommations de  $\text{H}_2$  que des températures de réductibilité correspondent à des valeurs de  $z$  voisines de 0,5-0,45.

## I.4.2.3.3 Conclusions

Le Tableau 23 présente un récapitulatif des températures de calcination, des consommations de H<sub>2</sub> (lors des TPR), des températures maximales de la première bande de réductibilité et des surfaces spécifiques des différentes compositions obtenues lors des études mises en exergue dans ce chapitre.

Échantillon	$\Delta O$	T <sub>max</sub> (°C)	%Ce <sup>4+</sup> réductible	%Pr <sup>4+</sup> réductible	Composition après réduction	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Réf
Ce <sub>1,00</sub> O <sub>2,00</sub>	0,12	850	24	—	(Ce <sub>0,76</sub> <sup>4+</sup> Ce <sub>0,24</sub> <sup>3+</sup> ) <sub>0,9</sub> O <sub>1,88</sub>	—	[45]
	—	800	—	—	—	23	[58]
	0,18	850	36	—	(Ce <sub>0,64</sub> <sup>4+</sup> Ce <sub>0,36</sub> <sup>3+</sup> ) <sub>0,9</sub> O <sub>1,82</sub>	10	[59]
Pr <sub>0,06</sub> <sup>4+</sup> Ce <sub>0,94</sub> <sup>4+</sup> O <sub>2,00</sub>	0,21	490	38	100	Pr <sub>0,06</sub> <sup>3+</sup> (Ce <sub>0,62</sub> <sup>4+</sup> Ce <sub>0,38</sub> <sup>3+</sup> ) <sub>0,94</sub> O <sub>1,79</sub>	20	[59]
Pr <sub>0,1</sub> <sup>3+</sup> Ce <sub>0,9</sub> <sup>4+</sup> O <sub>1,95</sub>	—	470	—	—	—	44	[58]
	0,138	—	31	—	Pr <sub>0,1</sub> <sup>3+</sup> (Ce <sub>0,69</sub> <sup>4+</sup> Ce <sub>0,31</sub> <sup>3+</sup> ) <sub>0,9</sub> O <sub>1,81</sub>	—	[55]
Ce <sub>0,8</sub> Pr <sub>0,2</sub> O <sub>2-y</sub>	—	350	—	—	—	—	[58]
	—	450	—	—	—	72	[56]
Pr <sub>0,23</sub> <sup>4+</sup> Ce <sub>0,77</sub> <sup>4+</sup> O <sub>2,00</sub>	0,21	530	24	100	Pr <sub>0,23</sub> <sup>3+</sup> (Ce <sub>0,76</sub> <sup>4+</sup> Ce <sub>0,24</sub> <sup>3+</sup> ) <sub>0,77</sub> O <sub>1,79</sub>	8	[59]
Pr <sub>0,25</sub> <sup>3+</sup> Ce <sub>0,75</sub> <sup>4+</sup> O <sub>1,875</sub>	0,086	—	23	—	Pr <sub>0,25</sub> <sup>3+</sup> (Ce <sub>0,77</sub> <sup>4+</sup> Ce <sub>0,23</sub> <sup>3+</sup> ) <sub>0,75</sub> O <sub>1,79</sub>	—	[55]
	0,15	520	7	100	Pr <sub>0,25</sub> <sup>3+</sup> (Ce <sub>0,93</sub> <sup>4+</sup> Ce <sub>0,07</sub> <sup>3+</sup> ) <sub>0,75</sub> O <sub>1,85</sub>	—	[45]
Pr <sub>0,5</sub> <sup>4+</sup> Ce <sub>0,5</sub> <sup>4+</sup> O <sub>2,00</sub>	—	420	—	—	—	10	[58]
	—	600	—	—	—	—	[57]
	0,25	450	0	100	Pr <sub>0,50</sub> <sup>3+</sup> Ce <sub>0,5</sub> <sup>4+</sup> O <sub>1,75</sub>	—	[45]
Pr <sub>0,55</sub> <sup>4+</sup> Ce <sub>0,45</sub> <sup>4+</sup> O <sub>2,00</sub>	0,24	450	0	87	(Pr <sub>0,13</sub> <sup>4+</sup> Pr <sub>0,87</sub> <sup>3+</sup> ) <sub>0,55</sub> Ce <sub>0,45</sub> <sup>4+</sup> O <sub>1,76</sub>	13	[59]
Pr <sub>0,75</sub> Ce <sub>0,25</sub> O <sub>2-y</sub>	0,21	550	—	—	Pr <sub>0,75</sub> Ce <sub>0,25</sub> O <sub>1,84-y</sub>	—	[45]
Pr <sub>0,8</sub> Ce <sub>0,2</sub> O <sub>2-y</sub>	—	510	—	—	—	—	[58]
Pr <sub>0,83</sub> Ce <sub>0,17</sub> O <sub>2-y</sub>	0,34	560	—	—	Pr <sub>0,83</sub> Ce <sub>0,17</sub> O <sub>1,66-y</sub>	2	[59]
Pr <sub>0,66</sub> <sup>4+</sup> Pr <sub>0,33</sub> <sup>3+</sup> O <sub>1,833</sub>	—	525	—	—	—	2	[58]
	0,24	550	—	73	(Pr <sub>0,18</sub> <sup>4+</sup> Pr <sub>0,82</sub> <sup>3+</sup> ) <sub>0,25</sub> O <sub>1,59</sub>	—	[45]
	0,34	560	—	100	(Pr <sub>0,00</sub> <sup>4+</sup> Pr <sub>1,00</sub> <sup>3+</sup> ) <sub>1,00</sub> O <sub>1,50</sub>	5	[59]

**Tableau 23 : Récapitulatif des compositions chimiques, températures de calcination, températures correspondantes au premier pic de réductibilité, surfaces spécifiques et références**

De façon générale, une diminution de la température maximale de la première bande de réductibilité est observée lorsqu'on substitue du praséodyme au cérium dans de la cérine. Les températures minimales sont observées pour des compositions autour de  $\text{Ce}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{O}_{2-y}$  et sont voisines de 450 °C.

Néanmoins, dans ce chapitre, la température de réductibilité minimale a été observée par Krishna *et coll.* [58] pour la composition  $\text{Ce}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{O}_{2-y}$  (350 °C), ceci peut être expliqué par une surface spécifique élevée en comparaison aux autres compositions.

On comprend donc qu'en fonction des voies de synthèse et donc des surfaces spécifiques des matériaux, il est possible d'observer des températures de réductibilité bien différentes pour une même composition.

Il convient aussi de noter qu'à partir des compositions pauvres en praséodyme, les températures de réductibilité vont croître de 350 °C à 550 °C alors que les taux de réductibilité associés à la teneur en  $\text{Pr}^{4+}$  augmentent. Il semblerait d'après les consommations d' $\text{H}_2$  que le cérium reste à l'état d'oxydation +IV quelles que soient les conditions oxydoréductrices.

## I.5 Conclusions

Cette première analyse bibliographique témoigne de la richesse des oxydes à base de Pr<sup>3+</sup>/Pr<sup>4+</sup>. Suite aux travaux de l'équipe de Leroy Eyring sur la série PrO<sub>2-y</sub>, différentes surstructures dérivant de la fluorine peuvent être stabilisées avec une mise en ordre des cations Pr<sup>3+</sup>, Pr<sup>4+</sup> et Pr<sup>n+</sup> (n est une valence moyenne; 3 < n < 4) dans plusieurs sites cristallographiques, mais également des ions O<sup>2-</sup> au sein de plusieurs sites tétraédriques plus ou moins distordus.

Il ressort de cette étude que les ions Pr<sup>4+</sup> (4f<sup>1</sup>) occupent dans tous ces exemples des sites cubiques (Pr-O = 2,39 Å), des sites de coordinence 7 très distordus (prisme trigonal monocappé ou octaèdre distordu monocappé, Pr-O = 2,31 Å) ou encore des sites octaédriques aplatis suivant l'axe ternaire ou légèrement déformé (Pr-O = 2,22 Å) pour les taux de lacunes d'oxygène élevés.

Pour les ions Pr<sup>3+</sup> (4f<sup>2</sup>) c'est la coordinence 8 correspondant à un cube très distordu (coordinence 8, Pr-O = 2,48 Å) et la coordinence 7 correspondant à un prisme trigonal monocappé ou un octaèdre distordu monocappé (Pr-O = 2,46 Å) qui sont le plus fréquemment observés. L'occupation d'un site octaédrique par des ions Pr<sup>3+</sup> est rarement considérée dès lors que des ions Pr<sup>4+</sup> sont également présents. De plus, les sites des ions Pr<sup>3+</sup> tout comme pour les ions Ce<sup>3+</sup> sont beaucoup plus déformés que ceux des ions Pr<sup>4+</sup>.

Pour les ions Pr<sup>n+</sup> de valence moyenne n (3 < n < 4), c'est la coordinence 7 correspondant à un prisme trigonal monocappé ou un octaèdre distordu monocappé (Pr-O) qui sont le plus fréquemment observés (Pr-O = 2,41-2,32 Å). Ces derniers sites sont généralement très déformés avec des distances variant grossièrement de 2,20 Å à 2,60 Å.

Si des effets d'ordre stérique vont jouer un rôle déterminant dans la stabilisation de telles ou telles valences, des effets électroniques liés d'abord au couplage spin-orbite J puis dans un second ordre au champ cristallin vont également rendre compte de déformations locales. Il est ainsi clair que pour ces deux états de valence + III et + IV voire dans le cas d'une valence moyenne, les sites de coordinence 6, 7 ou 8 varient considérablement.

La substitution par des ions trivalents (Gd<sup>3+</sup>) ou divalents (Ba<sup>2+</sup>) permet de stabiliser des ions Pr<sup>3+</sup> en coordinence octaédrique distordue tout comme les ions Pr<sup>4+</sup> stabilisés au sein de la pérovskite BaPrO<sub>3</sub>. Dans le cas de substitution par des ions tétravalents (Zr<sup>4+</sup> ou Sn<sup>4+</sup>) plus électronégatifs, les ions Pr<sup>3+</sup> et Pr<sup>4+</sup> sont stabilisés dans des sites plus volumineux en coordinence 8 (6+2) au sein du réseau pyrochlore Pr<sub>2</sub>M<sub>2</sub>O<sub>7+x</sub>. Avec l'accroissement du

caractère électronégatif de l'ion substituant ou du caractère plus covalent des liaisons Sn-O ou Zr-O (par rapport à Gd-O ou Ba-O), la liaison Pr-O devient de façon antagoniste plus ionique et les ions  $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$  seront dès lors stabilisés au sein d'un site plus volumineux (coordination 8).

Dans un deuxième temps, l'analyse des phases du système  $\text{PrO}_{2-y}\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  a donc été entreprise afin d'identifier les compositions, les structures associées ainsi que les propriétés de réductibilité. Il ressort de cette analyse que les états de valence des composés à l'état oxydé puis réduit sont mal définis au préalable et que seule une variation de valence ou de taux d'oxygène n'est déduite des analyses thermogravimétriques ou des mesures TPR. Par ailleurs, les analyses radiocristallographiques demeurent très sommaires avec l'absence d'affinement de paramètres structuraux. D'autre part si la solution solide semble complète dans le cas du système  $\text{PrO}_{2-y}\text{-ZrO}_2$ , il n'en est pas de même de la solution solide  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_2$  qui semble se limiter à  $0,5 < z < 1$ . De plus dans ces deux cas, aucune caractérisation voire tendance n'est proposée pour évaluer la variation du degré d'oxydation des ions  $\text{Pr}^{n+}$  avec les taux de substitution en  $\text{Zr}^{4+}/\text{Ce}^{4+}$ . Enfin même si ces composés présentent des propriétés de réductibilités intéressantes avec de faibles températures de réduction et des taux d'ions Terres Rares tétravalents réductibles importants, aucune conclusion n'est tirée sur l'impact de la composition et de la structure cristalline vis-à-vis des propriétés de réductibilité. Si les réductions ont lieu au-delà de  $T = 300\text{ °C}$ , ce qui constitue une température assez basse, la compétition entre les ions  $\text{Pr}^{4+}$  et  $\text{Ce}^{4+}$  susceptibles de se réduire n'est pas discuté. De plus, plusieurs épaulements ou points d'inflexion apparaissent sur les courbes de réductibilité et pourraient dès lors traduire l'existence de composés définis comme dans le cas des phases  $\text{PrO}_{2-y}$  observées par l'équipe de Leroy Eyring. C'est donc sur la base de ce constat que notre étude a été entreprise.



---

**Chapitre II : Les phases de composition**  
 **$\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$**

---

# Chapitre II Les phases de composition

## $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$ 67

<b>II.1</b>	<b>Synthèses</b> .....	<b>67</b>
<b>II.2</b>	<b>Caractérisations structurales</b> .....	<b>69</b>
II.2.1	Calcination à l'air à 700 °C, 900 °C et 1200 °C.....	69
II.2.2	Cyclages redox .....	77
II.2.3	Réduction sous Ar/H <sub>2</sub> .....	81
II.2.4	Conclusions .....	89
<b>II.3</b>	<b>Détermination des degrés d'oxydation du Pr et du Ce</b> .....	<b>90</b>
II.3.1	Les composés réduits sous Ar/H <sub>2</sub> .....	90
II.3.1.1	Mesures XANES .....	90
II.3.1.1.1	Aux seuils L <sub>II-III</sub> du cérium .....	93
II.3.1.1.2	Au seuil L <sub>III</sub> du Pr .....	96
II.3.1.2	Détermination du degré d'oxydation des Terres Rares par mesures magnétiques.....	98
II.3.1.3	Conclusions .....	102
II.3.2	Les composés recuits sous air ou sous O <sub>2</sub> .....	103
II.3.2.1	Mesures XANES .....	103
II.3.2.1.1	Au seuil L <sub>III</sub> du Ce.....	103
II.3.2.1.2	Au seuil L <sub>III</sub> du Pr .....	103
II.3.2.2	Détermination du degré d'oxydation des Terres Rares par mesures magnétiques.....	105
II.3.2.3	Analyses thermogravimétriques et Réduction Programmée en Température sous H <sub>2</sub> .....	107
<b>II.4</b>	<b>Conclusions</b> .....	<b>113</b>

## Chapitre II Les phases de composition $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$

Comme mentionné dans le chapitre I, les caractérisations structurales issues de la littérature des composés de formule  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  restent sommaires tant en ce qui concerne les composés oxydés que les composés réduits. De plus, pratiquement aucun auteur n'a mis en œuvre de technique de caractérisation permettant de déterminer les degrés d'oxydation des Terres Rares au sein des composés oxydés et réduits à l'exception de mesures XPS. Les auteurs se contentent de déterminer une variation du taux oxygène  $\Delta\text{O}$  à partir d'analyses thermogravimétriques ou de réductions programmées en température sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$ .

Dans ce contexte, nous nous proposons dans ce chapitre d'étudier la structure des composés oxydés et réduits de façon à évaluer l'impact des changements structuraux sur les propriétés redox. Ainsi, dans un premier temps, des traitements thermiques dans des conditions oxydantes ou réductrices ont été réalisés afin d'identifier des phases pures. Par la suite, sur la base d'hypothèses structurales, les paramètres de maille ont été affinés ainsi que les positions atomiques.

La dernière partie de ce chapitre permettra à l'aide de quatre techniques d'analyse complémentaires (spectroscopie d'absorption X, mesures magnétiques, ATG et TPR sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$ ) de suivre l'évolution des ratios  $\text{TR}^{4+}/\text{TR}^{3+}$ , aussi bien concernant les produits oxydés que les produits réduits, en fonction des taux de substitution en cérium.

### II.1 Synthèses

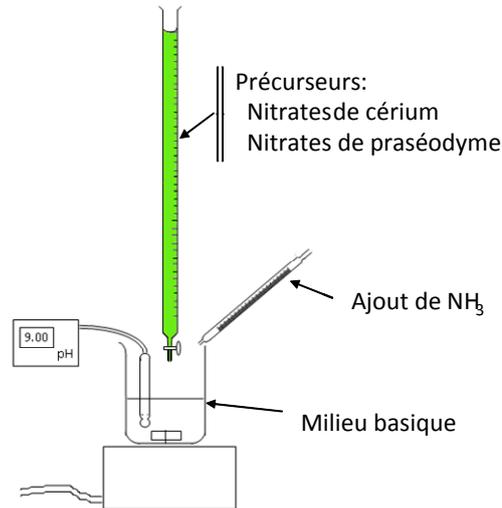
Dans le cadre de ce travail de thèse, les oxydes mixtes de cérium et de praséodyme sont synthétisés par coprécipitation en milieu basique ( $\text{pH} = 11$ ) à température ambiante. Les solutions de départ sont des nitrates de cérium et de praséodyme fournies par Rhodia :

- Nitrates de cérium ; 496 g de  $\text{CeO}_2$  par litre;  $d = 1,715$  pureté 99,99 %
- Nitrates de praséodyme ; 502 g de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  par litre  $d = 1,735$  pureté 99,99 %

Les nitrates de cérium et de praséodyme en proportion stœchiométrique correspondant à la composition de l'oxyde mixte visée sont mélangés dans un bécher, puis de l'eau distillée est ajoutée pour atteindre une concentration en oxyde de  $100 \text{ g.L}^{-1}$ .

Le mélange ainsi obtenu est ajouté goutte à goutte, sous agitation, à une solution diluée d'ammoniaque ( $\text{pH} \approx 11$ ) afin de précipiter l'oxyde mixte. Le  $\text{pH}$  de la solution est

contrôlé tout au long de la réaction à l'aide d'un pH-mètre. Il varie globalement entre 11 et 9 et si il descend en dessous de 9, le pH est alors réajusté à l'aide de quelques gouttes d'ammoniaque concentrée afin d'éviter la redissolution du précipité (Figure 31).



**Figure 31 : Synthèse par coprécipitation d'oxyde mixte de Terres Rares (TR)**

La solution est alors laissée sous agitation pendant deux heures afin de permettre au précipité de mûrir. Le précipité est récupéré par centrifugation puis lavé deux fois avec une solution d'ammoniaque diluée. Il est placé une nuit à l'étuve à 100 °C afin d'éliminer l'eau résiduelle.

La poudre résultante est finalement broyée dans un mortier en agate et calcinée dans un four à moufle ventilé à 700 °C pendant 14 heures (rampe de montée en température de 100 °C/h et refroidissement avec l'inertie du four). Cette calcination permet de transformer les hydroxydes et oxyhydroxydes en oxydes mais aussi d'éliminer les carbonates et les nitrates présents dans le précipité.

Des calcinations à 900 °C et 1200 °C pendant dix heures sont réalisées pour vérifier la stabilité thermique des phases.

## II.2 Caractérisations structurales

La pureté phasique de ces composés calcinés à 700 °C, 900 °C et 1200 °C a été contrôlée par diffraction des rayons X sur poudre. Pour cela, un diffractomètre PANalytical X'pert MPD en géométrie Bragg-Brentano  $\theta$ - $\theta$ , équipé d'un monochromateur arrière en graphite et d'une anticathode de cuivre a été utilisé. Sa tension de travail est de 40 kV pour une intensité de 40 mA. Ces analyses s'effectuent à température ambiante pour des angles de diffraction compris entre 5 ° et 80 ° (voire 120 °), un pas de 0,02 ° (voire 0,01 °) et un temps de comptage de deux secondes (voire 150 secondes). Pour les composés réduits, un compteur hygroscopique avec des poudres stockées en boîte à gant sous Ar a été utilisé pour éviter toute réoxydation. Ils ont été caractérisés à l'aide d'un spectromètre Philips PW1730 en géométrie Bragg-Brentano  $\theta$ -2 $\theta$  équipé d'un monochromateur arrière en graphite. Sa tension de travail est également de 40 kV pour une intensité de 40 mA. Les valeurs des radiations  $K_{\alpha_1}$  et  $K_{\alpha_2}$  sont respectivement 1,54056 Å et 1,54539 Å.

### II.2.1 Calcination à l'air à 700 °C, 900 °C et 1200 °C

Les diffractogrammes des rayons X des composés  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  ( $0,1 < z < 0,9$ ) calcinés à 700 °C et 1200 °C sous air sont présentés aux Figure 32 et Figure 33 respectivement.

Après calcination des précipités à 700 °C sous air, il est observé la présence de composés monophasés pour  $z > 0,4$  pouvant être indexés dans la structure cubique de groupe d'espace  $Fm-3m$ . Puis, pour  $z < 0,4$  deux phases sont observées. Il faut également noter l'élargissement des raies de diffraction pour  $0,4 < z < 0,5$ , voire même une légère asymétrie du pied de pic pour  $z = 0,4$  et 0,42.

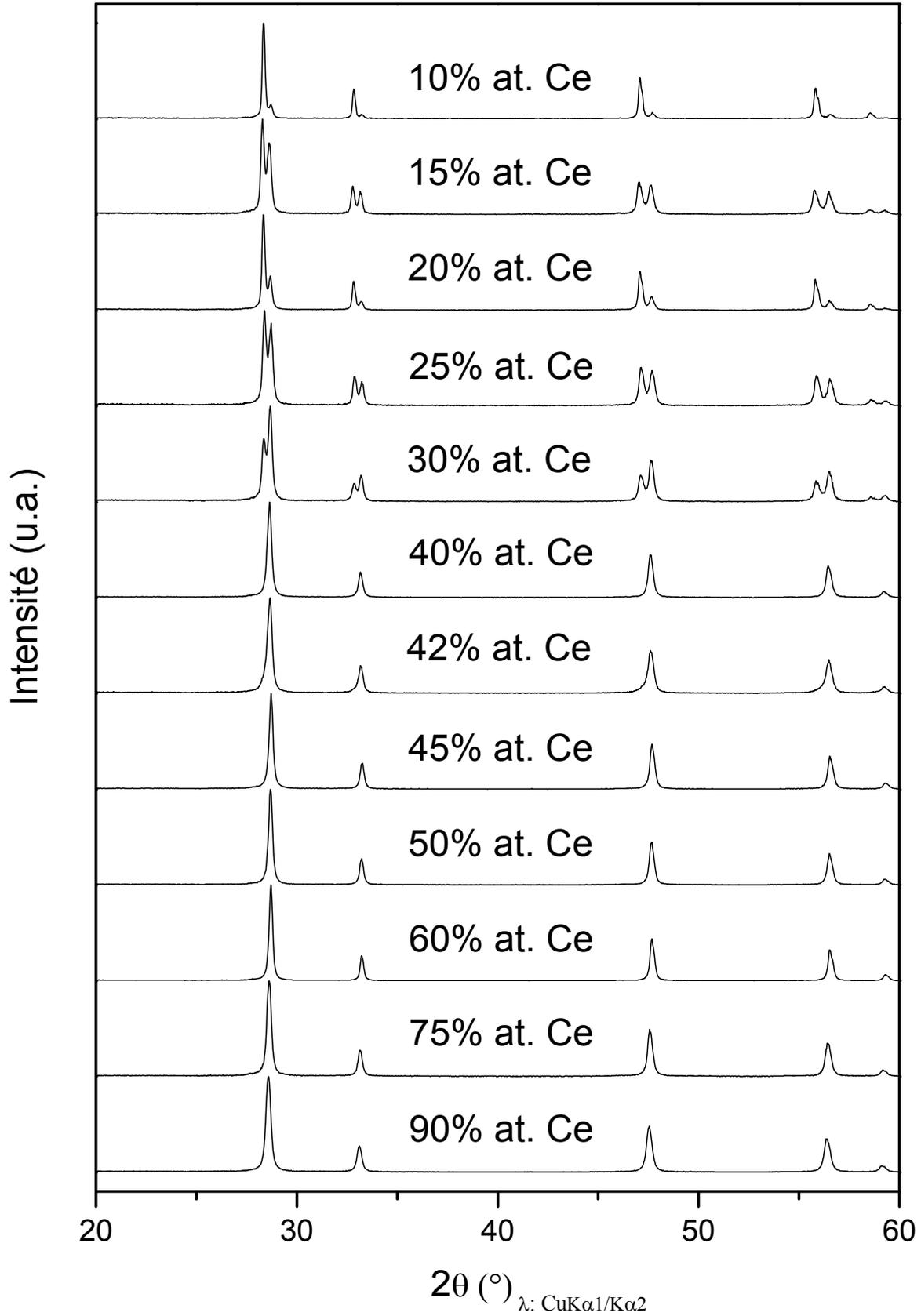


Figure 32 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre des composés  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  ( $0,1 < z < 0,9$ ) calcinés à 700 °C sous air

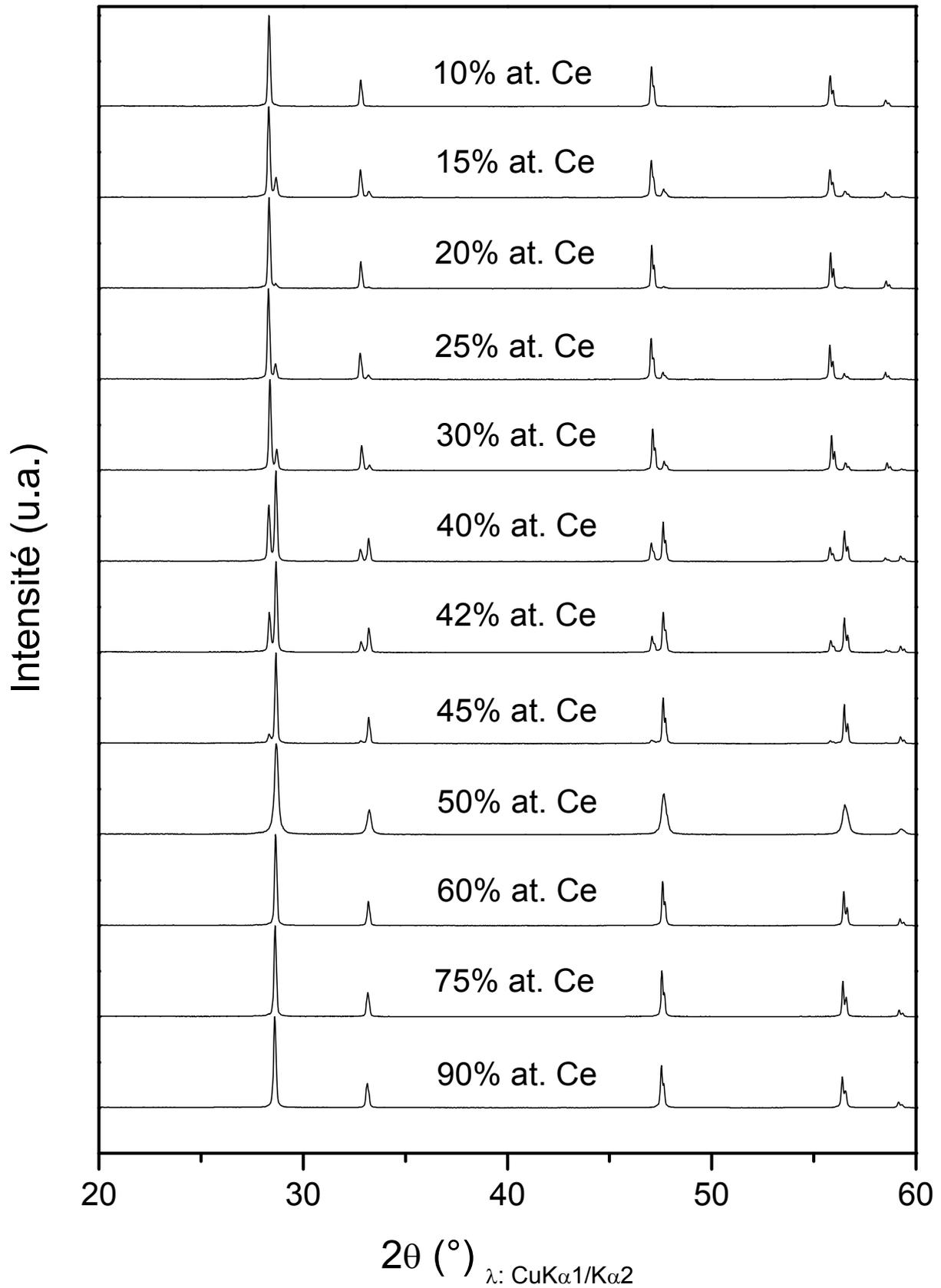
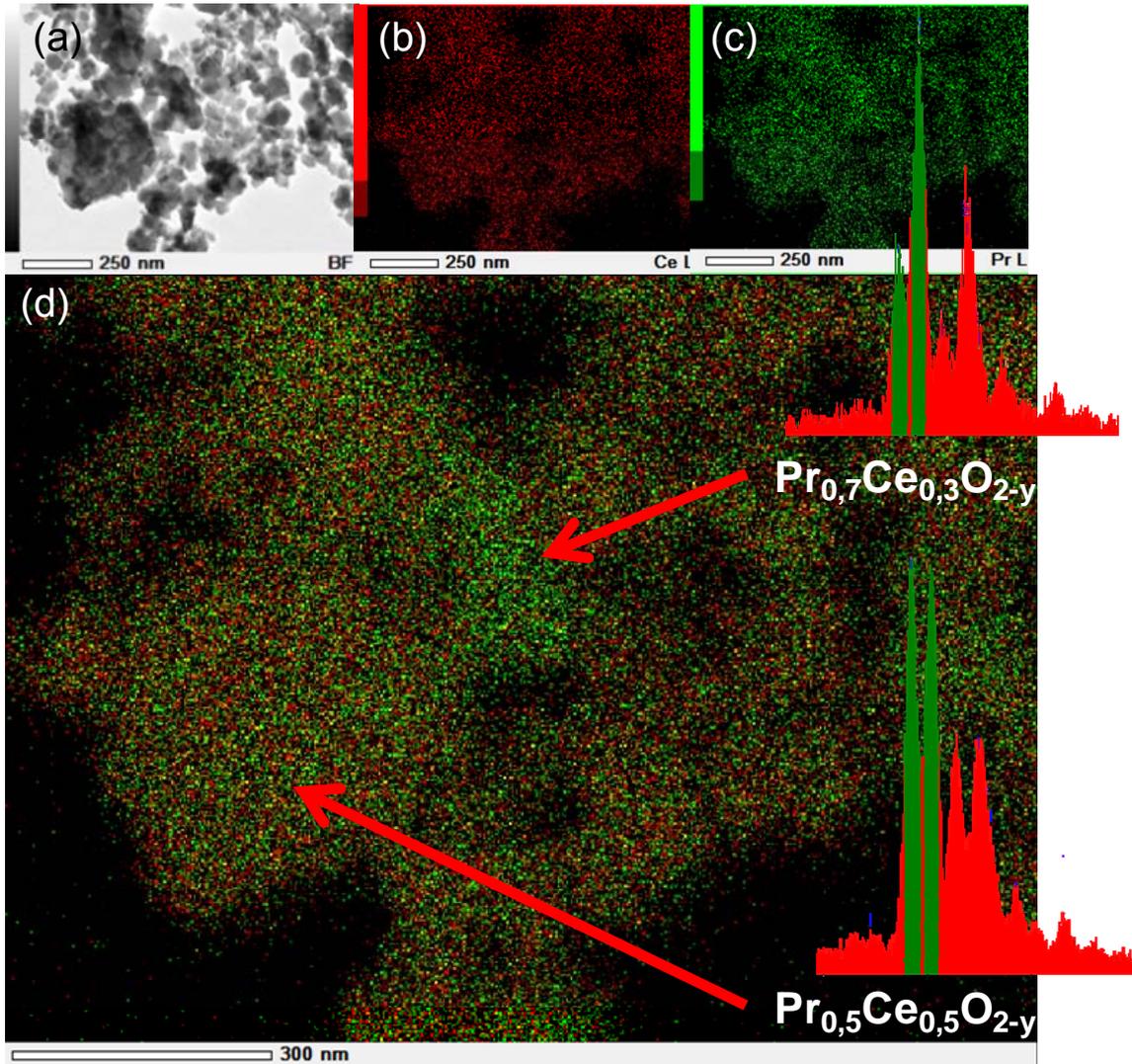


Figure 33 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre des composés  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  ( $0,1 < z < 0,9$ ) calcinés à 1200 °C sous air

Après calcination à 1200 °C, une solution solide  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  est formée pour des valeurs de  $0,5 < z < 1$  ; pour ces compositions, toutes les raies de diffraction peuvent être indexées dans la structure cubique de groupe d'espace  $Fm-3m$ . En deçà de  $z = 0,5$  deux phases sont observées. Il est important de noter que les compositions  $z = 0,45$ ,  $0,42$  et  $0,6$  qui semblaient être pures à 700 °C malgré un élargissement de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction sont biphasées après calcination à 1200 °C. Quant à la composition limite  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-y}$  calcinée à 1200 °C, celle-ci est monophasée et présente un élargissement des raies qui pourrait traduire l'existence d'un domaine de compositions (en s'affranchissant de l'évolution des tailles de cristallites et microcontraintes).

Pour vérifier l'homogénéité cationique de cette composition, des mesures STEM-EDX (Scanning Transmission Electron Microscopie – Energie Dispersive X-Ray) ont été effectuées. La microscopie en mode STEM-EDX permet d'établir les cartographies élémentaires des éléments chimiques composant la zone étudiée. En ayant accès à la répartition des différents éléments dans notre échantillon, il est possible de visualiser si leur répartition est homogène ou inhomogène (présence ou non d'une teinte uniforme sur toute la zone). Les problèmes de variation d'épaisseur de la zone sont éludés, car l'homogénéité cationique est déterminée en superposant les cartographies aux seuils du Pr et du Ce.



**Figure 34 : Cliché STEM de particules de composition cible  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-y}$  calcinées à 1200 °C (a). Cartographies élémentaires acquises en mode STEM-EDX du cérium (b) et du praséodyme (c). Cartographie deux couleurs obtenue par superposition des deux cartographies et spectres EDX de deux zones (d)**

Comme nous pouvons le constater sur la Figure 34, la cartographie deux couleurs réalisée sur l'échantillon  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-y}$  calciné à 1200 °C met en évidence la présence d'une zone ayant une composition légèrement différente de la composition cible. Dans le cadre de cette étude, un grand nombre de zones ont été étudiées ; de façon globale, la composition cible est atteinte, mais localement il est possible d'observer de légères variations de la composition des grains.

De plus, une partie des compositions et mélanges de compositions ont été solubilisées afin d'être dosées par ICP (Inductively Coupled Plasma). Les ratios Pr/Ce ainsi déterminés sont en bon accord avec les taux de Pr et de Ce visés lors de l'étape de coprécipitation (Tableau 24).

Composition cible	% at. Pr	% at. Ce	Composition réelle
$\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-y}$	$50 \pm 1$	$50 \pm 1$	$\text{Pr}_{0,50}\text{Ce}_{0,50}\text{O}_{2-y}$
$\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2-y}$	$75 \pm 1$	$25 \pm 1$	$\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2-y}$
$\text{Pr}_{0,85}\text{Ce}_{0,15}\text{O}_{2-y}$	$85 \pm 1$	$15 \pm 1$	$\text{Pr}_{0,85}\text{Ce}_{0,15}\text{O}_{2-y}$

**Tableau 24 : Résultats des analyses chimiques par ICP/OES pour les compositions  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_2$**

Les paramètres de maille ont été déterminés pour chaque composition et après chaque température de calcination à l'aide du logiciel FullProf® par affinement de type Le Bail en utilisant une fonction de type PseudoVoigt. La qualité des affinements effectués est estimée à l'aide des facteurs de reliabilité  $cR_p$  et  $cR_{wp}$  suivants :

Avec :

$$S = \sum_i w_i (y_{i_{obs}} - y_{i_c})^2$$

$$cR_p = \frac{\sum_i |y_{i_{obs}} - y_{i_c}|}{\sum_i |y_{i_{obs}} - y_{i_f}|}$$

$$w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$$

$i$  : numéro du pas de mesure

$y_{i_{obs}}$  : Nombre de coups observés au pas «  $i$  »

$y_{i_c}$  : Nombre de coups calculés au pas «  $i$  »

$y_{i_f}$  : Nombre de coups propres au fond continu calculé au pas «  $i$  »

$\sigma_i$  : Écart type sur  $y_i$

$$cR_{wp} = \left[ \frac{S}{\sum_i w_i |y_{i_{obs}} - y_{i_f}|^2} \right]^{1/2}$$

Toutes les compositions synthétisées ont été affinées par cette méthode, un exemple sur la composition  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-y}$  est présenté à la Figure 35. Les résultats des affinements de type Le Bail sur l'ensemble des compositions ciblées sont donnés au Tableau 25.

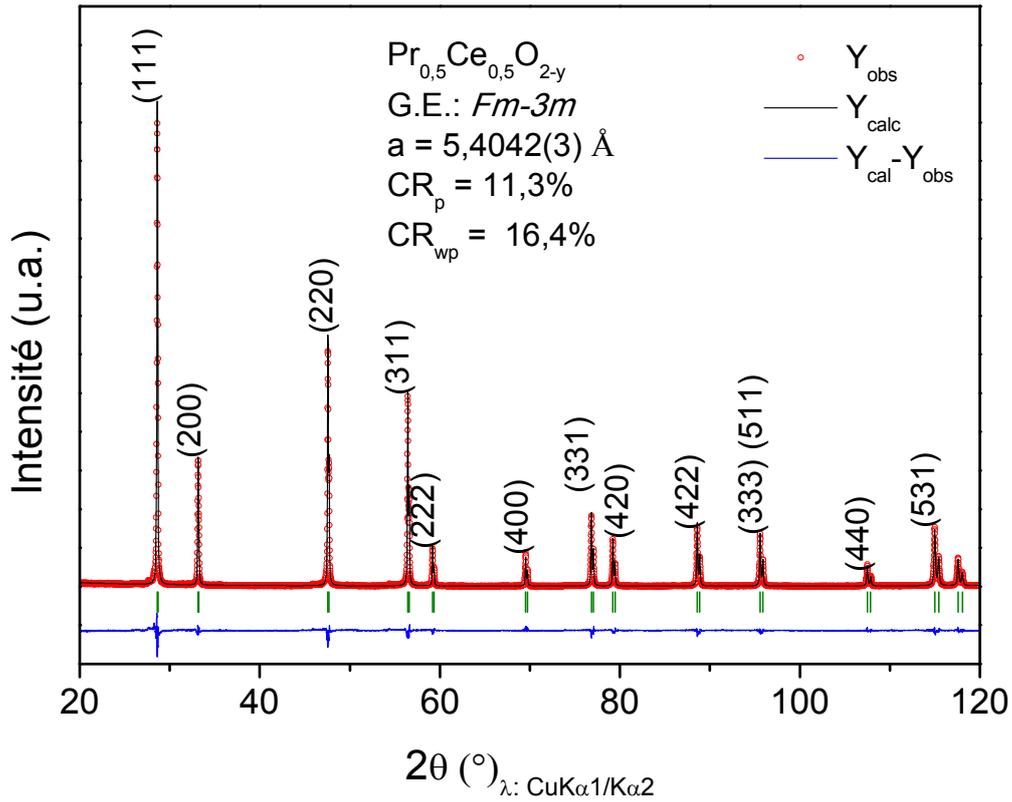


Figure 35 : Diffractogrammes des rayons X expérimental (en rouge) et calculé par affinement de type Le Bail (en noir), fonction différence (en bleu) et positions de Bragg (en vert) pour  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-y}$  calciné à 1200 °C

% atomique de cérium	Nombre de phases	Paramètre de maille (Å)		Proportion de chaque phase	
0,90	1	5,416(1)	—	100	—
0,75	1	5,4078(6)	—	100	—
0,6	1	5,4028(4)	—	100	—
0,5	1	5,4043(3)	—	100	—
0,45	2	5,4031(5)	5,464(1)	90	10
0,42	2	5,4028(5)	5,4626(6)	55	45
0,4	2	5,4061(3)	5,4698(4)	60	40
0,3	2	5,4004(6)	5,4609(4)	25	75
0,25	2	5,3997(7)	5,4631(5)	20	80
0,2	2	5,398(1)	5,4624(3)	5	95
0,15	2	5,398(1)	5,4641(6)	20	80
0,1	1	—	5,4684(4)	—	100

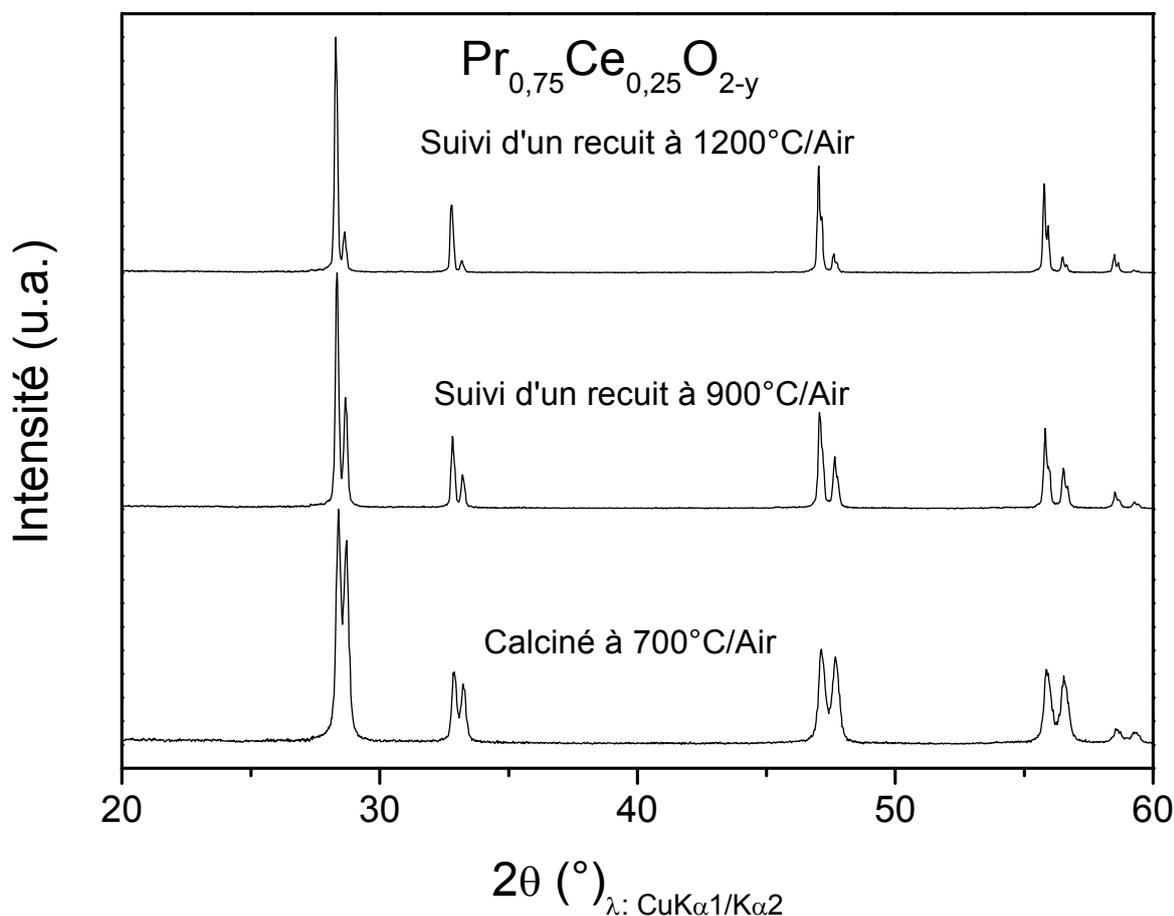
Tableau 25 : Compositions, nombre de phases, paramètres de maille affinés par la méthode de type Le Bail et proportion des deux phases

Pour  $z > 0,5$ , une phase de paramètre de maille proche de  $5,40 \text{ \AA}$  est observée. Comme nous l'avons précisé au chapitre I, les rayons ioniques des ions  $\text{Pr}^{4+}$  et  $\text{Ce}^{4+}$  en coordinence 8 sont très proches ( $r_{\text{ion}}(\text{Pr}^{4+}) = 0,97 \text{ \AA}$  et  $r_{\text{ion}}(\text{Ce}^{4+}) = 0,99 \text{ \AA}$ ). Ainsi, un paramètre de maille de l'ordre de  $5,40 \text{ \AA}$  correspond à une solution solide  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_2$  avec 100% d'ions tétravalents. Les ions  $\text{Ce}^{4+}$  très stables dans ces conditions thermodynamiques semblent imposer la valence +IV au praséodyme tant que le cérium est présent majoritairement au sein de la composition. Il convient de souligner la légère augmentation du paramètre de maille pour  $z = 0,9$  ( $a = 5,416(1) \text{ \AA}$ ) qui pourrait traduire l'existence d'une valence mixte  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  pour cette composition.

Pour  $z < 0,5$  dans ces conditions thermodynamiques ( $T = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$  sous air), deux phases sont observées correspondant à deux variétés de type fluorine de paramètres de maille proche de  $5,40 \text{ \AA}$  et  $5,46 \text{ \AA}$ . Le paramètre de maille  $a = 5,46 \text{ \AA}$  est identique à celui de la phase  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  en l'absence des raies de surstructure décrites au paragraphe I.2.7 page 19 ( $\text{Pr}_{24}\text{O}_{44}$ ). Dans ce composé, la valence moyenne du praséodyme est de +3,66. Pour ces compositions ( $z < 0,5$ ), il est clair que le praséodyme adopte également une valence mixte  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ . Outre la formation de deux phases pour  $z < 0,5$ , la proportion de ces phases n'évolue pas de façon monotone avec la diminution du taux de cérium. En effet, s'il semble clair que la phase de paramètre de maille autour de  $5,46 \text{ \AA}$  devient majoritaire lorsque  $z$  diminue, on note une variation anormale pour  $z = 0,4$  et  $0,15$ . Les variations surprenantes des proportions des deux phases autour de  $z = 0,4$  et  $0,15$  pourraient être liées à l'existence de composés définis riches en praséodyme.

Concernant le mélange de phases ( $z < 0,5$ ), il est intéressant d'observer, pour une même composition, l'évolution de la proportion des deux phases en fonction de la température de calcination (Figure 36). Lorsque la température de recuit augmente (passant de  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ), une diminution de l'intensité des pics de diffraction de la phase de plus petit paramètre de maille ( $a \approx 5,40 \text{ \AA}$ ) est observée au profit de la phase de plus grand paramètre de maille ( $a \approx 5,46 \text{ \AA}$ ). Ainsi, une augmentation de la température de recuit permet d'améliorer l'homogénéité cationique tout en modifiant probablement l'état de valence du praséodyme au sein de la phase de plus grand paramètre de maille. En effet, si l'on suppose en première approximation que dans ces conditions thermodynamiques à l'air les ions  $\text{Ce}^{4+}$  sont stables, alors l'accroissement de la proportion de la phase de plus grand paramètre de maille va traduire l'incorporation des ions  $\text{Ce}^{4+}$  au sein d'un réseau de type  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ . Pour conserver un paramètre

de maille identique, les ions  $\text{Ce}^{4+}$  sont substitués aux ions  $\text{Pr}^{4+}$  et parallèlement la valence moyenne du praséodyme dans ce composé diminue.

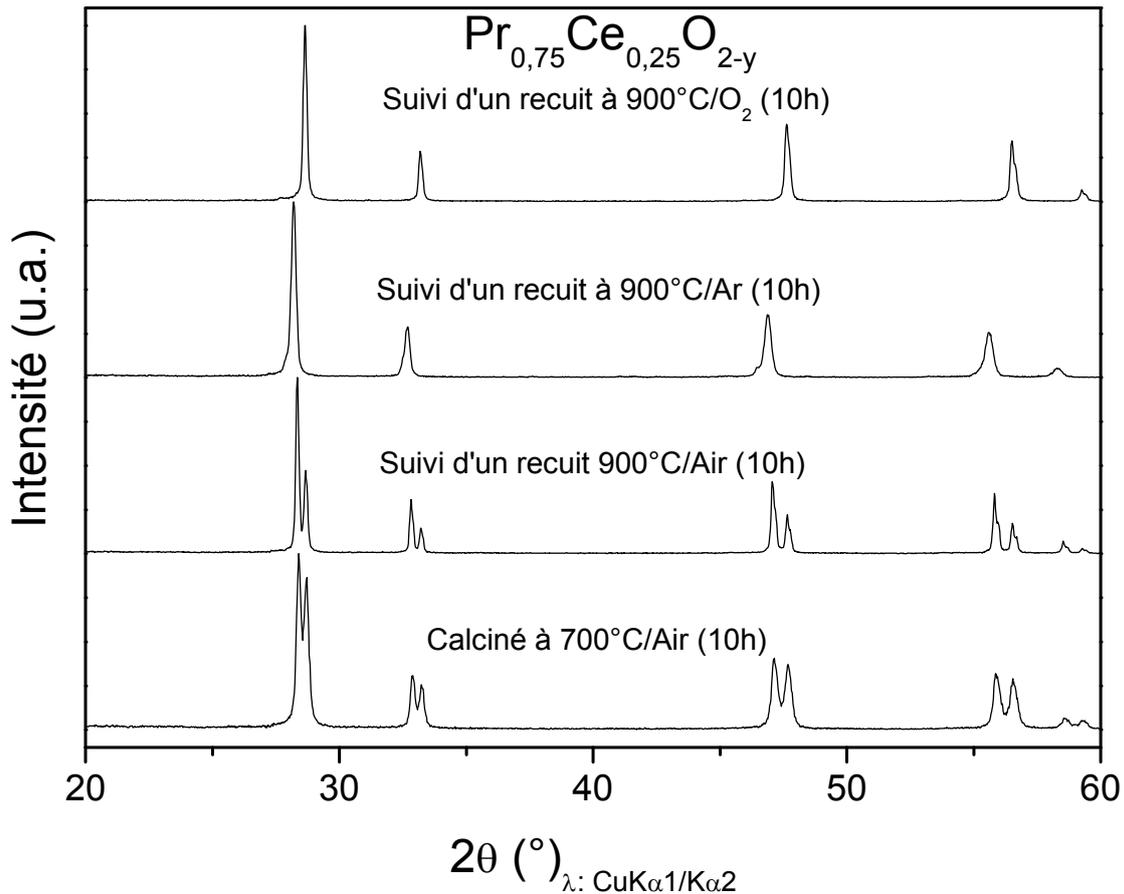


**Figure 36 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre du composé  $\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2-y}$  calciné à 700, 900 et 1200 °C sous air**

Il nous a donc semblé opportun de travailler dans des conditions plus ou moins réductrices pour forcer tous les ions praséodyme à passer à l'état trivalent et ainsi favoriser l'incorporation des ions  $\text{Ce}^{4+}$  dans un environnement d'ions  $\text{Pr}^{3+}$ .

### II.2.2 Cyclages redox

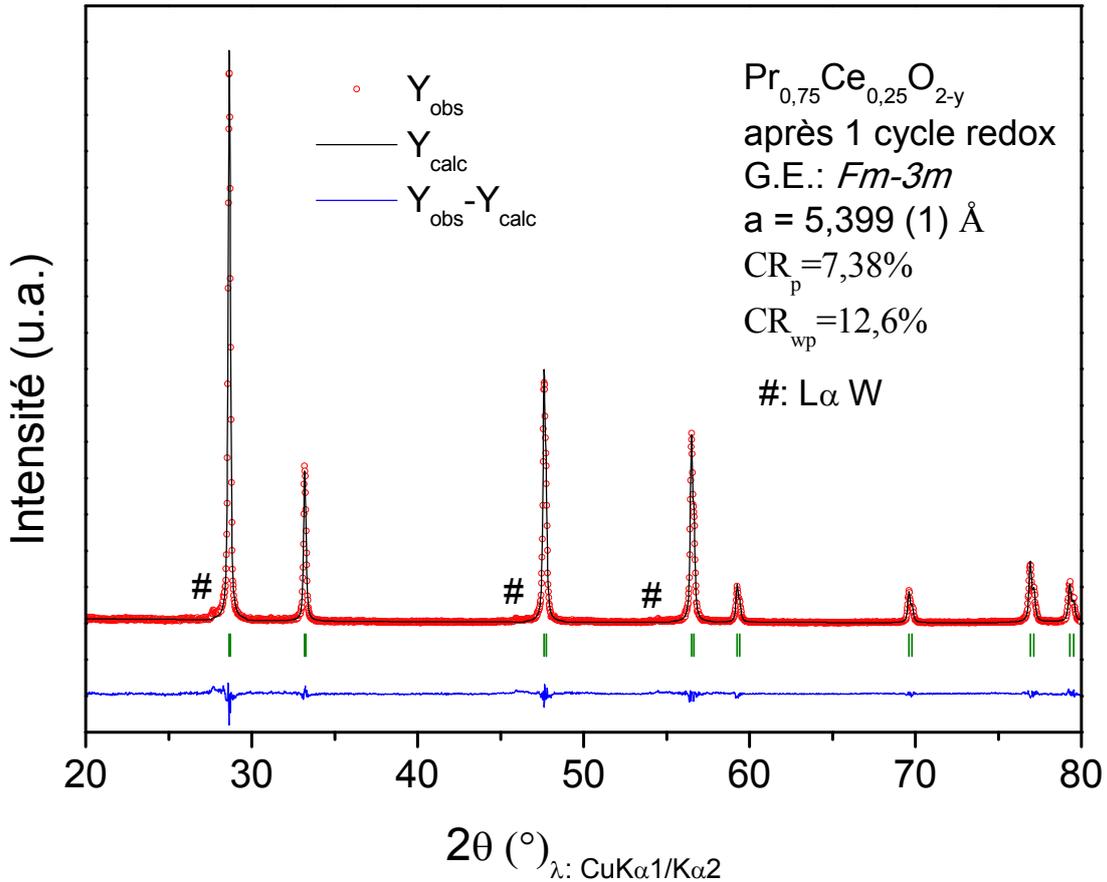
Des cycles redox (réduction sous argon puis oxydation sous dioxygène) ont été effectués sur les mélanges de phases  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  ( $z < 0,5$ ). Les diffractogrammes des rayons X de la composition  $\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2-y}$  après chaque étape de calcination sont présentés à la Figure 37.



**Figure 37 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre du composé  $\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2-y}$  calciné consécutivement à 700 °C et 900 °C sous air puis 900 °C sous Ar et finalement à 900 °C sous  $\text{O}_2$**

Après réduction sous Ar à 900 °C, l'analyse du diffractogramme X semble montrer l'existence d'une seule phase de type fluorine. Cependant, il faut noter que les pieds de raies sont plus larges avec la présence d'épaulements à gauche des pics qui pourraient témoigner d'hétérogénéités de compositions cationiques et/ou anioniques.

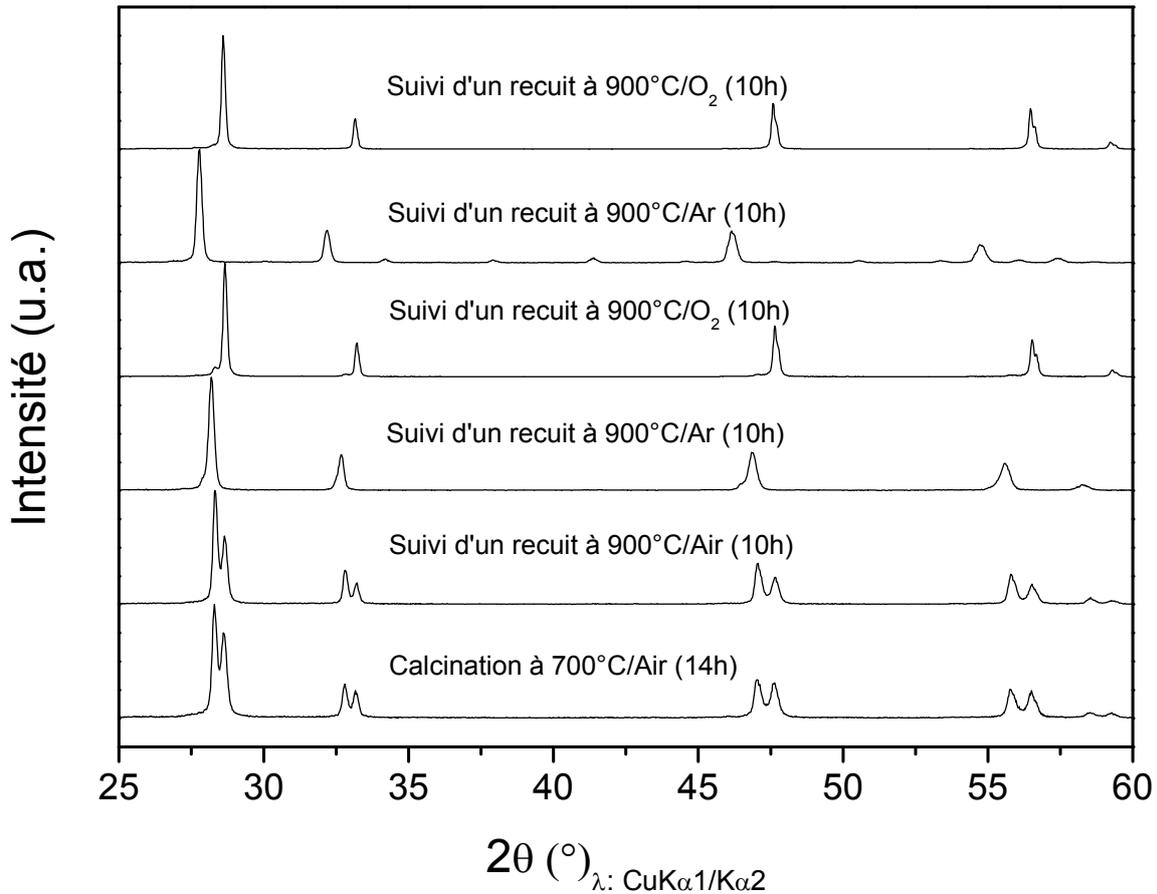
Par contre, la dernière étape de ré-oxydation permet d'obtenir une seule phase de paramètre de maille  $a = 5,399(1)$  Å (déterminer par affinement de type Le Bail, Figure 38). Le symbole « # » sur la Figure 38 rend compte de la présence des raies  $\text{La}$  du tungstène. Comme nous l'avons évoqué précédemment, un tel paramètre de maille pour un oxyde mixte Pr/Ce est caractéristique de la présence de 100 % des Terres Rares au degré d'oxydation +IV.



**Figure 38 : Diffractogramme des rayons X expérimental (en rouge) et calculé par affinement Le Bail (en noir), fonction différence (en bleu) et positions de Bragg (en vert) pour  $\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2-y}$  après un cycle redox complet (#:  $L\alpha W$ )**

La même étude effectuée sur le mélange de phases de composition  $\text{Pr}_{0,85}\text{Ce}_{0,15}\text{O}_{2-y}$  (Figure 39) a montré la nécessité d'effectuer deux cycles redox consécutifs pour obtenir un composé cristallisant dans une structure cubique de groupe d'espace  $Fm-3m$  de paramètre de maille  $a = 5,397(1) \text{ \AA}$ . En effet, après le premier cycle redox, un mélange de phases est observé avec une composition très largement majoritaire de paramètre de maille proche de  $5,40 \text{ \AA}$ , la deuxième phase ayant un paramètre de maille proche de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  type fluorine. Puis après réduction sous Ar à  $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant dix heures de ce dernier mélange, un composé cristallisant dans une structure cubique est obtenu (Figure 40). Sur ce dernier, il faut noter la présence de raies de surstructures ; c'est le groupe d'espace  $Ia-3$  qui permet d'indexer toutes les raies associées à un paramètre de maille de  $a = 11,114(1) \text{ \AA}$ .

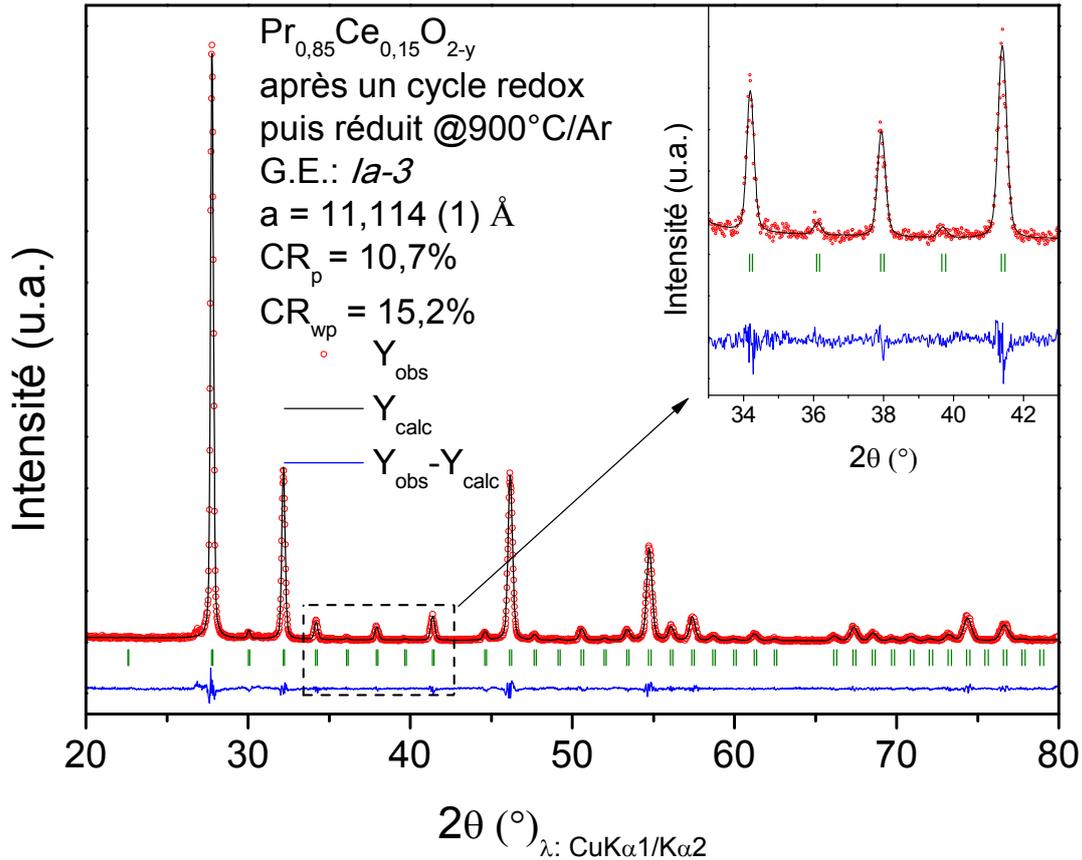
Enfin, à la suite d'une réoxydation à  $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$  sous  $\text{O}_2$  de ce dernier composé, une phase pure cristallisant dans la structure cubique de groupe d'espace  $Fm-3m$  et de paramètre de maille  $a = 5,397(1) \text{ \AA}$  est obtenue.



**Figure 39 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre du composé  $\text{Pr}_{0,85}\text{Ce}_{0,15}\text{O}_{2-y}$  calciné consécutivement à 700 °C et 900 °C sous air, 900 °C sous Ar, 900 °C sous  $\text{O}_2$ , 900 °C sous Ar et finalement à 900 °C sous  $\text{O}_2$**

Ainsi, c'est après plusieurs recuits dans des atmosphères successivement réductrices et oxydantes qu'une phase pure contenant 100 % de TR tétravalentes est obtenue.

L'homogénéisation cationique basée sur la réduction des ions  $\text{Pr}^{4+}$  et la coexistence intime  $\text{Pr}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  dans des conditions thermodynamiques permet d'aboutir à des phases pures riches en praséodyme et ne présentant que des TR tétravalentes en régime oxydant.



**Figure 40 : Diffractogrammes des rayons X (Cu  $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$ ) expérimental (en rouge) et calculé par affinement Le Bail (en noir), fonction différence (en bleu) et positions de Bragg (en vert) pour  $\text{Pr}_{0,85}\text{Ce}_{0,15}\text{O}_{2-y}$  après un cycle redox complet puis une réduction à 900 °C/Ar**

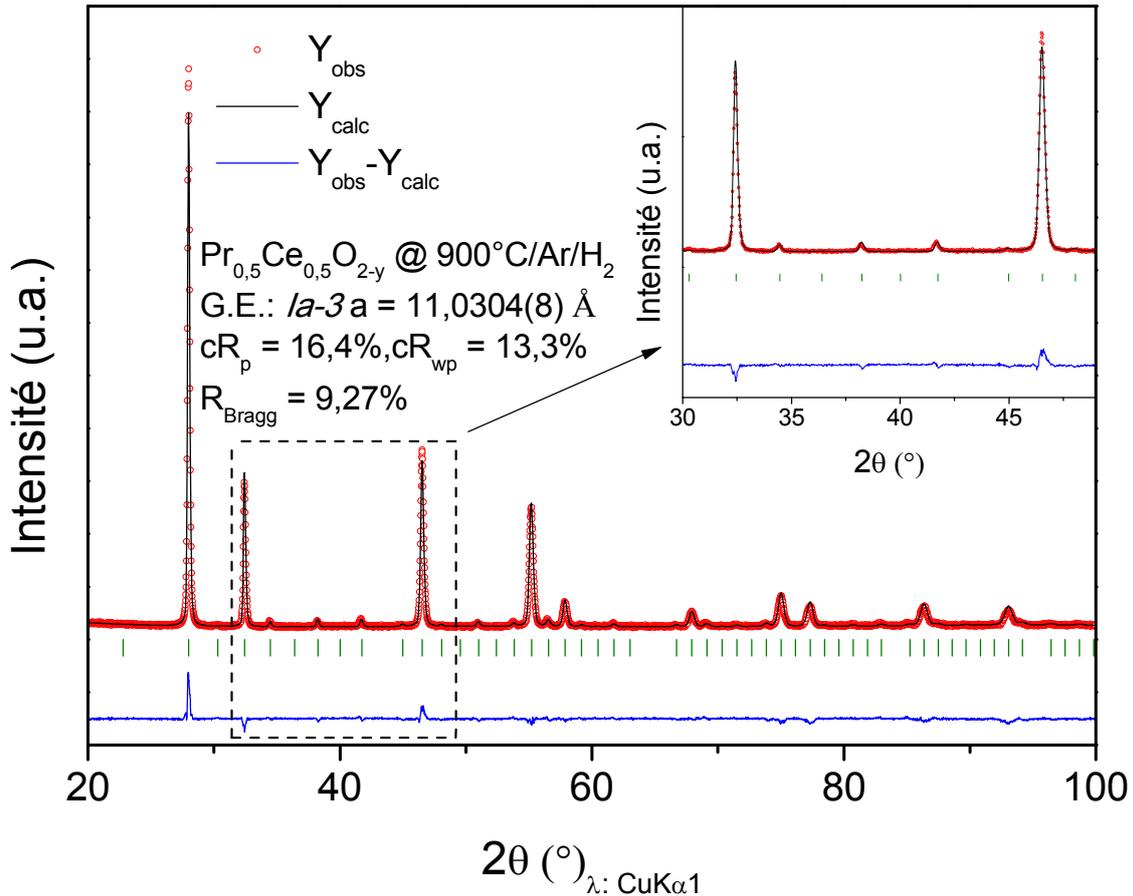
Comme nous l'avions pressenti, l'obtention d'un taux élevé d'ions  $\text{Pr}^{3+}$  stabilisé au sein d'un réseau de type fluorine contenant des ions  $\text{Ce}^{4+}$  permet d'accroître l'homogénéité cationique avec une mise en ordre ( $\text{Pr}_{0,85}\text{Ce}_{0,15}\text{O}_{2-y}$ ) ou une pseudo mise en ordre ( $\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2-y}$ ) cationique (absence de raies de surstructure). Dans ce cas, les ions  $\text{Ce}^{4+}$  jouent le rôle des ions  $\text{Pr}^{4+}$  stabilisés dans  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ .

### II.2.3 Réduction sous Ar/ $\text{H}_2$

Après réduction en four à 900 °C sous Ar/ $\text{H}_2$  (5 %), la composition  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-y}$  cristallise dans la symétrie cubique avec le groupe d'espace *Ia-3*. Cette surstructure de la maille fluorine (présentée plus en détail au paragraphe I.3.2 page 26) se traduit par un doublement du paramètre de maille ainsi que deux positions cationiques (8b et 24d) mais également une voire deux positions pour les atomes d'oxygène (48e et 16c).

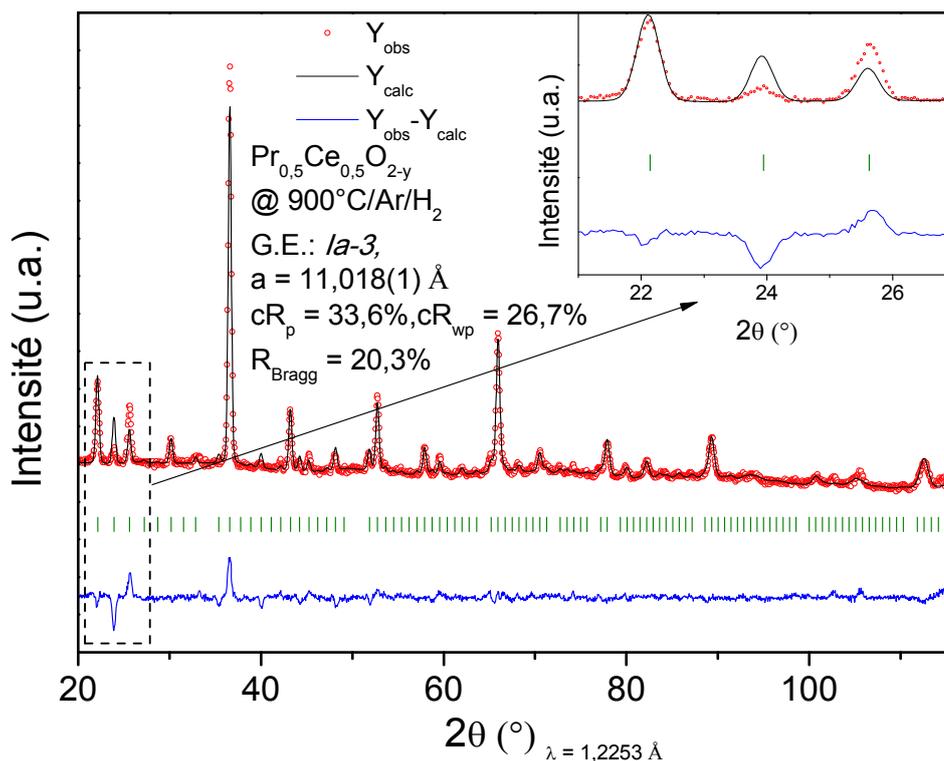
Dans un premier temps, la structure cristalline de ce composé a été caractérisée par diffraction des rayons X (Figure 41). Ainsi, un affinement Rietveld du diffractogramme X de

cette composition réduite, nous a permis de déterminer les positions des atomes de Pr/Ce sans toutefois conclure sur l'occupation partielle des deux sites cationiques par l'un ou l'autre de ces deux atomes. Concernant les atomes d'oxygène, une position (48e) a pu être déterminée grâce à l'analyse des données de diffraction X. Cependant, le manque de densité électronique selon certains plans (voir Figure 41) rend probablement compte d'une deuxième position de l'oxygène.



**Figure 41 : Affinement Rietveld (2 positions cationiques 24d et 8b et 1 position anionique 48e) du diffractogramme des rayons X du composé  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-y}$  calciné à 900 °C sous air puis réduit à 900 °C sous Ar/H<sub>2</sub> (5 %). Diffractogramme expérimental (rouge), diffractogramme calculé (noir) et fonction différence (bleu)**

Une étude par diffraction de neutrons réalisée au LLB sur la ligne 3T2 ( $\lambda = 1,2253$  Å) en collaboration avec G. André a donc été mise en œuvre pour accéder à des informations plus précises sur le taux d'occupation des sites et les positions des atomes d'oxygène. La Figure 42 présente le diffractogramme de neutrons de  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-y}$  réduit ; dans ce cas, deux positions cationiques (24d et 8b) et une position anionique (48e) ont été affinées.



**Figure 42 : Affinement Rietveld (2 positions cationiques 24d et 8b et 1 position anionique 48e) du diffractogramme de neutrons ( $3T2 \lambda = 1,2253 \text{ \AA}$ ) du composé  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-y}$  calciné à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  sous air puis réduit à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5 %). Diffractogramme expérimental (rouge), diffractogramme calculé (noir) et fonction différence (bleu)**

Comme pour le diffractogramme des rayons X, nous observons un manque de densité nucléaire sur le diffractogramme de neutrons (Figure 42). C'est pourquoi nous avons utilisé l'application GFourier Program du package Fullprof® qui permet, par transformée de Fourier d'un signal RX ou neutrons, d'obtenir une cartographie représentant les densités nucléaires.

La Figure 43 présente une cartographie de Fourier différence selon le plan (a, b) de cote  $z = 1/8$ . Cette étude a été menée à l'aide des données de diffraction neutronique. Nous observons des résidus nucléaires en position (x, x, x) avec  $x \approx 0,125$ .

Ainsi, une seconde position anionique en site 16c (x, x, x) proche de  $x = 0,125$  a été affinée. Les diffractogrammes des rayons X et de neutrons affinés avec deux positions cationiques (24d et 8b) et deux positions anioniques (48e et 16c) sont présentés Figure 44 et Figure 45 respectivement.

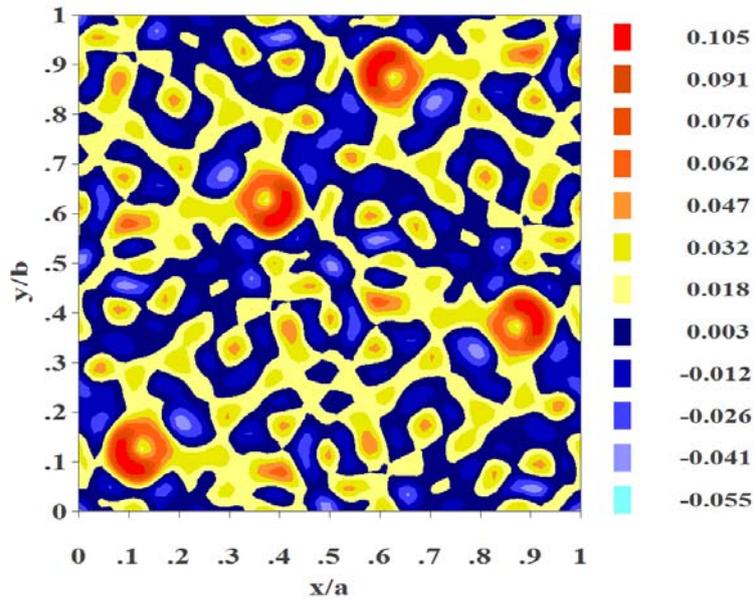


Figure 43 : Cartographie de la différence des transformées de Fourier entre signaux expérimental et calculé de diffraction de neutrons selon le plan (a, b) de côte  $z = 1/8$  (2 positions cationiques 24d et 8b et 1 position anionique 48e)

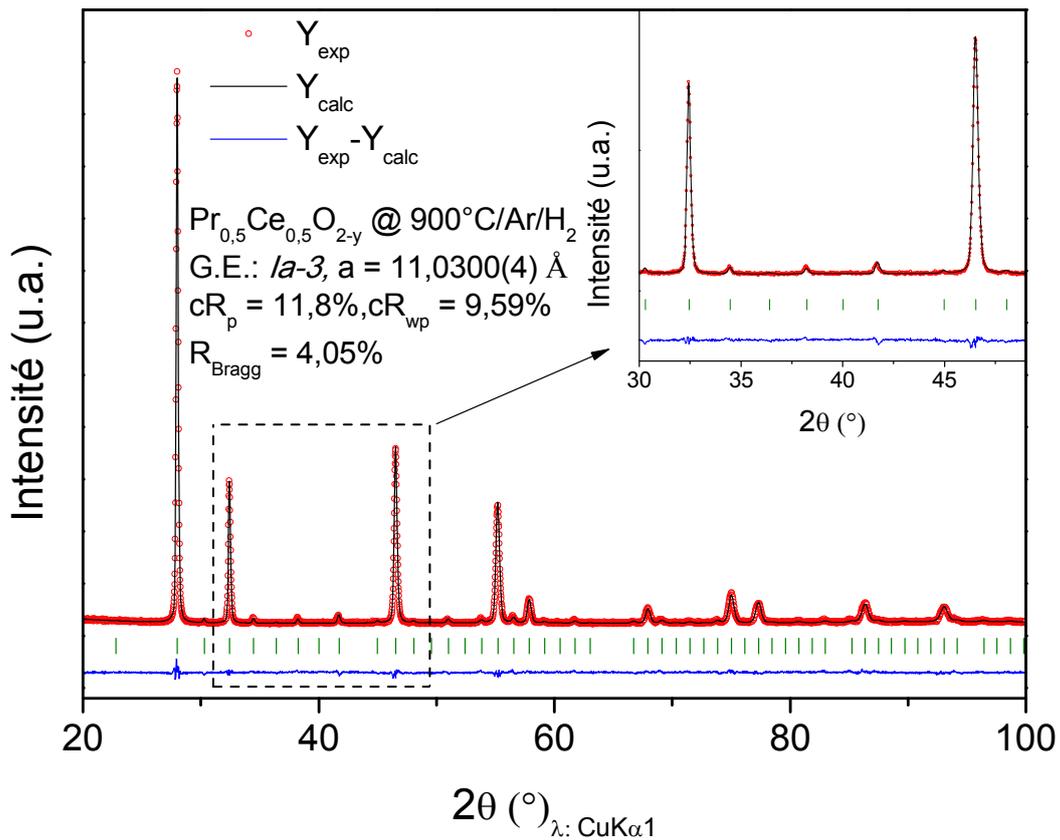


Figure 44 : Affinement Rietveld (2 positions cationiques et 2 positions anioniques) du diffractogramme des rayons X ( $\text{Cu K}\alpha_1$ ) du composé  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-y}$  calciné à  $900^\circ\text{C}$  sous air puis réduit à  $900^\circ\text{C}$  sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5 %). Diffractogramme expérimental (rouge), diffractogramme calculé (noir) et fonction différence (bleu)

Une nette diminution des facteurs de reliabilité est observée tant sur l'affinement des rayons X que sur l'affinement de neutrons. De plus, la cartographie de Fourier différence du signal de diffraction de neutrons calculée après affinement Rietveld (neutrons) ne met pas en évidence de positions supplémentaires de l'oxygène (Figure 46). Le Tableau 26 présente les résultats de l'affinement Rietveld du diffractogramme de neutrons de la composition  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-y}$  réduite sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  à  $900^\circ\text{C}$  en four. Les lacunes d'oxygène sont localisées en site 16c (x,x,x) suivant l'axe ternaire [111] du cube. Compte tenu du taux d'occupation de cette position proche de 50 %, les deux sites cationiques peuvent posséder une coordinence 6, 7 ou 8. Ainsi, les deux polyèdres peuvent correspondre :

- à des octaèdres distordus [6] avec six distances égales ou 4+2 distances
- ou à des octaèdres monocappés [7]
- ou enfin à des sites cubiques distordus [8]

Cependant, la suppression de deux oxygènes suivant la diagonale d'une face correspondant à un état instable sur le plan des répulsions électrostatiques (voir modèle de Leroy Eyring, paragraphe I.2.3 page 14), la probabilité de rencontrer un site 24d de coordinence 6 est faible.

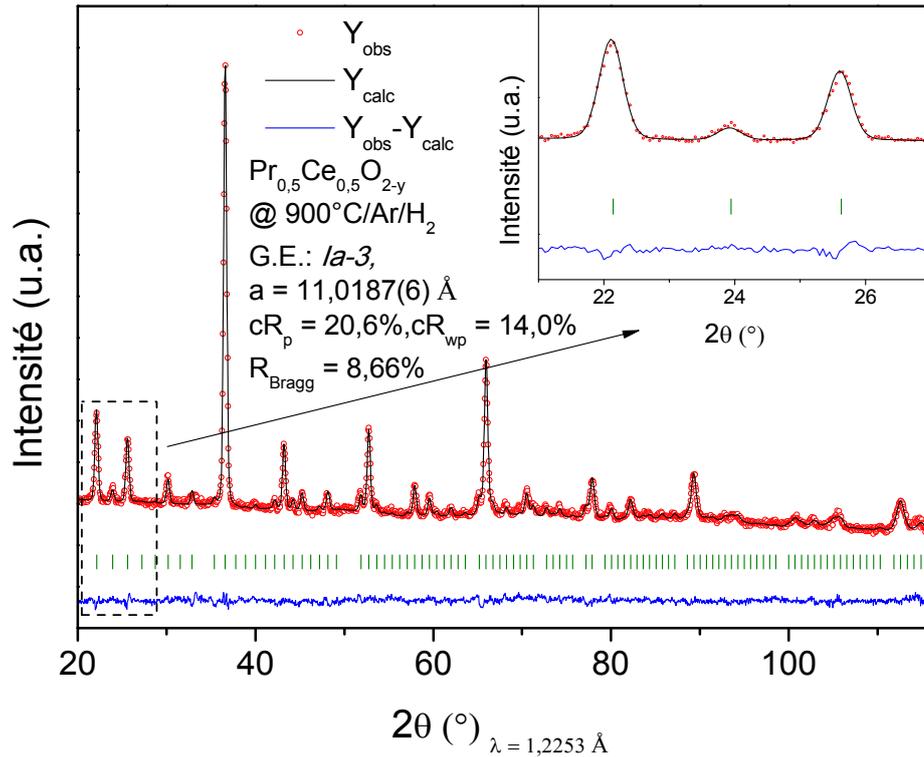


Figure 45 : Affinement Rietveld (2 positions cationiques 24d et 8b et 2 positions anioniques 48e et 16c) du diffractogramme de neutrons ( $3T2 \lambda = 1,2253 \text{ \AA}$ ) du composé  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-y}$  calciné à 900 °C sous air puis réduit à 900 °C sous Ar/H<sub>2</sub> (5 %). Diffractogramme expérimental (rouge), diffractogramme calculé (noir) et fonction différence (bleu)

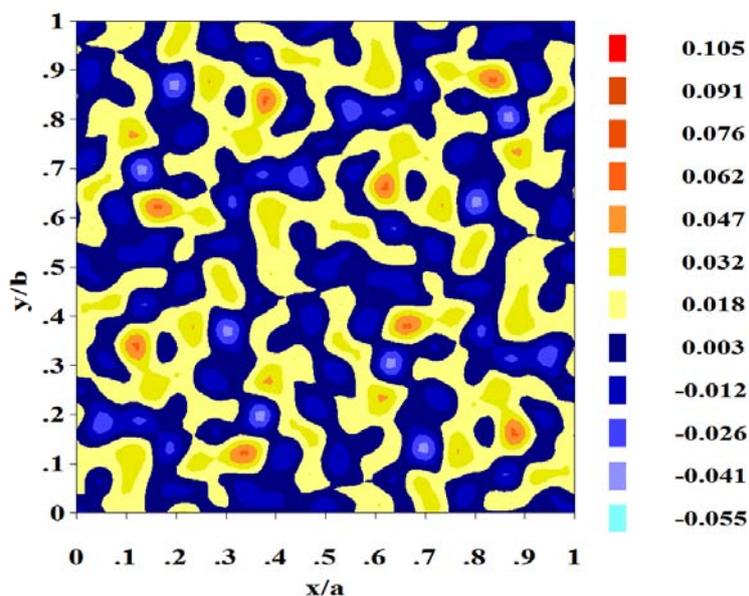


Figure 46 : Cartographie de la différence des transformées de Fourier entre signaux expérimental et calculé de diffraction de neutrons selon le plan (a, b) de cote  $z = 1/8$  (2 positions cationiques 24d et 8b et 2 positions anioniques 48e et 16c)

Composition $\text{Ce}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{O}_{1,785}$ $a = 11.0187(6)$ Å SG: $Ia-3$						
Atomes	Sites	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )	Occ.
Pr1	24d	-0.015(1)	0	0,25	0.7(1)	50%
Ce1	24d	-0.015(1)	0	0,25	0.7(1)	50%
Pr2	8b	0,25	0,25	0,25	0.7(1)	50%
Ce2	8b	0,25	0,25	0,25	0.7(1)	50%
O1	48e	0.3778(8)	0.1434(8)	0.3763(2)	1.5(1)	100%
O2	16c	0.121(3)	0.121(3)	0.121(3)	1.4(4)	58% ± 3%
$cR_p = 20,6$		$cR_{wp} = 14,0$		$R_{\text{Bragg}} = 8,66\%$	$\chi^2 = 2,11$	

Distances Pr1-O1(Å)	4 x 2,41(1)	2 x 2,35 (1)
Distances Pr1-O2(Å)	2 x 2,46 (3)	
Distances Pr2-O1(Å)	6 x 2,30 (1)	
Distances Pr2-O2(Å)	2 x 2,46 (3)	

Tableau 26 : Résultats de l'affinement Rietveld du diffractogramme de neutrons du composé  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{1,785}$  calciné à 900 °C sous air puis réduit à 900 °C sous Ar/H<sub>2</sub> (5 %) : groupe d'espace, paramètres de maille, positions atomiques, facteurs Debye-Waller, facteurs de reliabilité et distances Pr-O

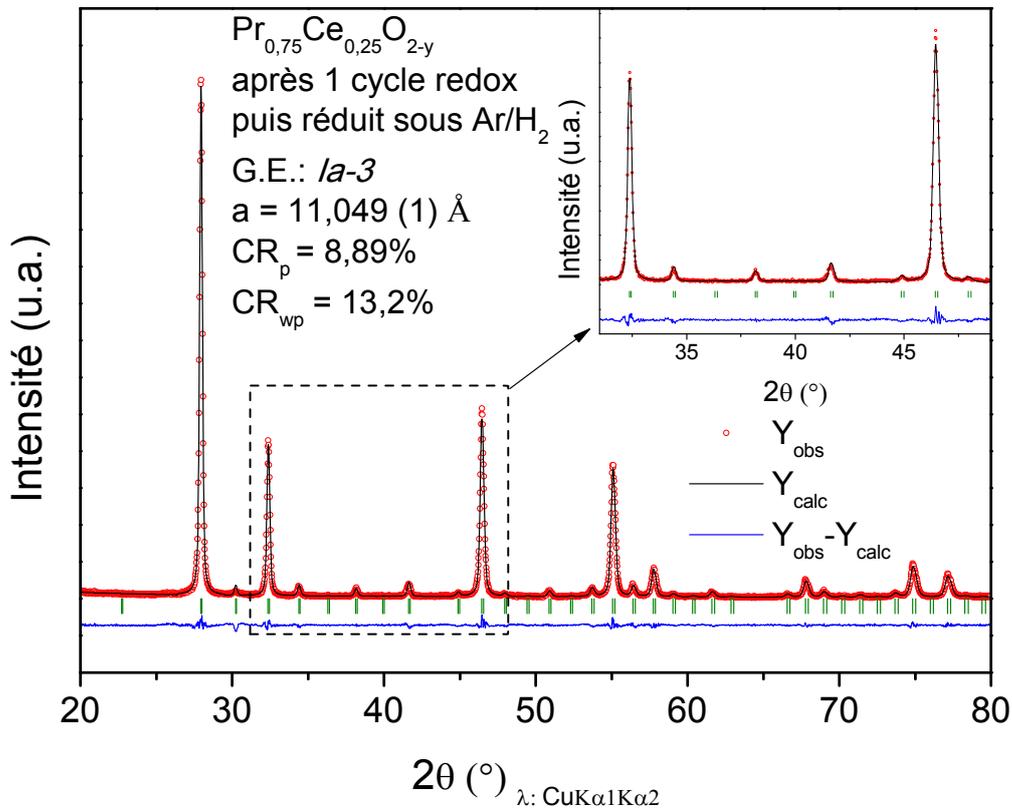


Figure 47 : Affinement de type Le Bail du diffractogramme des rayons X (Cu K $\alpha_1$ /K $\alpha_2$ ) du composé  $\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2-y}$  obtenu après un cycle redox puis réduit à 900 °C sous Ar/H<sub>2</sub>. Diffractogramme expérimental (rouge), diffractogramme calculé (noir) et fonction différence (bleu)

La composition  $\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$  obtenue après un cycle redox puis réduite sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5 %) à 900 °C en four a été caractérisée par diffraction des rayons X (Figure 47). Un affinement Le Bail a montré que cette composition réduite cristallise dans le système cubique de groupe d'espace  $Ia-3$  et de paramètre de maille  $a = 11,049(1)$  Å.

De plus, nous avons montré sur la Figure 48 que les composés  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  réduits sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5 %), à plus faible pourcentage atomique en praséodyme ( $0,6 < z < 1$ ), cristallisent dans le système cubique de groupe d'espace  $Fm-3m$ . Nous l'expliquons par le faible taux de lacunes d'oxygène dans ces composés associés à un plus faible taux de Pr se réduisant à l'état trivalent. De tels taux de lacunes ne permettent probablement pas d'atteindre la composition limite en oxygène nécessaire à l'établissement de la surstructure de groupe d'espace  $Ia-3$ .

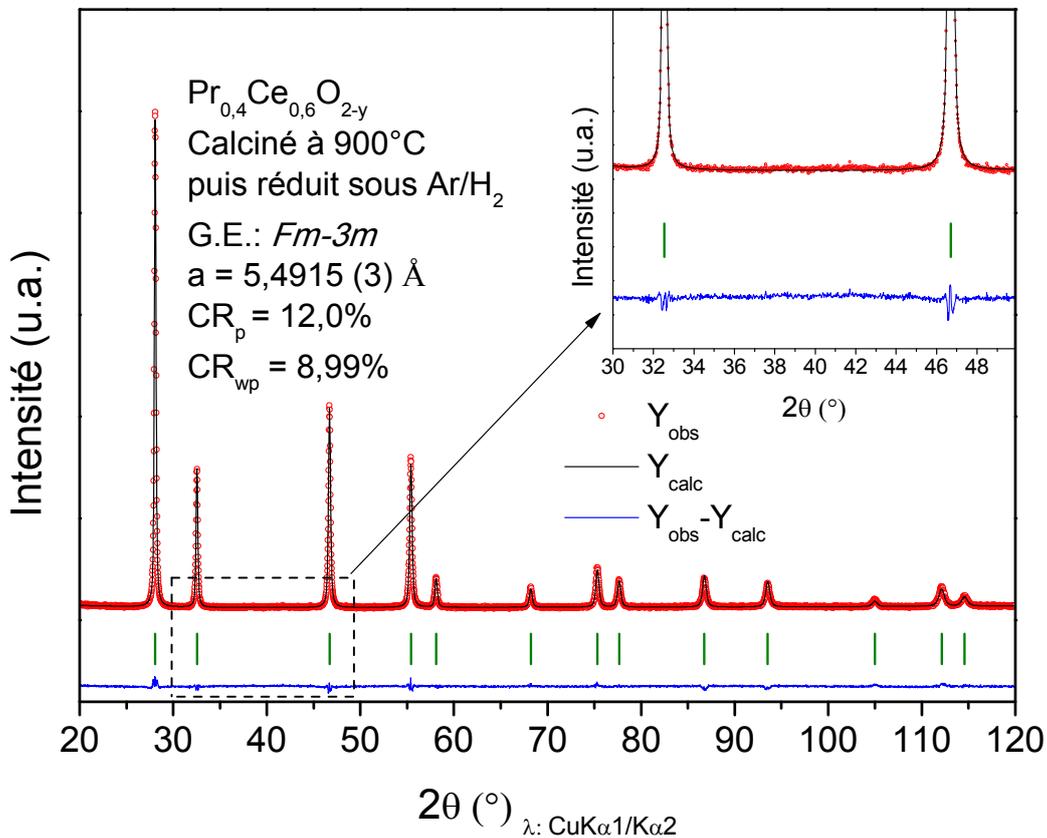


Figure 48 : Affinement de type Le Bail du diffractogramme des rayons X ( $\text{Cu K}\alpha_1/\text{K}\alpha_2$ ) du composé  $\text{Pr}_{0,4}\text{Ce}_{0,6}\text{O}_{2-y}$  calciné à 900 °C puis réduit à 900 °C sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$ . Diffractogramme expérimental (rouge), diffractogramme calculé (noir) et fonction différence (bleu)

#### II.2.4 Conclusions

Comme mentionné dans la littérature, le système  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  forme une solution solide partielle pour  $0,5 < z < 1$  lorsque les composés sont calcinés sous air. Une avancée majeure a été l'obtention de phases pures (pour  $z < 0,5$ ) au moyen de cycles redox. Ces nouvelles phases de paramètre de maille proche de  $\text{CeO}_2$  ( $a \approx 5,40 \text{ \AA}$ ) présentent probablement 100 % des Terres Rares au degré d'oxydation +IV.

La caractérisation par diffraction X et de neutrons de la phase  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-y}$  réduite a permis d'observer une surstructure de la fluorine de groupe d'espace  $Ia-3$  qui rend compte d'un ordre cationique et anionique. En revanche, les phases riches en cérium réduites sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5 %) ne présentent aucune surstructure du fait du faible taux de Pr qui se traduit par un faible taux de lacunes d'oxygène stabilisé au sein du réseau de type fluorine.

## II.3 Détermination des degrés d'oxydation du Pr et du Ce

Dans ce paragraphe, nous proposons de déterminer les ratios  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  à l'aide de quatre techniques de caractérisations complémentaires : la spectroscopie d'absorption des rayons X, les mesures magnétiques, les analyses thermogravimétriques et les réductions programmées en température. La spectroscopie d'absorption X est discriminante au regard de la détermination des taux de  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  mais la difficulté réside dans le fait que très peu de composés de structure (ou surstructure) de la fluorine et présentant l'ensemble du praséodyme à l'état de valence +IV ou +III soient connus. Concernant l'étude des propriétés magnétiques, celle-ci ne permet pas de discriminer la présence de  $\text{Pr}^{4+}$  ou de  $\text{Ce}^{3+}$  de mêmes configurations électroniques ; de plus, les effets de couplage spin-orbite et de champs cristallins sur les valeurs des  $\mu_{\text{eff}}$  expérimentaux sont méconnus. Quant aux analyses thermogravimétriques et  $\text{H}_2$ -TPR, celles-ci ne permettent pas de déterminer les taux de  $\text{TR}^{4+}/\text{TR}^{3+}$  mais plutôt la variation du taux d'oxygène lors de la réduction.

Cependant, la corrélation de ces quatre techniques de caractérisation permet de valider une tendance quant aux variations des degrés d'oxydation des ions praséodyme et cérium.

### II.3.1 Les composés réduits sous Ar/H<sub>2</sub>

#### II.3.1.1 Mesures XANES

Afin d'évaluer l'état de valence du cérium et du praséodyme dans les composés  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$ , nous avons réalisé des mesures d'absorption X aux seuils  $L_{\text{II-III}}$  du cérium et du praséodyme.

Les spectres XANES au seuil  $L_{\text{II-III}}$  du cérium ( $E_{L_{\text{III}}} = 5723 \text{ eV}$ ) et du praséodyme ( $E_{L_{\text{III}}} = 5964 \text{ eV}$ ) ont été obtenus sur la ligne de lumière BM23 à l'ESRF. L'acquisition a été effectuée en transmission à l'aide d'un monochromateur utilisant le plan réticulaire (111) d'un monocristal de silicium. Les acquisitions ont été réalisées en collaboration avec Carmelo Prestipino (Université de Rennes 1) et Santiago Figueroa (ESRF).

Les transitions électroniques issues de l'absorption des rayons X dépendent des règles de Laporte ( $\Delta l = \pm 1$  ;  $\Delta j = 0 \pm 1$ ) et dans le cas des seuils  $L_{\text{II-III}}$  résultent de transitions  $2p_{1/2}$  ( $L_{\text{II}}$ ) et  $2p_{3/2}$  ( $L_{\text{III}}$ ) vers le continuum énergétique ( $5d6s$ ) du cérium ou du praséodyme situé au-dessus du niveau de Fermi.

Cette absorption intra-atomique  $L_{III}$  ( $2p_{3/2} \rightarrow 5d6s$ ) est influencée énergétiquement par les électrons 4f (effet d'écran dû aux électrons 4f) et conduit à deux états de transition  $2p^6 4f^1 \rightarrow 2p^5 4f^1 (5d6s)^1$  et  $2p^6 4f^0 \rightarrow 2p^5 4f^0 (5d6s)^1$  en fonction de l'état d'occupation des orbitales 4f du cérium.

Ainsi, un composé contenant du cérium trivalent présente une structure unique caractéristique de la configuration  $4f^1$ . Un composé contenant 100 % de cérium tétravalent comme  $CeO_2$  présente une double structure traduisant les deux configurations possibles  $4f^0$  et  $4f^1$  (pour l'état excité), cette dernière étant liée à l'écrantage du trou profond ( $2p^5$ ) et sa relaxation vers les niveaux 4f.

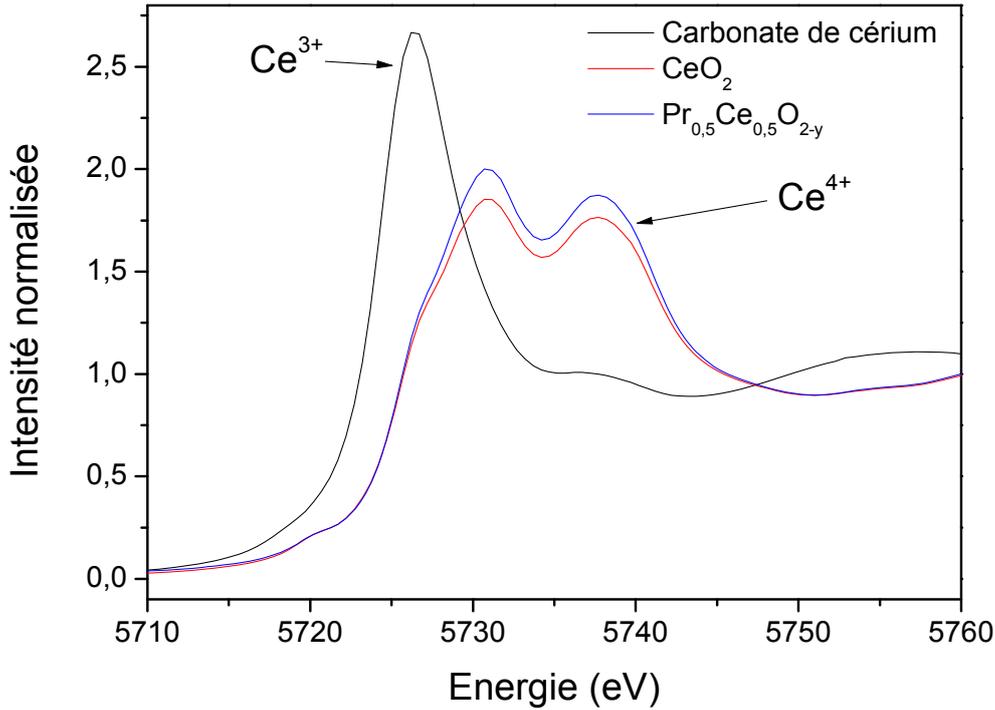
Dans le cas des ions  $Pr^{3+}$  ( $4f^2$ ) et  $Pr^{4+}$  ( $4f^1$ ) tout comme les ions  $Ce^{3+}$  ( $4f^1$ ) et  $Ce^{4+}$  ( $4f^0$ ) une structure unique est observée pour  $Pr^{3+}$  alors que pour l'ion  $Pr^{4+}$  une double structure est présente du fait de l'écrantage du trou profond et sa relaxation vers les niveaux 4f.

Le spectre d'absorption X au seuil  $L_{III}$  du cérium du carbonate de cérium commercial ( $Ce_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O$ ) montre clairement la présence d'une transition unique  $2p^6 4f^1 \rightarrow 2p^5 4f^1 (5d6s)^1$  caractéristique de la présence de 100 % de cérium trivalent dans ce carbonate (Figure 49). Lors des affinements des taux de  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ , ce composé nous servira de référence pour un composé contenant 100 % de cérium trivalent.

Les spectres d'absorption X au seuil  $L_{III}$  du cérium de  $CeO_2$  et  $Pr_{0,5}Ce_{0,5}O_{2-y}$  présentent une double structure en accord avec l'absence de cérium trivalent (Figure 49). Les deux spectres ayant des profils similaires, nous considérerons que  $CeO_2$  et  $Pr_{0,5}Ce_{0,5}O_{2-y}$  ne contiennent que du  $Ce^{4+}$ . Dans la suite de notre travail, le composé référence contenant 100 %  $Ce^{4+}$  sera  $Pr_{0,5}Ce_{0,5}O_{2-y}$ .

Dans la littérature, très peu de composés à base de praséodyme au degré d'oxydation +IV sont connus pour être stables thermodynamiquement. On peut citer les composés  $BaPrO_3$  [66, 42, 67] ou encore  $A_2PrO_3$  [68] (avec  $A = Li, Na$ ).

Comme exposé précédemment (paragraphe II.2.1 page 76), un oxyde Pr/Ce équimolaire permet d'imposer au praséodyme même valence et même coordinence que le cérium. Dans la suite de ce travail, la composition  $Pr_{0,5}Ce_{0,5}O_2$  sera donc considérée comme la référence contenant 100 % d'ions  $Pr^{4+}$ .



**Figure 49 : Spectres XANES au seuil  $L_{III}$  du cérium des composés référence :  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  commercial, cériine ( $\text{CeO}_2$ ) et  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-y}$  calcinés à  $1200^\circ\text{C}$**

Les spectres XANES au seuil  $L_{III}$  du praséodyme des composés  $\text{PrF}_3$  et  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-y}$  calciné à  $700^\circ\text{C}$  puis réduit via une analyse thermogravimétrique sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (3 %) jusqu'à  $T = 900^\circ\text{C}$  sont présentés à la Figure 50. Les profils des spectres étant similaires et les largeurs à mi-hauteur étant égales, nous considérerons que le composé  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-y}$  réduit dans les conditions de l'analyse thermogravimétrique présente 100 % du praséodyme à l'état trivalent. Ce composé s'écrira par la suite  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{1,75}$  compte tenu des taux respectifs de  $\text{Pr}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{4+}$ . Ainsi, dans la suite de ce travail de thèse, le composé qui sera utilisé comme référence contenant 100 % d'ions  $\text{Pr}^{3+}$  est  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{1,75}$  calciné à  $700^\circ\text{C}$  puis réduit sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (3 %) lors d'une analyse thermogravimétrique jusqu'à  $T = 900^\circ\text{C}$ .

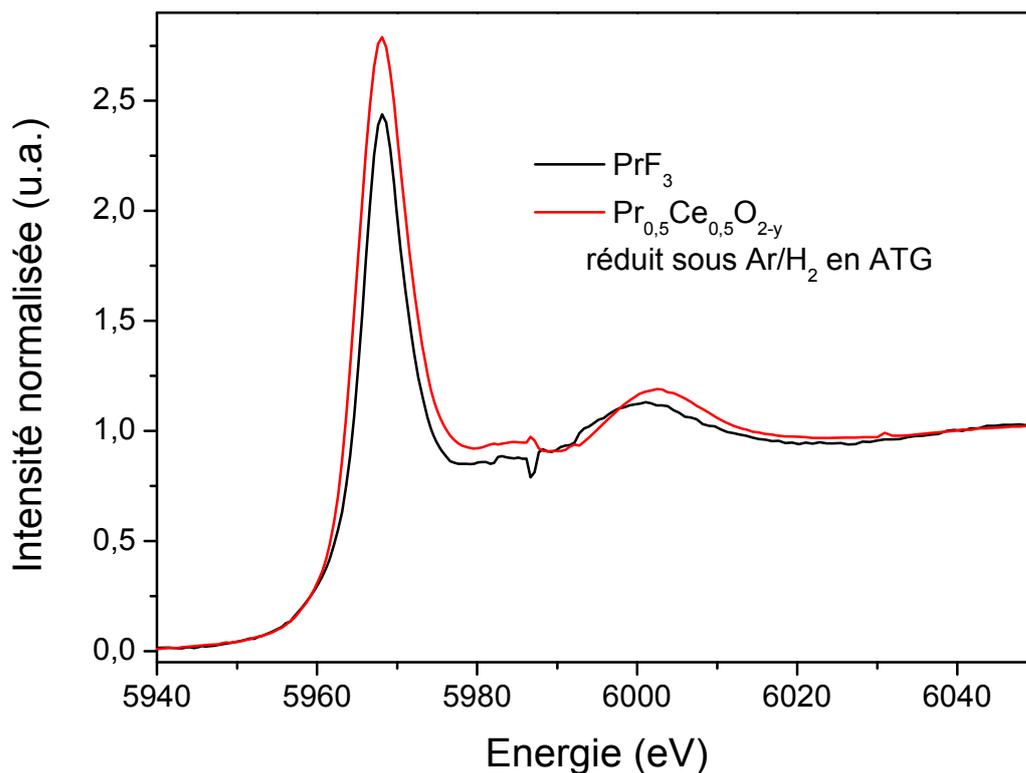


Figure 50 : Spectres XANES au seuil  $L_{III}$  du Pr des composés  $PrF_3$  et  $Pr_{0,5}Ce_{0,5}O_{2-y}$  réduit sous  $Ar/H_2$  (ATG)

#### II.3.1.1.1 Aux seuils $L_{II-III}$ du cérium

Les spectres XANES au seuil  $L_{III}$  du cérium des composés  $Pr_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  (après un cyclage redox à 900 °C) et  $Pr_{0,1}Ce_{0,9}O_{2-y}$  (calciné à 700 °C) puis réduits lors d'une ATG sous  $Ar/H_2$  (3 %) jusqu'à  $T = 900$  °C sont présentés à la Figure 51. Le spectre XANES au seuil  $L_{II}$  du cérium de  $Pr_{0,5}Ce_{0,5}O_{1,75}$  après réduction via l'analyse thermogravimétrique sous  $Ar/H_2$  (3 %) jusqu'à  $T = 900$  °C est présenté à la Figure 52.

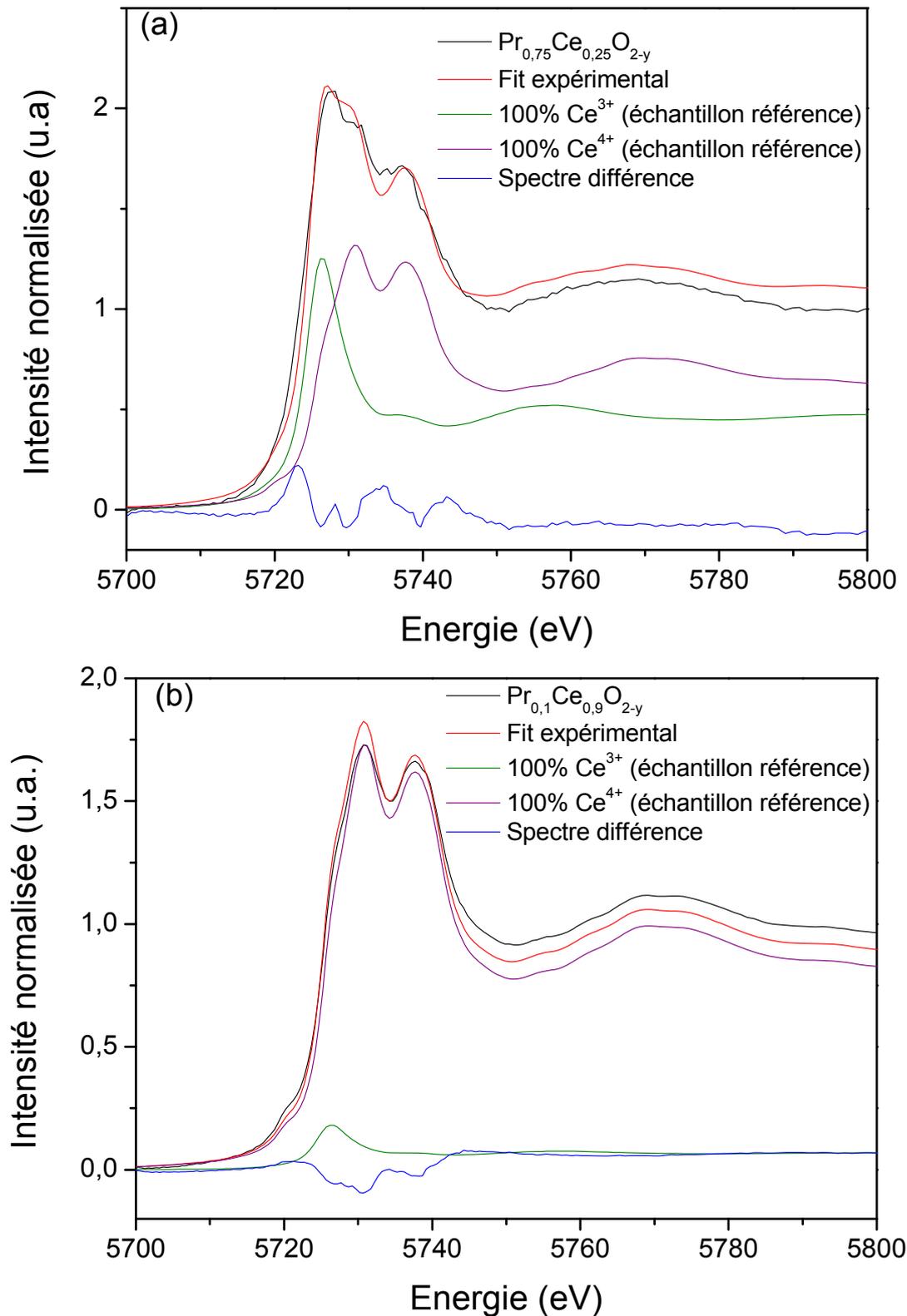
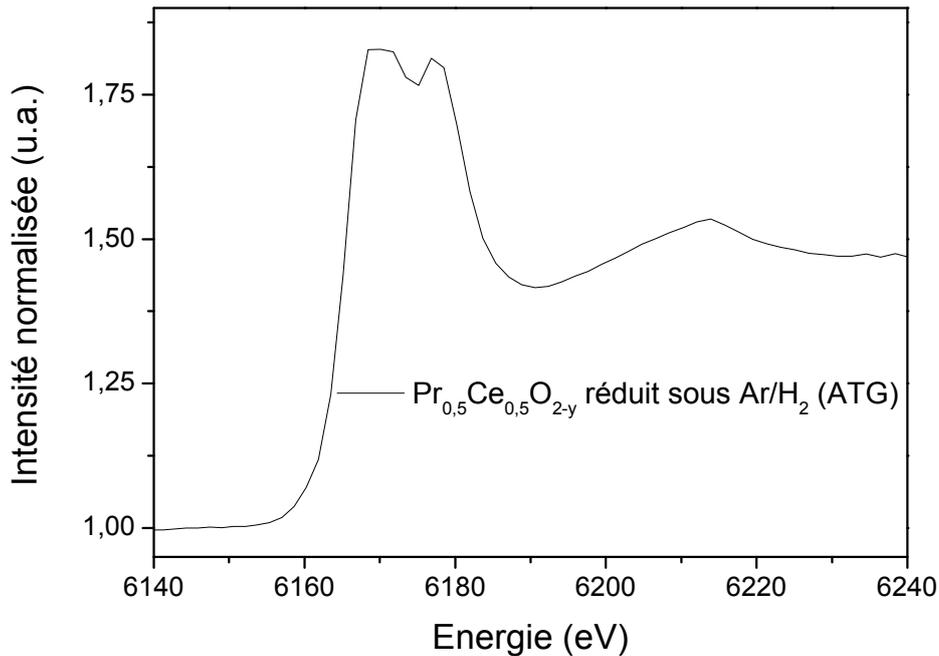


Figure 51 : Affinement du ratio  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  à l'aide de mesures XANES au seuil  $L_{III}$  du Ce des composés  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  avec  $z = 0,75$  (a),  $z = 0,9$  (b) réduits (ATG sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (3 %))

Les spectres XANES au seuil  $L_{III}$  du cérium ont été affinés à l'aide des spectres référence du  $Ce^{4+}$  et du  $Ce^{3+}$  (Figure 51). Après réduction sous  $Ar/H_2$  (3 %), le composé  $Pr_{0,1}Ce_{0,9}O_{2-y}$  présente majoritairement du cérium tétravalent ( $93 \% \pm 10 \%$  de  $Ce^{4+}$ ). Concernant la composition  $Pr_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$ , une réduction non négligeable du cérium est observée après l'analyse thermogravimétrique sous  $Ar/H_2$  (3 %) jusqu'à  $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$  ( $58 \% \pm 10 \%$  de  $Ce^{4+}$ ).



**Figure 52 : Spectre XANES au seuil  $L_{II}$  du cérium du composé  $Pr_{0,5}Ce_{0,5}O_{2-y}$  réduit (ATG sous  $Ar/H_2$  (3 %))**

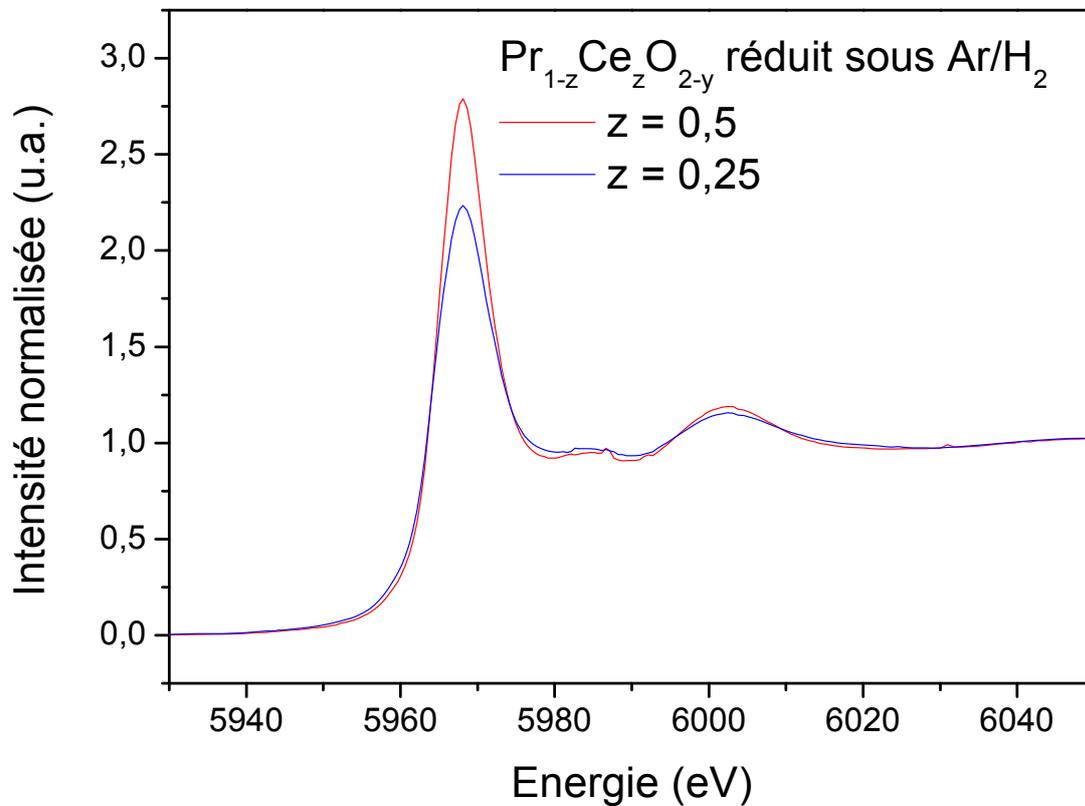
Le spectre XANES au seuil  $L_{II}$  du cérium de la composition  $Pr_{0,5}Ce_{0,5}O_{1,75}$  calcinée à  $700\text{ }^\circ\text{C}$  puis réduite sous  $Ar/H_2$  (3 %) lors d'une analyse thermogravimétrique sous  $Ar/H_2$  (3 %) jusqu'à  $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$  présente une double structure caractéristique d'un composé contenant 100 % de cérium tétravalent (Figure 52). Notons que dans le Tableau 27 ci-dessous, le taux de  $Ce^{4+}$  apparait avec un symbole « \* » puisqu'il n'a pas été affiné, mais déduit de l'allure du spectre XANES au seuil  $L_{II}$  du cérium.

Compositions	% $Ce^{4+}$
$Pr_{0,1}Ce_{0,9}O_{2-y}$	$93 \% \pm 10\%$
$Pr_{0,5}Ce_{0,5}O_{2-y}$	$100 \%*$
$Pr_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$	$58 \pm 10\%$

**Tableau 27 : Récapitulatif des ratios  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  déterminés par affinement des spectres XANES des composés  $Pr_{1-z}Ce_zO_{2-y}$  ( $z = 0,9, 0,5$  et  $0,25$ ) réduits (ATG sous  $Ar/H_2$  (3 %))**

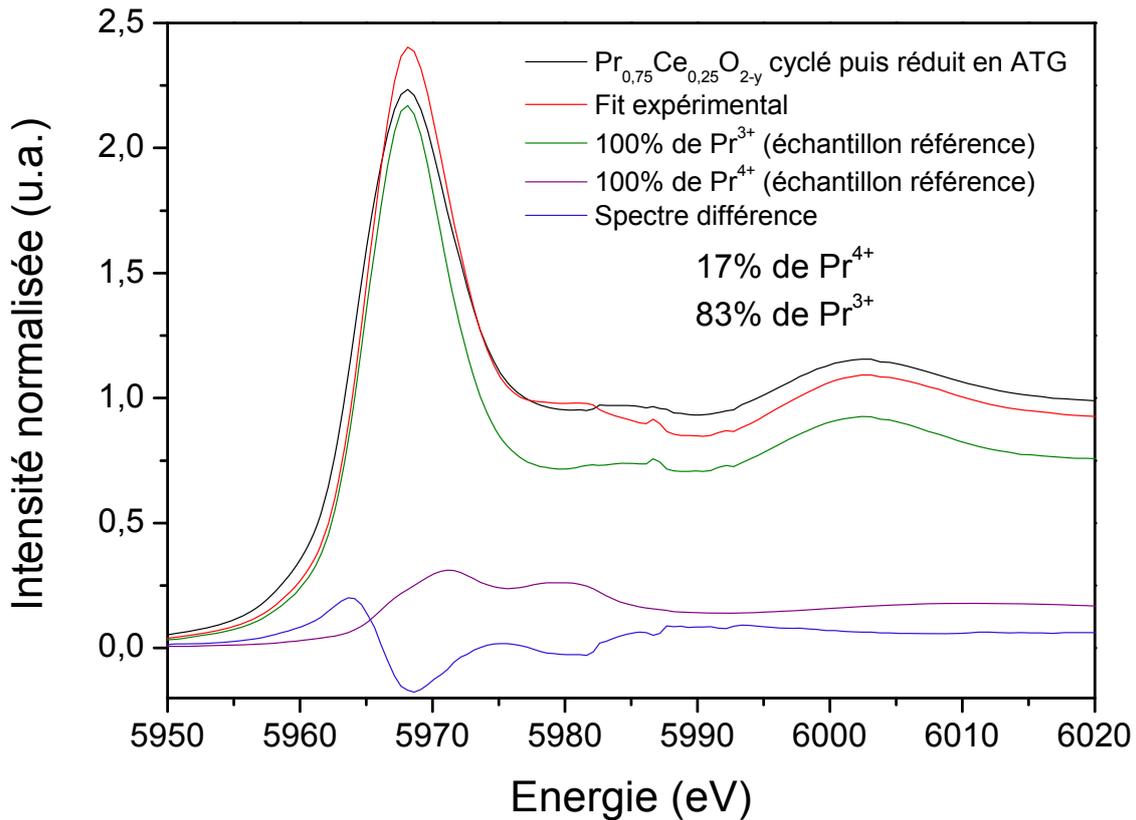
II.3.1.1.2 Au seuil  $L_{\text{III}}$  du Pr

À l'instar des spectres XANES au seuil  $L_{\text{III}}$  du cérium, ceux obtenus au seuil  $L_{\text{III}}$  du praséodyme permettent de remonter au ratio  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  de chaque composition. La difficulté provient du fait que les seuils  $L_{\text{III}}$  du Pr apparaissent après les seuils  $L_{\text{III}}$  du Ce et que dans certains cas comme pour les composés riches en cérium, des oscillations EXAFS du cérium peuvent gêner l'interprétation des seuils  $L_{\text{III}}$  du praséodyme. Ainsi, les spectres XANES au seuil  $L_{\text{III}}$  du Pr (Figure 53) des composés  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  ( $z = 0,5$  et  $0,25$ ) réduits sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (ATG,  $T = 900^\circ\text{C}$ ), semblent rendre compte de la seule présence de  $\text{Pr}^{3+}$  de par la structure unique caractéristique d'une transition  $2p^64f^1 \rightarrow 2p^54f^1(5d6s)^1$ .



**Figure 53 : Spectres XANES au seuil  $L_{\text{III}}$  du praséodyme des composés  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  ( $z = 0,5$  et  $0,25$ ) réduits sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  en ATG**

On note à la Figure 53 une augmentation de la largeur à mi-hauteur de la raie blanche lorsque le taux de cérium diminue (passant de  $z = 0,5$  à  $z = 0,25$ ). Cette variation peut être imputée à une légère augmentation du ratio  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  et c'est pourquoi un affinement du spectre XANES de la composition  $\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2-y}$  a été effectué (Figure 54).



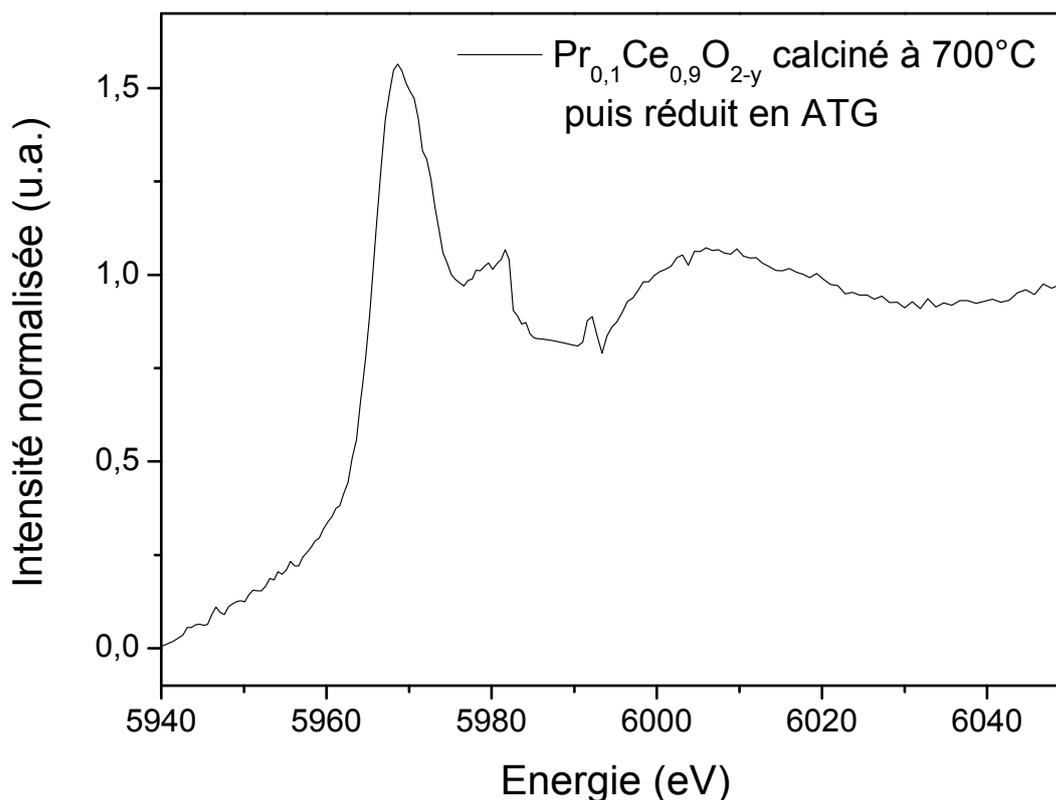
**Figure 54 : Affinement du ratio  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  à l'aide de mesures XANES au seuil  $L_{\text{III}}$  du Pr du composé  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  avec  $z = 0,25$  après un cycle redox puis une réduction (ATG sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (3 %))**

L'affinement du spectre XANES de la composition  $\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2-y}$  (Figure 54) montre qu'une faible proportion de l'ordre de 20 % d'ions  $\text{Pr}^{4+}$  est encore présent dans l'échantillon réduit. Notons qu'il s'agit de la seule composition de type  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  où le  $\text{Pr}^{4+}$  n'est pas entièrement réduit. C'est également l'échantillon où la proportion d'ions  $\text{Ce}^{3+}$  dans le composé réduit demeure élevée par rapport aux autres composés après réduction qui contiennent que du  $\text{Ce}^{4+}$ .

Le spectre XANES au seuil  $L_{\text{III}}$  du praséodyme du composé  $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-y}$  réduit dans les conditions de l'analyse thermogravimétrique est difficilement exploitable compte tenu de la grande quantité de cérium dans l'échantillon (Figure 55). Le Tableau 28 récapitule les taux de  $\text{Pr}^{4+}$  déduits des mesures XANES dans les composés réduits dans les conditions de l'analyse thermogravimétrique.

Compositions	% $\text{Pr}^{4+}$
$\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-y}$	—
$\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-y}$	0 %
$\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2-y}$	$17 \pm 10\%$

**Tableau 28 : Taux d'ions  $\text{Pr}^{4+}$  déterminés par affinement des spectres XANES des composés  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  ( $z = 0,9, 0,5$  et  $0,25$ ) réduits sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  en ATG**



**Figure 55 : Spectre XANES au seuil  $L_{III}$  du praséodyme du composé  $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-y}$  calciné à  $700^\circ\text{C}$  puis réduit sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (ATG,  $T = 900^\circ\text{C}$ )**

### II.3.1.2 Détermination du degré d'oxydation des Terres Rares par mesures magnétiques

Afin de s'assurer de l'état de valence mixte  $\text{Pr}^{4+}(4f^1)/\text{Pr}^{3+}(4f^2)$ ,  $\text{Ce}^{4+}(4f^0)/\text{Ce}^{3+}(4f^1)$  voire purement trivalent dans le cas des ions  $\text{Pr}^{3+}(4f^2)$  (voir mesures XANES) au sein des composés réduits, des mesures magnétiques ont été réalisées sur la plupart de ces composés.

La présence de  $\text{Pr}^{4+}(4f^1)$ ,  $\text{Pr}^{3+}(4f^2)$  et  $\text{Ce}^{3+}(4f^1)$  conduirait à des propriétés paramagnétiques de par la présence d'un voire deux électrons célibataires sur les orbitales 4f. Les propriétés magnétiques des composés ont été étudiées grâce à l'utilisation d'un

magnétomètre de type SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) Quantum-Design MPMS-5S localisé à l'ICMCB. Les mesures sont effectuées sur 50 mg à 200 mg de poudre. Le champ appliqué est de 2T et la température varie de 150 K à 300 K par pas de 10 K. L'aimantation (M) d'une masse (m) de chaque échantillon a été mesurée à champ fixe (H) en fonction de la température (T). La relation  $M = \chi \cdot H$  permet d'accéder à la valeur de la susceptibilité magnétique  $\chi$ . Cette valeur de susceptibilité mesurée comprend deux contributions : la susceptibilité paramagnétique et la susceptibilité diamagnétique  $\chi_{\text{mesurée}} = \chi_{\text{para}} + \chi_{\text{dia}}$ .  $\chi_{\text{para}}$  représente la susceptibilité paramagnétique due à la présence d'ions  $\text{Pr}^{4+}(4f^1)$ ,  $\text{Pr}^{3+}(4f^2)$  et  $\text{Ce}^{3+}(4f^1)$ . La susceptibilité diamagnétique  $\chi_{\text{dia}}$  quant à elle, négative et de valeur absolue faible, est liée au mouvement des différents noyaux présents dans le composé et est indépendante de la température. La susceptibilité mesurée doit donc être corrigée de la susceptibilité diamagnétique. On obtient ainsi :

$$\chi_{\text{para}} = \frac{M}{H} \times \frac{M_{\text{Pr}_{1-x-z}\text{Ce}_z\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}}}{m_{\text{échantillon}}} - \chi_{\text{dia}}$$

$$\chi_{\text{dia}} = \%at_{\text{Ce}^{4+}} \chi_{\text{dia}}(\text{Ce}^{4+}) + \%at_{\text{Zr}^{4+}} \chi_{\text{dia}}(\text{Zr}^{4+}) + \%at_{\text{O}^{2-}} \chi_{\text{dia}}(\text{O}^{2-}) + \%at_{\text{Pr}^{4+}} \chi_{\text{dia}}(\text{Pr}^{4+}) + \%at_{\text{Pr}^{3+}} \chi_{\text{dia}}(\text{Pr}^{3+})$$

$\chi_{\text{dia}}(\text{Ce}^{4+})$	$\chi_{\text{dia}}(\text{Zr}^{4+})$	$\chi_{\text{dia}}(\text{O}^{2-})$	$\chi_{\text{dia}}(\text{Pr}^{4+}) = \chi_{\text{dia}}(\text{Pr}^{3+})$
$-20 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$-21 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$-12 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$-20 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

La Figure 56 montre que l'inverse de la susceptibilité molaire est une fonction linéaire de la température et suit une loi de type Curie-Weiss donnée par l'expression :

$$\chi_{\text{M}} = \frac{C}{T + \theta_{\text{p}}} \text{ (en } \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

Où :

- $\theta_{\text{p}}$  est un paramètre phénoménologique dont l'unité est le kelvin et qui représente les interactions d'échange ( $\theta_{\text{p}} = J/k$  où J est l'intégrale d'échange).
- C est la constante de Curie par mole d'espèces paramagnétiques.

Dans sa théorie quantique du magnétisme, Bohr a introduit une quantité fondamentale appelée magnéton de Bohr  $\beta$ . Il est alors d'usage d'exprimer le moment magnétique d'une molécule  $\mu$  en magnétons de Bohr (elle-même liée à la constante de Curie) comme suit :

$$\chi_{\text{M}} = \frac{3k}{\mu_0 N_A \beta^2} \times \mu_{\text{eff}}^2 \times \frac{1}{T + \theta_{\text{p}}} \quad \beta : \text{magnéton de Bohr}$$

$$\mu_{\text{eff}}^2 = \frac{N_A \beta^2}{3k} \mu_0 C$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2,828 \sqrt{C}$$

$\mu_0$  : perméabilité du vide

$N_A$  : Nombre d'Avogadro

$k$  : constante de Boltzman

$\mu_{\text{eff}}$  : Moment magnétique effectif

Par ailleurs, le moment magnétique effectif ( $\mu_{\text{eff}}$ ) a été introduit par Langevin pour faire le lien entre susceptibilité magnétique, structure électronique et nombres quantiques. Il s'exprime selon la formule suivante :

$$\mu_{\text{eff}} = g \sqrt{J(J+1)} \quad \text{avec} \quad g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Pour les Terres Rares, la contribution orbitale est particulièrement marquée et intervient dans le calcul du rapport gyromagnétique  $g$  et dans celui du moment magnétique effectif.

Ainsi, la mesure de la susceptibilité paramagnétique, suivie du calcul du moment magnétique effectif, permet de déterminer le nombre d'électrons non appariés et donc l'état d'oxydation du métal et sa configuration électronique.

Pour un ion contenant  $N$  électrons célibataires, le moment orbitale  $L$ , le moment de spin  $S$  et le couplage spin-orbite  $J$  s'expriment par :

$$L = \sum_{i=1}^N l_i \quad S = \sum_{i=1}^N s_i \quad \text{Et} \quad |L - S| < J < |L + S|$$

Le terme spectroscopique d'un tel ion est exprimé par  $^{2S+1}\Gamma_J$ . Pour les ions  $\text{Ce}^{3+}$  ou  $\text{Pr}^{4+}$  ( $4f^1$ ) qui ne possèdent qu'un électron célibataire sur les orbitales  $4f$  alors  $L = 3$ ,  $S = 1/2$  et  $J$  peut prendre les valeurs  $5/2$  et  $7/2$ . Comme la couche externe est moins qu'à demi remplie, les règles de Hund imposent comme terme spectroscopique fondamental le terme  $J = J_{\text{min}}$  soit  $^2F_{5/2}$ . La valeur théorique de  $g$  est alors  $6/7$  et  $\mu_{\text{eff}} = 2,54 \beta/\text{mole}$ . Pour l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  ( $4f^2$ ), le même raisonnement avec  $L = 5$  et  $S = 1$  conduit à un terme fondamental  $^3H_4$ . La valeur de  $g$  est alors égale à  $4/5$  et  $\mu_{\text{eff}} = 3,58 \beta/\text{mole}$ .

Ainsi, la constante de Curie des ions  $\text{Pr}^{4+}$  et  $\text{Ce}^{3+}$  ( $4f^1$ ) est égale à  $0,80 \text{ uem.CGS/K}$  alors que celle de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  ( $4f^2$ ) est quasiment le double :  $1,60 \text{ uem.CGS/K}$ . Les constantes de Curie étant additives, en prenant en compte les proportions de chaque ion paramagnétique, il devient impossible au sein d'une solution solide  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  de différencier un mélange  $\text{Pr}^{4+} + \text{Ce}^{3+}$  d'un mélange  $\text{Pr}^{3+} + \text{Ce}^{4+}$ .

En traçant  $1/\chi_{\text{para}}$  en fonction de la température, il est alors aisé de déterminer la constante de Curie-Weiss qui correspond à l'inverse de la pente de la droite obtenue.

La Figure 56 présente l'inverse de la susceptibilité paramagnétique molaire en fonction de la température de la composition  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{1,75}$  calcinée à 700 °C puis réduite sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (3%) lors d'une ATG. Si l'on considère qu'il n'y a que des ions  $\text{Ce}^{4+}$  ( $4f^0$ ) et  $\text{Pr}^{3+}$  ( $4f^2$ ), alors on peut déterminer la constante de Curie molaire (par mole de praséodyme) de ce composé  $C = 1,78 \text{ uem.CGS/mol de Pr}$  soit un moment effectif de  $3,77\beta/\text{mol}$  (Tableau 29). La valeur de  $\mu_{\text{eff}}$  de ce composé est bien supérieure à la valeur théorique de  $\text{Pr}^{3+}$  ( $\mu_{\text{eff}}(\text{Pr}^{3+})=3,58\beta$ ). Par ailleurs, si on considère à présent l'existence d'ions  $\text{Ce}^{3+}$  stabilisés au sein du composé réduit, une valeur de constante de Curie par mole de Terre Rare (Pr + Ce) de  $0,89 \text{ uem.CGS/mol de TR}$  conduit à 100% de  $\text{Pr}^{3+}$  ( $C = 1,602 \text{ uem.CGS/mol}$ ) et 11 % de  $\text{Ce}^{3+}$  ( $C = 0,80 \text{ uem.CGS/mol}$ ).

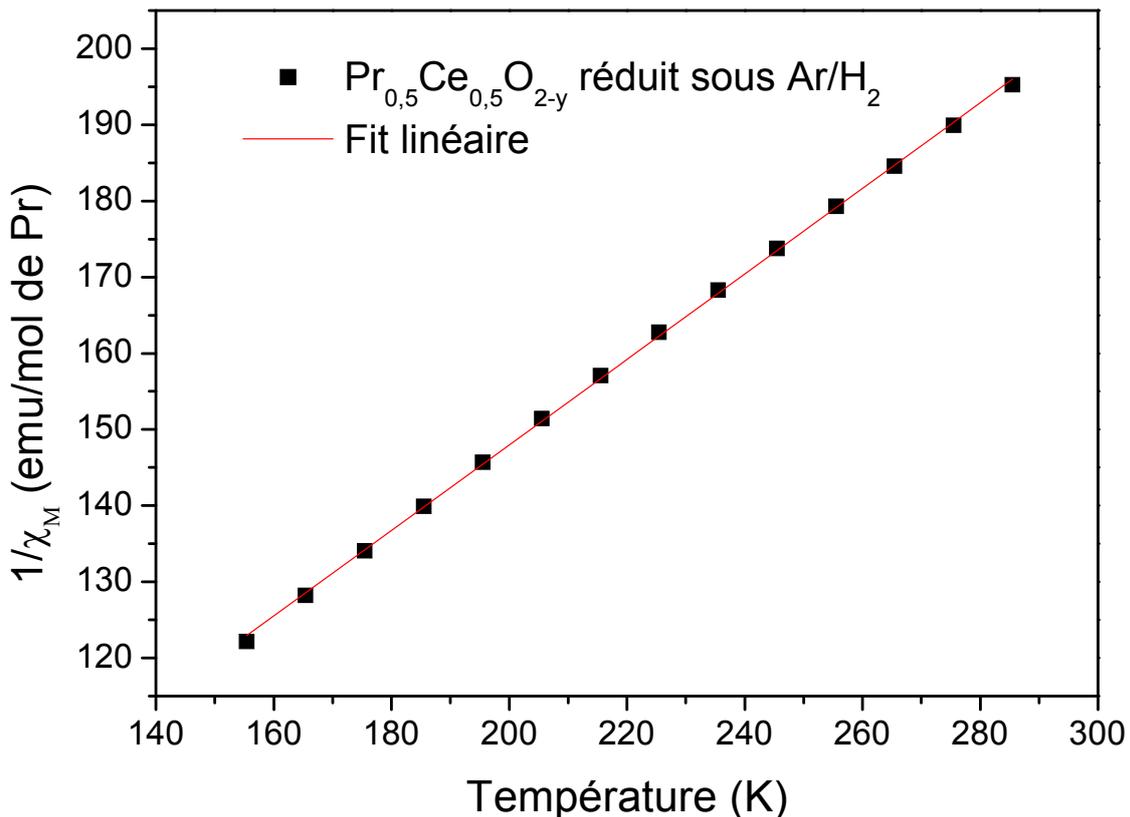


Figure 56 : Inverse de la susceptibilité magnétique molaire du composé  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-y}$  réduit sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  en ATG

Composition	Pente	$\theta_p$	Constante de Curie molaire (emu.CGS)	$\mu_{\text{eff}}$	% de $\text{Pr}^{3+}$
$\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-y}$	$0,562 \pm 0,003$	$-36 \pm 1$	1,78	$3,77\beta$	$100 \pm 5$

**Tableau 29 : Pente et  $\theta_p$  de  $1/\chi = f(T)$ , constante de Curie-Weiss molaire,  $\mu_{\text{eff}}$  et % de  $\text{Pr}^{3+}$  déduit**

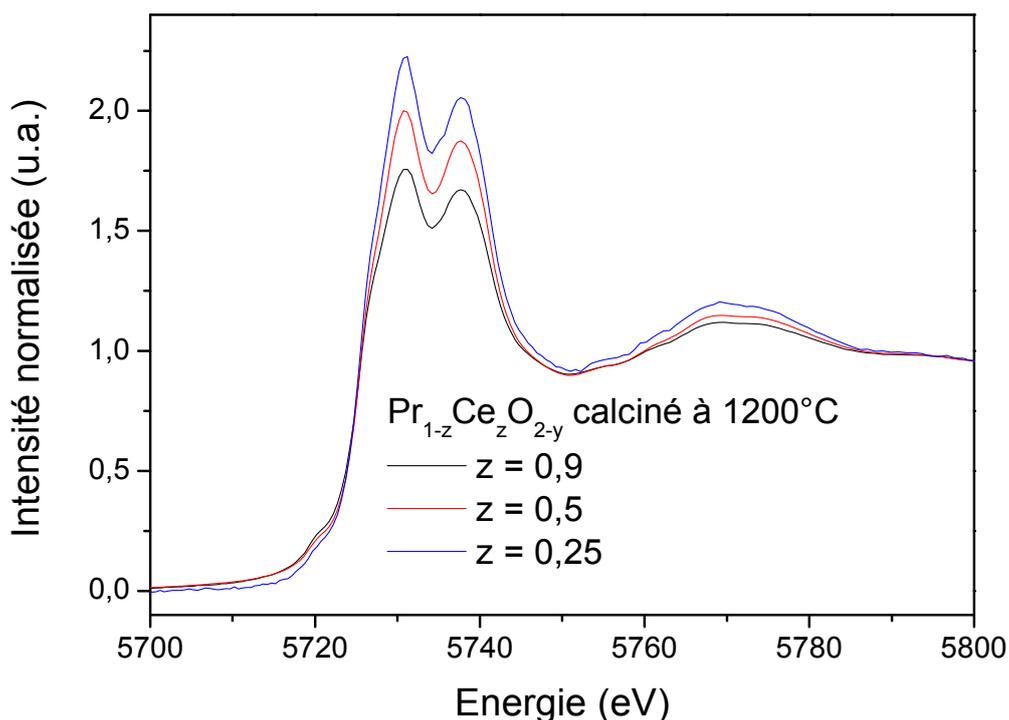
De plus, pour le chlorure de praséodyme  $\text{PrCl}_3$  [69], le moment effectif pour un ion  $\text{Pr}^{3+}$  déterminé par mesures magnétiques est de  $3,68 \beta$  (avec  $\theta_p = -29 \text{ K}$ ) supérieur à la valeur théorique de  $3,58 \beta$ . Une telle valeur peut s'expliquer par des effets de couplage spin-orbite (cas où le terme fondamental possède un moment orbital et où certains termes excités peuvent être thermiquement peuplés), les effets de champ cristallin n'intervenant qu'à basse température. Il est donc difficile de conclure pour le composé  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{1,75}$  ainsi réduit sur l'absence de  $\text{Ce}^{3+}$  et la présence exclusive de 100 %  $\text{Pr}^{3+}$  même si les mesures XANES ne révèlent que du  $\text{Pr}^{3+}$  et du  $\text{Ce}^{4+}$  dans ce composé.

### II.3.1.3 Conclusions

Nous considérerons dans la suite de ce manuscrit qu'après réduction sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$ , le praséodyme se trouve majoritairement au degré d'oxydation +III ( $\% \text{Pr}^{3+} > 90 \%$ ). De plus, il semble que pour des composés  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  à fort taux en praséodyme ( $z < 0,5$ ), le cérium soit partiellement réduit. Ainsi, si pour  $z = 0,5$ , on obtient 50 % de Terres Rares tétravalentes réductibles (100 % de  $\text{Pr}^{3+}$  et 100 %  $\text{Ce}^{4+}$  dans le composé réduit), au sein du composé  $\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$ , une valence mixte  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  est stabilisée pour le composé réduit avec environ 70 % des TR tétravalentes réductibles. L'établissement d'un transfert de charges  $\text{Pr}^{4+} + \text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Pr}^{3+} + \text{Ce}^{4+}$  au sein du réseau limite la réduction des TR tétravalentes avec environ 40 % de  $\text{Ce}^{3+}$  et 80 % de  $\text{Pr}^{3+}$  stabilisés.

II.3.2 Les composés recuits sous air ou sous O<sub>2</sub>II.3.2.1 Mesures XANESII.3.2.1.1 Au seuil L<sub>III</sub> du Ce

Les mesures XANES au seuil L<sub>III</sub> du cérium effectuées sur les compositions Pr<sub>1-z</sub>Ce<sub>z</sub>O<sub>2-y</sub> (z = 0,9, 0,5 et 0,25) calcinées à 1200 °C sous air ont montré que l'ensemble du cérium est au degré d'oxydation +IV pour chacune de ces compositions (Figure 57).



**Figure 57 : Spectres XANES au seuil L<sub>III</sub> du cérium des composés Pr<sub>1-z</sub>Ce<sub>z</sub>O<sub>2-y</sub> (avec z = 0,9, 0,5 et 0,25) calcinés à 1200 °C sous air**

II.3.2.1.2 Au seuil L<sub>III</sub> du Pr

Les profils des spectres XANES au seuil L<sub>III</sub> du praséodyme des compositions Pr<sub>1-z</sub>Ce<sub>z</sub>O<sub>2-y</sub> (z = 0,5 et 0,25) sont similaires (Figure 58), ces deux compositions présentent donc du praséodyme au seul degré d'oxydation +IV. Il convient de souligner que ces deux composés cristallisent dans une maille de type fluorine avec un paramètre de maille similaire de l'ordre de 5,40 Å.

Concernant la composition Pr<sub>0,1</sub>Ce<sub>0,9</sub>O<sub>2-y</sub>, il est observé une légère variation de l'intensité relative de chacun des sauts d'absorption. Le ratio Pr<sup>4+</sup>/Pr<sup>3+</sup> dans cette composition a été déterminé par affinement du spectre d'absorption X à l'aide des deux composés référence

précédemment exposés (100 %  $\text{Pr}^{4+}$  et 100 %  $\text{Pr}^{3+}$  au sein de  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-y}$  à l'état oxydé et réduit respectivement). Le résultat de cet affinement est présenté à la Figure 59. Pour cette dernière composition ( $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-y}$ ), il faut également noter la légère augmentation du paramètre de maille en accord avec la présence d'un faible taux d'ions  $\text{Pr}^{3+}$ . Les ratios  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  déterminés par mesures XANES au seuil  $\text{L}_{\text{III}}$  du Pr sont récapitulés au Tableau 30.

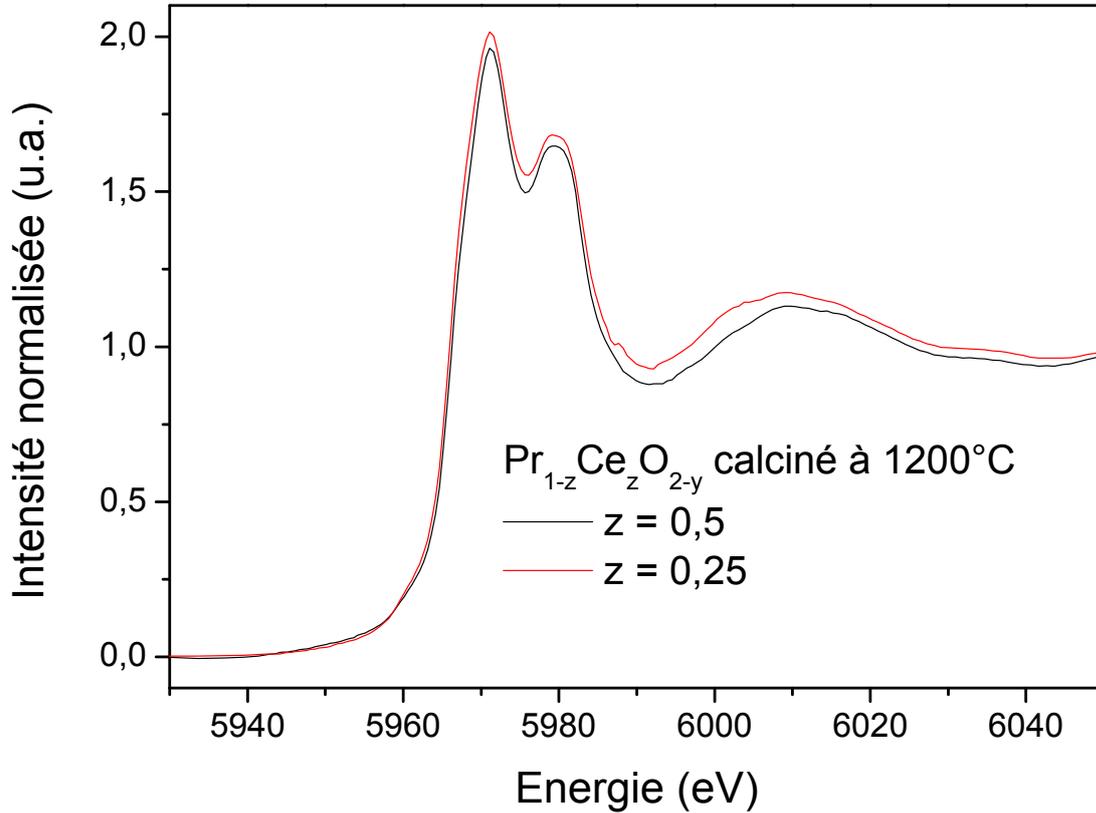
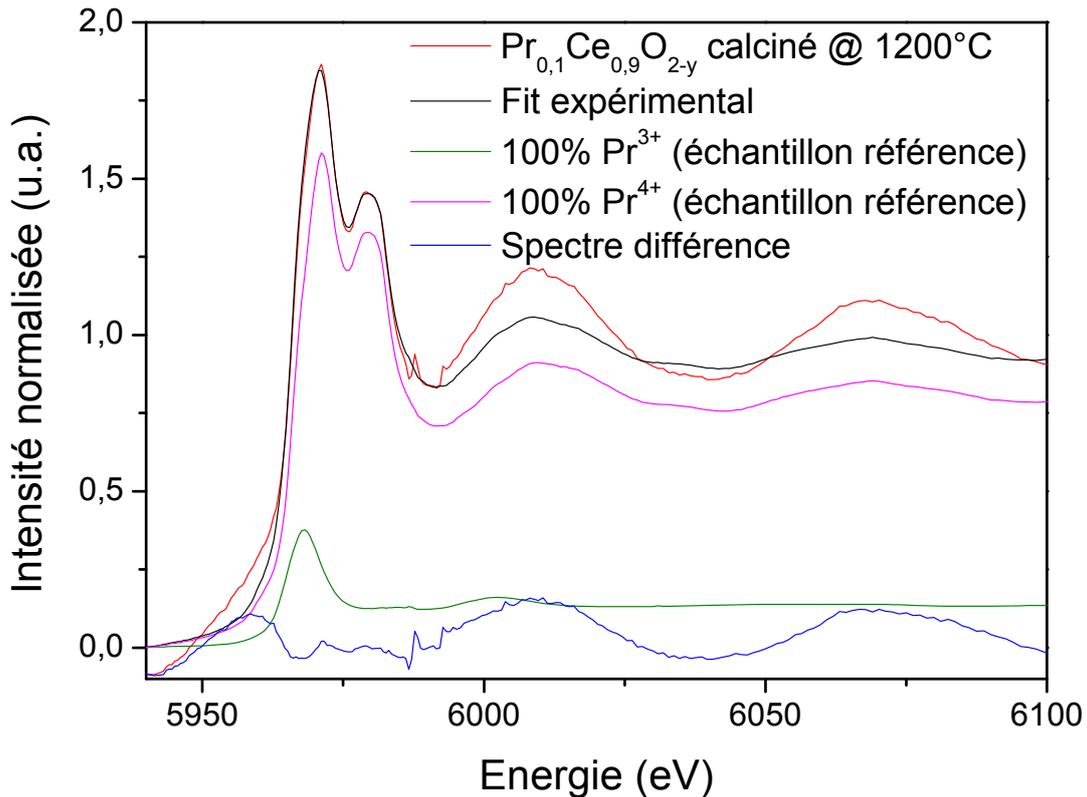


Figure 58 : Spectres XANES au seuil  $\text{L}_{\text{III}}$  du praséodyme des composés  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  avec  $z = 0,5$  calcinés à  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  sous air et  $z = 0,25$  après un cycle redox ( $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$  sous Ar puis  $\text{O}_2$ )

Compositions	% $\text{Pr}^{4+}$
$\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-y}$	$86 \pm 10$
$\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$	100
$\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$	100

Tableau 30 : Taux d'ions  $\text{Pr}^{4+}$  déterminés par affinement des spectres XANES des composés  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$   $z = 0,9$  et  $0,5$  calcinés à  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  à l'air et  $z = 0,25$  après un cycle redox



**Figure 59 : Affinement du ratio  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  à l'aide de mesures XANES au seuil  $\text{L}_{\text{III}}$  du Pr du composé  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  calciné à  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  ( $z = 0,9$ )**

*Il est clair, à ce stade de l'étude XANES, que cette technique permet d'observer les tendances fortes d'évolution des taux de  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  tant dans les produits réduits que les produits oxydés. Cependant, la qualité parfois discutable des affinements des spectres XANES est responsable de la forte incertitude dans le calcul des ratios  $\text{TR}^{4+}/\text{TR}^{3+}$ .*

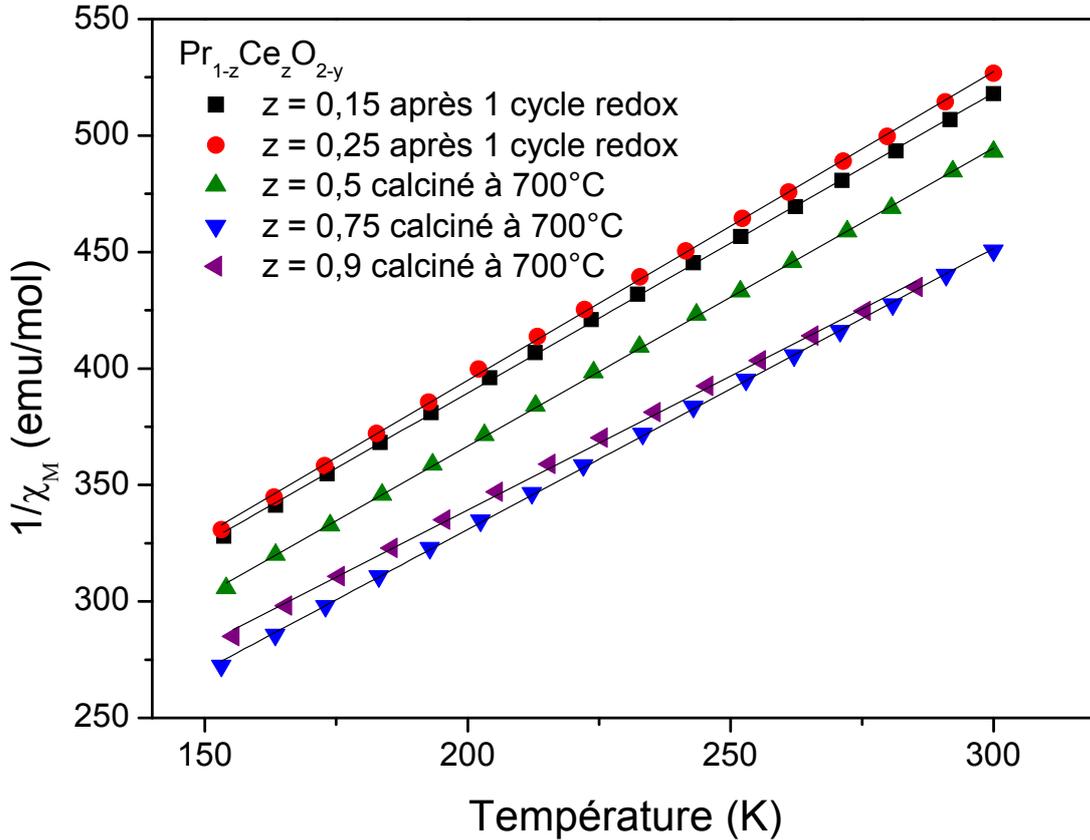
### II.3.2.2 Détermination du degré d'oxydation des Terres Rares par mesures magnétiques

Des mesures magnétiques effectuées sur l'ensemble des composés  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  oxydés ont permis de déterminer le ratio  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  en supposant que dans ces conditions thermodynamiques les ions  $\text{Ce}^{4+}$  sont stables. Comme il est observé Figure 60 et Tableau 31, seul le composé  $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-y}$  semble contenir un faible taux de  $\text{Pr}^{3+}$  en accord avec les mesures précédentes (XANES et paramètre de maille issu de la DRX).

Il est à noter que pour des pourcentages atomiques de cérium inférieurs à 50 %, les moments effectifs déterminés à partir des mesures magnétiques (Tableau 31) sont légèrement inférieurs à celui du  $\text{Pr}^{4+}$  théorique ( $\mu_{\text{eff}}(\text{Pr}^{4+})_{\text{théo}} = 2,54\beta$ ). Pour ces compositions, nous considérerons que l'ensemble du praséodyme est au degré d'oxydation +IV. Ces écarts à la

valeur théorique traduisent des effets de couplages spin-orbite comme observé dans  $\text{BaPrO}_3$  où une valeur de  $\mu_{\text{eff}} = 2,58 \beta$  a été déterminée expérimentalement [70].

*La méconnaissance de l'impact des effets de couplage spin-orbite sur les valeurs des  $\mu_{\text{eff}}$  expérimentaux est un frein indiscutable en ce qui concerne l'interprétation de ces seuls résultats.*



**Figure 60 : Inverse de la susceptibilité magnétique molaire des composés  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  ( $z = 0,75$  et  $0,5$ ) calcinés à  $700^\circ\text{C}$  sous air et  $z = 0,25$  après 1 cycle redox**

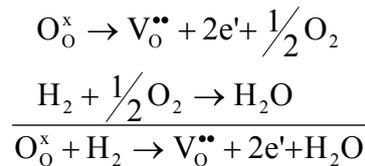
Composition	Pente	$\theta_p$	Constante de Curie molaire/Pr	$\mu_{\text{eff}}/\text{Pr}$	% de $\text{Pr}^{4+}$
$\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-y}$	$1,15 \pm 0,01$	$-109 \pm 2$	0,86	$2,62\beta$	$92 \pm 5$
$\text{Pr}_{0,25}\text{Ce}_{0,75}\text{O}_{2-y}$	$1,206 \pm 0,005$	$-89 \pm 1$	0,83	$2,57\beta$	$97 \pm 5$
$\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-y}$	$1,279 \pm 0,005$	$-111 \pm 1$	0,78	$2,49\beta$	100
$\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2-y}$	$1,325 \pm 0,006$	$-130 \pm 1$	0,75	$2,45\beta$	100
$\text{Pr}_{0,85}\text{Ce}_{0,15}\text{O}_{2-y}$	$1,288 \pm 0,005$	$-132 \pm 1$	0,78	$2,49\beta$	100

**Tableau 31 : Compositions chimiques, pentes et  $\theta_p$  de  $1/\chi_M = f(T)$ , constantes de Curie, moments effectifs et % de  $\text{Pr}^{4+}$  déterminés à partir de mesures magnétiques**

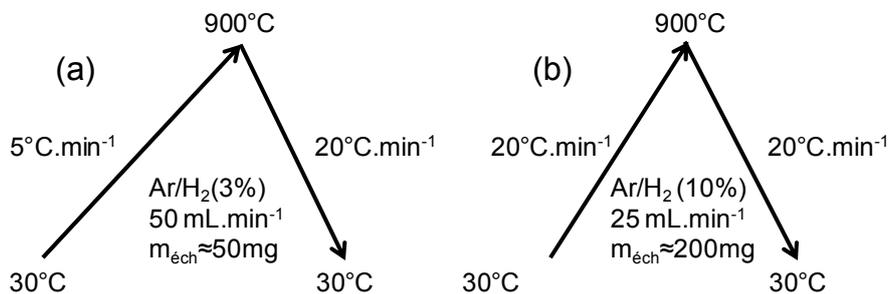
II.3.2.3 Analyses thermogravimétriques et Réduction Programmée en Température sous H<sub>2</sub>

Dans ce paragraphe, nous proposons de remonter au degré d'oxydation des Terres Rares dans les composés Pr<sub>1-z</sub>Ce<sub>z</sub>O<sub>2-y</sub> oxydés d'après leur état de valence dans le produit réduit (déterminé au paragraphe II.3.1 page 90) ainsi que les pertes de masses observées en ATG sous Ar/H<sub>2</sub> (3 %) et/ou les consommations en dihydrogène lors d'analyses H<sub>2</sub>-TPR sous Ar/H<sub>2</sub> (10 %).

Les analyses ATG sous Ar/H<sub>2</sub> et les H<sub>2</sub>-TPR ont permis de suivre l'évolution de perte de masse des composés ainsi que la consommation en H<sub>2</sub> en fonction de la température. Le dihydrogène gazeux va interagir avec les atomes d'oxygène disponibles du réseau pour générer des molécules d'eau. Le bilan global de cette réaction peut être résumé de la manière suivante (notation de Kröger-Vink) :



L'ensemble des analyses thermogravimétriques et H<sub>2</sub>-TPR présentées dans ce manuscrit ont été effectuées respectivement à l'aide d'un appareil Setaram et Micromeritics. Les conditions opératoires de ces deux types d'analyses sont présentées à la Figure 61. Pour nous affranchir des espèces potentiellement adsorbées en surface des particules (eau physisorbée, carbonates...) un prétraitement thermique *in-situ* en ATG a été effectué à 700 °C sous air sec pendant trois heures.



**Figure 61 : Conditions expérimentales utilisées lors des expériences d'ATG (a) et de TPR (b)**

La Figure 62 présente les profils de consommation en H<sub>2</sub> en fonction de la température obtenus lors d'une expérience de Réduction Programmée en Température sous Ar/H<sub>2</sub> (10 %) sur les composés Pr<sub>1-z</sub>Ce<sub>z</sub>O<sub>2-y</sub> (z = 0,25, 0,5, 0,25 et 0,15). La Figure 63 présente les courbes d'évolution de perte de masse (Δm/m en %) (a) ainsi que leurs dérivées (b) en fonction de la

température obtenues lors d'une analyse thermogravimétrique sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  pour les composés  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  ( $z = 0,9, 0,5, 0,25$  et  $0,15$ ). Le Tableau 32 présente un récapitulatif des températures correspondant aux points d'inflexions (en ATG) et pics ou épaulements (en TPR) observés sur les profils obtenus lors d'analyses thermogravimétriques et Réductions Programmées en Température des composés  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  ( $z = 0,5, 0,25$  et  $0,15$ ).

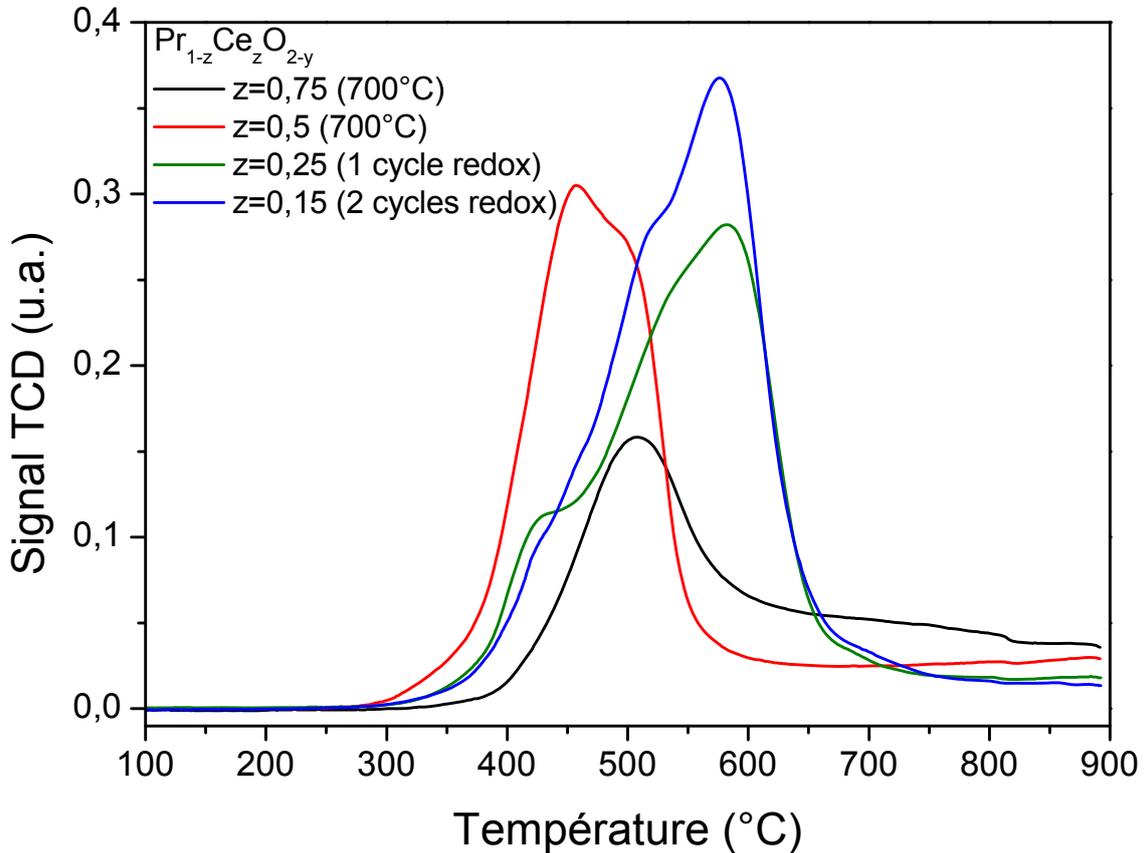


Figure 62 : Profils  $\text{H}_2$ -TPR des composés  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  avec  $z = 0,75$  et  $0,5$  calcinés à  $700^\circ\text{C}$  et  $z = 0,25$  et  $0,15$  après un et deux cycles redox respectivement

	Profil ATG			Profil TPR		
	$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_1$	$T_2$	$T_3$
$\text{Pr}_{0,85}\text{Ce}_{0,15}\text{O}_{2-y}$	$400^\circ\text{C}$	$480^\circ\text{C}$	$540^\circ\text{C}$	$430^\circ\text{C}$	$510^\circ\text{C}$	$580^\circ\text{C}$
$\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2-y}$	$400^\circ\text{C}$	$540^\circ\text{C}$	—	$430^\circ\text{C}$	$570^\circ\text{C}$	—
$\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-y}$	$400^\circ\text{C}$	$460^\circ\text{C}$	—	$450^\circ\text{C}$	$505^\circ\text{C}$	—

Tableau 32 : Récapitulatif des températures des points d'inflexions observés sur les profils ATG et TPR

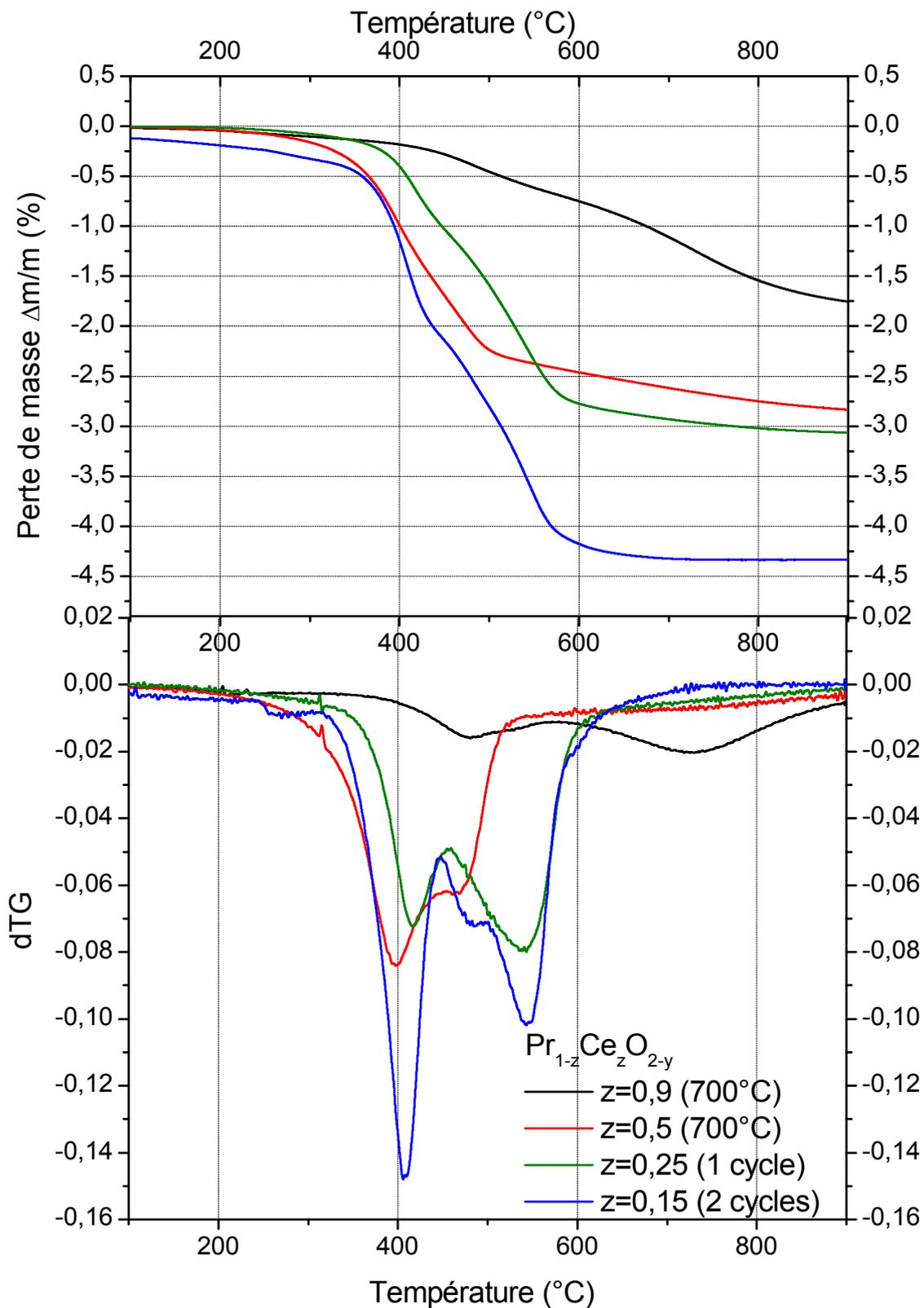


Figure 63 : Analyses thermogravimétriques sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (3 %) des composés  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  avec  $z = 0,9$  et  $0,5$  calcinés à 700  $^{\circ}\text{C}$  sous air et  $z = 0,25$  et  $0,15$  après un et deux cycles redox respectivement

Si l'on compare les profils en température issus des ATG et des TPR, nous observons que les différents phénomènes de réduction (Tableau 32) s'effectuent à des températures que l'on peut considérer comme équivalentes ( $30\text{ °C} < \Delta T < 50\text{ °C}$ ). Notons également que les phénomènes de réduction à basse température ( $T = 400\text{-}450\text{ °C}$ ) sont mieux déconvolués et plus exacerbés lors des analyses thermogravimétriques sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (3 %). Ceci peut être expliqué par l'utilisation d'une rampe de montée en température plus lente et de masses d'échantillons plus faibles lors des ATG que lors des TPR (voir Figure 61). Nous expliquons également les différences de  $\Delta\text{O}$  (ainsi que les différences de température) obtenues par ATG et TPR par l'utilisation de paramètres expérimentaux variables (masses d'échantillons, flux du gaz, pourcentage de  $\text{H}_2$  dans l'argon, rampe de montée en température...). Il semble donc que les conditions expérimentales de l'analyse thermogravimétrique permettent d'atteindre des états plus réduits que lors des réductions en température programmée. Dans la suite du manuscrit, nous prendrons en compte les résultats issus de l'analyse thermogravimétrique puisque les spectres XANES aux seuils  $\text{L}_{\text{II-III}}$  du Pr et du Ce ont été effectués sur les produits réduits issus de l'ATG. En effet, pour des raisons pratiques (possibilité de récupérer les produits en boîte à gants après ATG) et techniques (pollution à la laine de verre en TPR), l'étude XANES-EXAFS a été effectuée sur les produits issus d'analyses thermogravimétriques.

Concernant les composés  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  à faible taux en praséodyme ( $z = 0,9$  et  $0,25$ ), un phénomène de réduction est observé à haute température ( $T \approx 750\text{ °C}$ ); celui-ci est généralement associé à la réduction du  $\text{Ce}^{4+}$  en  $\text{Ce}^{3+}$ .

Pour l'ensemble des compositions  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  étudiées dans ce chapitre, les profils en température des courbes d'ATG et de TPR sont comparables, mais les valeurs finales de  $\Delta\text{O}$  sont sensiblement différentes. Le Tableau 33 récapitule les pertes de masse, les consommations en  $\text{H}_2$  et les variations de la stœchiométrie en oxygène ( $\Delta\text{O}$ ) déterminées à partir des mesures ATG et/ou TPR. Les ratios  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  des matériaux oxydés sont déduits en tenant compte des états de valence des Terres Rares dans les matériaux réduits (voir paragraphe II.3.1 page 90) et en prenant comme hypothèse que le  $\text{Ce}^{4+}$  ne se réduit qu'après la réduction totale du  $\text{Pr}^{4+}$ . Il convient de souligner que ce dernier point n'est pas vérifié dans le cas des composés riches en praséodyme comme pour  $\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2-y}$  (voir analyse XANES).

Composition	ATG				TPR			
	$\Delta m/m$	$\Delta O$	Pr <sup>4+</sup> /Pr <sup>3+</sup>	Ce <sup>4+</sup> /Ce <sup>3+</sup>	Consommation de H <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol H}_2/\text{g}$ )	$\Delta O$	Pr <sup>4+</sup> /Pr <sup>3+</sup>	Ce <sup>4+</sup> /Ce <sup>3+</sup>
Pr <sub>0,1</sub> Ce <sub>0,9</sub> O <sub>2-y</sub>	-1,75%	0,2	0/100	66/33	–	–	–	–
Pr <sub>0,25</sub> Ce <sub>0,75</sub> O <sub>2-y</sub>	–	–	–	–	980	0,17	0/100	88/12
Pr <sub>0,5</sub> Ce <sub>0,5</sub> O <sub>2-y</sub>	-2,84%	0,31	0/100	76/24	1330	0,23	8/92	100/0
	-2,34%	0,25	0/100	100/0				
Pr <sub>0,75</sub> Ce <sub>0,25</sub> O <sub>2-y</sub>	-3,06%	0,33	25/75	60/40	1440	0,25	33/67	100/0
	-2,7%	0,28	25/75	100/0				
Pr <sub>0,85</sub> Ce <sub>0,15</sub> O <sub>2-y</sub>	-4,24%	0,46	0/100	53/47	1700	0,29	32/68	100/0

**Tableau 33 : Comparatif entre pertes de masse obtenues par analyses thermogravimétriques et consommation de H<sub>2</sub> issue de Réduction en Température Programmée des composé Pr<sub>1-z</sub>Ce<sub>z</sub>O<sub>2-y</sub> calcinés à 700 °C sous air**

Pour les compositions Pr<sub>1-z</sub>Ce<sub>z</sub>O<sub>2-y</sub> avec z = 0,5 et 0,25, il est reporté au Tableau 33, à propos des ATG, deux pertes de masse. La première correspond aux phénomènes observés à basses températures (T < 500 °C) alors que la deuxième correspond à la perte de masse totale prenant également en compte les réductions observées à plus hautes températures (T > 500 °C) (voir Figure 63-a). D'après la littérature [71], les phénomènes de réduction observés à hautes températures dans les composés à base de cérium correspondent à la réduction du Ce<sup>4+</sup> en Ce<sup>3+</sup>.

Pour la composition Pr<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>O<sub>2-y</sub>, la perte de masse observée pour 30 °C < T < 500 °C est égale à -2,34 % soit une variation de la stœchiométrie en oxygène  $\Delta O = 0,25$ . Nous avons montré au paragraphe II.3.1 qu'au sein de ce composé réduit, le cérium et le praséodyme sont aux degrés d'oxydation +IV et +III respectivement. Le composé oxydé a ainsi pour formulation Pr<sub>0,5</sub><sup>4+</sup>Ce<sub>0,5</sub><sup>4+</sup>O<sub>2</sub>. Pour cette première étape de réduction, on peut donc conclure que la composition Pr<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>O<sub>1,75</sub> est obtenue avec 100 % de Pr<sup>3+</sup> et 100 % de Ce<sup>4+</sup>.

La détermination du degré d'oxydation du cérium dans le produit réduit (spectre XANES) n'a pas permis de mettre en évidence la présence de Ce<sup>3+</sup> alors que les mesures magnétiques pourraient nous permettre de conclure sur la présence éventuelle de Ce<sup>3+</sup>. Or la perte de masse totale est égale à -2,84 % (pour 30 °C < T < 900 °C) en ATG et correspond à la réduction totale du Pr<sup>4+</sup> en Pr<sup>3+</sup> et à la réduction partielle (24 %) du Ce<sup>4+</sup> en Ce<sup>3+</sup>. Il est probable que la fraction de Ce<sup>3+</sup> présent dans le produit réduit soit très réactive et se soit réoxydée lors du transfert de l'échantillon en boîte à gants.

Concernant la composition  $\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2-y}$  obtenue après un cycle redox, la perte de masse obtenue en ATG ( $30\text{ }^\circ\text{C} < T < 600\text{ }^\circ\text{C}$ ) est  $\Delta m/m = -2,7\%$  soit une variation de la stœchiométrie en oxygène de  $\Delta O = 0,28$ . En considérant qu'à ces températures seul le praséodyme est réductible, cela donne une composition de type  $(\text{Pr}_{0,25}^{4+} \text{Pr}_{0,75}^{3+})_{0,75} \text{Ce}_{0,25}^{4+} \text{O}_{1,72}$ .

La perte de masse totale ( $30\text{ }^\circ\text{C} < T < 900\text{ }^\circ\text{C}$ ) est de  $\Delta m/m = -3,06\%$  soit une variation de la stœchiométrie en oxygène  $\Delta O = 0,33$ . Dans l'hypothèse où la perte de masse pour  $600\text{ }^\circ\text{C} < T < 900\text{ }^\circ\text{C}$  correspond à la réduction du  $\text{Ce}^{4+}$  en  $\text{Ce}^{3+}$  cela rend compte d'un produit réduit de formulation  $(\text{Pr}_{0,25}^{4+} \text{Pr}_{0,75}^{3+})_{0,75} (\text{Ce}_{0,6}^{4+} \text{Ce}_{0,4}^{3+})_{0,25} \text{O}_{1,67}$ . Ainsi, les pertes de masse observées en ATG sont en bon accord avec les ratios  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  déterminés à l'aide de mesures XANES sur le produit réduit  $\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2-y}$  (voir paragraphes II.3.1.1.1 et II.3.1.1.2).

Concernant la composition  $\text{Pr}_{0,85}\text{Ce}_{0,15}\text{O}_{2-y}$  obtenue après deux cycles redox, la perte de masse totale obtenue en ATG ( $30\text{ }^\circ\text{C} < T < 900\text{ }^\circ\text{C}$ ) est de  $\Delta m/m = -4,24\%$  soit une variation de la stœchiométrie en oxygène  $\Delta O = 0,46$ . Ainsi, dans l'hypothèse d'une réduction préférentielle du  $\text{Pr}^{4+}$  par rapport au  $\text{Ce}^{4+}$ , cela rend compte d'un composé de formulation  $\text{Pr}_{0,85}^{3+} (\text{Ce}_{0,52}^{4+} \text{Ce}_{0,48}^{3+})_{0,15} \text{O}_{1,54}$ .

Pour des pourcentages atomiques en cérium élevés avec la formulation  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  et  $z \geq 0,75$ , les analyses thermogravimétriques témoignent de la réduction totale du  $\text{Pr}^{4+}$  et partielle dans le cas du  $\text{Ce}^{4+}$ . L'analyse du spectre XANES au seuil du praséodyme de ce composé réduit lors d'une analyse thermogravimétrique ne nous avait pas permis de conclure sur la présence de  $\text{Pr}^{3+}$ . L'analyse au seuil  $L_{III}$  du cérium, nous avait permis, quant à elle, d'observer une réduction partielle du  $\text{Ce}^{4+}$  (voir paragraphe II.3.1.1.1 page 93). Il est probable que dans ces phases riches en cérium, les ions  $\text{TR}^{3+}$  stabilisés au sein des phases réduites ( $z = 0,9$  et  $0,75$ ) soient très réactifs.

## II.4 Conclusions

L'étude des composés  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  présentée dans ce chapitre constitue un travail original et approfondi de caractérisation des structures cristallines, mais également de détermination de l'évolution des degrés d'oxydation du praséodyme et du cérium.

Dans un premier temps, une solution solide de formulation  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  ( $0 < z < 0,9$ ) a été mise en évidence. Des calcinations successives sous argon puis sous dioxygène ont permis d'obtenir des composés monophasés cristallisants dans la structure cubique de groupe d'espace  $Fm-3m$  et de paramètre de maille  $a \approx 5,40 \text{ \AA}$  pour  $z < 0,5$ . Les calcinations à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  sous argon permettent d'améliorer l'homogénéité cationique en raison de la formation d'ions  $\text{Pr}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{4+}$  dans des environnements probablement très différents.

Au sein de la solution solide  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  ( $z > 0,5$ ), les ions  $\text{Ce}^{4+}$  sont principalement stabilisés dans des environnements cubiques tout comme les ions  $\text{Pr}^{4+}$ . Pour  $z < 0,5$ , la stabilisation d'une valence mixte  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  va avoir tendance à forcer les ions  $\text{Ce}^{4+}$  à réduire très probablement leur coordinence lors de l'étape de réduction. En effet, comme il a été montré au chapitre I, la présence d'une valence mixte  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  au sein de surstructures de type fluorine conduit à la stabilisation d'ions  $\text{Pr}^{4+}$  dans des environnements faiblement coordonnés ([6] ou [7]). Ainsi, un cation plutôt acide au sens de Lewis comme l'ion  $\text{Ce}^{4+}$  stabilisé en coordinence 6 ou 7 par exemple va réagir aisément avec un cation plus volumineux et basique comme l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  stabilisé en coordinence [8] et permettre ainsi d'obtenir des solutions solides homogènes. Puis, lors de l'étape de réoxydation à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  sous dioxygène, la facilité du  $\text{Pr}^{3+}$  à se réoxyder mais également les évolutions de coordinence des ions  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{4+}$  et  $\text{Ce}^{4+}$  donnent lieu à la formation d'un composé où le cérium et le praséodyme sont à l'état de valence +IV. En effet, avec un paramètre de maille proche de  $5,40 \text{ \AA}$ , les mesures magnétiques tout comme les spectres XANES permettent de conclure sur la présence de 100 % de  $\text{Ce}^{4+}$  et de  $\text{Pr}^{4+}$ .

Dans un deuxième temps, des expériences de diffraction des rayons X et de neutrons ont permis de déterminer la structure cristalline des composés réduits. Les compositions  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  avec  $z = 0,5$  ( $y = 0,25$ ) et  $0,25$  ( $y = 0,33$ ) cristallisent dans la structure cubique de groupe d'espace  $Ia-3$  avec un paramètre de maille  $a$  égal à  $11,0300(4) \text{ \AA}$  et  $11,049(1) \text{ \AA}$  respectivement. Puis, pour de faibles taux en praséodyme ( $z \geq 0,75$ ) les composés réduits cristallisent dans la symétrie cubique de groupe d'espace  $Fm-3m$ . L'affinement Rietveld du diffractogramme de neutrons de la composition  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{1,75}$  a permis de déterminer les positions cationiques et anioniques, leurs taux d'occupation puis finalement les distances

interatomiques Pr-O. La position de l'oxygène en site 48e est entièrement occupée tandis que la position 16c l'est partiellement (taux de remplissage proche de 50 %). Cela donne lieu à la formation de deux polyèdres de coordination qui compte tenu de l'occupation partielle du site 16c peuvent se trouver en coordinence 6, 7 ou 8. Au vu des distances interatomiques, nous n'avons pas pu conclure sur la préférence des ions  $\text{Pr}^{3+}$  ou  $\text{Ce}^{4+}$  pour l'un ou l'autre des sites.

Enfin, une étude approfondie des degrés d'oxydation des Terres Rares a été effectuée à l'aide de quatre techniques de caractérisation : mesures magnétiques, spectroscopie d'absorption X, analyses thermogravimétriques et réduction programmée en température. Ces techniques d'analyse convergent dans le même sens et ont ainsi permis de révéler les tendances d'évolution des degrés d'oxydation en fonction de la composition, mais également des atmosphères de calcination.

Pour de forts taux en  $\text{Ce}^{4+}$ , après une calcination à  $T = 1200\text{ °C}$ , une valence mixte  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  peut être stabilisée au sein d'une solution solide  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  alors que pour des plus forts taux en Pr tous les ions Terres Rares se trouvent à l'état tétravalent. Dans le composé équimolaire en Pr et en Ce, tous les ions  $\text{Pr}^{4+}$  sont réduits en  $\text{Pr}^{3+}$  alors que les ions  $\text{Ce}^{4+}$  sont difficilement réductibles. Pour les plus forts taux en Pr, des états de valence mixte  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  sont observés pour les composés réduits compte tenu très probablement des évolutions de coordinence des cations au sein de ces compositions. Pour les très forts taux de Pr, on note dès lors une réduction totale des ions  $\text{Pr}^{4+}$  et partielle des ions  $\text{Ce}^{4+}$  (autour de 60 %) qui semble correspondre à une limite. Ainsi, pour ces derniers composés, le taux de Terres Rares réductibles est considérable. Nous n'avons pas d'explication à ce jour sur le taux limite de 60 % de  $\text{Ce}^{4+}$  réductible (voir Figure 64).

Pour les forts taux en Pr ou en Ce, des états de valences mixtes  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  sont systématiquement observés pour les phases réduites. Ces points seront rediscutés au chapitre IV.

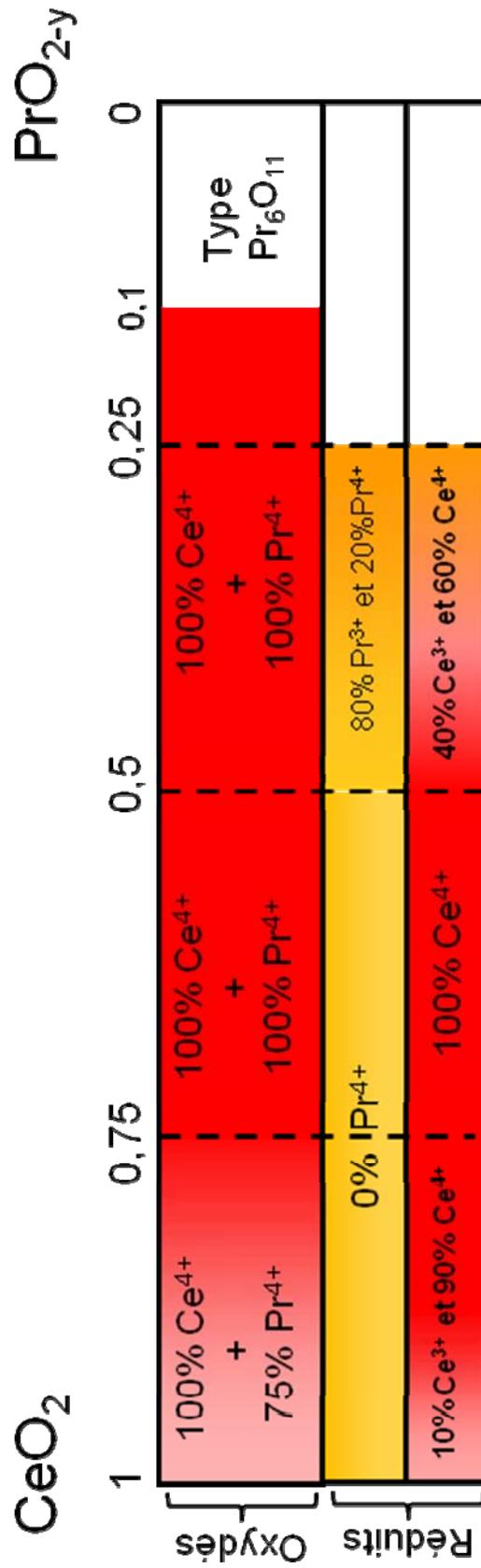


Figure 64: Récapitulatif des taux de Pr<sup>4+</sup> et Ce<sup>4+</sup> déterminés au sein des composés oxydés et réduits



---

**Chapitre III : Les phases de composition**  
 **$\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$**

---

# Chapitre III Les phases de composition

## $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$ 119

<b>III.1</b>	<b>Synthèses</b> .....	<b>119</b>
<b>III.2</b>	<b>Les composés oxydés</b> .....	<b>121</b>
III.2.1	Caractérisations structurales .....	121
III.2.1.1	Diffraction des rayons X sur les composés calcinés à l'air à 700, 900 et 1200 °C .....	121
III.2.1.2	Dosage chimique par ICP .....	129
III.2.1.3	Étude XANES-EXAFS au seuil K du zirconium .....	129
III.2.2	Détermination du degré d'oxydation du praséodyme .....	136
III.2.2.1	Étude XANES au seuil $L_{III}$ du praséodyme .....	136
III.2.2.2	Détermination du degré d'oxydation du praséodyme par mesures magnétiques .....	139
III.2.3	Conclusions .....	142
<b>III.3</b>	<b>Les composés réduits</b> .....	<b>144</b>
III.3.1	Caractérisations structurales .....	144
III.3.1.1	Diffraction des rayons X et de neutrons sur poudre .....	144
III.3.1.2	Étude XANES-EXAFS au seuil K du zirconium .....	148
III.3.2	Détermination du degré d'oxydation du praséodyme .....	152
III.3.2.1	Étude XANES au seuil $L_{III}$ du Pr .....	152
III.3.2.2	Détermination du degré d'oxydation du praséodyme par mesures magnétiques .....	154
<b>III.4</b>	<b>Propriétés de réductibilités</b> .....	<b>156</b>
III.4.1	Analyses thermogravimétriques et Réductions Programmées en Température sous $\text{H}_2$ des composés calcinés à 700 °C sous air. ....	156
III.4.2	Cyclages redox .....	159
<b>III.5</b>	<b>Conclusions</b> .....	<b>163</b>

## Chapitre III Les phases de composition $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$

De façon identique aux composés  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$ , les études antérieures menées sur les composés  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  sont sommaires. Nous proposons dans ce chapitre, d'étudier dans un premier temps les caractéristiques structurales des composés oxydés, mais également de remonter à l'état de valence du praséodyme à l'aide de différentes techniques de caractérisation (exposées au chapitre II). Dans une deuxième partie, une attention toute particulière sera portée aux composés réduits sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$ , tant du point de vue des caractéristiques structurales que de la détermination du degré d'oxydation (DO) du praséodyme. Ces deux parties nous permettront de mieux comprendre quels sont les environnements locaux au sein de ces composés oxydés ou réduits et leurs impacts sur les propriétés de réductibilité. La dernière partie concernera l'étude des propriétés de réductibilité par analyse thermogravimétrique sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (3 %) ou  $\text{H}_2$  (10 %)-TPR des phases pures déterminées précédemment. Des tendances d'évolution du taux de  $\text{Pr}^{4+}$  seront discutées.

### III.1 Synthèses

Les synthèses des oxydes mixtes  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  ont été effectuées par coprécipitation en milieu basique à température ambiante. Cette méthode de synthèse est détaillée au paragraphe II.1 page 67. Les solutions de départ sont des nitrates de praséodyme et de zirconium fournies par Rhodia :

- Nitrates de praséodyme ; 502 g de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  par litre  $d = 1,735$  pureté 99,99 %
- Oxynitrates de zirconium ; 226 g de  $\text{ZrO}_2$  par litre  $d = 1,421$

Comme dans le cas des composés  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$ , les précipités sont calcinés à 700 °C pendant 14 heures pour éliminer les nitrates et carbonates. Puis des recuits successifs sont effectués à 900 °C et 1200 °C pour vérifier la stabilité thermique des composés.

Dans le cadre de ce chapitre, l'influence de trois paramètres de synthèse sur les caractéristiques du composé  $\text{Pr}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_{2-y}$  a été étudiée :

- L'ajout d'un oxydant puissant dans le mélange de nitrates de Pr et Zr, à savoir  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Même si d'après le diagramme de Pourbaix à pH basique l' $\text{H}_2\text{O}_2$  n'a pas un pouvoir oxydant suffisant pour oxyder les ions  $\text{Pr}^{3+}$ , il devrait influencer sur les précipitations des hydroxydes et oxyhydroxydes.
- La vitesse d'ajout des nitrates (instantanée ou plus lente, 0,3 g d'oxyde par minute) pour faire varier les étapes de germination.

- La température de précipitation et de maturation ( $T_{\text{amb}}$  ou  $T = 70\text{ °C}$ ) pour faire varier les domaines de précipitation des hydroxydes et oxyhydroxydes.

Le Tableau 34 présente un récapitulatif des conditions de synthèse (addition de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , vitesse d'ajout et température de synthèse et de maturation, ainsi que les paramètres de maille obtenus après calcination à  $1200\text{ °C}$  et la surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ) après calcination à  $700\text{ °C}$ .

$\text{H}_2\text{O}_2$	Vitesse d'ajout	$T_{\text{synthèse}}$	a (Å)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )
Non	Rapide	$T_{\text{amb}}$	5,4403(1)	9
Non	Rapide	$T=70\text{ °C}$	5,4437(1)	16
Non	Lent	$T_{\text{amb}}$	5,4484(1)	6
Non	Lent	$T=70\text{ °C}$	5,4409(1)	16
Oui	Rapide	$T=70\text{ °C}$	5,4447(1)	17
Oui	Lent	$T_{\text{amb}}$	5,4418(1)	3
Oui	Lent	$T=70\text{ °C}$	5,4348(1)	10

**Tableau 34 : Récapitulatif des conditions de synthèse, paramètre de maille  $a_F$  après calcination à  $1200\text{ °C}$  et  $S_{\text{BET}}$  après calcination à  $700\text{ °C}$**

Nous observons au Tableau 34 que l'analyse par diffraction des rayons X traduit l'existence de phases pures quels que soient les paramètres de synthèse. L'augmentation de la température de précipitation et de maturation (passant de  $T_{\text{amb}}$  à  $T = 70\text{ °C}$ ) permet d'augmenter la surface spécifique du composé. De plus, il semble que l'ajout rapide des nitrates dans la solution d'ammoniaque permette également dans une moindre mesure d'augmenter la surface spécifique.

D'après la formule du rayon du germe critique, il est clair que la sursaturation ainsi que la température de précipitation ont une influence majeure sur celui-ci ( $r^*$  diminue lorsque  $S$  et  $T$  augmentent). La taille finale des particules étant probablement imposée par le rayon du germe critique initial, une température de précipitation de  $70\text{ °C}$  et un ajout rapide permettent d'obtenir des surfaces spécifiques plus élevées.

Par ailleurs, l' $\text{H}_2\text{O}_2$  vu son potentiel redox en solution insuffisant pour oxyder les ions  $\text{Pr}^{3+}$  n'a pas d'influence notable sur la surface spécifique.

Des analyses  $\text{H}_2$ -TPR ont été effectuées sur l'ensemble de ces composés. La consommation de  $\text{H}_2$  est comprise entre  $34$  et  $36\text{ cm}^3$  de  $\text{H}_2$  par gramme de matériau et les températures du pic maximal de réductibilité sont comprises entre  $T = 475\text{ °C}$  et  $T = 525\text{ °C}$ . Ainsi, les conditions de synthèse, présentées ici, ne semblent pas avoir un impact important sur les propriétés de réductibilité de la composition étudiée ( $\text{Pr}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_{2-y}$ ).

Les synthèses à  $T = 70\text{ °C}$  sont particulièrement délicates à mettre en œuvre, du fait de la variation rapide du pH de la solution. De plus, dans le cas d'ajouts rapides des nitrates, les

synthèses sont difficilement reproductibles. Pour ces raisons, nous avons fait le choix dans ce travail de thèse d'effectuer l'ensemble des synthèses dans les conditions suivantes :

- Sans ajout d' $\text{H}_2\text{O}_2$
- Vitesse d'ajout lente (0,3 g d'oxyde par minute)
- $T_{\text{amb}}$

## **III.2 Les composés oxydés**

### III.2.1 Caractérisations structurales

#### III.2.1.1 Diffraction des rayons X sur les composés calcinés à l'air à 700, 900 et 1200 °C

La pureté phasique des composés calcinés à 700 °C et 1200 °C a été contrôlée par diffraction des rayons X sur poudre. Les diffractomètres utilisés pour cette étude sont présentés au paragraphe II.2.1 page 69.

Les diffractogrammes des composés  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  ( $0,02 < x < 0,5$ ) calcinés à 700 °C et à 1200 °C sous air sont présentés à la Figure 65 et à la Figure 66. Un agrandissement aux grands-angles (pour accéder à une meilleure résolution des raies) est présenté à la Figure 67 concernant les composés calcinés à 1200 °C.

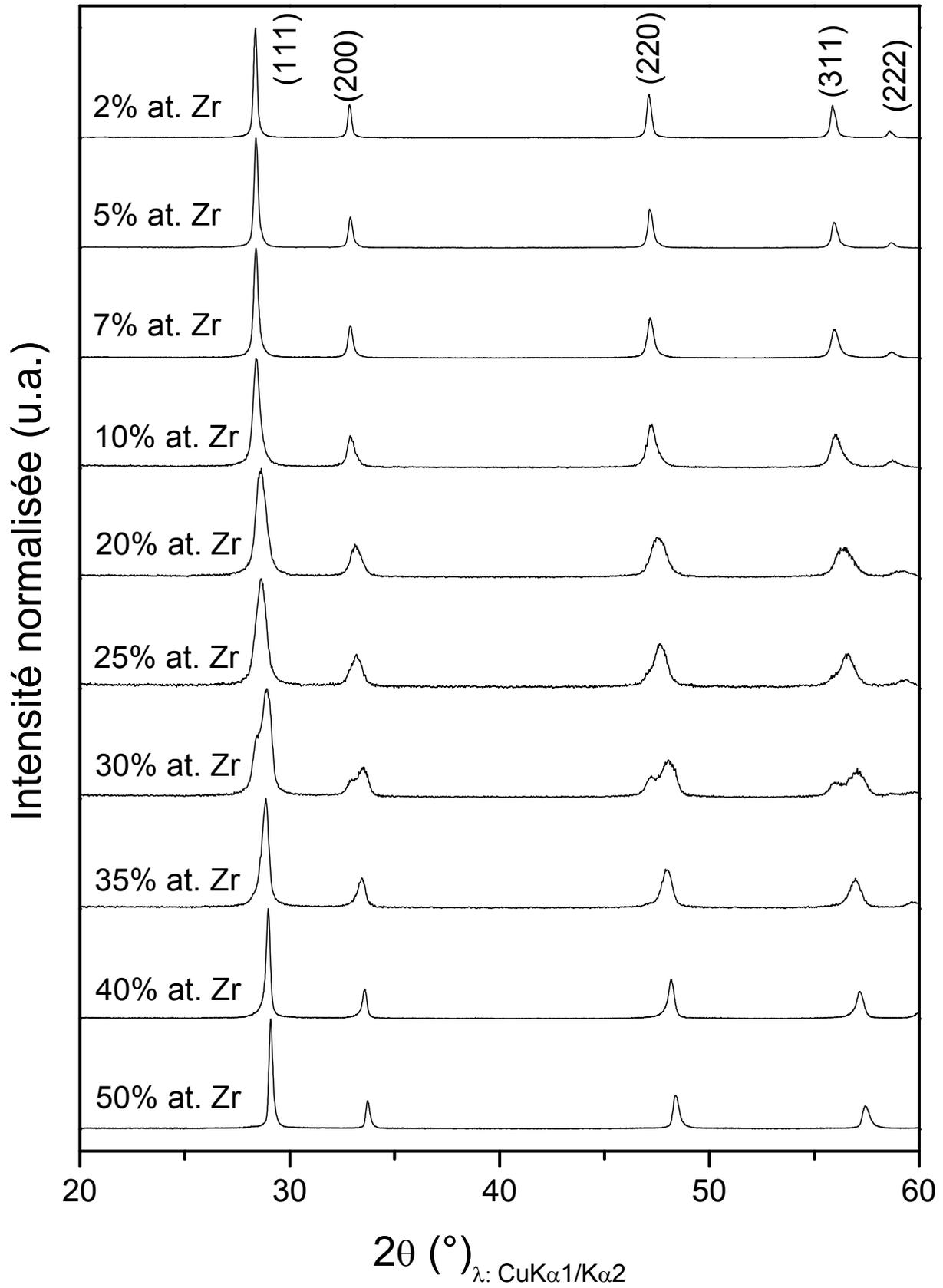


Figure 65: Diffractogrammes des rayons X sur poudre ( $20^\circ < 2\theta < 60^\circ$ ) ( $\text{Cu K}\alpha_1/\text{K}\alpha_2$ ) des composés  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  ( $0,02 < x < 0,5$ ) calcinés à  $700^\circ\text{C}$  sous air

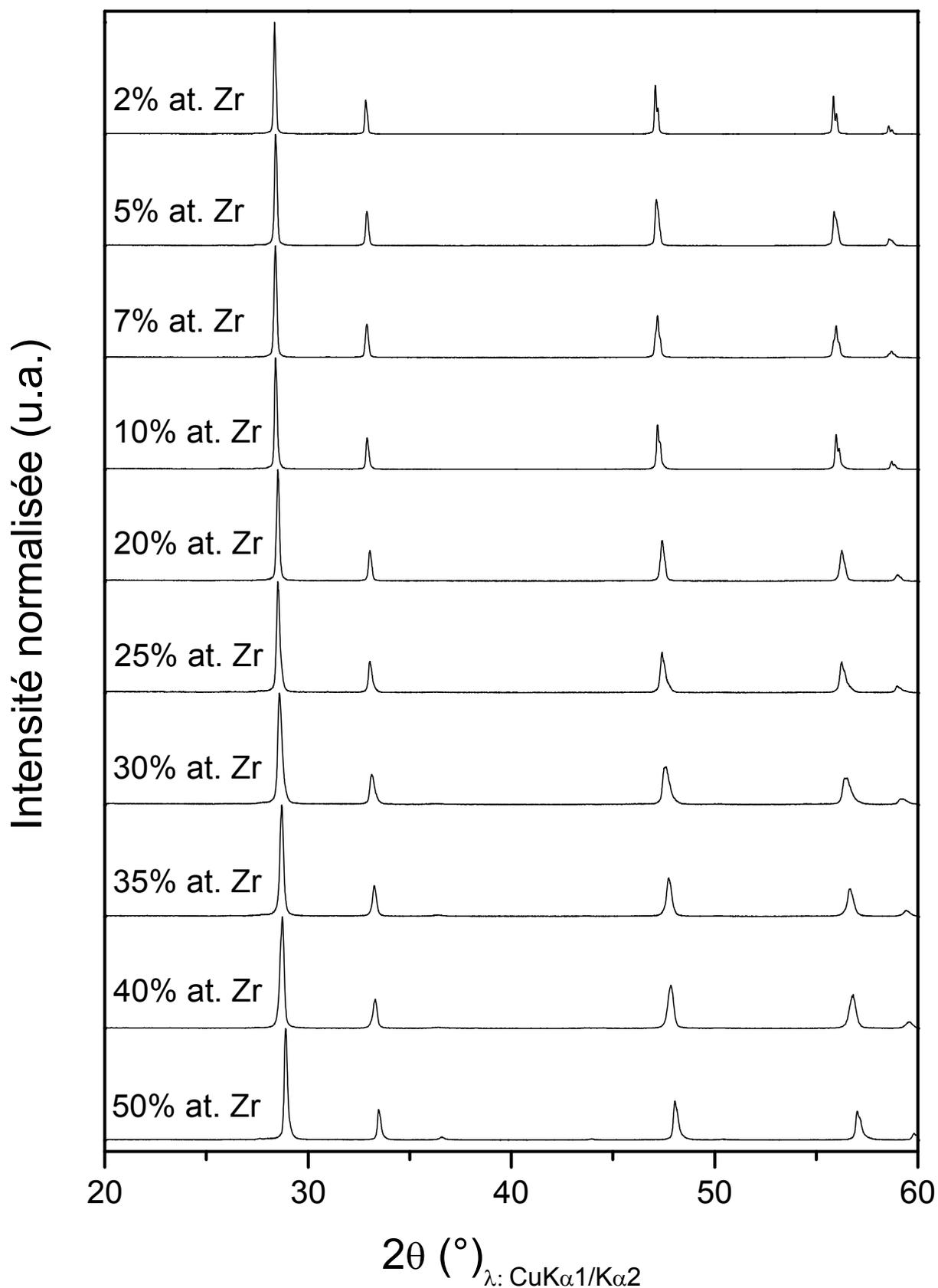


Figure 66 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre ( $20^\circ < 2\theta < 60^\circ$ ) ( $\text{CuK}\alpha_1/\text{K}\alpha_2$ ) des composés  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  ( $0,02 < x < 0,5$ ) calcinés à  $1200^\circ\text{C}$  sous air

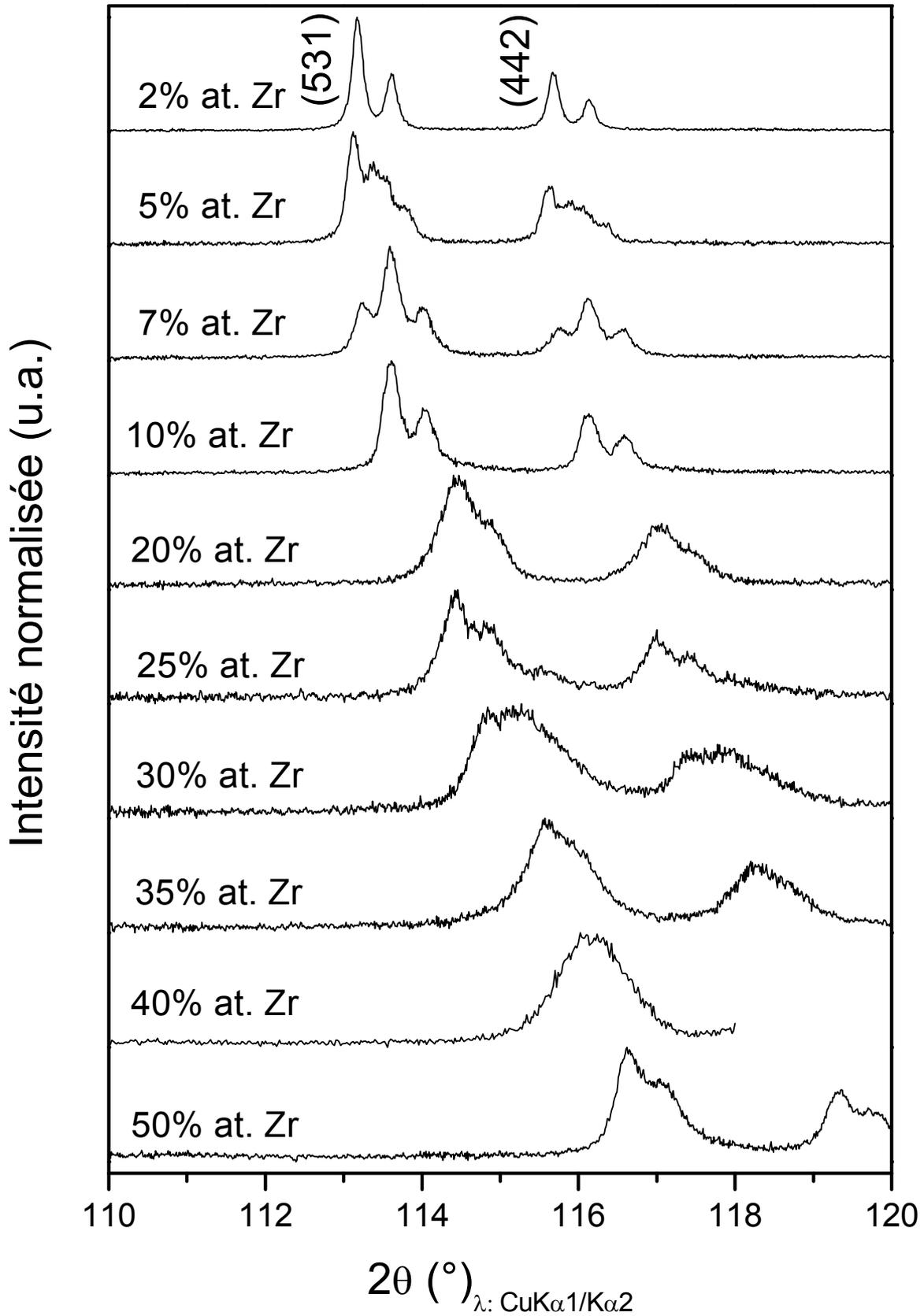
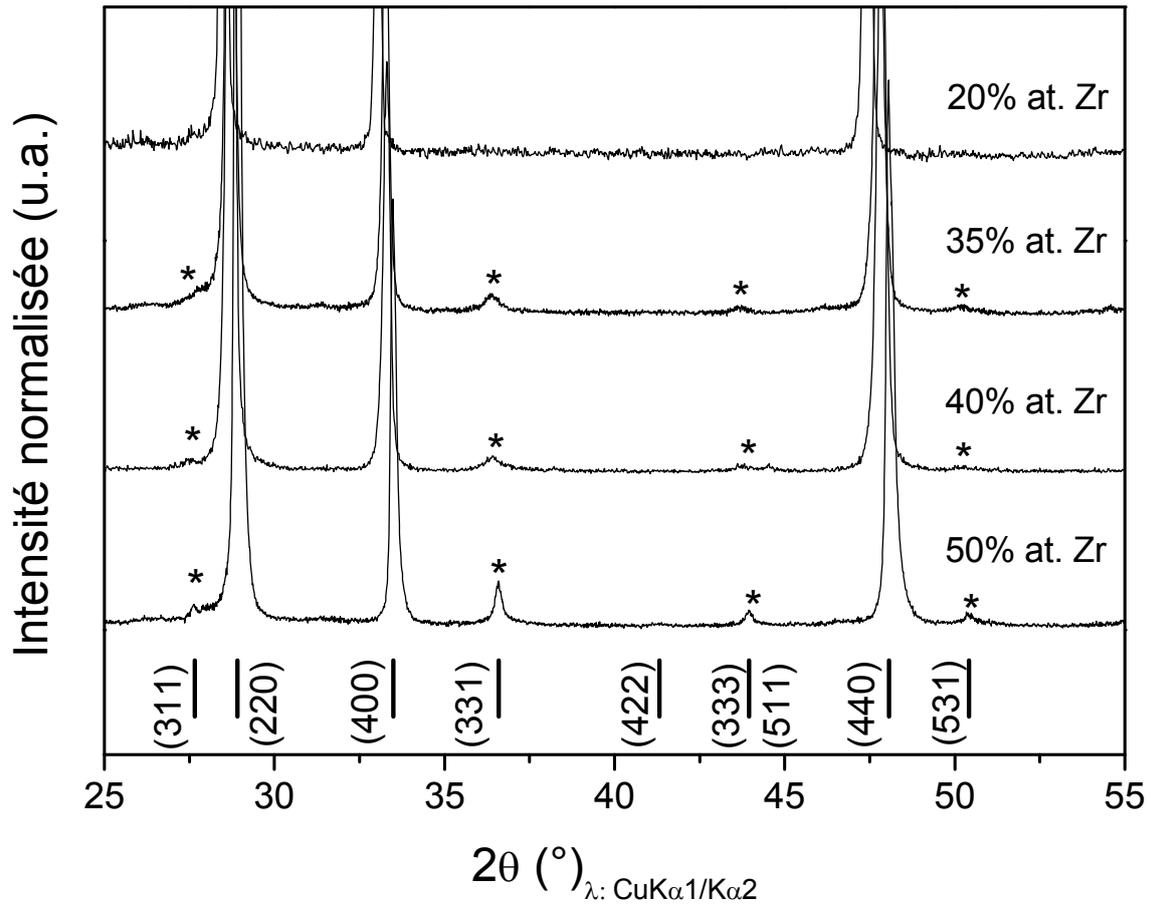


Figure 67 : Diffractogrammes des rayons X ( $\text{Cu K}\alpha_1/\text{K}\alpha_2$ ) sur poudre ( $110^\circ < 2\theta < 120^\circ$ ) des composés  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  ( $0,02 < x < 0,5$ ) calcinés à  $1200^\circ\text{C}$  sous air

Les composés  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  ( $x = 0,5, 0,4, 0,35, 0,2, 0,1, 0,07, 0,05$  et  $0,02$ ) calcinés à  $700\text{ }^\circ\text{C}$  sous air, cristallisent dans le système cubique de groupe d'espace  $Fm-3m$ . Notons que pour les compositions  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  ( $x = 0,3$  et  $0,35$ ), les diffractogrammes des rayons X sur poudre semblent montrer la présence de deux phases de structure fluorine et de paramètres de maille proches. De plus, il est important d'observer l'augmentation progressive de la largeur à mi-hauteur de  $x = 0,02$  à  $x = 0,2$ , mais également de  $x = 0,5$  à  $x = 0,35$ . La largeur à mi-hauteur des pics de diffraction est liée à deux paramètres : la taille des cristallites et le taux de microcontrainte, mais pourrait également traduire des phénomènes d'hétérogénéité en composition. Si l'on considère, en première approximation, que les tailles de cristallites sont équivalentes dans toute la série des composés  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  et que ces composés sont homogènes alors l'augmentation de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction est liée à l'augmentation du taux de microcontraintes associées à la génération de défauts ponctuels. Dans le cas de la série des composés  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$ , ces défauts ponctuels sont probablement associés aux lacunes d'oxygène. Par exemple, pour  $x$  passant de  $0,02$  à  $0,2$ , de structure fluorine, l'augmentation de la largeur à mi-hauteur rend probablement compte de la diminution du taux de  $\text{Pr}^{4+}$  et donc l'augmentation du taux de lacunes d'oxygène. À l'inverse, pour  $x$  passant de  $0,5$  à  $0,35$  de structure fluorine à  $T = 700\text{ }^\circ\text{C}$ , avec la création d'un ordre cationique après calcination à  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  qui rendent compte d'une structure pyrochlore, l'augmentation de la largeur à mi-hauteur correspond à une augmentation du taux de  $\text{Pr}^{4+}$  et l'accroissement d'un désordre lié à la présence d'une valence mixte.

Pour  $T = 1200\text{ }^\circ\text{C}$ , nous observons Figure 66 et Figure 67 la présence d'une seule phase pour les compositions  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  avec  $x = 0,02, 0,1, 0,2, 0,35, 0,4$  et  $0,5$ . Pour  $x \leq 0,2$ , les composés cristallisent dans la structure cubique de type fluorine de groupe d'espace  $Fm-3m$ . Puis, pour  $x \geq 0,35$ , les composés cristallisent dans la structure cubique de type pyrochlore de groupe d'espace  $Fd-3m$  (Figure 68). Entre ces compositions, deux phases sont identifiées associées à deux structures de type fluorine pour  $x = 0,05$  et  $0,07$  et avec un mélange de structure fluorine et de structure pyrochlore pour  $x = 0,25$  et  $0,30$ .

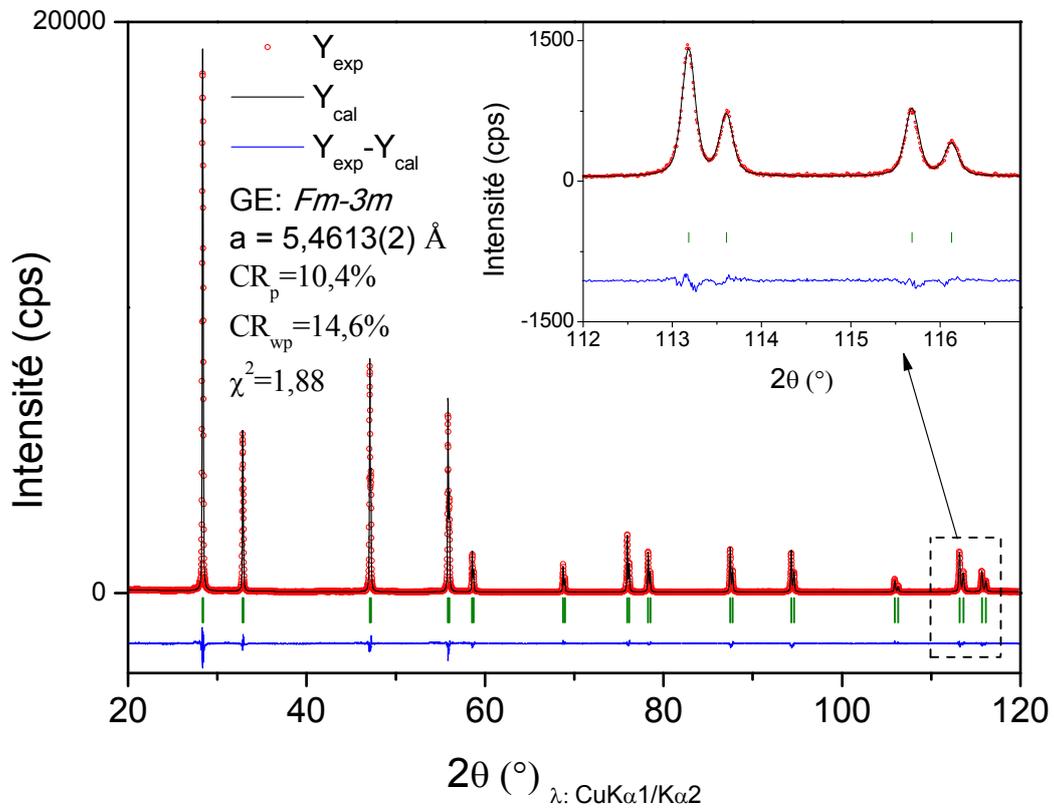


**Figure 68 : Diffractogrammes des rayons X ( $\text{Cu K}\alpha_1/\text{K}\alpha_2$ ) sur poudres des composés  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  ( $x = 0,5, 0,4, 0,35$  et  $0,2$ ) calcinés à  $1200^\circ\text{C}$  sous air de structure type pyrochlore**

Des affinements de type Le Bail à l'aide du logiciel Fullprof® ont été effectués sur chacune de ces compositions (la procédure expérimentale et les paramètres de fiabilité sont détaillés au paragraphe II.2.1 page 74). Le Tableau 35 présente les résultats des affinements de type Le Bail sur la série des composés  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  ( $0 < x < 0,5$ ). La Figure 69 et la Figure 70 présentent un affinement de type Le Bail des diffractogrammes des rayons X sur poudre respectivement des compositions  $\text{Pr}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_{2-y}$  et  $\text{Pr}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_{2-y}$  calcinées à  $1200^\circ\text{C}$ .

x	Structure	a (Å)	
		1 <sup>re</sup> phase	2 <sup>e</sup> phase
0,02	Fluorine	5,462(3)	—
0,05	2 phases Fluorines	5,456(2)	5,465(2)
0,07	2 phases Fluorines	5,446(2)	5,458(2)
0,1	Fluorine	5,443(2)	—
0,2	Fluorine	5,421(2)	—
0,25	Fluorine + Pyrochlore	5,417(2)	10,805(2)
0,3	Fluorine + Pyrochlore	5,406(2)	10,772(2)
0,35	Pyrochlore	10,770(2)	—
0,4	Pyrochlore	10,738(1)	—
0,5	Pyrochlore	10,7080(7)	—

**Tableau 35 : Résultats des affinements de type Le Bail des composés  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  ( $0 < x < 0,5$ ) calcinés à 1200 °C sous air**



**Figure 69 : Diffractogrammes des rayons X (Cu K $\alpha$ 1/K $\alpha$ 2) expérimental (en rouge) et calculé par affinement de type Le Bail (en noir), fonction différence (en bleu) et positions des pics de Bragg (en vert) pour  $\text{Pr}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_{2-y}$  calciné à 1200 °C sous air**

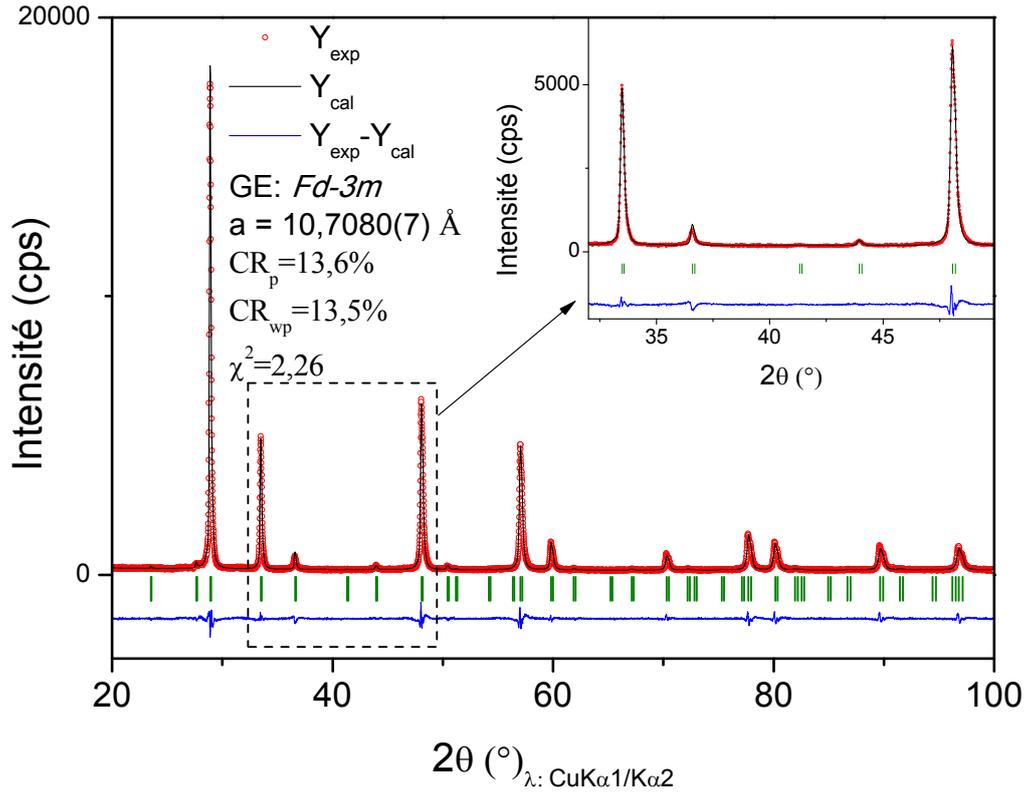


Figure 70 : Diffractogrammes des rayons X ( $\text{Cu K}\alpha 1/\text{K}\alpha 2$ ) expérimental (en rouge) et calculé par affinement de type Le Bail (en noir), fonction différence (en bleu) et positions de Bragg (en vert) pour  $\text{Pr}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_{2-y}$  calciné à  $1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$  sous air

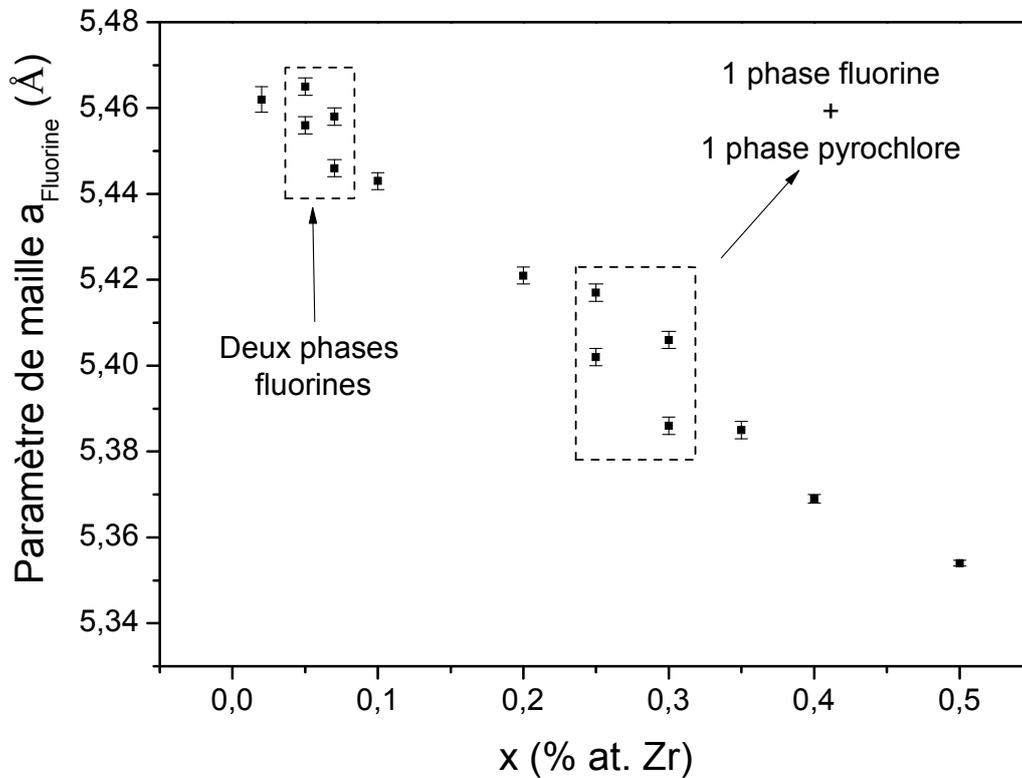


Figure 71 : Évolution du paramètre  $a_{\text{Fluorine}} (\text{Å})$  en fonction du taux de substitution en zirconium ( $a_{\text{pyrochlore}} = 2 \times a_{\text{Fluorine}}$ )

Le Tableau 35 et la Figure 71 montrent une diminution linéaire du paramètre de maille  $a_{\text{Fluorine}}$  avec le taux  $x$  de zirconium passant de  $a_F = 5,462(3) \text{ \AA}$  pour  $\text{Pr}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_{2-y}$  à  $a_F = 10,7080(7) \text{ \AA} / 2 = 5,354 \text{ \AA}$  pour  $\text{Pr}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_{2-y}$ . Il est certain que l'insertion de  $\text{Zr}^{4+}$  provoque cette diminution du paramètre de maille avec une modification du degré d'oxydation du praséodyme comme nous le verrons par la suite. Cette variation des paramètres de maille rend probablement compte de l'influence importante des ions  $\text{Zr}^{4+}$  et de leur environnement (effets stériques), et ce, en raison des tailles respectives des ions  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Pr}^{4+}$  et  $\text{Pr}^{3+}$  en coordinence 6, 7 ou 8 (voir Tableau 36) et du fait de la présence probable de lacunes d'oxygène et d'une valence mixte  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  vu les valeurs des paramètres de maille.

Coordinence	[6]	[7]	[8]
$r(\text{Zr}^{4+}) \text{ (\AA)}$	0,72	0,78	0,84
$r(\text{Pr}^{4+}) \text{ (\AA)}$	0,78	0,89	0,99
$r(\text{Pr}^{3+}) \text{ (\AA)}$	1,013	1,08	1,14

**Tableau 36: Récapitulatif des rayons ioniques du  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Pr}^{4+}$  et  $\text{Pr}^{3+}$  en coordinence 6, 7 ou 8**

### III.2.1.2 Dosage chimique par ICP

Des dosages chimiques par ICP-OES sur une partie des compositions  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  étudiées ont été effectués et montrent que les compositions ciblées lors de l'étape de synthèse sont bien atteintes aux erreurs de mesures près (Tableau 37).

Composition cible	% at. Pr	% at. Ce	Composition réelle
$\text{Pr}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_{2-y}$	98,16	1,84	$\text{Pr}_{0,982}\text{Zr}_{0,018}\text{O}_{2-y}$
$\text{Pr}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_{2-y}$	90,07	9,93	$\text{Pr}_{0,901}\text{Zr}_{0,099}\text{O}_{2-y}$
$\text{Pr}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{2-y}$	80,5	19,5	$\text{Pr}_{0,805}\text{Zr}_{0,195}\text{O}_{2-y}$

**Tableau 37 : Résultats des analyses chimiques par ICP-OES pour les compositions  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$**

### III.2.1.3 Étude XANES-EXAFS au seuil K du zirconium

Comme nous l'avons précisé après l'analyse des données de diffraction des rayons X, il était important de connaître l'environnement local des ions  $\text{Zr}^{4+}$  au sein de ces phases. Les spectres XANES-EXAFS au seuil K du zirconium ( $E_K = 17998 \text{ eV}$ ) ont été obtenus sur la ligne de lumière BM23 à l'ESRF en collaboration avec Carmelo Prestipino (Université de Rennes 1) et Santiago Figueroa (ESRF). L'acquisition a été réalisée en transmission à l'aide d'un monochromateur utilisant le plan réticulaire (111) d'un monocristal de silicium. Les mesures

ont été réalisées sur la série des composés  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  ( $x = 0,02, 0,1, 0,2$  et  $0,5$ ) calcinés à  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  sous air afin de comparer l'environnement local du zirconium dans ces composés. La détermination de l'énergie de seuil  $E_0$ , l'extraction du signal EXAFS  $\chi(k)$ , l'analyse du signal pondéré du spectre EXAFS  $k^3\chi(k)$  et les affinements des paramètres ont été réalisés à l'aide du programme VIPER.

Les affinements des oscillations EXAFS ont été effectués en considérant le signal pondéré du spectre  $k^3\chi(k)$  et une fenêtre gaussienne, délimitant l'espace des  $k$ , située entre  $k_{\min} = 4,5\text{ \AA}^{-1}$  et  $k_{\max} = 12,3\text{ \AA}^{-1}$ , afin de déterminer la transformée de Fourier.

Les spectres XANES au seuil K du zirconium sur la série des composés  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  ( $x = 0,02, 0,1, 0,2$  et  $0,5$ ) calcinés à  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  sous air ne présentent pas de différences notables (Figure 72). On note simplement un décalage vers les plus grandes énergies de la raie blanche (pic le plus intense) et de la première oscillation pour le spectre de la phase pyrochlore qui constitue notre composé modèle ou référence pour le calcul des chemins optiques (traitement des spectres EXAFS). Ceci peut traduire une diminution des distances Zr-O et un environnement légèrement plus covalent (écart à la symétrie  $\text{Oh} \rightarrow \text{D}_{3h}$ ) dans la première sphère de coordination. Ce point sera discuté lors de l'analyse des spectres EXAFS.

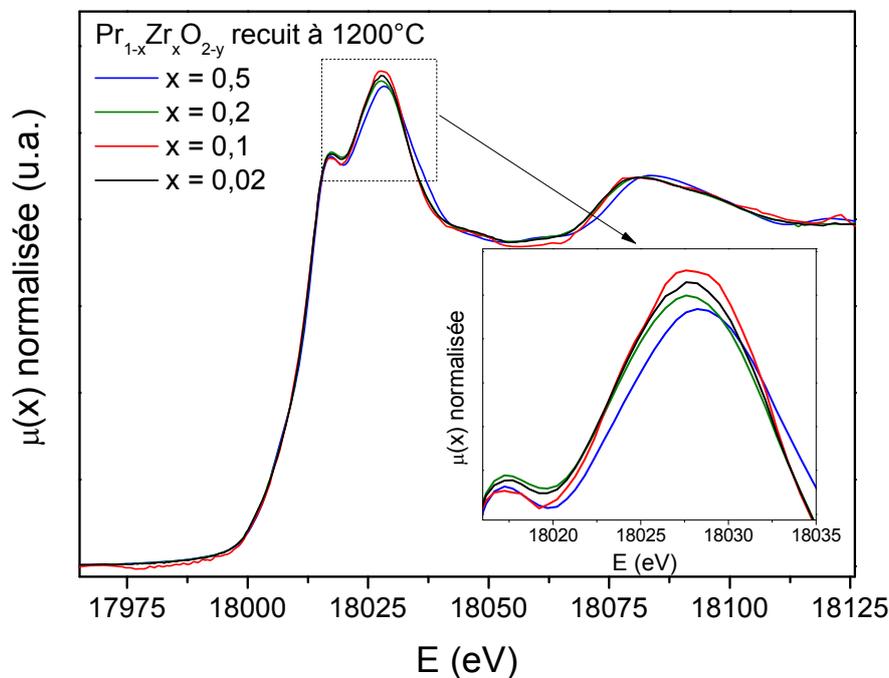
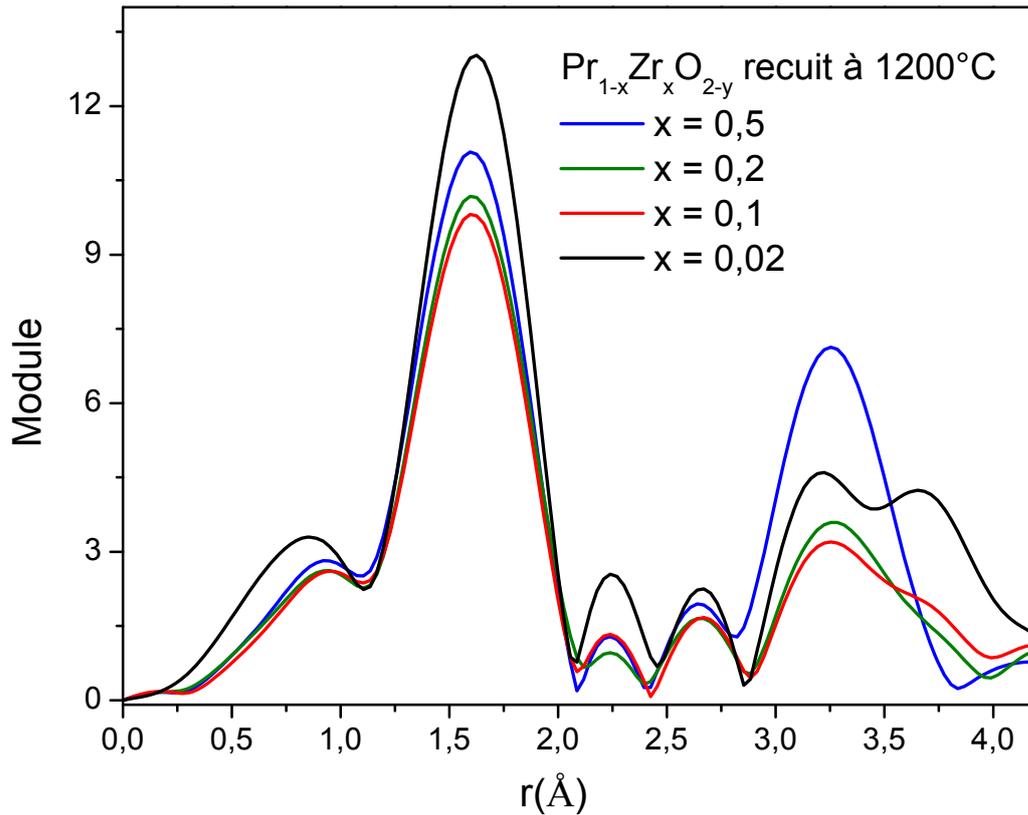


Figure 72 : Spectres XANES au seuil K du zirconium pour la série des composés définis  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  ( $x = 0,02, 0,1, 0,2$  et  $0,5$ ) calcinés à  $1200\text{ }^\circ\text{C}$



**Figure 73 : Transformées de Fourier des oscillations EXAFS pour les composés de formulation  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  ( $x = 0,02, 0,1, 0,2$  et  $0,5$ )**

La transformée de Fourier des signaux EXAFS  $k^3\chi(k)$  relatifs aux composés  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  ( $x = 0,02, 0,1, 0,2$  et  $0,5$ ) calcinés à  $1200^\circ\text{C}$  sous air comporte deux sphères de coordination (jusqu'aux environs de  $4,5 \text{ \AA}$ ) attribuables aux distributions Zr-O et Zr-Zr(Pr). La comparaison des transformées de Fourier des signaux EXAFS (Figure 73) des composés  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  ( $x = 0,02, 0,1, 0,2$  et  $0,5$ ) calcinés à  $1200^\circ\text{C}$  sous air montre la très faible variation des distances Zr-O (autour de  $2,10 \text{ \AA}$ ) en fonction du taux de zirconium. En revanche, concernant la deuxième couche atomique qui correspond aux distances Zr-Zr et Zr-Pr, une distribution nettement différente est observée rendant compte de la variation de ces distances interatomiques. Ces variations peuvent être expliquées par la diminution des contributions Zr-Zr lorsque  $x$  diminue, mais également par la présence de deux contributions Zr-Pr l'une correspondant aux distances  $\text{Zr}^{4+}\text{-Pr}^{4+}$  et l'autre  $\text{Zr}^{4+}\text{-Pr}^{3+}$ . Pour mieux appréhender ces phénomènes, des affinements des deux premières sphères de coordination (distances Zr-O et Zr-Zr(Pr)) ont été effectués sur les quatre composés à l'aide du programme VIPER et ont conduit à l'affinement de 7 paramètres (distances radiales, facteur de Debye-Waller, coordinence du zirconium et décalage en énergie) pour chacune des compositions. Concernant la composition  $\text{Pr}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{2-y}$ , 9 paramètres ont été affinés. Les Figure 74 et Figure 75 donnent

deux exemples d'affinement de la transformée de Fourier des signaux EXAFS des composés  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  ( $x = 0,2$  et  $0,5$ ) calcinés à  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  sous air. Le Tableau 38 récapitule les résultats des affinements des différents paramètres.

Le composé modèle de départ des affinements utilisé est  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  au sein duquel, tout le praséodyme est à l'état de valence +III. Ainsi, dans ce composé, la première sphère de coordination du Zr se situe autour de  $2,10\text{ \AA}$  et la deuxième sphère est composée à 50 % de distances Zr-Zr et de 50 % de distance Zr-Pr à  $3,78\text{ \AA}$ . Dans le composé  $\text{Pr}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_{2-y}$  calciné à  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  sous air, 3 distances ont été affinées ; la première autour de  $2,10\text{ \AA}$  correspondant à du zirconium en coordinence 6 et les deux suivantes (Zr-Zr et Zr-Pr) autour de  $2,80\text{ \AA}$ .

Pour  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  ( $x = 0,2$  et  $0,1$ ), la distance Zr-O varie très peu (autour de  $2,11\text{ \AA}$ ). Ainsi, lorsque le taux d'insertion en zirconium diminue, la coordinence de celui-ci est très peu affectée. Cependant, pour le composé  $\text{Pr}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_{2-y}$ , une légère augmentation des distances Zr-O est observée ( $\approx 2,13\text{ \AA}$ ) correspondant probablement à une augmentation de sa coordinence (coordinence 7). De plus pour ce dernier, le facteur de Debye-Waller lié au désordre est le plus faible ( $2\sigma^2 = 0,056\text{ \AA}^2$ ) ce qui corrobore le fait que la coordinence est bien supérieure à 6. D'après le calcul des rayons ioniques, une liaison Zr-O associée à une coordinence 7 correspond à une distance de  $2,15\text{ \AA}$ .

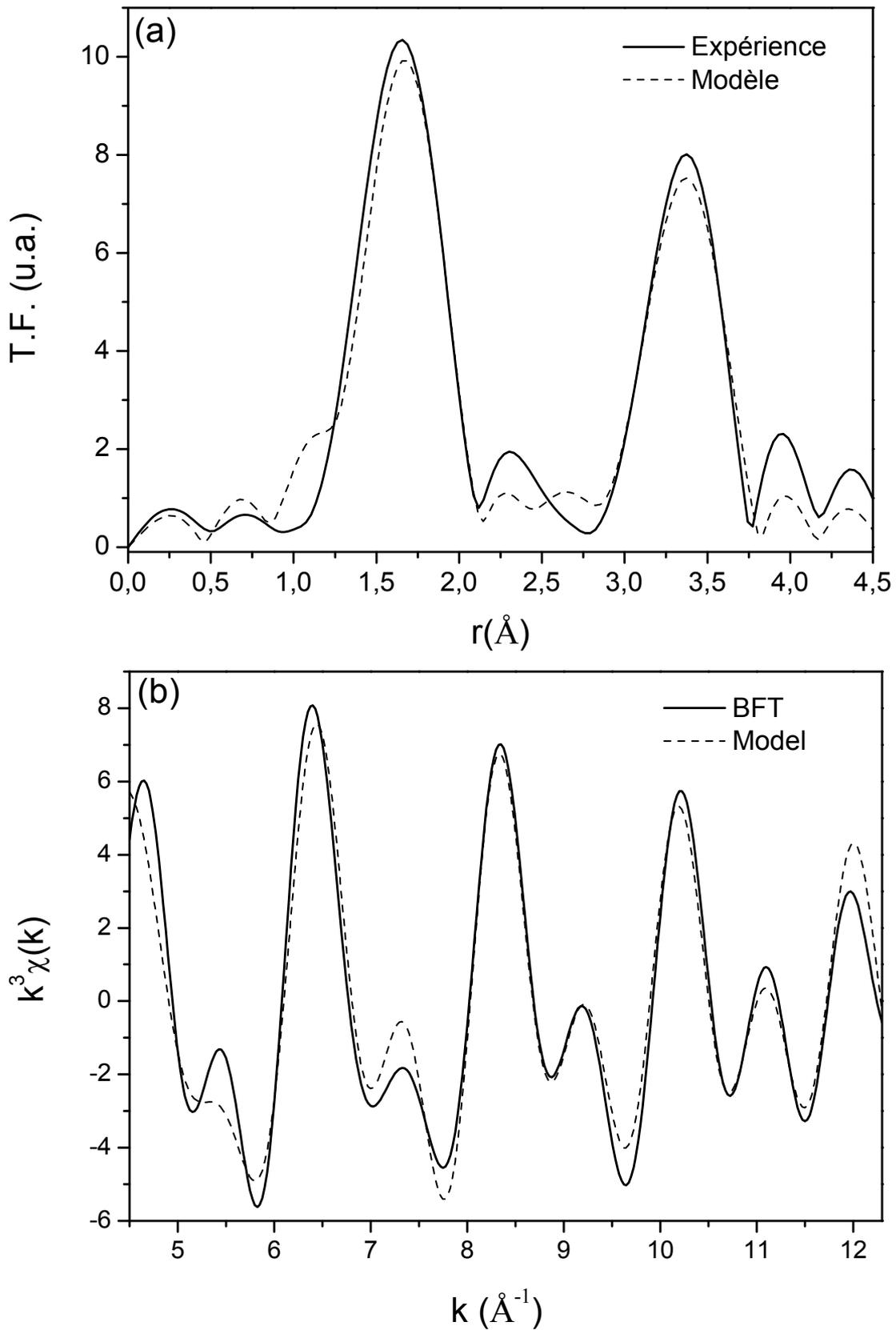


Figure 74 : Transformée de Fourier (a) et transformée de Fourier inverse (b) du signal EXAFS expérimental (traits pleins) et calculé (pointillés) du composé  $\text{Pr}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{2-y}$  calciné à  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  sous air

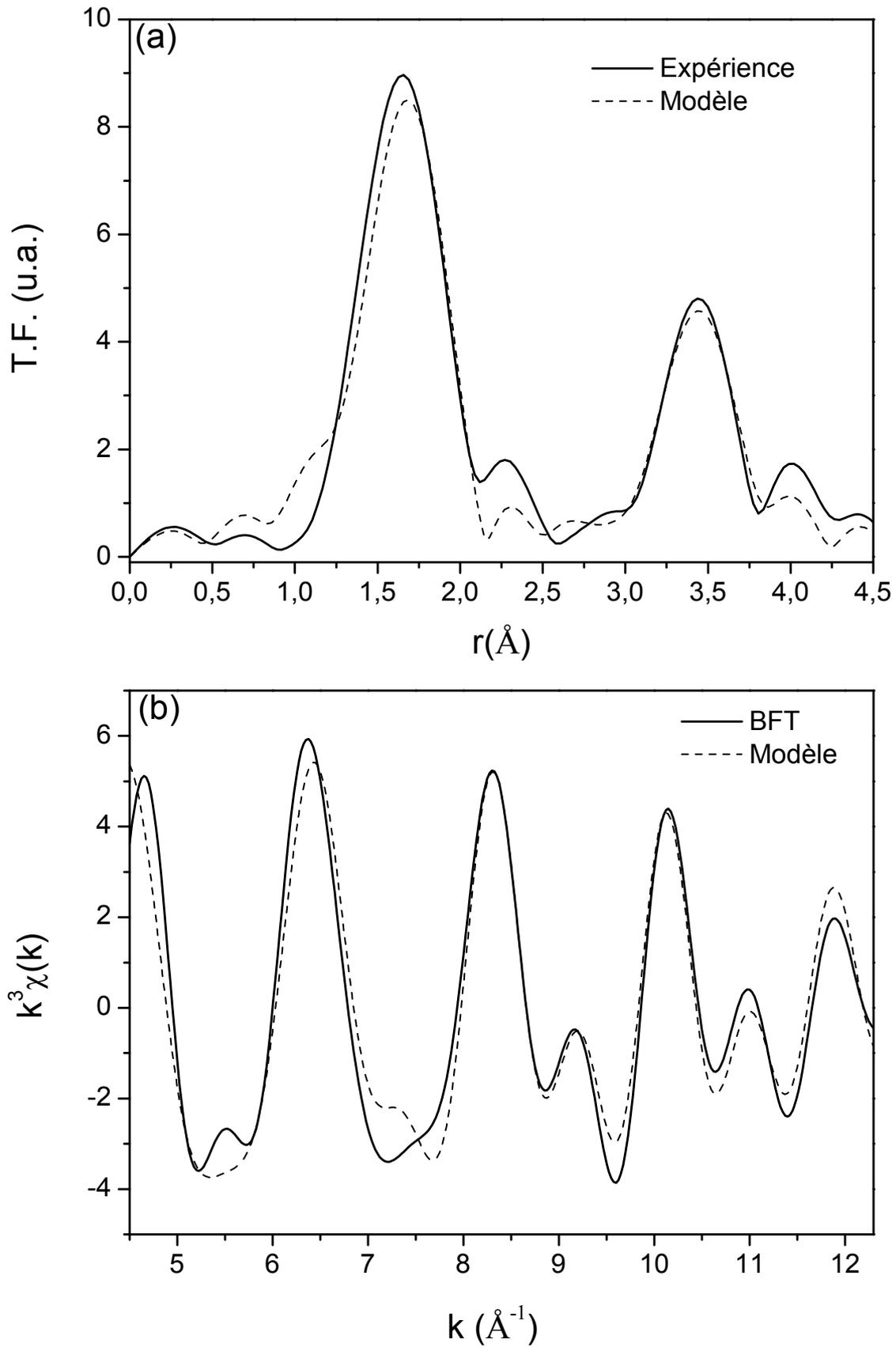


Figure 75 : Transformée de Fourier (a) et transformée de Fourier inverse (b) du signal EXAFS expérimental (traits pleins) et calculé (pointillés) du composé  $\text{Pr}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{2-y}$  calciné à 1200 °C sous air

Distances	Variables affinées	x=0,5	x=0,2	x=0,1	x=0,02
	$E_0$	-7,5	-7,9	-8,2	-4,2
Zr-O	$n_1$	6	6	6	7
	$r_1$ (Å)	2,101(4)	2,113(5)	2,114(5)	2,128(6)
	$2\sigma_1$ (Å <sup>2</sup> )	0,0056(5)	0,0065(6)	0,0062(6)	0,0056(7)
Zr-Pr <sup>4+</sup>	$n_2$	—	4,8	6,6	8
	$r_2$ (Å)	—	3,65(1)	3,708(8)	3,72(2)
	$2\sigma_2$ (Å <sup>2</sup> )	—	0,011(1)	0,0116(9)	0,014(2)
Zr-Pr <sup>3+</sup>	$n_3$	6	4,8	5,4	4
	$r_3$ (Å)	3,814(3)	3,88(2)	3,97(2)	4,01(1)
	$2\sigma_3$ (Å <sup>2</sup> )	0,0043(3)	0,014	0,023(2)	0,0062(9)
Zr-Zr	$n_4$	6	2,4	—	—
	$r_4$ (Å)	3,807(5)	3,881(8)	—	—
	$2\sigma_4$ (Å <sup>2</sup> )	0,0072(3)	0,0049(7)	—	—

**Tableau 38 : Résultats des affinements des transformées de Fourier des signaux EXAFS des composés  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  ( $x = 0,02, 0,1, 0,2$  et  $0,5$ ) calcinés à  $1200^\circ\text{C}$  sous air**

Concernant la deuxième sphère de coordination, il a été nécessaire de l'affiner à l'aide des chemins optiques Zr-Zr dans le seul cas du composé  $\text{Pr}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{2-y}$ . En effet, en deçà de  $x = 0,2$  il semble que les contributions Zr-Zr soient négligeables ce qui témoigne probablement de la bonne homogénéité cationique de ces composés.

La difficulté à affiner la deuxième sphère de coordination à l'aide d'un seul jeu de distance Zr-Pr nous a amené à envisager la présence de distances  $\text{Zr}^{4+}\text{-Pr}^{4+}$  et  $\text{Zr}^{4+}\text{-Pr}^{3+}$ . Cependant, nous avons vu au paragraphe III.2.1.1 page 121, que la variation du paramètre de maille des composés  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  témoigne aussi probablement d'une diminution du ratio  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  lorsque  $x$  augmente. La difficulté de l'affinement de la deuxième sphère de coordination provient donc du poids à donner à chacune des contributions  $\text{Zr}^{4+}\text{-Pr}^{4+}(\text{Pr}^{3+})$ . Pour nous affranchir de ce problème, nous nous sommes inspiré des ratios  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  déterminés à l'aide des mesures magnétiques (voir paragraphe III.2.2.2 page 139).

Ainsi, à l'aide des affinements des signaux EXAFS et de leurs transformées de Fourier des composés  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$ , nous avons montré que les distances  $\text{Zr}^{4+}\text{-Pr}^{3+}$  augmentent avec la diminution du taux d'insertion en zirconium passant de  $3,807(5)$  Å pour  $\text{Pr}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_{2-y}$  (autour de 100 % de  $\text{Pr}^{3+}$ ) à  $4,01(1)$  Å pour  $\text{Pr}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_{2-y}$ . Parallèlement, les distances  $\text{Zr}^{4+}\text{-Pr}^{4+}$  augmentent légèrement passant de  $3,65(1)$  Å pour  $\text{Pr}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{2-y}$  à  $3,72(2)$  Å pour  $\text{Pr}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_{2-y}$ .

### III.2.2 Détermination du degré d'oxydation du praséodyme

#### III.2.2.1 Étude XANES au seuil $L_{\text{III}}$ du praséodyme

L'étude XANES au seuil  $L_{\text{III}}$  du praséodyme a été effectuée sur la ligne de lumière BM23 à l'ESRF, les conditions expérimentales ainsi que le principe de la mesure et les composés références pour 100 % de  $\text{Pr}^{4+}$  et 100 % de  $\text{Pr}^{3+}$  sont détaillées au paragraphe II.3.1.1 pages 90-93.

Les mesures XANES au seuil  $L_{\text{III}}$  du Pr effectuées sur les composés  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  (avec  $x = 0,02, 0,1, 0,2$  et  $0,5$ ) ont montré que dans tous ces composés le praséodyme adopte une valence mixte  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  (Figure 76) de par la présence d'une double structure d'intensité variable traduisant les deux configurations possibles  $4f^0$  et  $4f^1$ . De plus, on observe une diminution relative de l'intensité du pic autour de 5980 eV lors de l'insertion de zirconium ce qui rend compte de la diminution du ratio  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ . Pour déterminer, les ratios  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  dans chacune de ces compositions, des affinements des spectres XANES à l'aide des spectres des composés références (100 %  $\text{Pr}^{4+}$  et 100 %  $\text{Pr}^{3+}$ ) ont été effectués (Figure 77 et Figure 78).

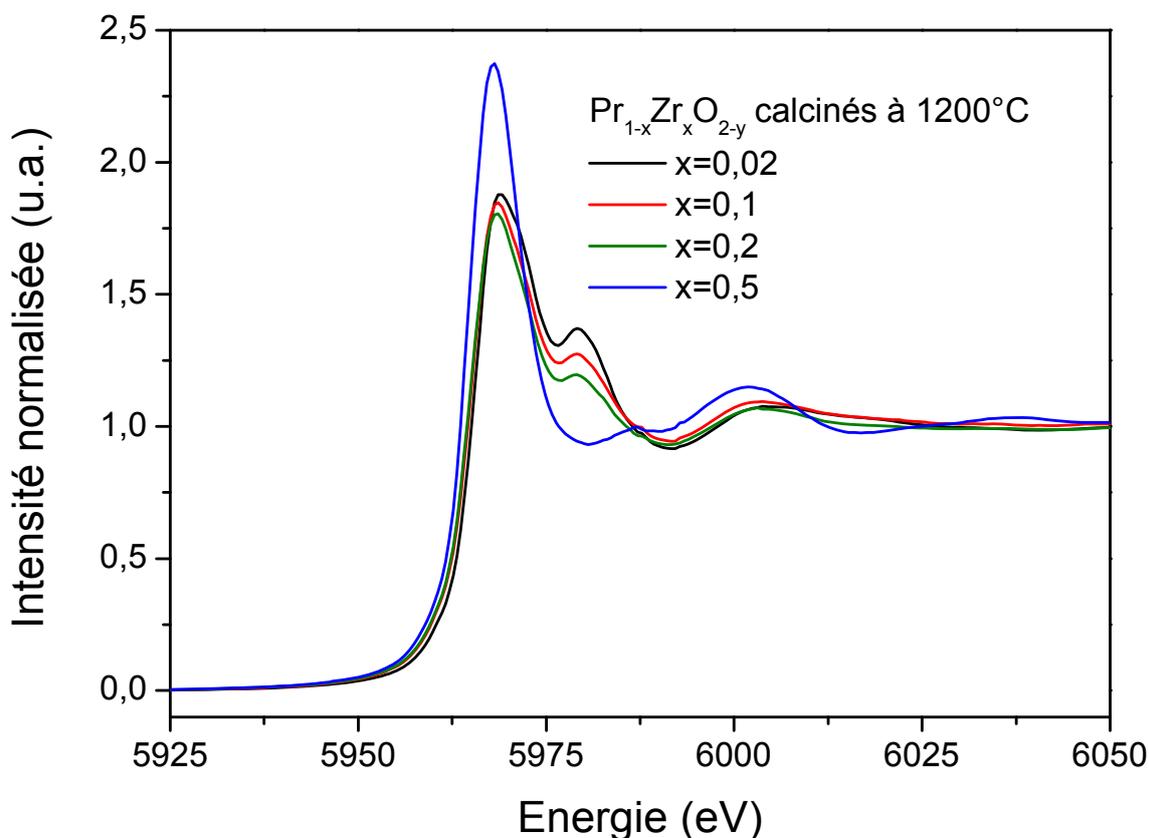


Figure 76 : Spectres XANES au seuil  $L_{\text{III}}$  du praséodyme des composés  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  (avec  $x = 0,02, 0,1, 0,2$  et  $0,5$ ) calcinés à  $1200^\circ\text{C}$  sous air

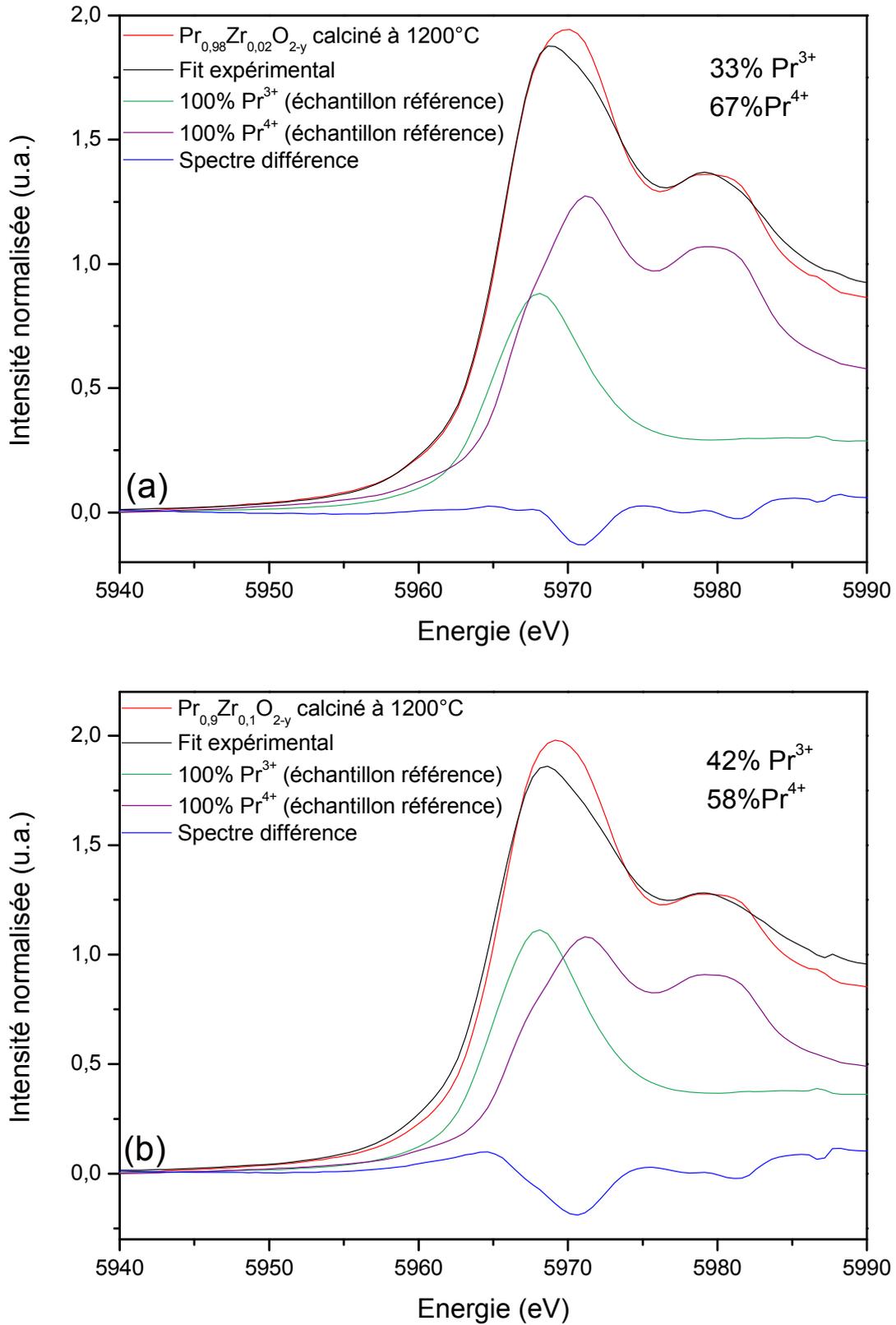


Figure 77 : Affinement du ratio  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  à l'aide de mesures XANES au seuil  $\text{L}_{III}$  du Pr pour la suite de composés définis de formulation chimique  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  avec  $x = 0,02$  (a),  $x = 0,1$  (b)

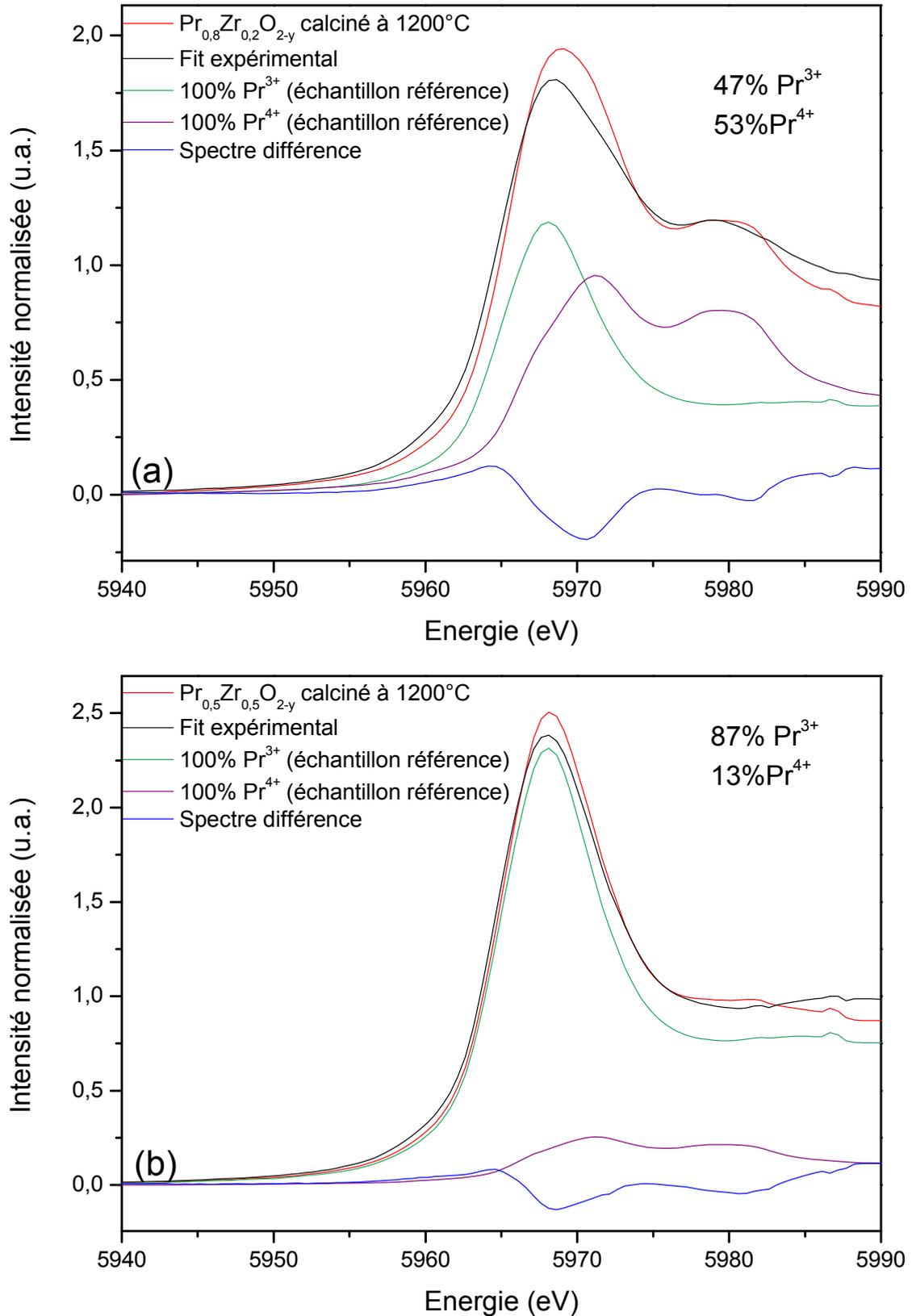


Figure 78 : Affinement du ratio  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  à l'aide de mesures XANES au seuil  $\text{L}_{\text{III}}$  du Pr pour la suite de composés définis de formulation chimique  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$   $x = 0,2$  (a) et  $x = 0,5$  (b)

Les affinements des spectres XANES au seuil  $L_{III}$  du Pr des compositions  $Pr_{1-x}Zr_xO_{2-y}$  ( $x = 0,02, 0,1, 0,2$  et  $0,5$ ) ont permis de déterminer les taux de  $Pr^{4+}$  au sein de ces composés calcinés à 1200 °C. Le Tableau 39 récapitule les %  $Pr^{4+}$  déterminés par affinement des spectres XANES. Compte tenu de la qualité des affinements réalisés, il est clair que l'incertitude reste importante (voir paragraphe II.3.2.1.2 page 105).

Composition	% $Pr^{4+}$
$Pr_{0,98}Zr_{0,02}O_{2-y}$	67
$Pr_{0,9}Zr_{0,1}O_{2-y}$	58
$Pr_{0,8}Zr_{0,2}O_{2-y}$	53
$Pr_{0,5}Zr_{0,5}O_{2-y}$	13

**Tableau 39 : Taux d'ions  $Pr^{4+}$  déterminés par affinement des spectres XANES des composés  $Pr_{1-x}Zr_xO_{2-y}$  ( $x = 0,02, 0,1, 0,2$  et  $0,5$ ) calcinés à 1200 °C à l'air**

### III.2.2.2 Détermination du degré d'oxydation du praséodyme par mesures magnétiques

Afin de s'assurer de l'état de valence mixte  $Pr^{4+}(4f^1)/Pr^{3+}(4f^2)$  au sein des composés  $Pr_{1-x}Zr_xO_{2-y}$  ( $x = 0,02, 0,1, 0,2, 0,35, 0,4$  et  $0,5$ ) calcinés à 1200 °C des mesures magnétiques ont été réalisées sur le principe exposé au paragraphe II.3.1.2 pages 98-101.

La Figure 79 présente l'évolution de l'inverse de la susceptibilité paramagnétique molaire (par mole de Pr) en fonction de la température. Le Tableau 40 récapitule les compositions, la pente et  $\theta_p$  de  $1/\chi=f(T)$ , la constante de Curie molaire, le  $\mu_{eff}$  (par mole de Pr) correspondant et le % de  $Pr^{4+}$  déduit.

Nous observons au Tableau 40 deux valeurs de %  $Pr^{4+}$  déduites des mesures magnétiques, la première colonne correspond aux valeurs déduites en prenant en compte des  $\mu_{eff}$  du  $Pr^{4+}$  et du  $Pr^{3+}$  théoriques. La dernière colonne, quant à elle est relative aux valeurs de %  $Pr^{4+}$  qui ont été recalculées en prenant en compte des valeurs de  $\mu_{eff}$  expérimentales.

En effet, Hinatsu *et coll.* [ref] ont montré que dans des composés de type  $A_2LnO_3$  ( $A = Li$  et  $Na$  et  $Ln = Pr$ ), où le praséodyme est à l'état de valence +IV, les moments magnétiques effectifs expérimentaux sont fortement modifiés par des effets de couplage spin-orbite et/ou de champ cristallin. Par exemple, pour les composés  $Li_2PrO_3$  et  $Na_2PrO_3$ , les moments effectifs sont égaux à  $1,75\mu_B$  et  $0,99\mu_B$  respectivement ; ces valeurs sont bien éloignées de la valeur théorique du moment effectif du  $Pr^{4+}$  ( $\mu_{eff}(Pr^{4+}) = 2,54\mu_B$ ). La difficulté résultait alors à trouver un composé de type  $Pr_{1-x}Zr_xO_{2-y}$  présentant 100 % de  $Pr^{4+}$ , nous permettant d'approcher la valeur du moment magnétique effectif expérimentale du  $Pr^{4+}$  dans ce

type de composés. Au paragraphe III.4.2 page 159 sera présenté la composition  $\text{Pr}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_2$  obtenue après cyclage redox de paramètre de maille  $a \approx 5,393(1) \text{ \AA}$  qui ne contient que des ions  $\text{Pr}^{4+}$ . Le moment effectif ( $\mu_{\text{eff}}$ ) expérimental de ce composé est de  $2,24\mu_{\beta}$  (valeur inférieure au  $\mu_{\text{eff}}$  théorique du  $\text{Pr}^{4+}$ ). Le même type de raisonnement nous a amené à considérer que la valeur du  $\mu_{\text{eff}}$  expérimental correspondant à 100 % de  $\text{Pr}^{3+}$  est de  $3,51\mu_{\beta}$  dans les composés de type  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$ . Cette valeur expérimentale de  $\mu_{\text{eff}}$  a été mesurée pour la composition  $\text{Pr}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_{2-y}$  qui est connue dans la littérature pour présenter 100 % de  $\text{Pr}^{3+}$ .

Ainsi, la dernière colonne du Tableau 40, correspondant au %  $\text{Pr}^{4+}$  corrigé (dédit des mesures magnétiques), a été obtenue en prenant en compte des valeurs de  $\mu_{\text{eff}}$  expérimentales de  $2,24\beta$  et  $3,58\beta$  pour le  $\text{Pr}^{4+}$  et le  $\text{Pr}^{3+}$  respectivement dans cette série de composés de formule  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$ .

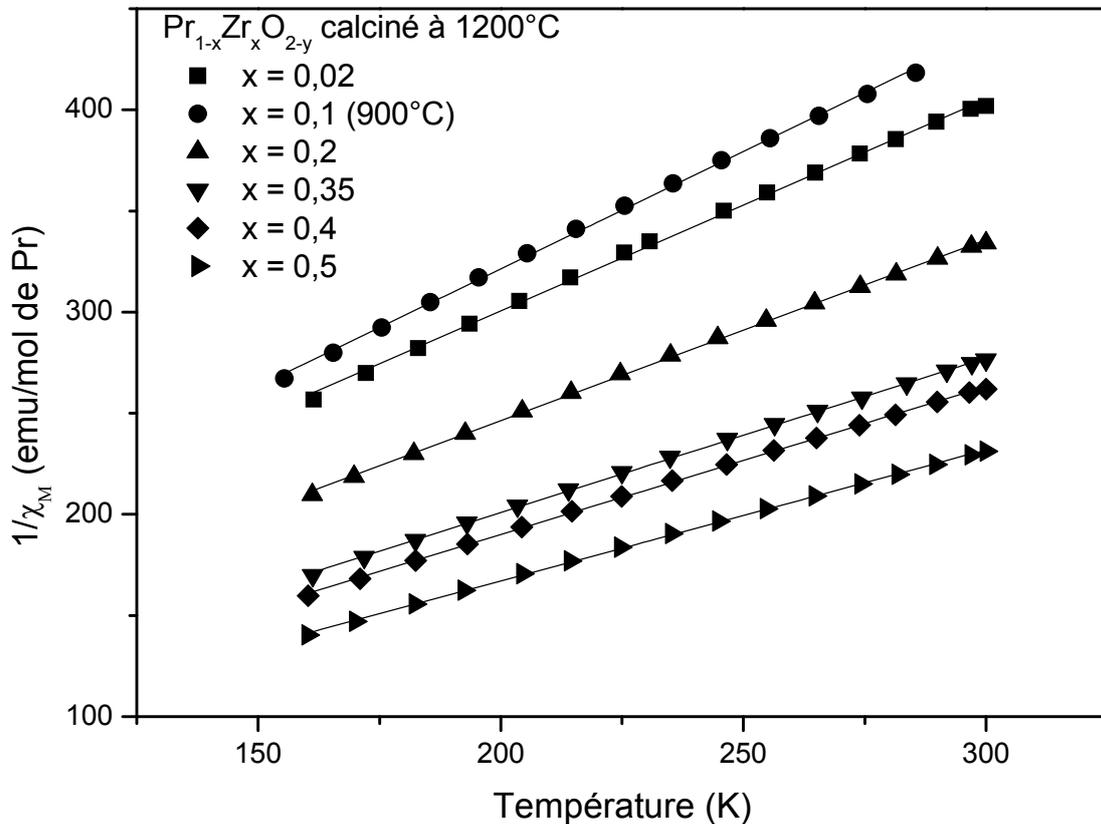


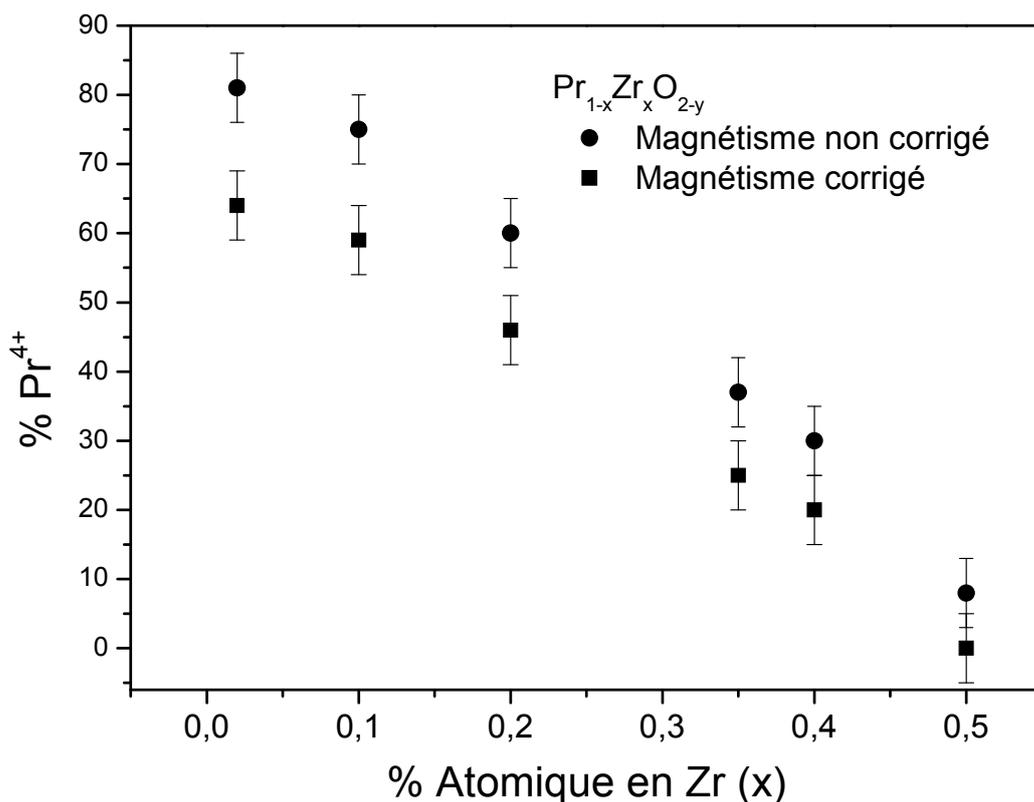
Figure 79 : Inverse de la susceptibilité magnétique molaire du composé  $\text{Pr}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_{2-y}$  calciné à 1200 °C sous air

Cet écart aux valeurs théoriques des moments effectifs de  $\text{Pr}^{3+}$  ( $4f^2$ ) et  $\text{Pr}^{4+}$  ( $4f^1$ ) associés à des mesures magnétiques réalisées à  $T > 150$  K ne peut s'expliquer que par des effets de couplage spin-orbite ( $L + S$ ) plutôt que de champ cristallins, ce dernier influençant les mesures magnétiques surtout à basse température (paramagnétisme de Van-Vleck). La stabilisation d'ions  $\text{Pr}^{3+}$  et  $\text{Pr}^{4+}$  au sein d'environnements de coordinence 8, 7 et/ou 6 pourrait en effet expliquer les différents effets de couplage spin-orbite. C'est pour le composé  $\text{Pr}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_2$  où tous les ions  $\text{Pr}^{4+}$  sont en coordinence 8, comme dans la solution solide  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_2$  exposée au chapitre II, que l'écart au  $\mu_{\text{eff}}$  théorique de l'ion  $\text{Pr}^{4+}$  ( $4f^1$ ) ( $2,58\mu_B$ ) est le plus important ( $2,24\mu_B$ ). A haute température, le peuplement des différents états excités de moment cinétique et de spin différents ( $J = L + S$ ) conduit à une valeur du moment effectif plus faible pour l'ion  $\text{Pr}^{4+}$  en coordinence 8.

Il est important de noter que pour l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  en coordinence 6, le moment magnétique effectif est plus grand que le moment théorique (composé  $\text{Pr}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_{1,51}$  présenté au paragraphe III.3.2.2 page 155)

Composition	Pente	$\theta_p$	Constante de Curie molaire (emu.CGS.K <sup>-1</sup> )	$\mu_{\text{eff}}$	% de $\text{Pr}^{4+}$	% de $\text{Pr}^{4+}$ corrigé
$\text{Pr}^{4+}$ théorique	—	—	0,806	$2,54\beta$	100	—
$\text{Pr}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_{2-y}$	$1,04 \pm 0,01$	$-91 \pm 3$	0,96	$2,77\beta$	$81 \pm 5$	$64 \pm 5$
$\text{Pr}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_{2-y}$	$1,00 \pm 0,01$	$-92 \pm 3$	1,00	$2,83\beta$	$75 \pm 5$	$59 \pm 5$
$\text{Pr}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_{2-y}$ cyclé	$1,58 \pm 0,01$	$-150 \pm 3$	0,63	$2,24\beta$	—	$100 \pm 5$
$\text{Pr}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{2-y}$	$0,894 \pm 0,005$	$-67 \pm 2$	1,12	$2,99\beta$	$60 \pm 5$	$46 \pm 5$
$\text{Pr}_{0,65}\text{Zr}_{0,35}\text{O}_{2-y}$	$0,764 \pm 0,004$	$-48 \pm 1$	1,31	$3,24\beta$	$37 \pm 5$	$25 \pm 5$
$\text{Pr}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_{2-y}$	$0,734 \pm 0,004$	$-44 \pm 1$	1,36	$3,29\beta$	$30 \pm 5$	$20 \pm 5$
$\text{Pr}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_{2-y}$	$0,647 \pm 0,003$	$-38 \pm 1$	1,54	$3,51\beta$	$8 \pm 5$	$0 \pm 5$
$\text{Pr}^{3+}$ théorique	—	—	1,602	$3,58\beta$	0	—

**Tableau 40 : Pente et  $\theta_p$  de la droite représentant l'évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire en fonction de la température, constante de Curie molaire et le pourcentage de  $\text{Pr}^{4+}$  déduit**



**Figure 80 : Variation du taux de  $\text{Pr}^{4+}$  déterminé par mesures magnétiques en fonction du taux de  $\text{Zr}^{4+}$**

Ainsi, les mesures magnétiques, à l'instar des affinements des spectres XANES nous ont permis de conclure sans ambiguïté que lorsque le taux de substitution en zirconium augmente dans les composés  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  calcinés à 1200 °C sous air, le taux de praséodyme tétravalent diminue pour atteindre une valeur quasi nulle pour la composition  $\text{Pr}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_{2-y}$ . Il semble donc clair que la substitution de  $\text{Zr}^{4+}$  ( $r(\text{Zr}^{4+}) = 0,70 \text{ \AA}$  en coordinence 6) au Pr entraîne la formation d'ions  $\text{Pr}^{3+}$  ( $r(\text{Pr}^{3+}) = 1,13 \text{ \AA}$  contre  $r(\text{Pr}^{4+}) = 0,97 \text{ \AA}$  en coordinence 8) et peut s'expliquer en termes de liaisons antagonistes. Une liaison plus covalente comme Zr-O en coordinence octaédrique va forcer les ions Pr à adopter des environnements plus ioniques avec des ions  $\text{Pr}^{3+}$  en coordinence 8.

### III.2.3 Conclusions

Dans ce paragraphe, nous avons montré que les composés  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  calcinés à 1200 °C cristallisent dans la structure cubique de groupe d'espace  $Fm-3m$  pour  $x < 0,2$  et dans la structure cubique de groupe d'espace  $Fd-3m$  pour  $x > 0,35$ . La diminution du taux de  $\text{Pr}^{4+}$  avec la substitution du zirconium pressentie du fait de la variation du paramètre de maille a été confirmée à l'aide de mesures XANES au seuil  $L_{III}$  du Pr, mais également à l'aide de mesures

magnétiques. Ces deux techniques nous ont permis de mieux apprécier les valeurs du ratio  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ , il est important de noter qu'à notre connaissance, aucune technique de caractérisation n'avait été mise en œuvre dans la littérature pour déterminer avec précision les taux de  $\text{Pr}^{4+}$ .

Nous sommes conscients que les valeurs des taux de  $\text{Pr}^{4+}$  peuvent être contestées, du fait de l'importante incertitude de mesure lors des affinements XANES, mais également de la méconnaissance de l'impact des effets de couplages spin-orbite sur les  $\mu_{\text{eff}}$  expérimentaux qui sont bien différents des  $\mu_{\text{eff}}$  théoriques. Cependant, les mesures XANES et magnétiques semblent en bon accord.

De plus, nous avons montré que pour les composés  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  ( $0,02 < x < 0,5$ ) calcinés à 1200 °C sous air, une solution solide n'est jamais mise en évidence ; mais des composés phasiquement purs sont obtenus pour des taux bien précis de  $\text{Zr}^{4+}$ . Il semble clair que le taux de substitution en zirconium a un impact direct sur le ratio  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  impliquant un taux de lacunes d'oxygène spécifique. Ainsi, dans le cas des composés  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  calcinés à 1200 °C sous air, l'obtention de composés définis n'est pas imposée par les conditions thermodynamiques (comme sur le principe des phases observées par Leroy Eyring, voir chapitre I page X), mais par le taux de substitution en zirconium. Par analogie au Tableau 1 du paragraphe I.2.4 page 16, le Tableau 41 présente les fractions d'oxygène manquantes dans les composés définis  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  obtenus après calcination à 1200 °C sous air. Enfin, la composition correspondant à la fraction  $y/2 = 1/10$  pourrait très probablement exister et correspondrait à  $\text{Pr}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_{2-y}$ .

Composition	Fraction manquante d'atome d'oxygène $y/2$
$(\text{Pr}_{0,64}^{4+} \text{Pr}_{0,36}^{3+})_{0,98} \text{Zr}_{0,02}^{4+} \text{O}_{1,82}$	$\approx 1/12$
$(\text{Pr}_{0,59}^{4+} \text{Pr}_{0,41}^{3+})_{0,9} \text{Zr}_{0,1}^{4+} \text{O}_{1,81}$	$\approx 1/11$
$(\text{Pr}_{0,46}^{4+} \text{Pr}_{0,54}^{3+})_{0,8} \text{Zr}_{0,2}^{4+} \text{O}_{1,78}$	$\approx 1/9$
$(\text{Pr}_{0,25}^{4+} \text{Pr}_{0,75}^{3+})_{0,65} \text{Zr}_{0,35}^{4+} \text{O}_{1,75}$	$\approx 1/8$
$(\text{Pr}_{0,20}^{4+} \text{Pr}_{0,80}^{3+})_{0,60} \text{Zr}_{0,40}^{4+} \text{O}_{1,76}$	$\approx 1/8$
$\text{Pr}_{0,50}^{3+} \text{Zr}_{0,50}^{4+} \text{O}_{1,75}$	$\approx 1/8$

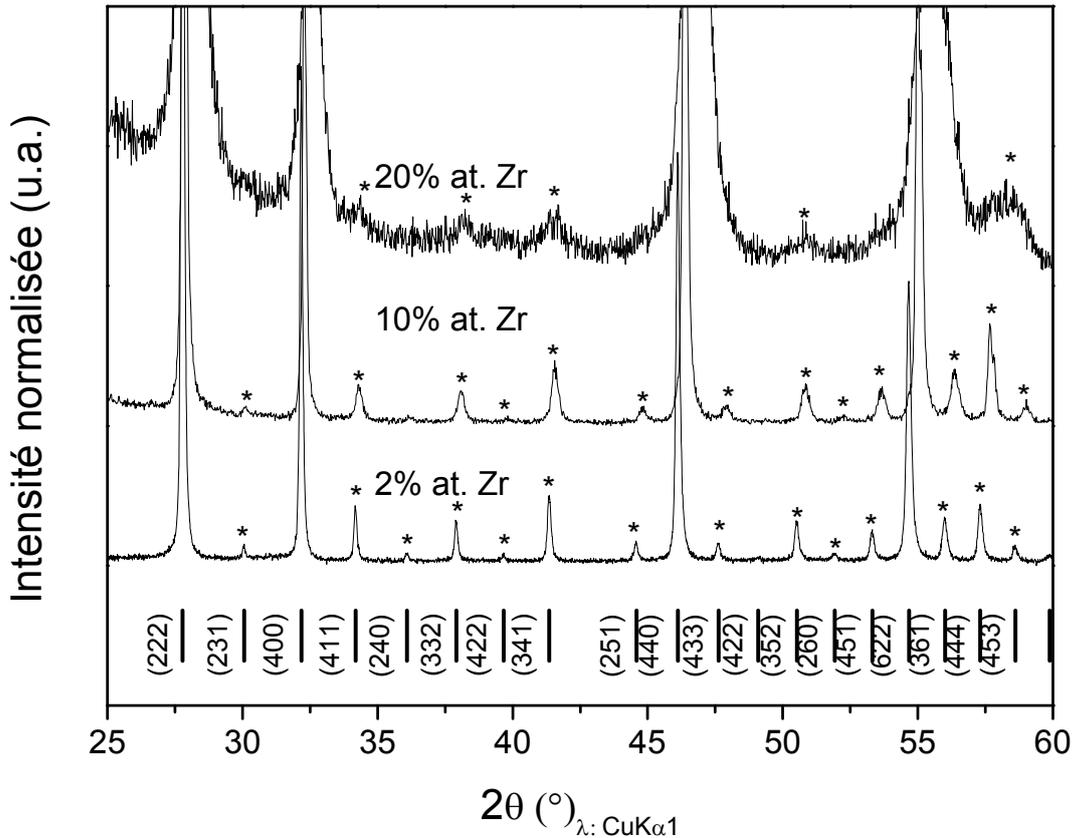
**Tableau 41 : Composition chimique des composés définis  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  calcinés à 1200 °C sous air ainsi que la fraction manquante d'atome d'oxygène**

### III.3 Les composés réduits

#### III.3.1 Caractérisations structurales

##### III.3.1.1 Diffraction des rayons X et de neutrons sur poudre

La structure cristalline des composés  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  ( $x = 0,02, 0,1$  et  $0,2$ ) calcinés à  $700\text{ °C}$  sous air puis réduits sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  à  $T = 900\text{ °C}$  a été analysée par diffraction des rayons X sur poudre (Figure 81).



**Figure 81 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre des composés  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  ( $x = 0,02, 0,1$  et  $0,2$ ) calcinés à  $700\text{ °C}$  sous air puis réduits sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  à  $T = 900\text{ °C}$**

Nous observons à la Figure 81 que les composés  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  ( $x = 0,02, 0,1$  et  $0,2$ ) calcinés à  $700\text{ °C}$  sous air puis réduits sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  à  $900\text{ °C}$  cristallisent dans la structure cubique de groupe d'espace  $Ia-3$ . Cette surstructure de la fluorine est présentée plus en détail au paragraphe I.3.2 pages 26-28. Ces diffractogrammes des rayons X sur poudre ont été affinés par la méthode dite de Le Bail à l'aide du logiciel Fullprof®. Le Tableau 42 récapitule les résultats des affinements de type Le Bail effectués sur chacune de ces compositions.

Composition (x)	a (Å)	FWMH (°)	CR <sub>p</sub> (%)	CR <sub>wp</sub> (%)	Chi <sup>2</sup>
0,02	11,1403(3)	0,1	18,9	13,9	1,2
0,1	11,0451(5)	0,35	18,3	22,1	2,55
0,2	10,933(5)	0,8	20,1	21,6	1,61

**Tableau 42 : Résultats des affinements Le Bail des composés Pr<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub> calcinés à 700 °C sous air puis réduits à 900C sous Ar/H<sub>2</sub>**

Nous observons à la Figure 81 et au Tableau 42 une diminution du paramètre de maille avec l'augmentation du taux de substitution en zirconium. Ce phénomène traduit la diminution du taux de lacune d'oxygène au sein du réseau après l'étape de réduction du fait de l'augmentation du taux d'ions Zr<sup>4+</sup> non réductibles.

De plus, l'augmentation de la largeur à mi-hauteur de la raie d'intensité maximale passant de 0,1 ° pour Pr<sub>0,98</sub>Zr<sub>0,02</sub>O<sub>2-y</sub> à 0,8 ° pour Pr<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2-y</sub> révèle une diminution de la cristallinité des composés avec l'insertion de zirconium lié à un certain désordre. Comme nous l'avons montré au paragraphe I.3.2, la structure bixbyite C-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de groupe d'espace *Ia-3* est connue pour de nombreux sesquioxydes de Terres Rares (TR = Sm à Lu) [11]. Une diminution de l'intensité relative des pics de surstructure est observée lorsque le taux de non-stœchiométrie en oxygène (y) diminue. Ce phénomène a été reporté également par Endo *et coll.* au sujet de la phase Pr<sub>0,6</sub>Gd<sub>0,4</sub>O<sub>2-y</sub> [38].

Ainsi, une étude par diffraction de neutrons sur poudre a été effectuée sur la composition Pr<sub>0,98</sub>Zr<sub>0,02</sub>O<sub>2-y</sub> calcinée à 700 °C sous air puis réduite sous Ar/H<sub>2</sub> (5 %) à 900 °C. La Figure 82 présente les affinements Rietveld des diffractogrammes des rayons X (a) et de neutrons sur poudre (b) effectués à l'aide du programme Fullprof®. Comme mentionné au Tableau 43, pour la composition Pr<sub>0,98</sub>Zr<sub>0,02</sub>O<sub>2-y</sub> deux positions cationiques (24d et 8b) et une position anionique (48e) ont été affinées. En effet, la cartographie de Fourier différence (Figure 83) selon le plan (a, b) de cote z = 1/8 ne montre pas la présence de résidus nucléaires en position 16c (x, x, x) avec x ≈ 0,125 comme dans le cas du composé Pr<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>O<sub>2-y</sub> réduit sous Ar/H<sub>2</sub> à 900 °C (voir II.2.3 page 85).

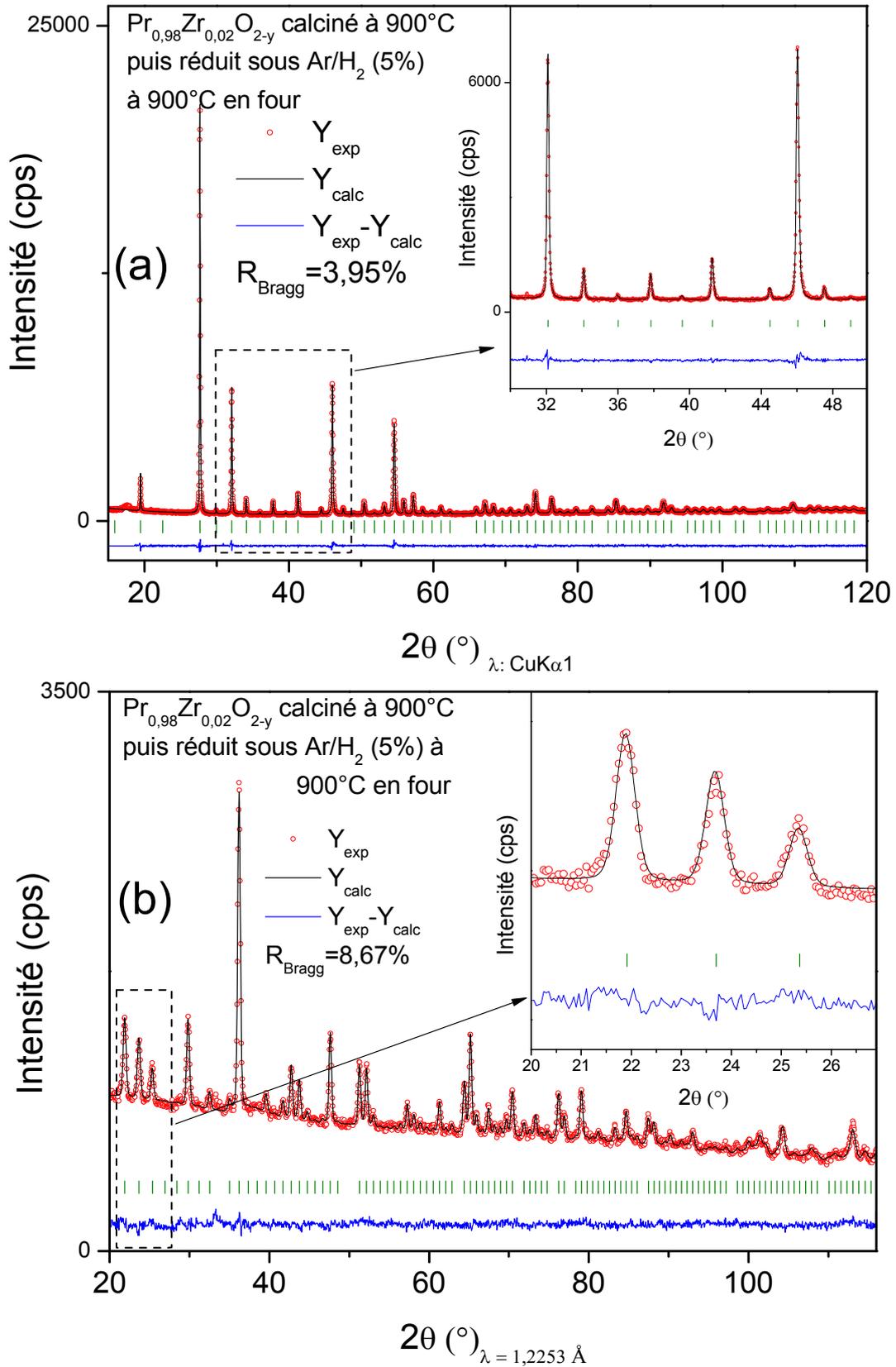
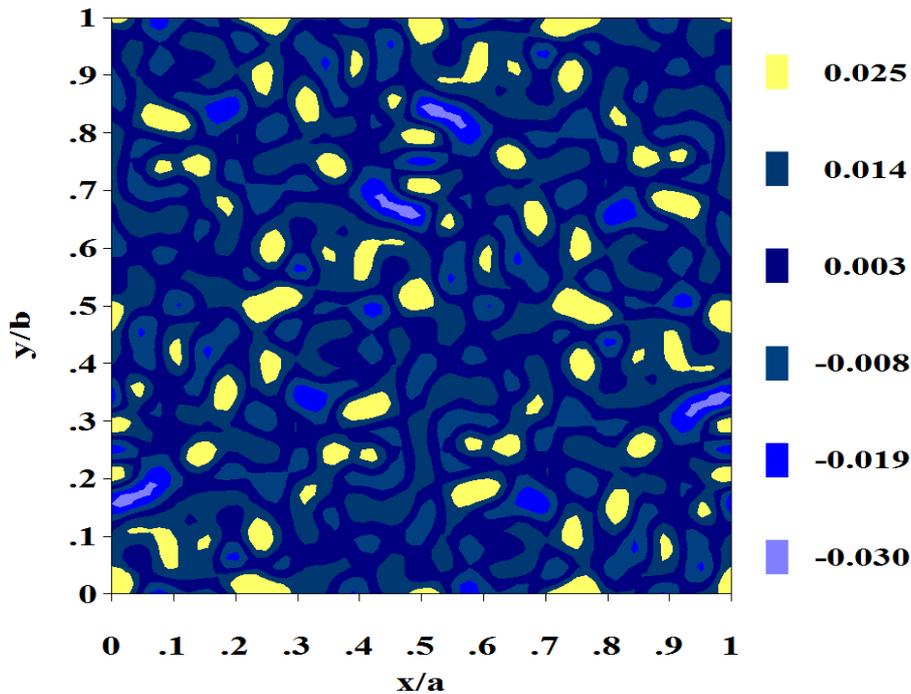


Figure 82 : Affinements Rietveld des diffractogrammes des rayons X ( $\text{Cu K}\alpha_1$ ) (a) et de neutrons ( $3\text{T2 } \lambda = 1,2253 \text{ \AA}$ ) (b), du composé  $\text{Pr}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_{1,51}$  calciné à  $900^\circ\text{C}$  sous air puis réduit à  $900^\circ\text{C}$  sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5 %). Diffractogramme expérimental (rouge), diffractogramme calculé (noir) et diffractogramme différence (bleu)

Composition Pr <sub>0,98</sub> Zr <sub>0,02</sub> O <sub>1,51</sub> a = 11,1337(4) Å GE: Ia-3					
Atomes	Sites	x	y	Z	B(Å <sup>2</sup> )
Pr1	24d	-0,0281(5)	0	0,25	0,6(1)
Pr2	8b	0,25	0,25	0,25	0,6(1)
O	48e	0,3887(5)	0,1490(5)	0,3792(5)	0,83(5)
R <sub>p</sub> = 21,4%		R <sub>wp</sub> = 15,4%		R <sub>Bragg</sub> = 8,67%	χ <sup>2</sup> = 1,56

Distance Pr1-O (Å)	2 x 2,451(4)	2 x 2,384(4)	2 x 2,355(4)
Distance Pr2-O (Å)	6 x 2,391(3)		

**Tableau 43 : Groupe d'espace, paramètres de maille, positions atomiques, facteurs Debye-Waller, facteurs de reliabilité et distances Pr-O du composé Pr<sub>0,98</sub>Zr<sub>0,02</sub>O<sub>1,51</sub> calciné à 900°C sous air puis réduit à 900°C sous Ar/H<sub>2</sub> (5%)**



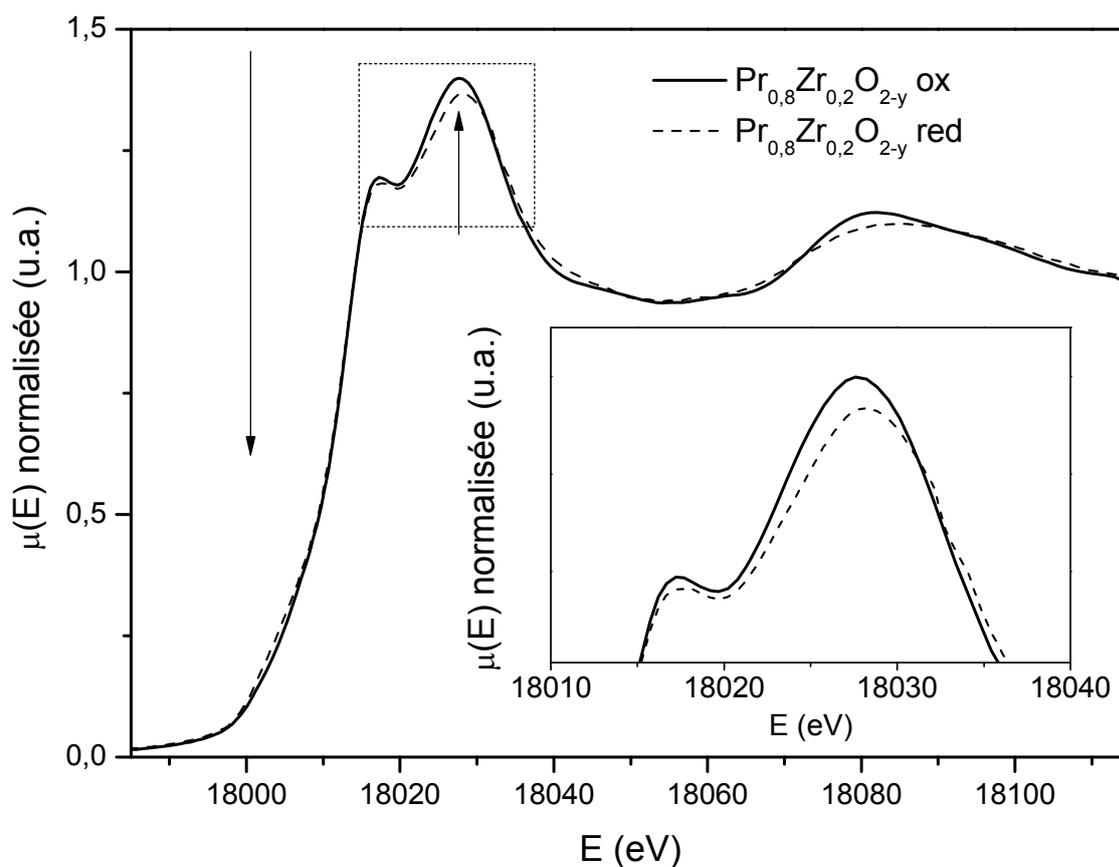
**Figure 83 : Cartographie de la différence des transformées de Fourier entre signaux expérimental et calculé de diffraction de neutrons selon le plan (a, b) de côte z = 1/8 (2 positions cationiques 24d et 8b et 1 position anionique 48e)**

Les distances moyennes Pr-O observées pour le composé Pr<sub>0,98</sub>Zr<sub>0,02</sub>O<sub>2-y</sub> sont autour de 2,40 Å et sont en bon accord avec du Pr<sup>3+</sup> en coordinence 6 (autour de 1,013 Å) et r(O<sup>2-</sup>) = 1,4 Å.

III.3.1.2 Étude XANES-EXAFS au seuil K du zirconium

Une étude XANES-EXAFS au seuil K du zirconium ( $E_K = 17998 \text{ eV}$ ) a été effectuée sur la ligne de lumière BM23 à l'ESRF. Les conditions expérimentales et de traitements des données du signal EXAFS sont décrites au paragraphe III.2.1.3 page 129.

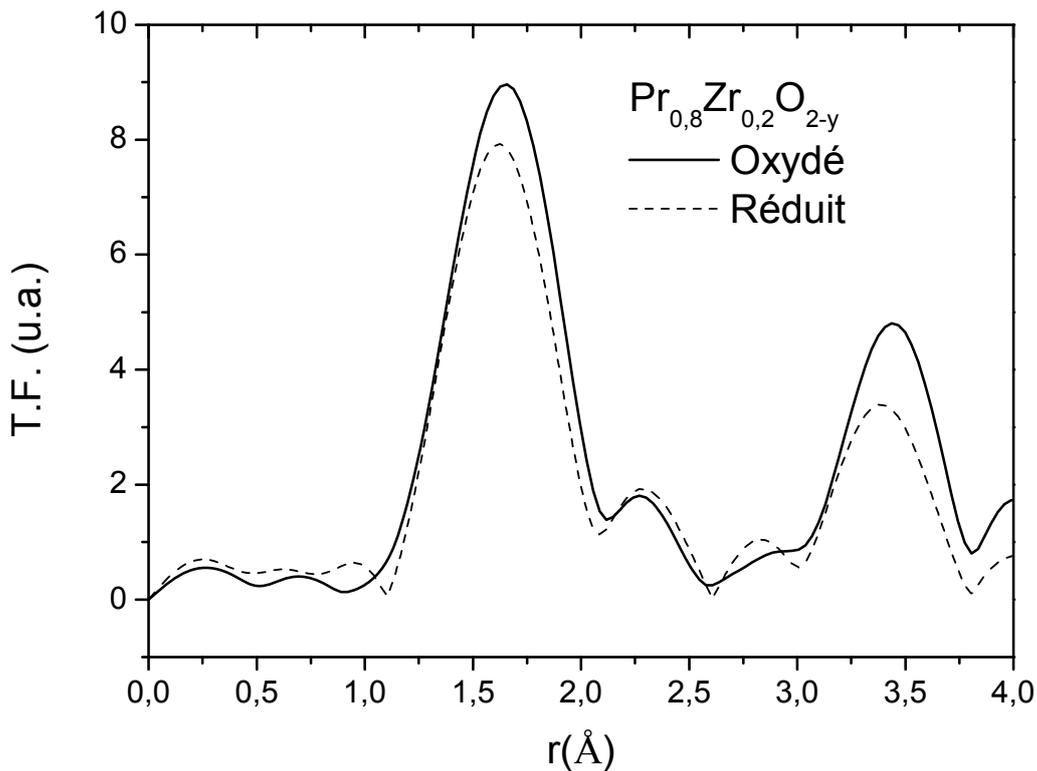
La Figure 84 présente une comparaison des spectres XANES au seuil K du zirconium de la composition  $\text{Pr}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{2-y}$  calcinée à  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  sous air et après réduction sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  lors d'une analyse thermogravimétrique jusqu'à  $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figure 84 : Spectres XANES au seuil K du zirconium du composé  $\text{Pr}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{2-y}$  calcinée à  $1200^\circ\text{C}$  (traits pleins) et réduit sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (3 %) en ATG (en pointillé)**

Après réduction en ATG, un épaulement est observé autour de  $18000 \text{ eV}$  qui traduit une transition  $1s \rightarrow 4d$  normalement interdite par les règles de sélection de Laporte. Ainsi, dès lors que le site de l'ion  $\text{Zr}^{4+}$  est non-centrosymétrique (écart à la symétrie octaédrique), cette transition apparaît. Il est donc clair que le composé réduit  $\text{Pr}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{2-y}$  présente des octaédres  $\text{ZrO}_6$  plus distordus que le produit oxydé, la présence de lacunes d'oxygène doit contribuer à accentuer cette distorsion.

La Figure 85 permet d'observer l'évolution de la transformée de Fourier du signal EXAFS du composé  $\text{Pr}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{2-y}$  oxydé et réduit. Concernant la première sphère de coordination, une légère diminution de la distance Zr-O est observée. Quant à la deuxième sphère de coordination, il faut noter comme pour la première sphère de coordination, une nette diminution de l'amplitude qui traduit l'apparition d'un désordre après réduction. De plus, les distances radiales associées aux premières et deuxièmes sphères de coordination ont diminué après réduction.



**Figure 85 : Transformées de Fourier des signaux EXAFS d composé  $\text{Pr}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{2-y}$  calciné à 1200 °C sous air (traits pleins) et réduits sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  lors d'une analyse thermogravimétrique sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (3 %) jusqu'à 900 °C (pointillés)**

Pour statuer sur les distances interatomiques, mais également les coordinences observées au sein des composés réduits des affinements des signaux EXAFS ont été effectués à l'aide du programme VIPER dans les conditions de traitement exposées au paragraphe III.2.1.3 page 129.

Dans le cas de la composition  $\text{Pr}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{2-y}$  réduite sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (3 %) lors d'une analyse thermogravimétrique, quatre distances interatomiques ont été prises en considération : Zr-O pour la première sphère de coordination et Zr-Pr<sup>4+</sup>, Zr-Pr<sup>3+</sup> et Zr-Zr pour la deuxième sphère de coordination. Concernant cette dernière, la coordinence totale est de 12 et chacune

des contributions est pondérée par la quantité de chaque cation présent au sein de la composition. Par exemple, pour la distance Zr-Pr<sup>4+</sup>, environ 10 % de Pr<sup>4+</sup> sont estimés à la suite de l'affinement des spectres XANES au seuil L<sub>III</sub> du Pr, la coordinence est donc estimée à 1,2.

Distances	Variabes affinées	x=0,2 oxydé	x=0,2 réduit
	E <sub>0</sub>	-7,9	-10,3
Zr-O	n <sub>1</sub>	6	6
	r <sub>1</sub> (Å)	2,113(5)	2,090(7)
	2σ <sub>1</sub> (Å <sup>2</sup> )	0,0065(6)	0,0076(8)
Zr-Pr <sup>4+</sup>	n <sub>2</sub>	4,8	1,2
	r <sub>2</sub> (Å)	3,65(1)	3,79(1)
	2σ <sub>2</sub> (Å <sup>2</sup> )	0,011(1)	0,003(1)
Zr-Pr <sup>3+</sup>	n <sub>3</sub>	4,8	8,4
	r <sub>3</sub> (Å)	3,88(2)	4,07(6)
	2σ <sub>3</sub> (Å <sup>2</sup> )	0,014	0,025(8)
Zr-Zr	n <sub>4</sub>	2,4	2,4
	r <sub>4</sub> (Å)	3,881(8)	3,796(7)
	2σ <sub>4</sub> (Å <sup>2</sup> )	0,0049(7)	0,0039(7)

**Tableau 44 : Résultats des affinements des transformées de Fourier des signaux EXAFS du composé  $\text{Pr}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{2-y}$  calciné à 1200 °C sous air et après réduction sous Ar/H<sub>2</sub> lors d'une analyse thermogravimétrique**

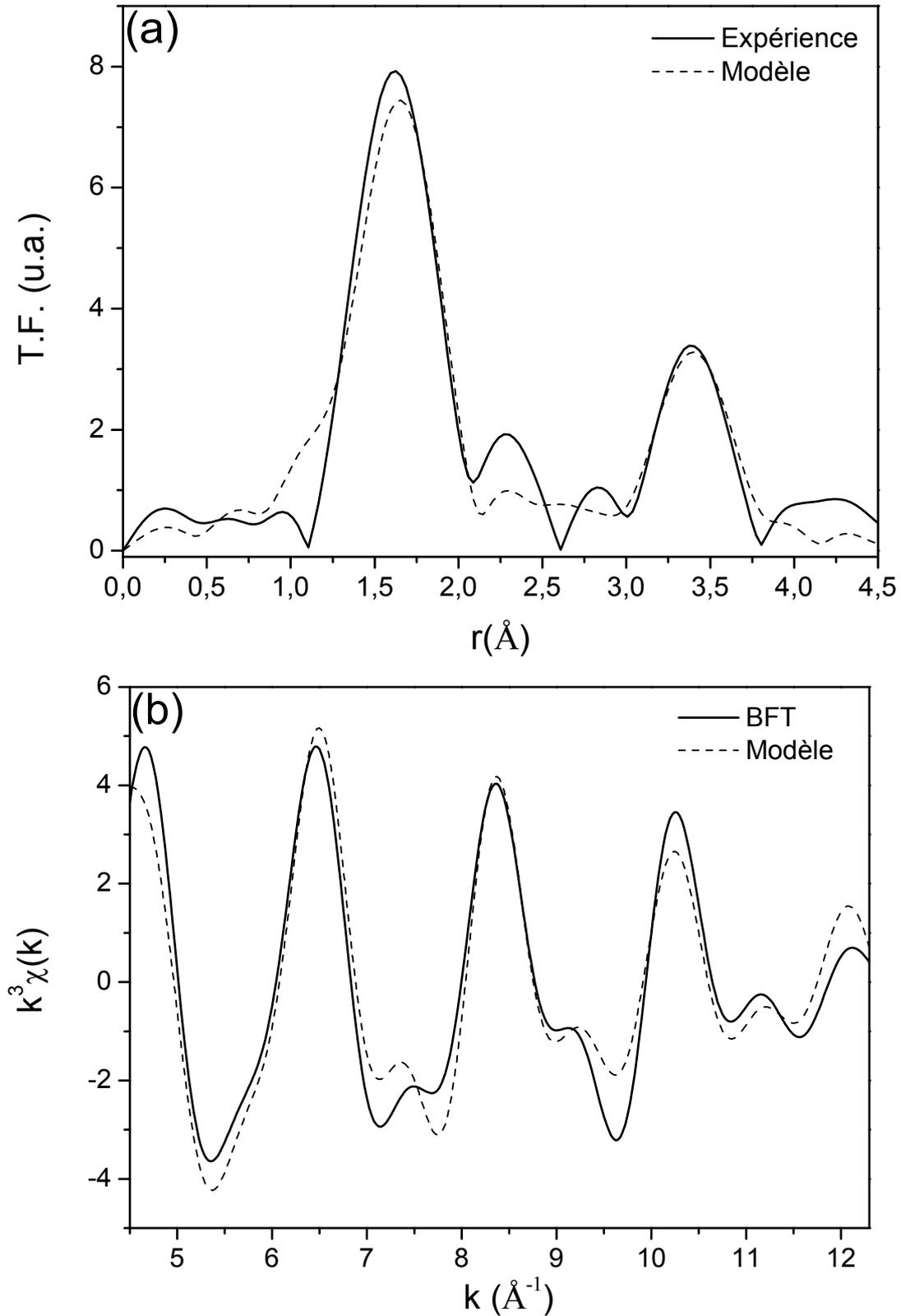


Figure 86 : Transformée de Fourier (a) et transformée de Fourier inverse (b) du signal EXAFS expérimental (traits pleins) et calculé (pointillés) du composé  $\text{Pr}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{2-y}$  après réduction sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (3 %) lors d'une analyse thermogravimétrique

On note la légère diminution de la distance Zr-O associée probablement à une réduction de la coordinence lorsque l'on passe d'un composé oxydé au composé réduit. Pour la deuxième sphère de coordination, si la distance Zr-Zr diminue pour le composé réduit, les distances Zr-Pr augmentent globalement. Ainsi, la réduction provoque une diminution de la coordinence Zr-O, mais aussi un raccourcissement des distances Zr-Zr. Le désordre est également plus marqué. Par ailleurs, compte tenu du diffractogramme des rayons X de la phase  $\text{Pr}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{2-y}$  réduite (voir Figure 81 paragraphe III.3.1.1 page 144), il faut également noter la faible intensité des raies de surstructures ainsi que la relativement plus importante largeur des raies principales, synonymes d'un certain désordre en accord avec les données EXAFS.

### III.3.2 Détermination du degré d'oxydation du praséodyme

#### III.3.2.1 Étude XANES au seuil $L_{\text{III}}$ du Pr

Afin d'évaluer l'état de valence du praséodyme dans le composé  $\text{Pr}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{2-y}$ , nous avons réalisé des mesures d'absorption X au seuil  $L_{\text{III}}$  du praséodyme sur la ligne de lumière BM23 à l'ESRF. L'acquisition a été effectuée en transmission à l'aide d'un monochromateur utilisant le plan réticulaire (111) d'un monocristal de silicium. Le principe de l'absorption X ainsi que les composés références (100 %  $\text{Pr}^{4+}$  et 100 %  $\text{Pr}^{3+}$ ) utilisés lors des affinements des spectres XANES sont présentés au paragraphe II.3.1.1 pages 90-93.

Le spectre XANES au seuil  $L_{\text{III}}$  du praséodyme du composé  $\text{Pr}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{2-y}$  calciné à 700 °C puis réduit lors d'une analyse thermogravimétrique sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (3 %) jusqu'à  $T = 900$  °C sont présentés à la Figure 87.

Ce dernier semble rendre compte de la seule présence de  $\text{Pr}^{3+}$  de par la structure unique caractéristique d'une transition  $2p^6 4f^1 \rightarrow 2p^5 4f^1 (5d6s)^1$ . Un affinement du spectre XANES de la composition  $\text{Pr}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{2-y}$  a été effectué à l'aide des spectres référence 100 %  $\text{Pr}^{4+}$  et 100 %  $\text{Pr}^{3+}$  (Figure 88).

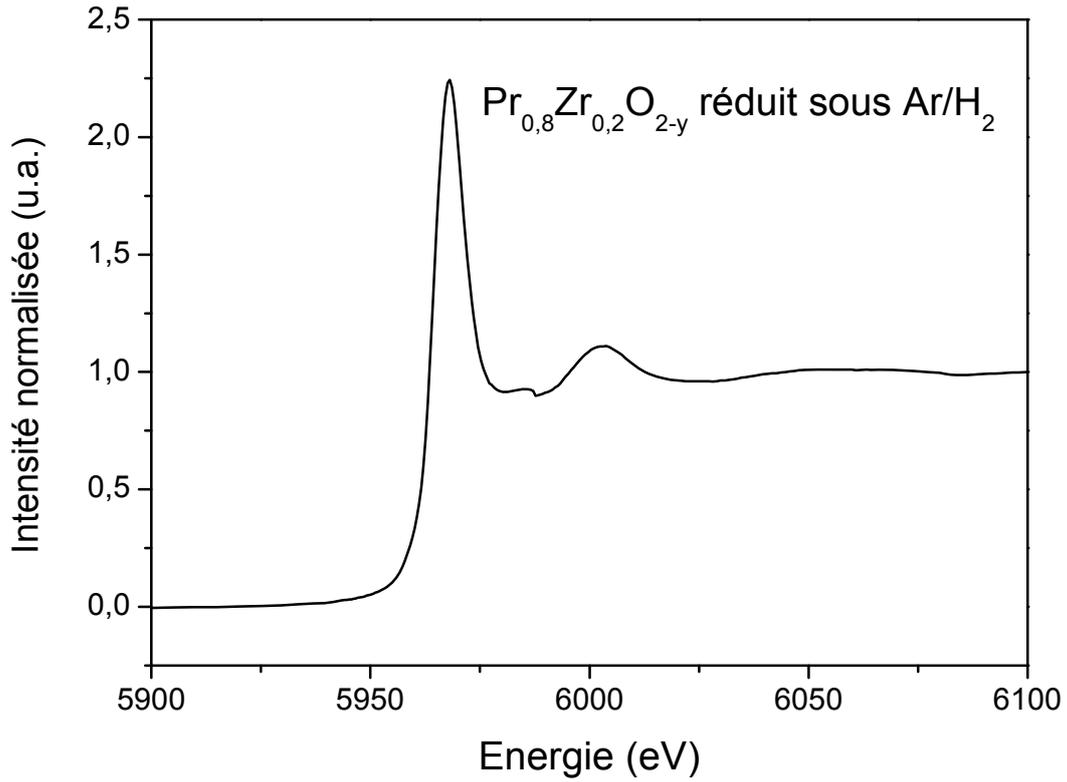


Figure 87 : Spectre XANES au seuil  $L_{III}$  du praséodyme du composé  $Pr_{0,8}Zr_{0,2}O_{2-y}$  calciné à  $700^{\circ}C$  puis réduit sous  $Ar/H_2$  (3%) en ATG

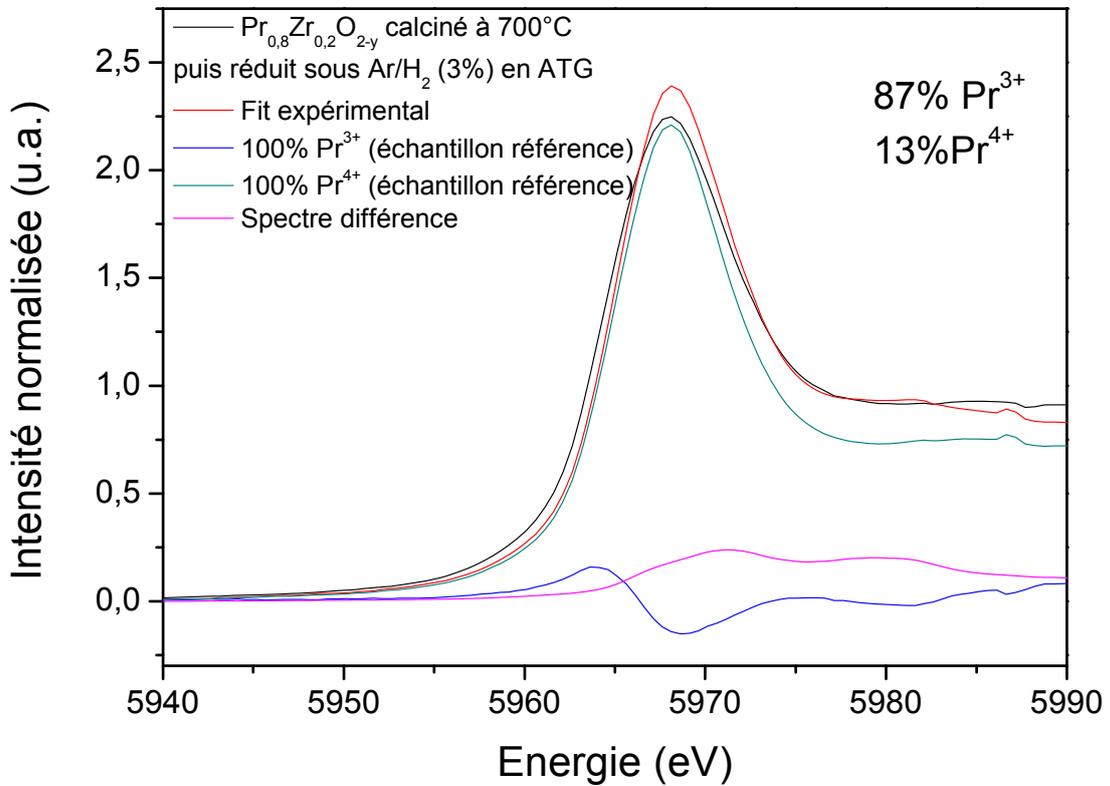


Figure 88 : Affinements du ratio  $Pr^{4+}/Pr^{3+}$  à l'aide de mesures XANES au seuil  $L_{III}$  du Pr du composé  $Pr_{0,8}Zr_{0,2}O_{2-y}$  calciné à  $700^{\circ}C$  puis réduits sous  $Ar/H_2$  en ATG

Ainsi, l'affinement du spectre XANES au seuil  $L_{\text{III}}$  du praséodyme semble montrer que, pour le composé  $\text{Pr}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{2-y}$ , le praséodyme n'est pas entièrement réduit à la suite d'une analyse thermogravimétrique sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (3 %) jusqu'à  $T = 900$  °C. La présence de  $\text{Pr}^{4+}$  au sein des composés réduits peut être interprétée par une réoxydation des composés lors du transfert en boîte à gants. Mentionnons ici que la pastille préparée en boîte à gants était de qualité médiocre ainsi, pour améliorer son homogénéité, celle-ci a été broyée puis pastillée à nouveau à l'air, ce qui pourrait expliquer la présence de  $\text{Pr}^{4+}$  à l'issue d'une réoxydation.

### III.3.2.2 Détermination du degré d'oxydation du praséodyme par mesures magnétiques

Pour s'assurer de l'état de valence mixte  $\text{Pr}^{4+}$  ( $4f^1$ )/ $\text{Pr}^{3+}$  ( $4f^2$ ) voire purement trivalent  $\text{Pr}^{3+}$  ( $4f^2$ ) au sein des composés réduits, des mesures magnétiques ont été réalisées sur le composé  $\text{Pr}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_{2-y}$  réduit sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5 %) en four. Le principe de la mesure et les conditions opératoires sont présentés au paragraphe II.3.1.2 pages 98-101.

La Figure 89 présente l'inverse de la susceptibilité paramagnétique molaire en fonction de la température de la composition  $\text{Pr}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_{2-y}$  réduite sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5 %) en four. Nous observons une constante de Curie molaire (par mole de praséodyme) de ce composé  $C = 1,73$  uem.CGS/mol de Pr soit un moment effectif de  $3,72\mu_B$ /mol (Tableau 45).

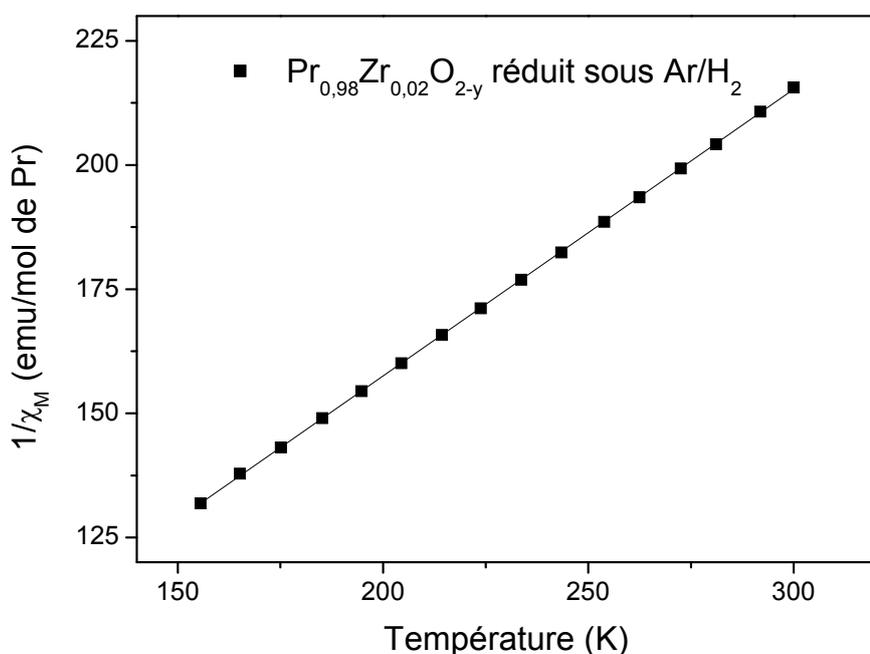


Figure 89 : Inverse de la susceptibilité magnétique molaire du composé  $\text{Pr}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_{2-y}$  réduit sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5 %) en four

Composition	Pente	$\theta_p$	Constante de Curie molaire (emu.CGS/mol)	$\mu_{\text{eff}}$	% de $\text{Pr}^{3+}$
$\text{Pr}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_{2-y}$	$0,577 \pm 0,001$	$-42 \pm 0,2$	1,73	$3,72\mu_B$	$100 \pm 5$

**Tableau 45 : Pente et  $\theta_p$  de  $1/\chi = f(T)$ , constante de Curie-Weiss molaire,  $\mu_{\text{eff}}$  et %  $\text{Pr}^{3+}$  déduit**

Comme mentionné au paragraphe II.3.1.2 page 102, le moment effectif d'un ion  $\text{Pr}^{3+}$  déterminé par mesure magnétique pour le composé  $\text{PrCl}_3$  est de  $3,68\mu_B$  (avec  $\theta_p = -29$  K). Cette valeur mesurée expérimentalement est supérieure à la valeur théorique ( $\mu_{\text{eff}} = 3,58\mu_B$ ) et rend probablement compte d'effets de couplage spin-orbite et/ou de champ cristallin. Nous considérerons que le composé réduit présente 100 % de praséodyme trivalent.

### III.4 Propriétés de réductibilités

#### III.4.1 Analyses thermogravimétriques et Réductions Programmées en Température sous $\text{H}_2$ des composés calcinés à 700 °C sous air.

Dans ce paragraphe, nous proposons de remonter au degré d'oxydation du praséodyme dans les composés  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  oxydés d'après leur état de valence dans les produits réduits (déterminé au paragraphe III.3.2 page 152) ainsi que d'après les pertes de masses observées en ATG sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (3 %) et/ou les consommations en dihydrogène lors d'analyses  $\text{H}_2$ -TPR sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (10 %). Les conditions opératoires des analyses thermogravimétriques et  $\text{H}_2$ -TPR sont présentées au paragraphe II.3.2.3 page 107.

La Figure 90 présente les profils de consommation en  $\text{H}_2$  en fonction de la température obtenus lors d'expériences de Réduction Programmée en Température sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (10 %) sur les composés  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  avec  $x = 0,02, 0,1, 0,2$  calcinés à 700 °C. La Figure 91 présente les courbes d'évolution de perte de masse ( $\Delta m/m$  en %) (a) ainsi que leurs dérivées (b) en fonction de la température obtenues lors d'une analyse thermogravimétrique sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (3 %) pour les composés  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  avec  $x = 0,02, 0,1, 0,2$  calcinés à 700 °C.

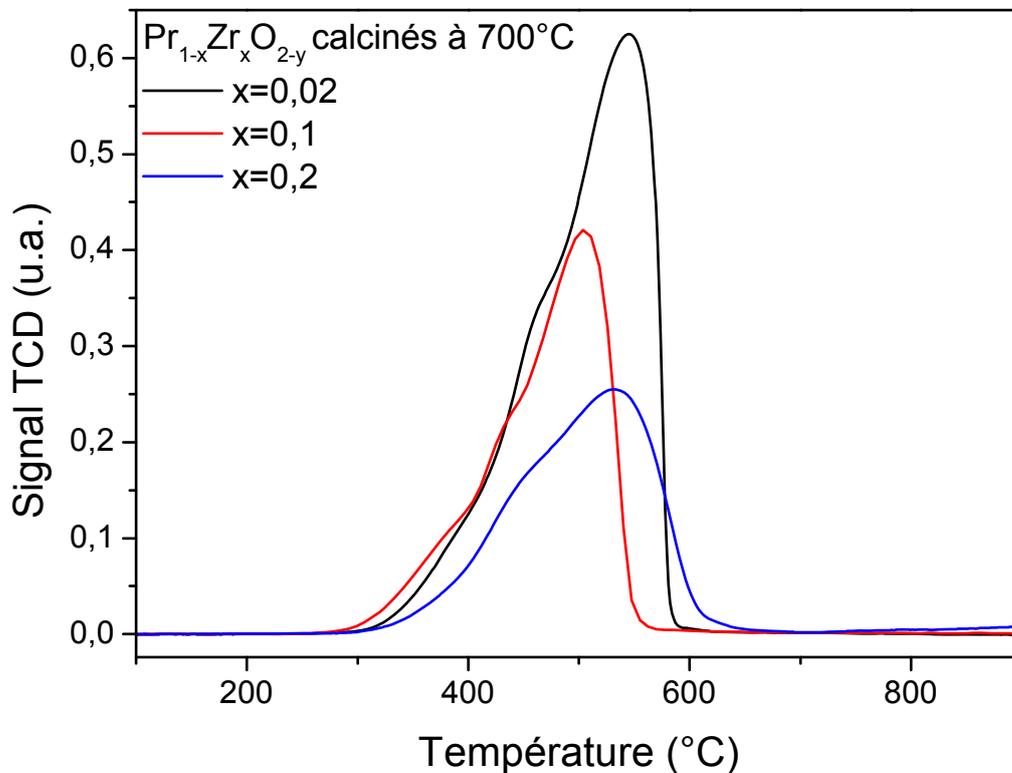


Figure 90 : Profils  $\text{H}_2$ -TPR des composés  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  avec  $x = 0,02, 0,1$  et  $0,2$  calcinés à 700 °C

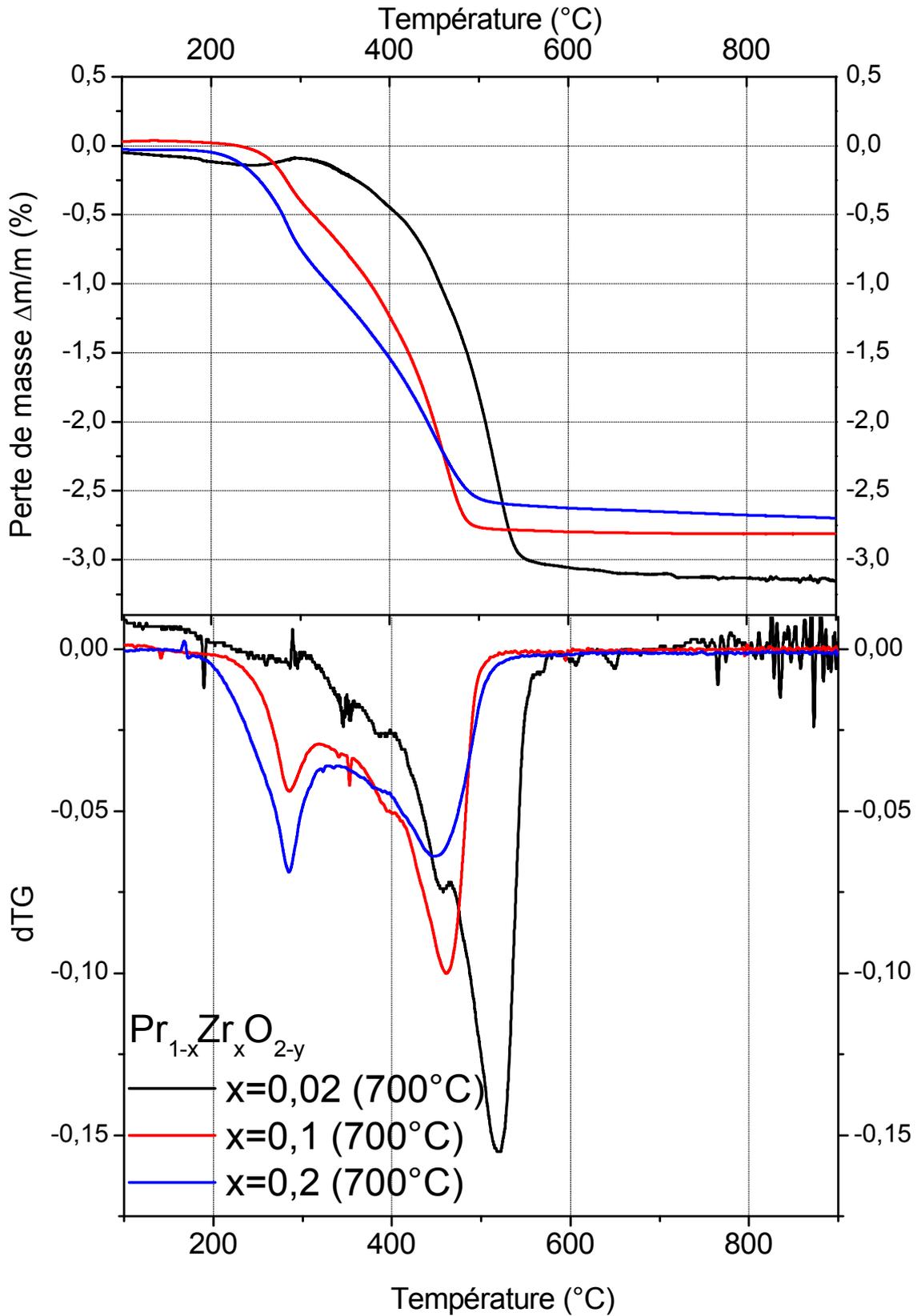


Figure 91 : Analyse Thermogravimétrique sous Ar/H<sub>2</sub> (3%) des composés avec  $x = 0,02, 0,1$  et  $0,2$  calcinés à 700 °C

Composition chimique	ATG			H <sub>2</sub> -TPR		
	$\Delta m/m$	$\Delta O$	Pr <sup>4+</sup> /Pr <sup>3+</sup> (oxydes de départ)	Consommation en H <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol de H}_2/\text{g}$ )	$\Delta O$	Pr <sup>4+</sup> /Pr <sup>3+</sup> (oxydes de départ)
$\text{Pr}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_{2-y}$	-3,06%	0,32	65/35	2070	0,36	70/30
$\text{Pr}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_{2-y}$	-2,8%	0,29	65/35	1430	0,24	53/47
$\text{Pr}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{2-y}$	-2,71%	0,27	68/32	1125	0,18	45/55

**Tableau 46 : Comparatif entre pertes de masse obtenues par analyses thermogravimétriques et consommation de H<sub>2</sub> issue de Réduction en Température programmée du composé  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-y}$  calciné à 700 °C sous air**

Pour la composition  $\text{Pr}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_{2-y}$ , la perte de masse observée pour  $30 < T < 900$  °C est égale à -3,06 % soit une variation de la stœchiométrie en oxygène  $\Delta O = 0,32$ . Nous avons montré à l'aide de mesures magnétiques au paragraphe III.3.2.2 page 154 qu'au sein de ce composé réduit le praséodyme est au degré d'oxydation +III. Ainsi, le composé oxydé a pour formule chimique  $(\text{Pr}_{0,65}^{4+} \text{Pr}_{0,35}^{3+})_{0,98} \text{Zr}_{0,02}^{4+} \text{O}_{1,83}$ . La consommation de dihydrogène (2070  $\mu\text{mol de H}_2/\text{g}$  de matériau) lors de l'analyse TPR sous Ar/H<sub>2</sub> correspond a une variation de la stœchiométrie en oxygène  $\Delta O = 0,36$  soit un composé de formule  $(\text{Pr}_{0,7}^{4+} \text{Pr}_{0,3}^{3+})_{0,98} \text{Zr}_{0,02}^{4+} \text{O}_{1,87}$ . Pour cette composition, les profils des ATG et H<sub>2</sub>-TPR sont similaires et donnent lieu à des variations de la stœchiométrie en oxygène sensiblement identiques.

Concernant le composé  $\text{Pr}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_{2-y}$ , la variation de la stœchiométrie en oxygène  $\Delta O = 0,24$  (H<sub>2</sub>-TPR) donne lieu a un composé oxydé de formule  $(\text{Pr}_{0,53}^{4+} \text{Pr}_{0,47}^{3+})_{0,9} \text{Zr}_{0,1}^{4+} \text{O}_{1,79}$  (ATG :  $\Delta O = 0,29$  soit  $(\text{Pr}_{0,65}^{4+} \text{Pr}_{0,35}^{3+})_{0,9} \text{Zr}_{0,1}^{4+} \text{O}_{1,84}$ ), si l'on considère qu'après réduction tout le Pr est à l'état de valence +III.

Concernant le composé  $\text{Pr}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{2-y}$ , la variation de la stœchiométrie en oxygène  $\Delta O = 0,18$  donne lieu a un composé oxydé de formule  $(\text{Pr}_{0,45}^{4+} \text{Pr}_{0,55}^{3+})_{0,8} \text{Zr}_{0,2}^{4+} \text{O}_{1,78}$  (ATG :  $\Delta O = 0,27$  soit  $(\text{Pr}_{0,67}^{4+} \text{Pr}_{0,33}^{3+})_{0,8} \text{Zr}_{0,2}^{4+} \text{O}_{1,87}$ ), si l'on considère qu'après réduction tout le Pr est à l'état de valence +III.

Il semble clair que si les analyses TPR et ATG du composé  $\text{Pr}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_{2-y}$  semblent comparables ( $\Delta O = 0,32$  par ATG et  $\Delta O = 0,36$  par TPR), mais il n'en est pas de même pour les composés  $x = 0,1$  et  $0,2$ . Pour ces deux derniers, les mesures magnétiques et XANES semblent en bon accord avec les analyses TPR. Toutefois, les ATG des trois composés semblent converger vers un même taux d'ion Pr<sup>4+</sup> soit 66% comme dans  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  ( $\text{Pr}_{24}\text{O}_{44}$ ). Il est

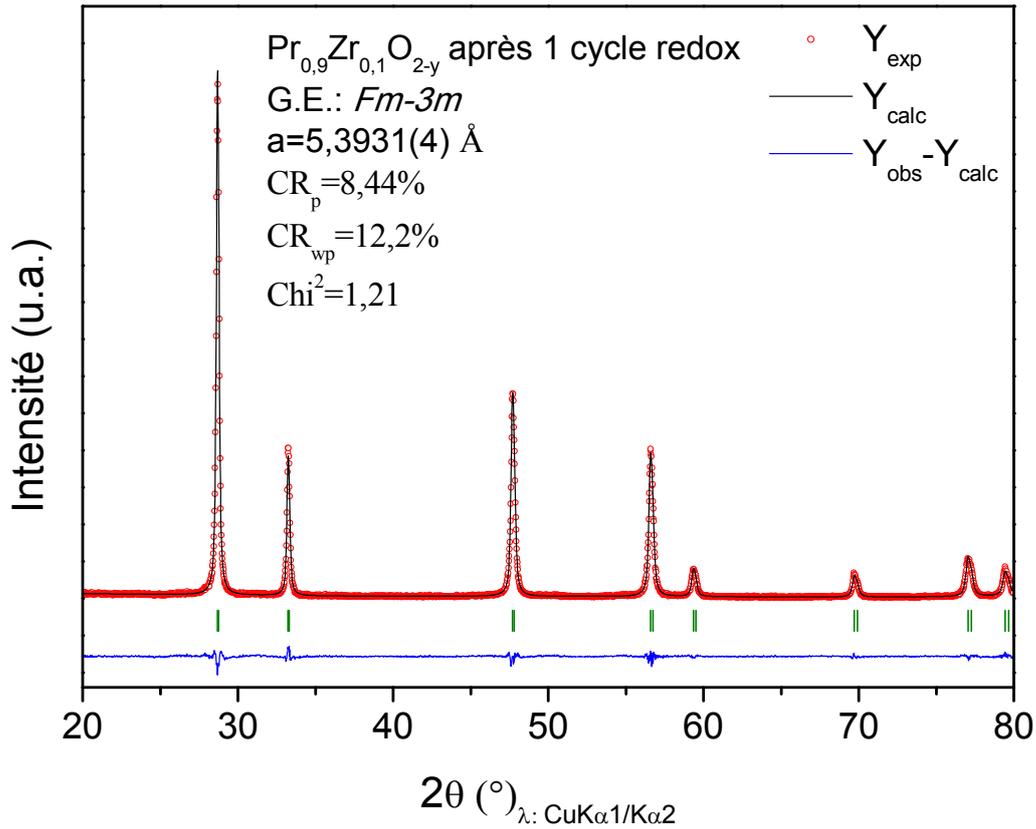
donc difficile, dans l'état actuel de nos connaissances, de conclure sur l'état de valence du Pr et son évolution avec le taux de zirconium. De plus, la diminution linéaire du paramètre de maille pourrait traduire l'incorporation des ions  $Zr^{4+}$  en coordinence 6 voire 7 en conservant la valence du Pr autour de  $Pr^{+3,66}$ .

Composition	XANES % $Pr^{4+}$	Magnétisme corrigé % $Pr^{4+}$	TPR		ATG	
			$\Delta O$	% $Pr^{4+}$	$\Delta O$	% $Pr^{4+}$
$Pr_{0,98}Zr_{0,02}O_{2-y}$	67	64	0,36	70	0,32	63
$Pr_{0,9}Zr_{0,1}O_{2-y}$	58	59	0,24	53	0,29	65
$Pr_{0,8}Zr_{0,2}O_{2-y}$	53	45	0,18	45	0,27	68
$Pr_{0,5}Zr_{0,5}O_{2-y}$	13	0				

**Tableau 47 : Comparaison des %  $Pr^{4+}$  déterminés par mesures XANES, mesures magnétiques, analyses TPR et ATG**

### III.4.2 Cyclages redox

Comme pour les composés  $Pr_{1-z}Ce_zO_{2-y}$ , des cycles redox ont été effectués sur deux compositions  $Pr_{1-x}Zr_xO_{2-y}$  avec  $x = 0,02$  et  $0,1$ . Un affinement de type Le Bail de la composition  $Pr_{0,9}Zr_{0,1}O_{2-y}$  après un cycle redox (réduction sous Ar puis réoxydation sous  $O_2$ ) est présenté à la Figure 92. Le composé cristallise dans la structure cubique de groupe d'espace  $Fm-3m$  et de paramètre de maille  $a_F = 5,393(1)$  Å. Comme précisé précédemment une telle valeur de paramètre de maille rend probablement compte de la seule présence de praséodyme tétravalent.



**Figure 92 : Diffractogrammes des rayons X (Cu  $\text{K}\alpha_1/\text{K}\alpha_2$ ) expérimental (en rouge) et calculé par affinement Le Bail (en noir), fonction différence (en bleu) et positions de Bragg (en vert) pour  $\text{Pr}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_{2-y}$  après un cycle redox**

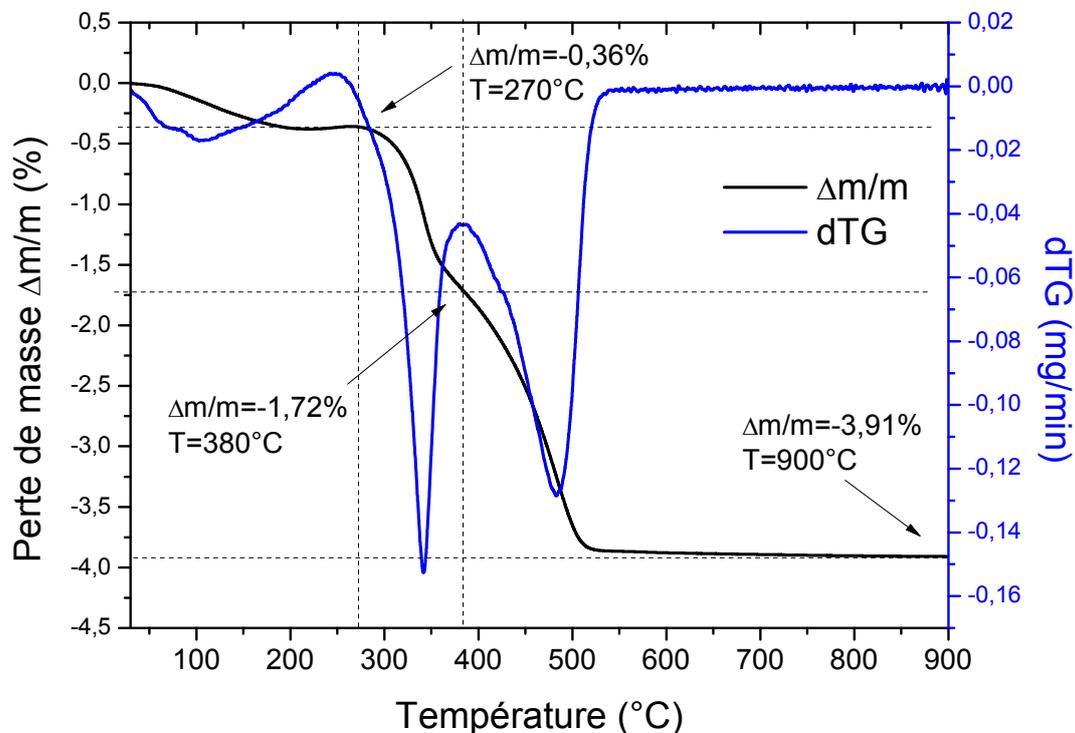
Une étude des propriétés magnétiques a permis de déterminer que le moment effectif par mole de praséodyme dans ce composé est de  $2,24\beta$ . Comme expliqué, au paragraphe III.2.2.2 page 139, nous considérerons que cette valeur, bien supérieure à la valeur théorique ( $\mu_{\text{eff}}(\text{théorique}) = 2,54\beta$ ), témoigne de la présence de 100 % de  $\text{Pr}^{4+}$ .

Composition	Pente	$\theta_p$	Constante de Curie molaire (emu.CGS.K <sup>-1</sup> )	$\mu_{\text{eff}}$	% de $\text{Pr}^{4+}$ corrigé
$\text{Pr}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_{2-y}$ cyclé	$1,58 \pm 0,01$	$-150 \pm 3$	0,63	$2,24\beta$	$100 \pm 5$

**Tableau 48 : Pente et  $\theta_p$  de  $1/\chi = f(T)$ , constante de Curie-Weiss molaire,  $\mu_{\text{eff}}$  et %  $\text{Pr}^{4+}$  déduit**

Une analyse thermogravimétrique sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (3 %) dans les conditions opératoires exposées au paragraphe II.3.2.3 page 107 a été réalisée sur le composé  $\text{Pr}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_2$  obtenu après cyclage redox (

Figure 93). Notons toutefois que dans le cas particulier de ce composé, le prétraitement thermique en ATG à 700 °C sous air purifié n'a pas été mis en œuvre pour s'affranchir d'une modification probable de l'état de valence du praséodyme.



**Figure 93 : Perte de masse et dérivée de la perte de masse en fonction de la température obtenues lors d'une ATG sous Ar/H<sub>2</sub> (3 %) jusqu'à 900 °C du composé Pr<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub> obtenu après cyclage redox**

Le composé n'ayant pas subi de prétraitement à 700 °C sous air, nous considérerons que la perte de masse de -0,36 % observée jusqu'à T = 270 °C est imputable au départ de molécules d'eau physisorbées en surface des particules. Par la suite, deux phénomènes sont observés, le premier jusqu'à T = 380 °C ( $\Delta m/m = -1,72 - (-0,36) = -1,36$  %) quant au second jusqu'à T = 900 °C ( $\Delta m/m = -3,91 - (-1,72) = -2,19$  %). Nous évoquerons au chapitre IV que l'observation de tels paliers de réduction peuvent être expliqués par la formation de composés définis cristallisant dans une surstructure de la fluorine.

La perte de masse totale (sans tenir compte de l'eau physisorbée) observée jusqu'à T = 900 °C est de -3,55 % et correspond à un composé oxydé de formule chimique  $(\text{Pr}_{0,83}^{4+} \text{Pr}_{0,17}^{3+})_{0,9} \text{Zr}_{0,1}^{4+} \text{O}_{1,92}$  si l'on considère que tout le praséodyme est trivalent après réduction. Parallèlement, si l'on considère que la composition oxydée présente 100 % de Pr<sup>4+</sup> (voir valeur du  $\mu_{\text{eff}}$  au Tableau 40 page 141), le composé après ATG présente alors 18 % de Pr<sup>4+</sup> non réduit

soit la formule chimique  $(\text{Pr}_{0,18}^{4+} \text{Pr}_{0,82}^{3+})_{0,9} \text{Zr}_{0,1}^{4+} \text{O}_{1,63}$ . Des études magnétiques et d'absorption X au seuil  $L_{\text{III}}$  du Pr n'ayant pu être menées, il nous impossible de conclure à ce stade sur l'une ou l'autre des formulations évoquées précédemment.

Cependant, la comparaison des pertes de masse des composés  $\text{Pr}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_{2-y}$  calcinés à  $700\text{ }^\circ\text{C}$  et après cyclage redox démontre clairement l'efficacité de tels cycles à augmenter artificiellement le taux de  $\text{Pr}^{4+}$ .

### III.5 Conclusions

L'étude des phases  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  obtenues par co-précipitation suivie de calcinations à l'air à  $T = 700\text{ °C}$  et  $T = 1200\text{ °C}$  révèle l'existence de composés définis tels que  $x = 0,02$ ,  $x = 0,1$  et  $x = 0,2$  (Figure 94). Pour  $0,35 < x < 0,5$ , les phases adoptent une surstructure de type pyrochlore avec un doublement du paramètre de maille de la fluorine. Des cyclages redox auraient éventuellement permis d'améliorer la pureté phasique, notamment vis-à-vis des domaines biphasés.

Dans cette série de composés, la difficulté réside dans la détermination précise des ratios  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  par mesures magnétiques, analyses XANES et ATG et/ou TPR pour remonter à l'état de valence du Pr au sein des composés oxydés puis réduits. Même si l'évolution monotone du paramètre de maille semble montrer l'influence majoritaire de l'incorporation des ions  $\text{Zr}^{4+}$  en coordinence 6 ou 7, il semble délicat à ce jour de conclure sur l'évolution ou non du taux de  $\text{Pr}^{4+}$  au sein de ces composés autour de 66 % comme dans  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  ( $\text{Pr}_{24}\text{O}_{44}$ ). Les composés définis ainsi caractérisés semblent suivre des taux d'oxygène bien précis  $y/2 = 1/12$ ,  $1/11$ ,  $1/10$ ,  $1/9$  et  $1/8$  en accord avec le modèle de Leroy Eyring. Par ailleurs, une réoxydation sous  $\text{O}_2$  du produit réduit semble impacter radicalement sur le taux d'ions  $\text{Pr}^{4+}$  qui tend dès lors vers 100 %. Au cours de cette étude, nous avons montré sur les composés réduits sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  l'existence de surstructure de la maille fluorine (G.E. : *Ia-3*) avec un doublement du paramètre de maille. Ainsi, au chapitre IV nous allons exposer que le suivi par des expériences *in-situ* (EELS et diffraction de neutrons G41-LLB) permet de mieux appréhender les phénomènes de réduction complexes au sein des oxydes mixtes  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  et  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$ .

Par ailleurs, il a été montré que tous les ions  $\text{Zr}^{4+}$  sont en coordinence 6 ou 7 dans les composés oxydés ou réduits tout comme les ions  $\text{Ce}^{4+}$  dans  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  qui semblent conserver une coordinence 6 dans les composés réduits. L'un des points clés ou pilier de ces surstructures semble bien être la stabilisation de ces ions en coordinence 6 autour desquels des chemins de diffusions vont naître comme nous le verrons au chapitre IV.

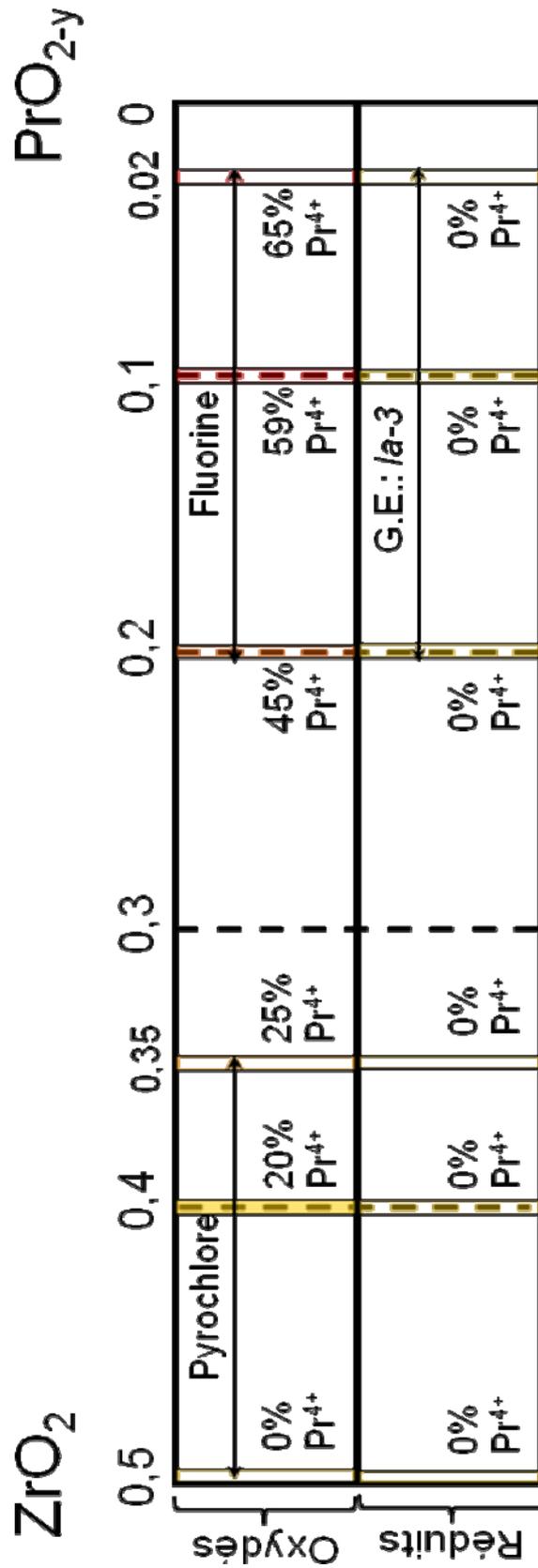


Figure 94: Récapitulatif des degrés d'oxydation du Pr et des structures cristallines pour les composés  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  calcinés à 1200 °C

---

**Chapitre IV : Relations Structures-  
Compositions-Propriétés**

---

# Chapitre IV Relations Structures- Compositions-Propriétés ..... 167

<b>IV.1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>167</b>
<b>IV.2</b>	<b>Étude <i>in-situ</i> des composés <math>\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}</math> (<math>z = 0,25</math> et <math>0,5</math>) par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons.....</b>	<b>168</b>
IV.2.1	Principe de la technique .....	168
IV.2.2	Le composé $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$ .....	169
IV.2.3	Le composé $\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$ .....	172
IV.2.4	Conclusions .....	173
<b>IV.3</b>	<b>Diffraction de neutrons <i>in-situ</i> en température .....</b>	<b>174</b>
IV.3.1	Technique expérimentale .....	174
IV.3.2	Résultats expérimentaux .....	174
IV.3.3	Obtention de composés définis intermédiaires.....	186
IV.3.4	Présentation des structures <i>Ia-3</i> et <i>R-3</i> .....	188
<b>IV.4</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>190</b>

## Chapitre IV Relations Structures-Compositions-Propriétés

### IV.1 Introduction

Les analyses menées au chapitre II ont permis d'établir que dans les oxydes de composition  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  (calcinés à 1200 °C sous air) le praséodyme et le cérium sont au degré d'oxydation +IV. Il semble clair d'après les analyses XANES aux seuils  $L_{\text{III}}$  du Pr et du Ce sur les composés réduits que pour des compositions  $z > 0,5$ , le  $\text{Pr}^{4+}$  se réduit alors que le  $\text{Ce}^{4+}$  ne semble pas être impacté. Pour les compositions  $z < 0,5$  pures obtenues après un cycle redox, nous avons montré que le  $\text{Pr}^{4+}$  et le  $\text{Ce}^{4+}$  sont réduits partiellement avec un pourcentage de réductibilité de  $\text{Pr}^{4+}$  plus élevé que celui du  $\text{Ce}^{4+}$ . Si les évolutions des taux de  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  entre les composés oxydés et réduits sont désormais mieux comprises, il n'en est pas de même quant aux phénomènes observés en cours de réduction. Pour mieux appréhender les évolutions de  $\text{TR}^{4+}/\text{TR}^{3+}$  en cours de réduction, des expériences par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons *in-situ* en température et sous faisceau réducteur ont été entreprises et sont présentées dans la première partie de ce chapitre.

Les chapitres II ( $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$ ) et III ( $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$ ) ont démontré la formation de surstructures de la fluorine en fin de réduction. De plus, les analyses thermogravimétriques sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (3 %) ainsi que les  $\text{H}_2$  (10 %)-TPR ont montré l'existence de pseudo-plateaux de réduction qui n'ont jamais donné lieu à interprétation dans la littérature. Au vu des études menées par Leroy Eyring *et coll.*, il est clair qu'entre un composé oxydé et un composé réduit, une multitude de composés définis peuvent exister. Les paliers de réduction pourraient alors traduire l'existence de composés définis (taux de lacune d'oxygène et ratio  $\text{TR}^{4+}/\text{TR}^{3+}$  spécifiques). Pour tenter de répondre à cette problématique des expériences de diffraction neutronique *in-situ* en température et sous vide secondaire ont été mises en œuvre et sont présentées dans la deuxième partie de ce chapitre.

Enfin, que ce soit dans le cas des analyses thermogravimétriques ou de TPR, de mesures EELS ou en encore de diffraction de neutrons *in-situ*, il faut regretter que ces mesures présentent des conditions de réduction différentes (sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (3 ou 10 %), sous vide secondaire et faisceau d'électrons, sous vide secondaire).

## IV.2 Étude *in-situ* des composés $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$ ( $z = 0,25$ et $0,5$ ) par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons

### IV.2.1 Principe de la technique

Lorsque le faisceau d'électrons traverse l'échantillon dans le microscope, ses caractéristiques sont modifiées en énergie et direction. Les électrons du faisceau incident diffusés inélastiquement ont perdu de l'énergie en excitant les atomes de l'échantillon. L'analyse EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) est l'étude de la distribution en énergie  $I(E)$  des électrons ayant traversé l'échantillon. Le spectre est un histogramme du nombre d'électrons collectés en fonction de la perte d'énergie qu'ils ont subie. Il se décompose en plusieurs zones :

- Un pic sans perte : pic très intense des pertes nulles centré à l'énergie 0. Sa forme et sa largeur traduisent entre autres la résolution expérimentale (dans notre cas  $\Delta E \approx 3$  eV)
- La zone des faibles pertes correspond à l'excitation des électrons des couches externes des atomes (bandes de valence et de conduction)
- La zone des seuils caractéristiques (à partir de 50 eV) : les seuils caractéristiques de l'atome correspondent à l'excitation des électrons de niveaux profonds. C'est grâce à ces seuils que l'on peut identifier et étudier les caractéristiques des divers éléments contenus dans le volume analysé.

Des études par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons ont montré qu'il est possible d'estimer les ratios  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  à l'aide du rapport des intensités de la dérivée seconde aux seuils  $M_V/M_{IV}$ . Xu *et coll.* [72] ont étudié plusieurs composés contenant des taux variables de  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (Figure 95). Le premier phénomène observé est un léger décalage des pics vers les hautes énergies (autour de 1,3 eV) lorsque le taux de  $\text{Ce}^{4+}$  augmente. De plus, des épaulements à gauche des pics  $M_{V-IV}$  sont observés dès que le composé présente de faibles proportions en  $\text{Ce}^{4+}$ . Enfin, le ratio des intensités des pics  $M_V$  et  $M_{IV}$  augmente avec celle du rapport  $\text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{4+}+\text{Ce}^{3+})$ . Cette variation est bien plus visible sur les dérivées secondes des spectres EELS, qui, dans la majorité des publications permettent d'estimer le taux d'espèces tétra et trivalentes. Cependant, les conditions expérimentales réductrices (vide secondaire et faisceau réducteur) ne permettent pas de statuer définitivement sur les taux  $\text{TR}^{4+}/\text{TR}^{3+}$  par rapport notamment aux analyses ATG et TPR, obtenues dans des conditions différentes.

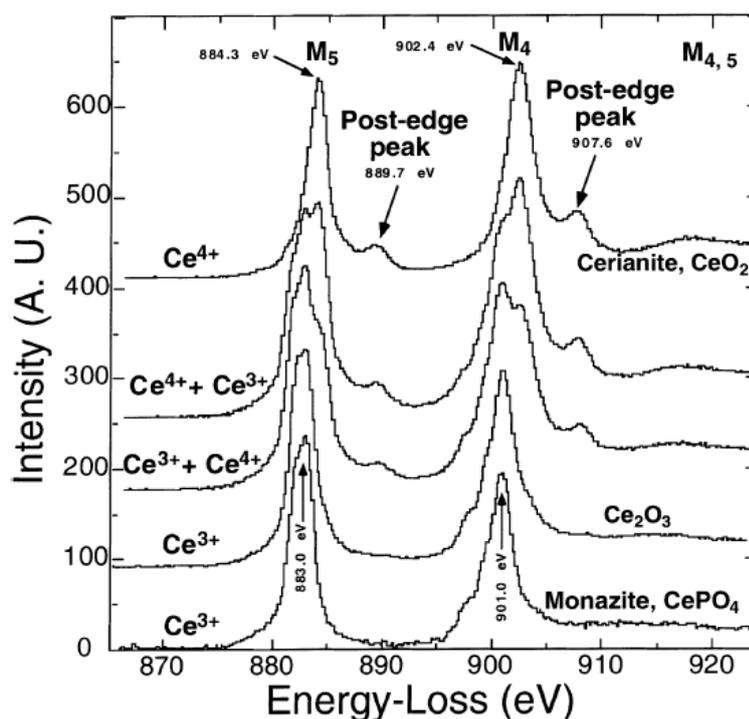


Figure 95 : Spectres EELS aux seuils  $M_{V-IV}$  de composés du système  $\text{CeO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$  [72]

#### IV.2.2 Le composé $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$

Les expériences de spectroscopie de pertes d'énergie des électrons ont été effectuées au CREMEM en collaboration avec Sonia Gomez sur un appareil JEOL 2200FS – FEG – 200kV. Les conditions opératoires ont donné lieu à une incertitude de mesure sur l'énergie d'environ 3 eV. Ainsi, la variation de la position en énergie du maximum des pics  $M_{V-IV}$  avec l'évolution du ratio  $\text{TR}^{4+}/\text{TR}^{3+}$  (autour de 1,3 eV) ne peut pas être prise en compte, c'est pourquoi l'ensemble des spectres ont été centrés sur l'énergie théorique du seuil  $M_V$  du Ce ( $E = 883,8$  eV) et Pr ( $E = 928,8$  eV) (Figure 96 a et b).

Une variation importante des profils des spectres est observée avec la température. Notamment avec l'apparition ou la disparition d'épaulements qui sont liés à la réduction des  $\text{TR}^{4+}$  en  $\text{TR}^{3+}$ . Une variation du ratio de l'intensité des pics  $M_V/M_{IV}$  est également observée mais est difficilement quantifiable. Dans la littérature, de nombreux auteurs étudient l'évolution des pics  $M_V/M_{IV}$  (Ce et Pr) de la dérivée seconde du spectre EELS (voir Figure 97). Il est ainsi possible de tracer l'évolution du ratio  $M_V/M_{IV}$  (de la dérivée seconde) du Ce et du Pr (Figure 98).

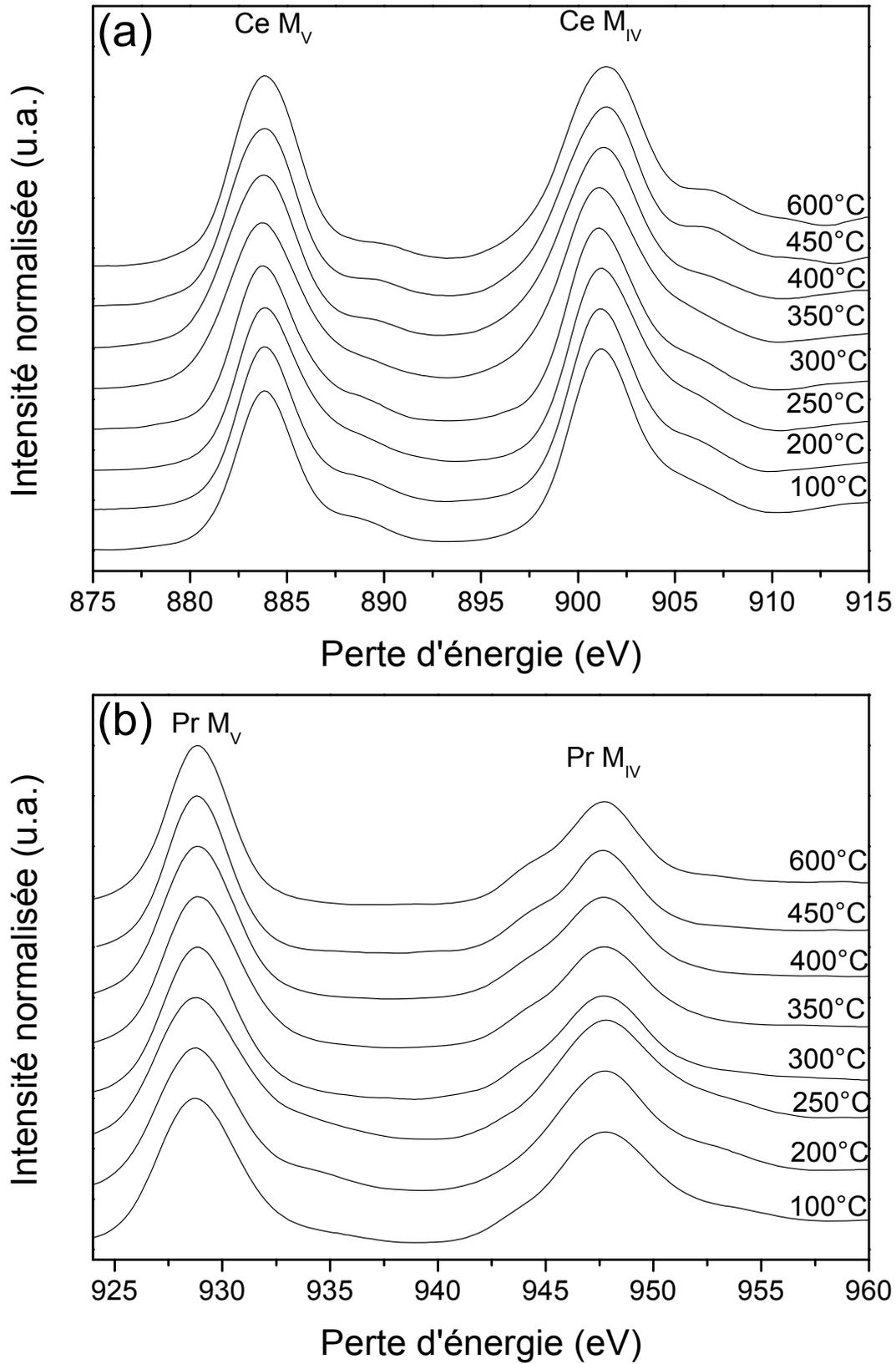


Figure 96 : Mesures EELS aux seuils  $M_V$  et  $M_{IV}$  du Ce (a) et du Pr (b) du composé  $Pr_{0,5}Ce_{0,5}O_2$  calciné à 700 °C sous air

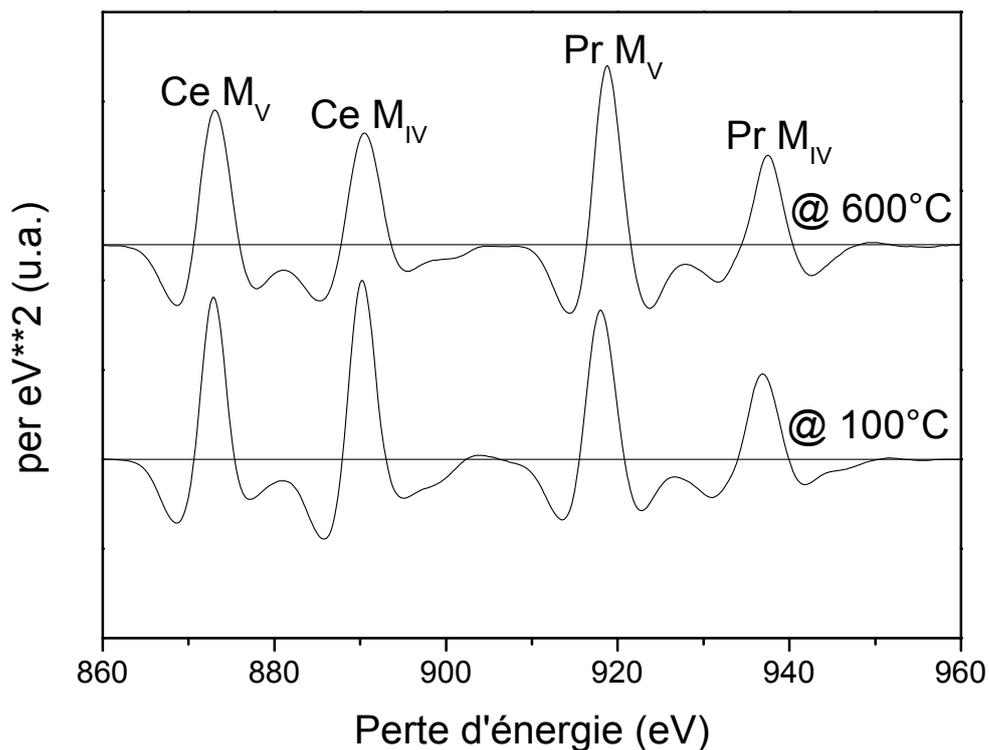


Figure 97 : Dérivée seconde des spectres EELS du composé  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$  calciné à  $700^\circ\text{C}$  sous air enregistrés à deux températures différentes ( $T = 100^\circ\text{C}$  et  $T = 600^\circ\text{C}$  sous vide secondaire)

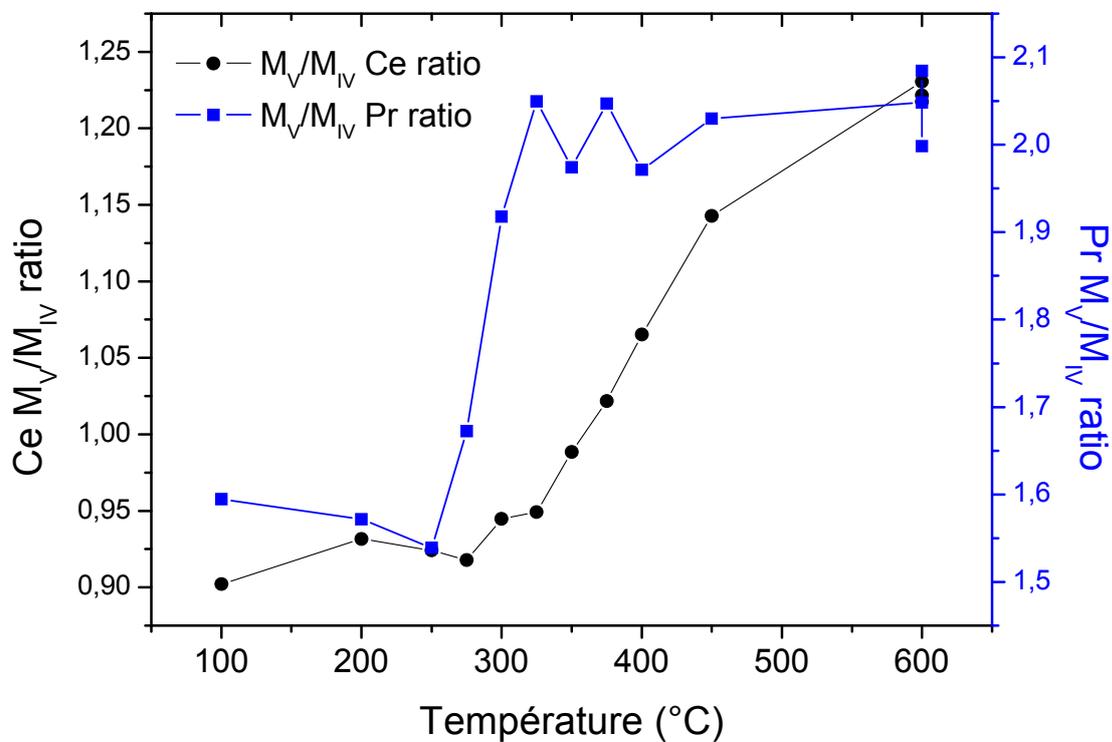


Figure 98 : Évolution des ratios ( $M_V/M_{IV}$  du Ce et du Pr) des intensités des pics de la dérivée seconde des spectres EELS en fonction de la température du composé  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$  calciné à  $700^\circ\text{C}$  sous air

La Figure 97 présente les dérivées secondes des spectres EELS *in-situ* aux seuils  $M_{V-IV}$  du cérium et du praséodyme de la composition  $Pr_{0,5}Ce_{0,5}O_2$  à  $T = 100\text{ °C}$  et  $600\text{ °C}$ . Pour chaque températures étudiées, les dérivées secondes des spectres EELS ont été calculées et ont permis de tracer l'évolution du ratio des pics  $M_{V-IV}$  du cérium et du praséodyme en fonction de la température (Figure 98). Il est observé Figure 98 la réduction préférentielle du  $Pr^{4+}$  en  $Pr^{3+}$  à partir de  $250\text{ °C}$ . Cette réduction est très rapide dans ces conditions expérimentales et semble même totale dès  $300\text{ °C}$  puisqu'aucune évolution du ratio de l'intensité des pics  $M_V/M_{IV}$  n'est observée au-delà de cette température.

Puis, dès lors que le ratio  $M_V/M_{IV}$  du Pr n'évolue plus, celui du Ce augmente pour atteindre un maximum autour de  $600\text{ °C}$ . Cette expérience *in-situ* semble montrer que pour cette composition le praséodyme est réduit avant le cérium. De plus, la réduction du cérium semble s'effectuer sur une gamme de température plus large ( $\Delta T = 300\text{ °C}$ ) que pour le praséodyme ( $\Delta T = 50\text{ °C}$ ). Enfin, une variation « chaotique » du ratio  $M_V/M_{IV}$  du praséodyme est observée dès lors que le cérium se réduit. Ces variations peuvent être interprétées en terme d'incertitude de mesures ou bien peuvent rendre compte de transferts de charges en cours de réduction selon le schéma réactionnel suivant :  $Pr^{3+} + Ce^{4+} \leftrightarrow Pr^{4+} + Ce^{3+}$ .

#### IV.2.3 Le composé $Pr_{0,75}Ce_{0,25}O_2$

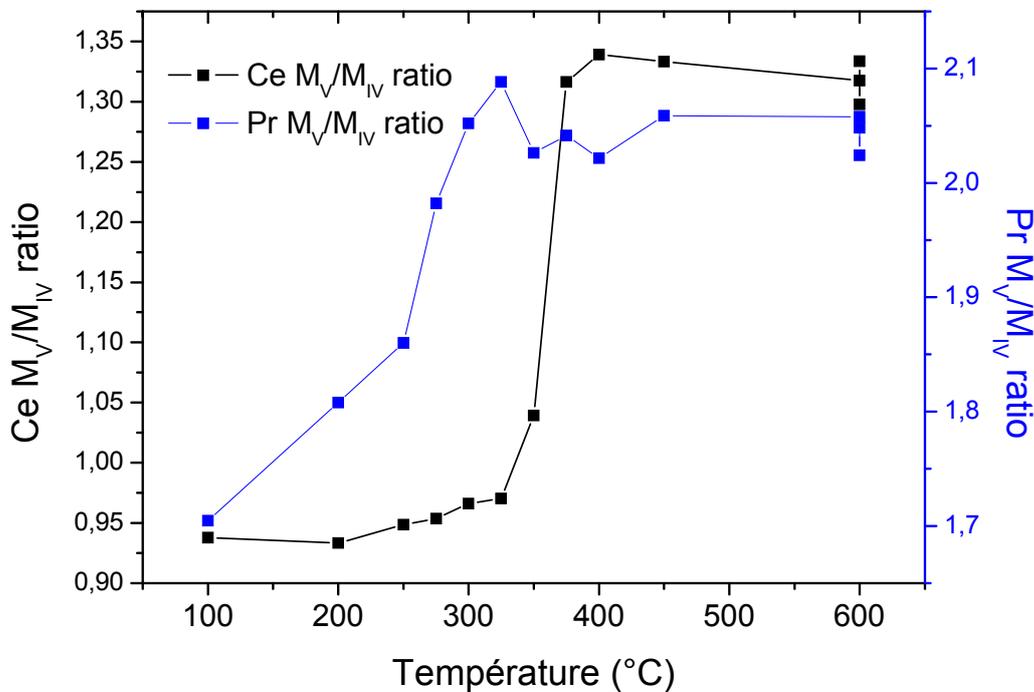


Figure 99 : Évolution des ratios ( $M_V/M_{IV}$  du Ce et du Pr) des intensités des pics de la dérivée seconde des spectres EELS en température du composé  $Pr_{0,75}Ce_{0,25}O_2$  calciné à  $700\text{ °C}$  sous air

Concernant la composition  $\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$  pure obtenue après un cycle redox, la réduction du praséodyme est observée à plus basse température (à partir de  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ) que dans le cas de  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$  calciné à  $700\text{ }^\circ\text{C}$  à l'air. Il est probable que pour  $z = 0,25$  le  $\text{Pr}^{4+}$  soit très réactif. Cette dernière réduction s'effectue néanmoins jusqu'à  $300\text{ }^\circ\text{C}$  comme pour la composition  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$ . Si l'on compare la valeur absolue initiale du ratio  $M_V/M_{IV}$  du Pr de la dérivée seconde du spectre EELS, pour la composition  $z = 0,5$  (autour de 1,55) et  $0,25$  (autour de 1,7), il semble clair que dès  $100\text{ }^\circ\text{C}$  le praséodyme est partiellement réduit.

Dès lors que la réduction du Pr est totale, le cérium se réduit. Cependant pour cette composition la réduction du cérium est très rapide et s'effectue sur une gamme de température très restreinte ( $\Delta T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ ). De façon identique à  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$ , dès le début de la réduction du  $\text{Ce}^{4+}$  des variations « chaotiques » du ratio  $M_V/M_{IV}$  du praséodyme sont observées, ce qui conforte l'hypothèse selon laquelle ces phénomènes sont probablement liés à des transferts de charges en cours de réduction et non à des imprécisions de mesures liées aux conditions expérimentales.

#### IV.2.4 Conclusions

Les expériences de spectroscopie de pertes d'énergie des électrons ont permis de confirmer l'hypothèse présentée au chapitre I (basée sur les énergies de 4<sup>e</sup> ionisation du Pr et du Ce ainsi que les potentiels redox des couples  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ) à savoir que dans des composés de formule  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  le praséodyme est réduit préférentiellement au cérium. Cependant, nous observons dans ces conditions expérimentales une réduction du praséodyme et du cérium jusqu'à  $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$  alors que les ATG et  $\text{H}_2$ -TPR semblent montrer une réduction totale du Pr et quasi nulle du Ce pour  $z > 0,5$  et partielle du Pr et Ce pour  $z < 0,5$ . Alors, il semble clair que les conditions expérimentales lors d'une expérience EELS sont bien plus réductrices que lors d'une analyse ATG ou  $\text{H}_2$ -TPR sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (3 % ou 10 %). Nous avons également montré que pour  $z = 0,25$ , la réduction du cérium est bien plus rapide et/ou aisée que pour  $z = 0,5$ . Ce point est en accord avec les mesures XANES effectuées au paragraphe II.3.1.1 page 90 sur les composés réduits. Pour  $z < 0,5$ , les ions  $\text{Ce}^{4+}$  sont largement impactés par les ions  $\text{Pr}^{3+}$  environnants à l'issue de la réduction. Comme nous l'avons précisé au chapitre II, à l'état réduit, les ions  $\text{Ce}^{4+}$  se retrouvent probablement en coordinence 6 au sein d'octaèdres distordus avec deux lacunes d'oxygène stabilisées selon les grandes diagonales du cube. Dès lors, la création à l'état réduit des couples  $\text{Ce}^{4+}$  en coordinence [6], plus acides au sens de Lewis et  $\text{Pr}^{3+}$  en coordinence [8] voire [7], plus basiques au sens de Lewis et de paires de

lacunes d'oxygène autour du  $Ce^{4+}$  va être très favorable à la nucléation et à la propagation rapide de ces défauts ou lacunes d'oxygène et à la stabilisation de  $TR^{3+}$  au sein du réseau de type fluorine. Cette situation avec des phases riches en Pr est donc tout particulièrement favorable à une réduction à très basse température du Pr ainsi qu'à une cinétique rapide de réduction du  $Ce^{4+}$ .

### **IV.3 Diffraction de neutrons *in-situ* en température**

#### IV.3.1 Technique expérimentale

Les diffractogrammes de neutrons présentés dans ce paragraphe, ont été obtenus sur la ligne G4-1 ( $\lambda = 2,4226 \text{ \AA}$ ) au Laboratoire Léon Brillouin (CEA-Saclay) en collaboration avec Gilles André. Ces expériences ont été effectuées sur environ cinq grammes de poudre placés dans un porte-échantillon en vanadium fermé par des bouchons en inox. L'acquisition des spectres a été effectuée à température constante et sous vide secondaire pendant une durée de 30 minutes.

#### IV.3.2 Résultats expérimentaux

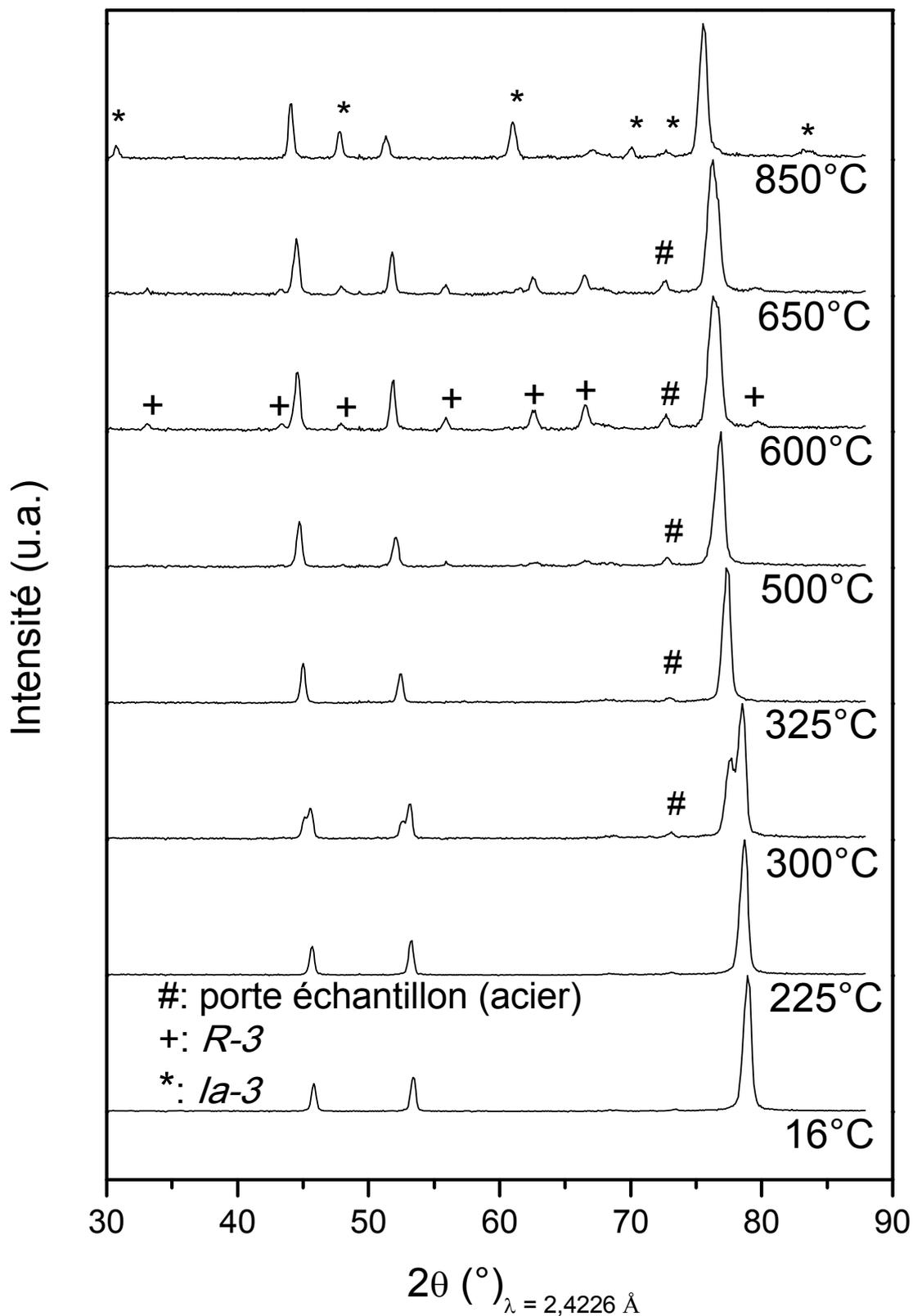


Figure 100 : Diffractogrammes de neutrons (G4-1) sur poudre *in-situ* sous vide secondaire en fonction de la température du composé  $\text{Pr}_{0.98}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_2$  obtenu après un cycle redox sous Ar puis sous  $\text{O}_2$

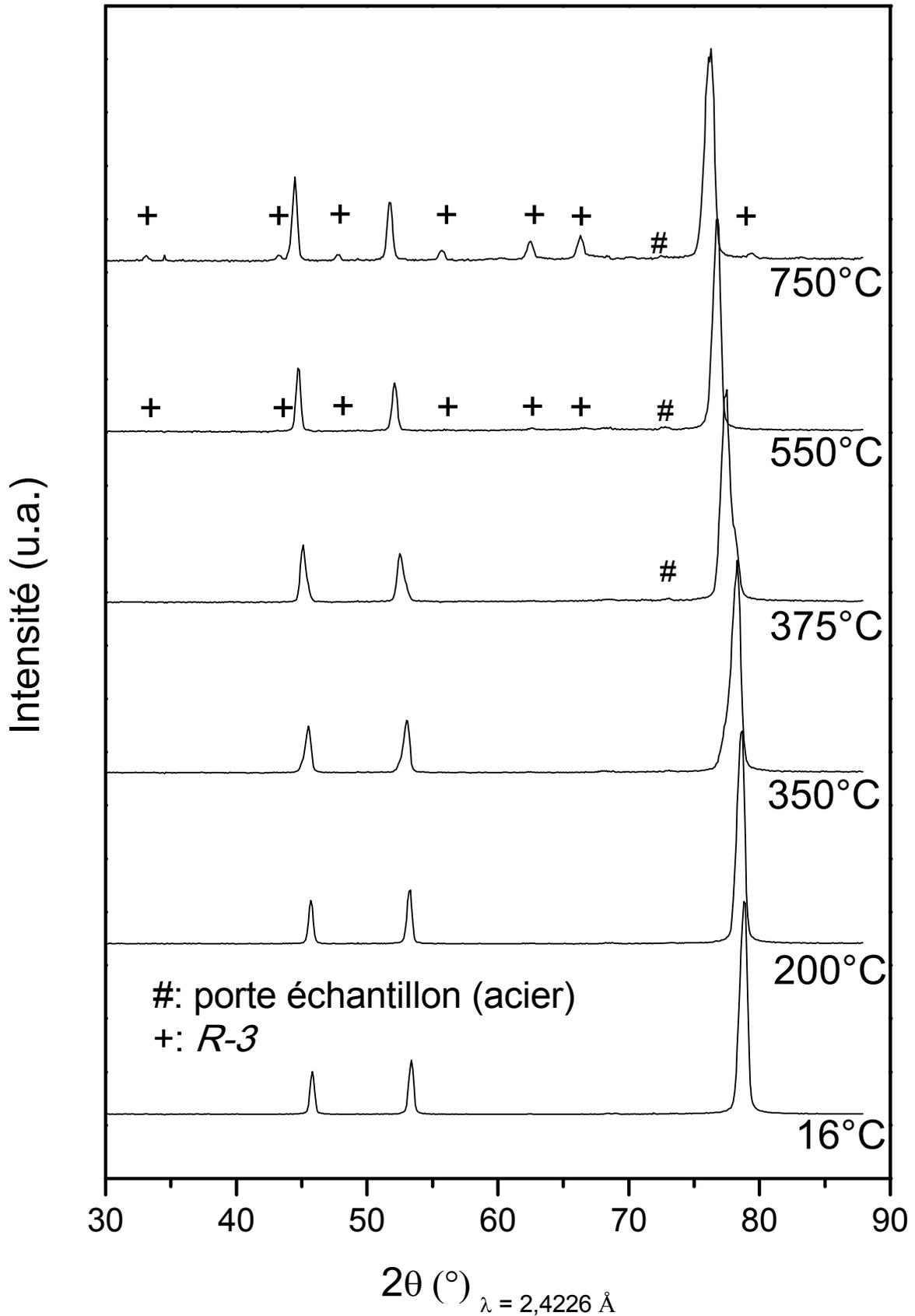


Figure 101 : Diffractogrammes de neutrons (G4-1) sur poudre *in-situ* sous vide secondaire en fonction de la température du composé  $\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$  obtenu après un cycle redox sous Ar puis sous  $\text{O}_2$

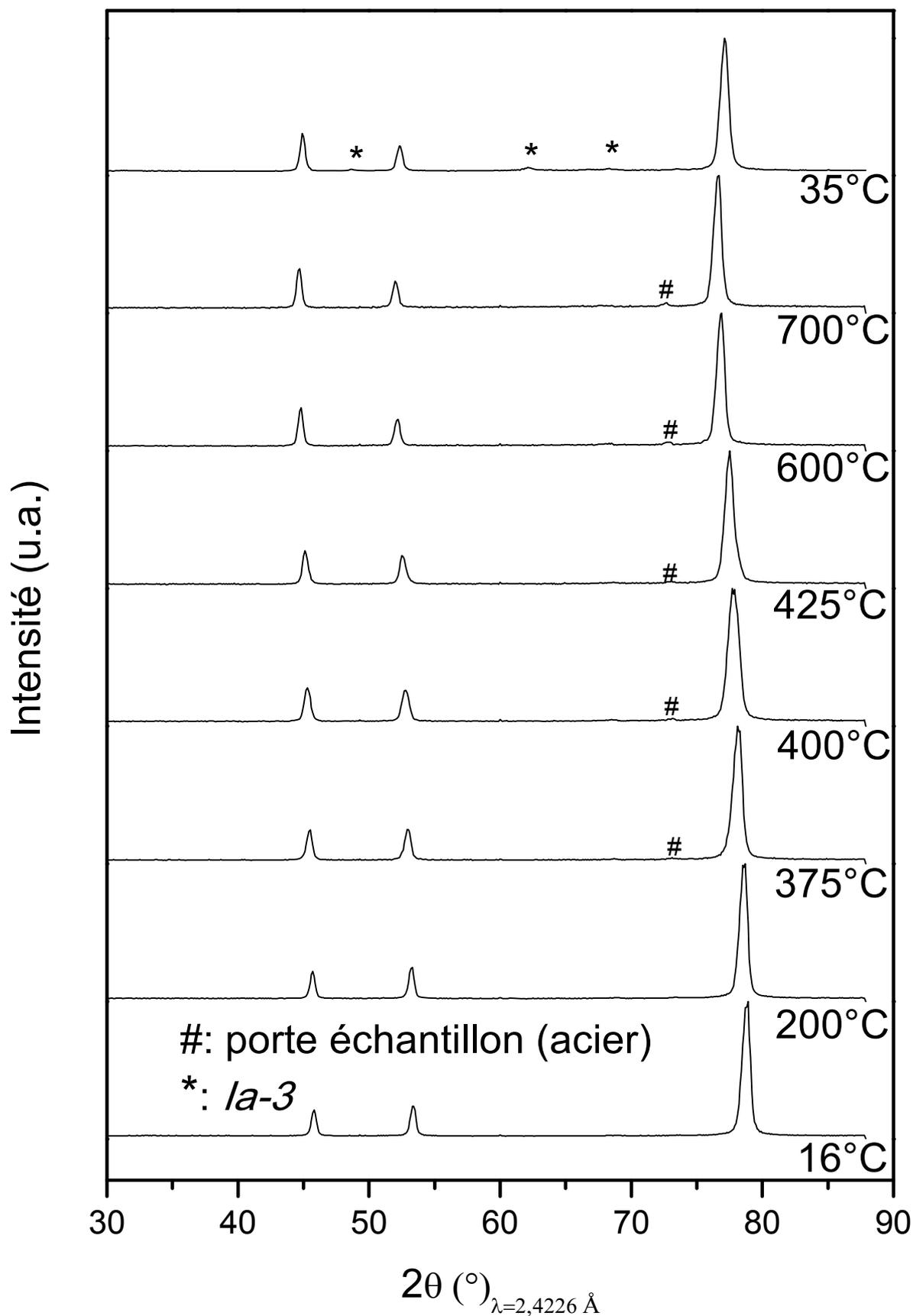


Figure 102 : Diffractogrammes de neutrons (G4-1) sur poudre *in-situ* sous vide secondaire en fonction de la température du composé  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$  calciné à 1200 °C sous air

Des pics de surstructure de la fluorine sont observés à partir de  $T = 550\text{ °C}$  pour les compositions  $\text{Pr}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_{2-y}$  et  $\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2-y}$  (Figure 100 et Figure 101), température à laquelle une faible variation du paramètre de maille de la fluorine est également détectée (Figure 103 et Figure 104). Des affinements de type Le Bail des diffractogrammes de neutrons obtenus à  $T = 550\text{ °C}$  sur la ligne G4.1 ont montré que les composés, pour cette température et ces conditions de réduction, adoptent alors une structure rhomboédrique de groupe d'espace  $R\bar{3}$ . Le composé  $\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2-y}$  issu de l'expérience *in-situ* a été analysé par la suite par diffraction de neutrons sur la ligne 3T2 ( $\lambda = 1,2253\text{ Å}$ ) afin d'obtenir une meilleure résolution de la structure. L'affinement du diffractogramme a permis d'affiner les positions atomiques ainsi que les taux d'occupation. Les résultats de cet affinement seront discutés ultérieurement.

Dans le cas de la composition  $\text{Pr}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_2$ , les pics d'une autre surstructure de la fluorine apparaissent à partir de  $T = 650\text{ °C}$  et pour cette température le système est biphasé avec les raies caractéristiques des groupes d'espace  $R\bar{3}$  et  $Ia\bar{3}$ . Puis à  $T = 850\text{ °C}$ , l'ensemble des raies de diffraction observées peuvent être indexés dans le groupe d'espace  $Ia\bar{3}$  (Figure 106 a et b). Notons que sur ces diffractogrammes, une raie non indexée dans les groupes d'espace  $R\bar{3}$  et  $Ia\bar{3}$  est observée (autour de  $70\text{--}73^\circ$  noté « # »). Cette raie est visible dès  $350\text{ °C}$  pour toutes les compositions et semble correspondre au signal du porte-échantillon et notamment la raie d'intensité 100 de l'inox. Il est probable que lors de la dilation du porte-échantillon une partie du bouchon en inox rentre dans le faisceau et soit ainsi détecté.

Concernant la composition  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$ , les pics de surstructure de la fluorine ne sont observés qu'après retour à la température ambiante. Nous avons montré à l'aide d'analyses thermogravimétriques sous  $\text{H}_2$  ainsi que de mesures XANES aux seuils  $L_{\text{III}}$  du Pr et du Ce (paragraphe II.3) que pour cette composition seuls 50 % des  $\text{TR}^{4+}$  sont réductibles donnant lieu à une formulation du produit réduit de type  $\text{Pr}_{0,5}^{3+}\text{Ce}_{0,5}^{4+}\text{O}_{1,75}$ . Ainsi, il est probable que le taux de lacunes d'oxygène nécessaire à l'établissement d'une surstructure de la fluorine ne soit atteint qu'en toute fin de réduction. Alors, à haute température ( $T = 850\text{ °C}$ ), l'agitation thermique ne permet pas de distinguer les raies de surstructure. Le diffractogramme de neutrons obtenu après retour à la température ambiante rend compte d'un composé cristallisant dans la structure cubique de groupe d'espace  $Ia\bar{3}$  et de paramètre de maille  $a = 11,008(1)\text{ Å}$  (Figure 108). Rappelons que le composé  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-y}$  réduit en four sous Ar/ $\text{H}_2$  et caractérisé par diffraction de neutrons (3T2,  $\lambda = 1,2253\text{ Å}$ ) rend compte du même groupe d'espace (voir paragraphe II.2.3 page 81) et d'un paramètre de maille  $a = 11,0187(6)\text{ Å}$ . D'après les paramètres de maille

obtenus, l'état de réduction de ce composé est sensiblement identique après les deux types de traitements thermiques effectués.

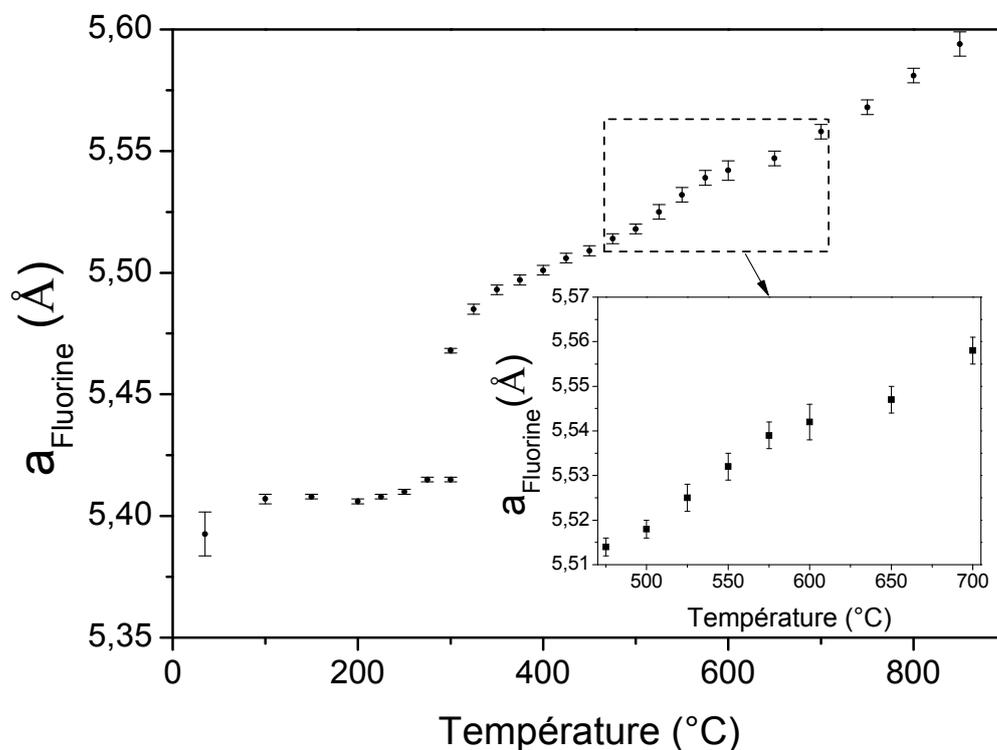


Figure 103 : Évolution du paramètre de maille ( $a_{\text{Fluorine}}$ ) en fonction de la température lors d'une expérience de diffraction de neutrons *in-situ* du composé  $\text{Pr}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_2$  obtenu après un cycle redox (sous Ar puis  $\text{O}_2$  à 900 °C)

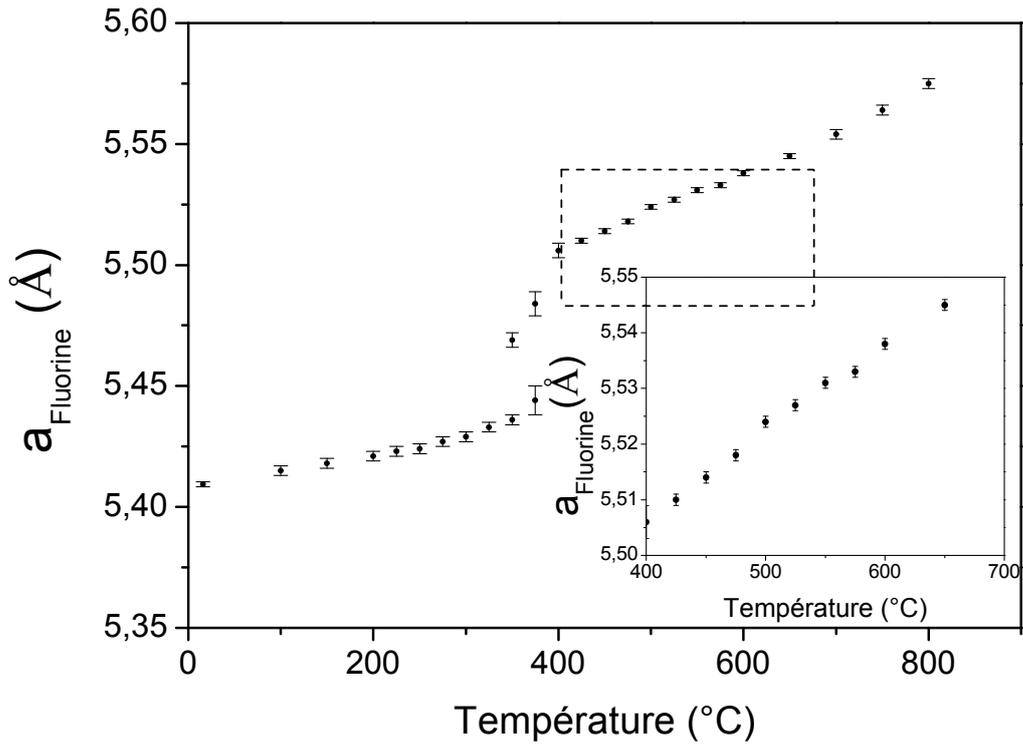


Figure 104 : Évolution du paramètre de maille ( $a_{\text{Fluorine}}$ ) en fonction de la température lors d'une expérience de diffraction de neutrons *in-situ* du composé  $\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$  obtenu après un cycle redox (sous Ar puis  $\text{O}_2$  à 900 °C)

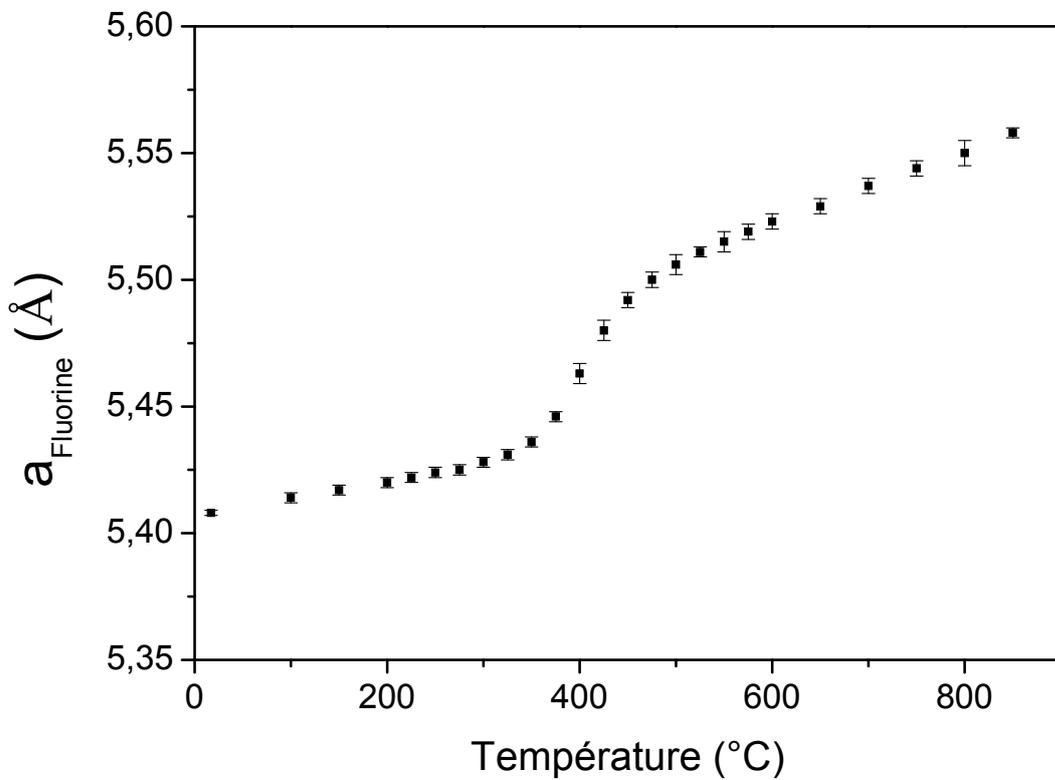


Figure 105 : Évolution du paramètre de maille ( $a_{\text{Fluorine}}$ ) en fonction de la température lors d'une expérience de diffraction de neutrons *in-situ* du composé  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$  calciné à 1200 °C sous air

Une forte variation de plus de 1 % du paramètre de maille de la fluorine ( $a_{\text{Fluorine}}$ ) est observée autour de  $T = 400\text{ °C}$  pour les compositions  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  avec  $z = 0,5$  et  $0,25$  (Figure 104 et Figure 105) avec un domaine biphasé à cette température observé dans le cas de  $\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$ . Le même phénomène est reporté pour le composé  $\text{Pr}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_2$  obtenu après un cycle redox mais à une température nettement plus basse de  $300\text{ °C}$  (Figure 103). De telles variations du paramètre de maille n'ont jamais été reportées pour la série des composés  $\text{TR}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  dans la littérature. Ainsi, il est probable que le départ d'une faible proportion d'oxygène entraîne de fortes modifications au sein de la structure de la fluorine dans laquelle la mobilité de l'oxygène est probablement élevée. Nous rappelons qu'à ces températures, aucune raie de surstructure n'a été identifiée par diffraction de neutrons. Dans la structure fluorine, chaque ion  $\text{Pr}^{3+}$  partage 12 arrêtes avec les  $\text{Pr}^{4+}$  voisins, c'est pourquoi, un faible taux de  $\text{Pr}^{3+}$  (et donc de lacunes d'oxygène) entraîne une importante modification des environnements locaux ce qui affecte la structure et donc les paramètres de maille. Notons que pour le cas particulier de la composition  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$ , la variation du paramètre de maille autour de  $T = 400\text{ °C}$  est beaucoup plus étalée en température et ne donne pas lieu à la formation d'un mélange biphasé clairement défini bien qu'une légère augmentation de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction soit observée. Ainsi, dès lors que l'on a à faire à un composé équimolaire en Pr et Ce, une évolution plus monotone est observée avec une éventuelle légère modification des taux de lacunes d'oxygène. Au sein de ce dernier composé, la quantité d'ions  $\text{Ce}^{4+}$  stabilisés en coordinence 8 est très importante et équivalente aux ions  $\text{Pr}^{4+}$ . Lors de la réduction, seul le  $\text{Pr}^{4+}$  semble réductible et l'on peut supposer que les ions  $\text{Ce}^{4+}$  soient très stables et conservent leur coordinence 8 même si cette hypothèse est difficilement vérifiable. Dès lors, la formation de paires  $\text{Ce}^{4+}[6]-\text{Pr}^{3+}[8]$  voire  $[7]$  ne peut avoir lieu avec la formation de phases ordonnées. La surstructure *Ia-3* de  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{1,75}$  est en réalité désordonnée avec l'occupation partielle des sites 16c de l'oxygène. On a donc une évolution graduelle du paramètre de maille avec une augmentation monotone du taux de lacunes d'oxygène distribuées aléatoirement dans le site 16c.

S'il faut noter une légère croissance du paramètre de maille avec la température à  $T < 300\text{ °C}$  ( $a = 5,40\text{ Å} \rightarrow a = 5,43\text{ Å}$ ) pour les phases  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_2$ , ce n'est pas le cas pour  $\text{Pr}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_2$ . On pourrait dès lors attribuer cette légère augmentation non pas au seul phénomène de dilation thermique, mais également à une réduction très minime de  $\text{Pr}^{4+}$  en  $\text{Pr}^{3+}$  et donc la formation des premières paires  $\text{Ce}^{4+}[6]-\text{Pr}^{3+}[8]$  voire  $[7]$ . Concernant le composé  $\text{Pr}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_2$ , l'augmentation du paramètre de maille avec la température est moindre

( $a = 5,40 \text{ \AA} \rightarrow a = 5,41 \text{ \AA}$ ) et correspond probablement en grande majorité à la dilation thermique. Rappelons qu'au chapitre III.2.1.3 page 129 nous avons montré qu'au sein des composés  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  oxydés, le  $\text{Zr}^{4+}$  est systématiquement en coordinence 6 avec  $d(\text{Zr}^{4+}-\text{O}) = 2,10 \text{ \AA}$ . Il est probable que les entités  $\text{Zr}^{4+}[6]$  et  $\text{Ce}^{4+}[6]$  jouent un rôle clé en début de réduction et soient ainsi des sites autour desquels les lacunes d'oxygène vont se propager.

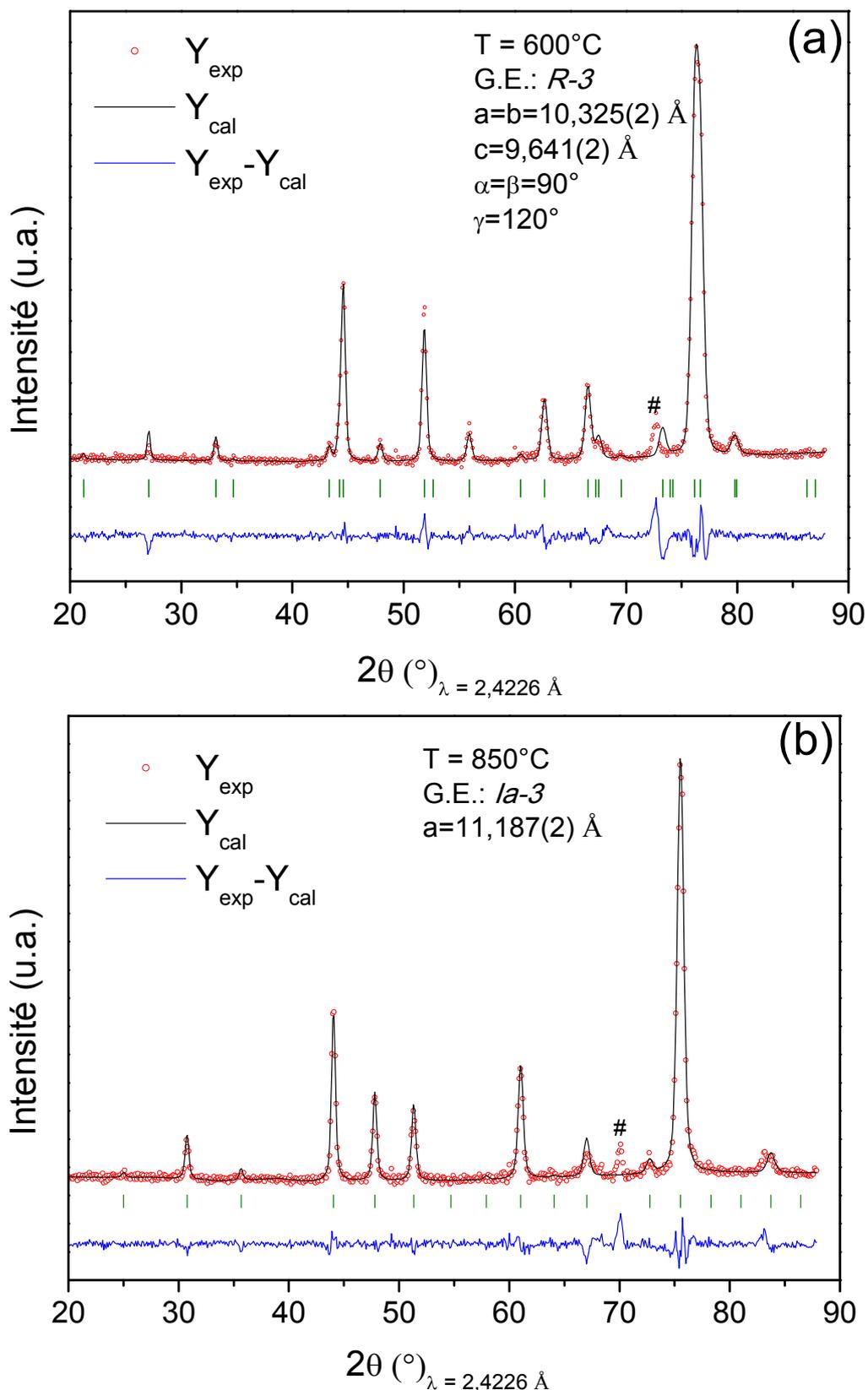


Figure 106 : Affinement de type Le Bail des diffractogrammes de neutrons sur poudre (G4-1) obtenus lors d'une expérience *in-situ* en température sous vide secondaire  $T = 600^{\circ}\text{C}$  (a) et  $T = 850^{\circ}\text{C}$  (b) de  $\text{Pr}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_{2-y}$  obtenu après un cycle redox à  $900^{\circ}\text{C}$  sous Ar puis sous  $\text{O}_2$  à  $T = 850^{\circ}\text{C}$

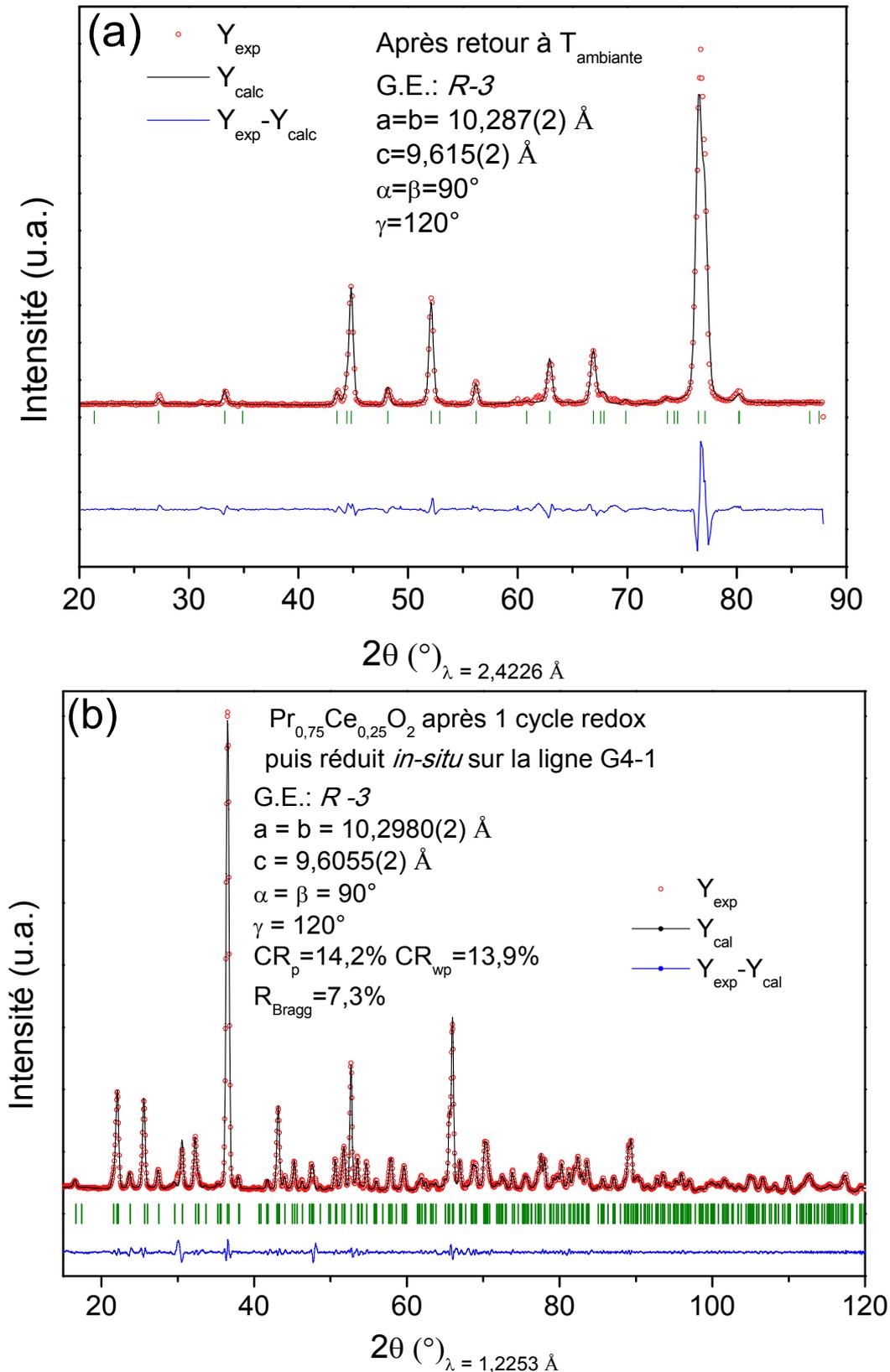


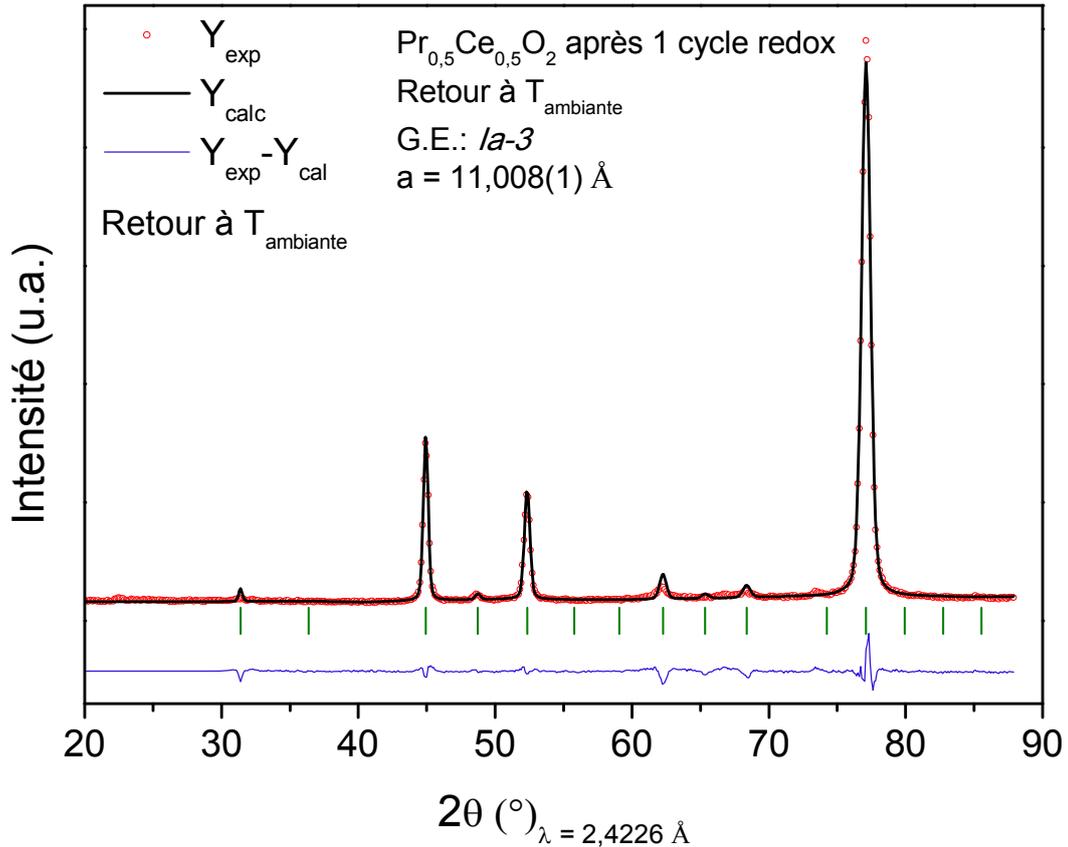
Figure 107 : Diffractogrammes de neutrons sur poudre du composé  $\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$  obtenu après un cycle redox sous Ar puis sous  $\text{O}_2$  puis réduit *in-situ* sur la ligne G4.1 sous vide secondaire jusqu'à  $T = 850^\circ\text{C}$  (affinement de type Le Bail retour à  $T_{\text{amb}}$ ) (a) enregistré sur la ligne 3T.2 à température ambiante après réduction sous G4.1 jusqu'à  $T = 850^\circ\text{C}$  (affinement Rietveld) (b)

Pr1-O2	6 x 2,233 Å			
Pr2-O1	1 x 2,2766 Å	1 x 2,3764 Å	1 x 2,4154 Å	1 x 2,4558 Å
Pr2-O2	1 x 2,3433 Å	1 x 2,3866 Å	1 x 2,5935 Å	

Pr <sub>0,75</sub> Ce <sub>0,25</sub> O <sub>2-y</sub> SG: R-3 a=b=10,29622 (42)Å c=9,60498 (54)Å α=β=90° et γ=120°						
Atoms	Sites	x/a	y/a	z/a	Biso(Å <sup>2</sup> )	Occ
Pr1	3a	0	0	0	0,707(130)	0,167
Pr2	18f	0,12801(37)	0,41348(32)	0,01124(39)	0,967(54)	1
O1	18f	0,18918(39)	0,22325(39)	0,40118(29)	1,469(75)	1
O2	18f	0,21053(36)	0,03944(47)	0,10432(35)	0,904(82)	0,929(16)
Rp- 14,2%		Rwp-13,9%			R <sub>Bragg</sub> -7,3%	

**Tableau 49 : Groupe d'espace, paramètres de maille, positions atomiques, facteurs de Debye-Waller, facteurs de reliabilité et distances Pr-O du composé Pr<sub>0,75</sub>Ce<sub>0,25</sub>O<sub>2-y</sub> obtenu après un cycle redox puis réduit *in-situ* sur la ligne G4.1 (affinement de type Rietveld du diffractogramme obtenu sur la ligne 3T2)**

L'affinement de type Rietveld du diffractogramme de neutrons (3T2,  $\lambda = 1,2253$  Å) effectué sur la composition Pr<sub>0,75</sub>Ce<sub>0,25</sub>O<sub>2-y</sub> obtenu après un cycle redox puis réduit *in-situ* sur la ligne G4-1 confirme que ce composé cristallise dans le groupe d'espace R-3. Deux positions cationiques et deux positions anioniques ont été affinées et rendent compte de distances moyennes Pr1-O [6] et Pr2-O [7] autour de 2,233 Å et 2,40 Å respectivement. Si l'on compare avec les distances interatomiques déterminées par l'équipe de Leroy Eyring pour les différents composés définis de type Pr<sub>n</sub>O<sub>2n-2m</sub> (voir Tableau 6 page 23), l'atome Pr1 pourrait correspondre à du Pr<sup>4+</sup> en coordinence 6 et Pr2 à du Pr<sup>3,33+</sup> en coordinence 7. Enfin, il convient de souligner que le site O2 n'est pas complètement rempli. Ce qui donne lieu à une formulation de type TR<sub>0,14</sub><sup>4+</sup>(1)TR<sub>0,86</sub><sup>3,33+</sup>(2)O<sub>1,66</sub> ; soit un  $\Delta O = 0,34$  proche de celui déterminé par analyse thermogravimétrique ( $\Delta O = 0,33$  jusqu'à T = 900 °C) au paragraphe II.3.2.3 page 107.



**Figure 108 : Diffractogrammes de neutrons (G4-1) sur poudres *in-situ* sous vide secondaire en température du composé  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$  après retour à température ambiante obtenu après un cycle redox sous Ar puis sous  $\text{O}_2$**

#### IV.3.3 Obtention de composés définis intermédiaires

Les conditions expérimentales lors des expériences de diffraction de neutrons *in-situ* et les analyses thermogravimétriques ne sont pas similaires et par conséquent ces deux types de caractérisation ne peuvent pas être mises en vis-à-vis. Cependant, nous avons vu (paragraphe II.3.2.3 page 107 et paragraphe III.4.1 page 156) que lors des analyses thermogravimétriques différentes étapes de réduction sont observées et ceux pour des gammes de températures comparables à celles auxquelles des variations du paramètre de maille de la structure fluorine sont observées en diffraction de neutrons *in-situ*. Il est alors possible d'interpréter les différents phénomènes de réduction observés en ATG en terme de formation de composés définis (ratio  $\text{TR}^{4+}/\text{TR}^{3+}$  et taux d'oxygène). Le Tableau 51 et le Tableau 52 rendent compte des paliers de réduction observés pour la composition  $\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$  et  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$  respectivement, en indiquant à chaque fois la perte de masse observée, la variation d'oxygène  $\Delta\text{O}$  correspondante et la composition chimique déduite faisant état des ratios  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  issue également des analyses précédentes.

Malheureusement, le composé  $\text{Pr}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_2$  obtenu après un cycle redox n'a pu être étudié par analyse thermogravimétrique, c'est pourquoi nous présenterons ici les résultats des analyse ATG sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5 %) obtenu sur la composition  $\text{Pr}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_2$  (après un cycle redox).

Température	$\Delta m/m$ (%)	$\Delta O$	Compositions
$T_{\text{amb}}$	0	0	$\text{Pr}_{0,9}^{4+} \text{Zr}_{0,1}^{4+} \text{O}_{2,00}$
$T = 380 \text{ }^\circ\text{C}$	-1,34	0,14	$(\text{Pr}_{0,69}^{4+} \text{Pr}_{0,31}^{3+})_{0,9} \text{Zr}_{0,1}^{4+} \text{O}_{1,86}$
$T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$	-3,54	0,37	$(\text{Pr}_{0,18}^{4+} \text{Pr}_{0,82}^{3+})_{0,9} \text{Zr}_{0,1}^{4+} \text{O}_{1,63}$

**Tableau 50 : Composés définis calculés à partir des paliers de réduction observés lors de l'analyse thermogravimétrique du composé  $\text{Pr}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{O}_2$  obtenu après un cycle redox à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  sous Ar puis sous  $\text{O}_2$**

Si l'on estime que les différentes vagues de réductibilité sont associées à la formation de surstructures de la fluorine, alors à  $T = 380 \text{ }^\circ\text{C}$  (dans les conditions de réduction de l'ATG), on observe la formation de la surstructure de groupe d'espace  $R-3$  avec une formulation chimique de type  $\text{TRO}_{1,86}$  ( $\text{TR} = \text{Pr}$  et  $\text{Zr}$ ). Notons tout de même que la structure  $R-3$  est habituellement reportée pour des compositions de type  $\text{RO}_{1,71}$ . Enfin, en toute fin de réduction la composition  $\text{TRO}_{1,63}$  est obtenu et cristallise dans le groupe d'espace  $Ia-3$  (généralement associé à des composés de type  $\text{TR}_2\text{O}_3$ ).

Sur le principe exposé précédemment, les paliers de réduction observés en ATG pour les compositions  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_2$  ( $z = 0,25$  et  $0,5$ ) ont été interprétés en termes de formation de composés définis (Tableau 51 et Tableau 52).

Température	$\Delta m/m$ (%)	$\Delta O$	Compositions
$T_{\text{amb}}$	0	0	$\text{Pr}_{0,75} \text{Ce}_{0,25} \text{O}_{2,00}$
$T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$	-0,12	0,01	$\text{Pr}_{0,73}^{4+} \text{Pr}_{0,02}^{3+} \text{Ce}_{0,25}^{4+} \text{O}_{1,99}$
$T = 460 \text{ }^\circ\text{C}$	-1,12	0,12	$\text{Pr}_{0,51}^{4+} \text{Pr}_{0,24}^{3+} \text{Ce}_{0,25}^{4+} \text{O}_{1,88}$
$T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$	-2,7	0,28	$\text{Pr}_{0,25}^{4+} \text{Pr}_{0,5}^{3+} \text{Ce}_{0,15}^{4+} \text{Ce}_{0,1}^{3+} \text{O}_{1,70}$
$T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$	-3,06	0,33	$\text{Pr}_{0,19}^{4+} \text{Pr}_{0,56}^{3+} \text{Ce}_{0,15}^{4+} \text{Ce}_{0,1}^{3+} \text{O}_{1,67}$

**Tableau 51 : Composés définis calculés à partir des paliers de réduction observés lors de l'analyse thermogravimétrique du composé  $\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$  obtenu après un cycle redox à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  sous Ar puis sous  $\text{O}_2$**

Température	$\Delta m/m$ (%)	$\Delta O$	Compositions
$T_{amb}$	0	0	$Pr_{0,5} Ce_{0,5} O_{2,00}$
$T = 300$ °C	-0,20	0,02	$Pr_{0,46}^{4+} Pr_{0,04}^{3+} Ce_{0,5}^{4+} O_{1,98}$
$T = 450$ °C	-1,7	0,18	$Pr_{0,14}^{4+} Pr_{0,36}^{3+} Ce_{0,5}^{4+} O_{1,82}$
$T = 535$ °C	-2,35	0,25	$Pr_{0,5}^{3+} Ce_{0,5}^{4+} O_{1,75}$
$T = 900$ °C	-2,84	0,31	$Pr_{0,5}^{3+} Ce_{0,38}^{4+} Ce_{0,12}^{3+} O_{1,69}$

**Tableau 52 : Composés définis calculés à partir des paliers de réduction observés lors de l'analyse thermogravimétrique du composé  $Pr_{0,5}Ce_{0,5}O_2$  obtenu après un cycle redox à 900 °C sous Ar puis sous  $O_2$**

Les premiers départs d'oxygène ( $T < 300$  °C) correspondent à de très faibles variations du taux de  $TR^{4+}$  et sont associés à une faible variation du paramètre de maille de la fluorine. Cette étape voit probablement la formation d'entité  $Ce^{4+}$  en coordinence [6]. Puis à  $T = 450-460$  °C une variation de l'oxygène  $\Delta O = 0,12-0,18$  est observée. Cette variation du taux d'oxygène est probablement associée à la variation brutale du paramètre de maille. Ainsi lorsque le taux de  $Ce^{4+}$  [6] nécessaire est atteint on observe une réduction rapide du  $Pr^{4+}$  en  $Pr^{3+}$ . Enfin, pour  $T = 535-600$  °C, on observe la formation de la surstructure de la fluorine de groupe d'espace  $R-3$  et des composition en ATG proche de  $RO_{1,71}$ .

#### IV.3.4 Présentation des structures $Ia-3$ et $R-3$

Les deux surstructures de la fluorine de groupe d'espace  $Ia-3$  et  $R-3$  rencontrés dans ce chapitre sont représentées à la Figure 109. Les représentations des groupes d'espace  $Ia-3$  et  $R-3$  permettent d'observer la répartition des octaèdres de coordinence 6 au sein des phases réduites. Concernant les phases  $Ia-3$ ,  $1/4$  des octaèdres est en coordinence 6 et l'on observe une lacune d'oxygène toutes les quatre positions anioniques. Quant à la phase  $R-3$ , cette fois ci, seuls  $1/7$  des octaèdres sont en coordinence 6 correspondant à une lacune toute les 7 positions anioniques.

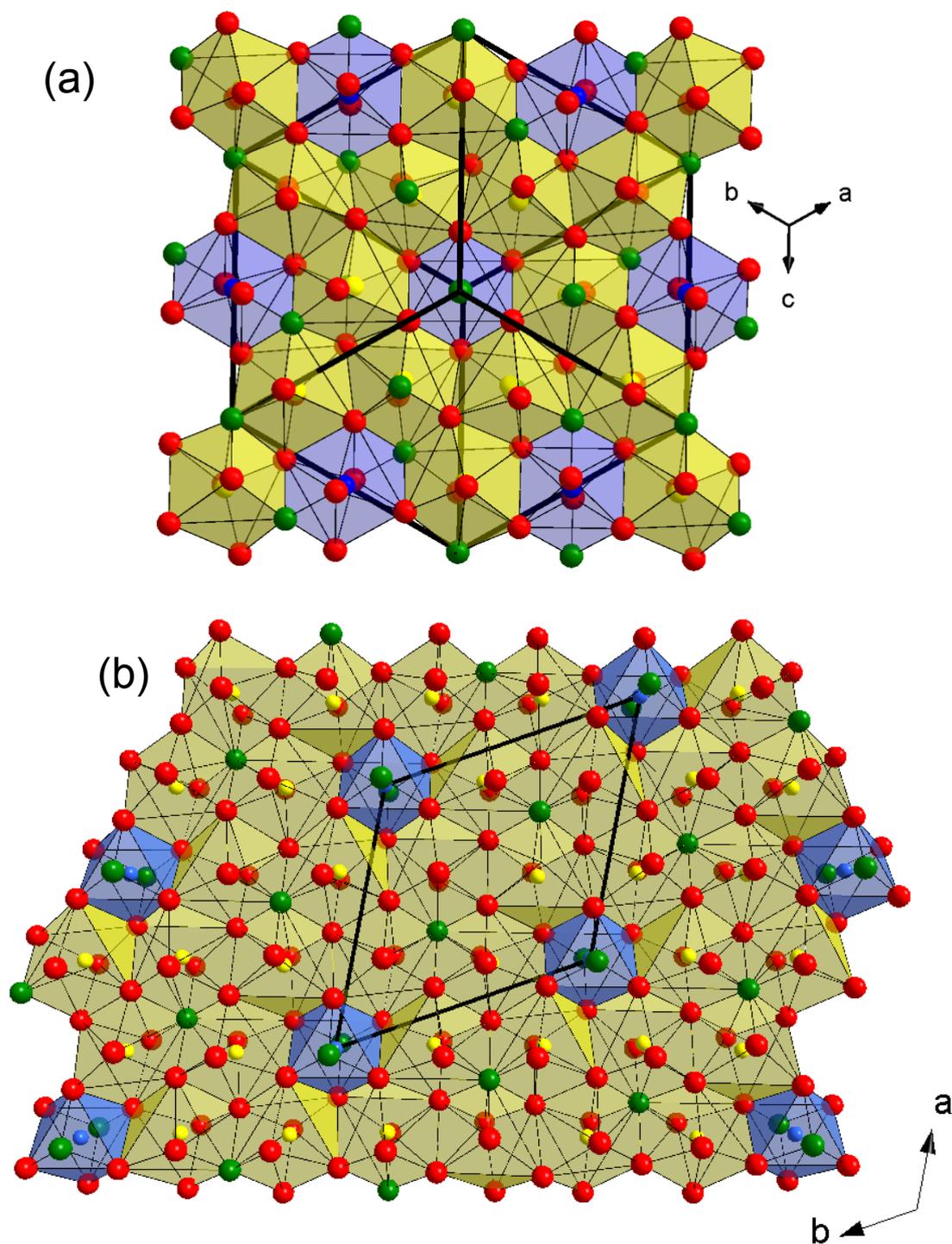


Figure 109 : Représentation des surstructures de la fluorine ayant des environnements de la TR différents de groupe d'espace  $Ia-3$  (a) et  $R-3$  (b). Les atomes de TR et leurs polyèdres associés sont en bleu ou jaune alors que les atomes et les lacunes d'oxygène sont en rouge et vert respectivement

## IV.4 Conclusions

Les expériences de spectroscopie de pertes d'énergie des électrons ont permis de statuer sur la réductibilité préférentielle du praséodyme par rapport au cérium au sein des oxydes mixtes  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_2$ . Pour des compositions riches en praséodyme ( $z < 0,5$ ), le cérium est très réductible. A l'état réduit, les ions  $\text{Ce}^{4+}$  peuvent être stabilisés en coordinence 6 entourés de nombreux  $\text{Pr}^{3+}$  en coordinence 6 ou 7. Pour des compositions riches en cérium ( $z > 0,5$ ), le cérium est bien moins réductible et il adopte alors probablement une coordinence 8 très stable. Enfin, des réoxydations/ réductions du  $\text{Pr}^{3+}$  sont observées lors de la réduction du  $\text{Ce}^{4+}$ . Ces phénomènes peuvent être interprétés en termes de transferts de charges  $\text{Pr}^{3+} + \text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Pr}^{4+} + \text{Ce}^{3+}$ .

Les expériences de diffraction de neutrons *in-situ* en température et sous vide secondaire ont permis d'observer la formation de surstructures de la fluorine qui peuvent être corrélées à différentes vagues de réductibilité. Les évolutions des paramètres de maille de la fluorine pour les composés  $\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$ ,  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$  et  $\text{Pr}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_2$  à basse température (avant l'augmentation brutale de  $a_F$ ) rendent compte de comportements différents pour les composés de type  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_2$  et  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ . En effet, l'évolution de  $a_F$  entre  $T = 100\text{ °C}$  et  $T = 300\text{ °C}$  est très faible (de l'ordre de 0,2%) pour  $\text{Pr}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_2$  alors que pour les composés  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_2$  ( $z = 0,5$  et  $0,25$ ) l'évolution est plus progressive (autour de 0,6 %).

L'augmentation plus importante de  $a_F$  à basse température pour les composés  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_2$  peut être expliquée par le début de réduction du  $\text{Pr}^{4+}$  en  $\text{Pr}^{3+}$  associée à la formation d'entité  $\text{TR}^{4+}$  (probablement majoritairement du  $\text{Ce}^{4+}$ ) en coordinence 6. Rappelons que dans toutes les surstructures de la fluorine déterminées par l'équipe de Leroy Eyring, des ions  $\text{TR}^{4+}$  en coordinence 6 sont systématiquement présents. Puis lorsque ces entités  $\text{TR}^{4+}$  en coordinence 6 sont suffisamment nombreuses (probablement autour de 8 % des sites cationiques puisque 1 entité impacte 12 cations environnants), un premier phénomène de réduction est observé donnant lieu à une forte variation de  $a_F$ . Dans les composés  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$ , les ions  $\text{Zr}^{4+}$  en coordinence 6 (voir analyse EXAFS au seuil K du Zr au paragraphe III.3.1.2 page 148) jouent le même rôle que les ions  $\text{Ce}^{4+}$  en coordinence 6 dans  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_2$ . Ainsi, une très faible variation de  $a_F$  est observée à basse température puis autour de  $T = 300\text{ °C}$  la variation de  $a_F$  est brutale. Il semble alors que les entités  $\text{A}^{4+}$  (avec  $\text{A} = \text{Pr}, \text{Ce}$  et  $\text{Zr}$ ) en coordinence 6 avec des distances A-O autour de 2,10-2,20 Å soient les élément autour desquels les lacunes d'oxygènes vont se propager. Ainsi, ces entités sont probablement le paramètre clé qui va guider les propriétés de réductibilité de ces matériaux.

---

## **Conclusions générales**

---



## Conclusions générales

Ce travail de thèse était consacré à la synthèse et à la compréhension des phénomènes d'oxydoréduction d'oxydes à base de praséodyme, cérium et zirconium utilisés en catalyse automobile. Dans un premier temps, les synthèses de composés  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  et  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  ont été réalisées. Nous avons montré que des traitements thermiques successivement réducteurs puis oxydants permettent d'obtenir des composés  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  purs pour  $1 > z > 0,1$ . Concernant les composés  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  (pour  $x = 0,1$  et  $0,02$ ), de tels traitements thermiques ont permis d'obtenir des composés présentant la même structure cristallographique et des paramètres de maille proches de  $\text{CeO}_2$  ( $a_F \approx 5,40 \text{ \AA}$ ).

La lacune majeure des études précédemment effectuées dans la littérature est la méconnaissance des états d'oxydation du praséodyme et du cérium au sein de tels composés. Pour répondre à cette problématique, de multiples expériences complémentaires ont été effectuées. Les mesures magnétiques et les mesures XANES ont permis d'estimer les ratios  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  aussi bien pour les produits oxydés que réduits. Enfin, les analyses thermogravimétriques et TPR sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  ont permis de déterminer les variations des taux d'oxygène ( $\Delta\text{O}$ ) lors de la réduction et donc les variations des ratios  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ .

Ainsi, nous avons montré pour les composés  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  (avec  $0,9 > z > 0,15$ ) oxydés, que l'ensemble du praséodyme et du cérium se trouvent au degré d'oxydation +IV. Concernant les produits réduits, s'il semble clair que pour  $z > 0,5$  seul le praséodyme se réduit en totalité dans les conditions d'une ATG ; pour  $z < 0,5$ , le praséodyme et le cérium sont partiellement réductibles. Pour ces dernières compositions, le praséodyme reste néanmoins l'élément moteur de la réduction et la formation de nombreuses entités  $\text{Pr}^{3+}$  facilite probablement la réduction du cérium à plus basse température que dans  $\text{CeO}_2$ . Il semble particulièrement intéressant de suivre l'évolution des coordinences du Pr et surtout du Ce à partir de mesures EXAFS in-situ aux seuils K des Terres Rares. En effet, l'évolution des coordinences du cérium dans cette série semble être au cœur des problématiques de réductibilité.

Concernant les composés  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$ , l'existence d'une solution solide complète n'a jamais pu être mise en évidence. En effet, il semble que des composés définis existent pour des taux bien précis de  $\text{Zr}^{4+}$  (avec  $x = 0,5, 0,4, 0,35, 0,2, 0,1$  et  $0,02$ ). Ces composés définis sont associés à des ratios  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  définis et donc un taux de lacunes d'oxygène précis. Toutefois, une question demeure : un traitement réducteur puis oxydant des phases  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$ , par

exemple pour  $x = 0,05$ , permet-il d'accéder à des phases pures comme dans le cas des composés  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  riches en Pr. Il nous semble maintenant clair que si les incertitudes de mesures sur les taux de  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  pouvaient être restreintes, un modèle d'existence des phases  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  basé sur le modèle de Leroy Eyring et sur les différentes surstructures rencontrées pourrait être proposé. Enfin, l'analyse des spectres EXAFS a permis d'observer l'absence d'évolution de coordinence du  $\text{Zr}^{4+}$  quels que soient les taux de substitution en zirconium. Cependant, pour les très faibles taux en Zr ( $x = 0,02$ ), le  $\text{Zr}^{4+}$  adopte sa coordinence préférentielle à savoir 7 comme dans  $\text{ZrO}_2$ . Dans ces composés, le zirconium se trouve donc le plus souvent en coordinence 6 avec des distances Zr-O proches de 2,10 Å.

Enfin dans le dernier chapitre des expériences de réduction *in-situ* ont permis de valider certaines hypothèses de travail précédemment proposées dans le manuscrit. Notamment, des expériences *in-situ* en température et dans des conditions réductrices en pertes d'énergie des électrons ont permis de statuer sur la réductibilité préférentielle du  $\text{Pr}^{4+}$  par rapport au  $\text{Ce}^{4+}$  dans les composés  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  ( $z = 0,5$  et  $0,25$ ). En effet, l'existence d'octaèdres distordus stabilisés au sein d'un réseau de type fluorine avec des distances Zr-O et Ce-O autour de 2,10 Å et 2,20 Å respectivement et deux lacunes selon les grandes diagonales du cube, vont constituer des points d'amorçage. Ce dernier est générateur de défauts, un peu comme une dislocation dans un métal est au centre d'un phénomène de corrosion. Ainsi plusieurs composés définis peuvent être stabilisés avec des taux de lacune d'oxygène  $y/2$  dans les systèmes  $\text{TR}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  égaux à  $1/12$ ,  $1/10$ ,  $1/9$ ,  $1/7$ ,  $1/4$  et une mise en ordre bien particulière selon les directions  $\langle 111 \rangle$  du réseau de type fluorine telle que l'avait mis en évidence Leroy Eyring.

Les expériences de diffraction de neutrons *in-situ* en température et sous conditions réductrices ont permis d'observer l'établissement de surstructure de la fluorine en cours de réduction pour  $\text{Pr}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_2$ . L'établissement de telles surstructures est probablement à corrélérer avec l'observation de vagues de réductibilité lors des analyses ATG et TPR sous  $\text{H}_2$ . De plus, des comportements à basse température différents ont été observés dans le cas des composés  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_2$  et  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ . Nous avons proposé que l'existence d'entités  $\text{Zr}^{4+}[6]$  ou  $\text{Ce}^{4+}[6]$  soit le paramètre clé qui va permettre la réductibilité rapide du  $\text{Pr}^{4+}$  et/ou  $\text{Ce}^{4+}$ .

Une comparaison entre les deux systèmes  $\text{Ce}_{1-z}\text{Zr}_z\text{O}_2$  et  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  est intéressante pour mieux saisir l'intérêt des phases  $\text{Pr}_{1-x-z}\text{Zr}_x\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$ . Pour les oxydes  $\text{Ce}_{1-z}\text{Zr}_z\text{O}_2$  et notamment pour la phase de type pyrochlore  $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ou  $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ , les ions  $\text{Zr}^{4+}$  occupent une coordinence 6 ou 7. Pour les phases riches en Ce ou en Zr, les ions  $\text{Zr}^{4+}$  se retrouvent en

coordination 8 mais au sein de sites de symétrie différente. À savoir un site cubique probablement légèrement distordu pour les phases riches en Ce et deux tétraèdres imbriqués et de tailles différentes pour les phases riches en Zr. Notons que pour ces dernières la réductibilité est bien supérieure à celle des phases riches en Ce.

Au sein des oxydes  $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$ , du fait de l'existence d'une valence mixte  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  et de la stabilisation de lacunes d'oxygène au sein du réseau de type fluorine, les ions  $\text{Zr}^{4+}$  s'accommodent d'une coordination 7 ou 6. À l'inverse dans les phases  $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_2$ , il semble que tous les ions Terres Rares soient au degré d'oxydation +IV et en coordination 8. Nous avons vu que l'un des paramètres clé pour la réductibilité est la coordination 6 voire 7 des ions substituants le Pr, constituant ainsi un point d'amorçage où les lacunes d'oxygène vont être générées. Au sein des phases  $\text{Pr}_{1-x-z}\text{Zr}_x\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$  riches en Pr, il faut introduire peu d'ions  $\text{Zr}^{4+}$  pour limiter le taux de  $\text{Pr}^{3+}$  stabilisé. Il s'agira donc de comparer les phases  $\text{Pr}_{0,85}\text{Zr}_{0,05}\text{Ce}_{0,1}\text{O}_{2-y}$  et  $\text{Pr}_{0,85}\text{Zr}_{0,1}\text{Ce}_{0,05}\text{O}_{2-y}$  faiblement substituées afin d'identifier l'impact des ions  $\text{Ce}^{4+}$  sur ces propriétés de réductibilité.

Ainsi, l'étude d'oxydes à base de Pr, Ce, et Zr riches en praséodyme (% at. > 50 %) et pauvres en zirconium (% at. < 10 %) serait très intéressante. En effet, dans de tels composés, l'existence d'entités  $\text{Zr}^{4+}$  [6] permettrait des réductibilités à basse température (premier départ d'oxygène autour de 300 °C) et la probable réduction de toutes les  $\text{TR}^{4+}$  en  $\text{TR}^{3+}$ . Les premières synthèses et caractérisations de ces composés ont permis de tracer le diagramme de phase Pr-Ce-Zr (Figure 111). On observe autour des compositions riches en Pr de très fort taux de  $\text{Pr}^{4+}$  ce qui rend de telles compositions d'autant plus intéressantes.

Au final, il est important de souligner que les compositions étudiées dans ce manuscrit présentent des conductions ioniques intéressantes déjà étudiées dans la littérature [73, 74, 75]. Une étude sera entreprise en collaboration avec le groupe Piles à combustible de l'ICMCB et notamment Jean-Marc Bassat. De plus, certaines compositions riches en Pr et contenant des ions tétravalents comme  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  voire  $\text{Sn}^{4+}$  avec une couche d'oxygène pleine, présentent des couleurs noires prononcées et pourraient posséder une conduction de type électronique non négligeable. Enfin, pour les phases riches en  $\text{Ce}^{4+}$  ou  $\text{Zr}^{4+}$ , la stabilisation d'ions  $\text{Pr}^{3+}$  ( $4f^2$ ) au sein de réseaux de type fluorine permettrait d'envisager des propriétés de luminescence. Ces travaux seront réalisés en collaboration avec le groupe optique de l'ICMCB et notamment Véronique Jubéra. Ces systèmes à base de Terres Rares tétravalentes et trivalentes sont donc très riches car ils permettent d'envisager de nombreuses applications en catalyse hétérogène

(catalyse TWC, NO<sub>x</sub>-trap), comme électrolyte solide pour piles à combustible à haute température ou encore comme matériaux thermoluminescents en jouant sur l'oxydo-réduction Pr<sup>4+</sup>/Pr<sup>3+</sup> dans des matrices comme CeO<sub>2</sub> ou ZrO<sub>2</sub>.

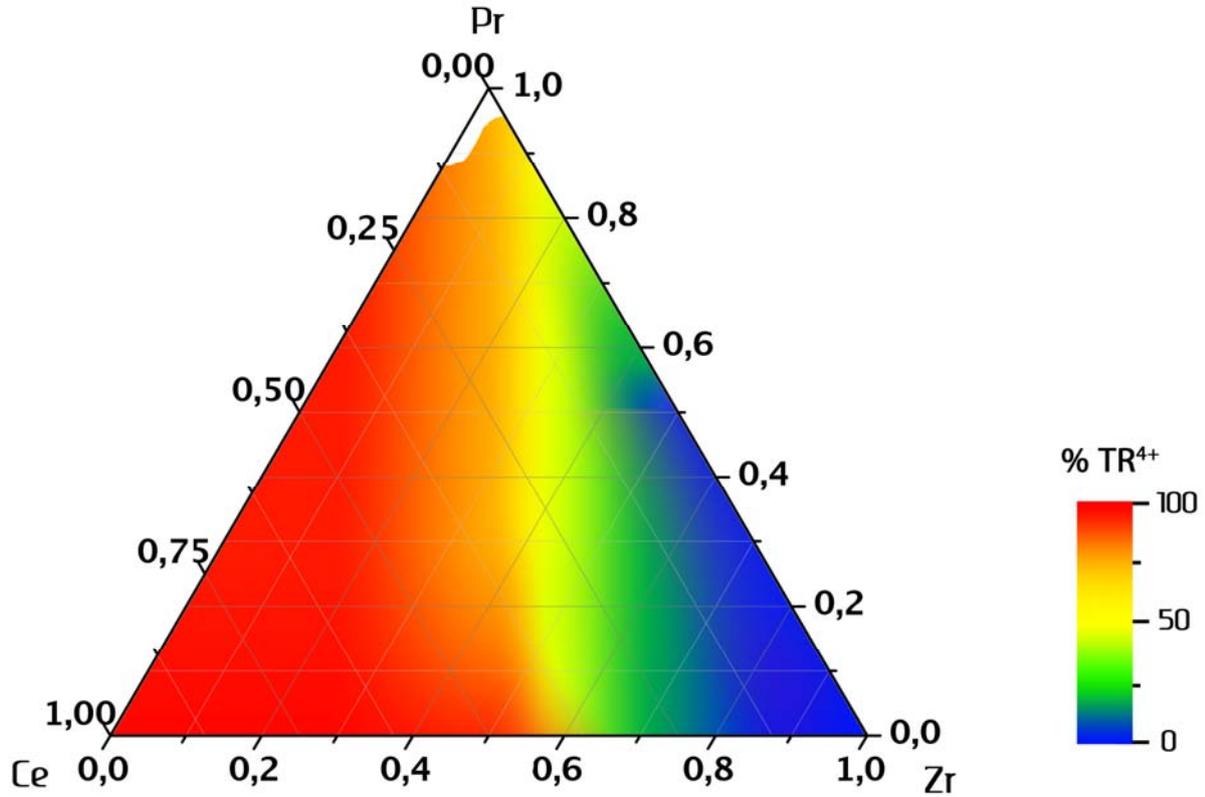


Figure 110: Diagramme Ternaire représentant les taux de TR<sup>4+</sup> estimés au sein des phases Pr<sub>1-x-z</sub>Zr<sub>x</sub>Ce<sub>z</sub>O<sub>2-y</sub>

---

Annexe A : Diffraction des rayons X sur  
poudre

---



## Annexe A : Diffraction des rayons X sur poudre

### Principe général :

La diffraction des rayons X est une technique d'identification des phases cristallines (symétrie, groupe d'espace, paramètres de maille) qui fournit des informations sur la taille, les défauts ou encore la forme des domaines cristallins. Le faisceau de rayons X d'une source  $\text{CuK}\alpha$  qui frappe un cristal ou une poudre cristallisée est diffracté par chaque famille de plans atomiques dès que la condition de Bragg est remplie.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Avec  $d$  : distance interréticulaire

$\theta$  : angle d'incidence des rayons X

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau

Il en résulte des pics de diffraction sur un diffractogramme dont la position en degré  $2\theta$  dépend de la distance interréticulaire. Les pics de diffraction sont caractérisés par trois types de paramètres : la position, l'intensité, et la forme des raies. Les intensités théoriques des faisceaux diffractés comportent l'information sur les atomes contenus dans la maille et s'expriment par :

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 = F_{hkl} \times F_{hkl}^*$$

Où  $F$  est un nombre complexe appelé facteur de structure :

$$F_{hkl} = \sum_j N_j f_j e^{i2\pi(hx_j + Ky_j + lz_j)}$$

Avec  $N_j$  = nombre d'atomes de type  $j$

$f_j$  = facteur de diffusion atomique des atomes de type  $j$

$x_j, y_j, z_j$  = coordonnées réduites des atomes de type  $j$

La résolution de la diffraction des rayons X est limitée aux phases présentes avec une teneur supérieure à 5 % en poids.

Les différents composés préparés ont été caractérisés par diffraction des rayons X à température ambiante. La préparation des échantillons consiste à placer la poudre dans un porte-échantillon en aluminium. L'analyse des diffractogrammes consiste à comparer le diagramme expérimental et le diagramme calculé (soit par affinement de type Le Bail, soit par affinement Rietveld) en utilisant la minimisation par la méthode des moindres carrés.

**Affinement de type Le Bail (profile matching) :**

La méthode de type Le Bail permet de positionner les raies et de vérifier le groupe d'espace sans prendre en compte les atomes de la maille. Cette approche aboutit à la détermination des paramètres de maille et des modules des facteurs de structure à partir de l'estimation des intensités diffractées. Il faut pour réaliser cet affinement connaître au préalable le groupe d'espace du composé et la valeur approximative des paramètres de maille. Le fond continu est modélisé par un polynôme d'ordre 5 et la forme des pics par une fonction de Pseudo-Vogt (PV) qui consiste en une combinaison linéaire d'une fonction gaussienne (G) et d'une fonction lorentzienne (L).

$$PV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (0 \leq \eta \leq 1)$$

La largeur d'un pic de diffraction résulte de trois contributions : la fonction instrumentale de l'appareillage concerné, la taille moyenne des domaines cohérents et enfin les microcontraintes. Avec la fonction 5 du programme FULLPROF, trois contributions gaussiennes isotropes décrivent la largeur à mi-hauteur H du pic de diffraction.

$$H^2 = (U + DST^2) \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W + IG/\cos^2(\theta) = H_{ins}^2 + H_1^2 + H_d^2$$

Cependant, cette fonction fait une approximation puisqu'en général la forme des raies n'est jamais purement gaussienne ( $n \neq 0$ ). La fonction instrumentale  $H_{ins}$  est donnée par la loi de Caglioti  $H_{ins}^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W$ .  $H_1^2 = IG/\cos^2(\theta)$  correspond à la contribution gaussienne associée à la taille des cristallites et  $H_d^2 = DST^2 \tan^2(\theta)$  à la contribution gaussienne due aux microcontraintes.

**Affinement par la méthode Rietveld :**

Cette méthode a été introduite en 1969 par H.M. Rietveld [76]. L'affinement du profil par la méthode Rietveld réalisé sur certains de nos échantillons est une technique qui tient compte des contraintes structurales. Plusieurs paramètres structuraux peuvent ainsi être déterminés comme la position des atomes dans la structure, les taux d'occupation des atomes pour chaque site et les coefficients d'agitation thermique Biso des atomes. Cet affinement nécessite une connaissance approchée de la structure cristalline du composé, mais également la nature des atomes qui constituent la maille, les électrons étant impliqués dans la diffraction et intervenant dans l'expression des facteurs de structure. La qualité de l'affinement c'est-à-dire le bon accord entre les diffractogrammes calculé et expérimental est estimée à l'aide des facteurs de mérite  $CR_p$ ,  $CR_{wp}$  et  $CR_{Bragg}$  :

$$CR_p = \frac{\sum_i |y_{iobs} - y_{icalc}|}{\sum_i y_{iobs}}$$

$$CR_{wp} = \left[ \frac{S}{\sum_i w_i y_{iobs}^2} \right]^{1/2}$$

$$CR_{Bragg} = \frac{\sum_k |I_{kobs} - I_{kcalc}|}{\sum_k I_{kobs}}$$

Avec  $S = \sum_i w_i (y_{iobs} - y_{icalc})^2$  et  $w_i = 1/\sigma_i^2$

$i$  : nombre de pas de mesure

$y_{iobs}$  : nombre de coups observés au pas  $i$

$y_{icalc}$  : nombre de coups calculés au pas  $i$

$k$  : numéro de la réflexion considérée

$\sigma_i$  : écart type sur  $y_i$

$I_{kobs}$  : intensité observée estimée de la raie de diffraction  $k$

$I_{kcalc}$  : intensité calculée de la raie  $k$  (surface théorique de la raie de diffraction  $k$ )

Le facteur  $CR_{Bragg}$  est le paramètre le plus significatif pour rendre compte de la qualité de l'affinement des paramètres structuraux.



---

**Annexe B : Spectroscopie d'absorption X  
(XAS)**

---



## **Annexe B : Spectroscopie d'absorption X (XAS)**

La méthode de spectroscopie d'absorption X (XAS) consiste à suivre l'évolution du coefficient d'absorption d'un échantillon en fonction de l'énergie du faisceau incident. Le phénomène physique à l'origine des variations de ce coefficient est l'absorption d'un photon X, suivi de l'éjection d'un électron de coeur de l'atome absorbant. La figure II. 1 représente un spectre d'absorption classique, dans lequel on distingue trois parties : le préseuil, le seuil, et les oscillations lointaines. Ces différents domaines résultant du même phénomène physique, les frontières ne sont pas fondamentalement définies. Le préseuil et la région du seuil, qui s'étendent jusqu'à environ 50 eV après le saut d'absorption, sont appelés XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). Les oscillations sont nommées EXAFS, région qui peut s'étendre jusqu'à 1000 ou 2000 eV au-delà du seuil. Le balayage en énergie ( $E=h\nu$ , énergie du photon incident) est effectué au voisinage d'un seuil d'absorption de l'atome dont on souhaite étudier l'environnement (ici le praséodyme). Lorsque l'énergie des photons est inférieure à celle du seuil étudié ( $E_0$ ), l'absorption est faible et le coefficient d'absorption présente alors une décroissance monotone. Dans cette région (le préseuil), il peut y avoir des transitions électroniques vers des états discrets (Figure 111-a). Les variations de l'absorption dans cette zone sont donc liées à la structure électronique de l'atome ou de la molécule. Lorsqu'on atteint l'énergie d'ionisation, on observe une brutale augmentation du coefficient d'absorption. Un électron de coeur est alors éjecté, on l'appelle photoélectron (Figure 111- b et c). Son énergie cinétique est  $E_c = E - E_0$ , où  $E$  est l'énergie du photon.

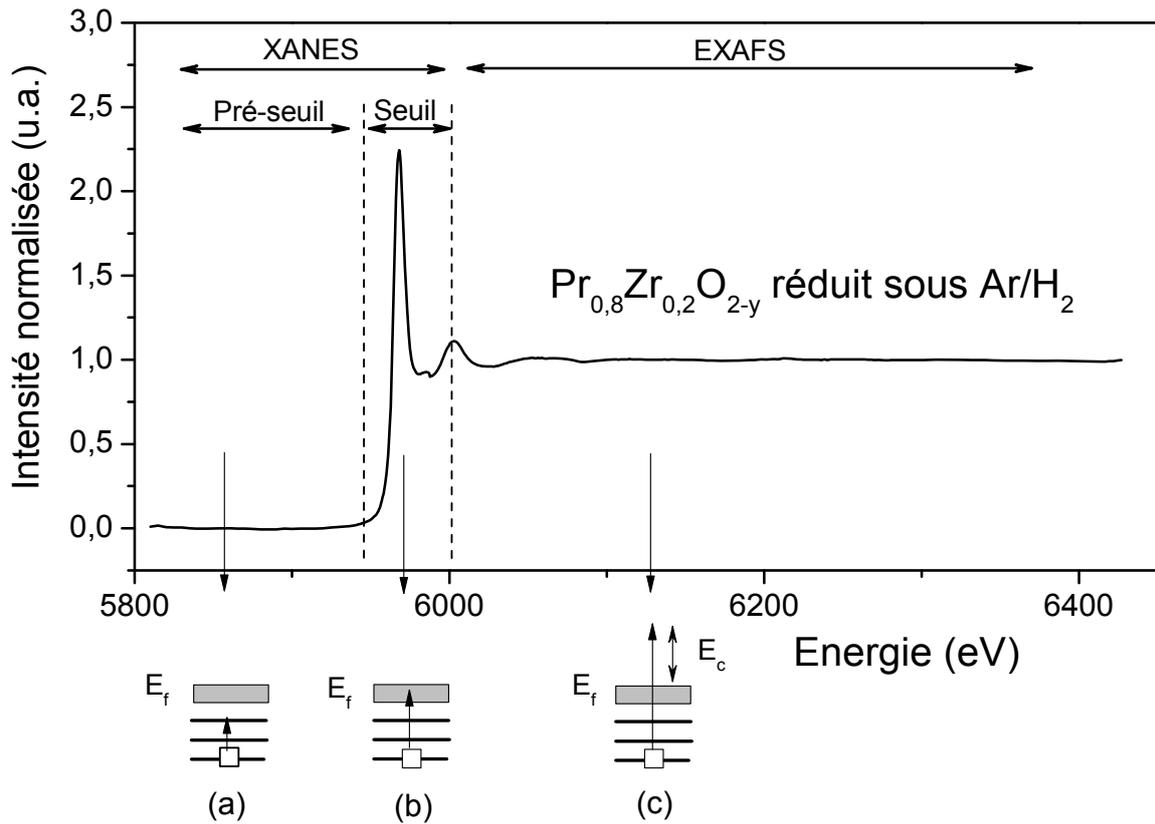


Figure 111: Spectre d'absorption X au seuil  $L_{III}$  du Pr du composé  $Pr_{0,8}Zr_{0,2}O_{2-y}$  réduit sous  $Ar/H_2$

---

# Liste des figures

---



## Liste des figures

Figure 1 : Diagramme de phase de l'oxyde de praséodyme $\text{PrO}_{2-y}$ [7, 9] .....	11
Figure 2 : Structure fluorine : CS des ions $\text{O}^{2-}$ avec 50 % des sites cubiques occupés par la TR (a) et CFC des ions TR avec 100 % des sites Td occupés par l'oxygène (b) .....	12
Figure 3 : Les trois variétés de motifs élémentaires de structure type fluorine : F, $U_i$ , $D_i$ et $W_i^j$ [12] .....	13
Figure 4 : Clichés de diffraction électronique de $\text{Pr}_7\text{O}_{12}$ , $\text{Pr}_9\text{O}_{16}$ , $\text{Pr}_{40}\text{O}_{72}$ , $\text{Pr}_{88}\text{O}_{160}$ et $\text{Pr}_{24}\text{O}_{44}$ (Axe de zone $[21\bar{1}]$ ) [13, 15] .....	15
Figure 5 : Diffractogramme de neutrons sur poudre de $\text{Pr}_7\text{O}_{12}$ (données expérimentales : courbe en pointillé ; données calculées : trait plein) [18] .....	17
Figure 6 : Représentation de la structure type fluorine ainsi que de l'une de ses surstructures de groupe d'espace $R\bar{3}$ . Les TR et leurs environnements sont représentés en bleu ou jaune alors que les atomes d'oxygène et les lacunes (distribuée aléatoirement) sont en rouge et vert respectivement .....	19
Figure 7 : Polyèdres de coordination des sites 3a ( $\text{Pr}^{4+}(1)$ ) (a) et 18f ( $\text{Pr}^{n+}(2)$ ) (b) .....	19
Figure 8 : Diffractogramme de neutrons sur poudre de $\text{Pr}_{24}\text{O}_{44}$ (données expérimentales : croix ; données calculées : trait plein) .....	20
Figure 9 : Représentation de la structure de type fluorine selon le plan $(02-2)_{Fm\bar{3}m}$ ainsi que de l'une de ses surstructures de groupe d'espace $P2_1/c$ dans le plan (ac). Les TR et leurs environnements sont représentés en bleu ( $\text{Pr}^{4+}$ en coordinence 7) ou jaune ( $\text{Pr}^{4+}$ ou $\text{Pr}^{3+}$ en coordinence 8 pour la fluorine et $P2_1/c$ respectivement) alors que les atomes d'oxygène et les lacunes sont en rouge et vert respectivement [21] .....	22
Figure 10 : Polyèdres de coordination des six sites du praséodyme dans $\text{Pr}_{24}\text{O}_{44}$ [21] .....	23
Figure 11 : Représentation de la structure type fluorine ainsi que de l'une de ses surstructures de groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ . Les TR et leurs environnements sont représentés en jaune, les atomes de zirconium en bleu et enfin les atomes d'oxygène 48f et 8b sont en rouge et vert respectivement .....	26
Figure 12 : Polyèdres de coordination autour du cation en position 16d et 16c .....	26
Figure 13 : Représentation de la structure type fluorine ainsi que de l'une de ses surstructures de groupe d'espace $Ia\bar{3}$ . Les TR et leurs environnements sont représentés en bleu ou jaune alors que les atomes d'oxygène et les lacunes (distribuée aléatoirement) sont en rouge et vert respectivement .....	28
Figure 14 : Polyèdres de coordination autour des cations en position 24d et 8b [37] .....	28
Figure 15 : Représentation de la structure $Pnma$ du composé $\text{BaPr}_2\text{O}_4$ selon le plan (ac). Les TR et leurs environnements sont représentés en jaune (Pr1) ou en bleu (Pr2), les atomes $\text{Ba}^{2+}$ en orange alors que les atomes d'oxygène sont en rouge .....	30
Figure 16 : Polyèdres de coordination autour des cations Pr(1) et Pr(2) (en positions 4c) et du $\text{Ba}^{2+}$ (en position 4c) .....	30
Figure 17 : Structure orthorhombique de type $\text{GdFeO}_3$ de $\text{BaPrO}_3$ [41] .....	31

Figure 18 : Polyèdres de coordination autour des cations Pr(1) et Pr(2) (en positions 4c) et du Ba <sup>2+</sup> (en position 4c) [41] .....	32
Figure 19 : (1) Diffractogrammes des rayons X (1) des composés Pr <sub>1-x</sub> Zr <sub>x</sub> O <sub>2-y</sub> (0 < x < 1) [42] ; (2) du composé Pr <sub>0,6</sub> Zr <sub>0,4</sub> O <sub>2-y</sub> recuit à 550 °C pendant 5h (a) après réduction (sous 5 % H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> ) (b) après ré-oxydation (c) [43] ; (3) des composés Pr <sub>0,25</sub> Zr <sub>0,75</sub> O <sub>2-y</sub> (I), Pr <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2-y</sub> (II) et Pr <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2-y</sub> (III) [44] et (4) des composés Pr <sub>1-x</sub> Zr <sub>x</sub> O <sub>2-y</sub> (0 < x < 1) [45].....	35
Figure 20 : Profils H <sub>2</sub> -TPR de Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> (a), Pr <sub>1-x</sub> Zr <sub>x</sub> O <sub>2-y</sub> (x = 0,3 ; 0,5 ; 0,6 et 0,8) (courbes b-e). Notez qu'il y a différentes échelles de consommation de dihydrogène selon les compositions étudiées [42] .....	39
Figure 21 : Cycles H <sub>2</sub> -TPR- réoxydation effectués sur la composition Pr <sub>0,6</sub> Zr <sub>0,4</sub> O <sub>2-y</sub> a) 1 <sup>er</sup> cycle, b) 2 <sup>nd</sup> cycle, c) 3 <sup>em</sup> cycle et d) 4 <sup>em</sup> cycle [43] .....	41
Figure 22 : Profils H <sub>2</sub> -TPR des matériaux à base de praséodyme et de zirconium calcinés à 900 °C [44] .....	42
Figure 23 : Évolution de la reprise en oxygène des compositions réduites Pr <sub>0,66</sub> Zr <sub>0,34</sub> O <sub>2-y</sub> , Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> et Pr <sub>0,55</sub> Ce <sub>0,45</sub> O <sub>2-y</sub> [45] .....	44
Figure 24 : Diffractogrammes des rayons X (1) du composé Pr <sub>0,25</sub> Ce <sub>0,75</sub> O <sub>2-y</sub> [54] (2) du composé Pr <sub>0,2</sub> Ce <sub>0,8</sub> O <sub>2-y</sub> calciné de 500 °C à 800 °C par pas de 100 °C [55] (3) des composés Pr <sub>1-z</sub> Ce <sub>z</sub> O <sub>2-y</sub> (z = 1 ; 0,75 ; 0,5 et 0,25 et 0) [44].....	48
Figure 25 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre (1) des composés Pr <sub>1-z</sub> Ce <sub>z</sub> O <sub>2-y</sub> (z = 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,5 ; 0,9 et 1) calcinés à 800 °C et (2) zoom autour de la raie 100 des composés Pr <sub>1-z</sub> Ce <sub>z</sub> O <sub>2-y</sub> (z = 0,9 ; 0,8 et 0,5) calcinés à 1000 °C .....	50
Figure 26 : Profils H <sub>2</sub> -TPR de la composition Pr <sub>0,2</sub> Ce <sub>0,8</sub> O <sub>2-y</sub> calcinée à 500 °C (CP773K) et 800 °C (CP1073K); le profil de CeO <sub>2</sub> (C773K) est donné pour comparaison [55] .....	54
Figure 27 : Profils H <sub>2</sub> -TPR des compositions Pr <sub>1-z</sub> Ce <sub>z</sub> O <sub>2-y</sub> (z = 1 ; 0,75 ; 0,5 ; 0,25 et 0) calcinées à 900 °C [44].....	55
Figure 28 : Profil H <sub>2</sub> -TPR effectué sur la composition Pr <sub>0,5</sub> Ce <sub>0,5</sub> O <sub>2-y</sub> [56] .....	56
Figure 29 : Profils H <sub>2</sub> -TPR des compositions Pr <sub>1-z</sub> Ce <sub>z</sub> O <sub>2-y</sub> (z = 1 ; 0,9 ; 0,8 ; 0,5 ; 0,2 et 0) calcinées à 800 °C NB : les nombres entre parenthèses précisent le taux de substitution en praséodyme [57] .....	57
Figure 30 : Profils H <sub>2</sub> -TPR des compositions Pr <sub>1-z</sub> Ce <sub>z</sub> O <sub>2-y</sub> (z = 1 ; 0,94 ; 0,77 ; 0,45 ; 0,17 et 0) calcinées à 650 °C pendant 6 heures puis à 750 °C pendant 2 heures [58].....	58
Figure 31 : Synthèse par coprécipitation d'oxyde mixte de Terres Rares (TR).....	68
Figure 32 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre des composés Pr <sub>1-z</sub> Ce <sub>z</sub> O <sub>2-y</sub> (0,1 < z < 0,9) calcinés à 700 °C sous air .....	70
Figure 33 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre des composés Pr <sub>1-z</sub> Ce <sub>z</sub> O <sub>2-y</sub> (0,1 < z < 0,9) calcinés à 1200 °C sous air .....	71
Figure 34 : Cliché STEM de particules de composition cible Pr <sub>0,5</sub> Ce <sub>0,5</sub> O <sub>2-y</sub> calcinées à 1200 °C (a). Cartographies élémentaires acquises en mode STEM-EDX du cérium (b) et du praséodyme (c). Cartographie deux couleurs obtenue par superposition des deux cartographies et spectres EDX de deux zones (d).....	73
Figure 35 : Diffractogrammes des rayons X expérimental (en rouge) et calculé par affinement de type Le Bail (en noir), fonction différence (en bleu) et positions de Bragg (en vert) pour Pr <sub>0,5</sub> Ce <sub>0,5</sub> O <sub>2-y</sub> calciné à 1200 °C.....	75

Figure 36 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre du composé $\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2-y}$ calciné à 700, 900 et 1200 °C sous air.....	77
Figure 37 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre du composé $\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2-y}$ calciné consécutivement à 700 °C et 900 °C sous air puis 900 °C sous Ar et finalement à 900 °C sous $\text{O}_2$ .....	78
Figure 38 : Diffractogramme des rayons X expérimental (en rouge) et calculé par affinement Le Bail (en noir), fonction différence (en bleu) et positions de Bragg (en vert) pour $\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2-y}$ après un cycle redox complet (#: $L\alpha W$ ).....	79
Figure 39 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre du composé $\text{Pr}_{0,85}\text{Ce}_{0,15}\text{O}_{2-y}$ calciné consécutivement à 700 °C et 900 °C sous air, 900 °C sous Ar, 900 °C sous $\text{O}_2$ , 900 °C sous Ar et finalement à 900 °C sous $\text{O}_2$ .....	80
Figure 40 : Diffractogrammes des rayons X ( $\text{Cu } K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$ ) expérimental (en rouge) et calculé par affinement Le Bail (en noir), fonction différence (en bleu) et positions de Bragg (en vert) pour $\text{Pr}_{0,85}\text{Ce}_{0,15}\text{O}_{2-y}$ après un cycle redox complet puis une réduction à 900 °C/Ar.....	81
Figure 41 : Affinement Rietveld (2 positions cationiques 24d et 8b et 1 position anionique 48e) du diffractogramme des rayons X du composé $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-y}$ calciné à 900 °C sous air puis réduit à 900 °C sous Ar/ $\text{H}_2$ (5 %). Diffractogramme expérimental (rouge), diffractogramme calculé (noir) et fonction différence (bleu).....	82
Figure 42 : Affinement Rietveld (2 positions cationiques 24d et 8b et 1 position anionique 48e) du diffractogramme de neutrons ( $3T2 \lambda = 1,2253 \text{ \AA}$ ) du composé $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-y}$ calciné à 900 °C sous air puis réduit à 900 °C sous Ar/ $\text{H}_2$ (5 %). Diffractogramme expérimental (rouge), diffractogramme calculé (noir) et fonction différence (bleu).....	83
Figure 43 : Cartographie de la différence des transformées de Fourier entre signaux expérimental et calculé de diffraction de neutrons selon le plan (a, b) de côte $z = 1/8$ (2 positions cationiques 24d et 8b et 1 position anionique 48e).....	84
Figure 44 : Affinement Rietveld (2 positions cationiques et 2 positions anioniques) du diffractogramme des rayons X ( $\text{Cu } K_{\alpha 1}$ ) du composé $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-y}$ calciné à 900 °C sous air puis réduit à 900 °C sous Ar/ $\text{H}_2$ (5 %). Diffractogramme expérimental (rouge), diffractogramme calculé (noir) et fonction différence (bleu).....	84
Figure 45 : Affinement Rietveld (2 positions cationiques 24d et 8b et 2 positions anioniques 48e et 16c) du diffractogramme de neutrons ( $3T2 \lambda = 1,2253 \text{ \AA}$ ) du composé $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-y}$ calciné à 900 °C sous air puis réduit à 900 °C sous Ar/ $\text{H}_2$ (5 %). Diffractogramme expérimental (rouge), diffractogramme calculé (noir) et fonction différence (bleu).....	86
Figure 46 : Cartographie de la différence des transformées de Fourier entre signaux expérimental et calculé de diffraction de neutrons selon le plan (a, b) de cote $z = 1/8$ (2 positions cationiques 24d et 8b et 2 positions anioniques 48e et 16c).....	86
Figure 47 : Affinement de type Le Bail du diffractogramme des rayons X ( $\text{Cu } K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$ ) du composé $\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2-y}$ obtenu après un cycle redox puis réduit à 900 °C sous Ar/ $\text{H}_2$ . Diffractogramme expérimental (rouge), diffractogramme calculé (noir) et fonction différence (bleu).....	87
Figure 48 : Affinement de type Le Bail du diffractogramme des rayons X ( $\text{Cu } K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$ ) du composé $\text{Pr}_{0,4}\text{Ce}_{0,6}\text{O}_{2-y}$ calciné à 900 °C puis réduit à 900 °C sous Ar/ $\text{H}_2$ . Diffractogramme expérimental (rouge), diffractogramme calculé (noir) et fonction différence (bleu).....	88

Figure 49 : Spectres XANES au seuil $L_{III}$ du cérium des composés référence : $Ce_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O$ commercial, cérine ( $CeO_2$ ) et $Pr_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ calcinés à 1200 °C.....	92
Figure 50 : Spectres XANES au seuil $L_{III}$ du Pr des composés $PrF_3$ et $Pr_{0,5}Ce_{0,5}O_{2-y}$ réduit sous $Ar/H_2$ (ATG).....	93
Figure 51 : Affinement du ratio $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ à l'aide de mesures XANES au seuil $L_{III}$ du Ce des composés $Pr_{1-z}Ce_zO_{2-y}$ avec $z = 0,75$ (a), $z = 0,9$ (b) réduits (ATG sous $Ar/H_2$ (3 %)).....	94
Figure 52 : Spectre XANES au seuil $L_{II}$ du cérium du composé $Pr_{0,5}Ce_{0,5}O_{2-y}$ réduit (ATG sous $Ar/H_2$ (3 %)) .....	95
Figure 53 : Spectres XANES au seuil $L_{III}$ du praséodyme des composés $Pr_{1-z}Ce_zO_{2-y}$ ( $z = 0,5$ et $0,25$ ) réduits sous $Ar/H_2$ en ATG .....	96
Figure 54 : Affinement du ratio $Pr^{4+}/Pr^{3+}$ à l'aide de mesures XANES au seuil $L_{III}$ du Pr du composé $Pr_{1-z}Ce_zO_{2-y}$ avec $z = 0,25$ après un cycle redox puis une réduction (ATG sous $Ar/H_2$ (3 %)).....	97
Figure 55 : Spectre XANES au seuil $L_{III}$ du praséodyme du composé $Pr_{0,1}Ce_{0,9}O_{2-y}$ calciné à 700 °C puis réduit sous $Ar/H_2$ (ATG, $T = 900$ °C) .....	98
Figure 56 : Inverse de la susceptibilité magnétique molaire du composé $Pr_{0,5}Ce_{0,5}O_{2-y}$ réduit sous $Ar/H_2$ en ATG.....	101
Figure 57 : Spectres XANES au seuil $L_{III}$ du cérium des composés $Pr_{1-z}Ce_zO_{2-y}$ (avec $z = 0,9$ , $0,5$ et $0,25$ ) calcinés à 1200 °C sous air.....	103
Figure 58 : Spectres XANES au seuil $L_{III}$ du praséodyme des composés $Pr_{1-z}Ce_zO_{2-y}$ avec $z = 0,5$ calcinés à 1200 °C sous air et $z = 0,25$ après un cycle redox ( $T = 900$ °C sous $Ar$ puis $O_2$ ).....	104
Figure 59 : Affinement du ratio $Pr^{4+}/Pr^{3+}$ à l'aide de mesures XANES au seuil $L_{III}$ du Pr du composé $Pr_{1-z}Ce_zO_{2-y}$ calciné à 1200 °C ( $z = 0,9$ ).....	105
Figure 60 : Inverse de la susceptibilité magnétique molaire des composés $Pr_{1-z}Ce_zO_{2-y}$ ( $z = 0,75$ et $0,5$ ) calcinés à 700 °C sous air et $z = 0,25$ après 1 cycle redox.....	106
Figure 61 : Conditions expérimentales utilisées lors des expériences d'ATG (a) et de TPR (b) .....	107
Figure 62 : Profils $H_2$ -TPR des composés $Pr_{1-z}Ce_zO_{2-y}$ avec $z = 0,75$ et $0,5$ calcinés à 700 °C et $z = 0,25$ et $0,15$ après un et deux cycles redox respectivement.....	108
Figure 63 : Analyses thermogravimétriques sous $Ar/H_2$ (3 %) des composés $Pr_{1-z}Ce_zO_{2-y}$ avec $z = 0,9$ et $0,5$ calcinés à 700 °C sous air et $z = 0,25$ et $0,15$ après un et deux cycles redox respectivement.....	109
Figure 64: Récapitulatif des taux de $Pr^{4+}$ et $Ce^{4+}$ déterminés au sein des composés oxydés et réduits .....	115
Figure 65: Diffractogrammes des rayons X sur poudre ( $20^\circ < 2\theta < 60^\circ$ ) ( $Cu K\alpha_1/K\alpha_2$ ) des composés $Pr_{1-x}Zr_xO_{2-y}$ ( $0,02 < x < 0,5$ ) calcinés à 700 °C sous air.....	122
Figure 66 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre ( $20^\circ < 2\theta < 60^\circ$ ) ( $Cu K\alpha_1/K\alpha_2$ ) des composés $Pr_{1-x}Zr_xO_{2-y}$ ( $0,02 < x < 0,5$ ) calcinés à 1200 °C sous air.....	123
Figure 67 : Diffractogrammes des rayons X ( $Cu K\alpha_1/K\alpha_2$ ) sur poudre ( $110^\circ < 2\theta < 120^\circ$ ) des composés $Pr_{1-x}Zr_xO_{2-y}$ ( $0,02 < x < 0,5$ ) calcinés à 1200 °C sous air .....	124

Figure 68 : Diffractogrammes des rayons X (Cu $K\alpha_1/K\alpha_2$ ) sur poudres des composés $Pr_{1-x}Zr_xO_{2-y}$ ( $x = 0,5, 0,4, 0,35$ et $0,2$ ) calcinés à $1200\text{ }^\circ\text{C}$ sous air de structure type pyrochlore .....	126
Figure 69 : Diffractogrammes des rayons X (Cu $K\alpha_1/K\alpha_2$ ) expérimental (en rouge) et calculé par affinement de type Le Bail (en noir), fonction différence (en bleu) et positions des pics de Bragg (en vert) pour $Pr_{0,98}Zr_{0,02}O_{2-y}$ calciné à $1200\text{ }^\circ\text{C}$ sous air.....	127
Figure 70 : Diffractogrammes des rayons X (Cu $K\alpha_1/K\alpha_2$ ) expérimental (en rouge) et calculé par affinement de type Le Bail (en noir), fonction différence (en bleu) et positions de Bragg (en vert) pour $Pr_{0,5}Zr_{0,5}O_{2-y}$ calciné à $1200\text{ }^\circ\text{C}$ sous air .....	128
Figure 71 : Évolution du paramètre $a_{\text{Fluorine}}$ (Å) en fonction du taux de substitution en zirconium ( $a_{\text{pyrochlore}} = 2 \times a_{\text{Fluorine}}$ ) .....	128
Figure 72 : Spectres XANES au seuil K du zirconium pour la série des composés définis $Pr_{1-x}Zr_xO_{2-y}$ ( $x = 0,02, 0,1, 0,2$ et $0,5$ ) calcinés à $1200\text{ }^\circ\text{C}$ .....	130
Figure 73 : Transformées de Fourier des oscillations EXAFS pour les composés de formulation $Pr_{1-x}Zr_xO_{2-y}$ ( $x = 0,02, 0,1, 0,2$ et $0,5$ ).....	131
Figure 74 : Transformée de Fourier (a) et transformée de Fourier inverse (b) du signal EXAFS expérimental (traits pleins) et calculé (pointillés) du composé $Pr_{0,5}Zr_{0,5}O_{2-y}$ calciné à $1200\text{ }^\circ\text{C}$ sous air.....	133
Figure 75 : Transformée de Fourier (a) et transformée de Fourier inverse (b) du signal EXAFS expérimental (traits pleins) et calculé (pointillés) du composé $Pr_{0,8}Zr_{0,2}O_{2-y}$ calciné à $1200\text{ }^\circ\text{C}$ sous air.....	134
Figure 76 : Spectres XANES au seuil $L_{III}$ du praséodyme des composés $Pr_{1-x}Zr_xO_{2-y}$ (avec $x = 0,02, 0,1, 0,2$ et $0,5$ ) calcinés à $1200\text{ }^\circ\text{C}$ sous air.....	136
Figure 77 : Affinement du ratio $Pr^{4+}/Pr^{3+}$ à l'aide de mesures XANES au seuil $L_{III}$ du Pr pour la suite de composés définis de formulation chimique $Pr_{1-x}Zr_xO_{2-y}$ avec $x = 0,02$ (a), $x = 0,1$ (b) .....	137
Figure 78 : Affinement du ratio $Pr^{4+}/Pr^{3+}$ à l'aide de mesures XANES au seuil $L_{III}$ du Pr pour la suite de composés définis de formulation chimique $Pr_{1-x}Zr_xO_{2-y}$ $x = 0,2$ (a) et $x = 0,5$ (b).....	138
Figure 79 : Inverse de la susceptibilité magnétique molaire du composé $Pr_{0,98}Zr_{0,02}O_{2-y}$ calciné à $1200\text{ }^\circ\text{C}$ sous air.....	140
Figure 80 : Variation du taux de $Pr^{4+}$ déterminé par mesures magnétiques en fonction du taux de $Zr^{4+}$ .....	142
Figure 81 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre des composés $Pr_{1-x}Zr_xO_{2-y}$ ( $x = 0,02, 0,1$ et $0,2$ ) calcinés à $700\text{ }^\circ\text{C}$ sous air puis réduits sous $Ar/H_2$ à $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$ .....	144
Figure 82 : Affinements Rietveld des diffractogrammes des rayons X (Cu $K\alpha_1$ ) (a) et de neutrons ( $3T2\ \lambda = 1,2253\text{ \AA}$ ) (b) ,du composé $Pr_{0,98}Zr_{0,02}O_{1,51}$ calciné à $900\text{ }^\circ\text{C}$ sous air puis réduit à $900\text{ }^\circ\text{C}$ sous $Ar/H_2$ (5 %). Diffractogramme expérimental (rouge), diffractogramme calculé (noir) et diffractogramme différence (bleu) .....	146
Figure 83 : Cartographie de la différence des transformées de Fourier entre signaux expérimental et calculé de diffraction de neutrons selon le plan (a, b) de côte $z = 1/8$ (2 positions cationiques 24d et 8b et 1 position anionique 48e).....	147
Figure 84 : Spectres XANES au seuil K du zirconium du composé $Pr_{0,8}Zr_{0,2}O_{2-y}$ calciné à $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (traits pleins) et réduit sous $Ar/H_2$ (3 %) en ATG (en pointillé) .....	148

Figure 85 : Transformées de Fourier des signaux EXAFS d composé $\text{Pr}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{2-y}$ calciné à 1200 °C sous air (traits pleins) et réduits sous $\text{Ar}/\text{H}_2$ lors d'une analyse thermogravimétrique sous $\text{Ar}/\text{H}_2$ (3 %) jusqu'à 900 °C (pointillés) .....	149
Figure 86 : Transformée de Fourier (a) et transformée de Fourier inverse (b) du signal EXAFS expérimental (traits pleins) et calculé (pointillés) du composé $\text{Pr}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{2-y}$ après réduction sous $\text{Ar}/\text{H}_2$ (3 %) lors d'une analyse thermogravimétrique .....	151
Figure 87 : Spectre XANES au seuil $\text{L}_{\text{III}}$ du praséodyme du composé $\text{Pr}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{2-y}$ calciné à 700°C puis réduit sous $\text{Ar}/\text{H}_2$ (3%) en ATG .....	153
Figure 88 : Affinements du ratio $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ à l'aide de mesures XANES au seuil $\text{L}_{\text{III}}$ du Pr du composé $\text{Pr}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{2-y}$ calciné à 700 °C puis réduits sous $\text{Ar}/\text{H}_2$ en ATG .....	153
Figure 89 : Inverse de la susceptibilité magnétique molaire du composé $\text{Pr}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_{2-y}$ réduit sous $\text{Ar}/\text{H}_2$ (5 %) en four .....	154
Figure 90 : Profils $\text{H}_2$ -TPR des composés $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$ avec $x = 0,02, 0,1$ et $0,2$ calcinés à 700 °C .....	156
Figure 91 : Analyse Thermogravimétrique sous $\text{Ar}/\text{H}_2$ (3%) des composés avec $x = 0,02, 0,1$ et $0,2$ calcinés à 700 °C .....	157
Figure 92 : Diffractogrammes des rayons X ( $\text{Cu K}_{\alpha 1}/\text{K}_{\alpha 2}$ ) expérimental (en rouge) et calculé par affinement Le Bail (en noir), fonction différence (en bleu) et positions de Bragg (en vert) pour $\text{Pr}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_{2-y}$ après un cycle redox .....	160
Figure 93 : Perte de masse et dérivée de la perte de masse en fonction de la température obtenues lors d'une ATG sous $\text{Ar}/\text{H}_2$ (3 %) jusqu'à 900 °C du composé $\text{Pr}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_2$ obtenu après cyclage redox .....	161
Figure 94: Récapitulatif des degrés d'oxydation du Pr et des structures cristallines pour les composés $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$ calcinés à 1200 °C .....	164
Figure 95 : Spectres EELS aux seuils $\text{M}_{\text{V-IV}}$ de composés du système $\text{CeO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$ [70] .....	169
Figure 96 : Mesures MET-EELS aux seuils $\text{M}_{\text{V}}$ et $\text{M}_{\text{IV}}$ du Ce (a), du Pr (b) du composé $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$ calciné à 700 °C sous air .....	170
Figure 97 : Dérivée seconde des spectres EELS du composé $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$ calciné à 700 °C sous air enregistrés à deux températures différentes ( $T = 100$ °C et $T = 600$ °C sous vide secondaire) .....	171
Figure 98 : Évolution des ratios ( $\text{M}_{\text{V}}/\text{M}_{\text{IV}}$ du Ce et du Pr) des intensités des pics de la dérivée seconde des spectres EELS en fonction de la température du composé $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$ calciné à 700 °C sous air .....	171
Figure 99 : Évolution des ratios ( $\text{M}_{\text{V}}/\text{M}_{\text{IV}}$ du Ce et du Pr) des intensités des pics de la dérivée seconde des spectres EELS en température du composé $\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$ calciné à 700 °C sous air .....	172
Figure 100 : Diffractogrammes de neutrons (G4-1) sur poudres <i>in-situ</i> sous vide secondaire en fonction de la température du composé $\text{Pr}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_2$ obtenu après un cycle redox sous Ar puis sous $\text{O}_2$ .....	175
Figure 101 : Diffractogrammes de neutrons (G4-1) sur poudres <i>in-situ</i> sous vide secondaire en fonction de la température du composé $\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$ obtenu après un cycle redox sous Ar puis sous $\text{O}_2$ .....	176

---

Figure 102 : Diffractogrammes de neutrons (G4-1) sur poudres <i>in-situ</i> sous vide secondaire en fonction de la température du composé $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$ calciné à 1200 °C sous air .....	177
Figure 103 : Evolution du paramètre de maille ( $a_{\text{Fluorine}}$ ) en fonction de la température lors d'une expérience de diffraction de neutrons <i>in-situ</i> du composé $\text{Pr}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_2$ obtenu après un cycle redox (sous Ar puis $\text{O}_2$ à 900 °C) .....	179
Figure 104 : Evolution du paramètre de maille ( $a_{\text{Fluorine}}$ ) en fonction de la température lors d'une expérience de diffraction de neutrons <i>in-situ</i> du composé $\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$ obtenu après un cycle redox (sous Ar puis $\text{O}_2$ à 900 °C) .....	180
Figure 105 : Evolution du paramètre de maille ( $a_{\text{Fluorine}}$ ) en fonction de la température lors d'une expérience de diffraction de neutrons <i>in-situ</i> du composé $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$ calciné à 1200 °C sous air .....	180
Figure 106 : Affinement de type Le Bail des diffractogrammes de neutrons sur poudres (G4-1) obtenus lors d'une expérience <i>in-situ</i> en température sous vide secondaire $T = 600$ °C (a) et $T = 850$ °C (b) de $\text{Pr}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_{2-y}$ obtenu après un cycle redox à 900 °C sous Ar puis sous $\text{O}_2$ à $T = 850$ °C .....	183
Figure 107 : Diffractogrammes de neutrons sur poudres du composé $\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$ obtenu après un cycle redox sous Ar puis sous $\text{O}_2$ puis réduit <i>in-situ</i> sur la ligne G4.1 sous vide secondaire jusqu'à $T = 850$ °C (affinement de type Le Bail) (a) enregistré sur la ligne 3T.2 à température ambiante après réduction sous G4.1 jusqu'à $T = 850$ °C (affinement Rietveld) (b) .....	184
Figure 108 : Diffractogrammes de neutrons (G4-1) sur poudres <i>in-situ</i> sous vide secondaire en température du composé $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$ après retour à température ambiante obtenu après un cycle redox sous Ar puis sous $\text{O}_2$ .....	186
Figure 109 : Représentation des surstructures de la fluorine ayant des environnements de la TR différents de groupe d'espace $Ia-3$ (a) et $R-3$ (b). Les atomes de TR et leurs polyèdres associés sont en bleu ou jaune alors que les atomes et les lacunes d'oxygène sont en rouge et vert respectivement .....	189
Figure 110: Spectre d'absorption X au seuil $L_{\text{III}}$ du Pr du composé $\text{Pr}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{2-y}$ réduit sous Ar/ $\text{H}_2$ .....	206



---

# Liste des tableaux

---



## Liste des tableaux

Tableau 1 : Membres de la série des composés définis $\text{PrO}_{2-y}$ [17] .....	16
Tableau 2 : Structure cristallographique et paramètres de mailles déterminés à partir de données de diffraction de neutrons sur poudre de composés définis $\text{PrO}_{2-y}$ .....	16
Tableau 3 : Groupe d'espace, paramètres de maille et positions atomiques du composé $\text{Pr}_7\text{O}_{12}$ décrit à partir d'une maille hexagonale [19].....	17
Tableau 4 : Groupe d'espace, paramètres de maille, positions atomiques et facteurs Debye-Waller du composé $\text{Pr}_{24}\text{O}_{44}$ [22].....	21
Tableau 5 : Distances interatomiques Pr-O dans le composé $\text{Pr}_{24}\text{O}_{44}$ [22] .....	22
Tableau 6 : Récapitulatif des coordinences et distances interatomiques moyennes dans la série des composés définis $\text{Pr}_n\text{O}_{2n-2m}$ .....	23
Tableau 7 : Groupe d'espace, paramètres de maille, positions atomiques et taux d'occupation du composé $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [33] .....	24
Tableau 8 : Groupe d'espace, paramètres de maille, positions atomiques et taux d'occupation du composé $\text{Pr}_{0,6}\text{Gd}_{0,4}\text{O}_{1,675}$ [38] .....	27
Tableau 9 : Groupe d'espace, paramètres de maille, positions atomiques et taux d'occupation du composé $\text{BaPr}_2\text{O}_4$ [41] .....	29
Tableau 10 : Distances Pr-O dans le composé $\text{BaPr}_2\text{O}_4$ .....	29
Tableau 11 : Groupe d'espace, paramètres de maille, positions atomiques et taux d'occupation du composé $\text{BaPrO}_3$ [42] .....	31
Tableau 12 : Distances Pr-O dans le composé $\text{BaPrO}_3$ [42].....	31
Tableau 13 : Compositions chimiques, voies de synthèse et températures de calcination des oxydes à base de praséodyme et de zirconium .....	34
Tableau 14 : Récapitulatif des compositions avant réduction, $\Delta O$ , $T_{\max}$ (température du pic maximal de réduction), le $\%\text{Pr}^{4+}$ réductibles et les compositions après réduction [43] .....	40
Tableau 15 : Récapitulatif des compositions avant réduction, $\Delta O$ , $T_{\max}$ (température du pic maximal de réduction), les $\%\text{Pr}^{4+}$ réductibles et les compositions après réduction [44] .....	41
Tableau 16 : Récapitulatif des compositions avant réduction, $\Delta O$ , $T_{\max}$ (température du pic maximal de réduction), les $\%\text{Pr}^{4+}$ réductible et les compositions après réduction [45] .....	43
Tableau 17 : Récapitulatif des compositions avant réduction, $\Delta O$ , $T_{\max}$ (température du pic maximal de réduction), les $\%\text{Pr}^{4+}$ réductible, les compositions après réduction et les surfaces spécifiques $S_{\text{BET}}$ pour les compositions $\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$ [43, 44, 45].....	45
Tableau 18 : Récapitulatif des compositions chimiques, voies de synthèse, températures de calcination et références décrites dans ce paragraphe .....	47
Tableau 19 : $S_{\text{BET}}$ et structures cristallines pour différentes compositions calcinées à 750 °C pendant 2 heures [59] .....	51
Tableau 20 : Récapitulatif des compositions avant réduction, $\Delta O$ , $T_{\max}$ (température du pic maximal de réduction), les $\%\text{Ce}^{4+}$ réductible et les compositions après réduction [55] .....	53

Tableau 21 : Récapitulatif des compositions avant réduction, $\Delta O$ , $T_{\max}$ (température du pic maximal de réduction), les %Ce <sup>4+</sup> et de Pr <sup>4+</sup> réductibles et les compositions après réduction [45].....	55
Tableau 22 : Récapitulatif des compositions avant réduction, $\Delta O$ , $T_{\max}$ (température du pic maximal de réduction), les %Ce <sup>4+</sup> et de Pr <sup>4+</sup> réductibles et les compositions après réduction [59].....	58
Tableau 23 : Récapitulatif des compositions chimiques, températures de calcination, températures correspondantes au premier pic de réductibilité, surfaces spécifiques et références .....	60
Tableau 24 : Résultats des analyses chimiques par ICP/OES pour les compositions Pr <sub>1-z</sub> Ce <sub>z</sub> O <sub>2</sub> .....	74
Tableau 25 : Compositions, nombre de phases, paramètres de maille affinés par la méthode de type Le Bail et proportion des deux phases .....	75
Tableau 26 : Résultats de l'affinement Rietveld du diffractogramme de neutrons du composé Pr <sub>0,5</sub> Ce <sub>0,5</sub> O <sub>1,785</sub> calciné à 900 °C sous air puis réduit à 900 °C sous Ar/H <sub>2</sub> (5 %) : groupe d'espace, paramètres de maille, positions atomiques, facteurs Debye-Waller, facteurs de fiabilité et distances Pr-O.....	87
Tableau 27 : Récapitulatif des ratios Ce <sup>4+</sup> /Ce <sup>3+</sup> déterminés par affinement des spectres XANES des composés Pr <sub>1-z</sub> Ce <sub>z</sub> O <sub>2-y</sub> (z = 0,9, 0,5 et 0,25) réduits (ATG sous Ar/H <sub>2</sub> (3 %)) .....	95
Tableau 28 : Taux d'ions Pr <sup>4+</sup> déterminés par affinement des spectres XANES des composés Pr <sub>1-z</sub> Ce <sub>z</sub> O <sub>2-y</sub> (z = 0,9, 0,5 et 0,25) réduits sous Ar/H <sub>2</sub> en ATG .....	98
Tableau 29 : Pente et $\theta_p$ de $1/\chi = f(T)$ , constante de Curie-Weiss molaire, $\mu_{\text{eff}}$ et % de Pr <sup>3+</sup> déduit .....	102
Tableau 30 : Taux d'ions Pr <sup>4+</sup> déterminés par affinement des spectres XANES des composés Pr <sub>1-z</sub> Ce <sub>z</sub> O <sub>2-y</sub> z = 0,9 et 0,5 calcinés à 1200 °C à l'air et z = 0,25 après un cycle redox .....	104
Tableau 31 : Compositions chimiques, pentes et ordonnées à l'origine de $1/\chi_M = f(T)$ , constantes de Curie, moments effectifs et % de Pr <sup>4+</sup> déterminés à partir de mesures magnétiques .....	106
Tableau 32 : Récapitulatif des températures des points d'inflexions observés sur les profils ATG et TPR.....	108
Tableau 33 : Comparatif entre pertes de masse obtenues par analyses thermogravimétriques et consommation de H <sub>2</sub> issue de Réduction en Température Programmée des composé Pr <sub>1-z</sub> Ce <sub>z</sub> O <sub>2-y</sub> calcinés à 700 °C sous air.....	111
Tableau 34 : Récapitulatif des conditions de synthèse, paramètre de maille a <sub>F</sub> après calcination à 1200 °C et S <sub>BET</sub> après calcination à 700 °C .....	120
Tableau 35 : Résultats des affinements de type Le Bail des composés Pr <sub>1-x</sub> Zr <sub>x</sub> O <sub>2-y</sub> (0 < x < 0,5) calcinés à 1200 °C sous air .....	127
Tableau 36: Récapitulatif des rayons ioniques du Zr <sup>4+</sup> , Pr <sup>4+</sup> et Pr <sup>3+</sup> en coordinence 6, 7 ou 8	129
Tableau 37 : Résultats des analyses chimiques par ICP-OES pour les compositions Pr <sub>1-x</sub> Zr <sub>x</sub> O <sub>2-y</sub> .....	129
Tableau 38 : Résultats des affinements des transformées de Fourier des signaux EXAFS des composés Pr <sub>1-x</sub> Zr <sub>x</sub> O <sub>2-y</sub> (x = 0,02, 0,1, 0,2 et 0,5) calcinés à 1200 °C sous air.....	135

Tableau 39 : Taux d'ions Pr <sup>4+</sup> déterminés par affinement des spectres XANES des composés Pr <sub>1-x</sub> Zr <sub>x</sub> O <sub>2-y</sub> (x = 0,02, 0,1, 0,2 et 0,5) calcinés à 1200 °C à l'air .....	139
Tableau 40 : Pente et $\theta_p$ de la droite représentant l'évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire en fonction de la température, constante de Curie molaire et le pourcentage de Pr <sup>4+</sup> déduit .....	141
Tableau 41 : Composition chimique des composés définis Pr <sub>1-x</sub> Zr <sub>x</sub> O <sub>2-y</sub> calcinés à 1200 °C sous air ainsi que la fraction manquante d'atome d'oxygène .....	143
Tableau 42 : Résultats des affinements Le Bail des composés Pr <sub>1-x</sub> Zr <sub>x</sub> O <sub>2-y</sub> calcinés à 700 °C sous air puis réduits à 900C sous Ar/H <sub>2</sub> .....	145
Tableau 43 : Groupe d'espace, paramètres de maille, positions atomiques, facteurs Debye-Waller, facteurs de fiabilité et distances Pr-O du composé Pr <sub>0,98</sub> Zr <sub>0,02</sub> O <sub>1,51</sub> calciné à 900°C sous air puis réduit à 900°C sous Ar/H <sub>2</sub> (5%) .....	147
Tableau 44 : Résultats des affinements des transformées de Fourier des signaux EXAFS du composé Pr <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2-y</sub> calciné à 1200 °C sous air et après réduction sous Ar/H <sub>2</sub> lors d'une analyse thermogravimétrique .....	150
Tableau 45 : Pente et $\theta_p$ de $1/\chi = f(T)$ , constante de Curie-Weiss molaire, $\mu_{\text{eff}}$ et % Pr <sup>3+</sup> déduit .....	155
Tableau 46 : Comparatif entre pertes de masse obtenues par analyses thermogravimétriques et consommation de H <sub>2</sub> issue de Réduction en Température programmée du composé Pr <sub>0,5</sub> Ce <sub>0,5</sub> O <sub>2-y</sub> calciné à 700 °C sous air .....	158
Tableau 47 : Comparaison des % Pr <sup>4+</sup> déterminés par mesures XANES, mesures magnétiques, analyses TPR et ATG .....	159
Tableau 48 : Pente et $\theta_p$ de $1/\chi = f(T)$ , constante de Curie-Weiss molaire, $\mu_{\text{eff}}$ et % Pr <sup>4+</sup> déduit .....	160
Tableau 49 : Groupe d'espace, paramètres de maille, positions atomiques, facteurs de Debye-Waller, facteurs de fiabilité et distances Pr-O du composé Pr <sub>0,75</sub> Ce <sub>0,25</sub> O <sub>2-y</sub> obtenu après un cycle redox puis réduit in-situ sur la ligne G4.1 (affinement de type Rietveld du diffractogramme obtenu sur la ligne 3T2) .....	185
Tableau 50 : Composés définis calculés à partir des paliers de réduction observés lors de l'analyse thermogravimétrique du composé Pr <sub>0,9</sub> Ce <sub>0,1</sub> O <sub>2</sub> obtenu après un cycle redox à 900 °C sous Ar puis sous O <sub>2</sub> .....	187
Tableau 51 : Composés définis calculés à partir des paliers de réduction observés lors de l'analyse thermogravimétrique du composé Pr <sub>0,75</sub> Ce <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> obtenu après un cycle redox à 900 °C sous Ar puis sous O <sub>2</sub> .....	187
Tableau 52 : Composés définis calculés à partir des paliers de réduction observés lors de l'analyse thermogravimétrique du composé Pr <sub>0,5</sub> Ce <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub> obtenu après un cycle redox à 900 °C sous Ar puis sous O <sub>2</sub> .....	188



---

## Références

---



---

## Références

- [1] A. Lahougue (2008) *Etude de nouveaux systèmes catalytiques de type piège à NOx à base de terres rares*. Ph.D. thesis, Université de Caen.
- [2] A. Maitra, I. Campbell, R. Tyler (1992) *Applied Catalysis A, General*, **85**, 1, 27–46.
- [3] B. Yingli, Z. Kaiji, J. Yutao, T. Chiwen, Y. Xiangguong (1988) *Applied Catalysis*, **39**, C, 185–190.
- [4] C. Auer Von Welsbach (1885) *Monatshefte für Chemie*, **6**, 477.
- [5] A. H. Pagel, P. H. M.-P. Brinton (1929) *Journal of the American Chemical Society*, **51**, 1, 42–54.
- [6] J. Marsh (1946) *Journal of Chemical Society*, p. 15.
- [7] R. E. Ferguson, E. D. Guth, L. Eyring (1954) *Journal of the American Chemical Society*, **76**, 15, 3890–3894.
- [8] B. Hyde, D. Bevan, L. Eyring (1966) *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A*, **259**, 583.
- [9] E. L. Kordis, J. (1968) *Journal of Physical Chemistry*, **72**, 6, 2044–2054.
- [10] R. Turcotte, J. Warmkessel, R. Tilley, L. Eyring (1971) *Journal of Solid State Chemistry*, **3**, 265.
- [11] A. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*. Clarendon Press, 1965, 540 pp.
- [12] J. Sawyer, B. Hyde, L. Eyring (1965) *Bulletin de la Société Chimique Française*, pp. 1190–1199.
- [13] Z. Kang, L. Eyring (1998) *Journal of Alloys and Compounds*, **275-277**, 30–36.
- [14] Z. Kang, L. Eyring (1996) *Australian Journal of Chemistry*, **49**, 9, 981–996.
- [15] B. Hyde, L. Eyring (1965) *Rare Earth Research*, **3**, 623–664.
- [16] Z. Kang, L. Eyring (2006) *Journal of Alloys and Compounds*, **408-412**, 1123–1126.
- [17] E. L. Kunzmann, P. (1975) *Journal of Solid State Chemistry*, **14**, 3, 229–237.
- [18] M. Lowenstein, L. Kihlberg, K. Lau, J. Haschke, L. Eyring (1972) *NBS Special Publication*, **364**, 343.
- [19] R. Von Dreele, L. Eyring, A. Bowman, J. Yarnell (1975) *Acta Crystallographica Section B*, **31**, 971–974.
- [20] J. Zhang, R. Von Dreele, L. Eyring (1995) *Journal of Solid State Chemistry*, **118**, 1, 133–140.
- [21] J. Zhang, R. Von Dreele, L. Eyring (1995) *Journal of Solid State Chemistry*, **118**, 1, 141–147.
- [22] J. Zhang, R. Von Dreele, L. Eyring (1996) *Journal of Solid State Chemistry*, **122**, 1, 53–58.
- [23] N. Baenziger, H. Eick, H. Schuldt, L. Eyring (1961) *Journal of the American Chemical Society*, **83**, 10, 2219–2223.
- [24] D. Bevan (1955) *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1**, 1-2, 49–59.

- [25] D. Bevan, J. Kordis (1964) *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **26**, 9, 1509–1523.
- [26] R. Shannon, C. Prewitt (1969) *Acta Crystallographica Section B*, **25**, 925–946.
- [27] L. Eyring, "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", volume 3. North-Holland, Amsterdam, 1979, 337 pp.
- [28] R. Tuenge, R. Von Dreele, E. L/ (1976) "Proceedings of the 12th Rare Earth Research Conference, Vail, Colorado, July 18-20, 1976", p. 594.
- [29] F. Brisse, O. Knop (1968) *Canadian Journal of Chemistry*, **46**, 860–872.
- [30] C. Whinfrey, D. Eckart, A. Tauber (1960) *Journal of the American Chemical Society*, **82**, 2695.
- [31] R. Collongues, M. P. Y. Jorba, J. Lefèvre (1961) *Bulletin de la Société Chimique de France*, p. 70.
- [32] F. Fu-kang, A. Kuznetsov, E. Keler (1965) *Bulletin of the Academy of Sciences, USSR Division of Chemical Science*, **14**, 4, 573–576.
- [33] Y. Tabira, R. L. Withers, L. Minervini, R. W. Grimes (2000) *Journal of Solid State Chemistry*, **153**, 1, 16 – 25. doi: DOI: 10.1006/jssc.2000.8712.
- [34] Y. Tabira, R. Withers (1999) *Journal of Solid State Chemistry*, **148**, 2, 205–214.
- [35] B. Kennedy, B. Hunter, C. Howard (1997) *Journal of Solid State Chemistry*, **130**, 1, 58–65.
- [36] J. Longo, P. Raccach, J. Goodenough (1969) *Materials Research Bulletin*, **4**, 3, 191–202.
- [37] R. McCauley (1980) *Journal of Applied Physics*, **51**, 290–294.
- [38] K. Endo, S. Yamauchi, K. Fueki, T. Mukaibo (1976) *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **49**, 1191–1193.
- [39] A. Wells. Oxford Science Publications, 1984, 5ème édition edition, 544 pp.
- [40] L. Eyring (1994) *Journal of Alloys and Compounds*, **207-208**, C, 1–13. Cited By (since 1996) 2.
- [41] C. Cascales, I. Rasines (1995) *Powder diffraction*, **10**, 2, 122–125.
- [42] A. J. Jacobson, B. C. Tofield, B. E. F. Fender (1972) *Acta Crystallographica Section B*, **28**, 3, 956–961.
- [43] M. Bellakki, C. Shivakumara, T. Baidya, A. Prakash, N. Vasanthacharya, M. Hegde (2008) *Materials Research Bulletin*, **43**, 10, 2658–2667.
- [44] H. He, H. Dai, C. Au (2004) *Catalysis Today*, **90**, 3-4, 245–254.
- [45] C. Narula, L. Haack, W. Chun, H.-W. Jen, G. Graham (1999) *Journal of Physical Chemistry B*, **103**, 18, 3634–3639.
- [46] M. Sinev, G. Graham, L. Haack, M. Shelef (1996) *Journal of Materials Research*, **11**, 8, 1960–1971.
- [47] M. Krasil'nikov, I. Vinokurov, S. Nikitina (1979) *Fiz Khim. Electrokhim.*, **3**, 123.
- [48] T. Wang, Y. and Mori, J.-G. Li, T. Ikegami (2002) *Journal of the American Ceramic Society*, **85**, 12, 3105–3107.
- [49] A. Corradi, F. Bondioli, A. Ferrari (2001) *Chemistry of Materials*, **13**, 12, 4550–4554.

- [50] H. He, H. Dai, K. Wong, C. Au (2003) *Applied Catalysis A: General*, **251**, 1, 61–74.
- [51] C. Narula, K. Taylor, L. Haack, L. Allard, A. Datye, M. Sinev, M. Shelef, R. McCabe, W. Chun, G. Graham. Boston, MA, USA: MRS, Warrendale, PA, United States, 1998, volume 497, pp. 15–20.
- [52] Y.-Q. Yao, Y.-F. Ying, M.-F. Luo, Y.-J. Wang, J.-M. Ma (2007) *Materials Letters*, **61**, 1, 192–195.
- [53] Y.-P. Fu, C.-H. Lin (2003) *Journal of Alloys and Compounds*, **354**, 1-2, 232–235.
- [54] J. Ouyang, H. Yang (2009) *Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 17, 6921–6928.
- [55] P. Singh, M. Hegde (2008) *Journal of Solid State Chemistry*, **181**, 12, 3248 – 3256.
- [56] B. Reddy, G. Thrimurthulu, L. Katta, Y. Yamada, S.-E. Park (2009) *Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 36, 15882–15890.
- [57] Z. Kang, L. Eyring (2000) *Journal of Solid State Chemistry*, **155**, 1, 129–137.
- [58] K. Krishna, A. Bueno-Lopez, M. Makkee, J. Moulijn (2007) *Applied Catalysis B: Environmental*, **75**, 3-4, 210–220.
- [59] A. Logan, M. Shelef (1994) *Journal of Materials Research*, **9**, 2, 468–475.
- [60] S. Bernal, G. Blanco, M. Cauqui, A. Martin, J. Pintado, A. Galtayries, R. Sporken (2000) *Surface and Interface Analysis*, **30**, 1, 85–89.
- [61] K. Ryan, J. McGrath, R. Farrell, W. O'Neill, C. Barnes, M. Morris (2003) *Journal of Physics Condensed Matter*, **15**, 2, L49–L58.
- [62] A. Sovestnov, V. Shaburov, B. Melekh, I. Smirnov, Y. Smirnov, A. Tyunis, A. Egorov (1994) *Phys. Solid State*, **36**, 620.
- [63] E. Lopez-Navarrete, A. Caballero, A. Gonzalez-Elipe, M. Ocana (2002) *Journal of Materials Research*, **17**, 4, 797–804.
- [64] V. Sadykov, Y. Frolova, G. Alikina, A. Lukashevich, V. Muzykantov, V. Rogov, E. Moroz, D. Zyuzin, V. Ivanov, H. Borchert, E. Paukshtis, V. Bukhtiyarov, V. Kaichev, S. Neophytides, E. Kemnitz, K. Scheurell (2005) *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **86**, 1, 21–28.
- [65] K. Krishna, A. Bueno-Lopez, M. Makkee, J. Moulijn (2007) *Applied Catalysis B: Environmental*, **75**, 3-4, 201–209.
- [66] Y. Hinatsu (1993) *Journal of Solid State Chemistry*, **102**, 2, 362 – 367.
- [67] C. Knee, A. Magraso, T. Norby, R. Smith (2009) *Journal of Materials Chemistry*, **19**, 3238–3247.
- [68] Y. Hinatsu, Y. Doi (2006) *Journal of Alloys and Compounds*, **418**, 1-2, 155 – 160.
- [69] D. Martin, *Magnetism in Solids*. Iliffe Books, 1967, 201 pp.
- [70] K. Sekizawa, M. Kitagawa, Y. Takano (1998) *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **177-181**, 541–542.
- [71] K. Sohlberg, S. T. Pantelides, S. J. Pennycook (2001) *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 6609–6611.
- [72] H. Xu, Y. Wang (1999) *Journal of Nuclear Materials*, **265**, 1-2, 117–123.

- [73] D. Andersson, S. Simak, N. Skorodumova, I. Abrikosov, B. Johansson (2006) *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **103**, 10, 3518–3521. doi: 10.1073/pnas.0509537103.
- [74] S. Lübke, H.-D. Wiemhöfer (1999) *Solid State Ionics*, **117**, 3-4, 229–243.
- [75] X. Qi, Y. Lin, C. Holt, S. Swartz (2003) *Journal of Materials Science*, **38**, 5, 1073–1079. doi: 10.1023/A:1022310200205.
- [76] H. Rietveld (1969) *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65–71.