



**HAL**  
open science

## Sur des oxydes de cérium contenant du fer nanostructurés et de morphologies contrôlées

Iona Moog

► **To cite this version:**

Iona Moog. Sur des oxydes de cérium contenant du fer nanostructurés et de morphologies contrôlées. Autre. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2012. Français. NNT : 2012BOR14583 . tel-00806578

**HAL Id: tel-00806578**

**<https://theses.hal.science/tel-00806578>**

Submitted on 2 Apr 2013

**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.

N° d'ordre : 4583



# THÈSE

PRÉSENTÉE A  
**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Iona MOOG**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

---

## Sur des oxydes de cérium contenant du fer nanostructurés et de morphologies contrôlées

---

Soutenue le : 5 octobre 2009

Devant la commission d'examen formée de :

Dr. P. TAILHADES	Directeur de Recherche - CIRIMAT, Toulouse	Rapporteur
Dr. D. FARRUSSENG	Chargé de Recherche - IRC, Lyon	Rapporteur
Dr. M. MAGLIONE	Directeur de Recherche - ICMCB, Bordeaux	Examineur
Dr. O. SPALLA	Inénieur de Recherche - CEA, Saclay	Examineur
Dr. A. DEMOURGUES	Directeur de Recherche - ICMCB, Bordeaux	Co-directeur de thèse
Dr. J. MAJIMEL	Chargé de Recherche - ICMCB, Bordeaux	Co-directeur de thèse

Membre invité :

Pr. J. ETOURNEAU	Professeur Émérite - Bordeaux I
------------------	---------------------------------



## *Remerciements*

J'aimerais tout d'abord remercier les Dr. C. Delmas, puis M. Maglione, directeurs de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux pour m'avoir accueillie dans leur laboratoire.

Je tiens à remercier les Dr. Tailhades et Farrusseng pour avoir accepté de rapporter ce travail, ainsi que le Dr. Spalla et le Pr. Etourneau pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Un grand merci à Jérôme Majimel et Alain Demourgues, petit chef et grand chef, pour leur encadrement, conseils et suggestions tout au long de ses trois années. Je leur souhaite le meilleur pour la suite et d'avoir pleins de doctorants moins contrariants que moi ;).

J'aimerais remercier les nombreuses personnes avec qui j'ai eu l'occasion de collaborer et qui m'ont fait gagner un temps précieux ces trois années de thèse. J'espère n'oublier personne, si tel devait être le cas, merci de ne pas m'en tenir rigueur, la dernière année est une année longue et éreintante et je ne suis pas sûre d'en être ressortie avec l'ensemble de mes facultés mentales! Merci donc à Laëtita Etienne pour les manips d'ICP, aux X-men pour la DRX, en particulier Eric, à Christine Labrugère pour les manips XPS, au Dr. Matthieu Duttine, également co-bureau pour les manips de RPE, à Alain Wattiaux pour les manips de Mössbauer et Etienne Durand pour les nombreuses ATG.

Des collaborations ont également été réalisées avec des chercheurs extérieurs au laboratoire. Je souhaite ainsi remercier Michel Pfeist pour les manips d'ATG sous CO<sub>2</sub>, le Pr. Crozier pour les manips de MET environmental et les Dr. Florea et Ersen pour les expériences de tomographie électronique. Mes remerciements également à Jérôme pour les nombreux clichés de microscopie réalisés sur le microscope haute résolution. Merci également aux Dr. Figuerola et Prestipino pour les expériences de XAFS à Grenoble et à Paris et pour leur exploitation mathématique. Enfin, j'aimerais remercier Laure Rocheron d'un point de vue professionnel tout d'abord pour ses expériences de DRIFT, ainsi que le Dr. Joëlle Mascetti et Flavio Benevides.

J'aimerais également remercier l'ensemble du personnel du laboratoire avec qui j'ai eu l'occasion d'interagir pour leur accueil et leur aide dans la vie quotidienne du laboratoire. Je pense en particulier à Stéphane Toulin pour son travail de psychologue de fond au sein de l'institut :-). Ton action est méconnue, ils devraient t'augmenter!

Cette thèse a eu lieu dans le groupe 5 de l'ICMCB, Nanomatériaux, et je remercie également l'ensemble des permanents du groupe pour leurs conseils et leur aide tout au long de ces trois ans. Je pense ainsi à Manu, Etienne et Nico (même si faux groupe 5) pour leur aide et conseils pour cette dernière longue ligne droite et pour les pauses café du matin, toujours un bon moment! Mes remerciements également à Mona, Graziella et Etienne, mes « profs » de l'Université Bordeaux 1 qui sont pour beaucoup dans ma (petite) carrière. J'aimerais également remercier Stéphane et Marie Hélène. Un grand merci également à l'ensemble des doctorants du groupe.

Je veux remercier mes deux co-bureaux Romain et Jonathan, qui sont partis vers de nouveaux horizons (bien plus ensoleillés que les miens!). Ces 1/2 ans avec vous ont été supers! Bon heureusement que ce n'était pas plus longtemps, parce que vous êtes un peu lourds aussi à force :P. Je remercie également les deux autres co-bureaux qui vous ont remplacé, Veronica et Matthieu. Vous avez su être dignes du bureau C12 et vous avez eu la malchance d'avoir à me supporter pendant cette dernière année de thèse! Un grand merci! Muchas gracias (je suis devenue si forte en espagnol!).

J'aimerais remercier les personnes sur qui j'ai pu compter, notamment pendant cette dernière année si difficile. On va donc continuer dans le couloir fluor en remerciant les moustiquaires, Cinta, Isa et Laure, pour



les nombreuses discussions scientifiques (ou pas... je me demande quel est le pourcentage ;)). Merci les filles! Sans vous, ça aurait été plus que dur. Bon courage pour votre dernière ligne droite, je sais que vous allez gérer!

La rédaction de thèse est une galère qui se partage, donc merci aux futurs Dr. Ogier et Vigouroux, je pense qu'on s'en est pas mal sorti!

Ma thèse aura commencé avec des Jeudis Bordelais de folie, et un grand merci à Lionel, Anthony, Margory, Alex Farguesss et Jérémy et leurs chéries pour ces bons moments!

Un grand merci également à frerot Guigui pour les cafés/soirées/discussions, à Sam, Philou, Blanche, Nora, Cédric, Elsa, Sabine, David et vous autres doctorants du labo (actuels ou qui se sont déjà libérés), c'était vraiment 3 supers années!

J'aimerais également remercier ceux qui m'ont accueilli pour une (ultime?) coloc et avec qui j'ai passé 3 mois géniaux, à savoir Anne-Claire, Thomas et Seb. Le plancher est vraiment ignoble, je peux pas dire que ça va me manquer, mais c'était largement compensé!

A vous, amis « chaire à paillasse » et futurs docteurs, je vous souhaite le meilleur, professionnellement et personnellement. Le chemin que nous avons choisi n'est pas le plus aisé, et l'inscription à Pôle Emploi trop souvent une étape de carrière... J'espère qu'un jour le docteur aura sa juste place d' « excellence » (hahaha...) et une reconnaissance solide dans le paysage industriel français.

C'est l'occasion pour moi de remercier l'association AquiDoc qui m'a tant aidé et qui a permis ces moments de décompression précieux cette dernière année. Décompression, à l'exception de ces luttes constantes avec nos chères administrations, et en particulier le PRES-Université de Bordeaux qui ne fait décidément rien pour favoriser l'emploi de ses docteurs. AquiDocien, félicitation à toi pour ton implication dans l'avenir des Jeunes Chercheurs d'Aquitaine, je sais que ton action sera récompensée. Merci donc aux actuels et anciens d'AquiDoc!

AquiDoc qui m'a également permis de rencontrer ceux qui m'auront fait tenir le coup à force de cafés du matin et de bières au pub, Benjamin, Fred, Guillaume et Anaïs. J'y serais arrivée, mais c'était beaucoup plus facile avec vous. Guillaume, j'attendrai avec impatience mon poste de Ministre de l'Education et de la Recherche donc ne loupe pas ta carrière post-ATER ;)

Enfin, last but not least, j'aimerais remercier ma famille et mes amis proches (mais si les autres, vous êtes mes amis aussi ^^) pour m'avoir soutenue et encouragé pendant ces trois années. Mille mercis à Vieille Bique et sa biquette qui sont restés à mes côtés jusqu'au bout dans les bons et mauvais moments! Je sais que j'ai rencontré en vous des amis pour la vie.

Les bordelais, Loïc, Fanny, Sourette, Frérounet, Ema, David, Nath', Lilou et Basile, les parounets, une pensée à vous, et un grand merci pour votre soutien! A très bientôt en Angleterre.

Et bien sur, à Nico pour sa présence simplement indispensable...

# Table des matières

Table des figures	1
Liste des tableaux	6
Introduction générale	9
<b>I Introduction bibliographique</b>	<b>11</b>
I.1 CeO <sub>2</sub> , propriétés et applications	11
I.1.a Propriétés structurales de l'oxyde de cérium	11
I.1.b Elaboration des matériaux	13
I.1.b.1 Etat de l'art des voies de synthèse à disposition pour l'élaboration de CeO <sub>2</sub> et de la solution solide Ce <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>2-x/2</sub>	13
I.1.b.2 Synthèse assistée par chauffage micro-ondes	16
I.1.c Vers le contrôle de morphologie	19
I.2 Les composés Ce <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> O <sub>2-y</sub>	22
I.2.a Considérations générales sur l'incorporation d'un métal M au sein de CeO <sub>2</sub>	22
I.2.b Les solutions solides à base de cérium	22
I.2.b.1 Vers une amélioration des propriétés en catalyse redox	24
I.2.b.2 Vers une amélioration des propriétés de conductivité ionique (SOFC)	25
I.2.b.3 Vers une amélioration des propriétés d'absorption de rayonnement UV	25
I.2.b.4 Considérations structurales des différentes solutions solides existantes	26
I.3 Cas du fer : la solution solide Ce <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>2-x/2</sub>	29
I.3.a Caractérisation de la solution solide	29
I.3.a.1 Analyse structurale	29
I.3.a.2 Etude locale : degré d'oxydation du fer et environnement local	32
I.3.a.3 Etat de surface	33
I.3.a.4 Surfaces spécifiques	33
I.3.a.5 Morphologies	33
I.3.a.6 Réactivité	35
I.4 Conclusion	36
<b>II Elaboration et caractérisation des composés de type Ce<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub></b>	<b>37</b>
II.1 Introduction	37
II.2 Synthèse par voie micro-ondes	38

II.2.a	Etude de la morphologie « cubique » . . . . .	38
II.2.a.1	Synthèse . . . . .	38
II.2.a.2	Caractérisation des matériaux . . . . .	40
II.2.a.3	Conclusions sur la morphologie cubique : . . . . .	56
II.2.b	Etude de la morphologie « bâtonnet » . . . . .	57
II.2.b.1	Synthèse . . . . .	57
II.2.b.2	Caractérisation des matériaux . . . . .	57
II.2.c	Propriétés et réactivité de surface : spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier par réflexion diffuse . . . . .	66
II.2.d	Conclusions sur la voie micro-ondes . . . . .	72
II.3	Synthèse par « coprécipitation » . . . . .	73
II.3.a	Principe de synthèse . . . . .	73
II.3.b	Etude physico-chimique des nanoparticules synthétisées . . . . .	74
II.3.b.1	Synthèse . . . . .	74
II.3.b.2	Caractérisation des matériaux . . . . .	74
II.3.b.3	Conclusions . . . . .	80
II.4	Comparaison entre les deux voies de synthèse . . . . .	81
II.4.a	Distribution du fer au sein du réseau fluorine . . . . .	81
II.4.b	Environnement local du fer et degré d'oxydation . . . . .	81
II.5	Propriétés de réductibilité et réactivités . . . . .	89
II.5.a	Propriétés de réductibilité . . . . .	89
II.5.a.1	Morphologie cubique . . . . .	89
II.5.a.2	Morphologie bâtonnet . . . . .	91
II.5.a.3	Morphologie polyédrique (coprécipitation) . . . . .	92
II.5.a.4	Comparaisons . . . . .	94
II.5.b	Réactivité sous flux de CO <sub>2</sub> . . . . .	95
II.5.b.1	Flux continu . . . . .	95
II.5.b.2	Flux pulsé CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> . . . . .	97
II.5.b.3	Analyse de DRIFT : région allant de 800 à 1800 cm <sup>-1</sup> . . . . .	99
II.5.c	Conclusions . . . . .	105
II.6	Conclusions et perspectives . . . . .	106
<b>III</b>	<b>Vers l'obtention de systèmes Ce<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub><sup>3+</sup>O<sub>2-x/2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ce<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub><sup>3+</sup>O<sub>2-x/2</sub>/Fe<sup>0</sup></b>	<b>107</b>
III.1	Introduction . . . . .	107
III.2	Evolution en température des morphologies . . . . .	107
III.2.a	Evolution en température de la morphologie cubique . . . . .	108
III.2.b	Evolution en température de la morphologie « bâtonnet » . . . . .	110
III.2.c	Evolution en température de la morphologie « polyèdre » . . . . .	112
III.3	Influence de l'atmosphère de recuit . . . . .	115
III.3.a	Recuit sous atmosphère réductrice . . . . .	115
III.3.a.1	Phénomène de démixture . . . . .	115
III.3.a.2	Mécanisme de démixture . . . . .	120
III.3.a.3	Phénomènes d'amorphisation de surface . . . . .	120

---

III.3.a.4 Analyse EELS (pertes d'énergie des électrons) des particules $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\frac{x}{2}}$	123
III.3.a.5 Evolution du degré d'oxydation du fer : . . . . .	128
III.3.b Recuit sous atmosphère neutre et sous air . . . . .	131
III.4 Conclusions . . . . .	135
<b>Conclusion générale</b>	<b>137</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>140</b>
<b>IV Annexes</b>	<b>152</b>
<b>Annexes</b>	<b>152</b>

# Table des figures

I.1	(a) Empilement cubique à face centrées de $Ce^{4+}$ (blanc) avec 100 % des sites Td occupés par $O^{2-}$ (rouge) et (b) autre représentation de la structure fluorine . . . . .	12
I.2	Diffraction RX de $CeO_2$ . . . . .	12
I.3	Variation de l'enthalpie libre de formation de germes en fonction du nombre de précurseurs n. (a) Solution non sursaturée et (b) et (c) solution sursaturée [1] . . . . .	17
I.4	Diagrammes de Pourbaix du fer et du cérium . . . . .	17
I.5	Différentes familles de plans de $CeO_2$ : A) $\{100\}$ , B) $\{110\}$ et C) $\{111\}$ . . . . .	19
I.6	a) Polyèdres [2] et b) Cube [3] de $CeO_2$ et leurs plans de surface . . . . .	20
I.7	Bâtonnet de $CeO_2$ et son axe de croissance [4] . . . . .	21
I.8	Structure pyrochlore : surstructure de la fluorine . . . . .	25
I.9	Evolution du paramètre de maille des différentes solutions solides $Ce_{1-x}TR_xO_{2-\delta}$ avec TR = La, Nd, Eu, Gd, Tb et Pr [5] . . . . .	26
I.10	Evolution du paramètre de maille des solutions solides $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ ( $\Delta$ ) et $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ ( $\square$ )[6] . . . . .	27
I.11	a) Evolution du paramètre de maille de la solution solide $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x}$ et b) diffractogrammes RX associés à la solution solide pour x=0,09 (a), 0,13 (b), 0,25 (c) et 0,29 (d) [7] . . . . .	27
I.12	Diffractogrammes RX de la solution solide $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$ préparée par synthèse assistée par chauffage micro-ondes [8], $\blacksquare$ $CeO_2$ , $\star$ $\alpha-Fe_2O_3$ . . . . .	29
I.13	Analyses a) Mössbauer réalisées sur $Ce_{0,9}^{57}Fe_{0,1}O_{1,95}$ de morphologie cubiques et b) RPE en température réalisées sur $Ce_{0,9975}Fe_{0,0025}O_{2-\delta}$ de morphologie cubique [8] . . . . .	32
I.14	Clichés de MET de particules préparées par imprégnation et synthèse hydrothermale [9, 10] . . . . .	34
I.15	Clichés de MET illustrant le contrôle de morphologie de particules substituées au fer de morphologie a) cubique pour x = 0,02 [8] et b) bâtonnets pour x = 0,05 et 0,1 [11] . . . . .	34
I.16	TPR sous $H_2$ pour une série de composés $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$ avec x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 et 1 (de Tang et coll. [12]) . . . . .	35
II.1	Evolution des couleurs des matériaux synthétisés à l'aide du protocole 2 en fonction du taux de fer . . . . .	40
II.2	Analyses STEM/EDX de $Ce_{0,95}Fe_{0,05}O_{1,98}$ : cartographies a) trois couleurs (trois éléments), b) du cérium, c) du fer, d) de l'oxygène e) image STEM de la zone et f) spectre en énergie. $\oplus$ cuivre et carbone ( $\sim 500$ eV) . . . . .	42
II.3	Clichés de MET de composés $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$ avec x = (a) 0, b) 0,07 et c) 0,15 synthétisés à l'aide du protocole 1 . . . . .	44

II.4	Evolution de la surface spécifique en fonction du taux de fer . . . . .	45
II.5	Diffraction RX des composés de morphologie cubique $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$ avec $x = 0, 0,02, 0,05, 0,1, 0,15, 0,17$ synthétisés à l'aide du protocole 1 . . . . .	46
II.6	Affinement de type Le Bail réalisé à l'aide du logiciel Fullprof© sur $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{2-\frac{x}{2}}$ synthétisé à l'aide du protocole 1. En rouge, les données expérimentales, en noir, les données calculées et en bleu la fonction différence . . . . .	48
II.7	Evolution du paramètre de maille de la solution solide $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$ en fonction du taux de fer . . . . .	49
II.8	Structure fluorine dans laquelle les ions $Fe^{3+}$ substituent les ions $Ce^{4+}$ : création de lacunes pour respecter l'électronneutralité de la maille . . . . .	49
II.9	Diffraction RX du composé $Ce_{0,83}Fe_{0,17}O_{1,93}$ (a) standard, (b) compteur lent, o : $\alpha-Fe_2O_3$	51
II.10	Spectres XANES des composés $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$ avec $x = 0,05, 0,1, 0,15$ et $0,17$ . . . . .	52
II.11	Comparaison a) avec d'autres composés à bases de fer et b) extraits de la littérature [13] . . . . .	53
II.12	a) Oscillations EXAFS propres à la solution solide $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$ avec $x = 0,05, 0,1, 0,15$ et $0,17$ et b) transformée de Fourier du signal (a : $0,05$ , b : $0,1$ , c : $0,15$ et d : $0,17$ ) . . . . .	55
II.13	Analyses STEM/EDX du composé $Ce_{0,95}Fe_{0,05}O_{1,98}$ (protocole 5) : cartographies a) trois couleurs (trois éléments), b) du cérium, c) du fer, d) de l'oxygène e) image STEM de la zone, f) spectre en énergie. + cuivre et carbone ( $\sim 500$ eV) . . . . .	59
II.14	Clichés de MET des particules de morphologie « bâtonnet » a) $Ce_{0,93}Fe_{0,07}O_{1,97}$ , b) $Ce_{0,91}Fe_{0,09}O_{1,96}$ et c) $Ce_{0,87}Fe_{0,13}O_{1,93}$ (protocole 4) . . . . .	60
II.15	Clichés de bâtonnets de $CeO_2$ obtenus par tomographie électronique. Les flèches rouges mettent en évidence l'accessibilité des pores par les ouvertures situées aux terminaisons du bâtonnet. Les flèches oranges présentent des zones à fort contraste [14] . . . . .	61
II.16	Analyses a) HR-STEM et b) TOMO-STEM du composé $Ce_{0,93}Fe_{0,07}O_{1,97}$ . . . . .	62
II.17	Analyses STEM-HAADF d'un bâtonnet et les spectres de pertes d'énergie des électrons associés aux zones mises en évidence pour un composé $Ce_{0,93}Fe_{0,07}O_{1,97}$ . . . . .	63
II.18	Diffraction RX de $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$ de morphologie « bâtonnet » pour $x = 0, 0,05, 0,1, 0,15$ et $0,17$ synthétisés avec le protocole 5 . . . . .	64
II.19	Les trois modes de vibration de la molécule d'eau . . . . .	66
II.20	Programme en température du traitement thermique et atmosphère gazeuse correspondante	67
II.21	Analyses DRIFT réalisées sur un composé $CeO_2$ de morphologie cubique de $T_{amb}$ à $T = 200$ °C	67
II.22	Analyses DRIFT réalisées sur des composés (a) $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{1,95}$ et (b) $Ce_{0,85}Fe_{0,15}O_{1,93}$ de morphologie cubique . . . . .	68
II.23	Evolution du pourcentage d'eau et de groupements hydroxyles adsorbés en surface des composés de morphologie cubique pour différents taux $x$ en fer . . . . .	69
II.24	Analyses DRIFT en température réalisées sur des nanoparticules de dioxyde de cérium de morphologie « bâtonnet » . . . . .	70
II.25	Analyse DRIFT réalisée sur un composé $Ce_{0,91}Fe_{0,09}O_{1,95}$ de morphologie « bâtonnet » . . . . .	70
II.26	Analyses DRIFT réalisées sur un composé $Ce_{0,87}Fe_{0,13}O_{1,94}$ de morphologie « bâtonnet » . . . . .	71
II.27	Evolution du pourcentage d'eau et de groupements hydroxyles adsorbés en surface des composés de morphologie . . . . .	71
II.28	Précipitation goutte à goutte des précurseurs dans le pied de cuve basique . . . . .	73
II.29	Murissement d'Ostwald . . . . .	73

II.30 Analyses STEM/EDX du composé $Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{1,9}$ préparé par coprécipitation : cartographies a) trois couleurs (trois éléments), b) du fer, c) du cérium, d) de l'oxygène e) image STEM de la zone . . . . .	75
II.31 Clichés de MET réalisés sur des particules préparées par coprécipitation ( $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{1,95}$ et $Ce_{0,75}Fe_{0,25}O_{1,88}$ ) . . . . .	76
II.32 Diffractogrammes RX des composés de la solution solide $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$ synthétisée par coprécipitation (a) pour des valeurs de x allant de 0,05 à 0,25 et (b) $Ce_{0,7}Fe_{0,3}O_{1,85}$ ■ $CeO_2$ , ★ $\alpha-Fe_2O_3$ et c) évolution du paramètre de maille de la solution solide . . . . .	78
II.33 Analyses XPS du composé $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{1,95}$ synthétisés par a) voie micro-ondes et b) co-précipitation. ● contributions 2p du fer. . . . .	82
II.34 Diffractogrammes RX des composés $Ce_{0,9}^{57}Fe_{0,1}O_{1,95}$ synthétisés par coprécipitation et voie micro-ondes (morphologie cubes et bâtonnets) . . . . .	83
II.35 Analyse Mössbauer réalisée sur $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{1,95}$ synthétisé par coprécipitation . . . . .	84
II.36 Analyse Mössbauer réalisée sur $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{1,95}$ de morphologie cubique (protocole 2) . . . . .	85
II.37 Analyse Mössbauer réalisée sur $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{1,95}$ de morphologie bâtonnets (protocole 4) . . . . .	86
II.38 Spectres RPE des composés $Ce_{0,9975}Fe_{0,0025}O_{2-\delta}$ synthétisés par coprécipitation et voie assistée par chauffage micro-ondes (cubes et bâtonnets). Les paramètres g et l'aire sous pic sont précisés. . . . .	87
II.39 Analyses thermogravimétriques sous $Ar : H_2$ (95/5) des composés $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$ avec x = 0, 0,05, 0,1, 0,15 (protocole 1) et b) ATG et sa dérivée première de $Ce_{0,85}Fe_{0,15}O_{1,93}$ . . . . .	90
II.40 Analyses thermogravimétriques des composés $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$ de morphologie « bâtonnet » avec x = 0, 0,04, 0,9 et 0,13 . . . . .	91
II.41 Analyse thermogravimétrique de $Ce_{0,87}Fe_{0,13}O_{1,93}$ de morphologie bâtonnet et sa dérivée première . . . . .	92
II.42 a) Analyses thermogravimétriques des composés $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$ avec x = 0,03, 0,05, 0,1, 0,17 et 0,25 et b) dérivée première des pertes de masse de $Ce_{0,83}Fe_{0,17}O_{1,93}$ . . . . .	93
II.43 Analyses thermogravimétriques de composés de type $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{1,95}$ des différentes morphologies	94
II.44 a) Programme réalisé pour obtenir b) les analyses thermogravimétriques sous flux de $CO_2$ sur $Ce_{0,93}Fe_{0,07}O_{1,97}$ de morphologie bâtonnets et cubes (protocole 1 et 2). Les deux flèches symbolisent le début et la fin du flux sous $CO_2$ . . . . .	96
II.45 ATG sous $CO_2$ de composés de type $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$ avec x = 0, 0,07, 0,09, 0,13 de morphologies bâtonnet. Les deux flèches symbolisent le début et l'arrêt de $CO_2$ . . . . .	97
II.46 Analyses TG sous $CO_2$ pulsé sur un composé $Ce_{0,91}Fe_{0,09}O_{1,95}$ de morphologie « bâtonnet » : a) phase d'adsorption et b) phase de désorption . . . . .	98
II.47 Modes normaux de vibration d'une molécule plane de type $XY_3$ , dans notre cas, $CO_3^{2-}$ . . . . .	99
II.48 Famille des carbonates de surface . . . . .	100
II.49 Analyses DRIFT réalisées toutes les 5 minutes sur un composé $Ce_{0,91}Fe_{0,09}O_{1,96}$ a) pendant le dégazage sous $N_2$ et b) pendant les trois cycles $CO_2/N_2$ à température ambiante . . . . .	101
II.50 Stabilité thermique des carbonates de surface, T croissant . . . . .	102
II.51 Analyses DRIFT de la désorption en température des espèces carbonatées en surface de $CeO_2$	102
II.52 Analyses DRIFT de la désorption en température d'espèces carbonatées en surface de a) $Ce_{0,91}Fe_{0,09}O_{1,96}$ et b) $Ce_{0,87}Fe_{0,13}O_{1,94}$ de morphologie bâtonnet . . . . .	103

III.1 Clichés de MET présentant l'évolution de la morphologie cubique pour le composé $Ce_{0,93}Fe_{0,07}O_{1,97}$ a) sans traitement thermique, après un traitement thermique sous air à b) 400 °C et c) 600 °C et sous $Ar/H_2$ (95/5) à d) 600 °C . . . . .	108
III.2 Clichés de MET présentant l'évolution de la morphologie cubique pour le composé $Ce_{0,93}Fe_{0,07}O_{1,97}$ après un traitement thermique sous $Ar:H_2$ (95/5) à a) 650 °C et b) et 900 °C . . . . .	109
III.3 Clichés de MET de $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{1,95}$ synthétisé à l'aide du protocole 1 - étude <i>in situ</i> sous 760 mTorr d' $H_2$ à a) 250 °C et b) 650 °C (zoom de la partie fléchée) . . . . .	109
III.4 Clichés de MET présentant l'évolution de la morphologie « bâtonnet » pour le composé $Ce_{0,85}Fe_{0,15}O_{0,93}$ a) sans traitement thermique, b) après un traitement thermique à 400 °C sous air, c) à 600 °C sous $Ar/H_2$ et d) à 900 °C sous $Ar/H_2$ . . . . .	111
III.5 Clichés de MET présentant l'évolution en température de la morphologie polyédrique pour le composé $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{1,9}$ a) sans traitement thermique, calciné à 700 °C b) pendant 1h sous air, c) pendant 3h sous air. Pour illustration, d) $Ce_{0,95}Fe_{0,05}O_{1,97}$ après un traitement thermique sous $Ar:H_2$ (95/5) à 900 °C. . . . .	112
III.6 Clichés MEHR montrant l'influence de la température sur un composé $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{1,9}$ ayant subi un pré-traitement de 1h à 700 °C. Temps d'exposition à 780 °C après a) 46 s, b) 7 min, c) 11 min d) 21 min et e) 30 min . . . . .	114
III.7 a) Analyse ATD et analyses STEM/EDX réalisées sur un composé de type $Ce_{0,93}Fe_{0,07}O_{1,97}$ après traitement thermique à b) 600 °C, c) 650 °C et d) 900 °C sous $Ar/H_2$ (95 :5). ■ $CeO_2$ et ★ Fe . . . . .	116
III.8 a) Diffractogrammes RX du composé $Ce_{0,93}Fe_{0,07}O_{1,97}$ de morphologie cubique après un trai- tement thermique sous $Ar/H_2$ à 600, 650 et 900 °C, o : $\alpha$ -Fe . . . . .	117
III.9 Diffractogrammes RX du composé a) $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{1,9}$ synthétisé par coprécipitation et b) $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{1,95}$ de morphologie bâtonnet synthétisé par voie micro-ondes après un traitement thermique issu de l'ATG jusqu'à 900 °C sous atmosphère contrôlée $Ar/H_2$ (95/5, 5°C/min). o : $\alpha$ -Fe . . . . .	119
III.10 Clichés de MEHR illustrant l'effet du traitement thermique sous 760 mTorr d' $H_2$ sur le composé $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{1,95}$ de morphologie cubique à 250, 500 et 650 °C . . . . .	121
III.11 Cliché de MEHR illustrant l'effet du traitement thermique sous 760 mTorr d' $H_2$ sur le composé a) $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{1,95}$ de morphologie cubique à 650 °C et le zoom de la partie encadrée et b) $CeO_2$ à 600 °C [8] . . . . .	122
III.12 Analyses <i>in situ</i> par pertes d'énergie des électrons d'un composé $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{1,95}$ sous 760 mTorr d' $H_2$ à 250 et 650 °C puis après un retour à 140 °C . . . . .	123
III.13 Analyses <i>in situ</i> par pertes d'énergie des électrons d'un composé $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{1,95}$ sous 760 mTorr d' $H_2$ à 250 et 650 °C puis après un retour à 140 °C : zoom sur les énergies du cérium . . . . .	124
III.14 a) Analyses <i>in situ</i> par pertes d'énergie des électrons d'un composé $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{1,95}$ sous 760 mTorr d' $H_2$ à 250 et 650 °C puis après un retour à 140 °C : zoom sur les énergies du fer et b) évolution du ratio $L_3/L_2$ du fer avec la température . . . . .	125
III.15 Images EFTEM et profils correspondants à un amas de particules d'un composé $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{1,95}$ après traitement thermique à 650 °C . . . . .	126
III.16 a) Analyses STEM/EDX réalisées sur le composé $Ce_{0,93}Fe_{0,07}O_{1,97}$ après un traitement ther- mique <i>ex situ</i> à 900 °C sous $Ar/H_2$ (95/5) et b) cliché de MEHR de la zone encadrée . . . . .	127
III.17 Spectres XANES de $Ce_{0,85}Fe_{0,15}O_{1,93}$ de morphologie cubique <i>in situ</i> en température . . . . .	128



III.18	Spectres XANES au seuil K du fer pour différents oxydes et $\alpha$ -Fe en fonction du degré d'oxydation [13]	129
III.19a)	Spectres XANES des 3 composantes $\text{Fe}^{3+}$ (RT), $\text{Fe}^{3+/2+}$ (spectre théorique proche de celui à $T = 500^\circ$ ), $\text{Fe}^0$ ( $T = 700^\circ\text{C}$ ) et b) évolution des 3 composantes avec la température	129
III.20	Spectre XANES au seuil K du fer de composés de référence et de la nouvelle composante ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) déduite d'un traitement mathématique des spectres du composé $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{1,93}$ enregistrés à différentes températures de réduction et pour lesquels trois composantes ( $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Fe}^0$ ) ont été identifiées.	130
III.21	Evolution en température des diffractogrammes RX du composé $\text{CeO}_2$ de morphologie cubique (protocole 1) (température ambiante à $900^\circ\text{C}$ puis retour à température ambiante)	131
III.22	Evolution en température des diffractogrammes RX du composé $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{1,93}$ de morphologie cubique (protocole 1) (température ambiante à $900^\circ\text{C}$ , o : support)	132
III.23	Zoom a) sur le pic de fer à $T = 700^\circ\text{C}$ et b) sur la partie de $30$ à $36^\circ$ pour $T = 900^\circ\text{C}$	133
III.24	Diffractogramme RX d'un composé $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ après un recuit sous air à $700^\circ\text{C}$ pendant 10 h	133
III.25	Affinement des données de DRX obtenu sur un composé $\text{Ce}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_{1,97}$ après analyse thermogravimétrique sous $\text{Ar}/\text{H}_2$ jusqu'à $T = 900^\circ\text{C}$ puis recuit à l'air à $T = 400^\circ\text{C}$ pendant 48 h	134
III.26	Analyses par STEM/EDX d'un composé $\text{Ce}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_{1,97}$ post- ATG à $900^\circ\text{C}$ après un recuit à $400^\circ\text{C}$ sous air	134
III.27	Cliché de MEHR de la nanoparticule d'oxyde de fer correspondant à la figure III.26	135
IV.1	Matériau soumis à un champ électrique : la polarisation diélectrique	152
IV.2 a)	Mouvement de rotation des espèces polaires soumises à un champ électrique alternatif et b) évolution de la constante diélectrique (partie imaginaire et réelle) en fonction de la fréquence	153
IV.3	Principaux composants d'un four micro-ondes	154
IV.4 a)	Réacteur permettant le chauffage micro-ondes de la solution et b) la photo de l'intérieur d'un four micro-ondes de laboratoire (sonde de pression en bleu)	155
IV.5 a)	Schéma de fonctionnement d'un appareil ICP-OES et b) dispositif de création d'un plasma par induction (torche)	156
IV.6	Schéma de fonctionnement d'un microscope électronique en transmission	158
IV.7 (1)	Mode de diffraction et (2) mode image	159
IV.8	Mode d'imagerie : Champ clair (a) et champ sombre (b) [15]	161
IV.9	Principe de formation d'une image en haute résolution [16]	162
IV.10	Interaction Rayonnement - matière : les photoélectrons X	162
IV.11	Interaction électron-matière : la création de photon X	163
IV.12	Tomographie électronique : (A) tilt du porte objet, (B) Image d'une particules pour différents angles d'études, (C) reconstitution de l'objet en 3D[17]	164
IV.13a)	Adsorption de molécules en surface et b) isothermes d'adsorption physique de $\text{N}_2$ sur du Vulcan à $77\text{K}$	165
IV.14	Schéma d'un appareil BET	166
IV.15	Conditions de Bragg	168
IV.16	Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre RX sur poudre	168
IV.17	Préparation d'une plaque de DRX	171

---

IV.18	Principe générale de l'absorption de photons X : partie XANES et EXAFS . . . . .	173
IV.19	Schéma d'un spectromètre à réflexion diffuse . . . . .	174
IV.20	Principe de la résonance gamma nucléaire . . . . .	177
IV.21	Energie de recul du noyau lorsqu'il émet ou absorbe un photon $\gamma$ . . . . .	178
IV.22a)	Déplacement isomérique et b) éclatement quadrupolaire . . . . .	179
IV.23	Schéma d'un appareil Mössbauer en transmission . . . . .	180
IV.24	Schéma d'un spectromètre RPE . . . . .	182
IV.25	Mode de fonctionnement d'une machine ATG/ATD (a) et recombinaison de l'oxygène du support avec l'atmosphère hydrogénée (b) . . . . .	183

# Liste des tableaux

I.1	Tableau récapitulatif des différentes voies de synthèse à disposition pour la synthèse de $\text{CeO}_2$ , de leurs avantages et inconvénients . . . . .	14
I.2	Exemple de substitution dans les oxydes mixtes de terres rares à base de cérium, <sup>a</sup> tables Shannon et Prewitt [18] . . . . .	23
I.3	Tableau récapitulatif sur la solution solide $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\frac{x}{2}}$ : voie de synthèse, pourcentages de fer, limite de solubilité, paramètre de maille et surfaces spécifiques . . . . .	30
II.2	Tableau récapitulatif des principales conditions de synthèse pour l'obtention de nanoparticules de morphologie cubique . . . . .	38
II.1	Conditions expérimentales pour la synthèse micro-ondes des phases $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\frac{x}{2}}$ . . . . .	39
II.3	Tableaux récapitulatifs (a) des pourcentages atomiques des éléments chimiques déterminées par ICP-OES de la solution solide $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ de morphologie cubique et (b) dosage d'impuretés (K et Na) exprimées en mg par g de produits . . . . .	41
II.4	Tableau récapitulatif des surfaces spécifiques mesurées expérimentalement par la méthode BET . . . . .	45
II.5	Tableaux récapitulatifs de l'évolution des paramètres de maille et tailles de cristallites affinés pour la solution solide $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\frac{x}{2}}$ de morphologie cubique a) protocole 1, b) protocole 2 et c) protocole 3 (paramètre de maille) . . . . .	47
II.6	Tableaux récapitulatifs (a) des concentrations atomiques des éléments chimiques déterminées par ICP -OES de la solution solide $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\frac{x}{2}}$ de morphologie « bâtonnet » et (b) masses d'impuretés expérimentales (K et Na) exprimées en mg par g de produit . . . . .	57
II.7	Tableau récapitulatif de la masse de sodium déterminée par ICP -OES par gramme d'oxyde de $\text{Ce}_{0,87}\text{Fe}_{0,13}\text{O}_{1,94}$ selon le nombre de lavages . . . . .	58
II.8	Tableau récapitulatif des surfaces spécifiques des composés $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\frac{x}{2}}$ de morphologie « bâtonnet » . . . . .	64
II.9	Tableau récapitulatif des différents paramètres expérimentaux de la synthèse par coprécipitation de la solution solide $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\frac{x}{2}}$ . . . . .	74
II.10	Tableau récapitulatif des concentrations atomiques des éléments chimiques déterminées par ICP-OES de la solution solide $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\frac{x}{2}}$ préparée par coprécipitation . . . . .	75
II.11	Tableau récapitulatif des surfaces spécifiques mesurées expérimentalement par la méthode BET . . . . .	77
II.12	Tableau récapitulatif du paramètre de maille et de la taille des cristallites de $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-x/2}$ en fonction de x. . . . .	79
II.13	Assignation des pics liés à l'adsorption d'espèces carbonatées en surface des composés de morphologie « bâtonnets » . . . . .	105

---

III.1 Tableau récapitulatif des paramètres de maille du composé $\text{Ce}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_{1,97}$ de morphologie en fonction de la température du traitement thermique . . . . .	118
--	-----

# Introduction générale

Un contexte écologique préoccupant conduit à l'élaboration et l'étude de nouveaux matériaux susceptibles de limiter les gaz polluants issus des usines ou de l'automobile. L'oxydation du monoxyde de carbone, des hydrocarbures ou encore la combustion des suies ne sont que des exemples des nombreuses problématiques existant en termes de dépollution. Les processus de catalyse hétérogène intervenant dans ce cadre sont majoritairement de type « oxydoréduction ». Dans cette optique, l'oxyde de cérium est un candidat intéressant. En effet, le cérium, de par ses deux états de valence  $\text{Ce}^{3+}$  ( $4f^1$ ) et  $\text{Ce}^{4+}$  ( $4f^0$ ), présente un potentiel de 4ème ionisation élevé ainsi qu'un potentiel d'oxydoréduction en solution important. La réduction d'un ion  $\text{Ce}^{4+}$  en  $\text{Ce}^{3+}$  va s'accompagner de la formation de lacunes d'oxygène, ces lacunes d'oxygène et la versatilité de leur présence (fonction de la pression partielle d'oxygène) ayant une importance primordiale dans les différentes applications envisagées et conférant à l'oxyde un caractère de « tampon d'oxygène ».

La substitution d'un ion terre rare trivalent plus polarisable ou d'un ion de transition plus polarisant au cérium a été largement étudiée et permet de moduler la liaison chimique au sein de l'oxyde et d'améliorer sa réactivité. Ainsi, depuis plusieurs années, la solution solide à base de  $\text{CeO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$  a fait l'objet de nombreuses recherches, présentant de meilleures propriétés en termes de réductibilité, de stabilité thermique et de cyclabilité que l'oxyde de cérium pur. Depuis peu cependant, l'incorporation de métaux de transition est également évoquée dans la littérature (Fe, Ti, Zr, ...). Ces petits cations sont en effet plus polarisants que des terres rares et contribuent ainsi à affaiblir la force de la liaison  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  en augmentant son caractère ionique par effet antagoniste.

Le fer est un élément de transition qui présente plusieurs degrés d'oxydation. Il est abondant et peu cher. De plus, sa petite taille, son caractère polarisant et ses différents degrés d'oxydation accessibles (+3, +2) permettent d'envisager la création de lacunes dans le réseau, et ainsi une augmentation des propriétés de réductibilité notamment. Nous nous sommes donc intéressés aux composés de type  $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\frac{x}{2}}$ .

Un autre axe de recherche pour améliorer les propriétés des oxydes de terres rares est le contrôle de la morphologie, permettant d'exacerber la présence en surface de certains plans cristallographiques plus réactifs. Avec la voie de synthèse appropriée, plusieurs formes stables du dioxyde de cérium peuvent être synthétisées : la morphologie cubique, bâtonnet ou encore polyédrique. Or les résultats de la littérature montrent que les plans de surface, {111}, {110} ou encore {100} présentent une réactivité différente. Au delà des plans de surface présentés, la présence de défauts est également souvent reconnue comme un paramètre intéressant dans la réactivité d'une surface.

La présence de ces défauts peut être difficile à mettre en évidence. Heureusement, la caractérisation de particules nanométriques est de plus en plus facilitée par l'apparition de nouvelles techniques. La microscopie électronique en transmission permet notamment de vérifier les morphologies obtenues et d'étudier les

paramètres expérimentaux nécessaires à leur obtention. Cependant, en raison de ce caractère nanométrique, certaines limites (résolution, représentativité de l'échantillon observé,...) peuvent apparaître et l'utilisation de plusieurs techniques de caractérisation complémentaires est souvent nécessaire.

Dans le cadre de cette étude, les deux approches évoquées précédemment seront combinées : le contrôle de la morphologie et l'incorporation de fer dans le réseau fluorine de  $\text{CeO}_2$ . Bénéficiant d'un laboratoire riche en techniques de caractérisation, les matériaux élaborés pourront être finement décrits, apportant ainsi une très bonne connaissance de leur (micro)structure. Nous chercherons ainsi à relier cette dernière aux différentes propriétés révélées, en terme de réductibilité notamment.

Le premier chapitre, d'introduction bibliographique, sera divisé en trois parties. La première dressera une revue sur le dioxyde de cérium, ses modes d'élaboration ainsi que ses morphologies accessibles. Ensuite, une deuxième partie évoquera l'importance de la substitution d'une terre rare ou d'un métal de transition notamment. L'influence de cette incorporation sur les propriétés générales du matériau et structurales seront plus particulièrement évoquées. Enfin, la solution solide  $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\frac{x}{2}}$ , système à l'étude dans le cadre de ce travail fera l'objet d'une analyse bibliographique plus détaillée.

Le second chapitre présentera l'élaboration et les caractérisations des différents composés, obtenus à l'aide de deux voies différentes : la synthèse assistée par chauffage micro-ondes qui est une voie encore peu répandue rappelant la voie hydrothermale, et la coprécipitation, plus répandue et plus facilement industrialisable. Les nanoparticules obtenues par ces deux voies de synthèse, parfois de morphologies contrôlées, seront caractérisées et comparées entre elles. Sur un plan structural, différentes techniques seront utilisées, pour apporter des réponses sur la structure de ces composés : diffraction des rayons X, spectroscopies Mössbauer et RPE ou encore XANES. La morphologie des différents composés a été vérifiée en microscopie électronique en transmission. Les réactivités de surfaces ont été caractérisées à l'aide de la spectroscopie infra-rouge et la stabilité des groupements hydroxyles en surface et du  $\text{CO}_2$ , qui présente une bonne affinité avec la surface à caractère basique au sens de Lewis de  $\text{CeO}_2$  a été étudiée. Enfin, les propriétés de réductibilité des composés ont été mesurées à partir d'analyses thermogravimétriques.

Le troisième chapitre évoquera quant à lui la stabilité de la solution solide avec la température. L'évolution de la morphologie sera tout d'abord contrôlée par microscopie électronique en transmission. Les interactions entre le fer et le cérium ainsi que les changements structuraux de la solution solide seront étudiés pour des températures allant jusqu'à  $900^\circ\text{C}$  et ce à l'aide de plusieurs techniques de caractérisation : EELS, XANES ou encore DRX *in situ*. L'influence de l'atmosphère de recuit sera également abordée.

# Chapitre I

## Introduction bibliographique

### I.1 CeO<sub>2</sub>, propriétés et applications

Découvert au début du XIX<sup>ème</sup> siècle, le cérium est une terre rare dont le numéro atomique est  $Z = 58$ . Issu de la production minière dont l'exportateur identifié est la Chine, cet élément fait partie des métaux de terres rares dits « légers ». Instable en présence d'oxygène, il va facilement s'oxyder en un composé de type CeO<sub>2</sub>. La principale utilisation de cet oxyde est la catalyse d'oxydoréduction et plus spécifiquement la catalyse dite « trois voies » (élimination des principaux polluants issus des gaz de combustion d'un moteur essence ou encore dans des filtres à particules pour moteur diesel) [19, 20]. Plusieurs matériaux contenant du cérium peuvent également être retrouvés en tant que dépolluants des SOx (oxydes de soufre) ou encore pour améliorer les rendements de plusieurs réactions (synthèse du styrène, de l'acrylonitrile,...). Il est également présent dans des formulations de verres, où il est communément utilisé dans une optique de décoloration [21] ou encore en tant que matière abrasive destinée notamment au polissage de certains verres [22, 23].

#### I.1.a Propriétés structurales de l'oxyde de cérium

De par sa configuration électronique  $[Xe]4f^26s^2$ , le cérium est susceptible de présenter deux degrés d'oxydation : +3 et +4. Thermodynamiquement, il est instable sous sa forme métallique en présence d'oxygène. En fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène, il va donc rapidement s'oxyder sous une forme allant de Ce<sub>2</sub><sup>3+</sup>O<sub>3</sub> à Ce<sup>4+</sup>O<sub>2</sub> selon la température et la pression partielle d'oxygène  $p_{O_2}$ . La forme la plus stable de l'oxyde de cérium est CeO<sub>2</sub>.

Le dioxyde de cérium cristallise dans une structure de type fluorine ( $\text{CaF}_2$ ) et de groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ . Le réseau de  $\text{Ce}^{4+}$  est un réseau cubique à faces centrées dont 100 % des sites tétraédriques sont occupés par les ions  $\text{O}^{2-}$ . On peut également décrire la structure comme un réseau cubique simple d' $\text{O}^{2-}$  dans lequel 50 % des sites cubiques sont occupés (cf. figure I.1). La coordinence du cérium sera donc de 8 et celle de l'oxygène de 4.

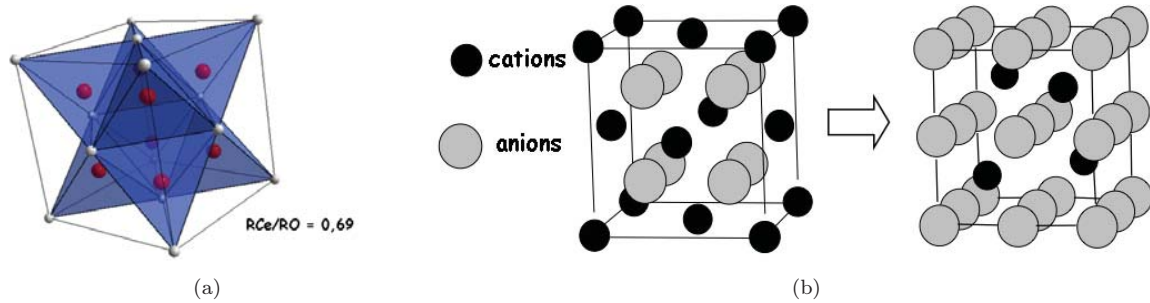


FIGURE I.1 – (a) Empilement cubique à face centrées de  $\text{Ce}^{4+}$  (blanc) avec 100 % des sites Td occupés par  $\text{O}^{2-}$  (rouge) et (b) autre représentation de la structure fluorine

Le paramètre de maille de la structure est proche de 0,541 nm (Fiche JCPDS 34-394). Le diffractogramme de Rayons X obtenu est présenté figure I.2.

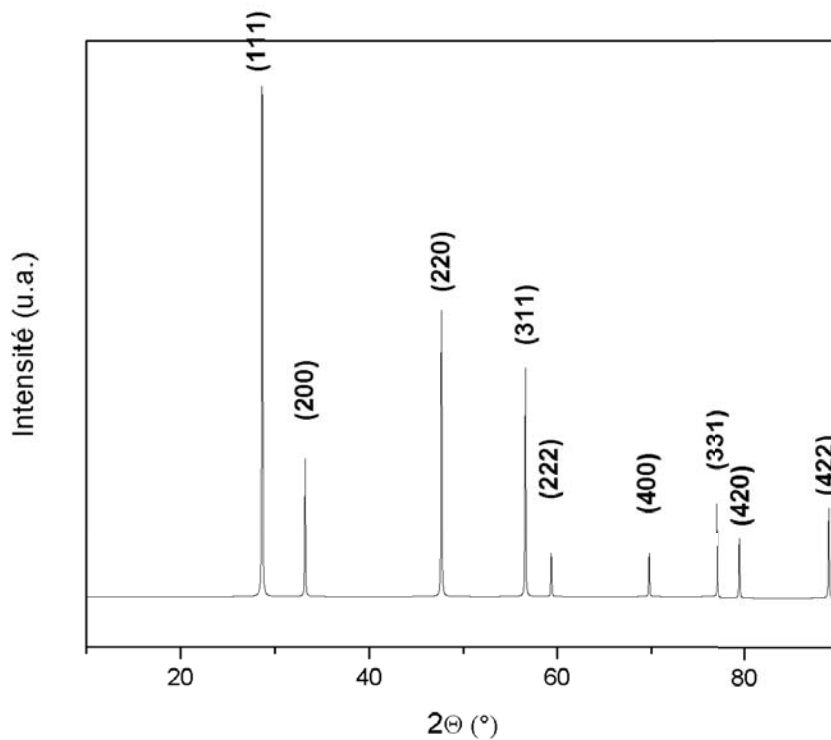


FIGURE I.2 – Diffractogramme RX de  $\text{CeO}_2$



## I.1.b Elaboration des matériaux

### I.1.b.1 Etat de l'art des voies de synthèse à disposition pour l'élaboration de $\text{CeO}_2$ et de la solution solide $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\frac{x}{2}}$

Plusieurs voies de synthèse sont actuellement utilisées pour préparer le dioxyde de cérium. A l'heure actuelle, les recherches en synthèse et élaboration de matériaux se concentrent sur le développement de matériaux à la surface spécifique la plus importante possible. Les voies de synthèse privilégiées sont donc des voies dites de « chimie douce » en milieux aqueux principalement. Outre un gain considérable d'énergie en raison de l'absence de calcination à des hautes températures que l'on peut retrouver dans les voies solides, les synthèses en voie liquide permettent une plus grande maîtrise de l'homogénéité chimique des éléments constitutifs du matériau ainsi que, dans certains cas, un contrôle accru des propriétés physico-chimiques des poudres (tailles des particules, morphologies, capacité de stockage d'oxygène, ...). Cette section dresse un bref aperçu des différentes voies de synthèse utilisées pour l'élaboration de  $\text{CeO}_2$  et de leurs avantages et inconvénients (tableau I.1, p.14).

**La synthèse par précipitation** est l'une des plus courantes pour la préparation du dioxyde de cérium [24, 25, 26]. Plus particulièrement, c'est une des voies de synthèse en chimie douce la plus souvent utilisée dans l'industrie chimique. En effet, le principe de synthèse est simple et facile à mettre en oeuvre. On parle de « co-précipitation » (ou coprécipitation) lorsqu'il y a précipitation d'au moins deux précurseurs métalliques. Les précurseurs de cérium, sous forme de nitrates le plus souvent de type  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_x \cdot n(\text{H}_2\text{O})$  (pH acide) sont précipités dans un milieu basique (NaOH, KOH ou encore  $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Les cations  $\text{Ce}^{3+}$  ou  $\text{Ce}^{4+}$  vont précipiter à partir de  $\text{pH} > 7$  pour donner  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ . La solution est ensuite laissée à maturation puis sera calcinée dans une étape ultérieure.

La synthèse assistée par surfactants est proche de la synthèse par précipitation et repose sur les mêmes principes généraux [27, 28]. Cependant, lors de la synthèse, l'ajout d'agents de stabilisation appelés surfactants permet l'obtention d'oxydes à haute surface spécifique (jusqu'à  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ) et de taille et de morphologie parfaitement contrôlées. Les surfactants utilisés sont de type « amines » tels que la HMT (hexaméthylènetétramine) ou le CTAMBr (Hexadecyltriméthylammonium bromide). Ce type de molécule est susceptible de stabiliser préférentiellement un type de sites de surface, induisant un contrôle sur les faces cristallographiques finales, et donc sur la morphologie. L'utilisation de ces surfaces va en outre provoquer une répulsion stérique et/ou électrostatique en surface des nanoparticules, ralentissant, voire supprimant les phénomènes de croissance.

**La synthèse par décomposition thermique** est basée sur le traitement thermique des précurseurs de cérium, sous atmosphère contrôlée ou non [29]. La « voie citrate » ou encore la synthèse « polyol » [30] reposent sur le même principe. Les précurseurs de cérium se trouvent sous forme de nitrates, sulfates, citrates, ... En présence d'un agent liant (citrate, polyéthylène glycol, ...), la préparation est portée en température jusqu'à évaporation complète du solvant. Après avoir été broyée, la poudre est généralement calcinée afin d'éliminer les espèces organiques résiduelles en surface. L'utilisation d'un agent surfactant supplémentaire est possible dans une optique de contrôle de la morphologie [30, 31, 32].

La voie de synthèse dite par « autocombustion » est un dérivé de ce type de synthèse. L'« autocombustion » est une voie de synthèse basée sur le passage d'une solution liquide à solide au moyen d'une flamme, tout en conservant l'homogénéité de la solution. Cette voie de synthèse implique l'utilisation d'un « combustible », une espèce qui est susceptible de s'oxyder (réducteur de type urée, acide citrique) et donc de réduire le

Voie de synthèse	Accès à une solution solide	Etape de calcination	Présence possible de matière organique en surface	Contrôle de la taille	Contrôle de la morphologie	Temps de synthèse	Inconvénients majeurs
Précipitation, co-précipitation	oui, mais généralement limitée à 2 éléments	nécessaire pour éliminer les matières organiques	oui	faible	faible (polyèdre + bâtonnets)	quelques heures	pas de contrôle de morphologie sans utilisation de surfactants
Décomposition thermique	oui	nécessaire pour éliminer les matières organiques	oui	faible	possible (en présence de surfactants)	de l'ordre d'une demi-journée	pas de contrôle de morphologie sans utilisation de surfactants
Microémulsion	oui	non	oui	importante	non	quelques heures	présence d'organiques
sol-gel	oui	oui	oui	possible	possible	quelques heures	présence d'organiques
Imprégnation	oui	oui	non	importante	non	quelques heures	présence d'un support
voie hydrothermale	oui	non	possible	possible	oui	de l'ordre d'une journée ou plus	rendements faibles, synthèse longue
voie « micro-ondes »	oui mais rarement évoqué dans la littérature	non	non	possible	oui	courts (quelques minutes à un peu plus d'une heure)	rendements faibles (centaine milligrammes)

Tableau I.1 – Tableau récapitulatif des différentes voies de synthèse à disposition pour la synthèse de  $\text{CeO}_2$ , de leurs avantages et inconvénients

comburant (oxydant qui se réduit facilement tel qu'un nitrate de cérium). La réaction intervenant lorsque les deux solutions sont mises en contact est une réaction dite « autopropagée », conduisant à la création d'une flamme qui évapore le solvant, isolant ainsi le matériau solide. En raison des conditions spécifiques de synthèse, cette voie est dite « réductrice » et peut conduire à la formation de cérium trivalent (augmentant ainsi le paramètre de maille).

**La synthèse par microémulsion** est une synthèse se rapprochant de la chimie des colloïdes. Une microémulsion se compose de deux liquides non miscibles et d'un surfactant (CTAMBr, AOT, ...). Dans une première étape, deux solutions aqueuses sont préparées : l'une constituée du précurseur de terre rare et du surfactant choisi, l'autre constituée d'une base et du même surfactant. La solution aqueuse de cérium est ensuite dispersée dans un milieu généralement alcoolique avec lequel elle ne présente aucun domaine de miscibilité (toluène, ...). La solution aqueuse basique est ensuite ajoutée de la même façon. La croissance et germination du composé se fait par échange des réactifs lors des collisions entre les différentes micelles. Ce type de synthèse conduit généralement à la formation de nanoparticules de taille et de distribution parfaitement contrôlées, la taille de la micelle gouvernant directement la taille des particules obtenues [33, 34, 35, 36].

**La voie Sol-Gel** est une synthèse couramment utilisée pour la préparation d'oxydes à des températures modérées. Un sol est une dispersion colloïdale constituée de particules en suspension dans un liquide. Pour la synthèse de  $\text{CeO}_2$ , le précurseur de cérium est mélangé à une solution aqueuse à laquelle un agent complexant est ajouté (urée, amines,...). L'agent polymérisant est susceptible de s'hydrolyser, augmentant ainsi le pH de la solution (libération d'ammoniaque). Il va ensuite y avoir une compétition de deux réactions simultanées : l'hydrolyse et la condensation des groupements de type (OR)-Ce-OH/(OR)-Ce-OR. Après calcination de ce sol, l'oxyde est formé.

**La synthèse par imprégnation** est utilisée pour la préparation d'oxydes finement dispersés. Une solution contenant les précurseurs est imprégnée dans les pores d'un support qui sera ensuite calciné [37]. Le support peut être de différentes natures (par exemple, carbone [9]), usuellement basique et va servir de point d'attache des différentes espèces métalliques. La taille des pores du support et la concentration des précurseurs vont donc contrôler la taille finale des particules constitutives de l'oxyde. Cette technique est plus spécifiquement utilisée pour la préparation de solutions solides ainsi que pour la préparation d'oxydes supportés [20] et conduit à l'obtention de fines particules après suppression du support.

**La voie hydrothermale** est la synthèse la plus souvent employée lorsque le contrôle de la morphologie est envisagé. Dans une autoclave, les précurseurs de cérium sont ajoutés au solvant choisi (eau, alcools,...). Le mélange est ensuite fermé hermétiquement et subit une augmentation de température supérieure au point d'ébullition du solvant [38] ainsi qu'une augmentation de la pression, générée de manière autogène. La constante de permittivité des différents solvants va diminuer sous l'effet de la température, facilitant ainsi l'apparition de points de sursaturation. Les germes vont ensuite croître. Les temps de synthèse sont de l'ordre d'une douzaine d'heures à 2 jours. La poudre est ensuite lavée et calcinée. L'élaboration de solutions solides à base de cérium a été envisagée par voie hydrothermale [39, 40]. Trois morphologies principales peuvent être préparées grâce à cette technique selon les paramètres expérimentaux : polyédrique [41, 42, 43], cubique [43, 3, 44] ou encore de type « bâtonnets » [32, 43, 45, 2].

La synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-ondes repose sur les mêmes principes (utilisation d'une autoclave, hausse de température et pression supérieure au point d'ébullition du solvant,...). Cependant, à la place d'un chauffage par diffusion externe, l'utilisation des micro-ondes est privilégiée, le mode de chauffage se faisant au niveau des particules par frottement notamment [46, 47, 48, 49]. Tout comme la synthèse hydrothermale, la synthèse assistée par chauffage micro-ondes permet notamment un contrôle de la morphologie [8] avec des temps de synthèse considérablement raccourcis (une vingtaine de minutes à une heure). Cette synthèse étant l'une des deux synthèses utilisées pendant cette étude, les différents principes physico-chimiques la régissant seront détaillés partie suivante et dans l'Annexe A, p. 152.

D'autres voies de synthèse sont utilisées dans la littérature bien que de manière moins courante : la synthèse par sonication [49, 50], la condensation de vapeur [51] ou encore la voie supercritique [52].

Après considération des différents avantages et inconvénients des voies de synthèse présentées dans la littérature, le choix a été fait de privilégier deux voies de synthèse pour la préparation des systèmes. D'une part, la voie par co-précipitation, qui offre l'avantage d'un fort rendement final, avec plusieurs grammes de poudre obtenus par synthèse. Ensuite, la voie assistée par chauffage micro-ondes qui permet un contrôle de la morphologie équivalent à celui obtenu par synthèse solvothermale mais avec des temps de synthèse plus courts. L'absence de surfactants et de toutes espèces organiques pour les deux synthèses représente un avantage.

La synthèse assistée par chauffage micro-ondes étant une synthèse encore atypique, la section suivante résume ses principaux points d'intérêts.

### I.1.b.2 Synthèse assistée par chauffage micro-ondes

**Principe de la synthèse :** L'utilisation du chauffage micro-ondes par le chimiste pour la synthèse de nouveaux matériaux est encore peu courante, même si elle tend à se développer depuis le début des années 1990 [53, 54, 55].

Dans le cas d'une synthèse solvothermale « classique », la précipitation homogène se fait dans l'enceinte du réacteur, sous l'effet combiné de la pression et de la température. Dans le cadre de notre étude, la germination se fait préalablement au traitement thermique/sous pression. On peut donc parler dans notre cas de murissement assisté par chauffage micro-ondes. La formation des germes se fait par une étape de germination/croissance classique similaire à celle rencontrée pour la coprécipitation. Les précurseurs de nitrates sont précipités dans un milieu basique avant d'être placés dans l'enceinte micro-ondes.

**Formation des germes :** Dans un premier temps, les précurseurs de cérium et de fer sont précipités dans un milieu basique. Les conditions de formation d'un germe sont dictées par des phénomènes physico-chimiques bien étudiés [56, 57].

La formation d'un solide se fait en quatre étapes.

**Formation d'un précurseur de charge nulle :** La première étape consiste à générer un précurseur de charge nulle à base de cérium et de fer. Il est formé à partir des complexes cationiques que sont les précurseurs nitrates utilisés (de cérium ou de fer). Lors de la précipitation dans un système basique, la charge des précurseurs va être immédiatement modifiée et conduire à l'obtention de ces espèces neutres. Pour le cérium, ce complexe est de type  $[Ce(OH_2)_3(OH)_6]^0$  [8].

**Nucléation :** Dans un second temps, un germe va se former. Cette étape va se faire par condensation des précurseurs neutres de cérium et de fer. Le premier stade de la condensation s'appelle la nucléation. L'enthalpie libre de nucléation est donnée par la relation :

$$\Delta G = -nkT \ln S + n^{\frac{2}{3}}(36\pi v^2)^{\frac{1}{3}}\gamma \quad (\text{I.1})$$

où  $v$  désigne le volume molaire,  $\gamma$  la tension interfaciale,  $T$  la température du milieu,  $k$  la constante de Boltzmann et  $n$  le nombre de mole de précurseurs.  $S$  est le rapport de sursaturation :  $S = \frac{c_L}{c_S}$ ,  $c_L$  est la concentration du précurseur en solution,  $c_S$  la solubilité de la phase solide. Pour qu'il y ait formation d'un germe, il faut que l'enthalpie libre de nucléation passe par un maximum comme l'illustre la figure I.3.

Ce phénomène se traduit par une sursaturation locale qui conduit à la formation des germes dont le rayon critique  $r^*$  sera défini pour  $\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = 0$ . En d'autres termes :

$$r^* = \frac{2\gamma v}{(kT \ln S)} \quad (\text{équation de Gibbs - Thompson - Freundlich}) \quad (\text{I.2})$$

Les phénomènes de sursaturation sont directement dépendants du pH du milieu. Ainsi, la figure I.4 présente les diagrammes de Pourbaix du fer et du cérium. Ces diagrammes sont utilisés pour déterminer la stabilité des espèces en fonction du pH du milieu. Au delà d'un  $\text{pH} > 9$ , les ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{3+}$  précipitent et vont former des complexes du type  $-\text{Ce}-\text{OH}-\text{Ce}$ ,  $\text{Ce}-\text{OH}-\text{Fe}$  ou encore  $\text{Fe}-\text{OH}-\text{Fe}$  sous l'effet de l'hydrolyse-olation des précurseurs de charges nulles [8].

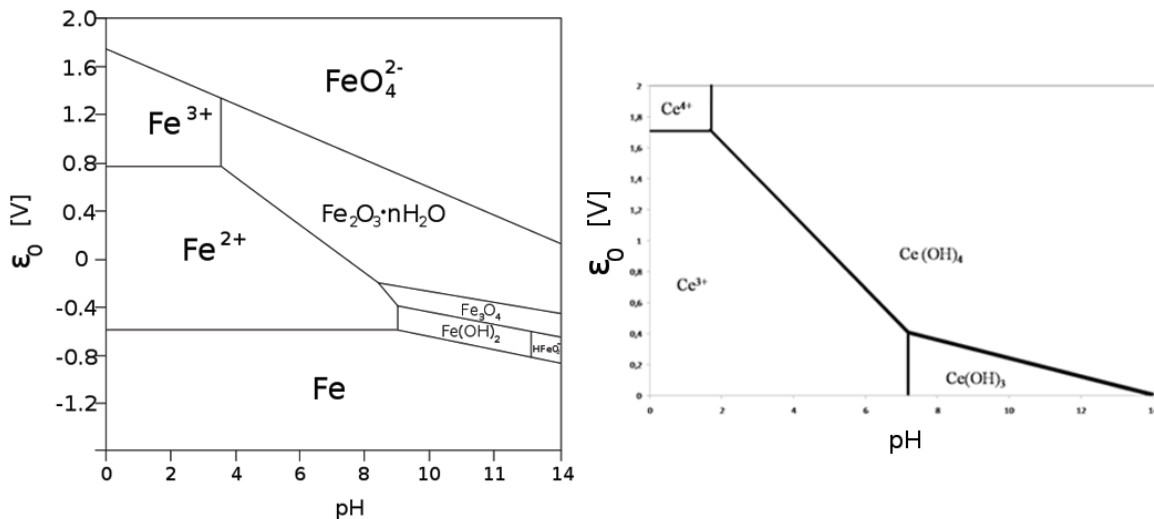


FIGURE I.4 – Diagrammes de Pourbaix du fer et du cérium

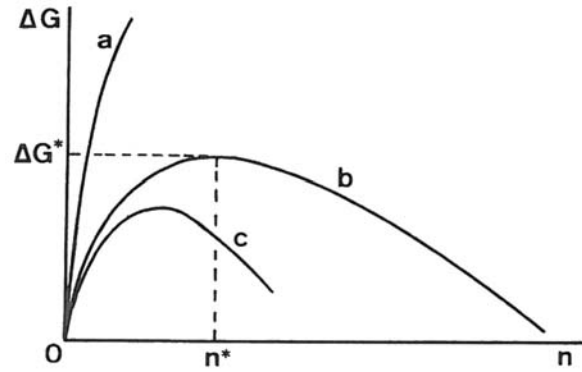


FIGURE I.3 – Variation de l'enthalpie libre de formation de germes en fonction du nombre de précurseurs  $n$ . (a) Solution non sursaturée et (b) et (c) solution sursaturée [1]

**Croissance :** Les germes issus de la nucléation sont instables. En effet, la figure I.3 montre que chaque variation de  $n^*$  (et donc de  $r^*$ ) conduit à un changement du maximum de l'énergie d'activation ( $\partial(\Delta G)/\partial n < 0$ ). La croissance des grains va se faire par incorporation d'autres germes présents en solution. Cette étape joue donc un grand rôle dans le contrôle de la morphologie et la distribution de taille des particules finales.

**Vieillessement :** Dans l'étape de murissement, les germes vont évoluer vers leur état le plus stable thermodynamiquement. Dans le cas de la synthèse assistée par chauffage micro-ondes, le phénomène de murissement se fait dans des conditions très spécifiques permettant le contrôle de la morphologie des nanoparticules évoqué dans l'introduction. La précipitation décrite précédemment se fait dans un réacteur susceptible d'être fermé. Le mélange est placé dans une enceinte micro-ondes où il va subir l'effet d'un traitement thermique. La température, associée à la pression du milieu, va alors avoir un effet similaire sur les germes à celui des conditions d'une synthèse solvothermale.

Les phénomènes de croissance et vieillissement dans l'enceinte micro-ondes ont déjà été étudiés pour le dioxyde de cérium [8]. Les unités  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  vont croître et vieillir, et selon la température et le temps de synthèse, conduire à la formation de bâtonnets, cubes ou polyèdre (cf.p.19). Les phénomènes de dissolution/recristallisation intervenant dans l'enceinte micro-ondes pour de hauts temps et températures de synthèse vont conduire à l'obtention de nanoparticules de morphologies cubique et polyèdre. Pour des temps courts, la morphologie « bâtonnet » sera privilégiée. En sortie de micro-ondes la structure cristalline obtenue est de type  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ . C'est le passage dans l'étuve qui permet une transformation topotactique de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  en  $\text{CeO}_2$ .

**Traitement micro-ondes :** L'augmentation de la température se fait *in situ* et découle de la capacité que possèdent certains liquides ou solides à transformer l'énergie électromagnétique en chaleur. Plusieurs chercheurs ont étudié la théorie du chauffage micro-ondes, et l'annexe A, p.152 présente une explication simplifiée de ce phénomène et des grandeurs s'y attachant.

**Avantages de la synthèse assistée par chauffage micro-ondes :** Une meilleure compréhension physique des phénomènes permettant le chauffage micro-ondes permet de mettre en évidence les nombreux avantages de ce type de traitement thermique. De manière générale, la synthèse présente tous les avantages de la synthèse solvothermale (sélectivité, accès à de nouvelles morphologies, homogénéité, hautes surfaces spécifiques...).

L'élévation de la température dans le réacteur se fait au coeur du milieu réactionnel. Le réchauffement va être directement lié aux constantes diélectriques du milieu, au volume de solvant et au volume vide, à la formation de gaz liée également à la concentration des réactifs, proposant ainsi un large éventail de conditions expérimentales. En outre, d'un point de vue économique, les temps de synthèse vont se trouver diminués et sous l'effet conjoint de la température et de la pression, il est possible d'augmenter les cinétiques de réactions. Les matériaux synthétisés par cette technique, bien qu'obtenus en faible quantité, sont donc susceptibles de présenter une taille de cristallites relativement homogène et nanométrique.

### I.1.c Vers le contrôle de morphologie

On a vu précédemment que plusieurs synthèses permettent le contrôle de la morphologie du dioxyde de cérium en modifiant les paramètres expérimentaux ou en utilisant différents stabilisants de surface.

La morphologie d'un cristal est gouvernée par des données thermodynamiques liées à la minimisation de l'énergie de sa surface. Dès le début du 19<sup>ème</sup> siècle, Gauss explique la forme sphérique d'une goutte d'eau par la minimisation de l'énergie de surface entre le liquide et le milieu extérieur. Ce travail sera ensuite repris et généralisé aux cristaux par P. Curie en 1885. Pour un cristal, la morphologie finale obtenue, à volume constant, sera la morphologie de moindre énergie de surface. Curie, puis Wulff en 1901, démontrent de manière mathématique qu'il est possible de prévoir la forme d'équilibre du cristal lorsque la tension superficielle de la phase cristallisée est connue [23]. Ainsi, dans le cas de  $\text{CeO}_2$ , plusieurs morphologies sont accessibles si on prend en compte les énergies de surface des différents plans cristallographiques en surface de  $\text{CeO}_2$ .

Trois grandes familles de plans existent en surface de  $\text{CeO}_2$  :  $\{111\}$ ,  $\{100\}$  et  $\{110\}$ . Plusieurs calculs *ab initio* ont permis de classer la réactivité de ces plans en termes de stabilité croissante selon l'ordre  $\{100\} < \{111\} < \{110\}$  [58]. En terme de capacité à créer des lacunes d'oxygène, les travaux de Nolan et coll. classent quant à eux les plans selon l'ordre  $\{110\} < \{100\} < \{111\}$  [59].

Les différents plans sont présentés figure I.5. Les plans de type  $\{100\}$  présentent une densité atomique proche de 6,8 groupes/ $\text{nm}^2$  et des groupements moléculaires de type  $\text{Ce}_2\text{-OH}$ . C'est le plan  $\{110\}$  qui présente la plus grande densité atomique avec 9,6 groupes/ $\text{nm}^2$  et des groupements moléculaires de type  $\text{Ce}_3\text{-OH}$  ou  $\text{Ce-OH}$ . Le plan  $\{111\}$  présente le même type de groupements de surfaces mais une densité atomique plus faible, proche de 7,9 groupes/ $\text{nm}^2$ . Le plan  $\{110\}$  est le seul à présenter les deux éléments Ce et O conjointement.

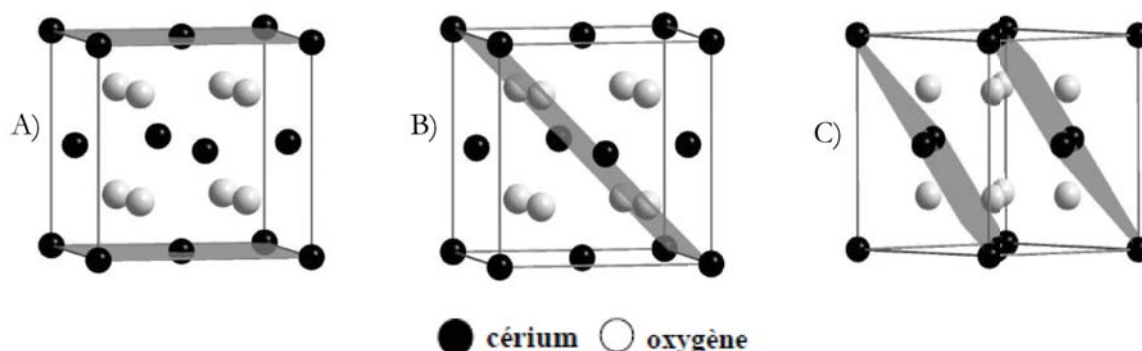


FIGURE I.5 – Différentes familles de plans de  $\text{CeO}_2$  : A)  $\{100\}$ , B)  $\{110\}$  et C)  $\{111\}$

Les paragraphes suivants dressent un bref aperçu des résultats de la littérature concernant les différentes morphologies accessibles pour le dioxyde de cérium.

**la morphologie « polyédrique »** est la forme qui se rapproche le plus de la sphère (figure I.6a). En conséquence, c'est la plus aisée à obtenir ainsi que la plus stable thermodynamiquement. Pour des tailles nanométriques, la particule est généralement monocristalline. Les plans de surface présentés par ce type de particules sont généralement des plans de type  $\{111\}$ , de plus faible énergie de surface et les moins réactifs. La présence de plans de type  $\{100\}$  est également rencontrée [27, 43, 2].



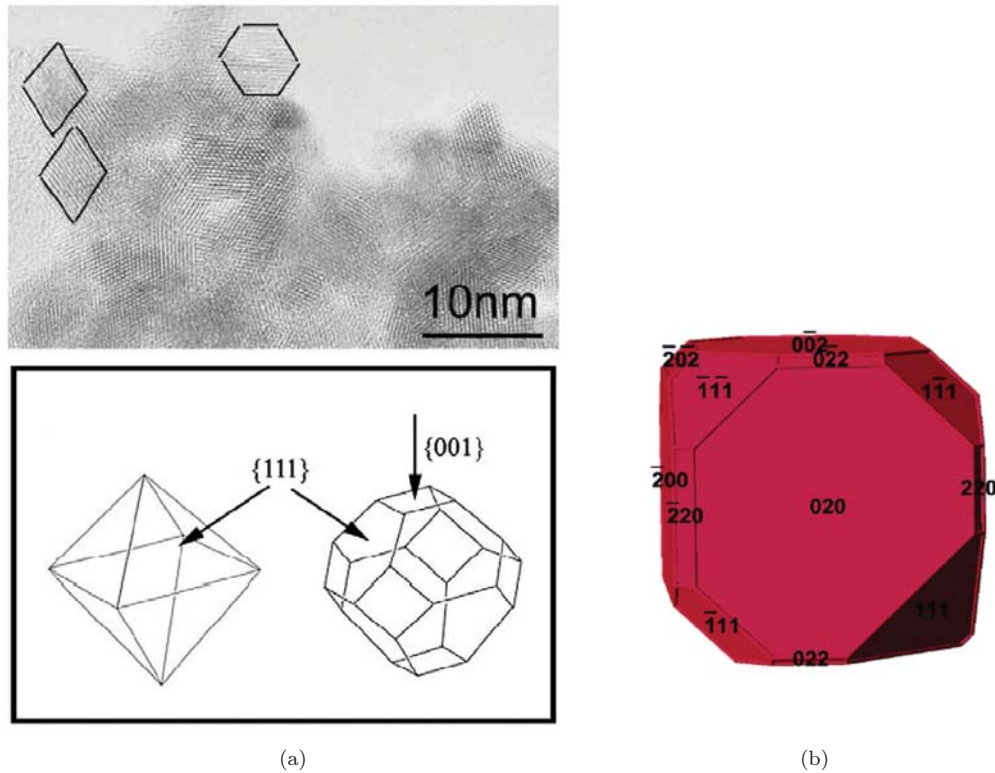


FIGURE I.6 – a) Polyèdres [2] et b) Cube [3] de CeO<sub>2</sub> et leurs plans de surface

La présence de ces plans {111} de moindre réactivité a poussé les chimistes à développer d'autres morphologies susceptibles d'exacerber la présence d'autres plans en surface plus réactifs.

**la morphologie « cubique »** s'obtient généralement à l'aide de protocoles expérimentaux parfaitement contrôlés, et notamment avec l'utilisation de la synthèse solvothermale. Les différents paramètres expérimentaux (concentrations des précurseurs et des bases, température, temps de synthèse) permettent d'obtenir des cubes de tailles relativement contrôlées [44]. Les analyses complémentaires en microscopie électronique en transmission (MET) réalisées sur ces systèmes ont permis de mettre en évidence la présence de plans atomiques de type {100} en surface [3, 44, 8] (cf. figure I.6b) ainsi que la présence de chanfreins et d'arrêtes composés de plans atomiques de type {111} et {110} respectivement. La forme d'équilibre étant le polyèdre, les nanoparticules de morphologie cubique tendent vers cette morphologie s'il leur est fourni de l'énergie. En conséquence, les différents chanfreins de plan de surface {111} sont susceptibles de voir leur taille augmenter sous l'effet de la température.

**la morphologie « bâtonnet »** est la morphologie décrite comme celle susceptible d'être la plus réactive vis à vis des phénomènes d'oxydoréduction. La littérature s'accorde sur la présence en surface de plans de type {110} et {100} [43, 44, 2, 4, 60]. Les études réalisées par Feral-Martin [8] et Bugayeva [61] présentent le bâtonnet en tant que multitude de sous-unités nanométriques présentant des plans de surface de type {111} et {110}, résultats qui sont en cohérence avec les calculs *ab initio* de Sayle et coll. [62]. La croissance du bâtonnet suit la direction [110] selon plusieurs équipes de recherche [43, 44, 45, 2, 8] et la direction [100] selon les travaux réalisés par Ahniyaz et coll. et Yan et coll. [31, 60] (illustration figure I.7 de la page suivante).



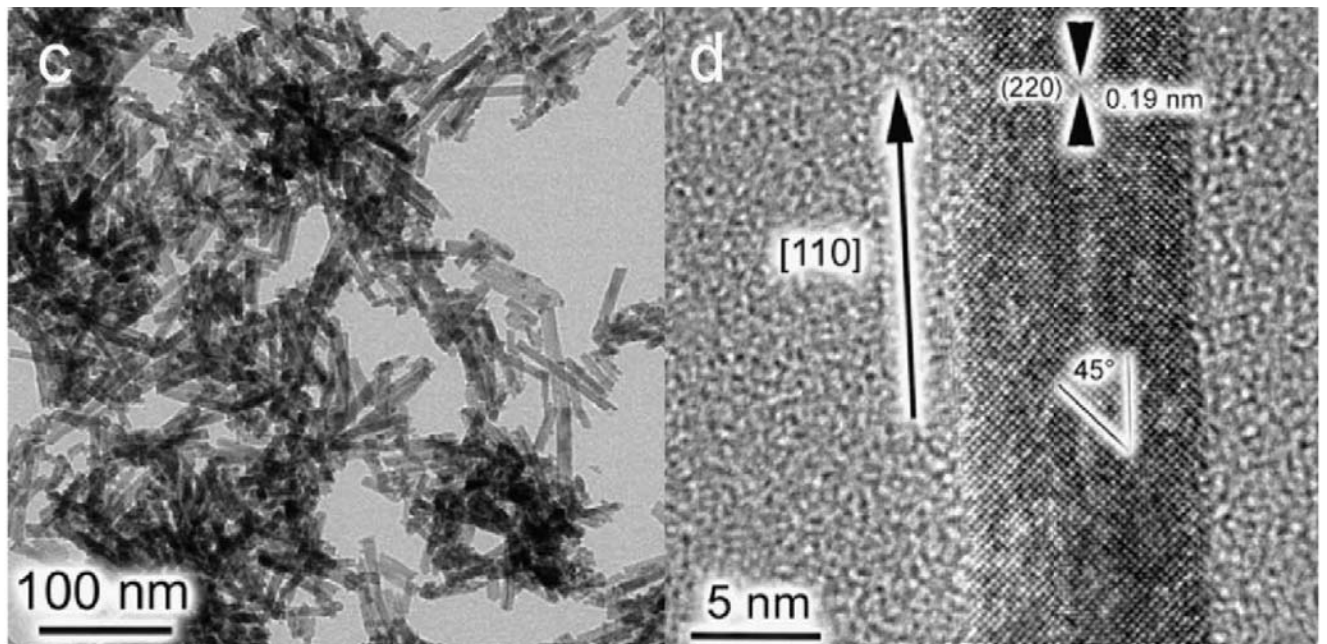


FIGURE I.7 – Bâtonnet de CeO<sub>2</sub> et son axe de croissance [4]

D'autres morphologies plus exotiques ont été présentées dans la littérature. Pour la plupart, ce sont des structures dérivées de la structure « bâtonnets » tel que des « tubes » [63], des « aiguilles » [64] ou encore des « fils » [4, 65, 66].

Plusieurs morphologies sont disponibles pour le dioxyde de cérium. Dans le cadre de cette étude, la synthèse des morphologies « cube » et « bâtonnet » est envisagée en raison de la plus grande réactivité des plans en surface ainsi favorisés.

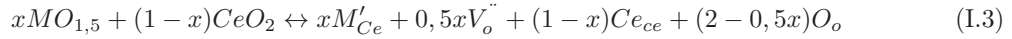
## I.2 Les composés $Ce_{1-x}M_xO_{2-y}$

La section précédente a permis de faire un rapide état de l'art sur le dioxyde de cérium, ses morphologies et les différentes voies d'obtention de cet oxyde. Dans cette partie, nous allons présenter de façon non exhaustive les différentes solutions solides  $Ce_{1-x}M_xO_{2-y}$  rapportées dans la littérature.

### I.2.a Considérations générales sur l'incorporation d'un métal M au sein de $CeO_2$

$CeO_2$  cristallise dans une structure de type fluorine. Considérons la solution solide  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ . Lorsque M présente un degré d'oxydation +II ou encore +III, on parle de substituant aliovalent. La structure doit dans ce cas compenser l'excès de charges négatives induites par l'incorporation de  $M^{+II,+III}$  au réseau. Trois mécanismes peuvent rétablir l'électroneutralité de la maille, et par exemple dans le cas de  $M^{+III}$  :

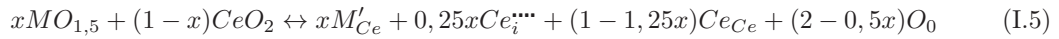
1. Lorsque des ions  $M^{3+}$  sont substitués aux ions  $Ce^{4+}$ , il peut y avoir création d'une lacune d'oxygène. En notation de Kröger et Vink [67], cette compensation peut s'écrire :



2. Lorsque des ions  $M^{3+}$  sont substitués aux ions  $Ce^{4+}$ , création d'une position interstitielle de  $M^{3+}$  :



3. Lorsque des ions  $M^{3+}$  sont substitués aux ions  $Ce^{4+}$ , création d'une position interstitielle de  $Ce^{4+}$  :



Dans le cas du dioxyde de cérium, les études ont montré que la compensation par la création de lacunes (équation I.3) est la plus favorable [20, 68]. Ce résultat est en totale cohérence avec les défauts intrinsèques que l'on peut trouver dans  $CeO_2$  (principalement, la formation de lacunes d'oxygène [20]). Cependant, pour les petits cations de rayons ioniques inférieurs à 0,8 Å, la littérature montre qu'il est possible dans certains cas de favoriser également la compensation par la création de sites interstitiels de  $M^{3+}$  (équation I.4) [20].

Ainsi, les différents sites du fer dans la structure du  $CeO_2$  vont donc avoir un impact direct sur le paramètre de maille et éventuellement sur le groupe d'espace. Outre le rayon ionique de l'élément utilisé pour la solution solide, sa répartition dans le réseau est susceptible de modifier l'organisation structurale.

### I.2.b Les solutions solides à base de cérium

La littérature sur le dioxyde de cérium est très riche, les propriétés de  $CeO_2$  lui conférant de multiples applications potentielles, comme cela a été évoqué dans l'introduction de ce manuscrit. L'étude de plusieurs solutions solides a conduit à la synthèse et à la caractérisation de nombreux nouveaux composés. Toutes les caractéristiques de ces solutions solides ne seront pas évoquées ici mais un rapide aperçu de leurs différentes propriétés structurales et de réactivité sera proposé. Le cas du fer sera quant à lui détaillé dans la partie I.3.

On peut distinguer plusieurs « familles » de solutions solides de type  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ . Le choix de M se fait selon la propriété visée.

Le tableau I.2 dresse une liste non exhaustive des composés synthétisés et de leur domaine d'existence ainsi que des rayons ioniques des cations incorporés et de leur coordinence.

Substituant	Composition	Rayon ionique (Å) <sup>a</sup> et coordinence	Propriétés	Référence
Ca <sup>II</sup>	0 < x < 0,3	1,12 [8]	abs. UV	[7, 69, 70, 71]
Ti <sup>IV</sup>	?	0,61 [6]	catalyse redox	[72, 73, 74, 75, 76, 77]
Cr <sup>III,VI</sup>	?	0,61 [6], 0,44 [6]	catalyse redox	[78, 79, 80, 81, 82]
Mn <sup>II,III,IV?</sup>	?	0,83 [6], 0,69 [6], 0,53 [6]	catalyse redox	[72, 83, 84, 85, 86]
Fe <sup>III</sup>	0 < x < 0,3	0,64 [6]	catalyse redox	cf. partie I.3
Zn <sup>II</sup>	0 < x < 0,3	0,74 [6]	abs. UV	[69, 87, 88]
Ga <sup>III</sup>	0 < x < 0,25	0,62 [6]	catalyse redox	[89, 90, 91]
Y <sup>III</sup>	0 < x < 0,3	1,021 [8]	SOFC / abs. UV	[92, 10, 93]
Zr <sup>IV</sup>	0 < x < 1	0,84 [8]	catalyse redox	[10, 94, 95, 96, 97, 98, 99]
La <sup>III</sup>	0 < x < 0,5	1,16 [8]	catalyse redox	[100, 101, 102, 5, 103]
Pr <sup>III,IV</sup>	0 < x < 0,5	1,12 [8] et 0,96 [8]	catalyse redox	[10, 102, 104, 105, 106]
Nd <sup>III</sup>	0 < x < 0,2	1,11 [8]	SOFC	[5, 107, 108, 109, 92]
Sm <sup>III</sup>	0 < x < 0,3	1,08 [8]	SOFC	[92, 103, 6, 110, 111, 112]
Eu <sup>III</sup>	0 < x < 0,3	1,07 [8]	Oxydation du CO	[92, 5, 113, 114]
Gd <sup>III</sup>	0 < x < 0,5	1,05 [8]	SOFC	[92, 5, 6, 115, 116, 111]
Tb <sup>III,IV</sup>	0 < x < 0,3	1,04 [8] et 0,88 [8]	-	[5, 117]

Tableau I.2 – Exemple de substitution dans les oxydes mixtes de terres rares à base de cérium, <sup>a</sup> tables Shannon et Prewitt [18]

Les solutions solides mixtes de terres rares (TR) de type Ce<sub>1-x</sub><sup>+IV</sup> TR<sub>x</sub><sup>+III/+IV</sup> O<sub>2-δ</sub> sont bien référencées dans la littérature. La substitution d'une autre terre rare au cérium telle que La, Pr, Nd, Eu, Gd ou encore Te a été abondamment étudiée. A l'exception du praséodyme et du terbium, la substitution de la TR se fait sous sa forme trivalente et conduit ainsi à la stabilisation de lacunes d'oxygène.

Plusieurs métaux de transition (MT) sont également couramment utilisés en tant que substituants. Les solutions solides peuvent s'écrire sous la forme Ce<sub>1-x</sub><sup>+IV</sup> MT<sub>x</sub><sup>+II/+III/+IV</sup> O<sub>2-δ</sub> en prenant en compte les différents degrés d'oxydation du métal de transition. Le nickel, cuivre et cobalt présentent des taux de substitution très faibles (<5 %) et ne figurent pas dans ce tableau car aucune preuve n'est fournie concernant l'incorporation de ces ions. L'application principale de ce type de système est généralement la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone (Au/NiCe ou encore Au/CuCe par exemple) [118].

Concernant le chrome et le titane notamment, les résultats de la littérature sont disparates. Selon plusieurs équipes de recherche [78, 79, 80, 81], il n'existe aucune solution solide de type Ce<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub>, le chrome s'organisant en surface sous forme d'unités de type Cr<sup>6+</sup> O<sub>3</sub> ou Cr<sub>2</sub><sup>3+</sup> O<sub>3</sub>. Pour Singh et coll. [82], la solution solide s'étend jusqu'à x = 0,33 bien que sa stabilité en température ne soit pas conservée au delà de T = 600 °C (synthèse hydrothermale).

Dans le cas du titane, la largeur des pics DRX présentés pour une solution solide riche en titane rend difficile toute détermination de la limite de solubilité [73, 76, 77, 119]. L'étude en XAFS couplée à une analyse

RMN réalisée par Dutta et coll. [74] sur des composés de type  $Ce_{1+x}Ti_xO_{2-\delta}$  montre la présence de titane dans un site distordu de type [4 + 4] avec 4 liaisons Ti-O proche de 1,9 Å et 4 autres à 2,5 Å. Dans ce cas, le titane semble être dans le même site que le cérium, bien que dans un site plus distordu, avec une coordinence égale à 8.

On peut noter l'étude des solutions solides de type  $Ce_{1-x}^{IV}AE_x^{II}O_{2-\delta}$  avec AE un alcalino-terreux de type calcium ou strontium [7, 70] ou encore la substitution par des métaux à paire libre ( $6s^2$ ) de type bismuth [120] ou plomb [121].

Au vu de ce tableau et de cette réflexion, le dioxyde de cérium semble susceptible d'accueillir deux types d'éléments : ceux dont le rayon ionique se situe entre 0,6 Å et 0,7 Å et ceux dont le rayon ionique se rapproche de celui du  $Ce^{4+}$ , à savoir 0,97 Å. On sait que les plus gros ions sont susceptibles de substituer le cérium et d'occuper un site [8] de la maille fluorine. La plus faible valeur des rayons ioniques ainsi que la plus forte affinité des autres éléments pour un site [6] laissent supposer une incorporation plus complexe des éléments dans la structure fluorine.

### I.2.b.1 Vers une amélioration des propriétés en catalyse redox

De l'oxydation du méthane ou du monoxyde de carbone à l'amélioration des propriétés de transport de l'oxygène, c'est sans conteste en catalyse d'oxydoréduction que les solutions solides de  $CeO_2$  sont les plus intensément étudiées (cf. tableau I.2 de la page précédente). Les qualités nécessaires à ce type de matériaux sont principalement une bonne capacité de stockage ainsi qu'une bonne mobilité de l'oxygène, afin d'améliorer les propriétés de réductibilité ou de transport de l'oxygène.

La terre rare la plus couramment utilisée pour la substitution du cérium est le praséodyme de configuration électronique  $[Xe]4f^1$ . Plusieurs méthodes de synthèse ont été explorées pour élaborer ce type de composé : la synthèse hydrothermale [10], par coprécipitation [104], voie sol-gel [105] ou encore par voie solide [102]. Selon les études de Narula et coll. [105], la solution solide de structure cristalline fluorine est conservée pour  $x$  allant de 0 à 0,5. Le praséodyme a la particularité de présenter un oxyde mixte de type  $Pr_{0,66}^{IV}Pr_{0,33}^{III}O_{1,83}$  et s'accommode donc bien des deux degrés d'oxydation  $+III$  et  $+IV$ . Les ions Pr sont plus réductibles que les ions Ce (39 eV et 36,8 eV respectivement pour les énergies de quatrième ionisation) et plus oxydants en solution ( $E^0(Pr^{III}/Pr^{IV}) = 2,7V/ENH$  et  $E^0(Ce^{III}/Ce^{IV}) = 1,7V/ENH$ ). Les caractérisations menées sur ces matériaux ont montré une diminution de la température de première réductibilité des oxydes mixtes Ce-Pr selon la composition et la voie de synthèse utilisée [102, 106, 104].

Certains métaux de transition sont également de bons substituants au cérium pour ces applications. La solution solide  $Ce_{1-x}Zr_xO_{2-\delta}$  en particulier a fait l'objet de nombreuses recherches. Il a été montré que la substitution du  $Zr^{IV}$  au  $Ce^{IV}$  conduisait à l'augmentation des capacités de stockage de l'oxygène à une plus basse température [94, 97, 98] et à une meilleure stabilité thermique de la surface spécifique. Là encore, différents modes de synthèse ont été envisagés comme la coprécipitation, la voie citrate [94], la combustion assistée par chauffage micro-ondes [95] ou encore la voie hydrothermale [122]. Les recherches actuelles les plus prometteuses portent sur la synthèse de la surstructure pyrochlore  $Ce_2Zr_2O_7$  de la maille fluorine [96, 99] (cf. figure I.8 de la page suivante) à basse température qui présente une meilleure réductibilité de par sa configuration structurale. Ainsi dans le cas des ions  $Zr^{4+}$ , plusieurs déformations quadratiques, voire surstructures de la maille fluorine peuvent apparaître. Dans la structure pyrochlore, les ions  $Zr^{4+}$  occupent des sites octaédriques alors que les ions  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  sont au centre d'un site de coordinence [2 + 6]. Des files de lacunes d'oxygène apparaissent ainsi suivant la grande diagonale du cube [111] à l'origine d'une grande

mobilité de l'oxygène. On va donc favoriser non seulement la présence d'un grand nombre de lacunes d'oxygène mais également augmenter leur mobilité et conférer ainsi à ces composés de bonnes propriétés de réductibilité et de stockage de l'oxygène pour la catalyse 3 voies.

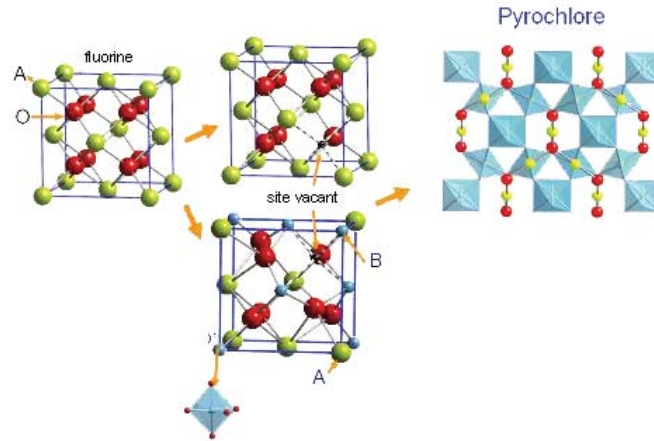


FIGURE I.8 – Structure pyrochlore : surstructure de la fluorine

### I.2.b.2 Vers une amélioration des propriétés de conductivité ionique (SOFC)

Plusieurs oxydes à base de cérium sont actuellement envisagés pour une application en tant qu'électrolyte solide pour les piles à combustible à basses températures [123, 124]. Afin d'obtenir un bon électrolyte solide, le matériau doit présenter de bonnes propriétés de conduction ionique, une conduction électronique négligeable ainsi qu'une bonne stabilité chimique et thermique. Les électrolytes de structure fluorine les plus développés sont les structures à base de zirconium stabilisées par l'yttrium (YSZ).

L'utilisation d'oxydes à base de cérium à des températures élevées (entre 700 et 1000 °C) s'accompagne de plusieurs inconvénients. Pour cette gamme de températures, les oxydes à base de cérium sont susceptibles de stabiliser des lacunes d'oxygène et du cérium trivalent en raison de ses propriétés de réductibilité [20]. Or, cet état de valence mixte  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  va se traduire par l'augmentation de la conductivité électronique dans cette gamme de température [20], paramètre à éviter pour ce type d'application. C'est pour cette raison que les oxydes à base de cérium sont utilisés préférentiellement dans des applications basses températures (500 à 600 °C).

Les solutions solides les plus étudiées dans le cadre de cette application sont les solutions solides  $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$  [103, 112] et  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$  [6, 111, 115, 124]. Ces matériaux, élaborés à l'aide de plusieurs voies de synthèse, présentent les meilleures conductivités ioniques en raison de la présence d'une terre rare trivalente qui va permettre de stabiliser un taux de lacunes d'oxygène optimal ( $x = 0,1-0,15$ ) au sein du réseau.

### I.2.b.3 Vers une amélioration des propriétés d'absorption de rayonnement UV

L'oxyde de titane est utilisé comme absorbeur UV avec un gap optique à la frontière UV-Visible. Cependant, il possède des propriétés photocatalytiques induisant la création de radicaux libres qui peuvent altérer la matière organique (bois, plastique, peau...) qu'il doit protéger. Des oxydes comme ZnO ou  $CeO_2$  possèdent des gaps optiques à la frontière UV-visible associés à des indices de réfraction plus faibles dans le visible



que  $\text{TiO}_2$  pour limiter les effets de blanchiment. Plusieurs travaux de recherches ont en outre montré que l'activité photocatalytique du  $\text{CeO}_2$  était faible comparée à celle de l'oxyde de titane.

Le dioxyde de cérium est un oxyde qui présente une bande interdite de 3,2 eV associée à une forte absorption dans l'UV. Sous sa forme pure,  $\text{CeO}_2$  ne bloque qu'une partie des UVA de longueurs d'onde élevées. L'absorption se fait par un transfert de charge entre les orbitales 2p pleines de l'oxygène et les niveaux 4f vides du cérium. Les recherches actuelles portent notamment sur la substitution d'un élément au cérium susceptible de déplacer la zone d'absorption vers les plus petites longueurs d'onde (bande interdite plus proche de 3,1 eV). Plusieurs solutions solides à base de cérium sont actuellement à l'étude. Parmi elles, des solutions solides de type  $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$  [69, 72, 125] ou des substitutions plus complexes par exemple avec des terres rares et des éléments de transition comme  $(1-x)\text{CeO}_2(x/7)\text{Y}_6\text{WO}_{12}\square_2$  [126] ou encore  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$  [7, 69, 70, 127]. Nous n'entrerons pas dans les détails, mais encore une fois le type de synthèse utilisé va avoir une importance sur les propriétés finales du matériau. En effet, selon les conditions de synthèse, on peut favoriser l'obtention d'une solution solide Ce/Ca présentant deux types de morphologies : bâtonnets et octaèdres [69]. Ces différences de morphologie vont engendrer des propriétés caractéristiques déjà évoquées dans la section précédente.

#### I.2.b.4 Considérations structurales des différentes solutions solides existantes

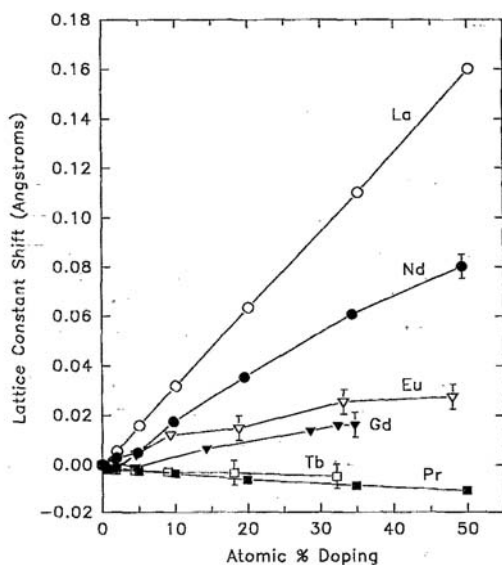


FIGURE I.9 – Evolution du paramètre de maille des différentes solutions solides  $\text{Ce}_{1-x}\text{TR}_x\text{O}_{2-\delta}$  avec  $\text{TR} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$  et  $\text{Pr}$  [5]

sur la solution solide  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$  et  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$  (figure I.10 de la page suivante). Le paramètre de maille des deux solutions solides suit une loi de Vegard dont la pente est très différente. Il augmente en effet linéairement avec la relation  $a(x) = 5,4121 + 0,0525x$  pour le gadolinium et selon  $a(x) = 5,4117 + 0,1237x$  pour le samarium. Ainsi une légère augmentation du rayon ionique de l'ion TR affecte grandement le réseau du dioxyde de cérium d'un point de vue stérique ou contribue à accroître l'amplitude de variation du

La figure I.9 issue de la publication de McBride et Coll. [5] présente l'évolution de la différence entre le paramètre de maille de  $\text{CeO}_2$  et celui de la solution solide  $\text{Ce}_{1-x}\text{TR}_x\text{O}_{2-\delta}$  en fonction du pourcentage de la terre rare substituante.

On peut voir que le paramètre de maille de la solution solide des  $\text{TR}^{III}$  suit une progression linéaire croissante avec la TR substituante, variation d'autant plus importante que la TR est volumineuse. L'ajout d'un ion trivalent substituant le cérium tétravalent induit non seulement la présence de lacunes d'oxygène mais influence aussi les distances Ce-O qui augmentent lorsqu'une TR volumineuse comme le lanthane est présente. Le terbium et le praséodymium ne suivent pas la tendance générale car ils se trouvent à l'état tétravalent dans cette solution solide et non plus trivalent.

Zha. et coll. [6] ont présenté l'évolution du paramètre de maille après calculs mathématiques à partir d'une indexation par la méthode Rietveld réalisée

paramètre de maille. Cet effet est majeur dans le cas du lanthane.

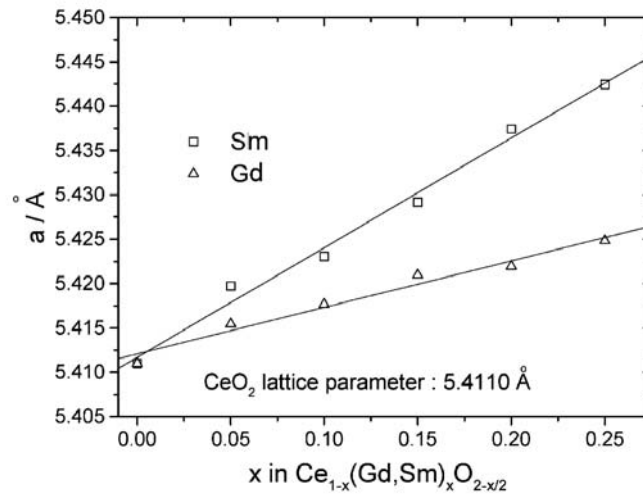


FIGURE I.10 – Evolution du paramètre de maille des solutions solides  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$  ( $\Delta$ ) et  $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$  ( $\square$ ) [6]

On peut également considérer le cas du calcium. La figure I.11 présente l'évolution du paramètre de maille de la solution solide en fonction de x telle que présentée par Sronek et coll. [7]. Le paramètre de maille suit une loi de Vegard et augmente avec x croissant. De plus, l'augmentation de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction semble montrer la diminution de la taille des cristallites avec l'insertion du substituant. Ces résultats ont également été confirmés par Truffault et coll [125].

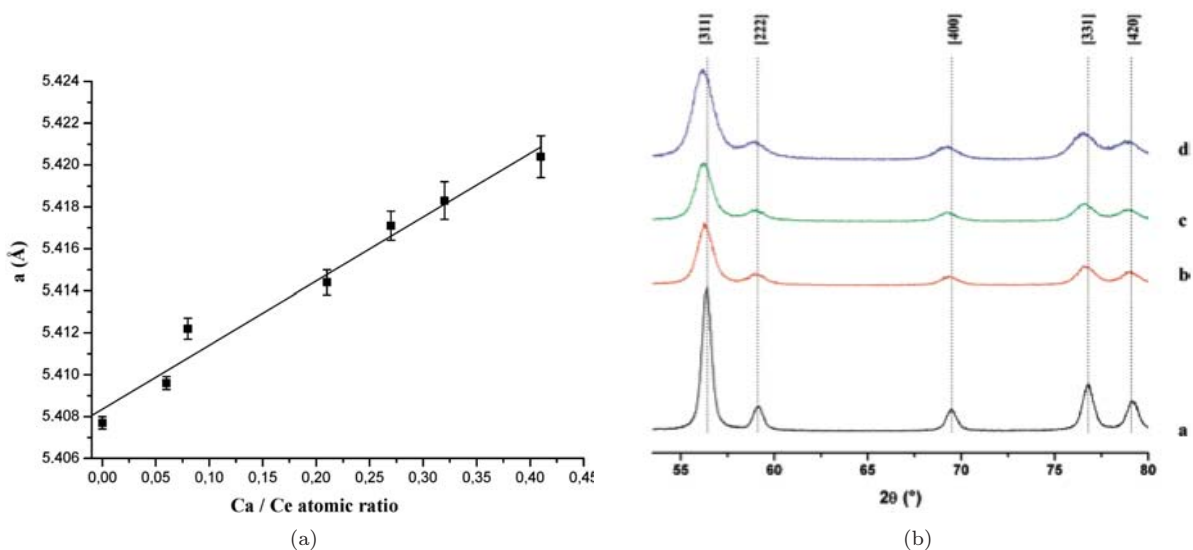


FIGURE I.11 – a) Evolution du paramètre de maille de la solution solide  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x}$  et b) diffractogrammes RX associés à la solution solide pour  $x=0,09$  (a),  $0,13$  (b),  $0,25$  (c) et  $0,29$  (d) [7]

Nous n'allons pas décrire ici l'évolution du paramètre de maille de toutes les solutions solides évoquées

précédemment. Deux points importants ressortent cependant des différentes publications. Tout d'abord, l'évolution linéaire du paramètre de maille en fonction de  $x$  pour une solution solide de type  $Ce_{1-x}M_xO_{2-y}$ . Un autre paramètre qui semble récurrent est la diminution des tailles de cristallites avec l'insertion de  $M$ .  $MO_x$  ne cristallisant parfois pas dans la même structure cristalline,  $M$  est susceptible de préférer une coordinence différente de celle du cérium. On va ainsi favoriser la présence de sites distordus et de coordinence inférieure à 8 susceptibles de modifier le paramètre de maille. Par ailleurs, il est intéressant de souligner que la création de lacunes d'oxygène qui devrait contribuer à diminuer le paramètre ne semble pas affecter l'évolution linéaire de ce paramètre de maille avec le taux de substituants. La taille de l'ion substituant semble systématiquement l'emporter sur l'effet induit par les lacunes d'oxygène.

Un grand nombre de solutions solides à base de  $CeO_2$  ont été référencées. De plus, plusieurs voies de synthèse ont été explorées visant à découvrir de nouvelles solutions solides à base de  $CeO_2$ . La diversité des substituants disponibles met en évidence la grande complexité de la structure fluorine de  $CeO_2$  qui est susceptible d'accueillir des cations de tailles et de nature chimique bien différentes pour des rayons ioniques de substituants variant de 0,62 à 1,12 Å. Deux paramètres intéressants sont à noter : l'évolution linéaire du paramètre de maille avec  $x$ , ainsi que la diminution de la taille des cristallites avec  $x$  croissant.

Dans le cadre de notre étude, c'est le fer qui sera envisagé comme élément de substitution. En tant que métal de transition, c'est un élément peu cher et très abondant. Les études réalisées sur la solution solide montrent des propriétés améliorées du dioxyde de cérium substitué au fer en catalyse hétérogène ou en filtre anti-UV notamment. La partie suivante présentera les différents résultats rapportés dans la littérature sur le système  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$ . En outre, et comme cela a été montré dans le cas de plusieurs autres solutions solides à base de titane ou de chrome par exemple, les limites de solubilité et l'évolution du paramètre de maille de la solution solide ne sont pas encore clairement définies dans la littérature.



### I.3 Cas du fer : la solution solide $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\frac{x}{2}}$

La solution solide  $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$  a fait dernièrement l'objet de nombreuses recherches. Les voies de synthèse permettant l'obtention de la solution solide ont été résumées dans le tableau I.3 de la page suivante, avec quelques paramètres physico-chimiques clé.

**Voies de synthèse :** La synthèse la plus couramment utilisée est la voie par coprécipitation [107, 133, 12, 128, 131, 137, 141, 144, 145, 146]. Les équipes de Lv [134] et Kaminura [135] ont utilisé une synthèse par voie citrate pour l'obtention de leurs nanoparticules. Kaneko et coll. [136] et Gupta et coll. [143] ont quant à eux développé une synthèse par autocombustion. Laguna et coll [129, 147] ont privilégié une synthèse par voie sol-gel, Liang et coll. [9] une synthèse par imprégnation. Singh et coll. synthétisent leurs particules par voie hydrothermale [10, 138] ou par sonication [132], Feral-Martin et coll. [8] utilisent une voie assistée par chauffage micro-ondes. Enfin, la voie solide de chamottage-broyage a été exploitée par Pérez-Alonzo et coll. [128].

#### I.3.a Caractérisation de la solution solide

##### I.3.a.1 Analyse structurale

Plusieurs auteurs ont rapporté la ségrégation de deux phases pour des concentrations en fer  $x$  entre 0,15 et 0,2. Pour une teneur en fer supérieure à 0,2, la famille de pics attribuable à l'hématite- $\alpha$ , synonyme de la présence d'une limite de solubilité du fer dans  $\text{CeO}_2$ , a en effet été mise en évidence par DRX. La figure I.12 présente l'évolution des diffractogrammes RX avec la teneur en fer telle que présentée par Feral-Martin et coll [8].

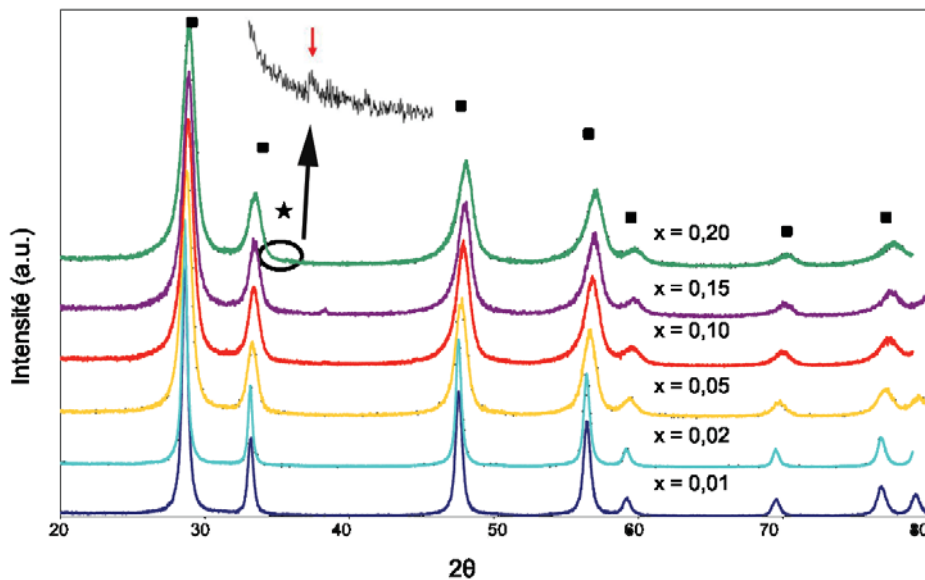


FIGURE I.12 – Diffractogrammes RX de la solution solide  $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\frac{x}{2}}$  préparée par synthèse assistée par chauffage micro-ondes [8], ■  $\text{CeO}_2$ , ★  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Ce résultat a été retrouvé pour des composés préparés par plusieurs voies de synthèse : par coprécipitation

$Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$	Synthèse	Limite de solubilité	valeur du paramètre de maille (Å)	Surface spécifique ( $m^2/g$ )	Référence
0, 0,5, 0,85, 0,95, 1	co-précipitation	0,5			Pérez-Alonso [128]
0,5, 0,85	chamottage-broyage	<0,5			Pérez-Alonso [128]
0,1	pseudo sol-gel	nd		55 (x = 0,1)	Laguna [129]
0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 1	co-précipitation	<0,2			Li [130]
0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1	co-précipitation	0,2		69 (x = 0,2)	Tang [12]
0, 0,05, 0,1, 0,2, ..., 0,8, 0,9, 1	co-précipitation (urée)	<0,3		60 (x de 0 à 0,15), 39 pour x = 0,2	Bao [131]
0, 0,15, 0,25, 0,33, 0,5	sonication	0,45	5,384 (x = 0,15), 5,339 (x = 0,33)		Singh [132]
0,015, 0,036, 0,074, 0,90	co-précipitation	nd			Pandey [133]
0,01, 0,05, 0,1, 0,2, 0,3	co-précipitation	nd			Wang [11]
0, 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 1	impregnation	0,2		proche de 140	Liang [9]
0,1, 0,2	voie citrate	>0,2			Lv [134]
0, 0,2, 0,5, 0,7, 0,9, 1	voie citrate	<0,5			Kaminura [135]
0,05, 0,07, 0,11, 0,15, 0,2, 0,3	combustion (urée nitrate)	0,2			Kaneko [136]
0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1	co-précipitation	<0,2	5,392Å (x = 0,15)		Li [137]
0,05, 0,15	hydrothermale	>0,15			Li [138]
0,3	co-précipitation				Li [139]
0,1, 0,25, 0,5	pseudo sol-gel	<0,25	5,386 (x = 0,1)		Laguna [129]
0,05, 0,15	co-précipitation	<0,15	5,408 (x = 0,15)	92 (x = 0,05) et 77 (x = 0,15)	Aneggi [140]
0,05, 0,1, 0,15	précipitation	<0,1	5,44 (x = 0,15)		Dhannia [141]
0,05, 0,1, 0,15	hydrothermal	<0,2	5,403 (x = 0,15)		Singh [10]
0, 0,02, 0,05, 0,1, 0,15, 0,2	assistée chauffage microonde	<0,2	de 5,41 à 5,37 avec x croissant	selon morphologie (40 à 100)	Feral-Martin [8]
0, 0,2, 0,5, 0,8, 1	co-précipitation	<0,5			Neri [142]
0,1	combustion	nd			Gupta [143]
0, 0,1, 0,2, 0,3	colloïde	<0,3	5,396 (x = 0,1)	57 (x = 0,1) et 43 (x = 0,2)	Truffault [125]
0,05	co-précipitation inverse	nd	5,41 (x = 0,05)		Yue [72]

Tableau I.3 – Tableau récapitulatif sur la solution solide  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$  : voie de synthèse, pourcentages de fer, limite de solubilité, paramètre de maille et surfaces spécifiques

[137, 140], par imprégnation [9], par voie hydrothermale [10], assistée par chauffage micro-ondes [8], par auto-combustion [143] ou encore par voie citrate [134].

La littérature rapporte également quelques limites de solubilité plus élevées. On peut noter une limite de solubilité inférieure à 0,25 pour les travaux de Laguna et coll. pour une synthèse pseudo sol-gel [147]. Pour la voie de synthèse par coprécipitation ou colloïdale, d'autres travaux évoquent une limite de solubilité pour une teneur en fer  $x$  de 0,3 [125, 131].

Enfin des taux en fer très élevés, proches de  $x = 0,5$  ont été rapportés par Pérez-Alonso et coll. [128] pour une voie coprécipitation et par une voie citrate par Kaminura et coll. [135]. Toutefois pour de tels taux, la valeur du paramètre de maille ne diminue que peu et est de l'ordre de 5,37 Å, valeur équivalente à celle mise en évidence par Feral-Martin et coll. pour  $x = 0,15$ .

La limite de solubilité de la solution solide  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$  ne connaît pas encore de consensus, même si plusieurs études semblent la situer proche de  $x = 0,2$ , et ce pour plusieurs voies de synthèse.

Pour un  $x$  croissant, le paramètre de maille diminue [9, 8, 10, 125, 128, 131, 137, 140, 147] mais dans des proportions différentes. Pour un composé de formule chimique  $Ce_{0,85}Fe_{0,15}O_{1,93}$ , les paramètres de maille différent : 5,372 Å [8], 5,392 Å [137], 5,408 Å [140], 5,402 Å [10]. Cette diminution est également observée pour des composés  $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{1,95}$  (5,386 Å [147], 5,396 Å [125]). Pour des concentrations supérieures, le paramètre de maille est de 5,372 Å pour  $x = 0,5$  [128].

L'équipe de Singh et coll. [132] obtient par sonication des paramètres de maille très bas, proches de 5,339 Å pour  $x = 0,33$ . Ces travaux font état d'une haute limite de solubilité. Toutefois, la largeur importante des pics ne permet pas de vérifier l'absence d'une éventuelle contribution de  $Fe_2O_3$  dont les principales raies se situent à 32, 34, 50 et 54°. La valeur basse du paramètre de maille semble cependant confirmer qu'un taux important de fer est incorporé dans la maille du dioxyde de cérium.

Enfin, Gupta et coll. [143] et Kenako et coll. [136] ont mis en évidence une augmentation du paramètre de maille avec  $x$  croissant pour des particules préparées par autocombustion (5,416 et 5,411 Å pour  $x = 0,1$  et 0,11). Cette voie de synthèse est la seule à présenter une augmentation du paramètre de maille pour la solution solide et peut éventuellement traduire la formation de  $Ce^{3+}$  car les conditions expérimentales peuvent s'avérer réductrices (comme évoqué plus tôt).

Il est très difficile de conclure formellement sur le taux d'incorporation du fer en se basant sur le paramètre de maille. En effet, on peut voir que la voie de synthèse a une grande importance sur les valeurs mises en évidence par les différents groupes de recherche. Cependant, une très faible diminution du paramètre, alliée à des conditions de synthèse oxydantes laisse supposer qu'aucune solution solide n'est formée.

La littérature semble s'accorder sur la diminution du paramètre de maille mais dans des proportions variables avec la substitution au fer dans la structure du dioxyde de cérium. Ces variations peuvent être dues au taux de fer et/ou à la nature du fer et à son environnement (degré d'oxydation, environnement local, ségrégation, incorporation dans le dioxyde de cérium).

Comme pour le cas de la solution solide  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\frac{x}{2}}$ , plusieurs études évoquent l'élargissement des pics de diffraction avec l'ajout du substituant [9, 8, 129, 131]. Ce phénomène traduit une diminution de la taille des particules, qui a parfois été confirmée par étude BET (mesure de surface spécifique, Brunauer, Emmet et Teller) [9, 8].

**Effet de la température sur la limite de solubilité :** Dans le cas de la solution solide  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$ , une perte de la solubilité du fer dans le dioxyde de cérium semble s'initier après un traitement thermique. Perez-Alonso et coll. [148] présentent l'évolution de la limite de solubilité de  $Ce_{0,5}Fe_{0,5}O_{1,75}$  après un traitement thermique sous air à  $700^\circ C$  : les études par DRX montrent la présence de deux phases,  $CeO_2$  et  $\alpha-Fe_2O_3$ . Ce résultat a été confirmé par ailleurs : mise en évidence de l'apparition des pics de l'hématite- $\alpha$  par DRX [149, 150] après recuit jusqu'à  $950^\circ C$  ou  $900^\circ C$ .

Plusieurs équipes [134, 8] montrent les résultats en DRX obtenus sur des composés de formule  $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{1,95}$  et/ou  $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{1,9}$  lorsqu'ils sont calcinés sous air et sous  $Ar:H_2$ . Dans le cas d'une atmosphère plus réductrice (sous  $H_2$ ), le traitement thermique s'accompagne d'une ségrégation de phases et de la présence de fer métallique. La même tendance a été observée par l'équipe de Herranz et coll. [151] mais pour une température plus basse de  $450^\circ C$ .

Sous l'effet d'un traitement thermique réalisé sur la solution solide, une démixtion est observée. Pour des températures variables, l'oxyde de fer  $\alpha-Fe_2O_3$  (hématite) ou le réseau de fer métallique peuvent être formés, selon l'atmosphère utilisée (sous air ou hydrogène respectivement).

### I.3.a.2 Etude locale : degré d'oxydation du fer et environnement local

Plusieurs études ont été réalisées en spectroscopie Mössbauer sur des composés  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$ . Les différents résultats montrent la présence du fer sous sa forme trivalente et dans un site fortement déformé [8, 136, 138] (cf. figure I.13, page précédente). Kaneko et coll. [136] ont en outre corroboré la limite de solubilité proche de 0,2 par cette analyse. En effet, pour une concentration en fer supérieure, on peut voir l'apparition d'un sextuplet synonyme de la présence de  $\alpha-Fe_2O_3$ , magnétiquement ordonné à cette température. Pour des produits calcinés à  $400^\circ C$  lors de l'étude de Pandey et coll. [133], la présence de deux contributions (un sextuplet et un doublet) les ont conduit à conclure sur la présence de goethite précipitée dans la structure du  $CeO_2$ . Pour des produits calcinés à  $600^\circ C$ , la présence d'hématite a été mise en évidence.

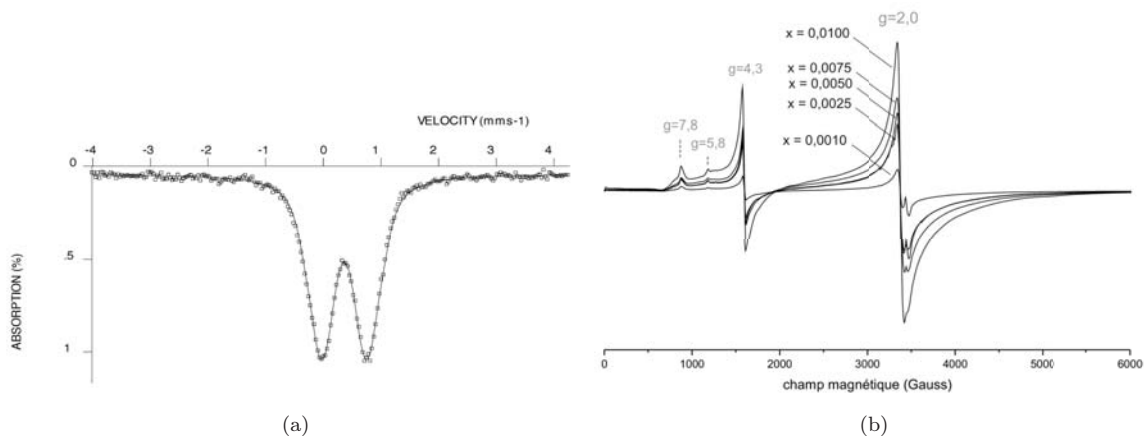


FIGURE I.13 – Analyses a) Mössbauer réalisées sur  $Ce_{0,9}^{57}Fe_{0,1}O_{1,95}$  de morphologie cubiques et b) RPE en température réalisées sur  $Ce_{0,9975}Fe_{0,0025}O_{2-\delta}$  de morphologie cubique [8]

Ces différentes études ont parfois été couplées à une analyse par résonance paramagnétique électronique (RPE) (figure I.13). Le fer semble se situer dans un environnement octaédrique et isolé  $\text{Fe}^{3+}\text{O}_6$  (signal proche de 3,9, 4,3 et 7,8 et 2 et 5,8 [8], de 2 et 4,3 [9, 138]) et s'organise également sous la forme de « clusters », à savoir un groupement de plusieurs atomes (signal proche de 2 [8]). L'équipe de Liang et coll. [9] montre la disparition du signal à  $g = 4,3$  assimilé à la présence de fer isolé pour des concentrations supérieures à  $x = 0,1$ .

Ces premiers résultats permettent de conclure que le fer des différents composés analysés se trouve sous sa forme trivalente dans un site octaédrique fortement distordu soit isolé, soit sous forme de « clusters » (regroupement de plusieurs atomes).

### I.3.a.3 Etat de surface

Des analyses par spectroscopie de photoélectrons X ont été réalisées sur des oxydes à base de cérium et de fer par plusieurs équipes [10, 131, 143].

Deux tendances différentes ont été mises en évidence : l'absence des contributions du Fe 2p pour des énergies entre 700 et 720 eV pour des concentrations inférieures à 30 % en fer [131] et la présence de deux pics entre 700 et 720 eV pour un composé de formule chimique  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{1,93}$  [10, 143]. Couplée à une analyse par DRX, l'absence d'évolution du paramètre de maille conduit à l'observation en XPS d'un fort signal de  $\text{Fe}^{3+}$  en surface attribué à un phénomène de démixtion. Par ailleurs, lors de l'incorporation des ions  $\text{Fe}^{3+}$  incorporés au réseau fluorine de  $\text{CeO}_2$ , on n'observe pas de signaux XPS attribués au fer (ou de faible intensité), parfois en raison d'un trop faible taux.

L'analyse XPS couplée à une analyse DRX peut donc nous renseigner sur la distribution des ions  $\text{Fe}^{3+}$  au sein du réseau de  $\text{CeO}_2$  ou en surface. Dans le cas d'un signal XPS conséquent, on peut envisager la présence en surface d'oxyde de fer et d'une démixtion. L'absence de signal laisse supposer une meilleure homogénéité du fer dans la structure.

### I.3.a.4 Surfaces spécifiques

La surface spécifique d'un matériau dépend principalement de son mode d'élaboration. Les résultats obtenus par les différents groupes de recherche sont relativement disparates. Le tableau récapitulatif I.3 de la page 30 présente les différents résultats obtenus après les analyses BET selon la voie de synthèse utilisée. Les valeurs reportées se situent globalement dans une échelle allant d'une vingtaine de  $\text{m}^2/\text{g}$  à environ 140  $\text{m}^2/\text{g}$  pour une voie par imprégnation [9].

### I.3.a.5 Morphologies

Les particules synthétisées dans toutes ces études correspondent principalement à la forme d'équilibre de  $\text{CeO}_2$ , à savoir un octaèdre tronqué (figure I.14) à l'exception des particules préparées par Feral-Martin et coll.[8] et par Wang et coll.[152].

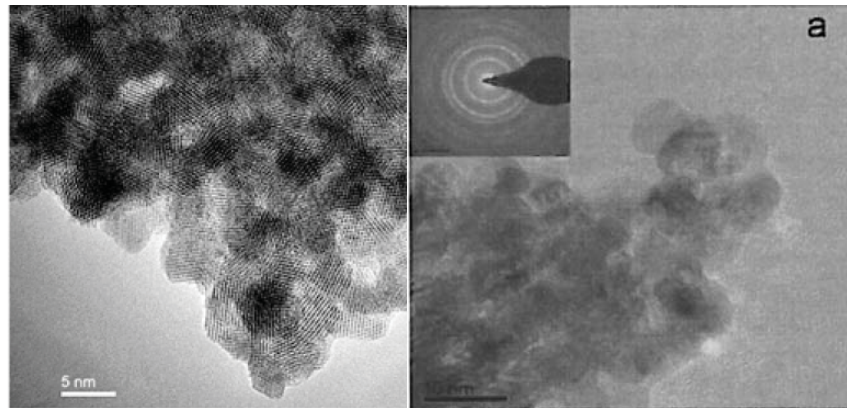
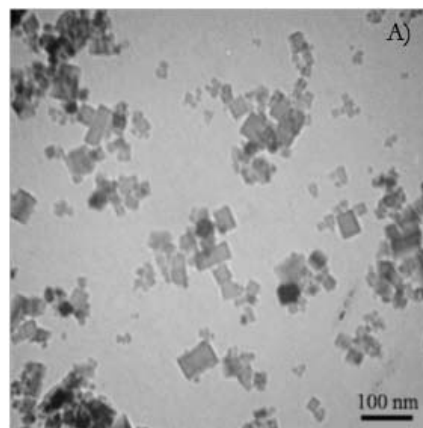
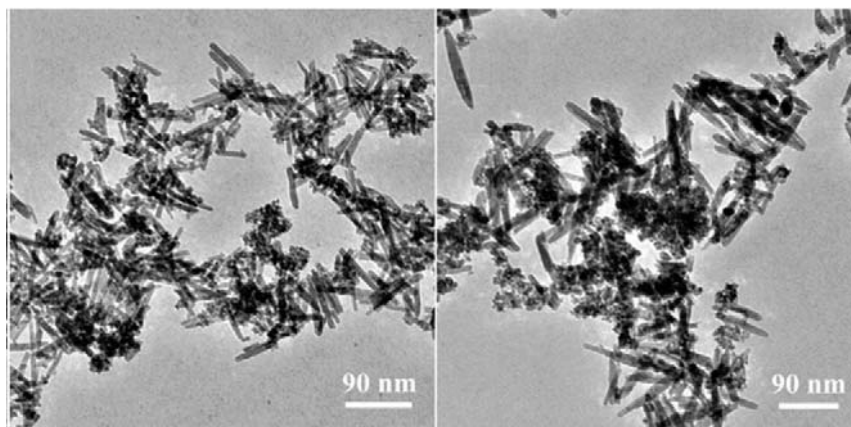


FIGURE I.14 – Clichés de MET de particules préparées par imprégnation et synthèse hydrothermale [9, 10]

Feral-Martin [8] a présenté la synthèse de cubes (figure I.15) et de bâtonnets avec la voie assistée par chauffage micro-ondes. L'équipe de Wang et coll. a synthétisé des bâtonnets par coprécipitation d'une taille comprise entre 80 et 100 nm de longueur et environ 20 nm de diamètre comme l'illustre la figure I.15.



(a)



(b)

FIGURE I.15 – Clichés de MET illustrant le contrôle de morphologie de particules substituées au fer de morphologie a) cubique pour  $x = 0,02$  [8] et b) bâtonnets pour  $x = 0,05$  et  $0,1$  [11]



A notre connaissance, les deux études présentées dans ce paragraphe sont les seules à avoir mis en évidence l'incorporation du fer dans des oxydes à base de Ce de morphologie contrôlée.

### I.3.a.6 Réactivité

Des analyses de réduction en température programmée (TPR) sous  $H_2$  (5%) ont été réalisées par plusieurs équipes. L'ensemble des résultats montrent une diminution des températures de première réductibilité en comparaison d'un oxyde de cérium non substitué [129, 9] (illustration figure I.16, Tang et coll.[12]). Plusieurs études [9, 130, 12] ont montré que le taux de fer dans la structure jouait un rôle sur les propriétés d'oxydoréduction des matériaux. Les analyses TPR sous  $H_2$  pour des oxydes à base de cérium partiellement substitués au fer montrent l'apparition d'un pic de réduction à plus basse température et notamment vers  $T = 340^\circ C$ , température proche de la réduction de  $Fe^{3+}$  en  $Fe^{2+}$  dans l'oxyde  $Fe_2O_3$  [153]. Par ailleurs, on mentionne d'autres zones de réductibilité à  $T < 600^\circ C$  pouvant correspondre à la réduction du  $Fe^{3+}$  ou du  $Ce^{4+}$ .

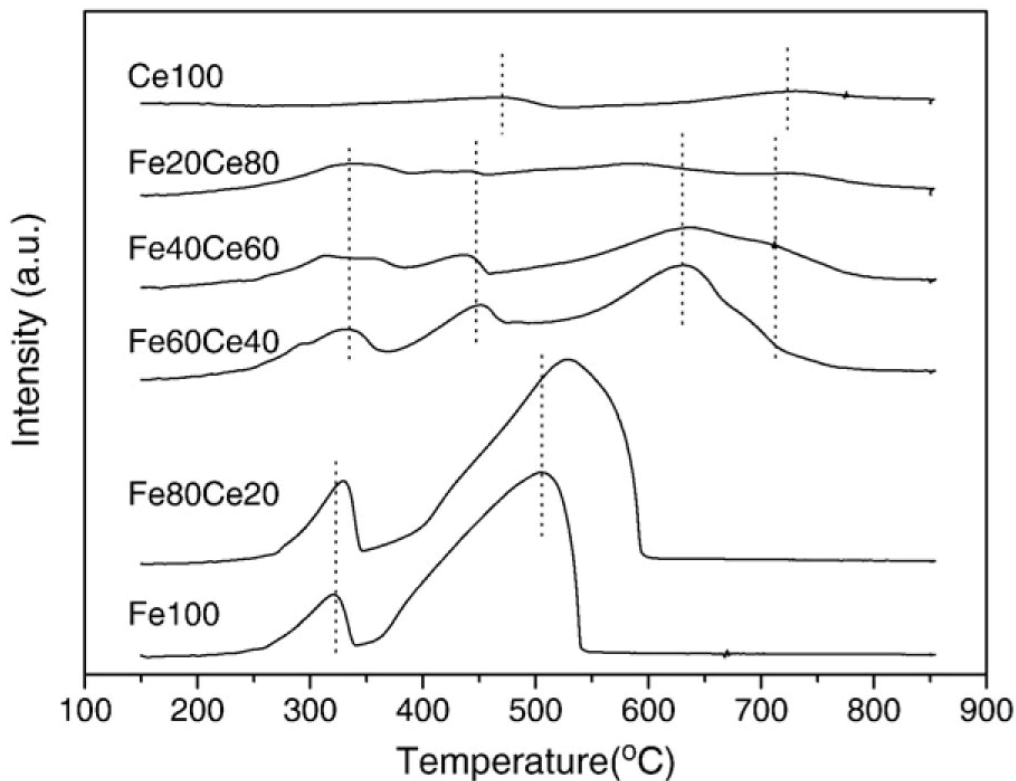


FIGURE I.16 – TPR sous  $H_2$  pour une série de composés  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$  avec  $x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$  et  $1$  (de Tang et coll. [12])

Les analyses réalisées en TPR sous  $H_2$  s'accordent sur les très bonnes propriétés de réactivité sous atmosphère réductrice de  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-x/2}$  par rapport au dioxyde de cérium pur. L'influence du taux de fer sur ces propriétés n'a pas été clairement explicitée.

## I.4 Conclusion

En conclusion, la structure et les propriétés de  $\text{CeO}_2$  ont été étudiées ainsi que les différentes morphologies accessibles et leurs plans de surface. Un grand nombre de solutions solides à base de cérium sont référencées. L'élément de substitution M peut aussi bien faire partie de la famille des lanthanides que certains métaux de transition pour lesquels la coordinence va changer radicalement par rapport à celle de l'ion terre rare. Les taux de substitution sont souvent plus faibles pour les éléments de transition et il est difficile de conclure sans ambiguïté sur le taux substitué au cérium.

En choisissant la synthèse mise en oeuvre, ainsi que le taux et la nature de M, il est possible de moduler les propriétés physico-chimiques du  $\text{CeO}_2$ . Dans le cas de l'incorporation d'un élément de transition comme  $\text{Fe}^{3+}$  dans  $\text{CeO}_2$ , de nombreuses questions demeurent telles que la limite de solubilité, la présence d'un  $\text{Fe}^{3+}$  dans un site octaédrique ou encore les corrélations structure et réactivité qui font l'objet de cette thèse. De manière générale, la substitution du cérium par un ion divalent ou trivalent semble s'accompagner d'une augmentation ou d'une diminution du paramètre de maille selon la taille de M. Les morphologies différentes accessibles au  $\text{CeO}_2$  ont été présentées ainsi que les plans de surface associés.

Concernant la solution solide  $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\frac{x}{2}}$ , les résultats issus des différentes techniques de caractérisation physico-chimiques sont disparates. La limite de solubilité est corrélée à la voie de synthèse utilisée. Aucun consensus n'a pu être dégagé sur le paramètre de maille, ses valeurs en fonction du taux de fer ainsi que son évolution. La littérature s'accorde cependant sur la meilleure réactivité des composés  $\text{CeO}_2$  substitués au  $\text{Fe}^{3+}$  par rapport à  $\text{CeO}_2$  pur.



## Chapitre II

# Elaboration et caractérisation des composés de type $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\frac{x}{2}}$

### II.1 Introduction

Les solutions solides de type  $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-y}$  sont extensivement étudiées en raison de leurs très bonnes propriétés (propriétés de conductivité, de stockage de l'oxygène, de réductibilité...) par rapport à  $\text{CeO}_2$  pur. De tous les substituants possibles, ce sont les métaux de transition qui sont pour l'heure les moins souvent mentionnés, même si leur présence semble davantage évoquée dans la littérature ces dernières années. L'ajout de substituants aliovents dans la structure de  $\text{CeO}_2$  s'accompagne de la création de lacunes d'oxygène et d'une modification du paramètre de maille de la structure.

Le développement de nouveaux microscopes électroniques, toujours plus puissants, a également permis des études plus poussées des morphologies des matériaux élaborés. Pour le dioxyde de cérium, plusieurs formes d'équilibre ont été mises en évidence : polyèdres, cubes ou bâtonnets. Peu d'auteurs ont cependant montré un contrôle de la morphologie de l'oxyde de cérium partiellement substitué par des éléments de transitions tels que le fer.

On se propose dans cette première partie d'étudier les conditions de formation de nanoparticules de type  $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$  de morphologie contrôlée (cubes ou bâtonnet notamment). Pour ce faire, deux voies de synthèse seront exploitées : la voie assistée par chauffage micro-ondes et la voie par coprécipitation. Afin de mieux appréhender l'effet du fer dans la structure, les matériaux synthétisés ont été analysés à l'aide de plusieurs techniques de caractérisation telles que la diffraction des rayons X, la spectrométrie Mössbauer, l'EXAFS au seuil K du fer ou encore la résonance paramagnétique électronique. Les propriétés physico-chimiques des matériaux ont été étudiées avec notamment la mise en évidence des particules présentant les meilleurs propriétés en terme de réductibilité ainsi que des surfaces spécifiques plus élevées.

## II.2 Synthèse par voie micro-ondes

### II.2.a Etude de la morphologie « cubique »

#### II.2.a.1 Synthèse

Le protocole utilisé pour la synthèse de particules de morphologie cubique est inspiré de celui utilisé par Feral-Martin et coll. [8]. Ce protocole (protocole 1) est résumé dans le cadre grisé ci-après

*Protocole 1* : Deux solutions aqueuses de nitrates de fer (0,025 M) et de cérium (0,1 M) sont préparées. Les volumes de ces solutions pris en quantité stoechiométrique sont prélevés et mélangés sous vive agitation. Les précurseurs sont ensuite précipités goutte à goutte dans un milieu basique constitué de  $NH_4OH$  et de  $NaOH$  sous vive agitation. L'ammoniaque favorise l'obtention de nanoparticules plus petites. Le rapport  $r = \frac{n_{Bases}}{n_{Ce}}$  est fixé à 175 et  $\frac{n_{NaOH}}{n_{NH_4OH}}$  à 1,8 [8]. Le mélange (50 mL) est ensuite placé dans une enceinte fermée puis subit un traitement micro-ondes pendant 25 min à 200 °C. La poudre hydratée ainsi obtenue est ensuite lavée deux fois à l'aide de 100 mL d'eau distillée avant d'être placée à l'étuve toute la nuit. La poudre obtenue de couleur jaune à marron selon le taux de fer est finalement broyée.

Les conditions expérimentales plus précises (nombre de moles, volumes,...) sont détaillées dans le tableau récapitulatif II.1 page suivante.

La température choisie pour le protocole 1, égale à 200 °C, est la température maximale d'utilisation du four micro-ondes. On sait grâce aux relations thermodynamiques reportées dans le chapitre 1 que la température influence directement la taille du germe critique obtenu (équation I.2). Pour des hautes températures, on va donc favoriser l'obtention de germes plus petits. De plus, Feral-Martin [8] a montré que pour des températures supérieures à 180 °C, on obtient de manière exclusive des nanoparticules de morphologie cubique à l'aide de ce protocole.

Dans le cadre de cette thèse, deux modifications principales du protocole 1 ont été étudiées :

- l'effet que joue le temps de palier lors du traitement micro-ondes sur la taille des particules (protocole 2). Le temps de palier a été diminué de 40 à 25 min. En diminuant le temps de réaction, on espère diminuer la taille des particules, le système ayant moins d'énergie pour favoriser l'étape de croissance des nanoparticules,
- l'utilisation d'un milieu basique composé de  $KOH$  à la place de  $NaOH$  dans les mêmes concentrations (protocole 3). En effet, si on considère la taille relativement faible des cations  $Na^+$  (1,16 Å), une faible quantité est susceptible de se substituer aux ions  $Ce^{4+}$ . Les ions  $K^+$  (1,56 Å) sont quant à eux trop volumineux pour prétendre se substituer aux ions  $Ce^{4+}$  dans le dioxyde de cérium.

Ces modifications sont résumées dans le tableau II.2.

Dénomination	Base utilisée	Temps de palier (min)	Température de palier (°C)
Protocole 1	$NaOH/ NH_4OH$	40	200
Protocole 2	$NaOH/ NH_4OH$	25	200
Protocole 3	$KOH/NH_4OH$	40	200

Tableau II.2 – Tableau récapitulatif des principales conditions de synthèse pour l'obtention de nanoparticules de morphologie cubique

Fraction molaire $Fe^{3+}$	$[Ce]$ (mol/L)	$n_{Ce}$ (mmol)	$V_{Ce}$ (mL)	$[Fe]$ (mol/L)	$n_{Fe}$ (mmol)	$V_{Fe}$ (mL)	$[NaOH]$ (mol/L)	$n_{NaOH}$ (mmol)	$V_{NaOH}$ (mL)	$[KOH]$ (mol/L)	$n_{KOH}$ (mmol)	$V_{KOH}$ (mL)	$[NH_4OH]$ (mol/L)	$n_{NH_4OH}$ (mmol)	$V_{NH_4OH}$ (mL)	Rampe (min)	Température (°C)	Palier (min)
0	0,1	1,74	17,4	-	-	-	12,7	196	16,24	-	-	-	13,3	108	8,19	10	200	25/40
	0,1	1,74	17,4	-	-	-	-	-	-	12,7	196	16,24	13,3	108	8,19	10	200	25/40
0,03	0,1	1,716	17,16	0,025	0,052	2,12	12,7	193	15,99	-	-	-	13,3	107	8,06	10	200	25/40
	0,1	1,716	17,16	0,025	0,052	2,12	-	-	-	12,7	193	15,99	13,3	103	7,78	10	200	25
0,05	0,1	1,69	16,97	0,025	0,089	3,57	12,7	191	15,82	-	-	-	13,3	106	7,97	10	200	25/40
	0,1	1,68	16,78	0,025	0,126	10,48	12,7	189	15,64	-	-	-	13,3	105	7,88	10	200	25/40
0,07	0,1	1,68	16,78	0,025	-	-	-	-	-	12,7	189	15,64	13,3	105	7,88	10	200	25
	0,1	1,65	16,49	0,025	0,183	7,33	12,7	185	15,37	-	-	-	13,3	103	7,75	10	200	25/40
0,1	0,1	1,65	16,49	0,025	-	-	-	-	-	12,7	185	15,37	13,3	-	-	10	200	25
	0,1	1,6	15,99	0,025	0,282	11,28	12,7	180	14,9	-	-	-	13,3	100	7,51	10	200	25/40
0,17	0,1	1,47	14,72	0,025	0,301	12,06	12,7	165	13,72	-	-	-	13,3	92	6,89	10	200	25/40

Tableau II.1 – Conditions expérimentales pour la synthèse micro-ondes des phases  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$

La solution solide  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$  a été synthétisée pour  $x = 0, 0,02, 0,05, 0,07, 0,1, 0,15$  et  $0,17$ , la limite de solubilité autour de  $x = 0,2$  ayant été déterminée dans la thèse de Feral-Martin [8].

La figure II.1 présente l'évolution des couleurs des matériaux pour  $x = 0, 0,05, 0,1$  et  $0,15$  synthétisés à l'aide du protocole 2. La couleur du matériau change logiquement avec le taux de fer inséré dans la structure : d'une teinte blanche à une couleur marron pour  $x = 0,15$ .

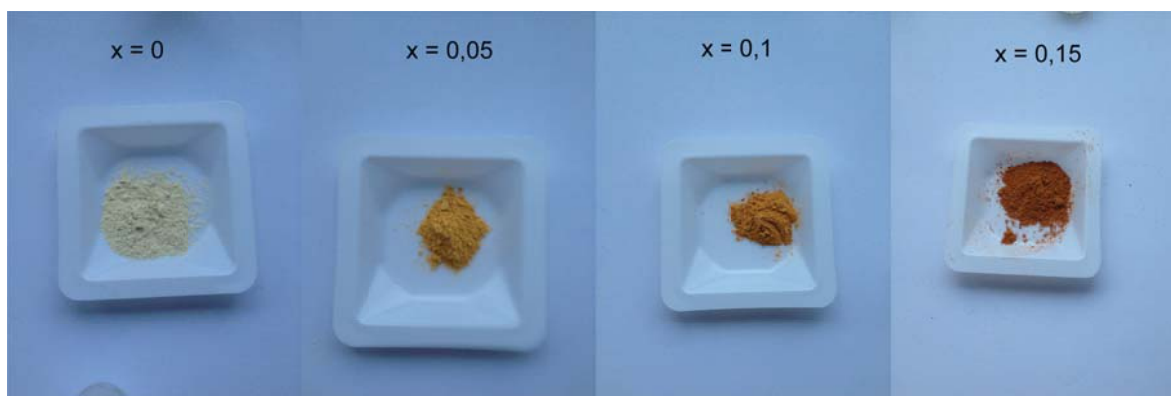


FIGURE II.1 – Evolution des couleurs des matériaux synthétisés à l'aide du protocole 2 en fonction du taux de fer

### II.2.a.2 Caractérisation des matériaux

**Analyse chimique élémentaire :** Deux types d'analyses chimiques ont été utilisés dans le cadre de cette thèse : le dosage chimique par spectrométrie d'émission plasma par couplage inductif<sup>1</sup> (ICP-OES, cf. annexe B, p.156) et le dosage chimique lors d'observations en microscopie électronique en transmission<sup>2</sup> (STEM/EDX, cf. annexe C, p.162).

**ICP-OES :** L'oxyde à doser doit être dissout préalablement au dosage ICP-OES. Or, aucun des acides utilisés pour dissoudre la majorité des oxydes (acide chlorhydrique, acide nitrique, eau régale :  $1/3$  mass. d' $HNO_3$ ,  $2/3$  mass. d' $HCl$ ) ne dissout le dioxyde de cérium. Un protocole de synthèse permettant sa dissolution grâce au chauffage micro-ondes a donc été mis au point (cadre grisé ci-après). La technologie micro-ondes est en effet couramment utilisée pour des étapes de solubilisation [154].

*Dissolution des oxydes :* 20 mg de poudre sont dispersés dans 20 mL d'acide chlorhydrique (HCl, 37 %) dans un réacteur en téflon. Il est ensuite placé dans l'enceinte micro-ondes, où le mélange va être porté à  $200^\circ C$  pendant 15 min (pression autogène proche de 30 bars). Après le retour à température ambiante, des dilutions successives vont être réalisées afin d'obtenir la concentration finale théorique désirée (entre 1 et  $150\text{ mg.L}^{-1}$  pour l'ICP-OES).

1. Le dosage par ICP-OES est un service collectif de l'ICMCB.

2. Le dosage chimique par STEM/EDX est réalisé au CREMEM-Université de Bordeaux 1 sur un microscope de type JEOL 2200 FS opérant à 200 kV et équipé d'un détecteur de photons X.

Les tableaux II.3 a et b récapitulent les résultats obtenus pour l'analyse ICP-OES après traitement des données. Le tableau II.3 présente les dosages chimiques réalisés sur des particules préparées à l'aide du protocole 1. Les résultats obtenus pour le protocole 2 sont similaires. Pour un taux de fer supérieur à 0,05, les concentrations expérimentales obtenues sont en bon accord avec les concentrations cibles. Les masses de potassium et sodium présentes dans les cubes ont également été dosées et sont reportées dans le tableau II.3b. Ces valeurs sont exprimées en milligrammes par grammes de produit. Il y a quelques milligrammes d'impuretés issus du milieu de synthèse par gramme d'oxyde, ce qui représente une concentration négligeable. A l'exception de la valeur correspondant à 15 % de fer, le taux de sodium et de potassium semble en constante augmentation avec x croissant. En d'autres termes, plus il y a de fer dans le matériau, plus celui-ci semble interagir avec les cations des bases utilisées. Ce taux plus important peut s'expliquer par la formation d'oxydes de fer de formule  $NaFeO_2$  ou  $KFeO_2$  en très faible quantité, non détectable par DRX.

Composition cible x	%At. Cérium ( $\pm 0,15$ )	%At. Fer ( $\pm 0,15$ )
0,05	95,6	4,40
0,07	93,08	6,92
0,1	90,00	10
0,15	84,97	15,03
0,17	83,1	16,9

(a)

Composition cible x	$m_{Na}$ (mg) (protocole 1) ( $\pm 0,15$ )	$m_K$ (mg) (protocole 3) ( $\pm 0,15$ )
0	1,75	-
0,05	1,75	0,9
0,07	3,2	1,6
0,1	4,15	3,9
0,15	2,2	-

(b)

Tableau II.3 – Tableaux récapitulatifs (a) des pourcentages atomiques des éléments chimiques déterminées par ICP-OES de la solution solide  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$  de morphologie cubique et (b) dosage d'impuretés (K et Na) exprimées en mg par g de produits

**STEM/EDX :** Comme évoqué dans l'annexe correspondante (C.p. 162), l'analyse chimique élémentaire par STEM/EDX permet non seulement une analyse semi-quantitative des espèces en présence, mais également l'élaboration d'une cartographie chimique. Nous avons donc utilisé cette technique de caractérisation pour confronter d'une part les résultats obtenus en ICP-OES et pour vérifier d'autre part la distribution du fer dans les particules de dioxyde de cérium.

L'analyse STEM/EDX a été réalisée sur plusieurs amas de particules pour chaque composition. La figure II.2 illustre le type de résultats obtenus sur le composé  $Ce_{0,95}Fe_{0,05}O_{1,98}$  synthétisé avec le protocole 3. Il se présente sous la forme de plusieurs cartographies associées à un élément (cérium (b), fer (c) et oxygène (d)) et à leur superposition (a). La figure II.2e présente l'image obtenue en champ clair sur un amas de





particules. La distribution des couleurs de la cartographie (a) est homogène : cette homogénéité traduit une homogénéité chimique. De manière systématique, aucune hétérogénéité chimique n'a été mise en évidence pour des concentrations en fer allant jusqu'à 15 %.

La figure II.2f présente l'intensité du signal en fonction de l'énergie des photons rétrodiffusés (cf. Annexe IV, p.162). En comparant les aires sous pics du spectre, on peut évaluer la composition chimique de l'échantillon. Les pourcentages atomiques des particules étudiées sont en bonne cohérence ( $\pm 1\%$ ) avec les résultats obtenus en ICP-OES et donc avec les compositions cibles (ici 4,5 % pour un échantillon dont la composition cible est 5 %). La cartographie élémentaire du potassium K (figure II.2f) confirme en outre l'absence de potassium (bruit de fond) dans les produits préparés à l'aide du protocole 3. Le même résultat a été obtenu avec les cartographies du sodium pour des composés préparés à l'aide du protocole 1.

Aucune trace d'une impureté n'a été relevée sur les échantillons analysés.

La distribution du fer dans les particules cubique de dioxyde de cérium a été vérifiée et se fait de manière homogène et dans les pourcentages atomiques désirés. Une très faible quantité de sodium ou de potassium a été détectée par ICP-OES mais demeure absente par STEM/EDX.

**Morphologies et tailles des particules :** La microscopie électronique en transmission est la technique de choix pour étudier la morphologie des particules à de si petites échelles. L'annexe C, p158 détaille le principe de la technique.

La figure II.3 présente plusieurs clichés de MET<sup>3</sup> pour des concentrations en fer différentes ( $x = 0, 0,07$  et  $0,15$ , synthèse protocole 1). Le cliché de microscopie haute résolution (fig.II.3a) montre le caractère monocristallin des particules à l'étude. Il est donc possible d'assimiler la taille des cristallites déterminée par DRX à la taille des nanoparticules. La diffraction des rayons X donnera cependant une taille moyenne de particules. Les informations sur la distribution de taille ne sont accessibles qu'à l'aide de la microscopie électronique ou la granulométrie, qui n'a pas été utilisée dans le cadre de ce travail.

**Effet du fer :** On peut voir que la morphologie cubique est maintenue sur la solution solide, bien que pour des plus hauts taux ( $x = 0,15$  notamment, fig.II.3c), une plus grande proportion de particules polyédriques semble être présente. En raison d'un caractère plus agrégé, ainsi que de tailles apparentes moins importantes (ce point sera discuté plus tard), il est plus difficile de préciser la morphologie pour des particules à plus haute teneur en fer.

**Effet de la durée du palier :** Les particules synthétisées par le protocole 1 présentent un gradient de taille relativement important entre 20 et 60 nm Feral-Martin [8] (cf. figure I.15, p.34). Pour les particules synthétisées avec le protocole 2, la distribution de tailles obtenue se situe entre 8 et 20 nm (étude réalisée sur 50 particules, taille moyenne : 11 nm). On peut donc déduire que le temps de synthèse joue un rôle important sur la taille finale des objets synthétisés. En le diminuant de 40 à 25 min, on favorise l'obtention de particules plus petites.

---

3. La microscopie électronique en transmission haute résolution a été réalisée au CREMEM - Université de Bordeaux 1 (Jeol 2200 FS). L'imagerie conventionnelle a été réalisée au BIC (Bordeaux Imaging Center) - Université de Bordeaux 2 (Hitachi H7650 (tension d'accélération de 80 à 120 kV)).

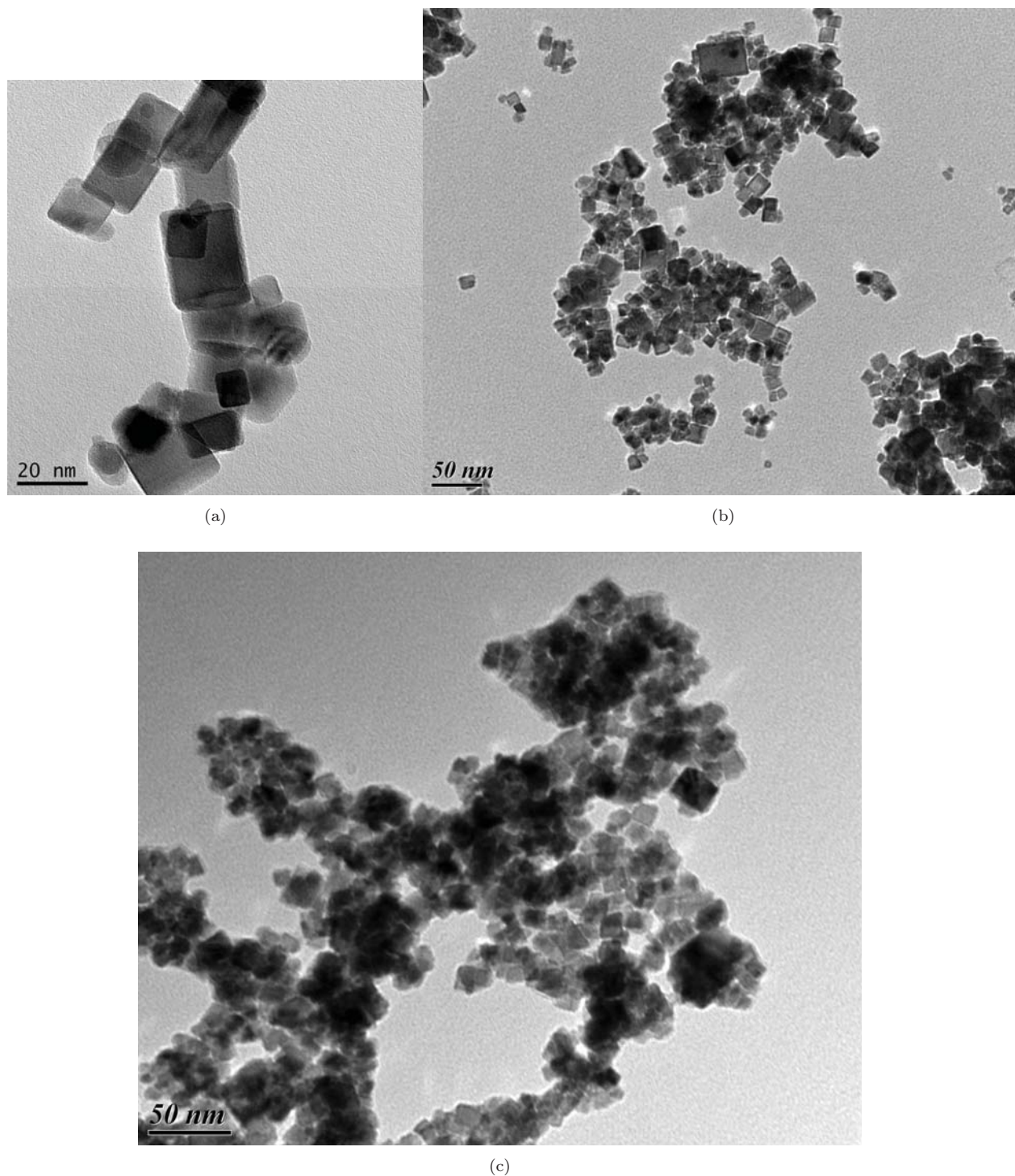


FIGURE II.3 – Clichés de MET de composés  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$  avec  $x =$  (a) 0, b) 0,07 et c) 0,15 synthétisés à l'aide du protocole 1



La morphologie des particules a été vérifiée grâce à la MET. La morphologie cubique semble conservée pour toute la solution solide bien que la diminution des tailles des particules avec le taux de fer semble entraîner une perte de la morphologie cubique pour une partie des nanoparticules qui tendent vers une morphologie plus polyédrique. En diminuant le temps de synthèse, les particules observées présentent une taille plus petite, entre 8 et 20 nm.

**Mesure de surfaces spécifiques par la méthode BET :** La mesure BET<sup>4</sup> permet d'évaluer la surface spécifique des particules synthétisées (cf. Annexe D, p.165). Les analyses BET réalisées sur la solution solide préparée par le protocole 1 et 2 sont résumées dans le tableau II.4. Préalablement à l'analyse BET, un dégazage à 150 °C est réalisé. Perrichon et coll. [155] ont montré que les espèces adsorbées en surface pouvaient modifier de manière importante les mesures de BET. Ils établissent à  $\pm 10\%$  la barre d'erreur sur les valeurs de mesures spécifiques expérimentales.

%At. de Fer	Surfaces mesurées (m <sup>2</sup> /g) Protocole 1	Surfaces mesurées (m <sup>2</sup> /g) Protocole 2
0	40 ( $\pm 4$ )	44 ( $\pm 5$ )
2	44 ( $\pm 5$ )	-
5	58 ( $\pm 6$ )	64 ( $\pm 7$ )
7	90 ( $\pm 9$ )	70 ( $\pm 7$ )
10	91 ( $\pm 9$ )	105 ( $\pm 11$ )
15	95 ( $\pm 9$ )	116 ( $\pm 12$ )

Tableau II.4 – Tableau récapitulatif des surfaces spécifiques mesurées expérimentalement par la méthode BET

**Effet du fer :** La figure II.4 présente l'évolution de la surface spécifique en fonction du taux de fer. Il y a une augmentation de la surface spécifique avec un taux de fer croissant. Ce résultat est cohérent avec les tailles de cristallites estimées à l'aide de la DRX (cf. section II.2.a.2).

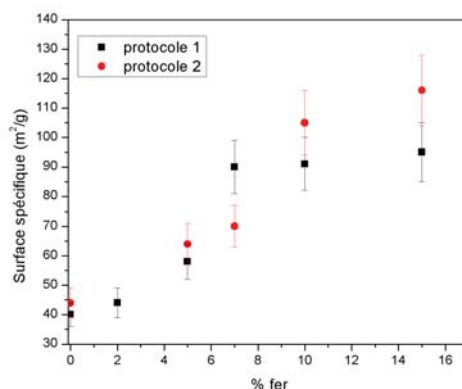


FIGURE II.4 – Evolution de la surface spécifique en fonction du taux de fer

4. Les mesures BET sont réalisées au laboratoire sur un BET de type Autosorb-1 de la marque Quantachrome Instrument.

**Effet de la durée du palier :** Les surfaces spécifiques mesurées pour les protocoles sont comparables à taux  $x$  de fer égal. Ainsi, si l'analyse MET (p.43) semble montrer une diminution de la taille de particules quand le temps de synthèse est plus court (protocole 1  $\implies$  protocole 2), l'étude BET ne montre quant à elle pas de variation notable de la surface spécifique.

La surface spécifique augmente avec le taux de fer inséré. En outre, les deux protocoles conduisent à l'obtention de nanoparticules de surface spécifique semblable, malgré la présence avérée de nanoparticules plus petites, montré par MET.

**Etudes structurales :** Les poudres synthétisées ont été analysées par diffraction des rayons X (DRX)<sup>5</sup>. L'annexe E p.167 détaille les principes de la technique de caractérisation, les informations qu'elle apporte ainsi que les protocoles de préparation des poudres. Les diffractogrammes standards obtenus pour les composés  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$  avec  $x = 0, 0,02, 0,05, 0,1, 0,15, 0,17$  sont présentés figure II.5 pour les produits synthétisés avec le protocole 1.

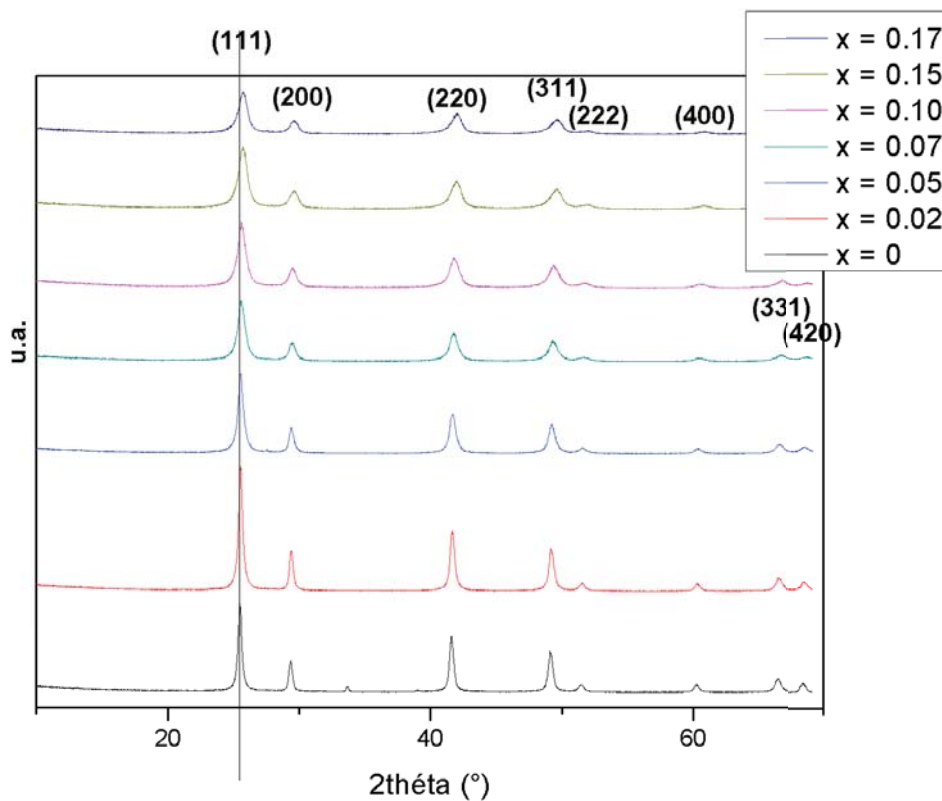


FIGURE II.5 – Diffractogrammes RX des composés de morphologie cubique  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$  avec  $x = 0, 0,02, 0,05, 0,1, 0,15, 0,17$  synthétisés à l'aide du protocole 1

5. La diffraction des rayons X est un service commun du laboratoire, la marque du diffractomètre est X-pert pANalytical.

Tous les diffractogrammes présentent les raies propres au dioxyde de cérium qui s'indexent à partir d'une maille cubique dans le groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ .

Plusieurs remarques peuvent être faites :

- l'élargissement des pics pour des taux de fer croissant,
- le décalage des pics vers les grands angles pour un taux de fer croissant, associé à une diminution du paramètre de maille,
- l'absence de pic caractéristique de l'hématite- $\alpha$  (ou tout autre oxyde de fer) pour les concentrations étudiées.

Ces différentes remarques confirment tout d'abord les résultats obtenus par Feral-Martin et coll. [8] pour la même voie de synthèse. Le paramètre de maille  $a$  de la structure fluorine a été déterminé à partir d'un affinement de type Le Bail à l'aide de la fonction 7 de Fullprof© (Annexe IV, p.170). Les résultats obtenus après affinement sont présentés dans les tableaux II.5a et II.5b.

x ( $Fe^{3+}$ )	Paramètre de maille a (Å)	Taille de cristallite (nm) ( $\pm 2$ nm)
0	5,413 (0,001)	19
0,02	5,408 (0,001)	18
0,05	5,402 (0,001)	14
0,07	5,392 (0,002)	10
0,1	5,386 (0,002)	9
0,15	5,372 (0,004)	-

(a)

x ( $Fe^{3+}$ )	Paramètre de maille a (Å)	Taille de cristallite (nm) ( $\pm 2$ nm)
0	5,413 (0,001)	17
0,05	5,40 (0,002)	12
0,07	5,391 (0,002)	10
0,1	5,384 (0,002)	9
0,15	5,374 (0,007)	7

(b)

x ( $Fe^{3+}$ )	Paramètre de maille a (Å)
0	5,413 (0,001)
0,035	5,403 (0,002)
0,075	5,388 (0,002)
0,1	5,384 (0,002)

(c)

Tableau II.5 – Tableaux récapitulatifs de l'évolution des paramètres de maille et tailles de cristallites affinés pour la solution solide  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$  de morphologie cubique a) protocole 1, b) protocole 2 et c) protocole 3 (paramètre de maille)

Ils confirment une diminution du paramètre de maille avec l'augmentation du taux de fer substitué dans la structure. Par ailleurs, à taux de fer fixé, les tailles moyennes des cristallites mesurées par DRX ne varient pas selon le protocole 1 et 2. La figure II.6 de la page suivante présente un affinement réalisé sur  $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{2-\frac{x}{2}}$ .

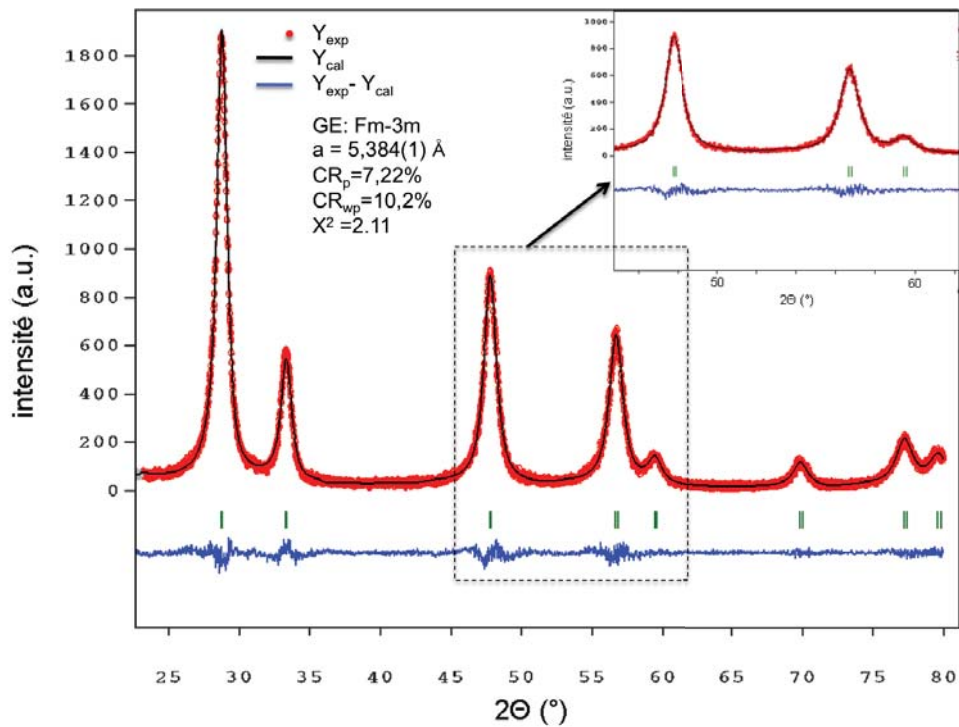


FIGURE II.6 – Affinement de type Le Bail réalisé à l'aide du logiciel Fullprof© sur  $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{2-\frac{x}{2}}$  synthétisé à l'aide du protocole 1. En rouge, les données expérimentales, en noir, les données calculées et en bleu la fonction différence

L'élargissement des pics de diffraction peut être attribué à plusieurs facteurs, la taille des domaines de diffraction ainsi que les contraintes locales du réseau. Ainsi, dans notre étude, cet élargissement des raies peut être dû à une diminution de la taille des cristallites avec un taux  $x$  de fer par ailleurs confirmé par une augmentation de la surface spécifique mesurée en BET.

L'évolution du paramètre de maille affiné en fonction du taux de substitution est reporté figure II.7 pour les composés obtenus à l'aide des trois protocoles par voie micro-ondes.

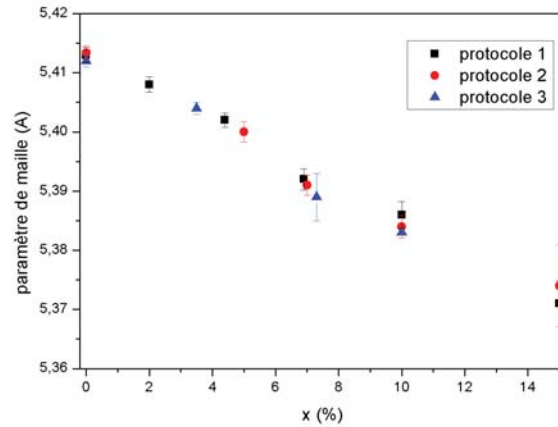


FIGURE II.7 – Evolution du paramètre de maille de la solution solide  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$  en fonction du taux de fer

Quel que soit le protocole, le paramètre de maille semble ne dépendre que du taux  $x$  de fer. La diminution du paramètre de maille se fait de manière linéaire, suggérant l'accommodation progressive du fer dans la maille fluorine. Le fer trivalent (ce point sera démontré par la suite) est susceptible d'occuper un site octaédrique ou prismatique. En raison de son environnement, deux lacunes d'oxygène sont créées le long de la grande diagonale du cube d'oxygène comme l'illustre la figure II.8. Le fer a un fort pouvoir polarisant comparé au cérium induisant la présence de fortes liaisons Fe-O, plus courtes que les liaisons Ce-O rencontrées dans  $CeO_2$ . La différence de taille du cation ferrique, couplée à la création de lacunes d'oxygène stabilisant les ions  $Fe^{3+}$ , sont responsables de la diminution du paramètre de maille.

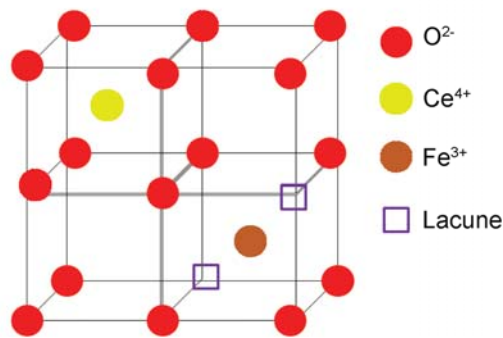


FIGURE II.8 – Structure fluorine dans laquelle les ions  $Fe^{3+}$  substituent les ions  $Ce^{4+}$  : création de lacunes pour respecter l'électroneutralité de la maille

Feral-Martin [8] est le seul à utiliser cette voie de synthèse pour la préparation de la solution solide  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$ . Le paramètre de maille de  $Ce_{0,85}Fe_{0,15}O_{2-\delta}$  (5,372 Å) est très inférieur de façon générale à ceux présentés dans la littérature. En effet, pour cette même valeur de  $x$ , pour une synthèse par coprécipitation Aneggi et coll. [140] évoquent un paramètre de maille à 5,408 Å et Dhannia et coll. [141] à 5,44 Å. Avec la

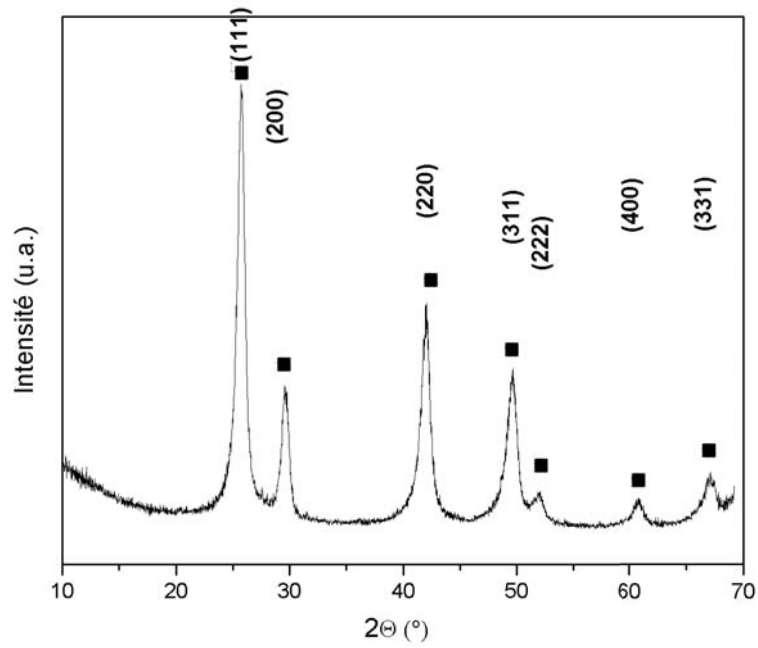
même voie de synthèse pour  $x = 0,2$ , Li et coll. [137] donnent un paramètre de maille de  $5,392 \text{ \AA}$ . Truffault [125] présente un paramètre de maille à  $5,389 \text{ \AA}$  pour une voie pseudo-colloïde. Enfin, avec une voie hydrothermale, Singh et coll. [10] présentent un paramètre de maille à  $5,403 \text{ \AA}$  et Laguna et coll. [147] avec une voie pseudo sol/gel un paramètre de maille à  $5,386 \text{ \AA}$  pour  $x = 0,1 \text{ \AA}$ . A nouveau, Singh et coll. obtiennent par sonication un paramètre de maille de l'ordre de  $5,34 \text{ \AA}$  pour des taux  $x = 0,33$ . Ces différents résultats confirment que la valeur  $a$  du paramètre de maille est une caractéristique de la voie de synthèse utilisée.

Les tailles des cristallites ont été obtenues après un affinement Le Bail à l'aide de la fonction 7 de Fullprof©. On peut voir la diminution de la taille avec l'augmentation du taux de fer. Ce résultat est cohérent avec les diffractogrammes obtenus qui présentent un élargissement des pics avec des taux de fer plus importants et avec les résultats de la littérature [125]. L'élargissement des pics en DRX peut en effet être attribué à la diminution des tailles de particules et/ou à l'augmentation du taux de micro-contraintes lié par exemple dans ce cas précis au taux de lacunes d'oxygène. Hernandez et coll. [113] ont montré globalement la même diminution de la taille des cristallites préparées par le protocole 2 sur la solution solide  $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-\delta}$  avec une évolution de  $15 \text{ nm}$  à  $7 \text{ nm}$ . Plusieurs explications ont été avancées pour ce phénomène, et notamment l'effet stabilisant du substituant sur la croissance des particules [156, 157]. La présence de facteurs énergétiques peut en effet stabiliser la surface, la structure devenant trop contrainte pour favoriser la croissance [157]. En d'autres termes, les ions  $Fe^{3+}$  du fait de leur environnement octaédrique très distordu vont fortement contraindre les ions  $Ce^{4+}$  au sein des cubes d'oxygène. La présence de lacunes d'oxygène joue vraisemblablement le même rôle.

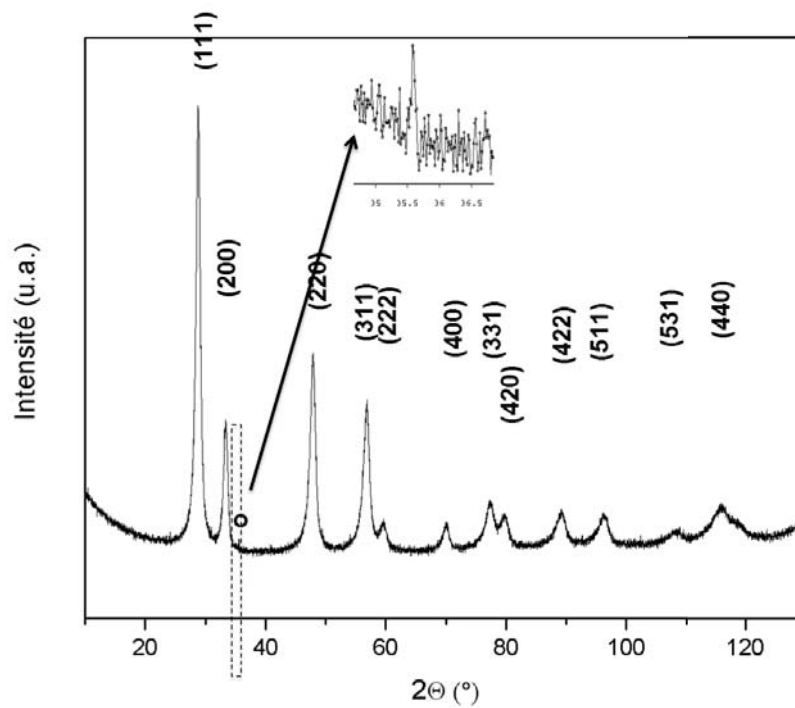
Pour la voie de synthèse par autocombustion [158, 159], le paramètre de maille de  $CeO_2$  augmente légèrement avec une diminution des tailles de cristallites. Ce phénomène peut être attribué à la formation en surface de  $Ce^{3+}$  couplé à des lacunes d'oxygène et apparaît pour des cristallites d'une taille proche de la dizaine de nanomètres. A titre indicatif, le paramètre de maille de  $CeO_2$  est proche de  $5,42 \text{ \AA}$  pour des tailles de cristallites de  $10 \text{ nm}$  [160], contre  $5,41 \text{ \AA}$  dans le cas de  $CeO_2$  « bulk ». Les nanoparticules synthétisées présentent des tailles comparables qui devraient donc entraîner une augmentation du paramètre de maille pour de si petites particules, ce qui n'est pas le cas. Or, l'évolution du paramètre de maille conserve son caractère linéaire pour des tailles de l'ordre de la dizaine de nm. La substitution du fer est donc clairement le paramètre clé de cette évolution.

**Limite de solubilité du fer dans la structure fluorine  $CeO_2$  :** On a vu dans la partie bibliographique que les limites de solubilité du fer dans la structure de  $CeO_2$  semblent être directement dépendantes de la voie de synthèse utilisée. La limite de solubilité de la solution solide  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$  a été déterminée pour des taux de substitution compris entre  $x = 0,15$  et  $0,2$  pour la voie assistée par chauffage micro-ondes (cf. I.3.a.1, p.29). La figure II.9a page suivante présente le diffractogramme standard obtenu sur le composé  $Ce_{0,83}Fe_{0,17}O_{1,93}$  synthétisé avec le protocole 1 et la figure II.9b un diffractogramme enregistré avec un comptage lent réalisé sur le même composé. On peut voir sur ce second diffractogramme la présence de la raie la plus intense de l'hématite  $\alpha$ . La limite de solubilité du fer est donc comprise entre  $0,15$  et  $0,17$ .

La limite de solubilité du fer dans la structure fluorine  $CeO_2$  a été affinée entre  $x = 0,15$  et  $0,17$ . Les affinements Le Bail réalisés ont montré que le paramètre de maille de la solution solide diminuait linéairement dans les mêmes proportions pour les trois protocoles. La taille des cristallites diminue quand le taux de fer augmente.



(a)



(b)

FIGURE II.9 – Diffractogrammes RX du composé  $Ce_{0.83}Fe_{0.17}O_{1.93}$  (a) standard, (b) compteur lent, o :  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

**Mesures d'absorption X au seuil K du fer de l'environnement local des ions  $Fe^{3+}$  :** Afin de mieux comprendre les interactions Fe-O-Ce ainsi que le degré d'oxydation et/ou la coordination du fer dans la structure, des études XAFS (X-rays Absorption Fine Structures, cf. Annexe F, p.172) ont été réalisées sur la solution solide  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$  synthétisée par le protocole 1 pour des taux  $x = 0,05, 0,1, 0,15$  et  $0,17$ . Cette dernière valeur a été étudiée également, marquant la fin de la solution solide.

Afin de réaliser ce type d'expérience, des rayons X de très hautes énergies sont nécessaires (de 500 eV à 500 keV) et c'est pourquoi les mesures sont faites au synchrotron à l'ESRF à Grenoble sur la ligne de lumière BM23<sup>6</sup> pour travailler autour du seuil K du fer (7112 eV). L'acquisition a été faite en fluorescence à l'aide d'un monochromateur utilisant le plan réticulaire (111) d'un monocristal de silicium.

La figure II.10 présente les spectres XANES obtenus. Les données brutes sont normalisées de manière à fixer l'énergie de seuil  $E_0$  au maximum de la dérivée de la variation d'intensité et à fixer l'intensité du saut d'absorption à une valeur proche de 1.

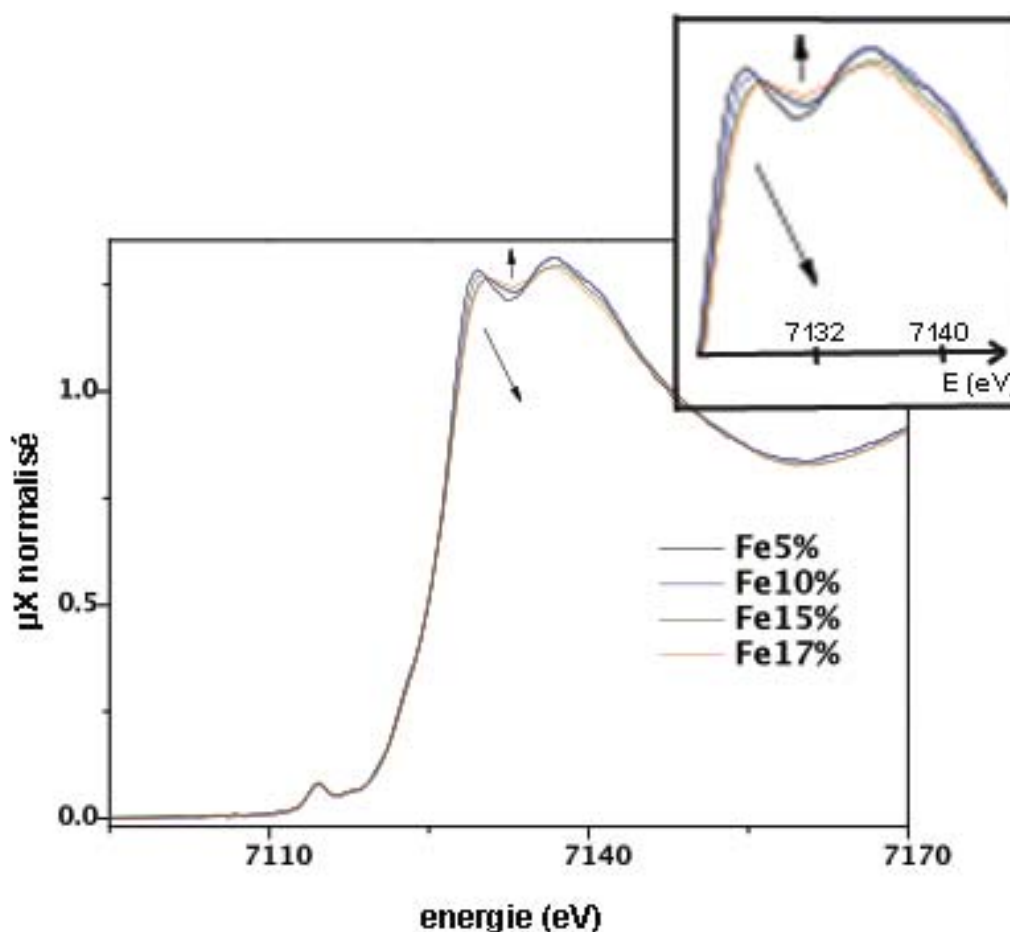


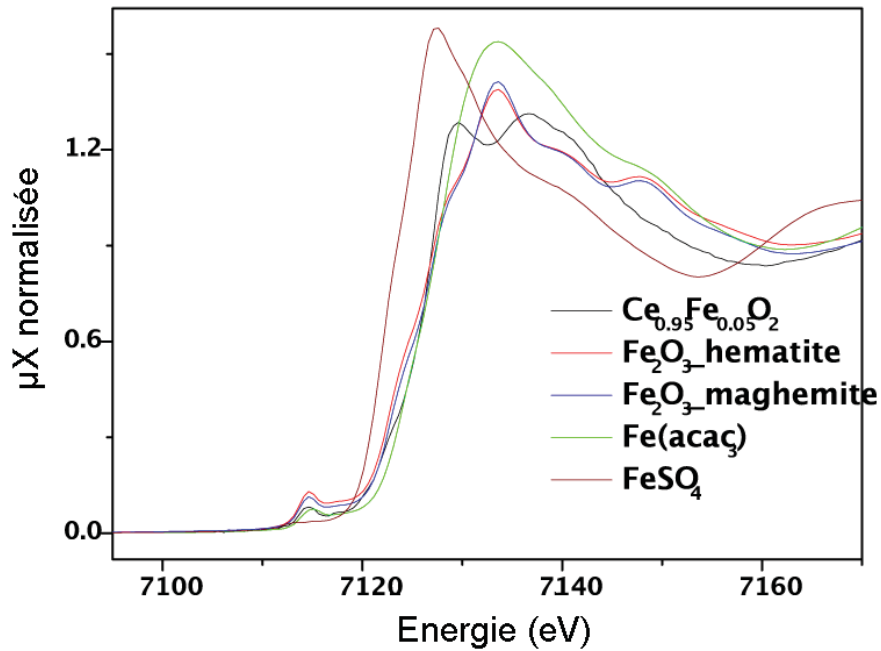
FIGURE II.10 – Spectres XANES des composés  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$  avec  $x = 0,05, 0,1, 0,15$  et  $0,17$

Le saut d'absorption du seuil K du fer se situe proche de 7120 eV. Tous les composés présentent un pré-seuil pour des énergies proches de 7110 eV. Cette transition de faible intensité peut être attribuée à une

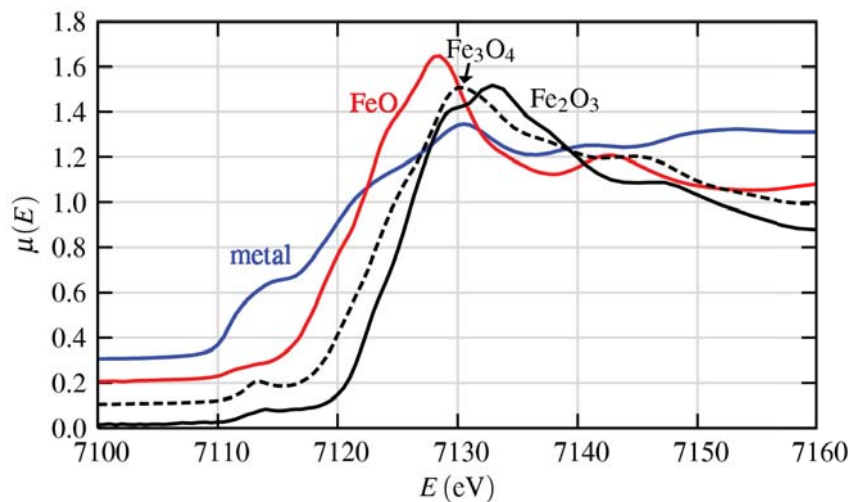
6. L'obtention des données ainsi que l'extraction mathématique des résultats ont été réalisées en collaboration à l'EMRS avec S. Figuerola (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Brésil) et C. Prestipino (Univ. Rennes 1).



transition interdite de type  $1s \rightarrow 3d$  ( $\Delta l = 2$ ). La présence de ce pré-seuil implique donc une déformation du site cristallographique du fer, généralement un site octaédrique. Un environnement distordu et non centrosymétrique peut en effet conduire à la présence de cette bande de faible intensité. L'intensité relative du pré-pic ne semble pas changer avec un taux de fer plus important. La distorsion n'évolue pas avec le taux de fer. Dans le cas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , les ions  $\text{Fe}^{3+}$  occupent également un site octaédrique distordu de symétrie  $C_{3v}$  (3 distances Fe-O à 1,95 Å et 3 distances Fe-O à 2,12 Å), non centrosymétrique. Or l'intensité du pré-seuil demeure faible (cf. fig.II.11, courbe noire). Il est donc difficile de conclure sur l'amplitude de la distorsion du site  $\text{FeO}_6$  pour les composés  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$ .



(a)



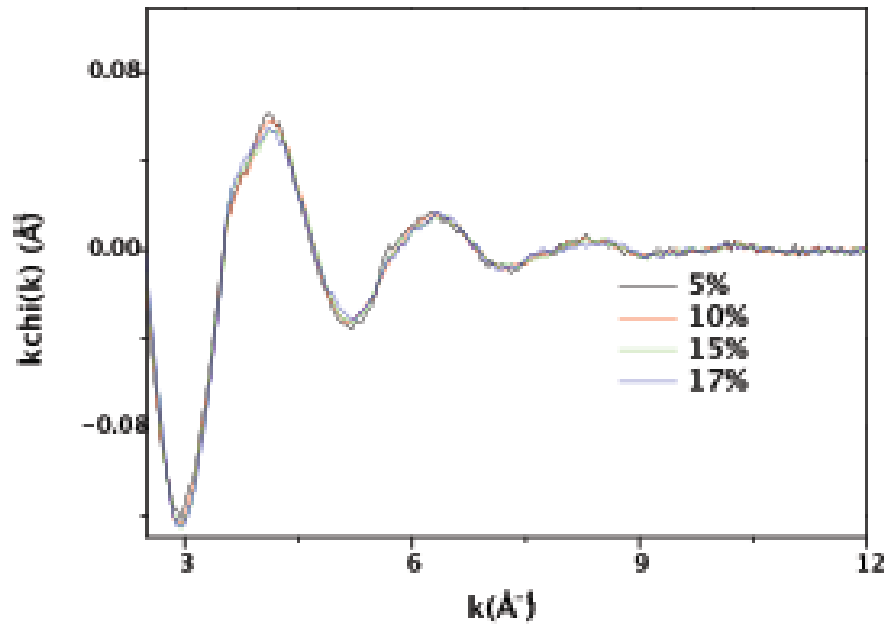
(b)

FIGURE II.11 – Comparaison a) avec d'autres composés à bases de fer et b) extraits de la littérature [13]

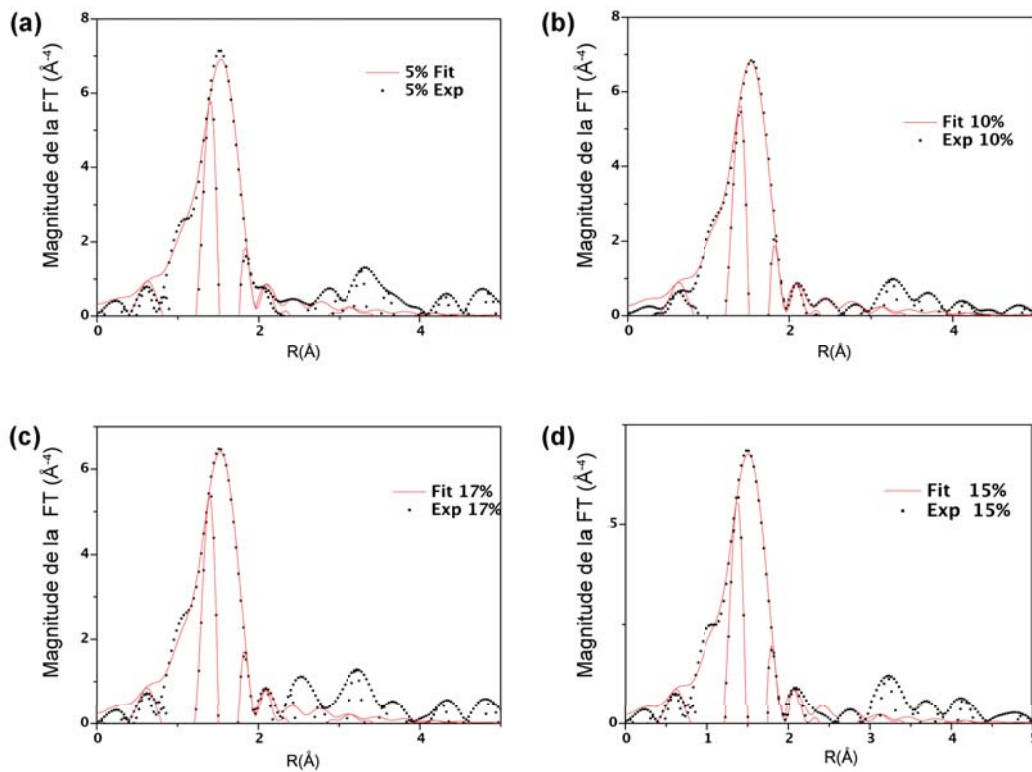
Les seuils de tous les composés sont confondus. La région post-seuil est composée de deux pics intenses ou raies blanches à environ 7130 eV et 7138 eV. La figure II.11 présente une comparaison d'un composé avec  $x=0,05$  avec d'autres spectres relevés sur des oxydes à base de fer notamment. Le spectre d'un composé à base de fer divalent ( $\text{FeO}$  ou encore  $\text{FeSO}_4$ ) présente un faible pré-seuil ainsi qu'une seule raie blanche vers 7128 eV. Le saut d'adsorption du fer métallique est quant à lui décalé vers les plus basses énergies. L'allure générale des spectres se rapproche plus de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et donc de la présence de fer trivalent même si les deux raies d'intensité équivalente ne sont pas retrouvées sur le spectre de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Ainsi, les spectres des phases  $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\frac{x}{2}}$  se démarquent nettement de tous ces oxydes et notamment de celui avec lequel il aurait pu présenter de fortes similitudes, à savoir,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Les ions  $\text{Fe}^{3+}$  au sein du réseau fluorine sont clairement dans une autre configuration que dans la phase hématite.

L'analyse des oscillations EXAFS présentée figure II.12a, page suivante a été réalisée en collaboration avec C. Prestipino. Afin d'obtenir ce type de spectres, plusieurs opérations mathématiques sont réalisées en plus des opérations nécessaires à l'obtention de spectres XANES normalisés. On espère ainsi estimer au mieux la valeur de la variation d'absorption en fonction de l'énergie post seuil. Ces étapes réalisées, les oscillations  $\chi(k)$  sont isolées. Ce signal est ensuite amplifié par multiplication d'un facteur  $k^n$  afin d'exalter les oscillations à grand  $k$  (énergies élevées) avant qu'une transformée de Fourier des oscillations EXAFS ne soit appliquée pour accéder à la distribution radiale autour des ions  $\text{Fe}^{3+}$ . Sur les transformées de Fourier, on note la présence d'une première couche intense correspondant aux distances Fe-O et l'absence d'une deuxième couche associée à des interactions Fe-Ce ou Fe-Fe, laissant supposer un désordre important au sein du réseau cristallin. Très peu de différences sont relevées sur les spectres en fonction du taux de fer (figure II.12a). La liaison Fe-O semble peu influencée par une teneur en fer plus importante. En raison de la faible résolution des spectres, seule la première couche a pu être exploitée (figure II.12b). Des affinements ont été réalisés, présentant 6 liaisons Fe-O et une longueur de liaison proche de  $1,98(1) \text{ \AA}$ . Le facteur de Debye-Waller (agitation thermique et désordre statistique) est de l'ordre de  $2\sigma^2=0,009(1) \text{ \AA}^2$ , ce qui est relativement élevé et rend compte d'un grand désordre statistique.

L'analyse du seuil K du fer, identique, quel que soit le taux  $x$ , montre une nette différence avec celui de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Elle rend compte d'un environnement local des ions  $\text{Fe}^{3+}$  bien différent (premiers et seconds voisins) par rapport à l'oxyde de référence. L'analyse EXAFS montre l'existence d'une seule distribution Fe-O à  $1,98(1) \text{ \AA}$  quelque soit le taux  $x$  et l'absence d'une deuxième couche synonyme d'un fort désordre statistique.



(a)



(b)

FIGURE II.12 – a) Oscillations EXAFS propres à la solution solide  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$  avec  $x=0,05, 0,1, 0,15$  et  $0,17$  et b) transformée de Fourier du signal (a : 0,05, b : 0,1, c : 0,15 et d : 0,17)

### II.2.a.3 Conclusions sur la morphologie cubique :

Après avoir caractérisé l'ensemble de la solution solide, voici les principales conclusions que nous pouvons tirer de la caractérisation physico-chimique et structurale de ces composés :

- La solution solide  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$  s'étend de  $x=0$  à  $x=0,15$ .
- Le paramètre de maille décroît de façon monotone avec le taux de  $Fe^{3+}$  et atteint une valeur faible à la limite de solubilité.
- La présence de 100 % de particules cubiques semble d'autant plus difficile que le taux de fer incorporé est important.
- L'ajout de fer entraîne une diminution de la taille des particules, mise en évidence par BET et DRX.
- Le fer à l'état trivalent occupe des sites octaédriques distordus avec un grand désordre statistique au sein du réseau fluorine. L'ordre local est différent de  $\alpha-Fe_2O_3$ .
- Les différentes comparaisons avec les données de la littérature sont difficiles en raison de la particularité de la voie de synthèse utilisée. Cependant, on peut dire que la synthèse assistée par chauffage micro-ondes permet d'obtenir des nanoparticules de morphologie cubique pour des temps de synthèse bien moins importants que la synthèse hydrothermale, ce qui correspond à un gain énergétique conséquent. En outre, le reproductibilité des expériences en fait une voie d'élaboration d'oxydes intéressante.

## II.2.b Etude de la morphologie « bâtonnet »

### II.2.b.1 Synthèse

Le protocole ci-après a été utilisé pour la synthèse de particules de morphologie de type « bâtonnet » (protocole 4).

*Protocole 4* : Deux solutions aqueuses de nitrates de fer (0,025 M) et de cérium (0,1 M) sont préparées. Les volumes adéquats de ces solutions sont prélevés et ajoutés pour former une solution homogène. Les précurseurs sont ensuite précipités goutte à goutte dans un milieu basique constitué de  $NH_4OH$  et de  $NaOH$  sous vive agitation. Le rapport  $r = \frac{n_{Bases}}{n_{Ce}}$  est fixé à 175 et  $\frac{n_{NaOH}}{n_{NH_4OH}}$  à 1,8 [8]. Le mélange (50 mL) est ensuite placé dans une enceinte fermée puis subit un traitement micro-ondes pendant 15 min à 120 °C. La poudre hydratée ainsi obtenue est ensuite lavée 2 fois à l'aide de 100 mL d'eau distillée avant d'être placée à l'étuve toute la nuit. Finalement, la poudre de couleur jaune à marron selon le taux de fer est broyée.

Ce protocole a été utilisé pour la synthèse de la solution solide  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$ ,  $x = 0, 0,5, 0,07, 0,1, 0,15$  et  $0,17$ . Un deuxième protocole en remplaçant  $NaOH$  par  $KOH$  (protocole 5) a été utilisé pour synthétiser des composés de concentrations en fer  $x = 0, 0,03, 0,05, 0,07$  et  $0,10$ .

### II.2.b.2 Caractérisation des matériaux

#### Analyse chimique élémentaire :

**ICP-OES** : Les résultats obtenus par analyse chimique ICP-OES sont résumés dans le tableau II.6.

Composition cible x	%At. Cérium ( $\pm 0,15$ )	%At. Fer ( $\pm 0,15$ )
0,05	95,6	4,40
0,07	93,43	6,47
0,1	91,3	8,67
0,15	86,45	13,55

(a)

Composition cible x	$m_{Na}$ (mg/g) (protocole 1) ( $\pm 0,15$ )	$m_K$ (mg/g) (protocole 3) ( $\pm 0,15$ )
0	5,5	-
0,05	1,6	3,1
0,07	9,8	2,3
0,1	1,8	1
0,15	11,7	-

(b)

Tableau II.6 – Tableaux récapitulatifs (a) des concentrations atomiques des éléments chimiques déterminées par ICP -OES de la solution solide  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$  de morphologie « bâtonnet » et (b) masses d'impuretés expérimentales (K et Na) exprimées en mg par g de produit

Tout d'abord, les concentrations dosées par ICP-OES diffèrent légèrement (quelques pourcents) des compositions cibles. Ce faible écart au concentration est systématique. Le plus faible temps de synthèse est

peut être à l'origine d'une solubilisation partielle des ions  $Fe^{3+}$ , le système disposant de trop peu d'énergie pour assurer une homogénéité complète. Un dosage des eaux de lavage peut être envisagé pour vérifier la concentration de fer.

**Présence du sodium :** La présence d'impuretés (sodium - tableau II.6b) a été relevée de manière irrégulière. Certaines concentrations sont proches de la dizaine de milligrammes par grammes, semblant accréditer l'hypothèse de la présence d'impuretés de type  $NaFeO_2$  ou  $NaOH$  comme évoquée précédemment. Pour le potassium, les quantités sont plus faibles. Plusieurs synthèses ont été réalisées avec le protocole 4 mais en modifiant le nombre de lavages : 0, 1, 2, 3, et 5 lavages avec 100 mL d'eau distillée. Le tableau II.7 présente les résultats des analyses ICP-OES réalisées sur ces composés. Les résultats montrent qu'à partir de deux lavages à l'eau distillée, la présence de sodium devient négligeable. Elle peut donc être directement liée au protocole expérimental. Les bâtonnets synthétisés par cette voie de synthèse présentent une grande surface de plans  $\{100\}$  et  $\{111\}$  contrairement aux cubes qui ne présentent que des plans de type  $\{100\}$  [8]. Une présence accrue de sodium est donc contradictoire car on peut penser quasiment que les plans  $\{111\}$  sont plus stables, et donc moins réactifs. Cependant, la présence en surface de nombreux défauts en surface peut être expliquer cette interaction privilégiée.

Le résultat obtenu pour deux lavages diffère de celui du tableau II.6b, même s'il reste dans le même ordre de grandeur. Ainsi, le taux d'impuretés résiduelles n'est pas le même d'une synthèse à l'autre. Ceci peut être dû à des paramètres expérimentaux très légèrement différents. L'influence du nombre de lavage sur la concentration finale de sodium laisse supposer qu'il est principalement situé en surface des matériaux, et non pas dans la structure.

nombre de lavage	$m_{Na}$ (mg/g, $\pm 0,15$ )
0	120
1	5,2
2	2,3
3	2,1
5	2,1

Tableau II.7 – Tableau récapitulatif de la masse de sodium déterminée par ICP -OES par gramme d'oxyde de  $Ce_{0,87}Fe_{0,13}O_{1,94}$  selon le nombre de lavages

**STEM/EDX :** La figure II.13 présente un exemple de cartographie chimique obtenue pour des particules de morphologie « bâtonnet » synthétisées par le protocole 5. Tout d'abord sur la cartographie 3 couleurs présentée II.13a les teintes sont homogènes : on a donc une distribution homogène du fer dans les particules de dioxyde de cérium. Les dosages chimiques réalisés présentent des pourcentages atomiques cohérents avec les compositions déterminées par ICP et donc inférieurs aux valeurs théoriques.

Aucune trace des impuretés précédemment évoquées n'a été mise en évidence par STEM/EDX. Ce résultat n'est pas surprenant, la quantité de ces impuretés étant sûrement faible, aucune phase secondaire n'étant détectée en DRX.

Plusieurs cartographies ont été réalisées sur des échantillons présentant un fort taux de sodium après analyse (pas présenté ici). La présence de sodium n'a pas été confirmée par STEM/EDX.

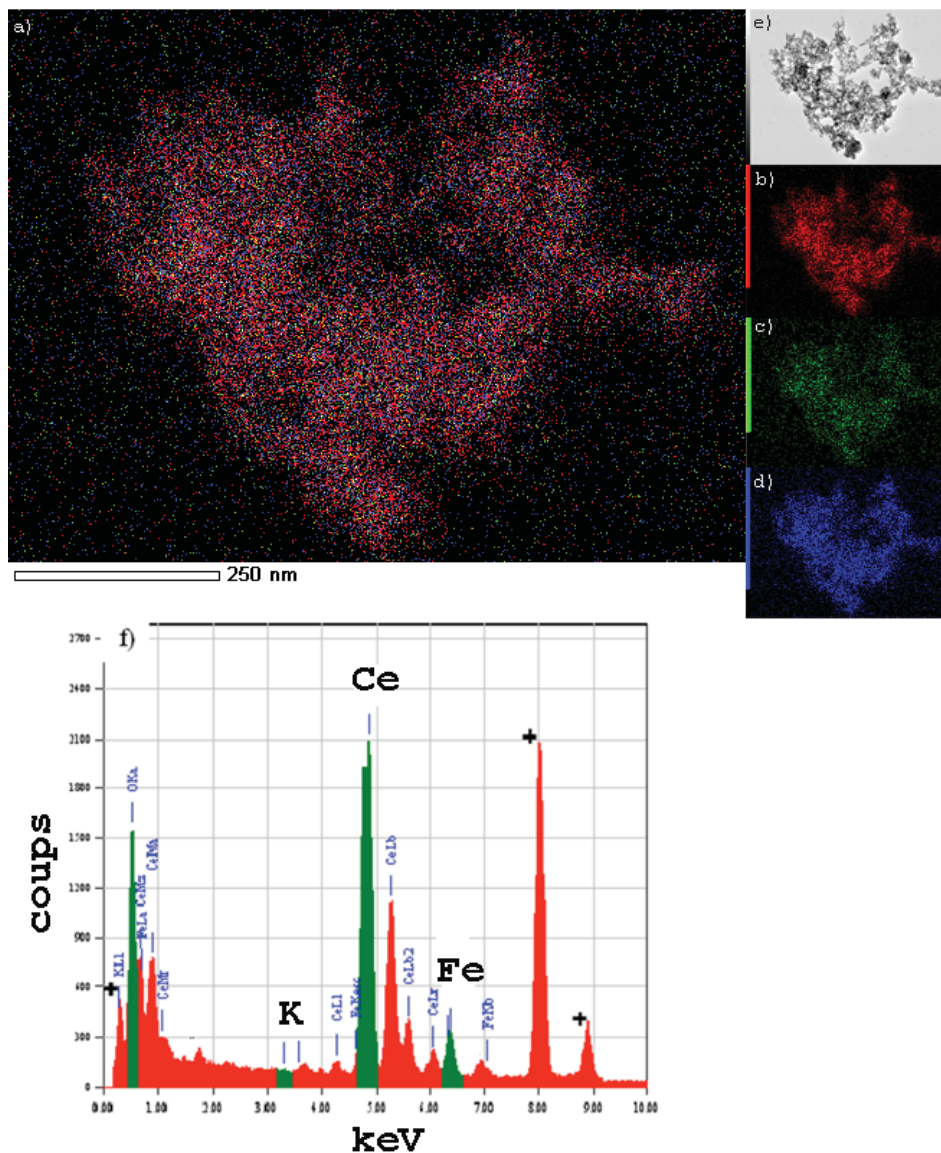


FIGURE II.13 – Analyses STEM/EDX du composé  $Ce_{0,95}Fe_{0,05}O_{1,98}$  (protocole 5) : cartographies a) trois couleurs (trois éléments), b) du cérium, c) du fer, d) de l'oxygène e) image STEM de la zone, f) spectre en énergie. + cuivre et carbone ( $\sim 500$  eV)

Après analyse chimique des composés synthétisés, on a pu mettre en évidence que les taux de fer dosés par ICP-OES sont légèrement moins importants que les compositions cibles. Il y a donc un léger effet de la température et du temps de synthèse qui influence la quantité de fer présent dans les composés. La présence de sodium a été confirmée en tant qu'impuretés de synthèse bien que sa forme (ions isolés en surface, oxyde cristallisé, etc...) reste très difficile à déterminer.



**Morphologies et tailles des particules :**

**Etude 2D :** La figure II.14 présente plusieurs clichés de MET réalisés à des concentrations en fer différentes synthétisées à l'aide du protocole 4. On peut voir qu'indépendamment de  $x$ , la morphologie des particules est de type « bâtonnet ». La taille de ces bâtonnets se situe entre 20 et 70 nm de longueur et entre 2 et 20 nm de diamètre. Les bâtonnets  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$  synthétisés par Wang et coll. [11] présentent une longueur comprise entre 60 et 100 nm et un diamètre entre 10 et 20 nm selon le taux de fer. Le protocole utilisé permet donc de réduire efficacement la taille des nanoparticules par rapport à ce qui se fait dans la littérature.

Sur les différents clichés, les particules présentent un fort état agrégé.

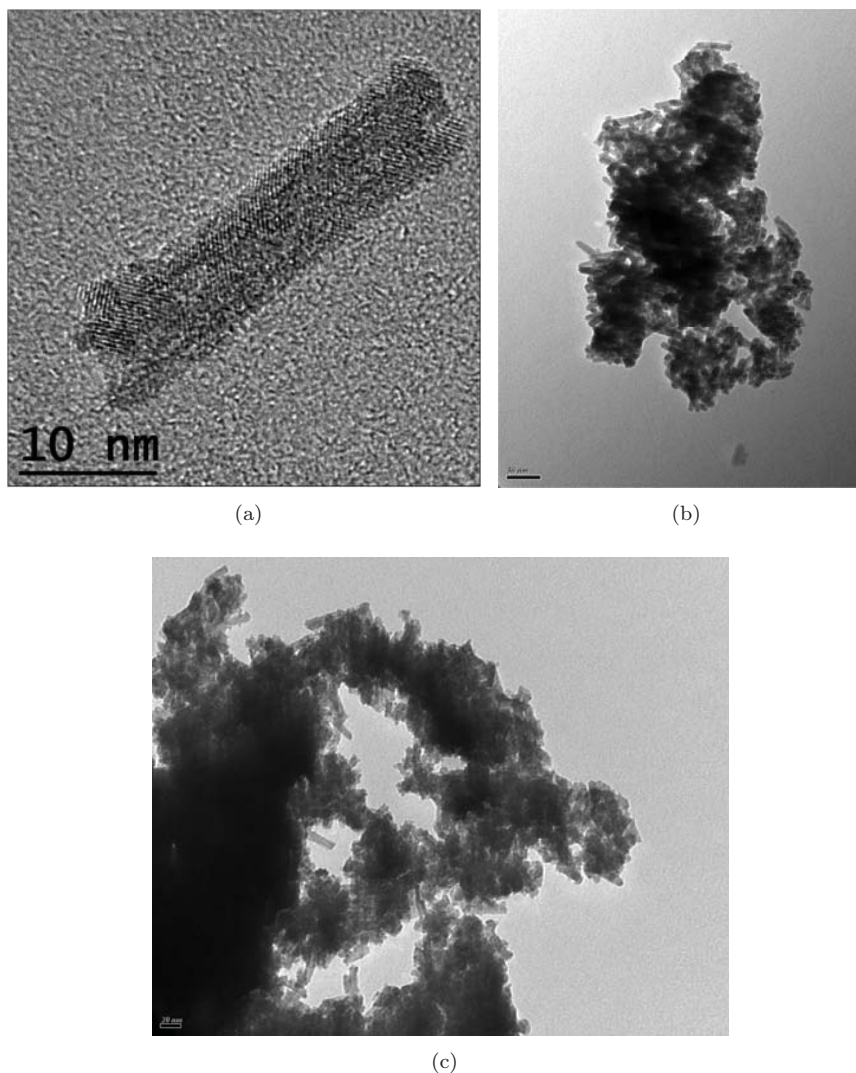


FIGURE II.14 – Clichés de MET des particules de morphologie « bâtonnet » a)  $Ce_{0,93}Fe_{0,07}O_{1,97}$ , b)  $Ce_{0,91}Fe_{0,09}O_{1,96}$  et c)  $Ce_{0,87}Fe_{0,13}O_{1,93}$  (protocole 4)

**Etude 3D :** Une étude en tomographie électronique<sup>7</sup> a été réalisée sur les bâtonnets synthétisés avec le protocole 4 (principe de la technique : annexe IV, p.163). La figure II.15 présente la reconstruction 2D d'un bâtonnet de  $CeO_2$  d'une taille proche de 60 nm de longueur et 18 nm de diamètre. Elle est basée sur des coupes du bâtonnet calculées à partir des tomogrammes électroniques. Le troisième cliché, en bleu, met en évidence la présence ou l'absence de matière dans le volume. Une porosité débouchante est détectable (flèches rouges).

L'axe de zone du bâtonnet est de type  $\langle 100 \rangle$  avec des plans de surface de type  $\{111\}$  et  $\{200\}$ .

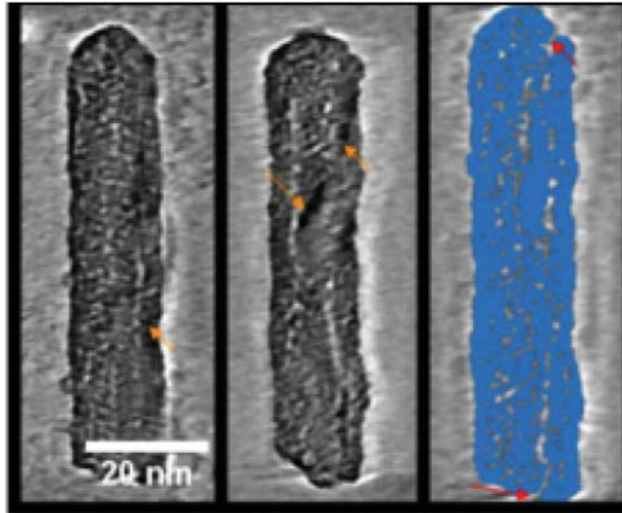
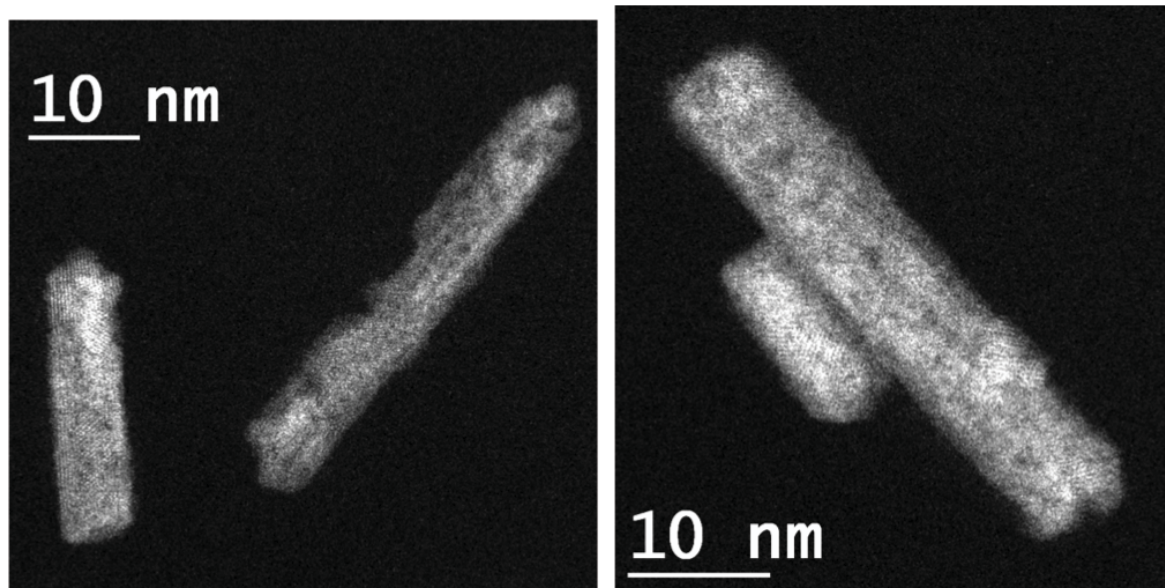


FIGURE II.15 – Clichés de bâtonnets de  $CeO_2$  obtenus par tomographie électronique. Les flèches rouges mettent en évidence l'accessibilité des pores par les ouvertures situées aux terminaisons du bâtonnet. Les flèches oranges présentent des zones à fort contraste [14]

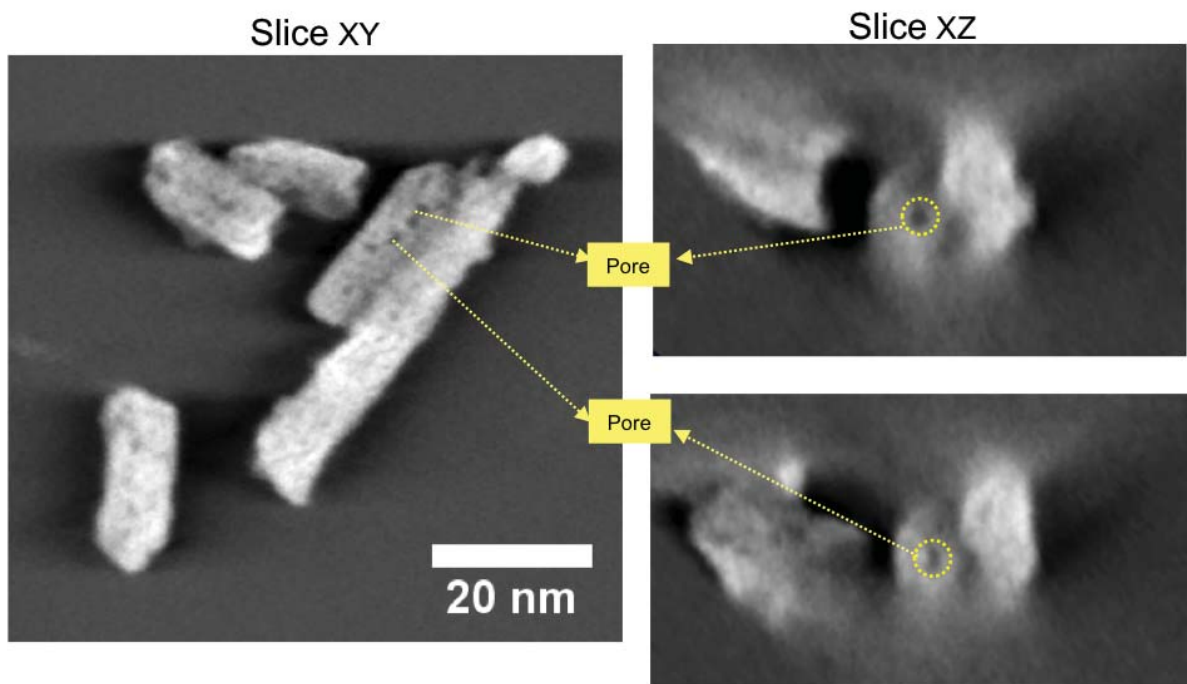
La même étude a été réalisée sur des nanoparticules de formule chimique  $Ce_{0,93}Fe_{0,07}O_{1,97}$  synthétisées à l'aide du protocole 4. Le but de cette étude est de vérifier si la solution solide de dioxyde de cérium et fer conserve cette porosité.

La figure II.16 de la page suivante présente les analyses réalisées en haute résolution (mode STEM) et en tomographie (mode STEM). On peut voir sur ces images la présence de zones de couleur blanche plus ou moins intense. Ce groupe d'images met en évidence une porosité semblable pour les bâtonnets  $Ce_{0,93}Fe_{0,07}O_{1,97}$  que dans le cas du dioxyde de cérium pur.

7. L'analyse par tomographie électronique a été effectuée à Strasbourg à l'ICPMS en collaboration avec O. Ersen et I. Floréa sur un microscope de type Jeol 2100F. Les résultats obtenus sur les bâtonnets de dioxyde de cérium pur sont inclus dans la thèse d'I. Floréa.



(a)



(b)

FIGURE II.16 – Analyses a) HR-STEM et b) TOMO-STEM du composé  $Ce_{0,93}Fe_{0,07}O_{1,97}$

Afin d'étudier la répartition chimique du fer, des analyses en pertes d'énergie des électrons EELS ont été réalisées (Electron Energy Loss Spectroscopy, cf. Annexe C, p.163). Malheureusement, du fait de la faible concentration en fer, les données sont difficilement exploitables. La figure II.17 présente l'étude sur deux zones : l'une proche d'un pore et la seconde sur une zone plus globale. Les signaux relatifs au fer sont de faible intensité, presque dans le bruit de fond. Il ne semble cependant pas y avoir de présence plus marquée du fer au niveau des pores : la répartition se fait de manière homogène.

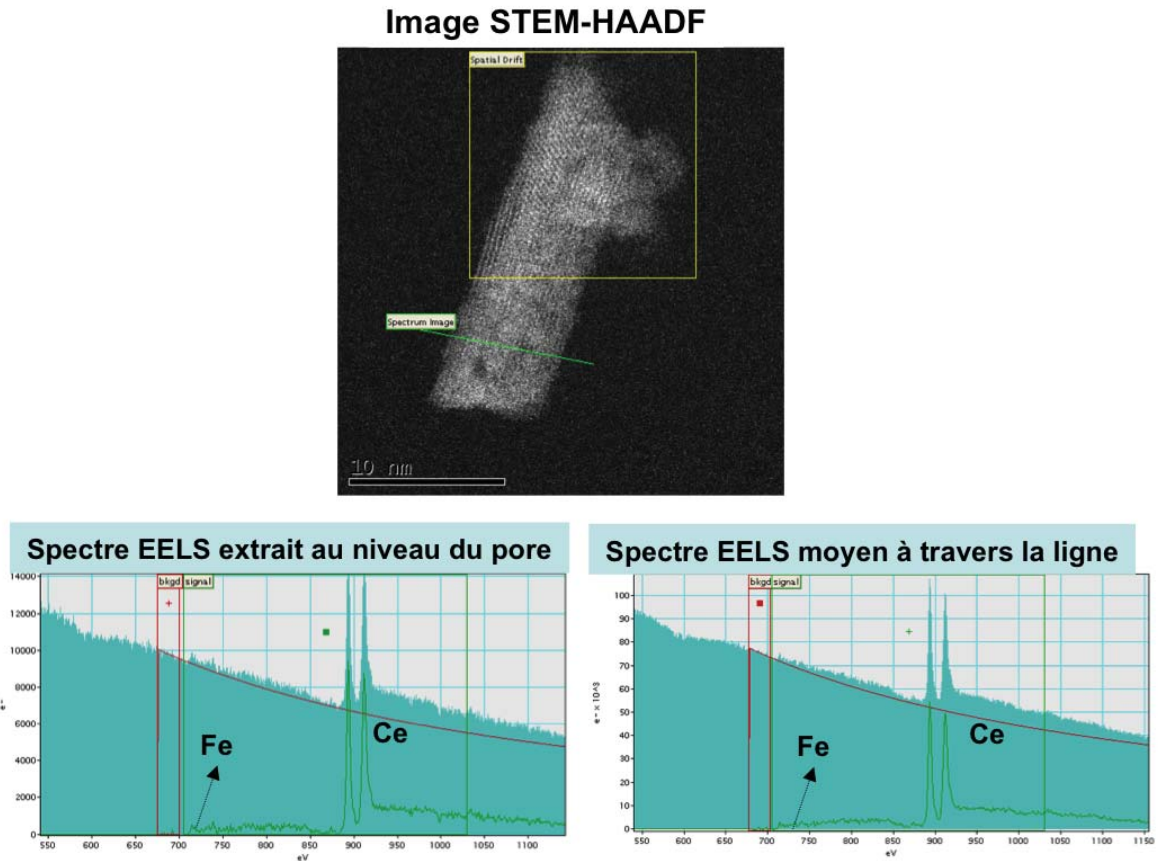


FIGURE II.17 – Analyses STEM-HAADF d'un bâtonnet et les spectres de pertes d'énergie des électrons associés aux zones mises en évidence pour un composé  $Ce_{0,93}Fe_{0,07}O_{1,97}$

Des analyses de MET conventionnelle et haute résolution ont été réalisées sur les bâtonnets issus des protocoles 4 et 5. Ces deux protocoles aboutissent à l'obtention de nanoparticules plus petites que ce qui se fait dans la littérature et présentant une porosité de surface et interne comme cela a été montré par tomographie électronique. A notre connaissance, la taille de ces nano-objets est inédite dans la littérature. Cette étude semble en outre confirmer la répartition homogène du fer à la surface.



**Mesure de surfaces spécifiques par la méthode BET :** Les surfaces spécifiques des composés  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$  de morphologie « bâtonnet » sont présentées dans le tableau II.8. La même température de dégazage que pour les cubes a été utilisée (ie. 150 °C). Tout d’abord, on peut voir que ces surfaces spécifiques sont très élevées et augmentent moins linéairement avec le taux de fer que celles obtenues avec des particules de morphologie cubique. Les valeurs observées sont plus élevées que les résultats obtenus dans la littérature. Ceci peut s’expliquer par la porosité mise en évidence par tomographie électronique. Afin d’évaluer de manière plus quantitative cette porosité, des analyses de porisimétrie mercure peuvent être envisagées.

Composition x	Surface spécifique mesurée par BET (m <sup>2</sup> /g, ±10%)
0	128 (±13)
0,04	153 (±15)
0,09	147 (±15)
0,13	232 (±23)

Tableau II.8 – Tableau récapitulatif des surfaces spécifiques des composés  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$  de morphologie « bâtonnet »

**Etudes structurales :** Les mêmes études de DRX ont été réalisées systématiquement sur les particules de morphologie « bâtonnet ». La figure II.18 illustre les résultats obtenus pour des composés avec x = 0, 0,05, 0,1 et 0,15 synthétisés à l’aide du protocole 5.

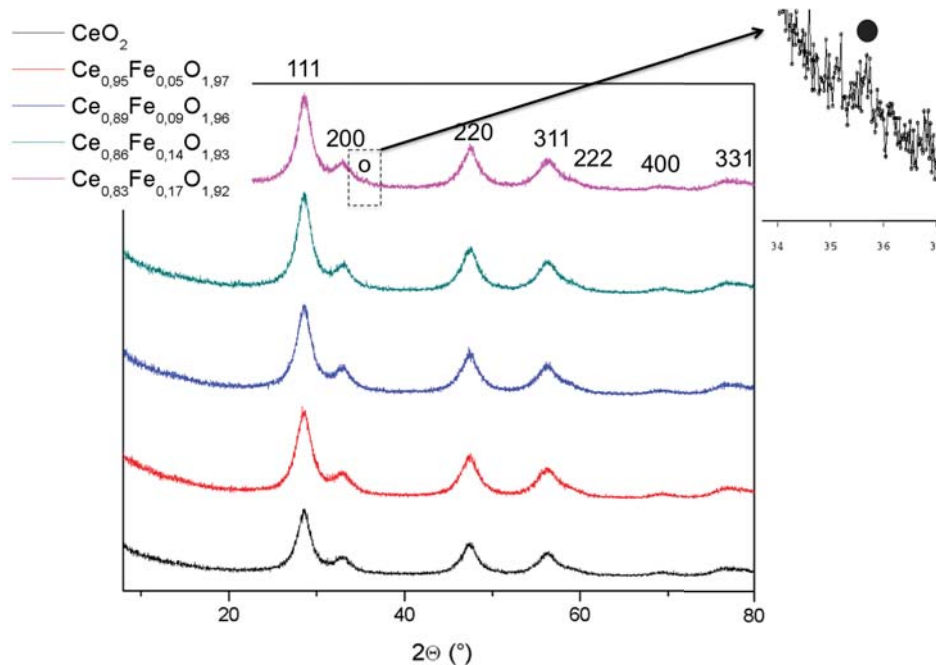


FIGURE II.18 – Diffractogrammes RX de  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$  de morphologie « bâtonnet » pour x = 0, 0,05, 0,1, 0,15 et 0,17 synthétisés avec le protocole 5

Les mêmes résultats ont été obtenus avec le protocole 4. Les pics sont très peu définis mais s'indexent néanmoins à partir de la maille de  $\text{CeO}_2$ . Les objets étudiés en MET ont une taille proche de 10 nm (rayon) 50 nm (longueur) ce qui est peu cohérent avec les profils en DRX obtenus. L'allure des diagrammes de DRX qui rend compte de composés mal cristallisés peut donc être attribuée à la présence de cette porosité et de ces défauts de surface, qui diminuent la taille des domaines cohérents. En outre, pour les produits purs, il a été montré que les bâtonnets étaient constitués d'un assemblage de plusieurs zones orientées autour d'une même direction  $\langle 110 \rangle$ , expliquant également le profil des diffractogrammes RX [8, 61]. Le même type de comportement peut être attendu des produits contenant du fer. Les affinements de type Le Bail ne sont pas possibles sur ce type de diffractogrammes en raison de la trop grande largeur à mi-hauteur des raies de diffraction. Les données sur le paramètre de maille, la taille des cristallites et les taux de micro-contraintes ne sont donc pas accessibles par diffraction des rayons X.

**Limite de solubilité :** Wang et coll. [11] sont à notre connaissance la seule équipe à avoir étudié le « contrôle de morphologie » au sein d'oxydes de cérium substitués aux ions  $\text{Fe}^{3+}$ . Ils ont montré une limite de solubilité proche de  $x = 0,2$ . En raison de la largeur des pics, il est très difficile dans leur cas de déterminer la présence du pic (110) de l'hématite, celui-ci se situant dans le pied de pic de la raie (220) du dioxyde de cérium. Dans notre cas, la limite de solubilité est atteinte pour  $x = 0,17$  (figure II.18, partie zoomée).

#### Conclusions sur la morphologie « bâtonnet » :

- Le protocole utilisé permet la synthèse de nanoparticules de petites tailles et présentant une porosité ouverte et interne. Ce résultat laisse supposer que ces particules sont intéressantes pour des applications en catalyse, ayant une surface spécifique importante.
- L'ajout de fer augmente la surface spécifique, bien que de manière moins linéaire que pour les cubes.
- La DRX apporte moins d'informations que dans le cas précédent. Aucun paramètre de maille n'a pu être affiné en raison de l'importante largeur à mi-hauteur des pics de diffraction. La limite de solubilité est inférieure à  $x = 0,17$ .
- La morphologie « bâtonnet » est conservée pour toute la solution solide.

## II.2.c Propriétés et réactivité de surface : spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier par réflexion diffuse

Afin d'étudier la surface des nanoparticules synthétisées, la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier par réflexion diffuse<sup>8</sup> (DRIFT, annexe G, p.174) a été employée. Cette technique permet la mise en évidence de la présence et la nature des espèces de surface à l'aide de l'identification de leur mode de vibration.

Chaque espèce a un mode de vibration spécifique lié à sa composition chimique ainsi qu'à son interaction avec la surface d'une particule. Pour cette première étude, l'analyse de la région allant de 3000 à 3800  $cm^{-1}$  a été réalisée. Cette région concerne les nombres d'onde associés aux espèces aqueuses ( $-OH_2$ ) et hydroxyles en surface ( $-OH$ ).

En règle générale, on considère qu'un mode de vibration est actif en infrarouge quand le moment dipolaire de la molécule est modifié pendant la vibration de ses atomes. La molécule d'eau,  $H_2O$ , est un trimère possédant trois modes de vibration principaux : à 3657  $cm^{-1}$ , à 1595  $cm^{-1}$  et à 3756  $cm^{-1}$  (cf. figure II.19). Les oxydes, et notamment le dioxyde de cérium, sont susceptibles d'exposer des plans de surface présentant une forte affinité avec de l'eau ou avec des groupements hydroxyles ( $-OH$ ) dont le mode de vibration est proche de 3700  $cm^{-1}$ .

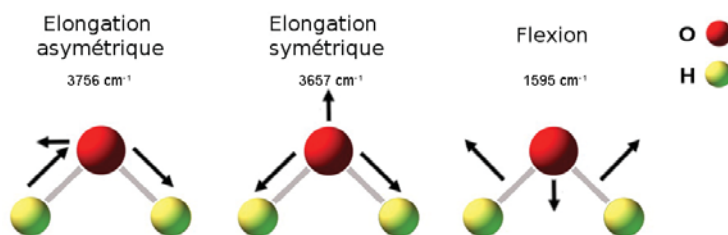


FIGURE II.19 – Les trois modes de vibration de la molécule d'eau

Les longueurs d'onde proches de 1595  $cm^{-1}$  se situent dans la gamme spectrale de vibration des carbonates de surface [161, 162, 163]. Malheureusement le massif de pics pour de telles longueurs est très délicat à étudier, et l'évolution de cette contribution due à l'eau ne peut donc être faite rigoureusement. Les spectres obtenus seront donc décomposés en deux parties : une partie à hauts nombres d'onde : entre 3000 et 4000  $cm^{-1}$  et une partie à plus bas nombres d'onde entre 1000 et 1800  $cm^{-1}$ . Il n'est pas possible de discriminer la présence d'eau en surface ou de groupements  $-OH$ , les nombres d'onde de ces contributions étant logiquement confondus. D'après les résultats présentés dans la littérature, la formation de groupements hydroxyles se fait après dissociation de la molécule d'eau adsorbée. Ce phénomène est d'autant plus facilité qu'un fort taux de lacunes d'oxygène est présent en surface [164, 165, 166, 167, 168]. Si le plus gros des études a porté sur l'étude de l'adsorption de  $H_2O$  sur des plans de types  $\{111\}$ , le récent travail mené par Molinari et coll.[169] permet de généraliser partiellement ces conclusions à l'ensemble des plans  $\{110\}$  et  $\{100\}$ . En accord avec la force des liaisons impliquées, les groupements hydroxyles présentent une plus grande stabilité en température [170, 167]. Ainsi, la désorption en température sera d'autant plus aisée que la liaison sera faible. La force des liaisons  $M-OH$  et  $M-OH_2$  est également dépendante des constantes acido-basiques reliant groupements de surface et surface.

8. Les analyses de DRIFT ont été réalisées à l'Institut des Sciences Moléculaire (ISM) à Bordeaux sur un appareil Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR. La cellule de réflexion diffuse est une cellule de type Harrick Praying Mantis™.



**Morphologie cubique :** Préalablement à l'analyse, un pré-traitement de 30 min sous  $N_2$  ainsi que trois cycles  $N_2/CO_2$  sont réalisés à température ambiante (figure II.20). La température est ensuite augmentée jusqu'à  $500^\circ C$  par paliers de  $100^\circ C$ . Un spectre est enregistré à chaque palier.

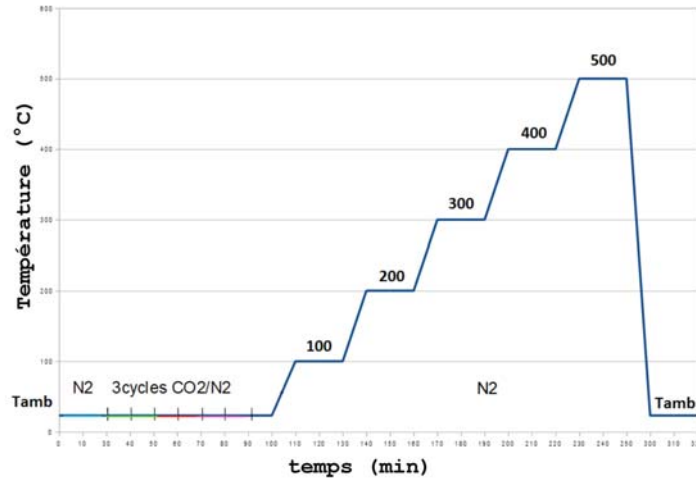


FIGURE II.20 – Programme en température du traitement thermique et atmosphère gazeuse correspondante

Pour un matériau non dopé de morphologie cubique, le spectre obtenu est présenté en figure II.21. Les contributions des différents groupements hydroxyles ne sont pas clairement attribuables mais présentent plutôt une large enveloppe dont le maximum est situé proche de  $3550\text{ cm}^{-1}$ . A partir de  $200^\circ C$ , le matériau ne présente plus de groupements  $-OH_2$  et de groupements  $-OH$  en surface. Cette température de  $200^\circ C$  est suffisante pour désorber les espèces faiblement sorbées telles que l'eau ou les groupements  $-OH$ .

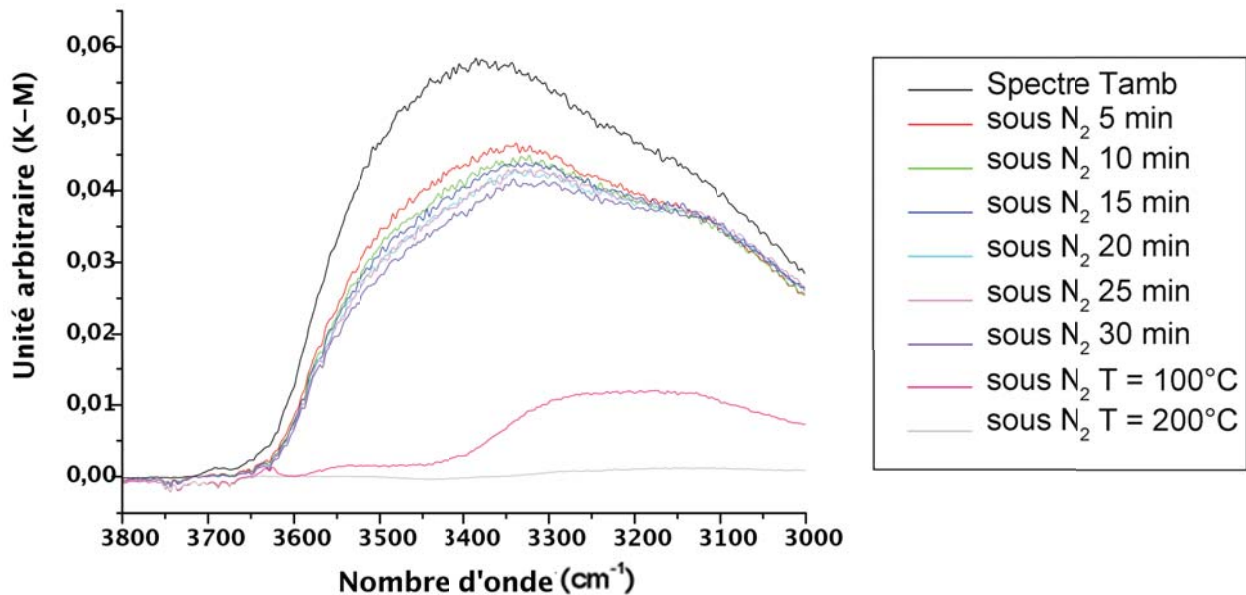
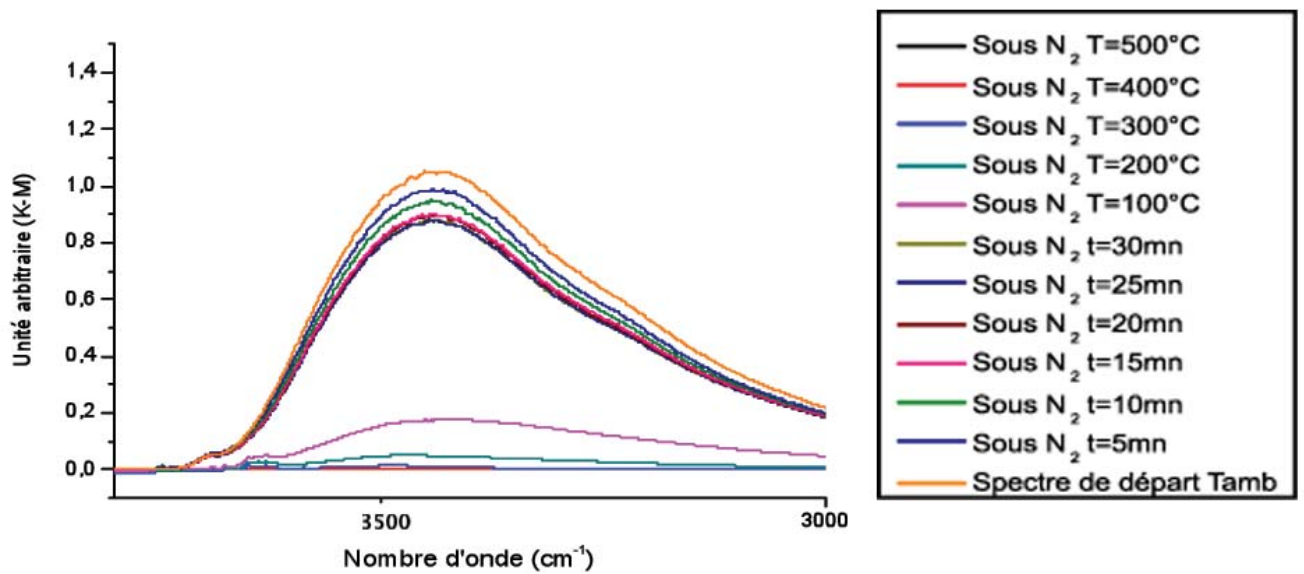
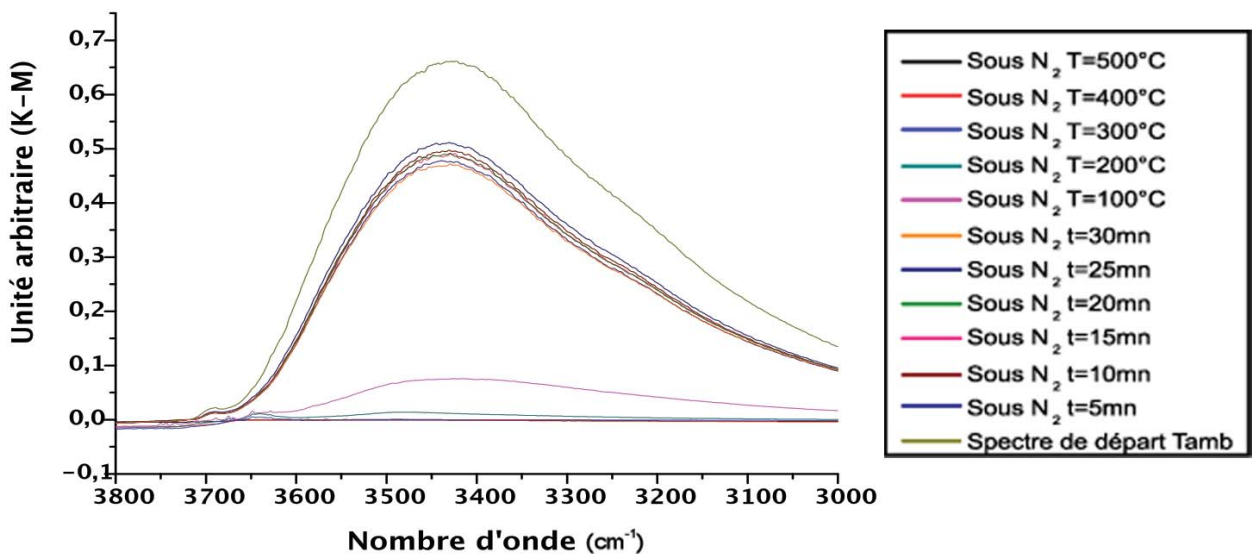


FIGURE II.21 – Analyses DRIFT réalisées sur un composé  $CeO_2$  de morphologie cubique de  $T_{amb}$  à  $T = 200^\circ C$

La figure II.22 présente les analyses de DRIFT réalisées sur les composés (a)  $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{1,95}$  et (b)  $Ce_{0,85}Fe_{0,15}O_{1,93}$  pour des températures allant de la température ambiante à 500 °C.



(a)



(b)

FIGURE II.22 – Analyses DRIFT réalisées sur des composés (a)  $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{1,95}$  et (b)  $Ce_{0,85}Fe_{0,15}O_{1,93}$  de morphologie cubique

Pour  $x = 0,1$  (fig.II.22a), après le traitement sous  $N_2$ , 25 % de groupements OH sont désorbés. Pour une température de 200 °C, presque 90 % des groupements OH sont désorbés. Les mêmes analyses ont été réalisées sur un composé de composition  $Ce_{0,85}Fe_{0,15}O_{1,93}$  (fig.II.22b). Ce n'est que pour une température proche de 300 °C que l'intensité du pic commence à diminuer. La température de désorption de 90 % des groupements OH est supérieure à 400 °C .

La figure II.23 résume les pourcentages d'-OH désorbés en fonction de la température. Les maxima de la contribution principale proche de  $3370\text{ cm}^{-1}$  ont été utilisés pour obtenir ces différents pourcentages.

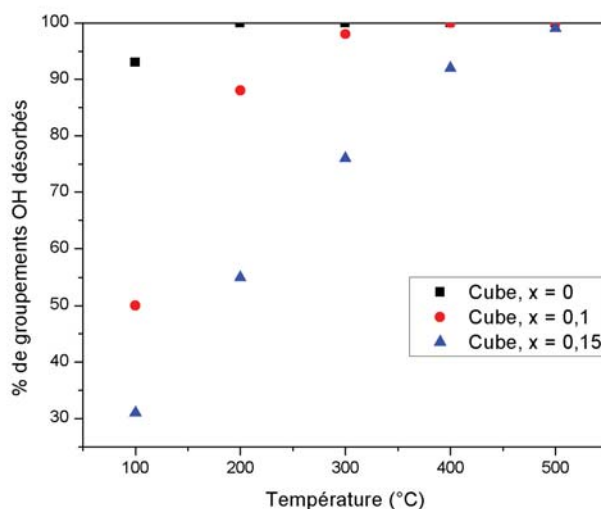


FIGURE II.23 – Evolution du pourcentage d'eau et de groupements hydroxyles adsorbés en surface des composés de morphologie cubique pour différents taux x en fer

On a donc une adsorption plus forte en température des groupements hydroxyles liés avec un taux de fer x élevé. Le fer inséré aura une influence à la fois sur la structure au cœur mais également sur les propriétés de surface des nanoparticules. La présence de  $Fe^{III}$  stabilisé en site octaédrique ou dans une coordinence plus faible va notamment favoriser la présence de lacunes en surface du réseau du dioxyde de cérium. L'eau adsorbée sera donc plus facilement dissociée selon la réaction  $H_2O + (O + V_O) \rightarrow 2OH_{ads}$  au voisinage de  $Fe^{3+}$ , induisant la présence de liaisons -OH fortes. De plus, la présence de lacunes d'oxygène peut être comparée à un défaut chargé positivement, susceptible de créer une interaction forte avec la charge partielle négative portée par l'oxygène de  $H_2O$  [165]. En outre, le fer favorise la formation d'hydroxydes et d'oxy-hydroxydes. Le fer<sup>III</sup>, acide, est susceptible de créer des liaisons Fe-O-H en surface très fortes et possède une forte sensibilité à l'hydrolyse. Il se trouve néanmoins en faible quantité en surface, comme cela sera montré lors des analyses XPS sur la surface des matériaux (§II.4.a, p.81).

Le pied de pic situé entre  $3650$  et  $3700\text{ cm}^{-1}$  présent sur les deux spectres peut être attribué à la présence de groupes hydroxyles O-H liés à des carbonates de surface [163]. Cette contribution est moins influencée par la température que la bande plus importante pour des longueurs d'ondes plus basses. On peut en déduire que les groupements -(O)-C-O-H sont plus stables en température et plus fortement liés à la surface.

Les analyses DRIFT réalisées sur les nanoparticules cubiques montrent le départ d'OH de surface liés pour des températures allant de  $200\text{ °C}$  à  $400\text{ °C}$ . Cette température est dépendante de x.

**Morphologie « bâtonnets » :** Le départ des groupements -OH liés en surface a été étudié pour la morphologie « bâtonnet ». Le traitement gazeux et la température auxquels ont été soumis les nanoparticules sont les mêmes que précédemment (figure II.22a).

La figure II.24 présente les résultats obtenus sur des bâtonnets non substitués. Les groupements -OH et -OH<sub>2</sub> sont désorbés entièrement pour une température légèrement supérieure à 200 °C, ce qui est une température équivalente à celle relevée pour les nanoparticules cubiques. La force des liaisons M-OH se fait donc indépendamment des plans de surface des nanoparticules et présente une stabilité jusqu'à T = 200 °C.

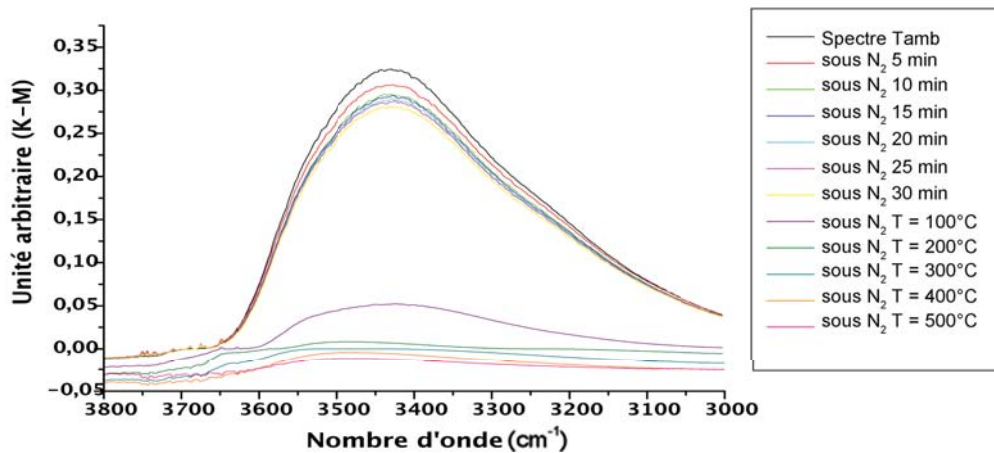


FIGURE II.24 – Analyses DRIFT en température réalisées sur des nanoparticules de dioxyde de cérium de morphologie « bâtonnet »

La figure II.25 montre les résultats obtenus pour le composé  $Ce_{0,91}Fe_{0,09}O_{1,95}$ .

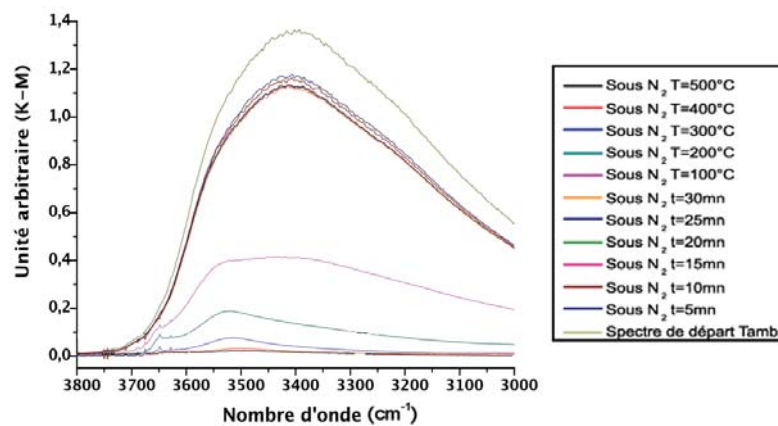


FIGURE II.25 – Analyse DRIFT réalisée sur un composé  $Ce_{0,91}Fe_{0,09}O_{1,95}$  de morphologie « bâtonnet »

La même analyse a été réalisée sur les nanoparticules  $Ce_{0,87}Fe_{0,13}O_{1,94}$  et les résultats sont présentés figure II.26.

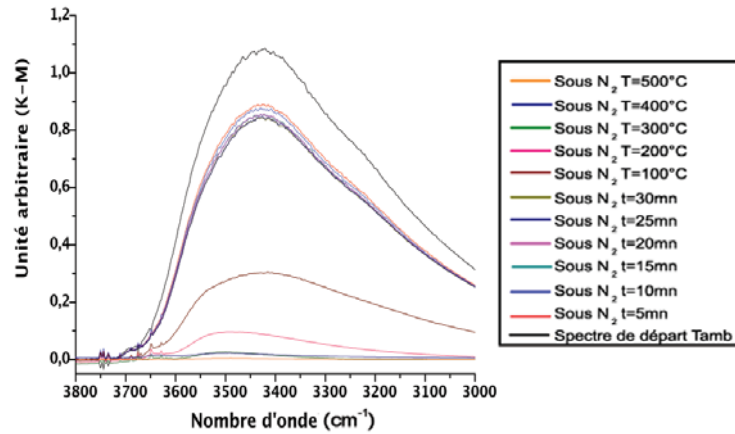


FIGURE II.26 – Analyses DRIFT réalisées sur un composé  $Ce_{0,87}Fe_{0,13}O_{1,94}$  de morphologie « bâtonnet »

La même évolution que précédemment a été tracée et est présentée figure II.27. Dans le cas des bâtonnets les groupements -OH subsistent pour des températures relativement hautes (supérieures à 400 °C).

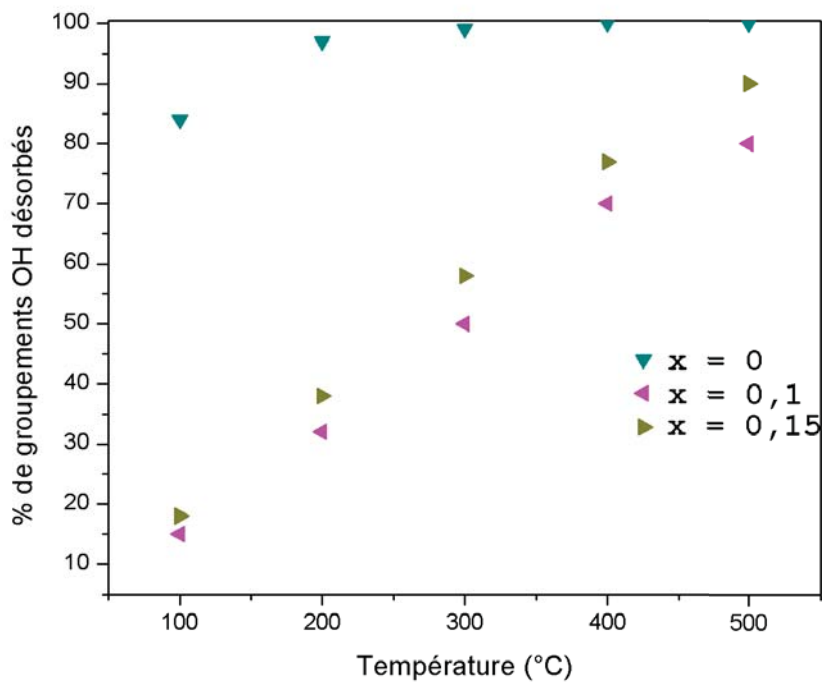


FIGURE II.27 – Evolution du pourcentage d'eau et de groupements hydroxyles adsorbés en surface des composés de morphologie

Les plans de surface sont de type  $\{111\}$  et  $\{100\}$  alors que la surface des cubes n'est constituée que de plans  $\{100\}$ . Or les plans  $\{111\}$  sont plus stables et moins réactifs. Ce n'est donc pas la réductibilité des plans qui est responsable des plus fortes liaisons M-OH mises en évidence en DRIFT. La présence d'une porosité externe et débouchante et de sites faiblement coordonnés en surface (lacunes dues au fer) peut expliquer cette

plus grande stabilité des groupements -OH en surface. Le départ des espèces en température semble moins dépendant du taux de fer, même si des différences subsistent entre les matériaux où le fer est incorporé et le dioxyde de cérium pur. Ce résultat confirme donc les résultats obtenus précédemment sur l'influence du taux de lacunes en surface et la possible présence de liaisons Fe-OH fortes stabilisant les groupements -OH en surface jusqu'à des températures de 500 °C.

Le même pré-pic que pour les produits synthétisés par le protocole 1 est visible sur les deux spectres, avec les mêmes conclusions.

A l'aide de cette série d'analyses, on a montré que les groupements -OH sont désorbés entièrement pour des températures allant de 300 °C à 500 °C selon x dans le cas de la morphologie « bâtonnet ». Ces températures sont plus importantes que pour les particules cubiques ce qui peut être lié à la présence de la porosité en surface « piégeant » certains groupement hydroxyles et les stabilisant.

## II.2.d Conclusions sur la voie micro-ondes

En conclusion, la voie de synthèse assistée par chauffage micro-ondes est une voie innovante qui permet de manière efficace la synthèse d'oxydes divisés et de morphologie contrôlée. Avec des paramètres expérimentaux soigneusement définis, il est possible d'élaborer des systèmes de type solution solide de cérium de morphologie cubique ou encore bâtonnet. Les temps de synthèse mis en jeu sont très courts comparés à une voie de synthèse hydrothermale qui conduit aux mêmes résultats. Ainsi, l'usage des micro-ondes en tant qu'agent de chauffage est une voie prometteuse pour l'élaboration de nouveaux matériaux.

Dans le cadre de cette étude, des nanoparticules de la solution solide ont été élaborées et caractérisées finement. Les objets obtenus sont de tailles nanométriques et présentent dans le cas des bâtonnets une porosité de surface qui en font de bons candidats pour une éventuelle activité en catalyse.

L'inconvénient majeur de cette voie de synthèse est cependant la faible quantité de poudre obtenue. Une autre voie d'élaboration, la synthèse par coprécipitation qui permet l'obtention d'une masse de poudre dix fois supérieure a donc été envisagée.

## II.3 Synthèse par « coprécipitation »

### II.3.a Principe de synthèse

La synthèse dite par « coprécipitation » (CP) est une synthèse de chimie douce classique et couramment développée dans l'industrie chimique. Comme cela a été évoqué dans l'introduction, la synthèse par coprécipitation permet l'obtention d'oxydes dont la composition chimique est homogène et pour laquelle l'étape de calcination permet de contrôler la taille des particules.

Dans le cas des oxydes à base de cérium, le principe de la synthèse par coprécipitation repose sur l'utilisation de sels que l'on va précipiter dans un milieu basique (cf. figure II.28).

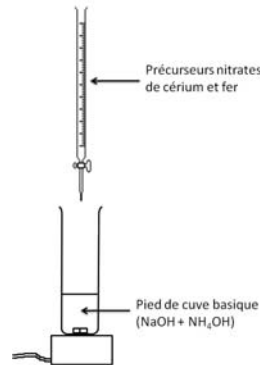


FIGURE II.28 – Précipitation goutte à goutte des précurseurs dans le pied de cuve basique

Le principe de ce phénomène a été évoqué dans la partie synthèse assistée par chauffage micro-ondes, paragraphe I.1.b.2, p.16. Le début de la synthèse est le même que la voie micro-ondes, cependant le vieillissement des particules (étape de maturation) sera différent. En effet, dans une synthèse assistée par chauffage micro-ondes, le milieu est ensuite soumis à une hausse de température et de pression. Dans le cas de la coprécipitation, l'étape de maturation peut être décrite par un murissement d'Ostwald (figure II.29). D'un point de vue thermodynamique, on peut dire que l'état de stabilité du réseau cristallin est atteint lorsque toute la matière est sous la forme d'une seule particule. En effet, dans ce cas, l'énergie de surface sera minimale. On va donc avoir une compétition entre les phénomènes de minimisation de la surface et de stabilisation du système pour des particules dont le rayon  $r$  est supérieur à  $r^*$  comme montré dans l'introduction (§I.1.b.2). Cette étape est importante car elle gouverne la taille des particules synthétisées.

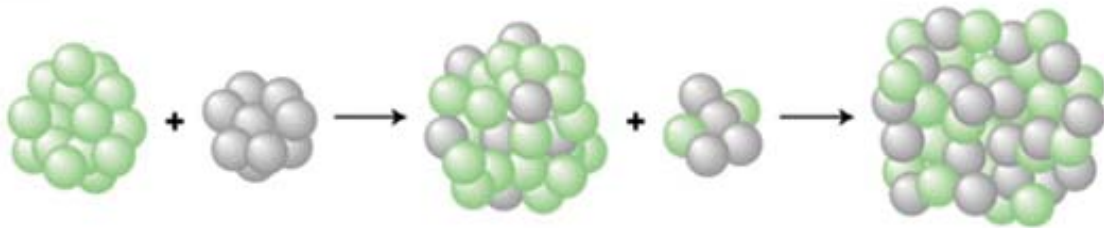


FIGURE II.29 – Murissement d'Ostwald



## II.3.b Etude physico-chimique des nanoparticules synthétisées

### II.3.b.1 Synthèse

Plusieurs protocoles de synthèse par coprécipitation sont utilisés dans la littérature [24, 25, 26]. Les conditions expérimentales précises de cette étude sont reportées dans le cadre grisé ci-après.

*Protocole 6* : Les nitrates de cérium et de fer pris en proportions stoechiométriques sont mélangés sous vive agitation avant d'être placés dans une burette. Le milieu basique de précipitation est constitué de 80 mL d'une solution aqueuse d'ammoniaque (0,1 M). Les précurseurs sont ensuite précipités goutte à goutte dans le milieu réactionnel sous vive agitation (cf. figure II.28). Pendant l'ajout, le pH est maintenu entre 10 et 11 unités à l'aide d'ammoniaque concentrée. La solution est ensuite laissée à maturation 2 h à température ambiante avant d'être lavée trois fois 10 min avec 100 mL d'une solution aqueuse d'ammoniaque (0,1 M). La poudre, fortement hydratée, est ensuite placée à l'étuve pendant une nuit. Après une étape de broyage, une dernière étape de calcination à 600 °C pendant 5 h pour éliminer les traces de nitrates sera nécessaire à l'obtention des particules.

Le tableau II.9 récapitule les différents paramètres expérimentaux présentés dans le protocole. D'autres conditions de synthèse telles qu'une modification de la base utilisée (KOH, NaOH ou  $NH_4OH$ ) ou de la vitesse d'ajout des précurseurs ont été étudiés lors de cette thèse. Les résultats obtenus ne montrent pas de différences notables avec les composés synthétisés avec le protocole 6 et ne seront pas présentés dans ce manuscrit.

Bases	[Bases]	Maturation	traitement thermique
$NH_4OH$	0,1	2h à RT	600 °C, air

Tableau II.9 – Tableau récapitulatif des différents paramètres expérimentaux de la synthèse par coprécipitation de la solution solide  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$

### II.3.b.2 Caractérisation des matériaux

Les résultats présentés dans cette partie concernent l'analyse physico-chimique des particules obtenues en utilisant le protocole 6. Les mêmes techniques de caractérisation que dans les parties précédentes ont été utilisées.

### Analyse chimique élémentaire

**ICP-OES :** Le tableau II.10 résume les différentes concentrations atomiques relatives calculées après dosage par ICP-OES. Les concentrations obtenues sont très proches des compositions cibles.

%Fer théorique	%At. Cérium ( $\pm 0,15$ )	%At. Fer ( $\pm 0,15$ )
5	94,9	5,1
10	89,9	10,1
15	85,3	14,7
30	69,3	30,7

Tableau II.10 – Tableau récapitulatif des concentrations atomiques des éléments chimiques déterminées par ICP-OES de la solution solide  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$  préparée par coprécipitation

**STEM/EDX :** La figure II.30 présente les différentes cartographies obtenues par STEM/EDX sur un échantillon préparé par coprécipitation. La cartographie 3 couleurs (II.30a) met en évidence l'homogénéité de teintes attribuable à une homogénéité chimique du fer. Le dosage chimique réalisé sur plusieurs parties de l'amas de particules montre que la concentration atomique de fer se situe dans la composition cible ( $\pm 1\%$ ), ce qui est en bonne cohérence avec le dosage chimique réalisé par ICP-OES.

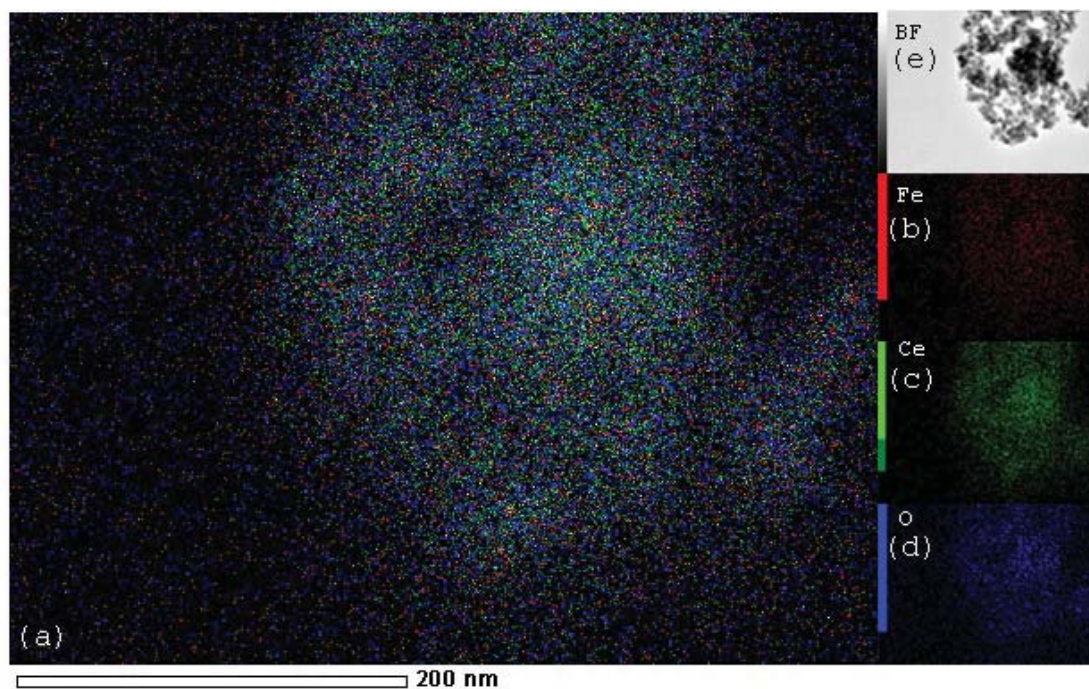


FIGURE II.30 – Analyses STEM/EDX du composé  $Ce_{0.80}Fe_{0.20}O_{1.9}$  préparé par coprécipitation : cartographies a) trois couleurs (trois éléments), b) du fer, c) du cérium, d) de l'oxygène e) image STEM de la zone

Après ces deux types de dosages chimiques, on a pu vérifier la composition des nanoparticules, qui se situe bien dans la composition cible. On a également pu vérifier le caractère homogène de la répartition du fer dans le dioxyde de cérium.

**Morphologies et tailles des particules :** La figure II.31 montre deux clichés de MET réalisés sur des particules synthétisées par voie CP selon le protocole 6. La présence de particules d'une taille relativement uniforme et proche de 10 nm a été mise en évidence. Ce résultat est en bon accord avec les tailles affinées par DRX (cf.§II.2.a.2 p.46). Ces particules ont une morphologie polyédrique et apparaissent sous forme d'amas. Cette morphologie est couramment évoquée dans la littérature et a été présentée dans la partie bibliographique. C'est la forme d'équilibre thermodynamique du dioxyde de cérium.

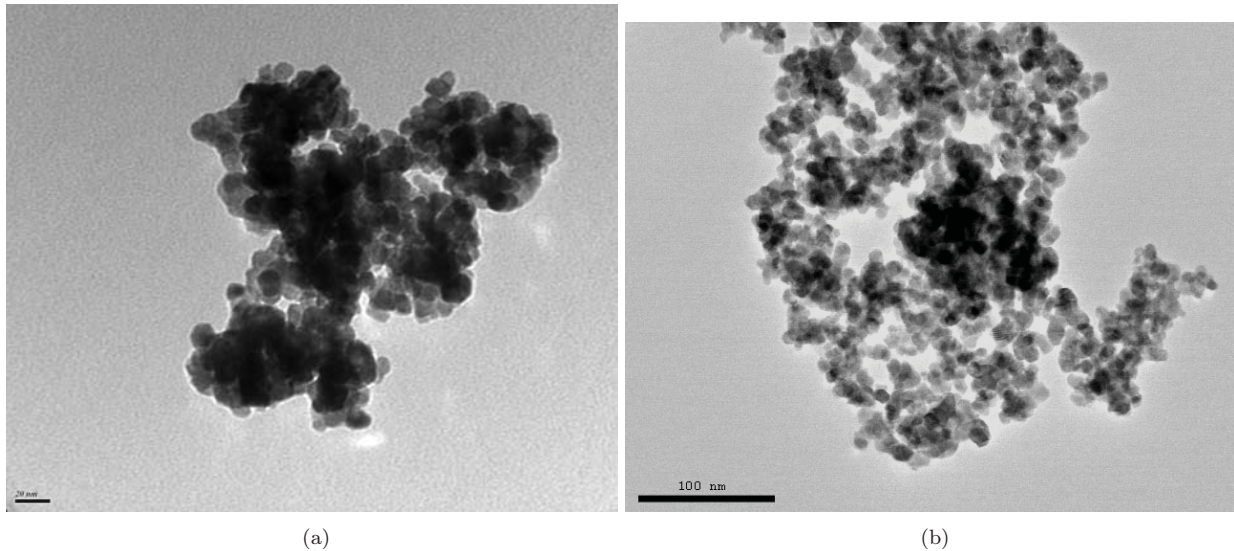


FIGURE II.31 – Clichés de MET réalisés sur des particules préparées par coprécipitation ( $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{1,95}$  et  $Ce_{0,75}Fe_{0,25}O_{1,88}$ )

**Mesure de surfaces spécifiques par la méthode BET :** Le tableau II.11 page suivante récapitule les surfaces spécifiques mesurées par la technique BET. La surface spécifique augmente légèrement avec une augmentation du taux de fer inséré jusqu'à  $x = 0,05$ . Pour des taux  $x$  plus importants, les valeurs varient autour de  $40 - 60 \text{ m}^2/\text{g}$  pour des tailles de cristallites voisines de 10 nm. Les résultats de Truffault [125] sont en adéquation avec ceux obtenus dans ce travail.

Pourtant, il y a désaccord entre les surfaces spécifiques théoriques et les surfaces spécifiques mesurées. En effet, selon la diffraction des rayons X (cf. pages suivantes), les tailles des particules sont sensiblement les mêmes et indépendantes du taux de fer. Si on fait l'approximation que le volume des particules est proche de celui de la sphère de rayon  $r = (\text{taille des cristallites})/2$ , alors on peut estimer que la surface spécifique des particules va être dépendante de  $\frac{3}{\rho r}$  avec  $\rho$  la masse volumique de  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$ . Par exemple, la surface spécifique approximative théorique d'une particule sphérique de  $CeO_2$  de diamètre proche de 20 nm et de masse volumique de  $7,2 \text{ g}/\text{cm}^3$  serait donc de  $41 \text{ m}^2/\text{g}$  alors que pour une particule de diamètre de 9 nm (par exemple  $Ce_{0,85}Fe_{0,15}O_{1,93}$  de masse volumique  $6,5 \text{ g}/\text{cm}^3$ ), cette valeur serait proche de  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  ! Ces valeurs expérimentales plus faibles que les valeurs théoriques peuvent s'expliquer par le caractère agrégé des amas de particules, la BET ne mesurant que les surfaces accessibles.

Les surfaces spécifiques des oxydes obtenus par coprécipitation restent plus faibles que celles des composés de morphologies cubes, polyèdres ou bâtonnets obtenus par voie micro-ondes. Pourtant, les valeurs de tailles de cristallites étant sensiblement les mêmes, les surfaces spécifiques devraient être comparables. Les mesures BET sont donc à interpréter avec précaution, plusieurs paramètres tels que la présence en surface d'espèces adsorbées ou encore l'état d'agrégation des nanoparticules pouvant altérer les mesures effectuées.

Les analyses de MET réalisées sur la morphologie « bâtonnet » montrent également une organisation sous forme d'amas. Les interactions présentes entre les particules sont peut être des interactions faibles de type « hydrogène » ou Van der Waals, la surface étant saturée de groupements -OH, comme on l'a montré par les analyses DRIFT. Pour la morphologie « bâtonnet », on pourrait donc plutôt évoquer une organisation sous forme d'agglomérats.

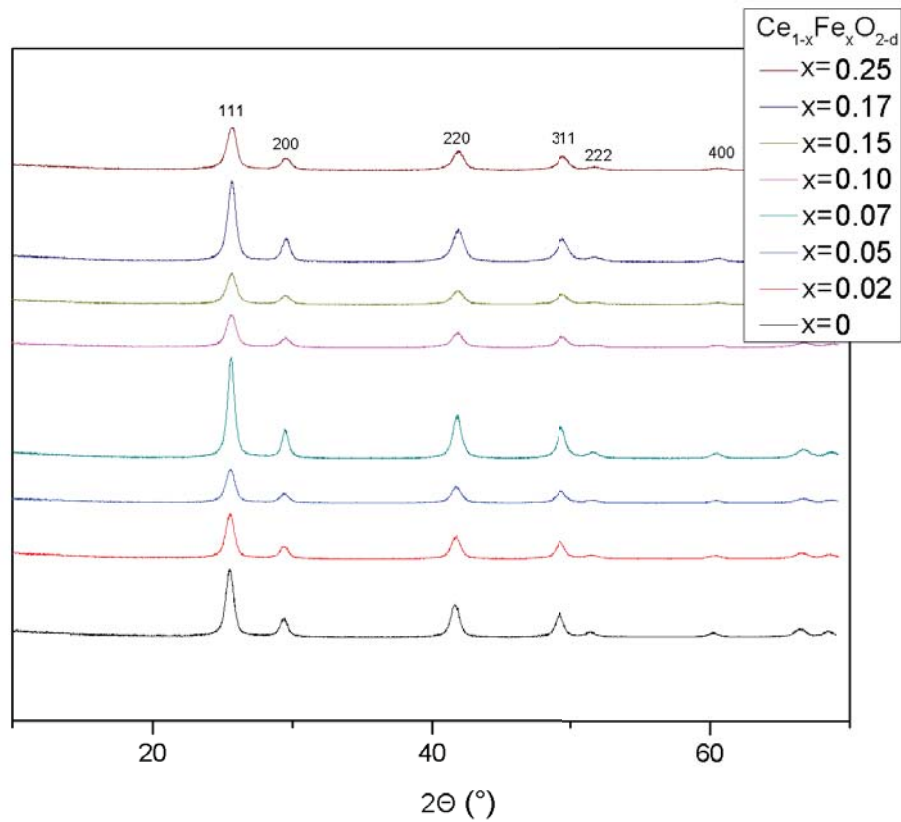
Taux de fer x	Tailles de cristallites (nm) (après affinement sur DRX)	Surfaces spécifiques mesurées ( $m^2/g$ )	Surfaces spécifiques Truffault et coll. [125] ( $m^2/g$ )
0	20	23 ( $\pm 3$ )	38
0,02	9	32 ( $\pm 4$ )	
0,03	14	30 ( $\pm 3$ )	
0,05	9	71 ( $\pm 7$ )	
0,07	14	40 ( $\pm 4$ )	
0,1	8	58 ( $\pm 6$ )	57
0,15	9	-	
0,17	14	47 ( $\pm 5$ )	
0,20	9	56 ( $\pm 6$ )	43
0,25	9	-	

Tableau II.11 – Tableau récapitulatif des surfaces spécifiques mesurées expérimentalement par la méthode BET

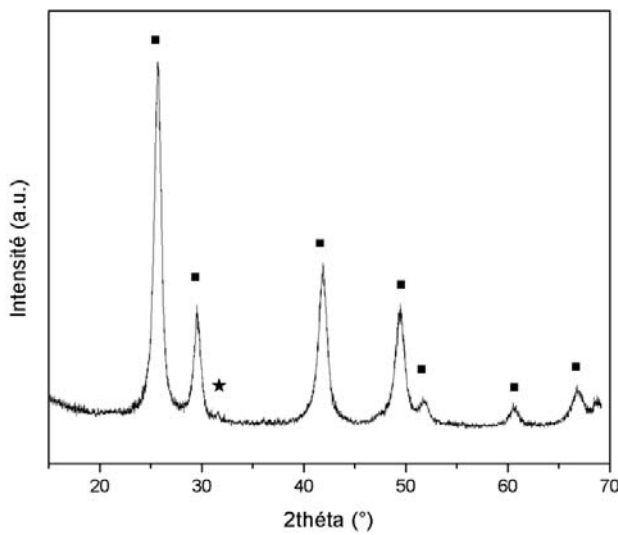
Les surfaces spécifiques mesurées par BET des composés synthétisés par coprécipitation sont comprises entre 20 et 70  $m^2/g$ . Aucune tendance particulière ne se dégage, bien que les surfaces spécifiques des composés contenant du fer soient plus importantes. L'état d'agrégation des particules semble jouer un rôle sur les mesures des surfaces spécifiques au vu des autres résultats mis en évidence par MET et DRX.

**Etudes structurales :** La figure II.32 présente les différents diffractogrammes RX obtenus pour des concentrations  $x = 0, 0,05, 0,07, 0,1, 0,15, 0,17, 0,25$  pour la solution solide préparée par coprécipitation. Les pics des diffractogrammes peuvent être indexés à partir d'une maille cubique de type fluorine (groupe d'espace :  $Fm\bar{3}m$ ,  $CeO_2$ ). Plusieurs remarques peuvent être faites :

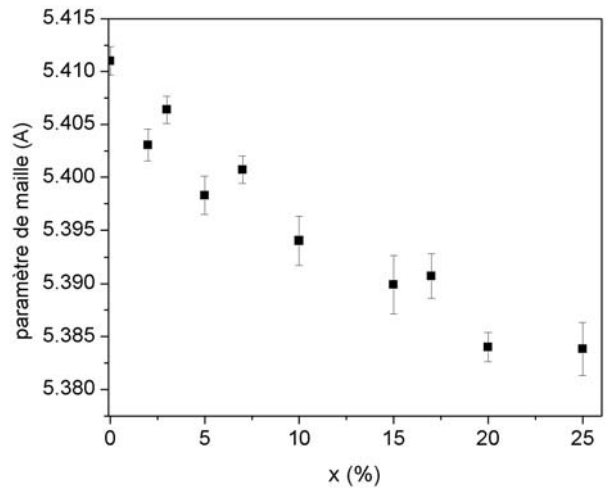
- on retrouve le décalage des pics vers les plus grands  $\theta$  attribuable à une diminution du paramètre de maille. Cependant cette évolution semble moins marquée qu'un produit préparé par voie micro-ondes,
- la limite de solubilité est plus élevée : pour  $x = 0,20$ , il n'y a aucune trace du pic d'hématite  $\alpha$ . La raie (110) de cette phase est cependant visible à partir de  $x = 0,25$  (compteur lent) et  $x = 0,3$  (compteur standard).



(a)



(b)



(c)

FIGURE II.32 – Diffractogrammes RX des composés de la solution solide  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$  synthétisée par coprécipitation (a) pour des valeurs de  $x$  allant de 0,05 à 0,25 et (b)  $Ce_{0,7}Fe_{0,3}O_{1,85}$  ■  $CeO_2$ , ★  $\alpha-Fe_2O_3$  et (c) évolution du paramètre de maille de la solution solide



% Fer	Paramètre de maille a (Å)	Taille de cristallite (nm) ( $\pm 2$ nm)	Paramètre de maille (Å) et tailles de cristallites (nm) de Truffault et coll. [125]
0	5,411(1)	20	5, 4091 et 23
2	5,403(1)	9	
5	5,398(2)	9	
7	5,400(2)	14	
10	5,394(3)	8	5,3959 et 10
15	5,389(3)	9	
17	5,390(2)	14	
20	5,384(2)	9	5,3915 et 10
25	5,383(2)	9	

Tableau II.12 – Tableau récapitulatif du paramètre de maille et de la taille des cristallites de  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-x/2}$  en fonction de x.

Le tableau II.12 récapitule les paramètres de maille de la solution solide obtenus après affinement Le Bail à l'aide de la fonction 7 de Fullprof©. Avec une augmentation de la teneur en fer, le paramètre de maille diminue (figure II.32c). Cependant, les paramètres affinés pour des forts taux de fer sont différents de ceux obtenus par voie micro-ondes. En effet, le paramètre de maille de  $Ce_{0,85}Fe_{0,15}O_{1,93}$  est proche de 5,39 Å contre 5,37 Å pour la voie micro-ondes. La diminution du paramètre de maille se fait de manière moins régulière même si globalement on peut considérer une évolution quasi-monotone. Ces différences d'évolution du paramètre de maille seront discutées plus en détail dans la partie suivante (§II.4). Cette voie de synthèse étant plus commune, on peut comparer les résultats obtenus aux travaux de la littérature. Ainsi, les paramètres de maille de la solution solide préparée par Li et coll. ont été estimés à 5,392 Å pour  $x=0,2$  [137], qui est une valeur plus importante. Dans les travaux de Truffault et coll. [125], les paramètres de maille calculés présentent la même courbe de tendance avec des valeurs semblables (synthèse pseudo-colloïde).

Les tailles de cristallites estimées après affinement à l'aide de la fonction 7 de Fullprof© varient entre 10 nm et 15 nm à l'exception du  $CeO_2$  pur, ceci indépendamment du taux de fer inséré dans la structure de  $CeO_2$ . Cette évolution est en parfait accord avec les données de Truffault [125].

Les diffractogrammes RX réalisés sur la solution solide  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$  synthétisés par coprécipitation ont montré que le paramètre de maille diminue avec une augmentation du taux de fer inséré, mais l'amplitude est plus faible que pour la voie micro-ondes. La taille de cristallites quant à elle ne varie pas linéairement avec le taux de fer comme pour la voie micro-ondes et diminue dès les premiers % de fer. Ces deux tendances semblent montrer que pour la voie par coprécipitation l'incorporation des ions  $Fe^{3+}$  dans le dioxyde de cérium est différente par rapport à la voie micro-ondes. Ce point sera discuté ultérieurement

### II.3.b.3 Conclusions

- La synthèse par coprécipitation est une synthèse de chimie douce dont le principal avantage réside dans la quantité de produit accessible en fin de synthèse.
- Cette voie de synthèse permet l'obtention de nanoparticules d'une dizaine de nanomètres et de faible distribution de tailles présentant la morphologie d'équilibre du dioxyde de cérium (polyèdres). Les surfaces spécifiques des nanoparticules synthétisées sont de l'ordre de  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  et n'évoluent guère avec le taux de fer, tout comme la taille des cristallites de l'ordre de 10 nm.
- La substitution du fer au cérium entraîne structuralement une modification du paramètre de maille, qui diminue graduellement avec le taux de fer. Cette diminution est moins linéaire que dans le cas des cubes, et atteint des valeurs de paramètres de maille plus importantes ( $5,39 \text{ \AA}$  pour  $x=0,15$  contre  $5,37 \text{ \AA}$  pour les cubes).



## II.4 Comparaison entre les deux voies de synthèse

### II.4.a Distribution du fer au sein du réseau fluorine

On a pu mettre en évidence dans la partie précédente des différences structurales et de morphologie selon la voie et les conditions de synthèse envisagées. Notamment, l'évolution du paramètre de maille de la solution solide est différente en coprécipitation ou en voie micro-ondes, même si elle suit la même tendance décroissante. Dans le cas de la coprécipitation, la diminution du paramètre de maille en fonction du taux de fer est en effet moins importante pour des taux identiques en fer. On sait grâce aux analyses STEM/EDX que le fer est réparti de manière homogène dans le  $\text{CeO}_2$  pour les deux voies de synthèse.

Afin de comparer les deux voies de synthèse et d'étudier les états de surface, des analyses ont été réalisées en spectroscopie de photoélectrons X<sup>9</sup> (Annexe H p.176). La figure II.33 page suivante présente les résultats obtenus pour les deux types de particules synthétisées par coprécipitation (protocole 6, polyèdres) et micro-ondes (protocole 1, cubes) pour  $\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ . Le zoom de la partie permettant la mise en évidence de la présence de fer et son degré d'oxydation (entre 700 et 730 eV) est disponible dans l'encadré. Le spectre Fe 2p du fer est constitué de deux pics, l'un proche de 707 eV (niveau  $2p_{3/2}$ ) et l'autre proche de 720 eV (niveau  $2p_{1/2}$ ). Ces deux contributions rendent compte de l'énergie nécessaire à éjecter un électron de coeur du fer vers un continuum d'énergie. Les transitions dans cette zone sont des transitions de type  $2p_{\frac{3}{2}}$  et  $2p_{\frac{1}{2}}$  vers des niveaux 3d. Les mêmes analyses (non présentées ici) ont été réalisées sur des composés  $\text{Ce}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_{1,97}$  synthétisés avec les mêmes voies de synthèses et donnent des résultats semblables. Les deux spectres présentent des intensités très faibles des deux pics du fer. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par Bao et coll. [131] et tendent à montrer que la répartition du fer est identique à la surface dans les deux cas. Dans les limites de résolution de la technique, aucune agrégation du fer en surface n'a été mise en évidence par XPS, quelle que soit la voie de synthèse.

### II.4.b Environnement local du fer et degré d'oxydation

Afin de compléter ces résultats, la spectroscopie Mössbauer<sup>10</sup> (annexe I p.177) et la résonance paramagnétique électronique<sup>11</sup> (RPE, annexe J p.181) ont été utilisées. Les deux morphologies cubiques et bâtonnets ainsi que les particules synthétisées par coprécipitation ont été étudiées.

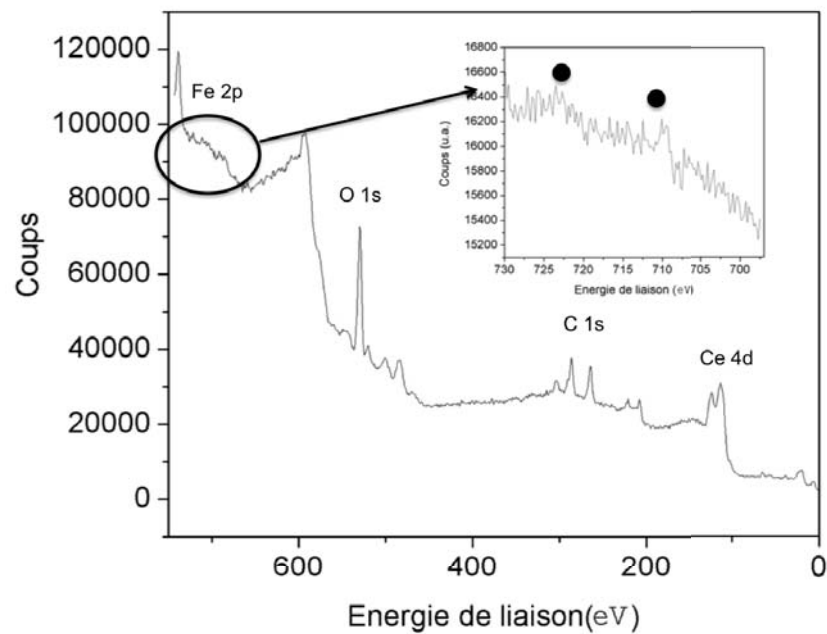
La spectroscopie Mössbauer permet de déterminer l'environnement local ainsi que le degré d'oxydation du fer. L'abondance naturelle du  $^{57}\text{Fe}$  (noyau actif en spectroscopie Mössbauer) est proche de 2%. Afin d'obtenir des spectres de résolution convenable, les composés ont été préparés à l'aide d'un précurseur de Fer contenant 100% de  $\text{Fe}^{57}$ . Le protocole de synthèse est décrit plus en détail dans l'encadré ci-dessous.

*Protocole de synthèse : préparation des composés au fer  $^{57}$  :* La solution aqueuse de nitrates de fer est préparée à l'aide d'environ 70 mg de  $\text{Fe}^{57}$  sous sa forme métallique dissout dans un minimum d'acide nitrique de concentration 13M. Le volume d'eau est ajusté de manière à obtenir une concentration finale de 0,025 M. Cette solution est ensuite utilisée en tant que précurseur dans des conditions classiques de synthèse.

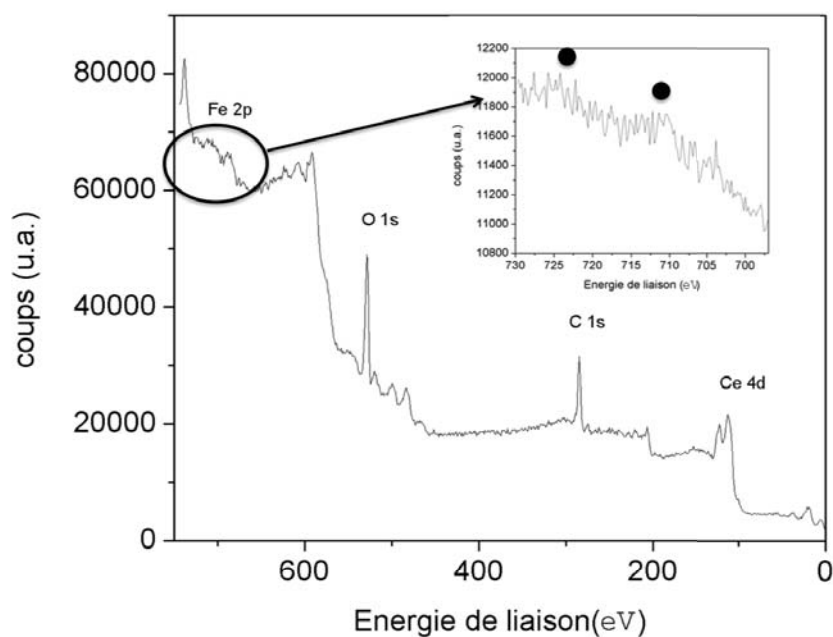
9. Les analyses XPS ont été réalisées en collaboration avec C. Labrugère (service commun ICMCB/Université de Bordeaux, sur un spectromètre VG Escalab 220i XL

10. Les analyses Mössbauer ont été réalisées à l'ICM CB en collaboration avec A. Wattiaux.

11. Les analyses RPE ont été réalisées à l'ICM CB en collaboration avec M. Duttine.



(a)



(b)

FIGURE II.33 – Analyses XPS du composé  $Ce_{0.9}Fe_{0.1}O_{1.95}$  synthétisés par a) voie micro-ondes et b) coprécipitation. ● contributions 2p du fer.

La figure II.34 présente les diffractogrammes RX des trois composés  $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{1,95}$  synthétisés pour l'étude en spectrométrie Mössbauer. Aucun pic attribuable à la présence d' $\alpha$ - $Fe_2O_3$  n'est présent sur les diffractogrammes.

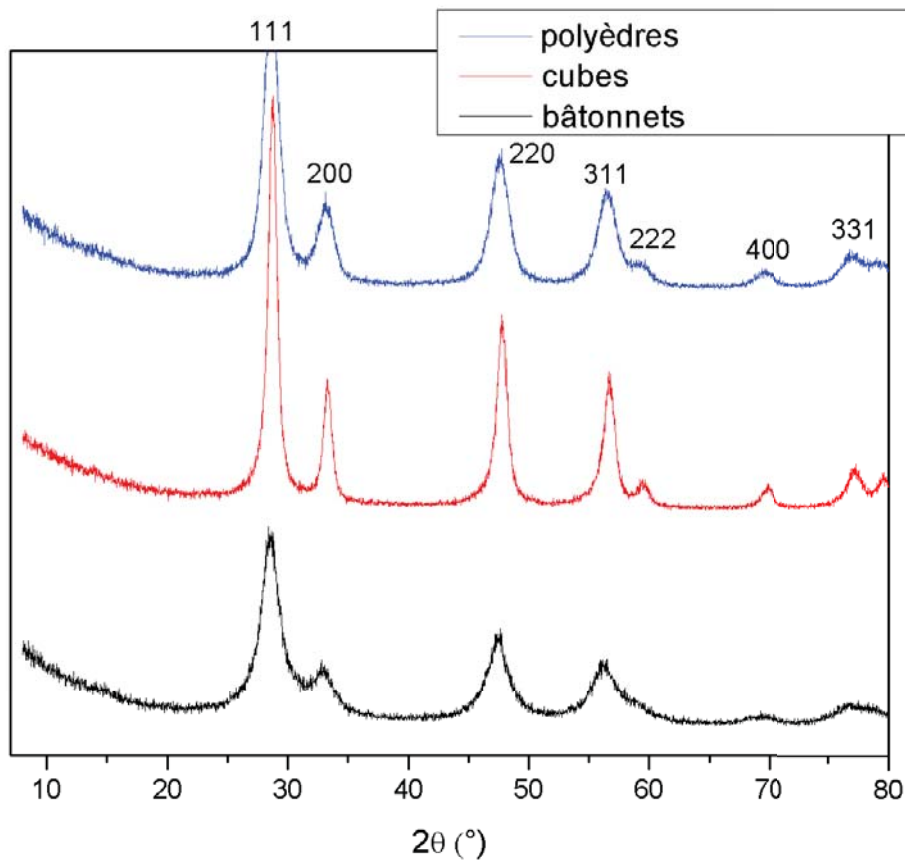


FIGURE II.34 – Diffractogrammes RX des composés  $Ce_{0,9}^{57}Fe_{0,1}O_{1,95}$  synthétisés par coprécipitation et voie micro-ondes (morphologie cubes et bâtonnets)

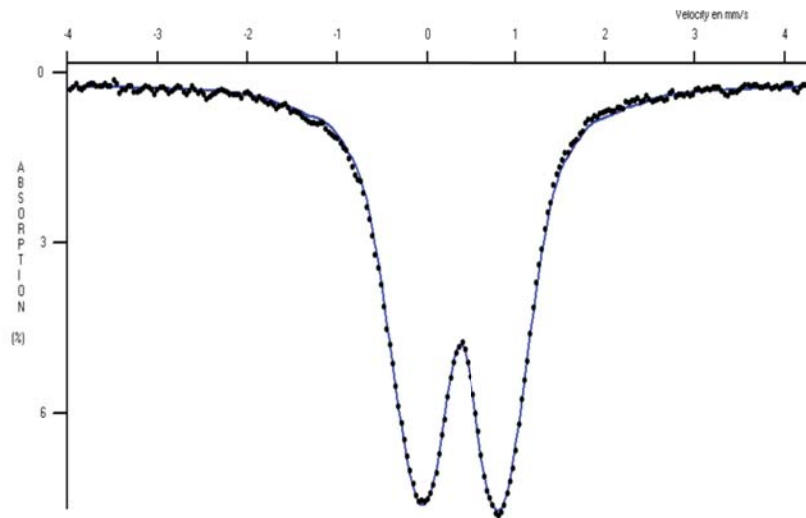
Les figures II.35, II.36 et II.37 présentent les analyses Mössbauer réalisées sur les produits synthétisés par les trois modes de préparation. Pour les trois composés, le déplacement isomérique  $\delta$  est typique du  $Fe^{3+}$  dans un environnement octaédrique. L'éclatement quadrupolaire ou la distribution d'éclatement quadrupolaire qui traduit la distorsion ou déformation des sites du  $Fe^{3+}$  est élevé. On peut considérer également que les sites de  $Fe^{3+}$  sont assez différents (hétérogénéités).

Les deux spectres II.35 et II.36 présentent le même profil (synthèse par coprécipitation et cubes). Les profils semblent montrer une asymétrie qui peut être attribuée à la présence de deux types de distributions autour du noyau sonde. Ainsi, pour les synthèses mettant en jeu une grande contribution énergétique (calcination à  $600^{\circ}C$  et traitement thermique aux micro-ondes à  $200^{\circ}C$ ), ces deux distributions différentes laissent supposer la présence du fer trivalent dans deux sites différents qui se différencient principalement par leur distorsion. Les valeurs très différentes du paramètre de maille pour les polyèdres (coprécipitation) et les cubes conduisent à penser que la proportion d'occupation des sites n'est pas la même selon la voie de synthèse.

Une seule distribution quadrupolaire a été mise en évidence pour la morphologie « bâtonnet », suggérant que pour les bâtonnets, le fer occupe un site unique et qu'une température plus basse (synthèse micro-ondes

à  $T = 120^\circ\text{C}$  et des temps de synthèse plus courts jouent un rôle sur la structure des nanoparticules.

Pour les trois types de composés, aucune trace de  $Fe^{2+}$  ou de  $Fe_2O_3$  n'a été détectée ce qui est cohérent avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X. Ces résultats sont en outre en accord avec ceux présentés dans la littérature et évoqués dans l'introduction bibliographique de cette partie [138, 136].



**Tableau: Paramètres Hyperfins**

DIS	$\delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	%
D1	0.35	0.35	1.13	60
D2	0.36	0.35	0.91	40

### DISTRIBUTIONS

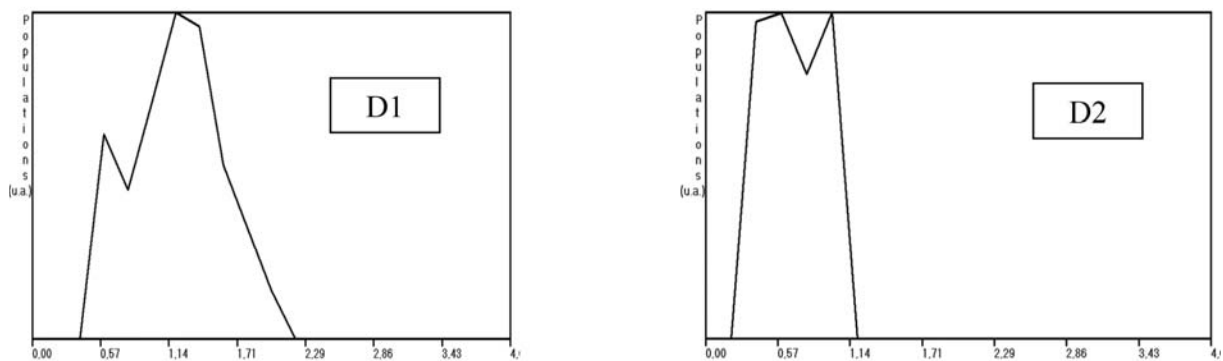


FIGURE II.35 – Analyse Mössbauer réalisée sur  $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{1,95}$  synthétisé par coprécipitation

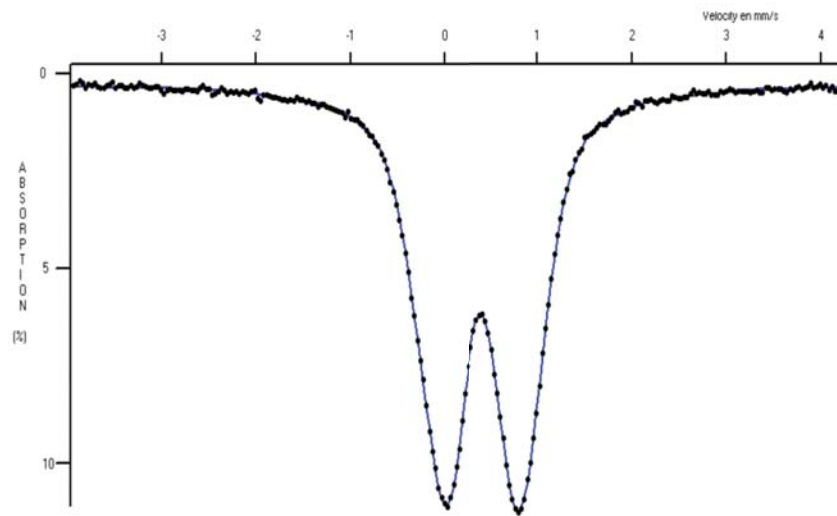
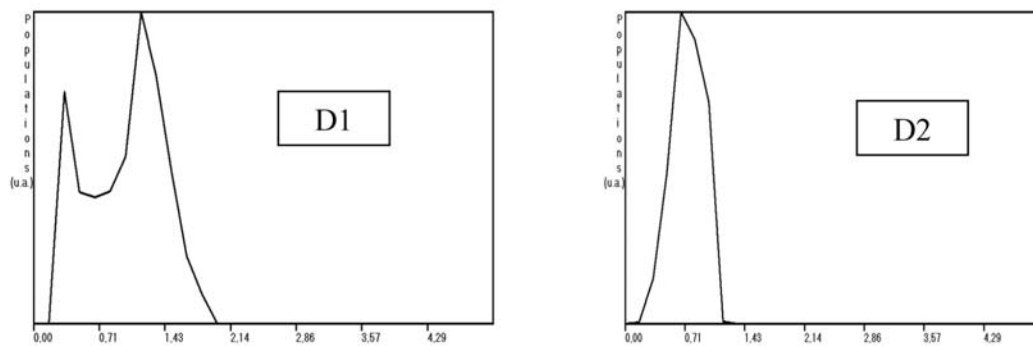


Tableau: Paramètres Hyperfins

DIS	$\delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	%
D1	0.365	0.30	1.03	52
D2	0.385	0.30	0.86	48

DISTRIBUTIONS ModifiéesFIGURE II.36 – Analyse Mössbauer réalisée sur  $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{1,95}$  de morphologie cubique (protocole 2)

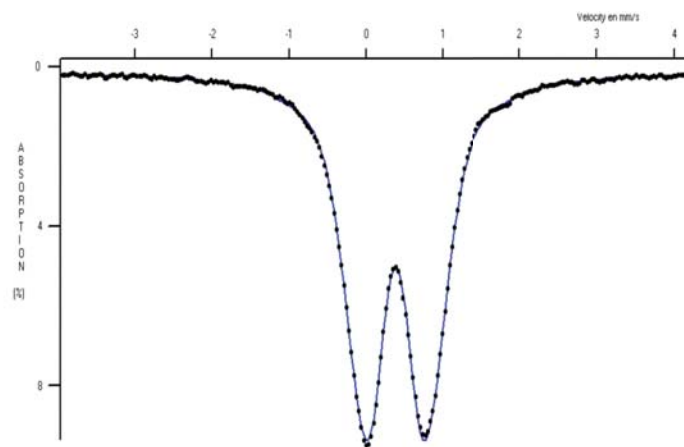
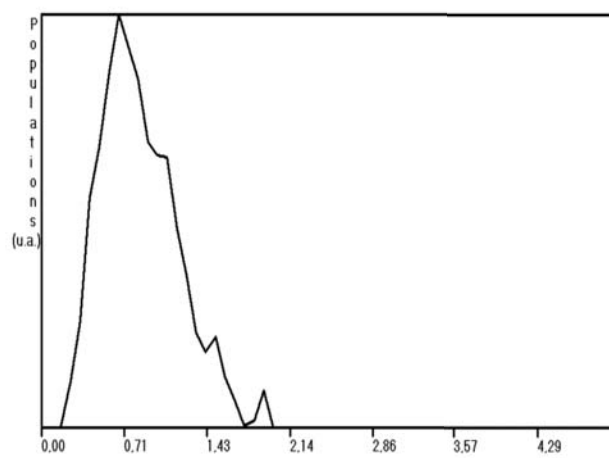


Tableau: Paramètres Hyperfins

DIS	$\delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	%
D1	0.367	0.35	0,94	100,00

DISTRIBUTIONFIGURE II.37 – Analyse Mössbauer réalisée sur  $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{1,95}$  de morphologie bâtonnets (protocole 4)

La spectrométrie Mössbauer a permis de mettre en évidence le degré d'oxydation trivalent du fer dans le dioxyde de cérium. Le site du fer est un environnement octaédrique très distordu. L'effet de la température (calcination à 600 °C pour la synthèse par coprécipitation, température et temps de synthèse pour la synthèse micro-ondes à 200°C) semble avoir un impact sur la répartition du fer dans la structure. Ces résultats confirment en outre l'environnement octaédrique occupé par le fer mis en évidence par spectroscopie XAFS.

La figure II.38 présente les analyses de résonance paramagnétique électronique réalisées sur les trois composés préparés par des voies différentes. La RPE est une technique d'analyse locale. Dans le cadre de cette étude, les principaux paramètres expérimentaux sont la fréquence des micro-ondes à 9,5 GHz et leur puissance à 50 mW. L'amplitude de modulation du champ magnétique est fixée à 8 G pour une fréquence de 100 kHz. L'ensemble des mesures est réalisé à 4 K.

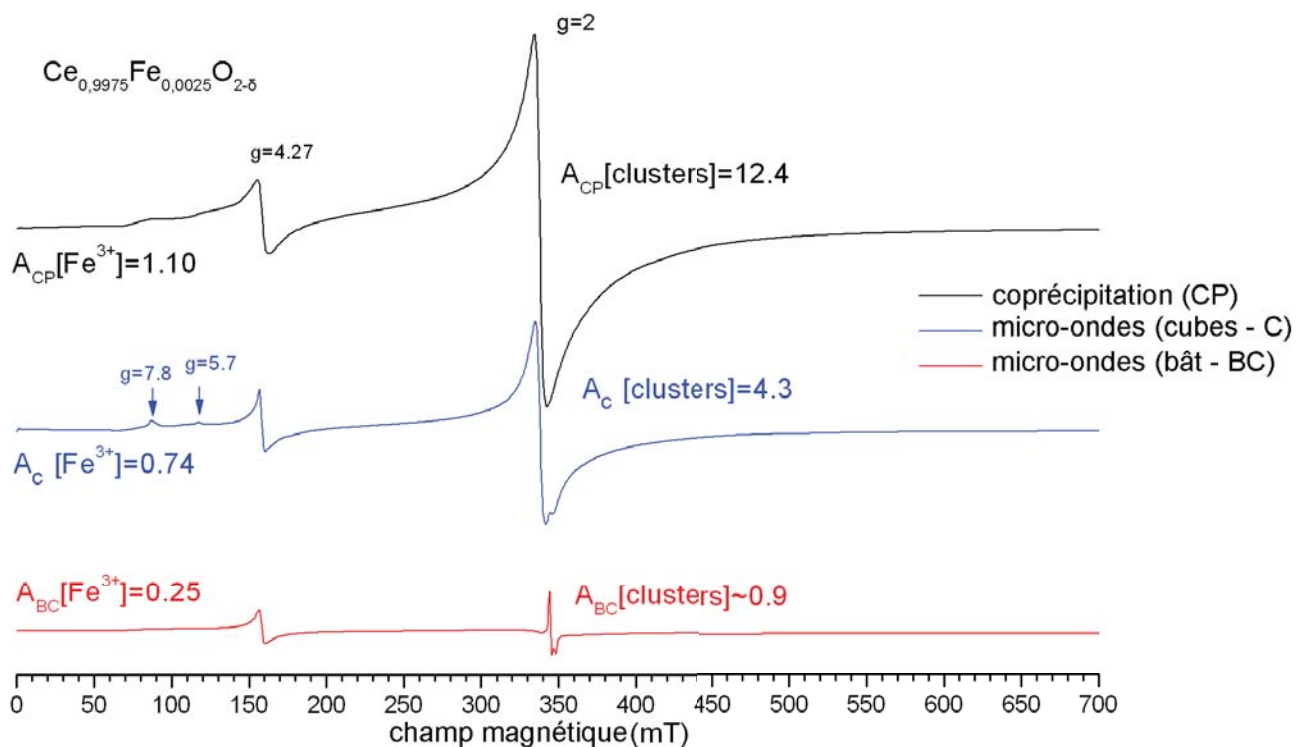


FIGURE II.38 – Spectres RPE des composés  $\text{Ce}_{0,9975}\text{Fe}_{0,0025}\text{O}_{2-\delta}$  synthétisés par coprécipitation et voie assistée par chauffage micro-ondes (cubes et bâtonnets). Les paramètres  $g$  et l'aire sous pic sont précisés.

Des composés de formule  $\text{Ce}_{0,9975}\text{Fe}_{0,0025}\text{O}_{2-\delta}$  ont été synthétisés. Le choix d'une concentration aussi faible est discutable. Etant une technique locale, la RPE permet de renseigner sur l'environnement d'éléments en très faible quantité dans la structure. Une perte de la résolution du signal est souvent associée à une concentration trop importante de l'élément considéré. Cependant, il faut garder à l'esprit qu'en se limitant à une concentration en fer de 0,25 %, on se place dans un système limite susceptible de ne pas être représentatif de la structure pour des plus hauts taux de fer. Ces composés sont en outre très difficiles à doser par ICP-OES en raison de la quantité importante de cérium par rapport au fer. Une telle concentration permet cependant un parallèle avec l'étude d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  dans des verres à des très petits taux d'incorporation. La plupart de ces systèmes présentent deux signaux principaux pour des valeurs de  $g$  différentes : l'une proche de 4,3 et la



seconde proche de 2. L'ion libre  $\text{Fe}^{3+}$  possède une configuration  $d^5$  de niveau fondamental  ${}^6S_{\frac{5}{2}}$ . En l'absence de couplage spin-orbite, la valeur de  $g$  associée est proche de 2. Cependant, de plus hautes valeurs de  $g$  sont susceptibles d'apparaître lorsque l'ion occupe un site octaédrique ou tétraédrique (effets du champ cristallin). L'Hamiltonien permettant de décrire ce système est de la forme :

$$H = g\beta S + D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2)$$

où  $\beta$  est le magnéton de Bohr,  $B$  le champ magnétique appliqué,  $S = 5/2$ ,  $S_x$ ,  $S_y$  et  $S_z$  les composantes du spin le long de  $x$ ,  $y$  et  $z$  (axes cristallins).  $D$  et  $E$  sont les termes associées aux énergies du champ cristallin de symétries axiale ou orthorhombique et rendent compte de la symétrie du site de  $\text{Fe}^{3+}$ . Ces deux grandeurs sont liées entre elles par la relation  $\lambda = E/D$  avec  $0 \leq \lambda \leq 1/3$ . Selon les valeurs de  $D$  et  $E$ , ou en d'autres termes, la symétrie du site occupé par le fer, la valeur de  $g$  va être différente.

Les spectres obtenus se décomposent en deux parties : une partie centrée autour de 3500 mT pour des hauts champs et une autre partie située entre 50 et 250 mT. Les valeurs  $A[\text{Fe}^{3+}]$  correspondent à l'aire normalisée des pics (par rapport à la masse de produit).

Les contributions situées aux bas champs pour  $g = 7,8$ ,  $4,3$  et  $3,9$  (cette dernière n'étant pas visible sur la figure présentée) ont été attribuées à la présence de fer dans un environnement octaédrique isolé (distorsion orthorhombique) et pour  $g = 5,8$  et  $2$  à des ions  $\text{Fe}^{3+}$  isolés dans un environnement octaédrique (distorsion axiale) [171].

Les valeurs de  $g = 2$  et  $g = 4,2$  ont été associées par l'équipe de Sreekanth Chakradhar et coll. [172] à la présence d'un regroupement de deux atomes de fer ou plus sous forme de clusters. Les différentes aires sous pics calculées montrent une présence plus importante de ces clusters dans le cas de la synthèse par coprécipitation. Ce résultat peut permettre d'expliquer la modification moins importante du paramètre de maille. La formation de clusters de  $\text{Fe}^{3+}$  au sein du dioxyde de cérium par regroupement d'atomes de fer affecterait probablement moins la distorsion des sites  $\text{Ce}^{4+}$  et donc la diminution du paramètre de maille. En outre ce regroupement de plusieurs atomes de fer de manière aléatoire pourrait expliquer en partie la diminution moins linéaire du paramètre de maille.

Pour les trois composés, compte tenu des spectres RPE et des aires sous pics, les taux de  $\text{Fe}^{3+}$  stabilisés en clusters dans  $\text{CeO}_2$  sont plus importants selon la série coprécipitation > micro-ondes, cubes > micro-ondes, bâtonnets. Cette tendance est cependant à tempérer, ces résultats étant réalisés pour de très petits pourcentages de fer.

Les techniques de caractérisation mises en oeuvre dans cette partie ont permis de mieux appréhender la structure de la solution solide. On sait grâce aux analyses XPS que le fer ne se situe pas seulement en surface des nanoparticules synthétisées par coprécipitation ou par voie micro-ondes, ce qui était attendu au vu de l'évolution du paramètre de maille. Les analyses par spectroscopie Mössbauer et par RPE ont confirmé la présence de fer trivalent dans la structure, qui se situe dans des sites octaédriques très distordus. La RPE a mis en évidence la présence du fer dans deux sites : isolés et sous forme de clusters et a montré une concentration relative plus importante des clusters dans le cas de la synthèse par coprécipitation. Cette dernière tendance pourrait expliquer la diminution moins importante du paramètre de maille dans le cas de la coprécipitation, le fer stabilisé au sein de clusters aurait tendance à moins perturber localement l'environnement des ions  $\text{Ce}^{4+}$  qui est dès lors plus « contrarié » si des ions  $\text{Fe}^{3+}$  isolés se retrouvent dans son proche voisinage.

## II.5 Propriétés de réductibilité et réactivités

Les analyses thermogravimétriques<sup>12</sup> (ATG, annexe K, p.183) ont été réalisées sur l'ensemble des composés. L'analyse thermogravimétrique permet de mesurer les pertes ou gains de masse lorsque les particules sont soumises à une atmosphère et température spécifiques. L'effet de deux atmosphères différentes sur les nanoparticules synthétisées Ar/H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> a été analysé.

### II.5.a Propriétés de réductibilité

Sous l'effet d'un flux gazeux réducteur (de type x% H<sub>2</sub>/Ar) et de la température, les atomes d'oxygène du matériau viennent se combiner avec les atomes d'hydrogène qui composent le flux provoquant ainsi le départ d'eau et par conséquent une perte de masse du matériau ainsi que la réduction de ce dernier. Les graphes présentés montrent la perte de masse subie par les échantillons sous l'effet de la température et d'un gaz réducteur Ar/H<sub>2</sub> (95/5).

Pour toutes ces analyses, le zéro dans la perte de masse a été fixé pour une température de 200 °C. En effet, les analyses de DRIFT (§II.2.c p.66) ont montré qu'entre 30 et 200 °C, une quantité conséquente de groupements -OH en surface des nanoparticules était désorbée, même si ce n'est pas la totalité (dépendante du taux de fer et de la morphologie). A cette température le support n'a pas commencé à se réduire [155]. En raison de la désorption des hydroxydes et des carbonates, les pertes de masse entre 200 et 400 °C peuvent être sur-évaluées. En conséquence, une analyse quantitative du nombre d'oxygène, et donc, de la fraction de cérium et/ou de fer réduite ne serait pas rigoureuse. Seule une analyse qualitative est envisagée.

Outre le problème des espèces résiduelles en surface, l'évolution des surfaces spécifiques des matériaux est également à prendre en compte. En effet, ce paramètre a également une influence directe sur les propriétés des matériaux et les différentes températures associées à une réductibilité. De plus, on a vu que la taille des particules diminuait avec l'augmentation de la teneur en fer. En gardant toutes ces considérations à l'esprit, on va essayer de mettre en évidence plusieurs tendances relatives au pourcentage de fer et à l'effet de la morphologie.

#### II.5.a.1 Morphologie cubique

Des analyses thermogravimétriques (ATG) sous courant réducteur (5% Ar/H<sub>2</sub>) ont été réalisées sur les matériaux  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$  avec x= 0, 0,05, 0,10 et 0,15 préparés par synthèse assistée par chauffage micro-ondes par les protocoles 1 (figure II.39) et 2 (mêmes tendances).

La réductibilité des oxydes  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$  est plus importante que celle de l'oxyde de CeO<sub>2</sub> non substitué. On observe que les pertes de masse stagnent à partir d'un taux de fer de l'ordre de 5%, composé pour lequel elles sont maximales.

L'étude de la dérivée première de la courbe met en évidence deux points d'inflexion majeurs (figure II.39b). Le premier est proche de 380 °C. Cette température est référencée dans la littérature comme la température de réduction de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [173]. Or, la présence de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> isolé, sous forme de nanoparticule n'a pas été mise en évidence, que ce soit en DRX ou encore Mössbauer. Cette température spécifique à la réduction d'un oxyde de fer est donc peut être due à une réduction des clusters au sein du réseau fluorine. La deuxième contribution, proche de 550 °C est associée sur la courbe à un palier dans les pertes de masse. La température

12. Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées à l'ICMCB sur un appareillage de la marque Setaram en collaboration avec E. Durand et à Berlin en collaboration avec M. Feist.

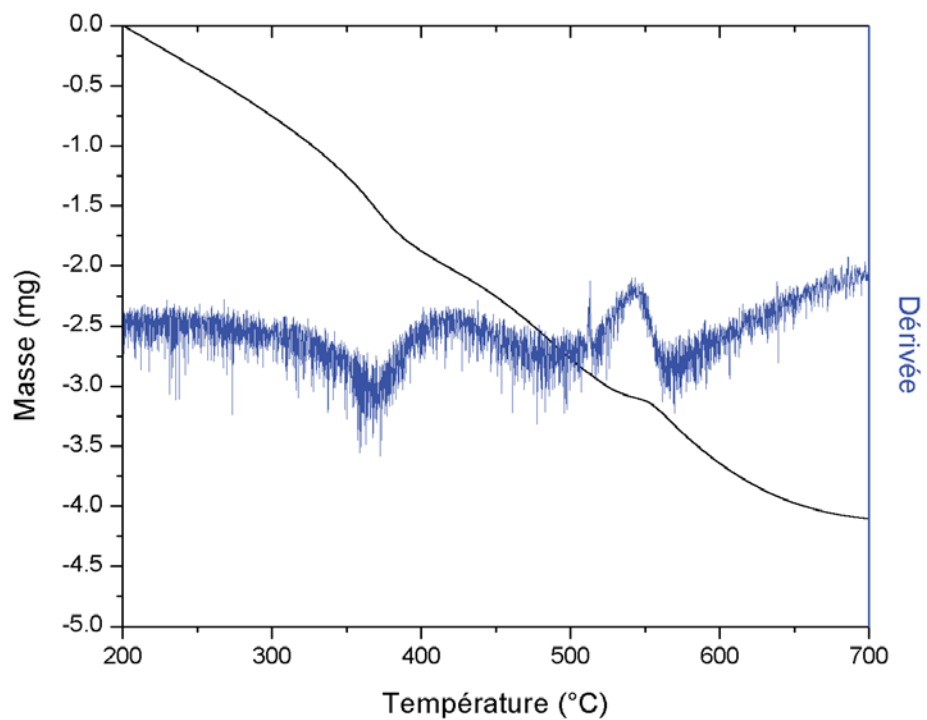
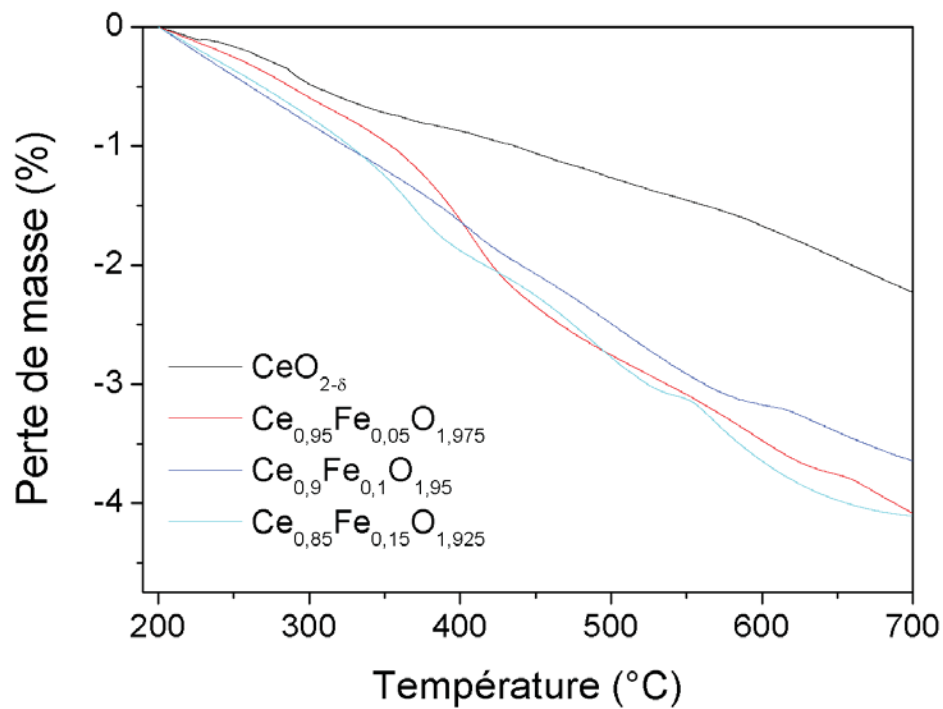


FIGURE II.39 – Analyses thermogravimétriques sous Ar :H<sub>2</sub> (95/5) des composés  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$  avec  $x = 0, 0,05, 0,1, 0,15$  (protocole 1) et b) ATG et sa dérivée première de  $Ce_{0,85}Fe_{0,15}O_{1,93}$

d'apparition de ce palier se déplace vers les plus basses températures avec une augmentation du taux de fer, de 630 °C ( $x=0,05$ ) à 580 °C ( $x=0,1$ ) et 540 °C ( $x=0,15$ ) (fig.II.39a). Si on étudie les cinétique de réduction de l'oxyde de fer, la gamme de températures entre 550 et 600 °C est celle de la réduction d'environ 50 à 70 % d'oxyde de fer en fer métallique [173]. En outre, à partir d'une température de 500 °C, la réduction du  $Ce^{4+}$  en  $Ce^{3+}$  (atomes de surface) intervient [174]. La présence de ce plateau sera discutée plus en détail dans le chapitre 3.

L'ajout de fer augmente la réductibilité du matériau. Les pertes de masse relevées en ATG sont plus importantes pour une composition intermédiaire,  $x=0,05$  et semblent ensuite atteindre un maximum qui n'évolue plus avec  $x$ .

### II.5.a.2 Morphologie bâtonnet

Les mêmes analyses ont été réalisées sur la morphologie « bâtonnet » (fig.II.40). Pour rappel, cette morphologie présente une surface spécifique plus importante, probablement du fait de la présence de défauts et de pores en surface.

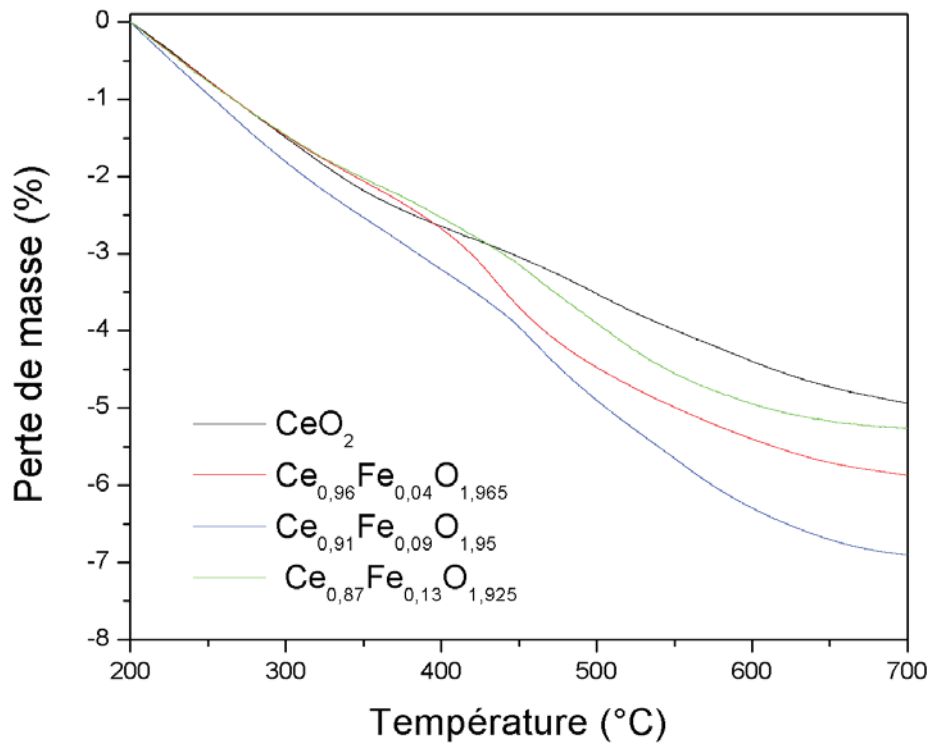


FIGURE II.40 – Analyses thermogravimétriques des composés  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$  de morphologie « bâtonnet » avec  $x=0, 0,04, 0,9$  et  $0,13$

Pour cette morphologie, les pertes de masse sont importantes et peuvent atteindre 7% pour des températures de 700 °C, en gardant cependant en mémoire que les dépôts d'hydroxydes se font à des températures plus élevées pour cette morphologie. Le taux de fer entraînant la meilleure réductibilité semble être pour  $x=0,1$ . Les variations ne sont pas linéaires avec le taux de fer.

Le tracé de la dérivée permet de mettre en évidence deux points d'inflexion, proches de 450 °C et de 550 °C, moins marqués que dans le cas des cubes. Le premier point d'inflexion se situe donc à une température plus haute. Or c'est cette morphologie qui présente en RPE la proportion la plus faible de clusters de fer. Le caractère (relativement) plus isolé du fer dans la structure de  $CeO_2$  est peut être à l'origine de ce décalage en température : il peut être plus difficile de réduire ces clusters qui sont moins nombreux.

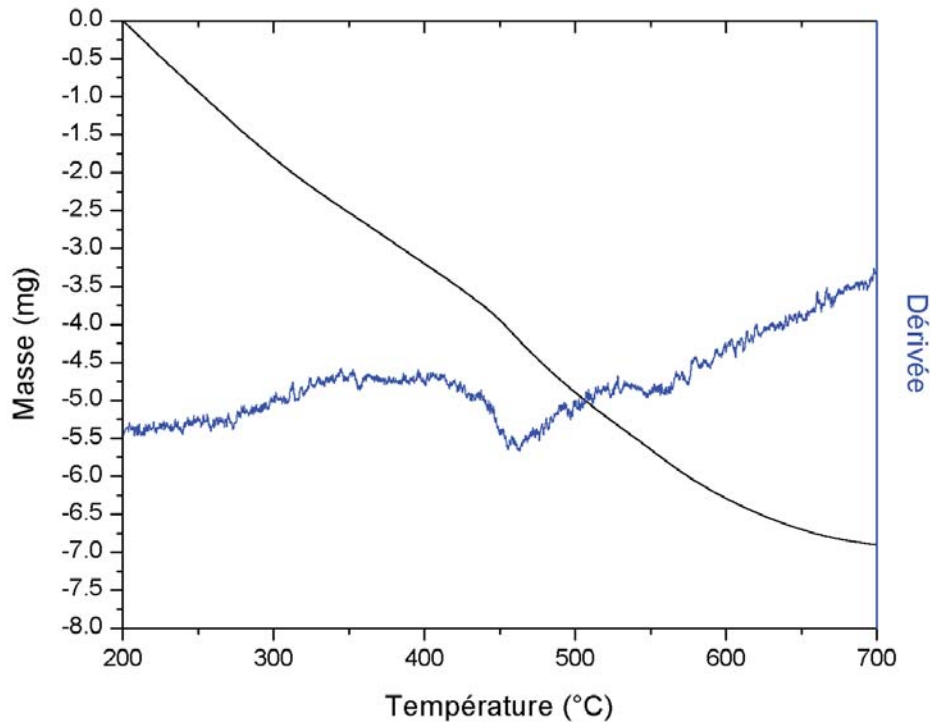


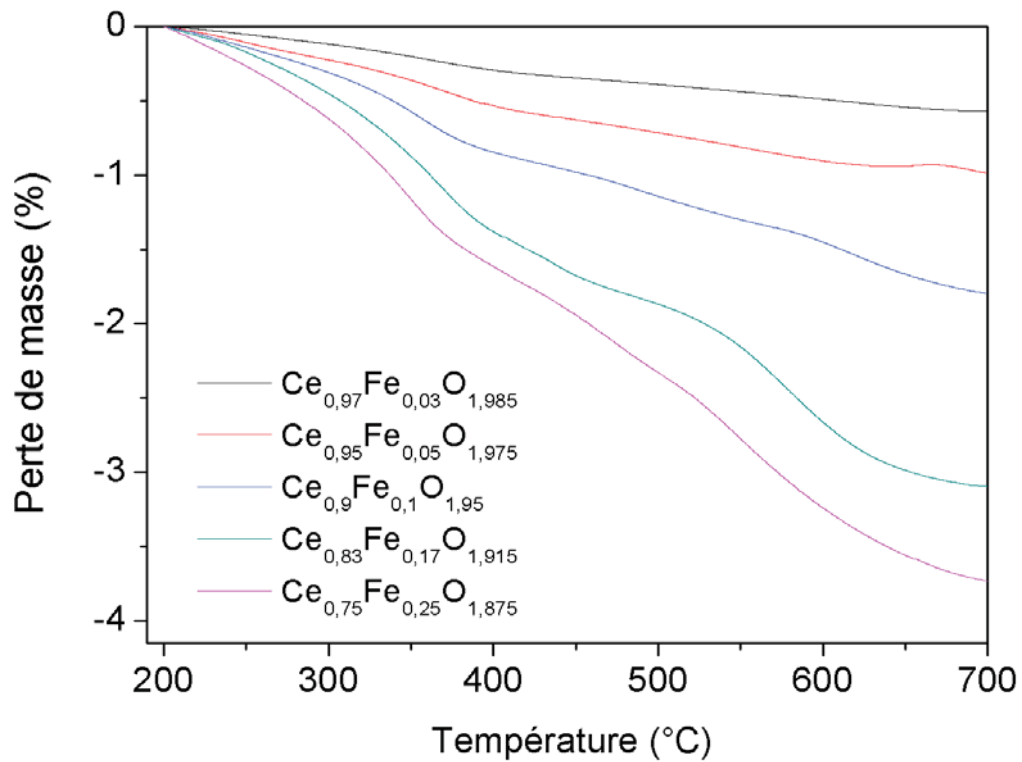
FIGURE II.41 – Analyse thermogravimétrique de  $Ce_{0,87}Fe_{0,13}O_{1,93}$  de morphologie bâtonnet et sa dérivée première

L'ajout de fer augmente la réductibilité du matériau. Les pertes de masse relevées en ATG sont plus importantes pour une composition intermédiaire,  $x = 0,10$ . Les pertes de masse des bâtonnets sont plus importantes que dans le cas des cubes. Ceci peut être dû à la stabilisation en surface de plus fortes liaisons -OH, qui vont se désorber à plus haute température et ainsi sur-estimer les pertes de masse, ou encore à la microstructure particulière du bâtonnet, poreux et qui présente une grande surface spécifique.

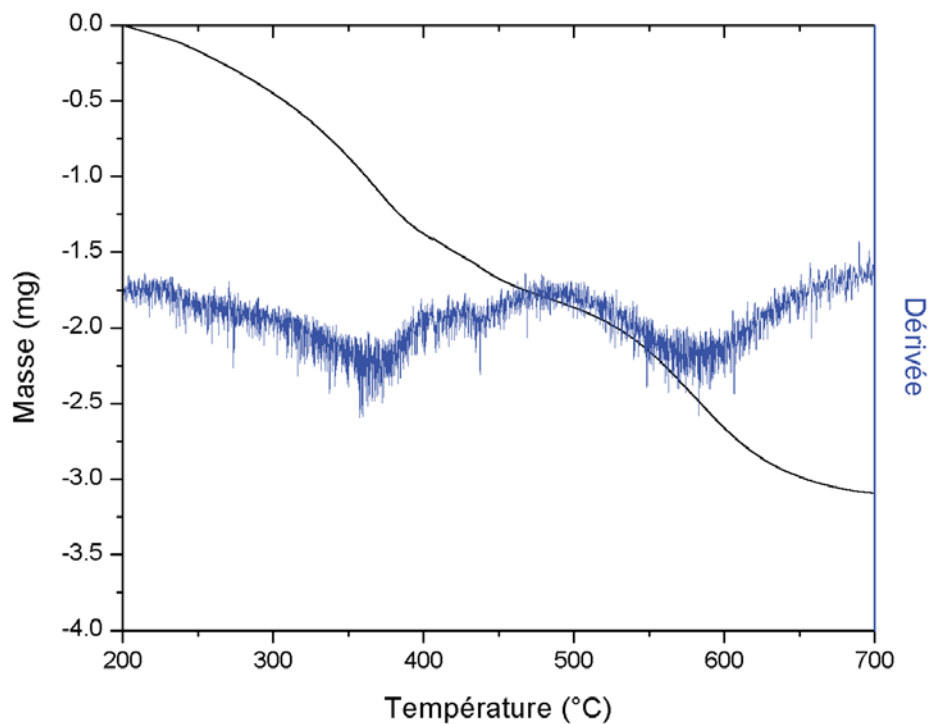
### II.5.a.3 Morphologie polyédrique (coprécipitation)

Les résultats obtenus (mêmes conditions) sont présentés figure II.42. Pour des raisons de temps, les analyses en DRIFT n'ont pas pu être réalisées sur ces composés et l'évolution de la désorption d'eau n'est pas connue. Les courbes ont cependant été recalibrées à 200 °C comme dans la partie précédente.

Les pertes de masses observées à 700 °C sont plus élevées dans le cas des matériaux dont la teneur en fer est élevée. Il y a donc une influence directe du taux de fer sur les propriétés de réductibilité du composé et plus la teneur en fer est élevée (dans les limites de la solution solide), plus les pertes de masses sont importantes. La présence d'un palier proche de 600 °C est moins marquée ( $x = 0,05$ ), mais peut être mise en



(a)



(b)

FIGURE II.42 – a) Analyses thermogravimétriques des composés  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$  avec  $x = 0,03, 0,05, 0,1, 0,17$  et  $0,25$  et b) dérivée première des pertes de masse de  $Ce_{0,83}Fe_{0,17}O_{1,93}$

évidence en considérant les dérivées premières (figure II.42b). La surface spécifique des matériaux n'évolue pas linéairement avec le taux de fer, bien que les matériaux contenant du fer aient une surface spécifique plus importante. Comme pour le cas précédent, deux points d'inflexion majeurs sont visibles. Les points d'inflexion sont centrés autour de  $360^\circ\text{C}$  et  $570^\circ\text{C}$  comme dans le cas des cubes. Là encore, ces deux températures correspondent à des températures de réduction d'oxyde de fer et d'oxyde de cérium.

L'observation d'une meilleure réductibilité du dioxyde de cérium avec une substitution au fer a déjà été évoquée dans la littérature et les différences entre la réductibilité des produits de morphologies contrôlées cubes et bâtonnets et ceux issus de la synthèse par coprécipitation seront discutés dans la partie suivante, §II.5.a.4.

Dans le cas des matériaux obtenus par coprécipitation, l'augmentation des pertes de masse suit le taux de fer : plus le taux de fer est grand, plus les pertes de masse sont élevées. La réductibilité semble cependant moins importante que pour les composés synthétisés avec la synthèse micro-ondes.

#### II.5.a.4 Comparaisons

Malgré la complexité des analyses thermogravimétriques (surfaces spécifiques différentes, présence résiduelle de carbonates et d'eau,...), plusieurs tendances se dessinent de cet ensemble d'expériences :

- Pour des températures de  $500^\circ\text{C}$ , la majeure partie des espèces de surface ont été désorbées. Ainsi, si on compare les pertes de masses entre  $500$  et  $600^\circ\text{C}$ , les pertes de masses les plus importantes sont celles des bâtonnets, suivie des cubes puis des polyèdres. Ce résultat s'illustre par la figure II.43 pour des composés de type  $Ce_{0,9}Fe_{0,01}O_{1,95}$ .

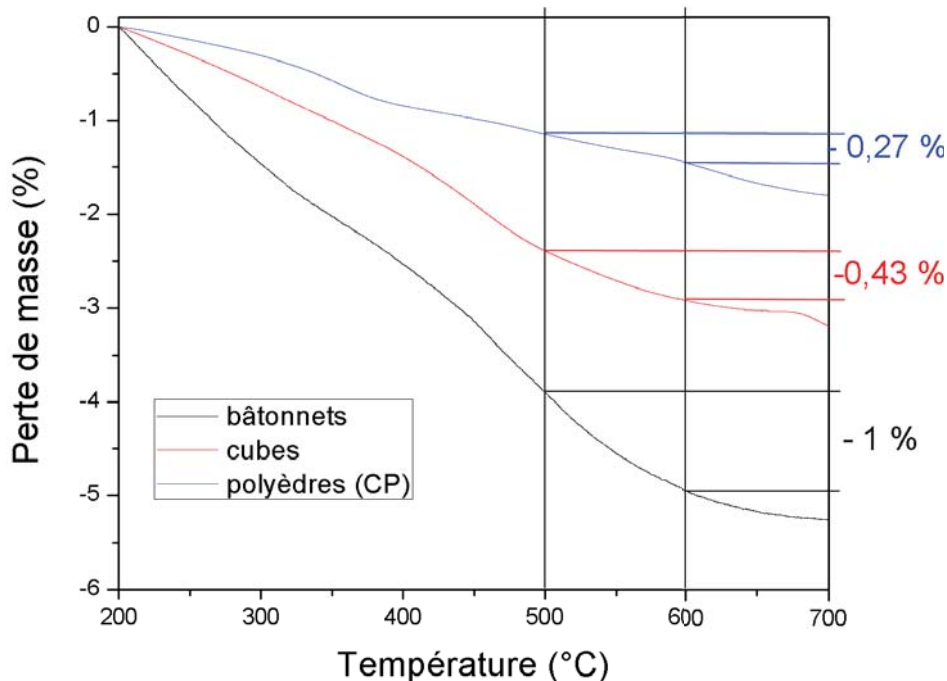


FIGURE II.43 – Analyses thermogravimétriques de composés de type  $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{1,95}$  des différentes morphologies



Pourtant, pour ces températures, la morphologie n'est plus entièrement conservée (cf. §III.2, p.107) et il est donc délicat d'attribuer cette plus grande réductibilité à des plans de surface spécifiques. En effet, pour les cubes notamment, la température entraîne une augmentation de la surface des plans  $\{111\}$  par rapport aux plans  $\{100\}$  [8]. La surface spécifique cependant est plus importante dans le cas des bâtonnets et peut être à l'origine de ce résultat. Or, on a montré que la surface spécifique élevée des bâtonnets pouvait être due à la présence de pores, et donc à sa microstructure. Ainsi, la voie de synthèse utilisée et la structure des nanoparticules ont une influence sur la réductibilité obtenue.

- La réductibilité est meilleure pour des matériaux de la solution solide par rapport à un dioxyde de cérium pur. La teneur en fer a donc une influence directe sur les propriétés de réductibilité. Un maximum de réductibilité est mis en évidence pour  $x=0,05$  et  $0,1$  pour la voie micro-ondes. Pour la voie par coprécipitation, les pertes de masses sont directement liées au taux de fer et augmentent linéairement. Cette différence de comportement est encore à l'étude.

## II.5.b Réactivité sous flux de $\text{CO}_2$

Ainsi, selon la morphologie et la microstructure, les comportements des matériaux sont différents lorsqu'ils sont placés sous un flux de  $\text{H}_2$ . De nombreux résultats de la littérature font état d'une interaction privilégiée entre le  $\text{CO}_2$  et le dioxyde de cérium [175, 161, 176, 162, 177]. Dans cette étude, on a voulu évaluer les différentes prises de masse de ces composés lorsqu'ils sont soumis à un flux de  $\text{CO}_2$  et étudier les différentes tendances de réactivité avec cette molécule sonde.

### II.5.b.1 Flux continu

**Influence de la morphologie/surface spécifique :** Le programme global auquel la poudre a été soumise pendant l'ATG est reporté figure II.44a. Un pré-traitement jusque  $400^\circ\text{C}$  est réalisé pour désorber le maximum d'espèces résiduelles en surface et libérer les sites actifs sans modifier de manière trop importante la surface.

L'évolution sous flux continu de  $\text{CO}_2$  est reportée à la figure II.44b pour des nanoparticules de  $\text{Ce}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_{1,97}$ . Les deux flèches symbolisent le début et la fin du traitement gazeux sous  $\text{CO}_2$ . Pour les trois protocoles, le traitement sous  $\text{CO}_2$  s'accompagne d'une prise de masse immédiate, la masse se stabilisant rapidement sous la forme d'un palier. Après quelques minutes sous flux, tous les sites de surface disponibles semblent être occupés par la molécule sonde. Après l'arrêt du flux de  $\text{CO}_2$ , la masse relevée diminue pour les trois protocoles, bien que la diminution soit plus rapide dans le cas d'une prise de masse importante. C'est la morphologie bâtonnet qui présente la prise de masse la plus importante. Ce résultat est cohérent, au vu de la plus grande surface spécifique disponible.

Les ATG sous flux continu de  $\text{CO}_2$  montrent une prise de masse immédiate du composé lorsqu'il est soumis au traitement gazeux. Cette prise de masse est rapidement suivie d'un palier, indiquant que la surface est saturée. Les composés de morphologie « bâtonnet » possédant la plus grande surface spécifique montrent logiquement la prise de masse la plus importante.

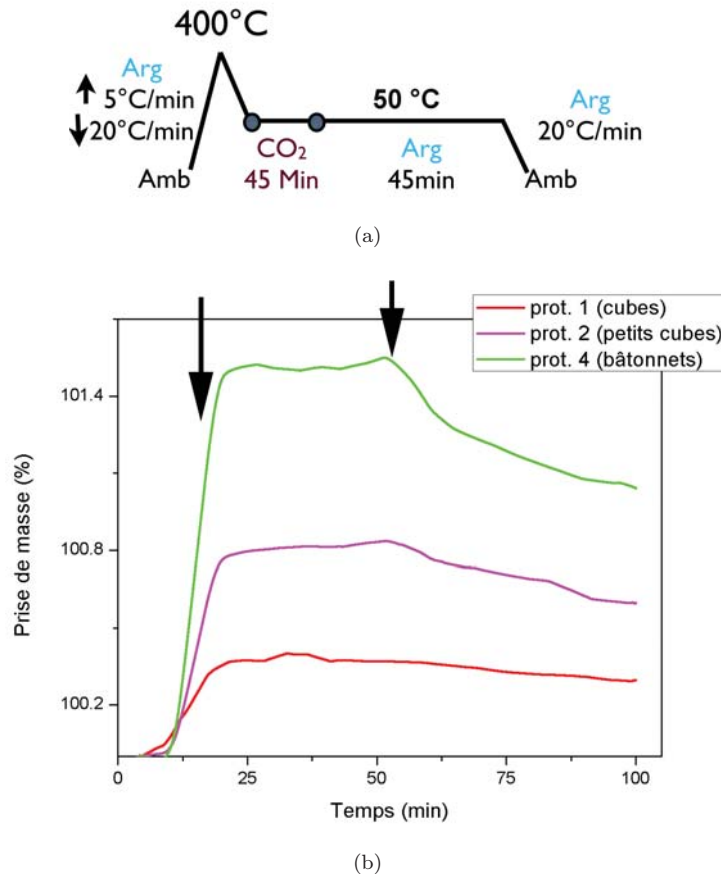


FIGURE II.44 – a) Programme réalisé pour obtenir b) les analyses thermogravimétriques sous flux de CO<sub>2</sub> sur Ce<sub>0,93</sub>Fe<sub>0,07</sub>O<sub>1,97</sub> de morphologie bâtonnets et cubes (protocole 1 et 2). Les deux flèches symbolisent le début et la fin du flux sous CO<sub>2</sub>.

**Influence du taux de fer :** Le programme auquel ont été soumises les particules est le même que dans le cas de l'influence de la morphologie (figure II.44a). C'est l'influence du taux de fer sur les propriétés d'adsorption de la molécule de CO<sub>2</sub> qui a été étudiée. La figure II.45 présente les différentes prises de masse en CO<sub>2</sub> pour des taux de fer  $x = 0, 0,07, 0,1$  et  $0,15$  de morphologies bâtonnets. La morphologie bâtonnet a été privilégiée étant celle qui présentait la plus grande prise de masse.

La prise de masse est plus importante dans le cas des nanoparticules de CeO<sub>2</sub> pur, puis évolue selon l'ordre  $0\% > 7\% > 10\% > 15\%$  (taux en fer). Cette même tendance a été mise en évidence sur une autre série de composés, synthétisés avec un milieu réactionnel composé de KOH (protocole 3). D'un point de vue des surfaces spécifiques, d'après les résultats obtenus en BET, la surface spécifique augmente avec le taux de fer, mais de manière moins importante dans le cas des bâtonnets. En conséquence, la captation du CO<sub>2</sub> devrait être meilleure avec un taux de fer croissant, ce qui n'est pas du tout la tendance observée. Le fer semble donc jouer un effet négatif sur la quantité de CO<sub>2</sub> captée.

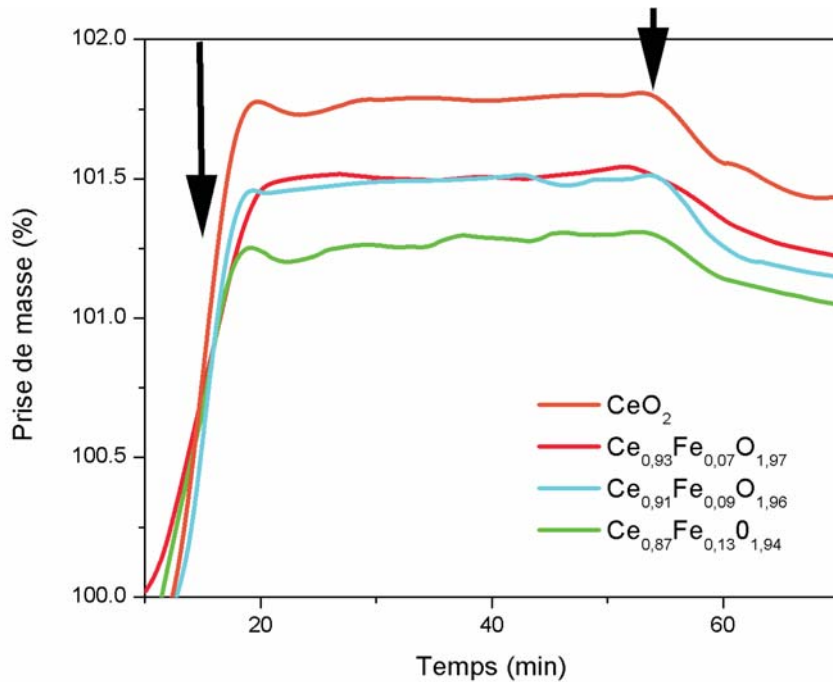


FIGURE II.45 – ATG sous  $CO_2$  de composés de type  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$  avec  $x = 0, 0,07, 0,09, 0,13$  de morphologies bâtonnet. Les deux flèches symbolisent le début et l'arrêt de  $CO_2$ .

Les ATG sous  $CO_2$  réalisées sur des composés de teneur en fer différente montrent un effet négatif du fer sur les prises de masse, le métal rendant peut être la surface plus acide, et donc moins réactive vis à vis du  $CO_2$ .

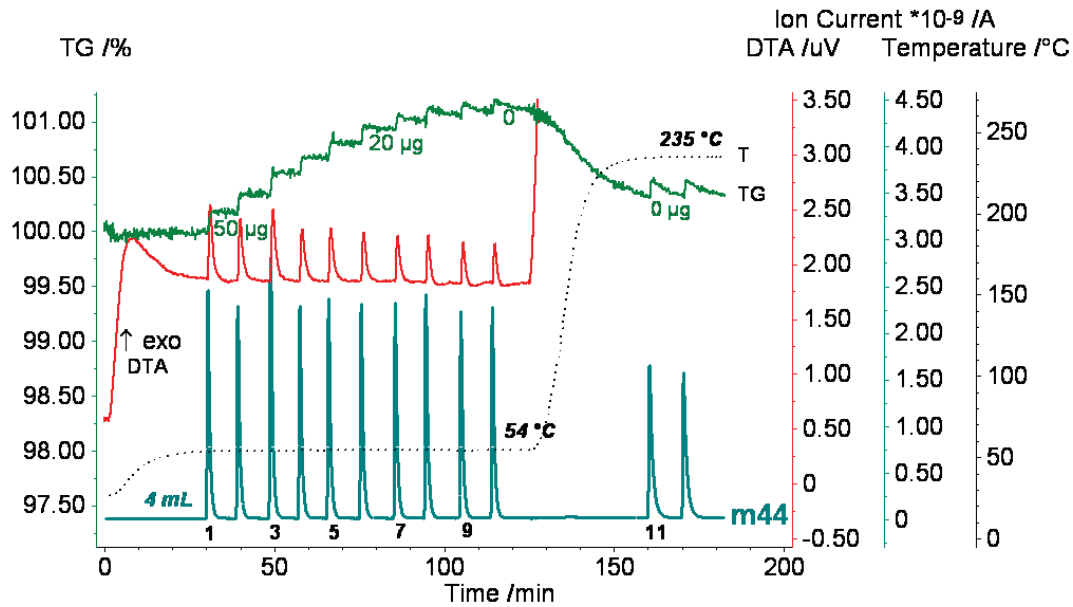
### II.5.b.2 Flux pulsé $CO_2/N_2$

Afin d'étudier la réversibilité du phénomène d'adsorption, des études sous flux pulsé de  $CO_2/N_2$  ont été réalisées<sup>13</sup>. La figure II.46 de la page suivante présente les résultats obtenus sur un composé  $Ce_{0,91}Fe_{0,09}O_{1,96}$  de morphologie « bâtonnet ». Un pré-traitement jusqu'à  $400^\circ C$  sous  $N_2$  a été appliqué au système avant l'expérience. Toutes les 25 min, un pulse de  $CO_2$  est envoyé dans l'enceinte. Entre chaque pulse, le flux de  $N_2$  est maintenu. La courbe rouge présente les flux de chaleur dégagés sous l'effet de la température. La première phase est réalisée à une température de  $54^\circ C$  puis la température est augmentée jusqu'à  $235^\circ C$ .

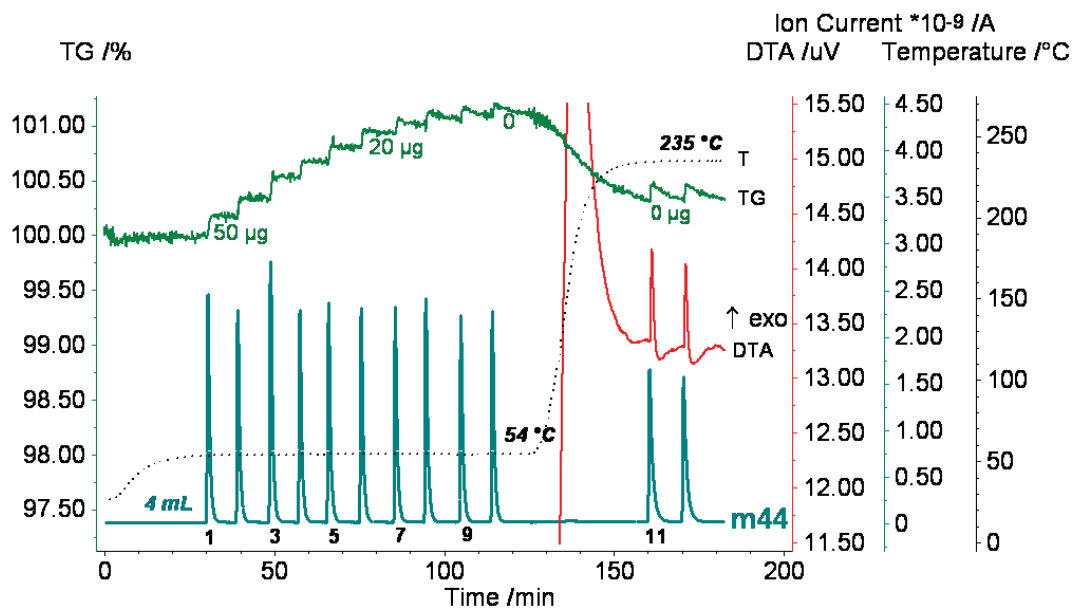
La saturation de la surface va se faire de manière progressive. A chaque phénomène d'adsorption de  $CO_2$  en surface est associée une prise de masse ainsi qu'à un phénomène exothermique (figure II.46a) dont l'amplitude est directement liée à la quantité de  $CO_2$  adsorbée. L'adsorption de molécules gazeuses en surface d'un matériau génère de manière générale ce type de phénomène (création de liaisons). A partir du 7ème cycle, une légère diminution de la pente après la prise de masse est observée. Pour cette valeur, on a donc complètement saturé la surface et les espèces adsorbées le sont si faiblement qu'un simple flux de  $N_2$  suffit à les désorber.

Le système est ensuite chauffé jusqu'à  $235^\circ C$  (figure II.46b). Ce traitement thermique est directement associé à une perte de masse. Ainsi, pour les carbonates les plus faiblement adsorbés, une température aussi

13. Ces expériences ont été réalisées en collaboration avec M. Pfeist, de l'Humboldt Universität à Berlin.



(a)



(b)

FIGURE II.46 – Analyses TG sous  $CO_2$  pulsé sur un composé  $Ce_{0,91}Fe_{0,09}O_{1,95}$  de morphologie « bâtonnet » : a) phase d'adsorption et b) phase de désorption

basse que 235 °C est suffisante. Deux nouveaux cycles de  $CO_2$  sont ensuite reproduits. Le profil n'est pas le même, et si une adsorption est confirmée à la fois en prise de masse et analyse thermodifférentielle, la température de l'enceinte est suffisante à une désorption immédiate des espèces. Ainsi, immédiatement après le pic exothermique associé aux cycles 11 et 12, un phénomène endothermique associé à une perte progressive de la masse est visible.

La formation de liaisons entre la surface et le  $CO_2$  a bien été confirmée par analyse thermodifférentielle sous flux pulsé de  $CO_2$ . Si un phénomène de chimisorption et de création de liaisons fortes est possible, un autre phénomène d'énergie moindre est envisagé. En effet, pour des températures aussi basses que 235 °C, le phénomène d'adsorption est immédiatement suivi de la désorption des espèces, synonymes de la création de liaisons faibles (physisorption).

### II.5.b.3 Analyse de DRIFT : région allant de 800 à 1800 $cm^{-1}$

Les analyses d'ATG sous  $CO_2$  ont confirmé l'affinité existant entre la surface basique de  $CeO_2$  et le  $CO_2$ . Dans cette partie, la nature des groupements adsorbés ainsi que leur stabilité ont été étudiées par DRIFT. La région spectrale allant de 800 à 1800  $cm^{-1}$  a donc été isolée car elle comporte les nombres d'onde associés aux groupements carbonates. Par souci de concision, seuls les résultats obtenus sur la morphologie bâtonnet seront présentés.

Le groupement anionique  $CO_3^{2-}$  possède une symétrie de type  $D_{3h}$  selon la notation de Schönflies. Il présente trois modes de vibration actifs en infra-rouge,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  et  $\nu_4$  (cf. figure II.47) mais est susceptible de perdre en symétrie dans son état « adsorbé » en surface.

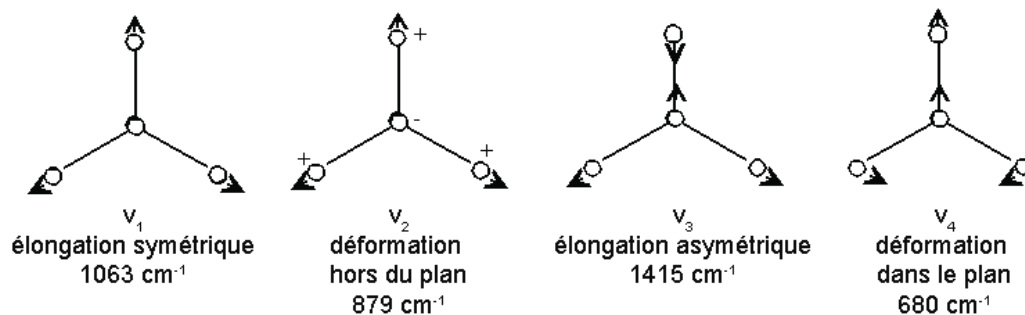


FIGURE II.47 – Modes normaux de vibration d'une molécule plane de type  $XY_3$ , dans notre cas,  $CO_3^{2-}$

En conséquence, les vibrations  $\nu_3$  et  $\nu_4$  peuvent se décomposer en deux contributions chacune, la contribution  $\nu_1$  pouvant quant à elle devenir active en IR. La valeur de  $\Delta\nu_3$  donne une indication sur le type de carbonates coordonnés en surface, mais elle peut être modulée par le pouvoir polarisant du métal impliqué dans la liaison. Or, la présence de cérium et de fer, possédant un pouvoir polarisant bien différent, rend ce type de raisonnement compliqué. Les longueurs d'ondes de vibration ont été directement associées au préalable à la nature du carbonate (mono, bi, ponté,...) ainsi qu'à la surface du matériau.

Plusieurs espèces carbonatées sont ainsi susceptibles d'être formées (figure II.48) selon l'état de surface du matériau.

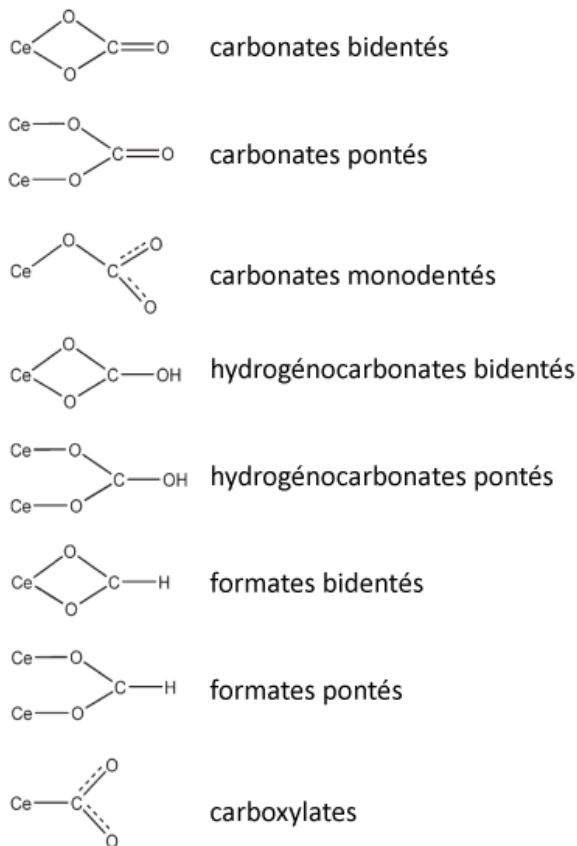


FIGURE II.48 – Famille des carbonates de surface

que la seule présence d'un flux de  $N_2$  est suffisante pour désorber une petite quantité des espèces les plus faiblement sorbées.

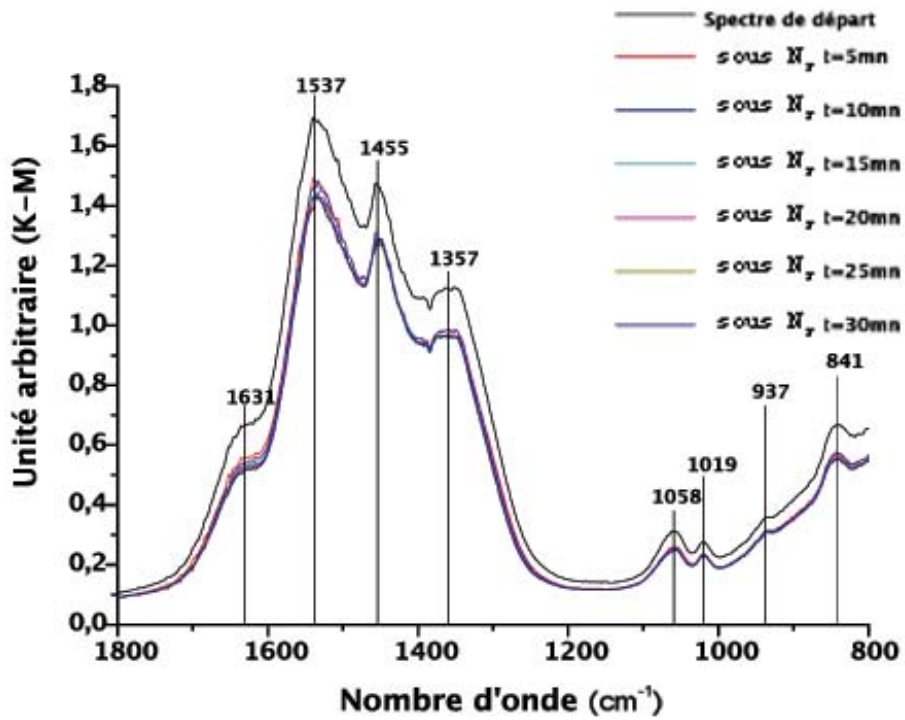
**Cycles  $CO_2/N_2$  :** La figure II.49b illustre l'influence d'un cycle  $CO_2/N_2$  à la surface du même composé. Deux autres cycles ont été réalisés, avec les mêmes résultats. Ces traitements interviennent après 30 min de dégazage sous  $N_2$  et ont pour but de saturer la surface de carbonates. Le premier cycle sous  $CO_2$  est suivi d'une augmentation en intensité de plusieurs contributions, à  $1664\text{ cm}^{-1}$  ou  $1359\text{ cm}^{-1}$  notamment (hydrogencarbonates). L'intensité des pics est semblable pour les trois cycles sous  $CO_2$ , prouvant ainsi la saturation de la surface par les espèces carbonatées. Après le premier cycle sous  $N_2$ , l'intensité de ces mêmes pics diminue, impliquant qu'une partie des carbonates formés lors du flux de  $CO_2$  ne sont que faiblement sorbés.

Même si une partie des carbonates de surface semblent être faiblement sorbés, la majeure partie des espèces en présence est liée par des interactions fortes entre les molécules gazeuses et la surface.

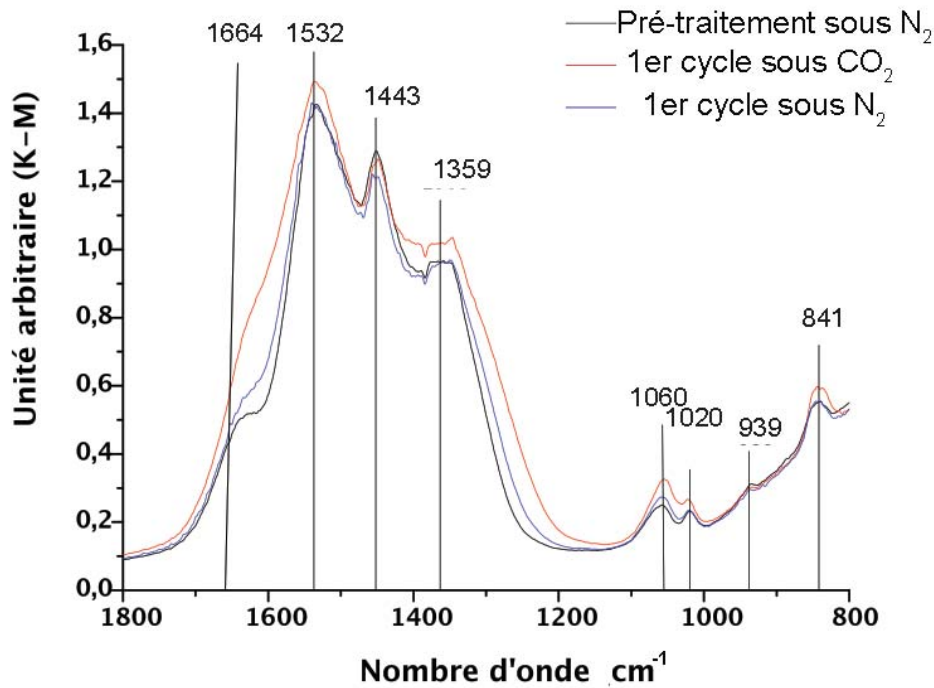
L'étude du système  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$  est donc compliquée à plus d'un titre : présence en surface de lacunes d'oxygène susceptibles de modifier le nombre d'onde des groupements carbonates, présence de deux métaux différents : le fer et le cérium, morphologies spécifiques avec leurs plans de surface associés. Les études présentées dans la littérature concernent pour la plupart l'étude des interactions entre le  $CO_2$  et des nanoparticules de  $CeO_2$ , polyédriques, et donc possédant en surface des plans de type  $\{111\}$  et  $\{100\}$ .

**Influence des cycles de pré-traitements** Dans cette partie, seuls les résultats obtenus sur un composé avec  $x=0,09$  de morphologie bâtonnet seront présentés pour des raisons de simplification. Pour les autres compositions, les résultats sont semblables. Le traitement thermique utilisé est celui présenté figure II.20, p.67.

**Dégazage sous  $N_2$  :** Dans un premier temps, les spectres sont enregistrés pendant le cycle sous  $N_2$ , toutes les 5 min. La figure II.49a illustre les résultats obtenus pour des nanoparticules de morphologie bâtonnet pour  $x=0,09$ . L'intensité du signal diminue dès 5 min sous le flux. On peut voir par cet exemple



(a)



(b)

FIGURE II.49 – Analyses DRIFT réalisées toutes les 5 minutes sur un composé  $Ce_{0,91}Fe_{0,09}O_{1,96}$  a) pendant le dégazage sous  $N_2$  et b) pendant les trois cycles  $CO_2/N_2$  à température ambiante



Comme plusieurs réactions catalytiques nécessitent une connaissance du matériau et de sa surface en température, des spectres DRIFT ont été enregistrés tous les 100 °C jusqu'à 500 °C. L'étude de la stabilité des espèces aide à leur identification. En effet, selon les travaux de Binet et coll. [161], la désorption progressive des espèces carbonatées se fait selon l'ordre illustré par la figure II.50. Pour chaque morphologie, trois pourcentages en fer ont été étudiés,  $x = 0, 0,1, 0,15$  afin de voir l'influence éventuelle du fer sur l'adsorption des espèces en surface.



FIGURE II.50 – Stabilité thermique des carbonates de surface, T croissant

**Désorption en température des groupements carbonates** La figure II.51 présente la série de spectres obtenus pour  $x = 0$  (fig.II.51),  $x = 0,09$  (fig.II.52a) et  $x = 0,13$  (fig.II.52b) sur des nanoparticules de morphologie « bâtonnets ».

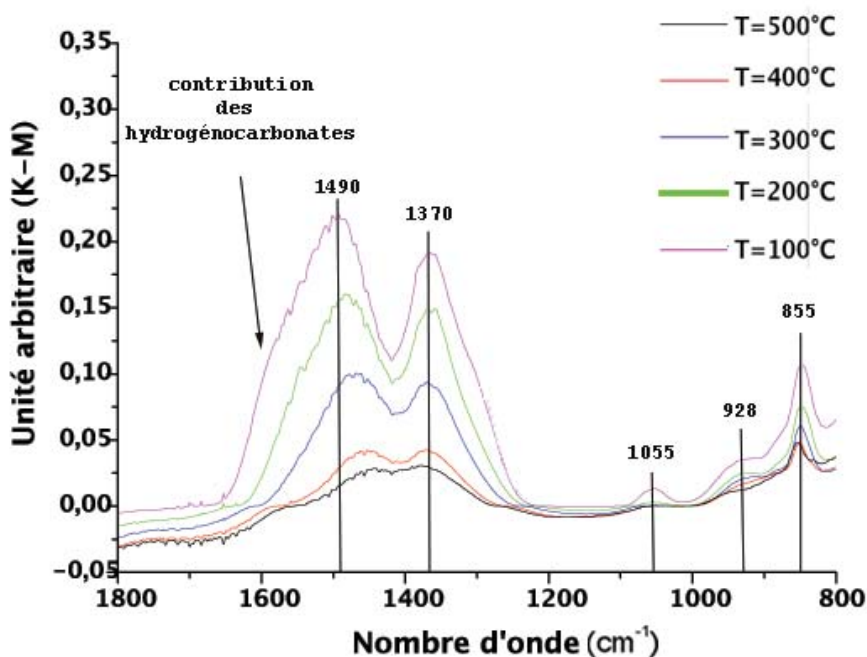
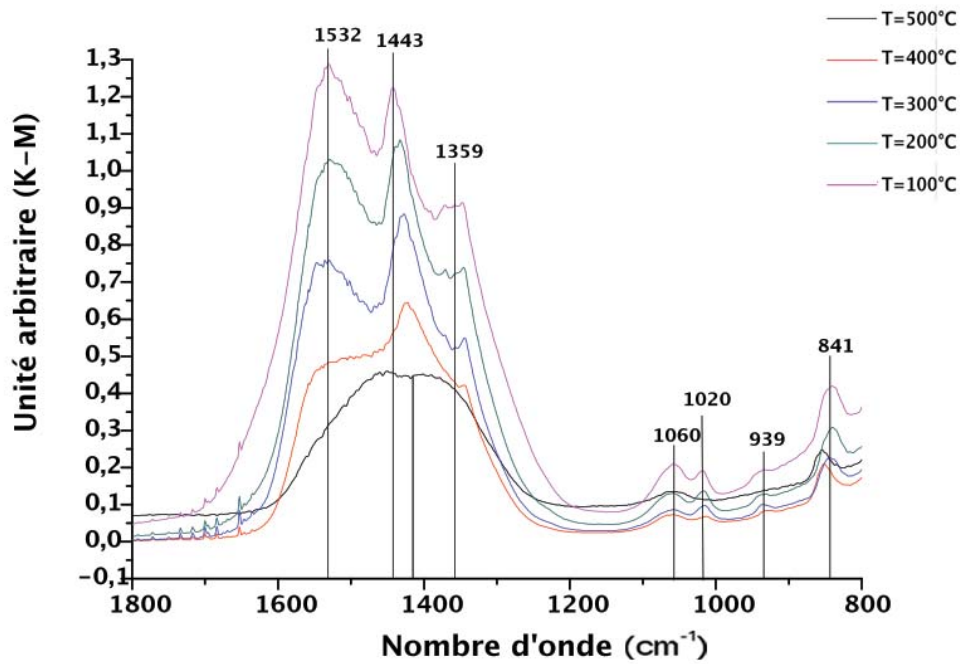
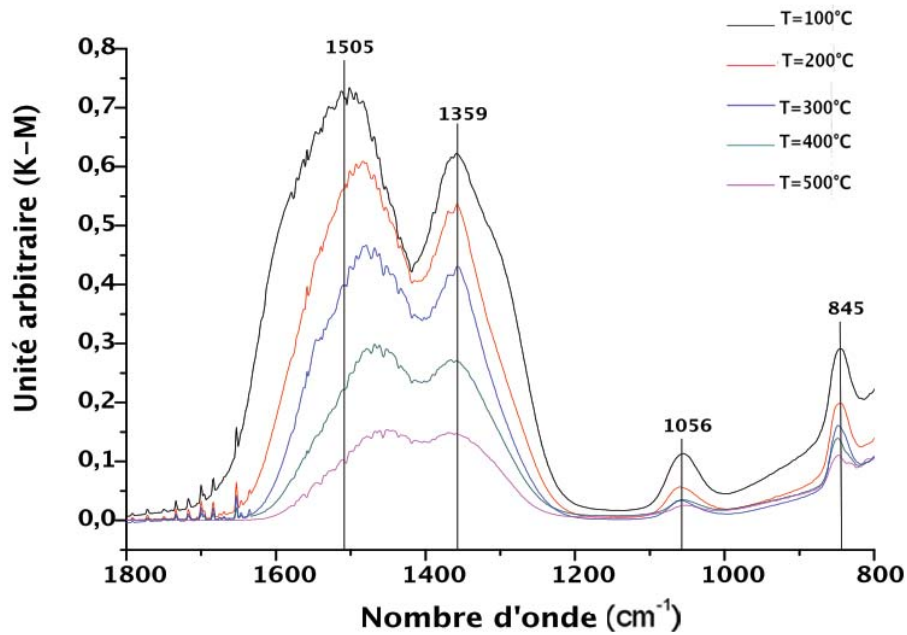


FIGURE II.51 – Analyses DRIFT de la désorption en température des espèces carbonatées en surface de  $CeO_2$

Les évolutions en température pour  $x = 0$  et  $x = 0,13$  sont très proches, l'assignation des pics peut être commune. La ressemblance entre ces profils semble indiquer une faible influence de la présence de fer en surface sur la nature des espèces carbonatées. Les cinétiques de désorption des contributions à 1500 et 1360  $cm^{-1}$  sont



(a)



(b)

FIGURE II.52 – Analyses DRIFT de la désorption en température d'espèces carbonatées en surface de a)  $Ce_{0.91}Fe_{0.09}O_{1.96}$  et b)  $Ce_{0.87}Fe_{0.13}O_{1.94}$  de morphologie bâtonnet

semblables. Ces pics ont donc été attribués à la même espèce. La valeur  $\Delta\nu_3$  est proche de 120 et 145  $\text{cm}^{-1}$  (pour  $x=0$  et 0,13 respectivement). Cette valeur [176], associée aux différents résultats de la littérature [175, 161] montre la présence de carbonates monodentés en surface. Le pic aux plus grands nombres d'onde (1500  $\text{cm}^{-1}$ ) subit un décalage vers les petits nombres d'onde dans les deux cas. Ce décalage peut être dû à une modification de la surface sous l'effet de la température (création de lacunes par exemple), entraînant une modification au niveau de la liaison chimique entre la molécule et la surface. Les contributions proches de 850  $\text{cm}^{-1}$  ont été attribuées aux vibrations hors du plan de  $-\text{CO}_2$  [162, 175], celles centrées aux alentours de 1055  $\text{cm}^{-1}$  à l'apparition de la vibration  $\nu_1$  active en infrarouge en raison de la perte de symétrie de l'ion libre lorsqu'il s'adsorbe en surface [162]. La contribution à environ 928  $\text{cm}^{-1}$  présente pour les bâtonnets non substitués n'est jamais mise en évidence dans la littérature comme une vibration due à des carbonates. Si elle était rattachée à cette espèce, elle concernerait des carbonates relativement stables en température, l'intensité de la bande diminuant progressivement avec la température. Elle ne semble pas non plus être due à une vibration de type Na-OH ou Na- $\text{CO}_3$ .

L'évolution des spectres de  $\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{1,96}$  présente quelques différences avec les deux composés précédents. Sur la figure II.52a trois contributions majeures entre 1200 et 1700  $\text{cm}^{-1}$  sont mises en évidence. Les mêmes attributions que précédemment peuvent être faites pour les longueurs d'onde à 841 et 1060  $\text{cm}^{-1}$ . Pour les contributions à 1532, 1443 et 1359  $\text{cm}^{-1}$ , seule celle à 1359  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux précédentes indexations pour  $x=0$  et  $x=0,15$ . Le shift vers les petits nombres d'onde de la contribution à 1443  $\text{cm}^{-1}$  et les cinétiques de désorption semblables à la contribution à 1359  $\text{cm}^{-1}$  laissent penser que ces deux bandes proviennent de la même espèce, à savoir de carbonates monodentés. Ce résultat n'est pas incohérent au regard des nombres d'onde de la littérature [175, 177]. La contribution à plus hauts nombres d'onde, 1532  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée à la présence en surface de carbonates bidentés bien que la valeur soit légèrement inférieure aux données rencontrées dans la littérature [175], tout comme le pic à 1020  $\text{cm}^{-1}$  [175, 177]. La même contribution que pour les bâtonnets non substitués aux alentours de 920  $\text{cm}^{-1}$  a été mise en évidence et précise la relative stabilité de l'espèce en température.

Le tableau II.13 récapitule les nombres d'onde des pics ainsi que leur assignation.

Avec cette étude en DRIFT, on a montré la présence en surface d'espèces carbonatées présentant des stabilités thermiques différentes. Différentes références bibliographiques ont été utilisées pour identifier ces espèces. Pour  $x=0,09$ , on a mis en évidence la stabilisation en surface de carbonates bidentés, plus stables. Des études sont encore en cours pour expliquer les différentes interactions entre le  $\text{CO}_2$  et la solution solide.

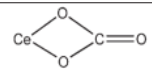
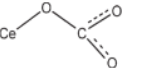
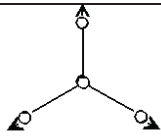
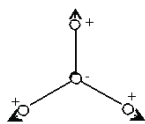
Nombre d'onde ( $cm^{-1}$ , $\pm 4$ ) $x = 0$	Nombre d'onde ( $cm^{-1}$ , $\pm 4$ ) $x = 0,1$	Nombre d'onde ( $cm^{-1}$ , $\pm 4$ ) $x = 0,15$	Assignment
	1532		 carbonates bidentés
	1020		 carbonates monodentés
1490	1443	1505	
1370	1359	1359	
			 $V_1$ élongation symétrique $1063\text{ cm}^{-1}$
1055	1060	1056	-
928	939	-	-
			 $V_2$ déformation hors du plan $879\text{ cm}^{-1}$
855	841	845	

Tableau II.13 – Assignment des pics liés à l'adsorption d'espèces carbonatées en surface des composés de morphologie « bâtonnets »

### II.5.c Conclusions

La réactivité sous flux d'argon hydrogéné est très difficile à interpréter en raison des nombreuses différences existant entre les nanoparticules, des espèces polluantes en surface, ou encore de l'évolution en température des matériaux. Cependant, le fer semble avoir un effet bénéfique sur la réductibilité, les pertes de masses étant plus importantes lorsqu'il est présent dans la solution solide. La présence en surface d'une porosité dans le cas des bâtonnets conduit à une plus grande réductibilité, certes associée à une surface spécifique plus élevée. Ainsi, la microstructure des nanoparticules semble avoir une importance au delà de la présence de plans plus ou moins réactifs en surface.

Les interactions privilégiées entre le  $CO_2$  et la surface de  $CeO_2$  ont été démontrées et la stabilité des groupements en surface a été étudiée plus en détail. L'effet du fer est difficile à mettre en évidence, de nombreux paramètres étant susceptibles de modifier la surface : taux de lacunes, de défauts, effet de  $Ce^{4+}$ , de  $Fe^{3+}$ , etc... L'information principale ne concerne cependant pas la nature des espèces en surface, mais plutôt leur stabilité et les températures nécessaires à leur désorption. Il y a une interaction forte entre les groupements les plus stables tels que les carbonates monodentés et la surface, l'espèce étant encore présente pour des températures supérieures à  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .

## II.6 Conclusions et perspectives

A notre connaissance, peu de travaux de la littérature font l'objet d'une étude réunissant stabilisation d'un élément de transition comme le  $Fe^{3+}$  dans  $CeO_2$  et contrôle de la morphologie. En modifiant les conditions de synthèse, on arrive à favoriser l'obtention d'une morphologie spécifique avec un taux de  $Fe^{3+}$  particulier.

Les nanoparticules de type  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$  ont été élaborées avec succès à l'aide de deux voies de synthèse différentes, la voie assistée par chauffage micro-ondes et la voie par coprécipitation. Ces deux synthèses conduisent à l'obtention d'une solution solide dans laquelle le fer est réparti dans le réseau fluorine pour une concentration en fer inférieure à 17 % et 25 % respectivement. On a ainsi pu mettre en évidence que le paramètre de maille de la solution solide diminuait avec le taux de fer pour les deux voies de synthèse. Ce résultat est cohérent avec les travaux de la littérature. Cependant, les amplitudes de variation ne sont pas les mêmes puisque la voie micro-ondes conduit à l'obtention de particules au paramètre de maille de 5,372(4) Å pour  $Ce_{0,85}Fe_{0,15}O_{1,93}$  alors que le paramètre de maille des particules préparées par coprécipitation est plus proche des valeurs de la littérature, à savoir, 5,389(3) Å pour cette même concentration. La structure locale a été explorée à l'aide de la spectrométrie Mössbauer et de la RPE afin d'expliquer cette évolution différente en amplitude. Les résultats obtenus pendant ce travail ont confirmé la présence de  $Fe^{III}$  dans des sites octaédriques fortement distordus de type  $Fe^{III}O_6$  ou sous forme de clusters tels qu'ils sont mis en évidence en RPE. En outre, ces différences de paramètre de maille pourraient traduire la formation plus importante de clusters de  $Fe^{3+}$  pour les nanoparticules synthétisées par la voie coprécipitation qui impacterait moins le paramètre de maille.

Grâce à la tomographie électronique, on a pu mettre en évidence la présence d'une porosité de surface et interne sur les bâtonnets considérés. Les surfaces spécifiques de ces objets ont en outre été mesurées et sont plus importantes à la fois par rapport à celles des cubes et aux résultats de la littérature.

La réductibilité mesurée par ATG sous  $Ar/H_2$  confirme bien la réactivité des composés synthétisés par voie micro-ondes même pour de faibles taux de  $Fe^{3+}$ . Des interrogations demeurent quant à la réduction des ions  $Ce^{4+}$  et  $Fe^{3+}$  lors du traitement en température et sous flux réducteur qui seront évoquées dans le chapitre suivant.

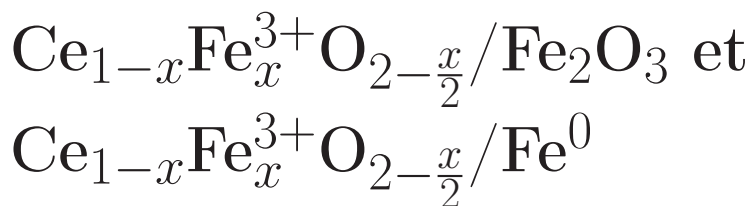
**Perspectives d'étude :** Afin de compléter cette étude, deux techniques de caractérisation peuvent être envisagées. D'une part, l'analyse des composés en spectroscopie Raman qui permet de mettre en évidence la présence de lacunes d'oxygène, intéressante du point de vue de la réactivité des matériaux synthétisés. Une étude en  $H_2$ -TPR de ces produits afin de confirmer la bonne réactivité de ces composés peut également être envisagée.

Plusieurs ternaires sont actuellement à l'étude. Une des perspectives de cette étude est l'élaboration et la caractérisation d'un système ternaire  $Ce_xZr_yFe_{1-x-y}O_{2-\delta}$  et ce, à la fois par voie micro-ondes et par coprécipitation. En effet, l'étude bibliographique a montré que la substitution du cérium par le zirconium augmentait les propriétés de stockage de l'oxygène de  $CeO_2$  pur et diminuait les températures de première réductibilité et donc l'activité des catalyseurs.

De plus, les travaux présentés par Wang et coll. [11] permettent d'envisager l'obtention des bâtonnets par une voie coprécipitation plus simple à mettre en oeuvre et industrialisable. Une étude plus poussée sur ces conditions de synthèse est envisageable.

# Chapitre III

## Vers l'obtention de systèmes



### III.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, la solution solide  $\text{Ce}_{1-x}^{4+}\text{Fe}_x^{3+}\text{O}_{2-\frac{x}{2}}$  a été caractérisée tant sur le plan chimique que structural, permettant de mieux appréhender la réactivité de ces oxydes. Dans cette partie, le comportement en température de la solution solide a fait l'objet d'une étude plus approfondie visant à la décomposition de cet oxyde et à la formation de nanocomposites.

L'évolution en température des morphologies sera abordée ainsi que les différentes modifications structurales engendrées par la température et/ou l'atmosphère de recuit. Plusieurs techniques de caractérisation seront mises en oeuvre, et notamment des études *in situ* permettant une meilleure compréhension des phénomènes étudiés.

### III.2 Evolution en température des morphologies

D'après les différentes études de la littérature, l'atmosphère lors du traitement thermique aura une influence sur le frittage des particules [155]. Si le frittage du dioxyde de cérium sous air intervient à des températures relativement hautes, proches de 900 °C [20], la calcination sous atmosphère réductrice ( $x\%$  Ar/H<sub>2</sub> en général) entraîne quant à elle la diminution de la surface spécifique à des températures inférieures, dès 600 °C [155, 178]. Le frittage des nanoparticules de CeO<sub>2</sub> s'amorce à des températures proches de 650 °C [179] mais c'est pour des hautes températures (plus de 1000 °C) que la densification est maximale [180, 181]. En outre, l'équipe de Kleinlogel et coll. [182] a montré que l'incorporation de métaux de transition était susceptible de diminuer cette température de densification maximale à environ 900 °C. Pour ces températures, la morphologie des nanoparticules n'est plus conservée [8]. On peut donc supposer qu'aux alentours de 600 °C, il y a compétition entre les deux phénomènes de frittage et de perte de morphologie.

### III.2.a Evolution en température de la morphologie cubique

L'étude présentée au chapitre 2 sur la morphologie des cubes montre qu'elle est partiellement dépendante de la concentration en fer ainsi que de nombreux paramètres expérimentaux.

La figure III.1 présente des clichés de microscopie électronique en transmission réalisés sur des nanoparticules  $Ce_{0,93}Fe_{0,07}O_{1,93}$  ayant subi un traitement thermique sous air à 400 °C et 600 °C et sous Ar/H<sub>2</sub> (95/5) à 600 °C (rampe de température : 5 °C/min, descente en température : 20 °C/min).

Pour T = 400 °C, certains cubes voient leur morphologie conservée. A 600 °C, quelle que soit l'atmosphère de recuit, les morphologies des particules constitutives de l'amas ne rappellent plus celles d'un cube.

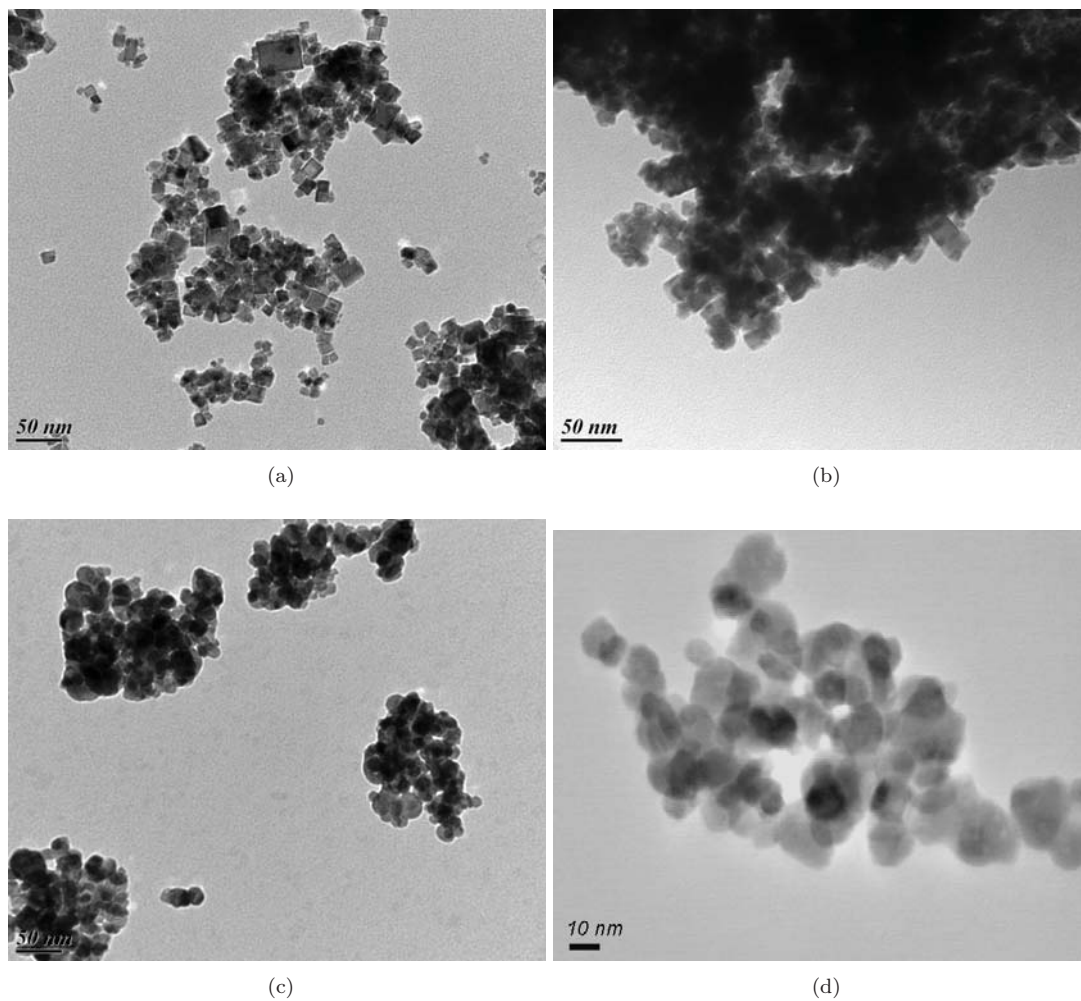


FIGURE III.1 – Clichés de MET présentant l'évolution de la morphologie cubique pour le composé  $Ce_{0,93}Fe_{0,07}O_{1,97}$  a) sans traitement thermique, après un traitement thermique sous air à b) 400 °C et c) 600 °C et sous Ar/H<sub>2</sub> (95/5) à d) 600 °C

Un traitement à des températures plus importantes entraîne une augmentation de la taille des nanoparticules ce qui est cohérent avec les différents processus de frittage (diffusion et croissance granulaire) intervenant dans les oxydes (figure III.2).



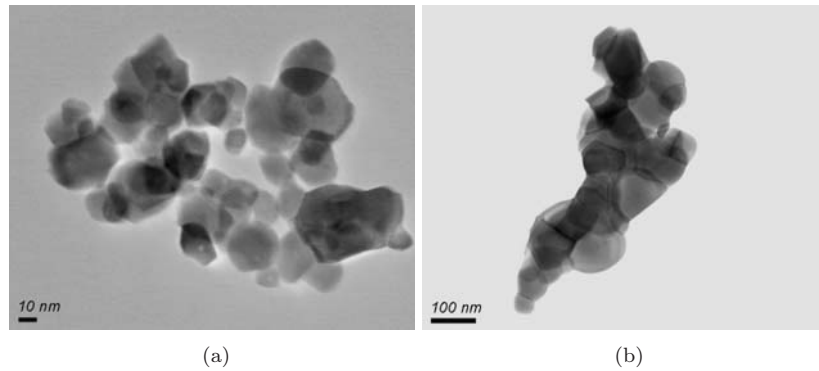


FIGURE III.2 – Clichés de MET présentant l'évolution de la morphologie cubique pour le composé  $Ce_{0,93}Fe_{0,07}O_{1,97}$  après un traitement thermique sous  $Ar : H_2$  (95/5) à a)  $650\text{ }^\circ\text{C}$  et b)  $900\text{ }^\circ\text{C}$

**Phénomène de frittage** La figure III.3 présente l'évolution *in situ* par microscopie électronique en transmission de la morphologie des particules de composition chimique  $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{1,95}$  lorsqu'elles sont exposées dans la colonne d'un microscope électronique à un environnement réducteur (1 Torr de  $H_2$ ).

Le cliché de MET présenté figure III.3a montre un arrondissement des bords des cubes. Dès  $250\text{ }^\circ\text{C}$  sous  $H_2$ , la morphologie évolue, pour s'approcher de la sphère. Pour une température de  $650\text{ }^\circ\text{C}$  (figure III.3b), tout comme lors de l'étude précédente *ex situ*, la morphologie cubique n'apparaît plus. La présence de cous de frittage a été mise en évidence (flèche).

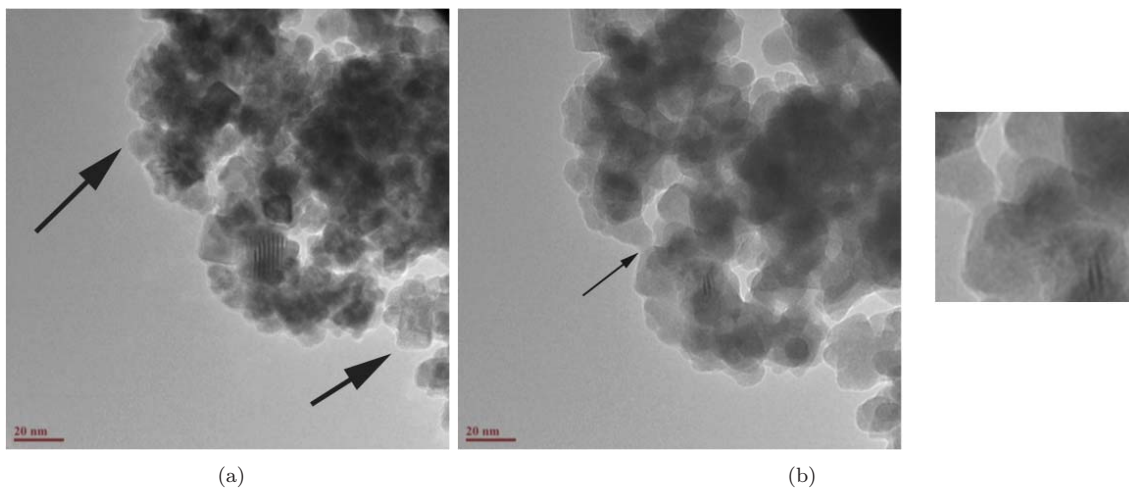


FIGURE III.3 – Clichés de MET de  $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{1,95}$  synthétisé à l'aide du protocole 1 - étude *in situ* sous 760 mTorr d' $H_2$  à a)  $250\text{ }^\circ\text{C}$  et b)  $650\text{ }^\circ\text{C}$  (zoom de la partie fléchée)

Ces résultats peuvent être comparés à ceux obtenus par Feral-Martin [8] sur le dioxyde de cérium pur de morphologie cubique. L'auteur fait état de la perte de morphologie cubique pour une température proche de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Aucune précision n'est cependant donnée sur la température à laquelle la perte de morphologie s'initie.

A partir d'une certaine température (proche de 600 °C), on ne peut donc plus parler de morphologie cubique, celle-ci ayant évolué vers une autre morphologie polyédrique rappelant celle des nanoparticules synthétisées par coprécipitation. Il n'est pas surprenant que la morphologie cubique évolue de cette façon, le polyèdre étant la morphologie d'équilibre des particules de  $\text{CeO}_2$ . La perte de la morphologie s'initie dès 250 °C sous environnement réducteur et 400 °C sous air.

### III.2.b Evolution en température de la morphologie « bâtonnet »

La figure III.4 présente l'évolution de la morphologie « bâtonnet » après un traitement thermique réalisé à différents temps, températures et atmosphères de recuit. La rampe de température dans les trois cas est de 5 °C/min. Aucun palier n'a été effectué. La descente en température est proche de 20 °C/min. La figure III.4b montre la morphologie de particules de types  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{1,93}$  après un traitement thermique à 400 °C sous air. Les particules présentent toujours un état agrégé, et plusieurs nanoparticules de morphologie « bâtonnet » subsistent. La figure III.4c présente l'évolution de la morphologie des bâtonnets à 600 °C mais sous atmosphère réductrice ( $\text{Ar}/\text{H}_2$ , 95/5). Tout comme pour la morphologie cubique, la morphologie « bâtonnet » n'est pas maintenue. Enfin, la figure III.4d présente l'évolution de la morphologie pour une température de 900 °C sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$ . Les cous de frittage sont beaucoup plus marqués et on peut voir des particules de plus grosses tailles.

Pour des températures de 600 °C, on a donc une perte de la morphologie, et ce quelle que soit l'atmosphère d'étude (neutre, ou plus réductrice). Les différents clichés montrent une augmentation de la taille des particules avec une température supérieure ( $T = 900$  °C).

Dans le cas d'un composé pur, la perte de morphologie se fait à des températures supérieures à celles mises en évidence dans cette étude. A des températures proches de 600 °C, le bâtonnet est sous une forme de plaquette d'une taille plus importante [8]. La présence de fer semble destabiliser la morphologie des bâtonnets à des températures plus basses que pour un produit pur. Les bâtonnets synthétisés dans le cadre de ce travail sont cependant de taille inférieure à ceux de l'étude de Feral-Martin [8] et un effet de taille n'est pas à exclure.

La perte de morphologie s'initie à 400 °C mais n'est complète que pour des températures proches de 600 °C. Il semblerait que le fer ait un effet destabilisant sur la structure, la perte de la morphologie étant initiée à des températures inférieures par rapport à un produit pur.

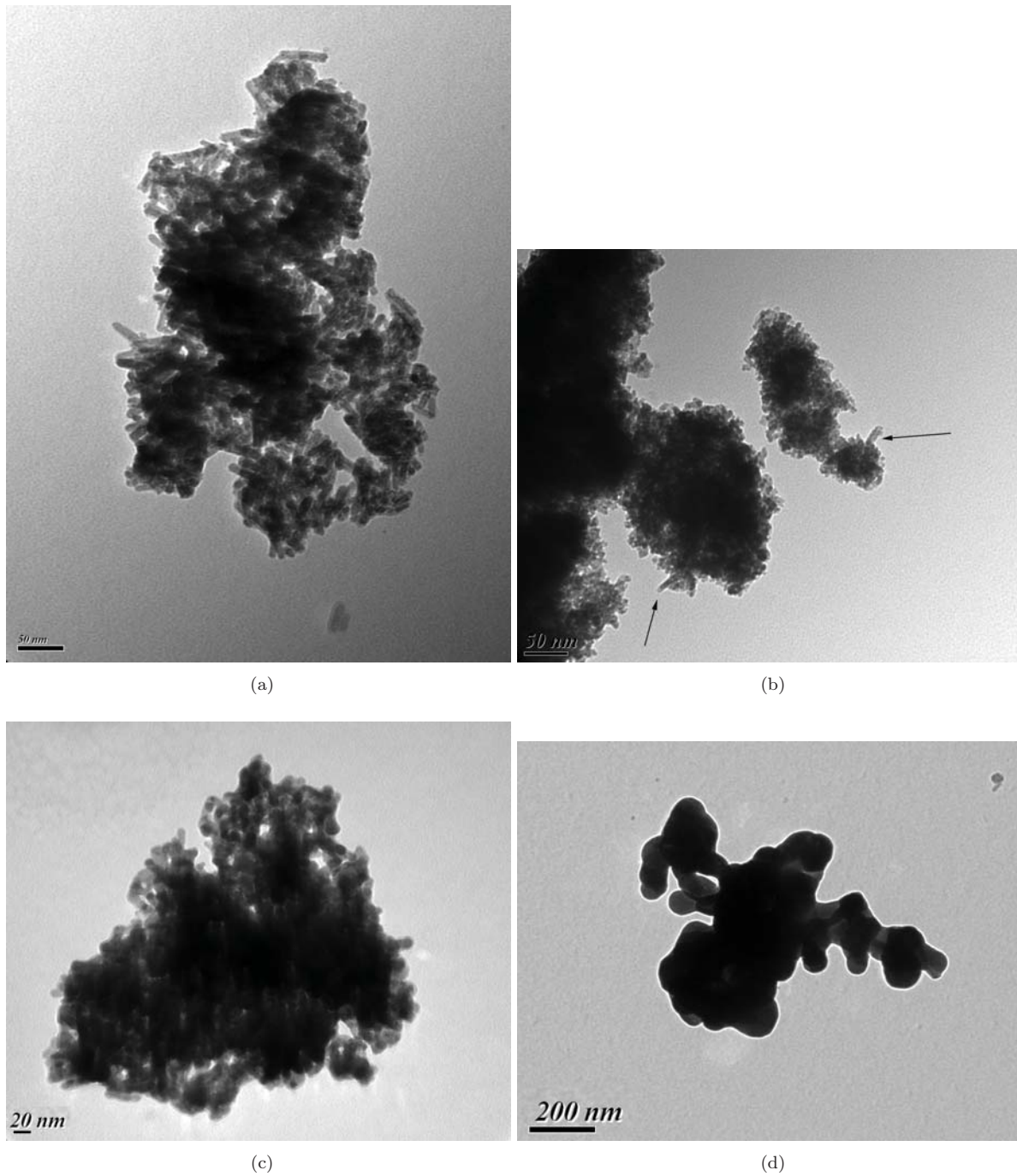


FIGURE III.4 – Clichés de MET présentant l'évolution de la morphologie « bâtonnet » pour le composé  $Ce_{0,85}Fe_{0,15}O_{0,93}$  a) sans traitement thermique, b) après un traitement thermique à  $400\text{ }^\circ\text{C}$  sous air, c) à  $600\text{ }^\circ\text{C}$  sous  $Ar/H_2$  et d) à  $900\text{ }^\circ\text{C}$  sous  $Ar/H_2$

### III.2.c Evolution en température de la morphologie « polyèdre »

Le polyèdre est la forme la plus stable du dioxyde de cérium. On peut donc supposer qu'elle est celle susceptible d'être le moins modifiée par un quelconque traitement thermique. La figure III.5 présente la morphologie des nanoparticules synthétisées par coprécipitation après qu'elles aient subi un traitement thermique à 700 °C sous air pendant 1h. On peut voir que les nanoparticules conservent leur morphologie et que principalement, seule la taille est modifiée (grossissement des nanoparticules). Le même traitement thermique sous air a été réalisé mais avec un temps de calcination de 3h (figure III.5). Les conclusions sont semblables.

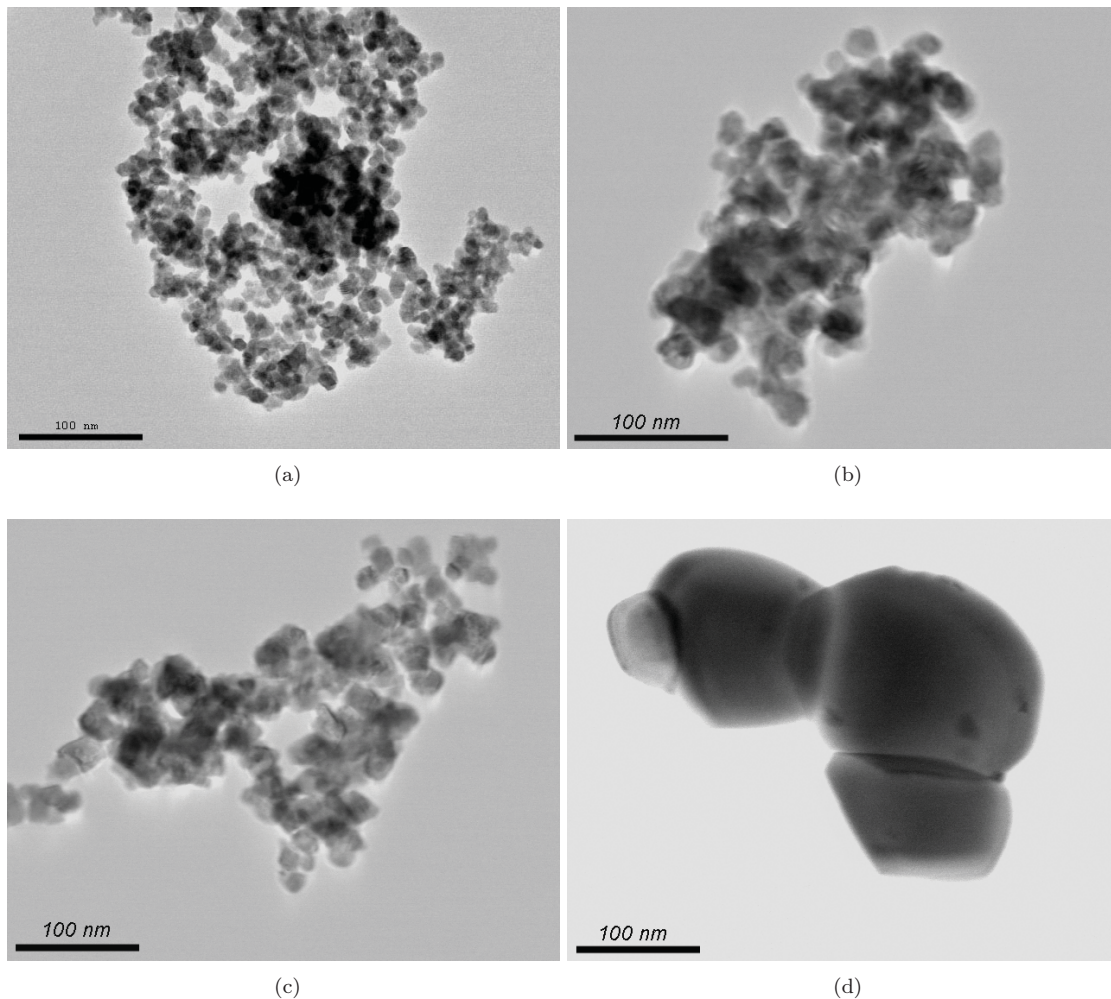


FIGURE III.5 – Clichés de MET présentant l'évolution en température de la morphologie polyédrique pour le composé  $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{1,9}$  a) sans traitement thermique, calciné à 700 °C b) pendant 1h sous air, c) pendant 3h sous air. Pour illustration, d)  $Ce_{0,95}Fe_{0,05}O_{1,97}$  après un traitement thermique sous Ar :H<sub>2</sub> (95/5) à 900 °C.

Comme on pouvait le prévoir, la morphologie polyédrique n'est pas modifiée lors d'un traitement thermique. Vraisemblablement, seule la taille des particules est modifiée.

**Phénomène de frittage** Afin de déterminer de manière plus précise les phénomènes intervenant lorsque le matériau subit un traitement thermique dans des conditions réductrices, la microscopie électronique en transmission *in situ* a été utilisée. L'échantillon sélectionné est placé sur un porte objet chauffant permettant d'effectuer son recuit directement dans la colonne du microscope. Un composé à fort taux de fer ( $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{1,9}$ ) synthétisé par coprécipitation a été sélectionné afin d'exalter les possibles phénomènes de démixtion du fer. Un pré-traitement thermique d'une heure sous air à 700 °C a été réalisé avant l'étude. L'expérience a lieu pour des températures entre 750 et 780 °C.

La figure III.6 montre l'évolution d'un amas de plusieurs particules après différents temps d'exposition à 780 °C sous le faisceau d'électrons. Cet exemple illustre le phénomène de relaxation plastique intervenant entre les différents plans cristallographiques.

On constate la disparition progressive de la nanoparticule isolée de 5 nm indiquée sur la figure III.6a et b. Ce phénomène correspond à un phénomène de frittage. Afin de l'étudier plus en détail, une étude approfondie de la zone inférieure de cet amas de nanoparticules a été réalisée. Les plans atomiques présents sur les différents clichés (fig.III.6c,d et e) sont les plans {111} du dioxyde de cérium. Au début de l'étude, les plans atomiques de chaque nanoparticule forment entre eux un angle proche de 20° (fig. III.6c). Une rotation des particules s'effectue ensuite sur la membrane de la grille de MET ce qui conduit à un alignement progressif des plans réticulaires entre les deux particules tel que montré sur la figure III.6e.

Une étude plus localisée de la région du joint de grain montre un désaccord paramétrique d'environ 14 % à l'interface entre les réseaux des deux particules à  $t = 11$  min et d'environ 4 % à la fin de l'expérience. On calcule la valeur du désaccord paramétrique grâce à la relation :  $\delta = \left| \frac{x-y}{y} \right| * 100$  avec x et y les distances interréticulaires des deux particules d'étude de part et d'autre de l'interface. A titre d'exemple, pour  $\delta = 4\%$ , le détail du calcul est  $\delta = \frac{3-2,9}{2,9} = 3,4\%$ .

En début d'analyse, ce misfit de 14 % correspond à la présence d'une dislocation tous les 7 plans réticulaires. Il n'est pas dû à une différence dans la nature des plans réticulaires présentés de part et d'autre du joint de grain mais à une désorientation de ces plans par rapport à la zone d'interface. La figure III.6d présente la zone après un temps d'expérience plus long. Le désaccord paramétrique à l'interface est alors d'environ 8%, une dislocation tous les 12 plans. Sous l'effet de la température, les particules continuent de se réorienter sur la grille de MET, le désaccord paramétrique diminuant alors jusqu'à une valeur d'environ 4 % (figure III.6e) signifiant la présence d'une dislocation tous les 20 plans réticulaires environ. Les deux particules ont enfin coalescé à la fin de l'observation.

Cette étude illustre le processus de frittage entre deux particules de  $CeO_2$  et montre les phénomènes de relaxation plastique aux joints de grains intervenant dans le frittage des oxydes. Malheureusement, aucune information sur le fer dans  $CeO_2$  et l'effet de la température n'a pu être mis en évidence.

En conclusion, on a pu montrer que la morphologie des nanoparticules évolue lors d'un traitement thermique pour des températures proches de 600 °C, même si elle peut s'initier à des températures aussi basses que 250 °C sous atmosphère réductrice.



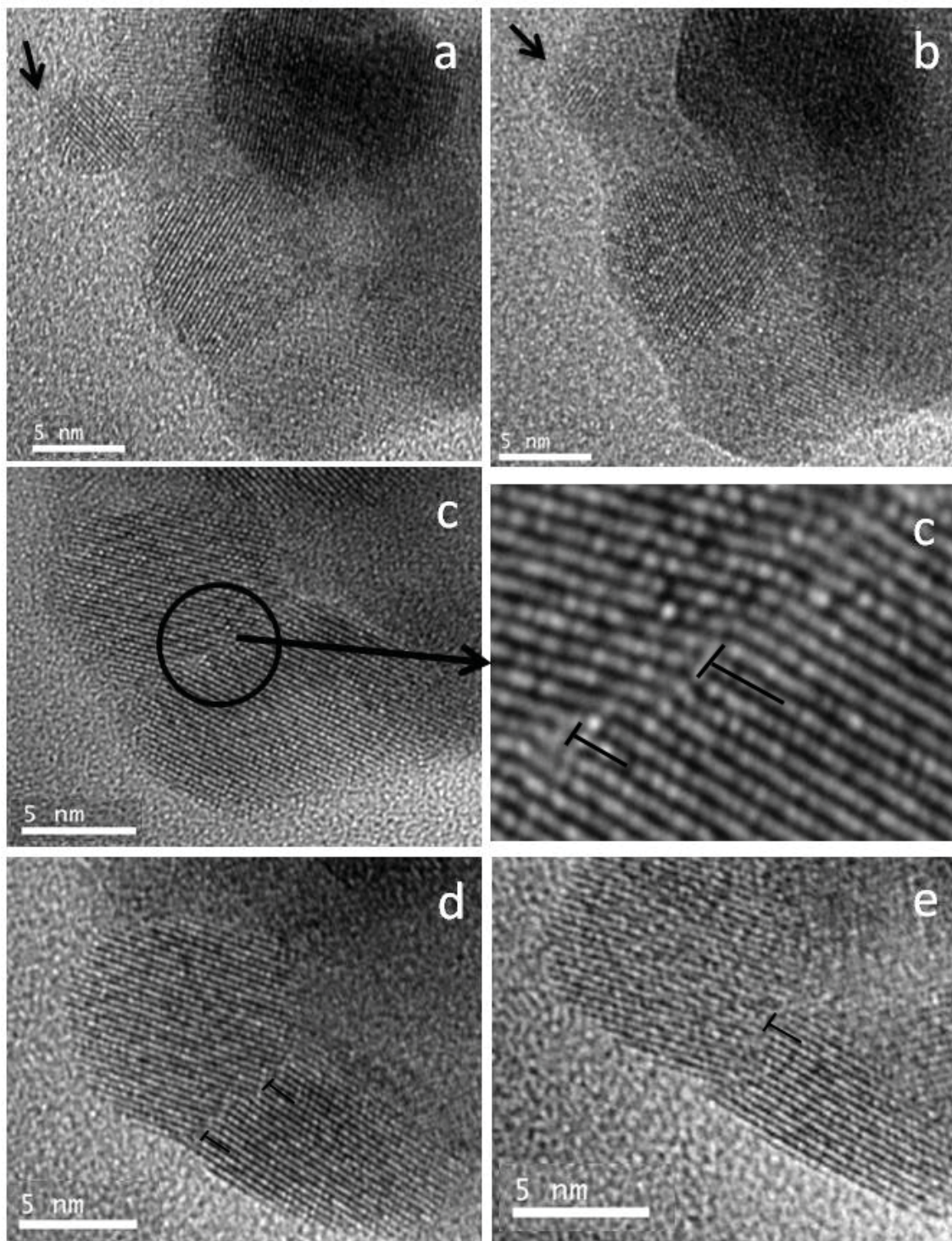


FIGURE III.6 – Clichés MEHR montrant l'influence de la température sur un composé  $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{1,9}$  ayant subi un pré-traitement de 1h à  $700\text{ }^{\circ}C$ . Temps d'exposition à  $780\text{ }^{\circ}C$  après a) 46 s , b) 7 min, c) 11 min d) 21 min et e) 30 min

### III.3 Influence de l'atmosphère de recuit

Dans cette partie, l'influence de l'atmosphère de recuit a été étudiée. Les phénomènes décrits se situent à des température proches de 600 °C. Plusieurs expériences préliminaires ont montré que les phénomènes mis en jeu pour cette gamme de température sont indépendants de la voie de synthèse utilisée. En conséquence, les matériaux synthétisés par les trois principaux protocoles (1, 4 et 6) et de morphologies différentes ont été analysés de manière complémentaires.

#### III.3.a Recuit sous atmosphère réductrice

##### III.3.a.1 Phénomène de démixtion

La figure III.7a présente les résultats obtenus lors d'une expérience d'ATD réalisée sous Ar/H<sub>2</sub> (95 :5) jusqu'à 900 °C sur un composé Ce<sub>0,93</sub>Fe<sub>0,07</sub>O<sub>1,97</sub>. La courbe suit une progression croissante jusqu'à 900 °C traduisant la montée en température progressive au sein de l'enceinte réactionnelle. On peut voir l'apparition en ATD d'un pic exothermique marqué qui se situe vers 600 °C.

Différentes températures de recuit ont donc été considérées : 600 °C, avant le pic exotherme, 650 °C, juste après et enfin 900 °C. La température pour laquelle apparait ce phénomène est la même que la température du plateau mis en évidence en ATG dans le chapitre 2.

Les cartographies STEM/EDX des produits ayant subi ce traitement sont présentées figure III.7b, c et d. On peut voir sur la figure III.7b que les teintes sont équilibrées caractéristiques de la répartition homogène du fer et du cérium dans ce composé.

La figure III.7c présente la cartographie du même matériau mais lorsqu'il est soumis à une température de 650 °C. Ces zones plus rouges sont synonymes de zones riches en fer et donc d'une possible démixtion. Après le phénomène exothermique, les analyses chimiques montrent la présence de nanoparticules de fer. La taille de ces zones est proche de 50 nm. Il subsiste une teinte rouge dans le reste de l'amas de particules. Une analyse quantitative réalisée sur le reste de l'image montre la présence de fer dans les particules de CeO<sub>2</sub> à hauteur de 3 %.

La figure III.7d présente la même analyse mais après un traitement à 900 °C. La présence de deux zones riches en fer, dont la taille est globalement la même que lors des analyses après 650 °C a été mise en évidence. A l'exception de ces deux zones, les analyses quantitatives réalisées sur les amas de particules montrent l'absence totale de fer dans les particules de CeO<sub>2</sub>.



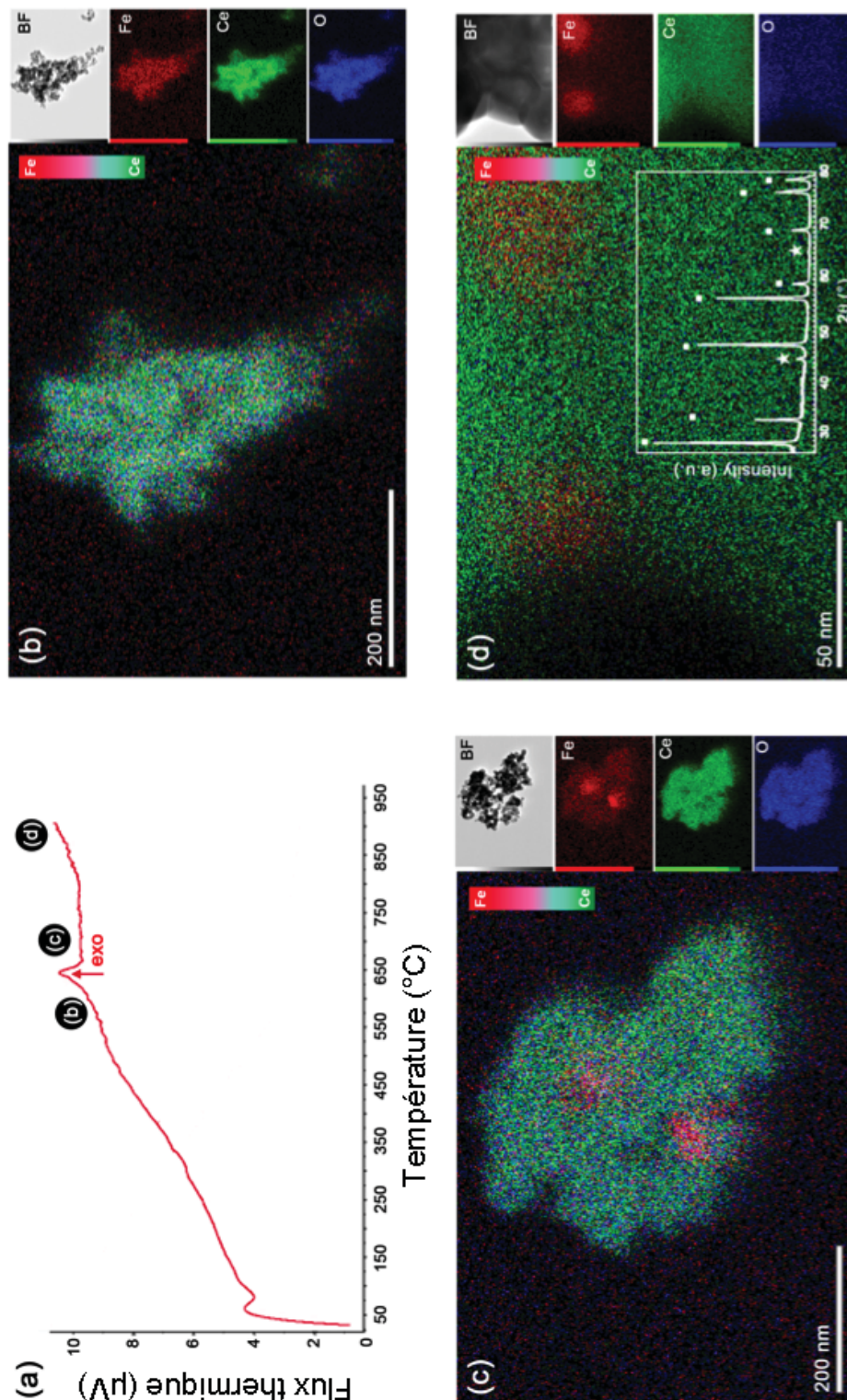


FIGURE III.7 – a) Analyse ATD et analyses STEM/EDX réalisées sur un composé de type  $Ce_{0,93}Fe_{0,07}O_{1,97}$  après traitement thermique à b) 600°C, c) 650°C et d) 900°C sous  $Ar/H_2$  (95 :5). ■  $CeO_2$  et ★ Fe

La figure III.8 présente les diffractogrammes RX réalisés sur les échantillons après traitement thermique. La partie amorphe avant  $20^\circ$  est due à l'utilisation d'un porte-échantillon en PVC. On a ainsi pu s'affranchir de l'apparition des pics du porte-échantillon à base d'aluminium ( $38^\circ$  et  $44^\circ$  principalement). Les analyses ATG sont réalisées sur une petite quantité de poudre, de l'ordre de la trentaine de mg. En conséquence, les analyses par DRX n'ont pas toute la précision attendue.

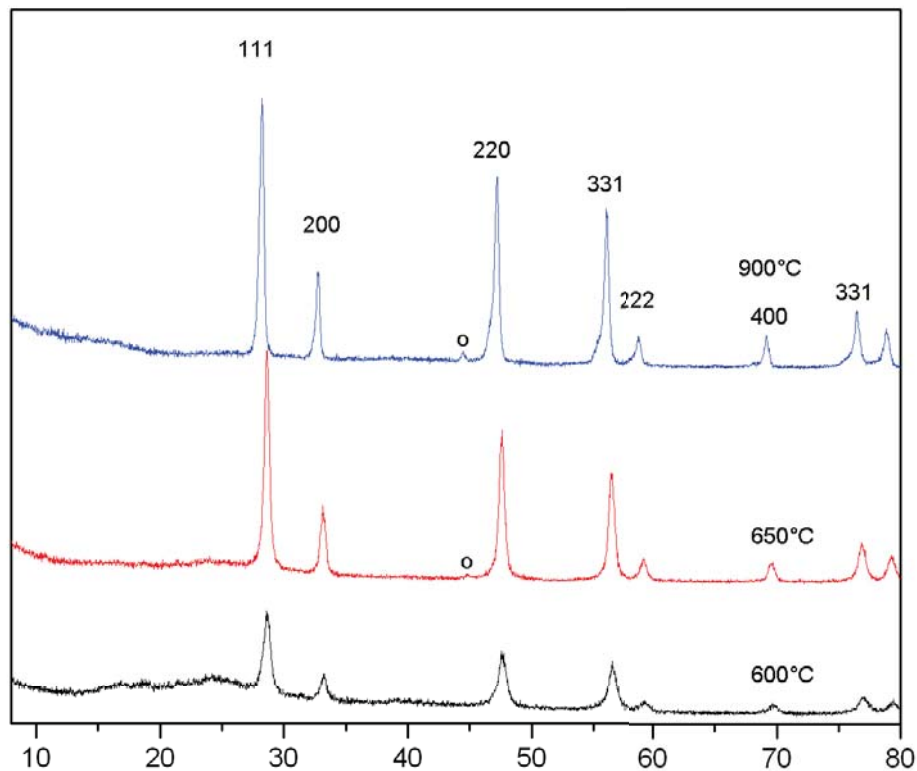


FIGURE III.8 – a) Diffractogrammes RX du composé  $Ce_{0,93}Fe_{0,07}O_{1,97}$  de morphologie cubique après un traitement thermique sous  $Ar/H_2$  à 600, 650 et 900 °C, o :  $\alpha$ -Fe

Sur les trois diffractogrammes, on peut observer la présence de pics associés à  $CeO_2$ . Dès 650 °C, l'apparition de la raie (110) du fer métallique a été mise en évidence. Ce résultat est cohérent avec les résultats obtenus STEM/EDX. En effet, les particules de fer sont regroupées sous forme d'amas d'une cinquantaine de nanomètres et ces domaines cristallisés ont une taille suffisante pour une détection en diffraction des rayons X. Le diffractogramme après  $T = 900^\circ C$  est très semblable à celui réalisé à la température inférieure. Les diffractogrammes obtenus ont été affinés à l'aide de la fonction 7 de Fullprof©. Le tableau III.1 récapitule les différents paramètres de maille obtenus pour chaque température. En raison de l'asymétrie des pics pour la température de 900 °C, le diffractogramme n'a pas pu être affiné. En revanche, on peut voir une augmentation progressive du paramètre de maille jusqu'à une valeur proche de celle du dioxyde de cérium pur dès 650 °C qui traduit la démixtion du fer. L'asymétrie de ces pics pourraient être liée à la formation

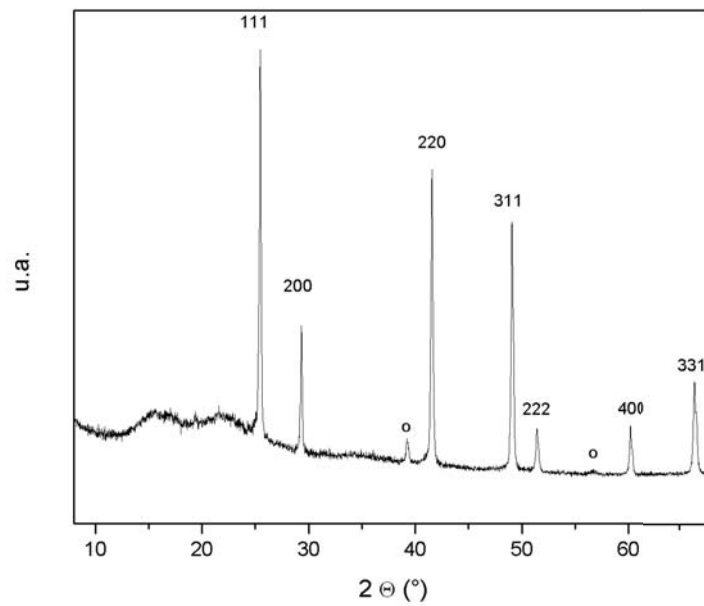
d'une phase riche en  $Ce^{III}$  de paramètre de maille plus élevé même si la faible quantité de poudre analysée rend l'interprétation difficile.

Température	Paramètre de maille (Å)
sans traitement	5,392 (2)
600 °C	5,396 (3)
650 °C	5,406 (2)
900 °C	-

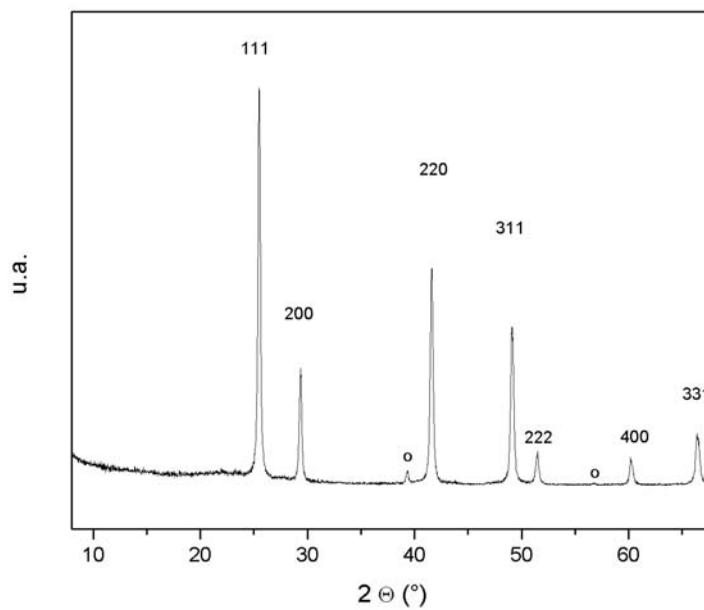
Tableau III.1 – Tableau récapitulatif des paramètres de maille du composé  $Ce_{0,93}Fe_{0,07}O_{1,97}$  de morphologie en fonction de la température du traitement thermique

La même étude n'a pas été systématiquement réalisée sur tous les composés. Les diffractogrammes présentés en figure III.9 montrent cependant que les résultats sont reproductibles sur des nanoparticules issues de la synthèse par coprécipitation ( $x=0,2$ ) ou sur les bâtonnets courts ( $x=0,1$ ). On peut noter aussi la présence de la raie la plus intense du fer métallique. La répartition différente du fer mise en évidence par la technique RPE ne semble pas influencer la démixtion du fer au sein de la fluorine d'oxyde de cérium qui est ainsi inévitable.

Le phénomène de démixtion du fer sur un composé  $Ce_{0,93}Fe_{0,07}O_{1,97}$  a été mis en évidence pour des températures comprises entre 600 et 650 °C sous flux réducteur ( $Ar/H_2$ , 95/5). La formation de ces nanoparticules de fer métallique se fait de manière progressive. En effet, la concentration du fer dans les nanoparticules diminue dans un premier temps (3 % à 650 °C au lieu des 7 % initialement) jusqu'à être nulle. Ce phénomène est indépendant de la voie de synthèse utilisée et se situe pour des températures similaires supérieures à 600 °C. Malgré l'exposition du produit à l'air, le fer reste sous sa forme métallique.



(a)



(b)

FIGURE III.9 – Diffractogrammes RX du composé a)  $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{1,9}$  synthétisé par coprécipitation et b)  $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{1,95}$  de morphologie bâtonnet synthétisé par voie micro-ondes après un traitement thermique issu de l'ATG jusqu'à 900 °C sous atmosphère contrôlée Ar/H<sub>2</sub> (95/5, 5°C/min). o : α-Fe

### III.3.a.2 Mécanisme de démixtion

Les courbes ATG présentent différents points d'inflexion, comme l'illustre les différentes courbes du chapitre 2. Plusieurs travaux de la littérature présentent les différentes  $\text{H}_2$ -TPR réalisées sur la solution solide à base de cérium et de fer [12, 129, 137]. Pour le  $\text{CeO}_2$  pur, deux zones de réduction ont été isolées : entre 300 et 500 °C (atomes de surface) et pour une température supérieure à 700 °C (atomes de coeur) [155, 174]. Dans le cas des  $\text{H}_2$ -TPR réalisées sur la solution solide  $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\frac{x}{2}}$ , les pics de réductibilité mis en évidence à plus basses températures se situent à des températures proches des températures de réduction de l'oxyde de fer  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [129, 137].

L'allure des courbes ATG et les différents points d'inflexion mis en évidence dans le chapitre 2 permettent de dresser un parallèle entre la réduction des oxydes de fer et celle de la solutions solide  $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\frac{x}{2}}$ . Les différentes températures « clé » pour la réduction de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [183] que sont 400 °C et 600 °C sont en effet retrouvées dans les allures des pertes de masse. En outre, la réduction du cérium de surface commence pour des températures proches de 500 °C. A ces températures, le taux de lacunes d'oxygène devient important et les ions  $\text{Fe}^{3+}$  peuvent être destabilisés, ce qui conduira irréversiblement à la réduction de ces derniers et la formation de liaisons Fe-Fe. La démixtion du fer, à savoir, l'expulsion des atomes du réseau fluorine, semble concomitante à la formation d'un réseau cristallin du fer  $\alpha$ . Le décalage du palier caractéristique autour de 500 °C-600 °C vers les plus basses températures pour les oxydes de cérium plus riches en fer peut donc s'expliquer par la plus grande quantité de fer disponible et susceptible de former le réseau cristallin du fer  $\alpha$  à des températures plus basses.

### III.3.a.3 Phénomènes d'amorphisation de surface

Pour observer la modification de la structure, la microscopie électronique en transmission est une possibilité. Cependant, dans le cas d'études sous atmosphères spécifiques, cette étude nécessite un appareil spécifique, muni d'une cellule environnementale permettant l'emploi *in situ* sous flux gazeux. Ce travail a donc fait l'objet d'une collaboration avec le Pr. Crozier à l'Arizona State University (USA)<sup>1</sup>.

La figure III.10, page suivante, présente l'évolution de plusieurs nanoparticules en températures à 250, 500 et 650 °C. La formation d'une couche amorphe à partir de 500 °C a été mise en évidence en surface des particules. Sa taille relative augmente pour une température de 650 °C. Le coeur des nanoparticules reste quant à lui cristallisé (cf. figure III.11a). Cette zone amorphe traduit un désordre local. Selon les résultats de la littérature, la réduction du dioxyde de cérium se fait d'abord à la surface des particules pour des températures proches de 500 °C. Cette amorphisation locale peut donc potentiellement s'expliquer par la réduction de  $\text{CeO}_2$  et la mobilité accrue des ions  $\text{O}^{2-}$ .

---

1. Le microscope électronique utilisé est un microscope de type FEI Tecnai F20 opérant à 200 kV et muni d'une cellule permettant des études sous atmosphère contrôlée réductrice, ici, 760 mTorr de  $\text{H}_2$ .

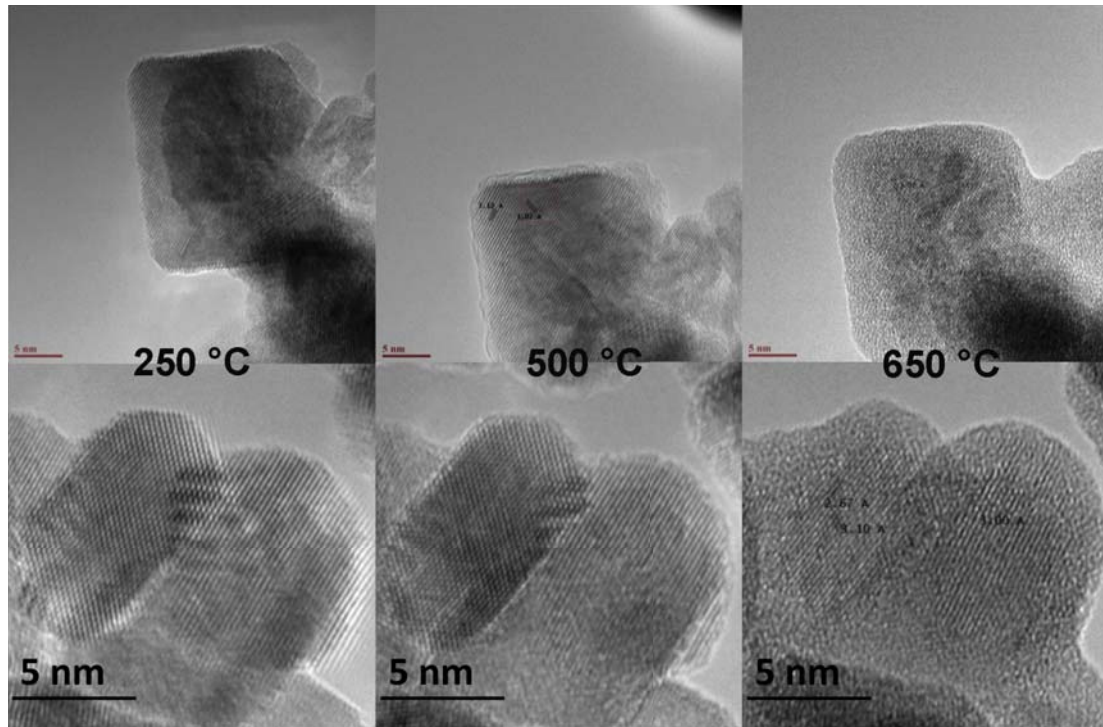


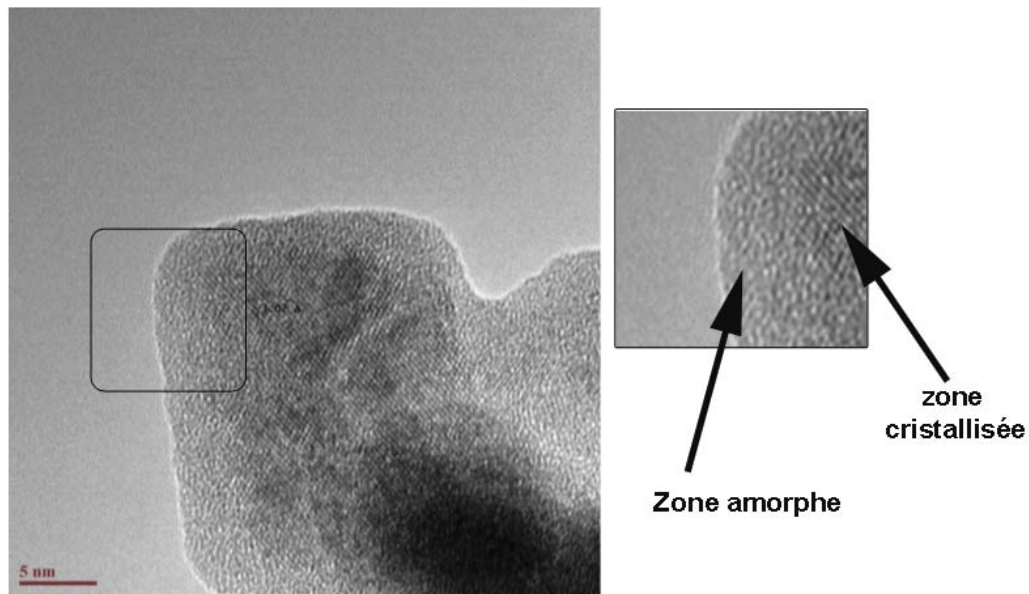
FIGURE III.10 – Clichés de MEHR illustrant l'effet du traitement thermique sous 760 mTorr d' $H_2$  sur le composé  $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{1,95}$  de morphologie cubique à 250, 500 et 650 °C

Pourtant, les résultats obtenus par Feral-Martin et coll. [8] montrent que dans le cas de nanoparticules de  $CeO_2$  de morphologie cubique et pour les mêmes conditions, aucun phénomène d'amorphisation n'a été mis en évidence (figure III.11b).

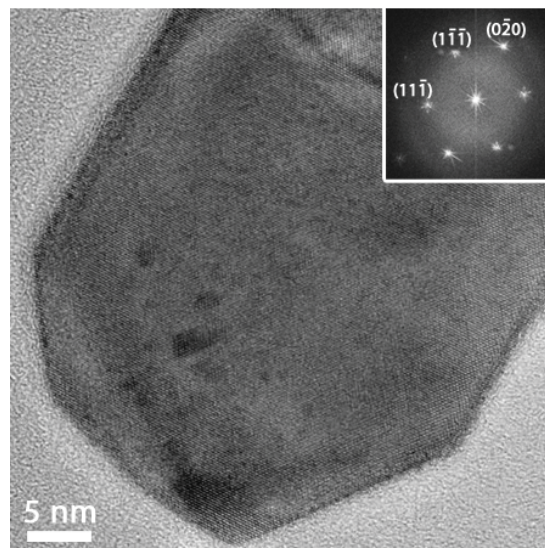
Cet état de surface particulier est donc lié à la présence de fer dans la structure. Deux phénomènes sont possibles :

- le mouvement de atomes de fer va désorganiser la structure, ce qui se traduit par la perte du caractère cristallisé. Dans cette hypothèse, les atomes de fer migrent en surface puis sont susceptibles de s'organiser sous forme de fer métallique.
- la présence du fer va assister la réduction du cérium à une température plus basse que pour le  $CeO_2$  pur, perturbant ainsi la structure. Cette destructuration va ensuite conduire à l'expulsion du fer, qui va ensuite cristalliser sous sa forme  $\alpha$ .





(a)



(b)

FIGURE III.11 – Cliché de MEHR illustrant l'effet du traitement thermique sous 760 mTorr d' $H_2$  sur le composé a)  $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{1,95}$  de morphologie cubique à 650 °C et le zoom de la partie encadrée et b)  $CeO_2$  à 600 °C [8]

Des phénomènes d'amorphisation de surface ont été mis en évidence pour un composé  $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{1,95}$  lors d'un traitement thermique jusqu'à 650 °C sous  $H_2$ . Dans le cas de  $CeO_2$  pur, la surface du matériau reste inchangée à 600 °C. La présence du fer implique donc une désorganisation locale en surface du réseau fluorine. Ce phénomène est encore à l'étude.

Afin de mieux appréhender les différents degrés d'oxydation des espèces en présence, des analyses par pertes d'énergie des électrons ont été réalisées.



### III.3.a.4 Analyse EELS (pertes d'énergie des électrons) des particules $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$

Des analyses par pertes d'énergie des électrons (EELS, cf. Annexe C, p.163) ont été réalisées en parallèle sur ces nanoparticules. On peut voir les profils des spectres obtenus sur la figure III.12 pour des températures de 250 °C, 650 °C, puis après retour à 140 °C. Pour le cérium, la zone à considérer se situe entre 870 et 970 eV. Ce sont des transitions des niveaux 3d aux niveaux vides de symétrie 6p ou 4f. Les pics situés entre 510 et 620 eV concernent l'oxygène. Enfin, la zone entre 690 et 720 eV correspond au fer.

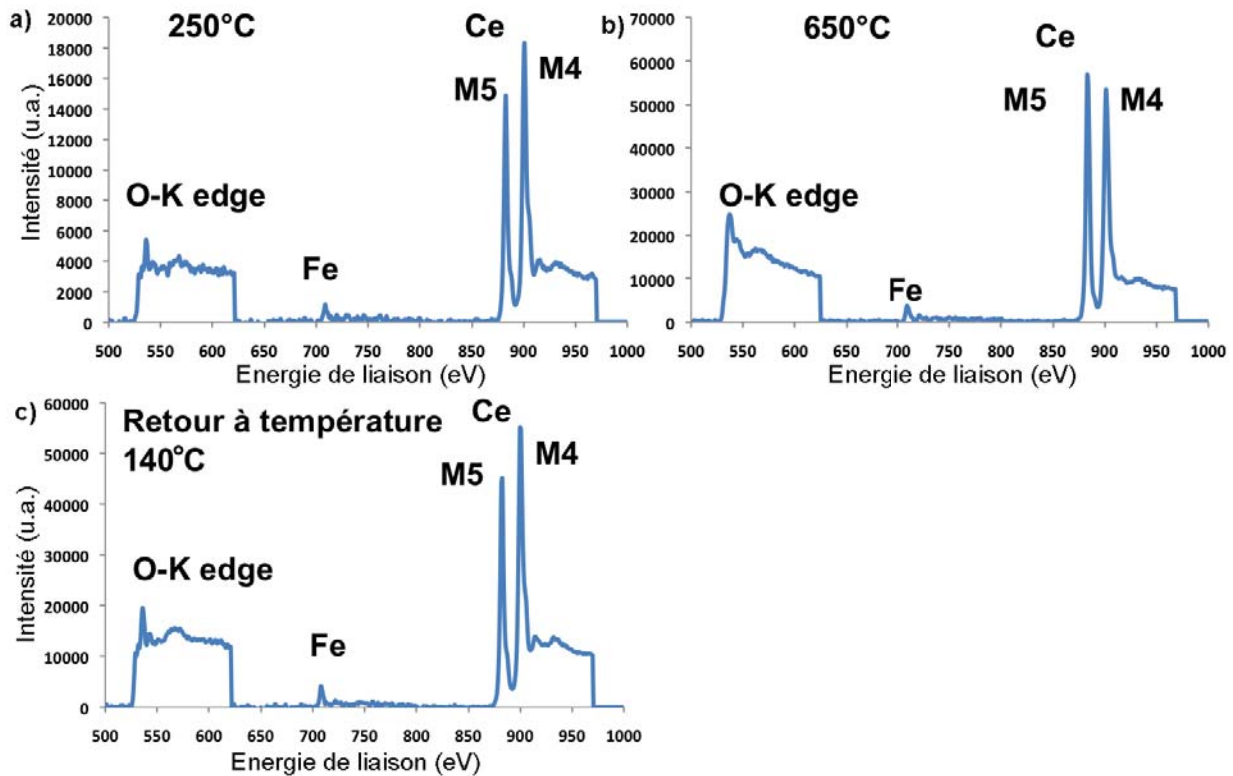


FIGURE III.12 – Analyses *in situ* par pertes d'énergie des électrons d'un composé  $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{1,95}$  sous 760 mTorr d' $H_2$  à 250 et 650 °C puis après un retour à 140 °C

La montée en température de 250 °C à 650 °C est suivie de modifications importantes du signal observé, notamment en ce qui concerne le cérium. Les différents paragraphes suivants analysent élément par élément les changements relevés dans les différents spectres.

**Cérium :** Les ratios des pics  $M_4$  et  $M_5$  du Cérium renseignent sur son degré d'oxydation. La figure III.13 présente les zooms des énergies concernées. Pour une température de 250 °C, l'aire sous pic de  $M_4$  est supérieure à l'aire sous pic de  $M_5$ . D'après les différentes études présentes dans la littérature [152], ce résultat traduit la présence majoritaire de  $Ce^{IV}$ . Pour une température de 650 °C l'intensité relative des pics s'inverse et l'aire sous pic de  $M_5$  devient supérieure à  $M_4$ . Ce phénomène traduit la présence majoritaire de  $Ce^{III}$  qui est cohérente au vu du traitement thermique et de l'atmosphère utilisée. Après retour à basse température, l'intensité relative des pics s'est encore inversée et met en évidence la présence majoritaire de  $Ce^{IV}$ . Cette oxydation dans un milieu réducteur a déjà été discutée dans les travaux du Professeur Crozier [184]. Ce retour

à un état  $+IV$  a été expliqué par la grande réactivité du cérium<sup>III</sup> et sa capacité à se réoxyder. L'oxygène résiduel dans la colonne est alors suffisant pour induire cette réoxydation.

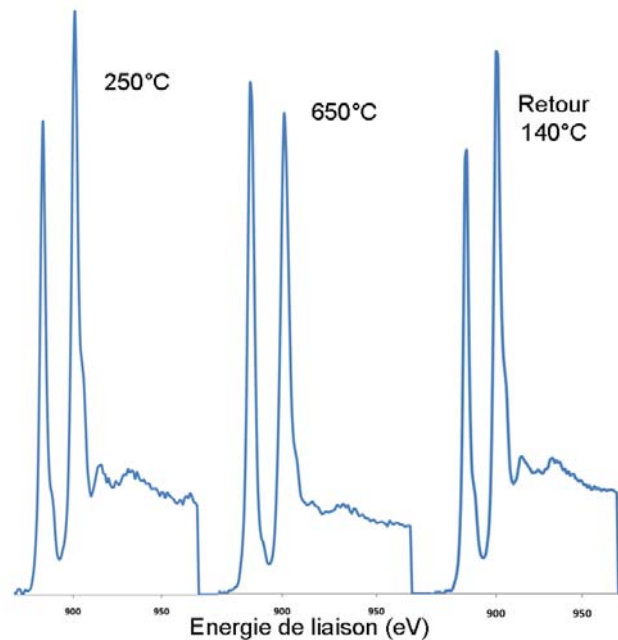


FIGURE III.13 – Analyses *in situ* par pertes d'énergie des électrons d'un composé  $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{1,95}$  sous 760 mTorr d' $H_2$  à 250 et 650 °C puis après un retour à 140 °C : zoom sur les énergies du cérium

**Fer :** La figure III.14a présente un zoom des énergies du fer pour les trois températures « clé » de 250 °C, 650 °C et le retour à 140 °C.

D'après les résultats présentées dans la littérature, il est possible de différencier le degré d'oxydation du fer par pertes d'énergie des électrons [185, 186, 187]. Les ratios  $L_3/L_2$  permettent de discriminer entre un degré d'oxydation  $+II$  et  $+III$ , même si le seuil  $L_3$  est le plus significatif [188]. On peut voir sur la figure III.14b que le ratio  $L_3/L_2$  diminue en température et ce dès 500 °C et jusqu'à 700 °C. L'équipe de Schmid et coll. [189] ont attribué la diminution du ratio  $L_3/L_2$  à une réduction ce qui est en cohérence avec le traitement thermique appliqué. On peut donc montrer une réduction du fer trivalent par cette technique.

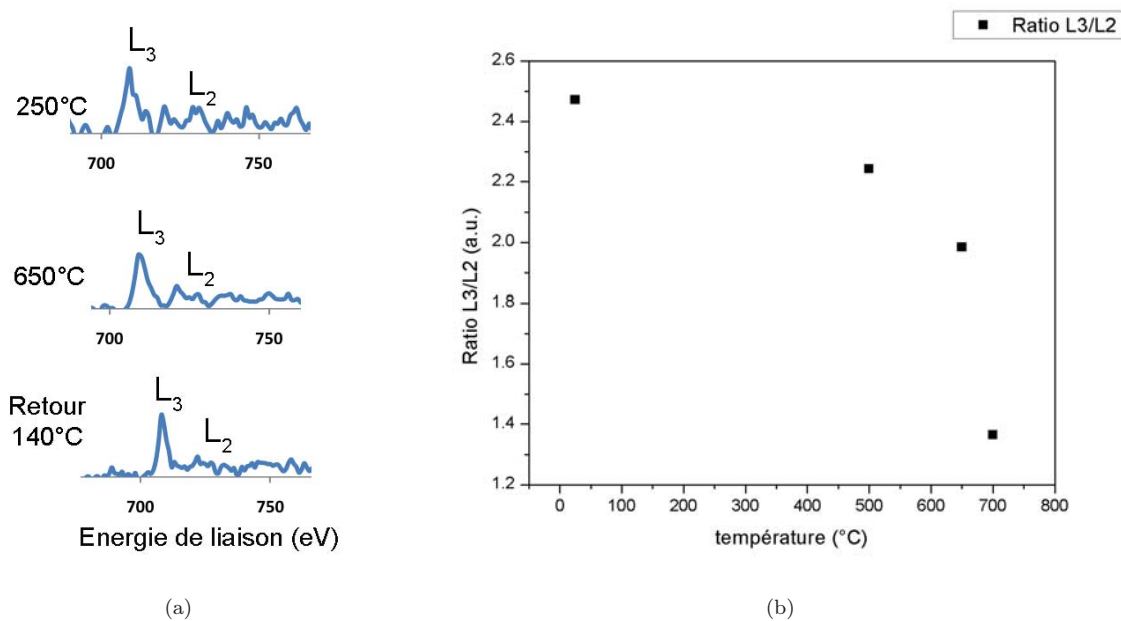


FIGURE III.14 – a) Analyses *in situ* par pertes d'énergie des électrons d'un composé  $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{1,95}$  sous 760 mTorr d' $H_2$  à 250 et 650 °C puis après un retour à 140 °C : zoom sur les énergies du fer et b) évolution du ratio  $L_3/L_2$  du fer avec la température

**Oxygène :** Le pic du seuil K de l'oxygène est moins souvent étudié dans la littérature [190, 191, 192]. De manière générale, les différentes contributions dans la zone allant de 520 à 570 eV sont dues aux interactions entre les oxygènes les plus proches (premier, deuxième et troisième voisins) [192]. Ces différentes interactions sont en outre très sensibles au caractère iono-covalent de la liaison, à l'environnement proche de l'oxygène et à sa nature, ce qui rend l'extraction des résultats très difficile. En outre, la situation de la zone d'étude (limite du grain ou coeur) est susceptible de modifier les résultats obtenus [190, 191, 192].

Pendant notre analyse, on sait que des lacunes d'oxygène sont susceptibles de se former sous l'effet de la température. Les différences relevées entre les deux parties du spectre EELS entre 520 à 570 eV (figure III.12) sont donc vraisemblablement dues à la création de ces lacunes et au désordre local mis en évidence par le caractère amorphe des zones périphériques des particules.

Les analyses par pertes d'énergie des électrons ont prouvé la réduction des ions  $Ce^{4+}$  et  $Fe^{3+}$  à 650 °C. L'ordre d'apparition des phénomènes n'a cependant pas pu être déterminé.

**Cartographie chimique du fer :** Lors des différentes études *in situ* en température, il n'est pas possible d'étudier la répartition chimique du fer dans les amas de particules à l'aide de l'EDX pour des raisons techniques, la fenêtre en béryllium du détecteur devant toujours être refroidie (par circulation d'azote liquide).

La perte d'énergie et plus précisément l'imagerie filtrée (EFTEM, Annexe C, p.163) est une technique puissante qui permet également la cartographie des éléments en présence. La figure III.15 présente les résultats obtenus sur un amas de particules à 700 °C. La discrimination des énergies du fer et du cérium permet de situer les deux éléments. L'apparition d'un pic attribuable à la présence d'une nanoparticule de fer d'une taille proche de 20 nm coïncide avec la diminution du signal du cérium. Ce résultat semble montrer la présence d'une certaine proximité entre les particules de fer et celles de dioxyde de cérium. Ces pics traduisent en outre une agrégation du fer et confirment les résultats obtenus en STEM/EDX à propos de la démixtion observée.

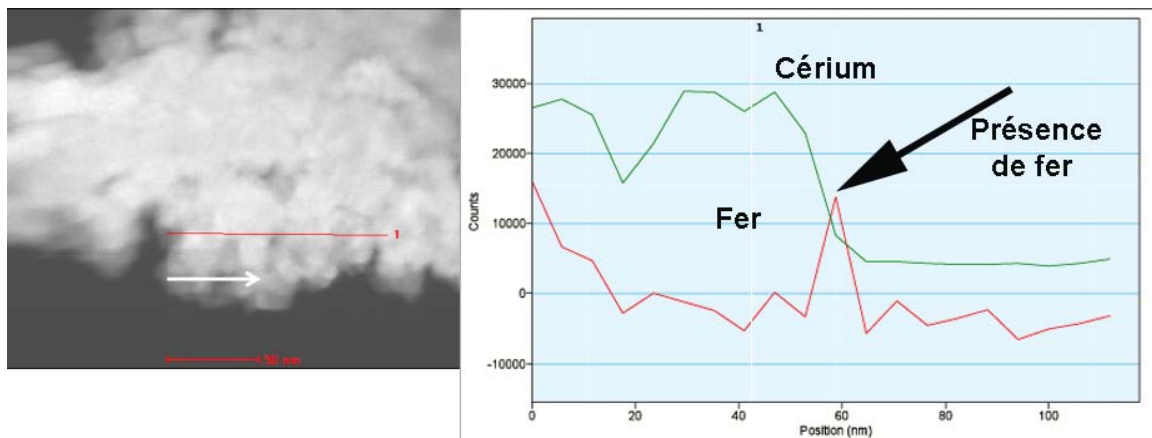


FIGURE III.15 – Images EFTEM et profils correspondants à un amas de particules d'un composé  $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{1,95}$  après traitement thermique à 650 °C

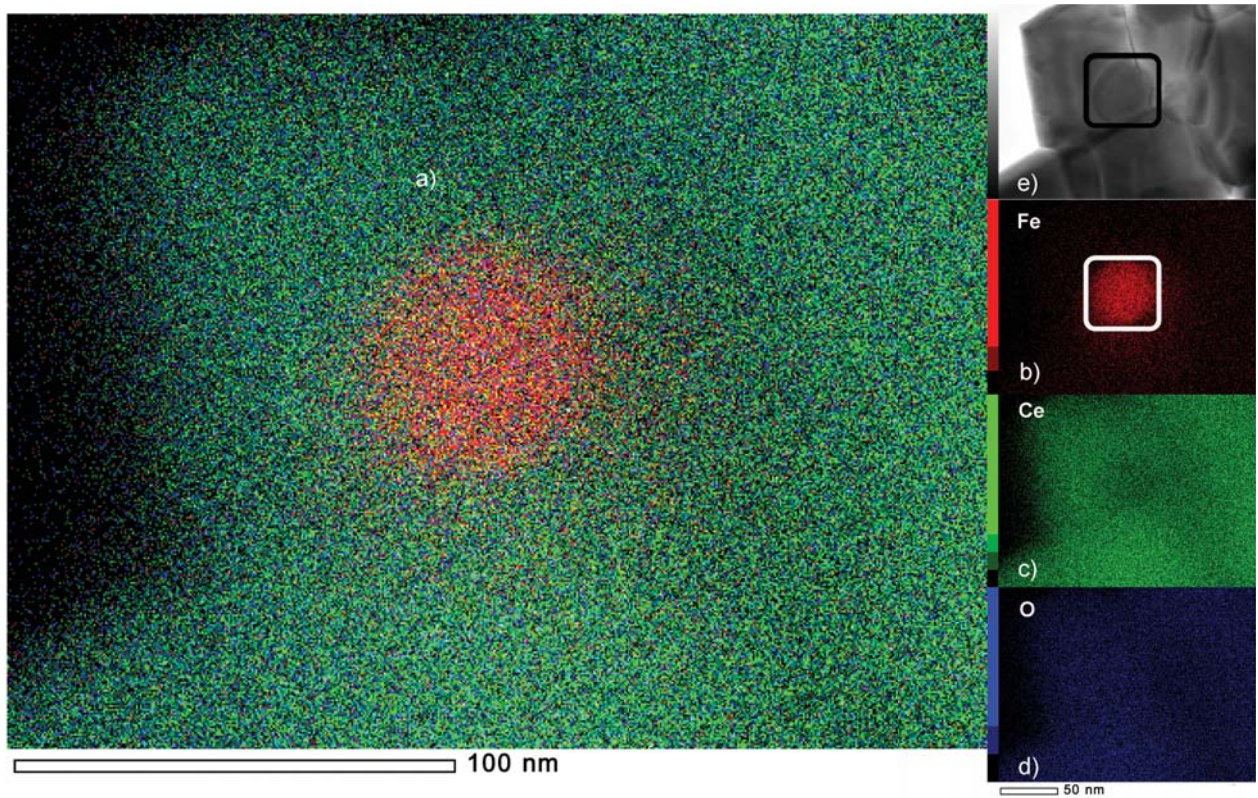
Cette proximité du fer et du dioxyde de cérium a en outre été démontrée par analyses EDX et MEHR réalisées *ex situ* sur des produits démixés après ATG. L'analyse EDX a permis de déterminer la présence du fer et a ensuite été complétée par l'utilisation de la haute résolution qui montre l'interaction proche des nanoparticules de Fer et de  $CeO_2$  (figure III.16a et III.16b).

Grâce aux différentes analyses EFTEM et STEM/EDX, on a prouvé la proximité des nanoparticules de fer et de dioxyde de cérium après le phénomène de démixiton.

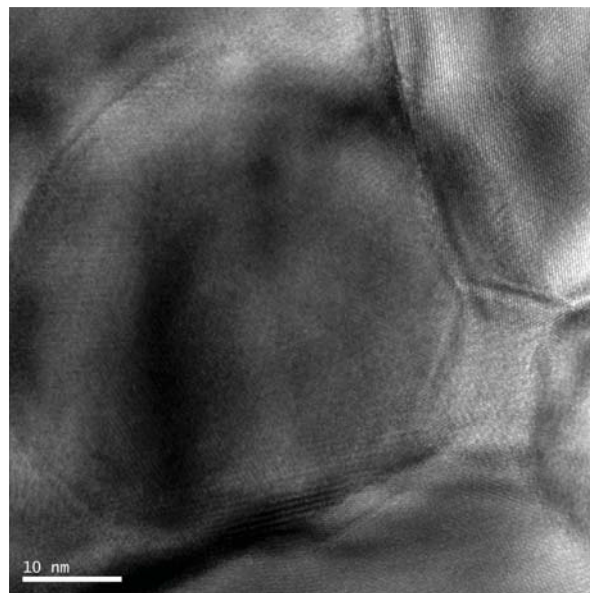
Ces différentes analyses montrent une démixtion du fer ainsi qu'une réduction de  $CeO_2$ . Les différents diffractogrammes présentent une réduction du fer d'un état d'oxydation  $+III$  (résultats du chapitre 2) à 0 après démixtion sous atmosphère réductrice. Les différents phénomènes d'amorphisation de la surface laissent penser à un mouvement des atomes de fer au sein de la structure, qui sont « expulsés » vers la surface. Toutefois une question demeure lors de ces processus de réduction. Est ce que la réduction du fer ( $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^0$ ) assiste la réduction du  $Ce^{4+}$  ou est ce que la réduction du  $Ce^{4+}$  a lieu indépendamment des deux étapes de réduction discutées précédemment à savoir  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$  vers 400 °C,  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^0$  vers 600 °C et  $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$  vers 500 °C ?

Afin d'essayer de répondre à cette question, des analyses de XAFS *in situ* en température ont été réalisées.





(a)



(b)

FIGURE III.16 – a) Analyses STEM/EDX réalisées sur le composé  $Ce_{0,93}Fe_{0,07}O_{1,97}$  après un traitement thermique *ex situ* à 900 °C sous Ar/H<sub>2</sub> (95/5) et b) cliché de MEHR de la zone encadrée

### III.3.a.5 Evolution du degré d'oxydation du fer :

On a voulu ainsi suivre les différentes étapes de réduction avant la démixtion. On a montré dans le chapitre précédent que le fer se situe dans un site octaédrique ou sous forme de clusters (regroupant plusieurs atomes) et sous une forme trivalente. Des analyses XANES au seuil K du fer en température et sous atmosphère réductrice ( $He/H_2$  95/5, 100 mL/min) ont été réalisées lors de la même session que les expériences décrites dans le chapitre 2. La figure III.17 présente les résultats obtenus sur un composé cubique de formule chimique  $Ce_{0,85}Fe_{0,15}O_{1,93}$ .

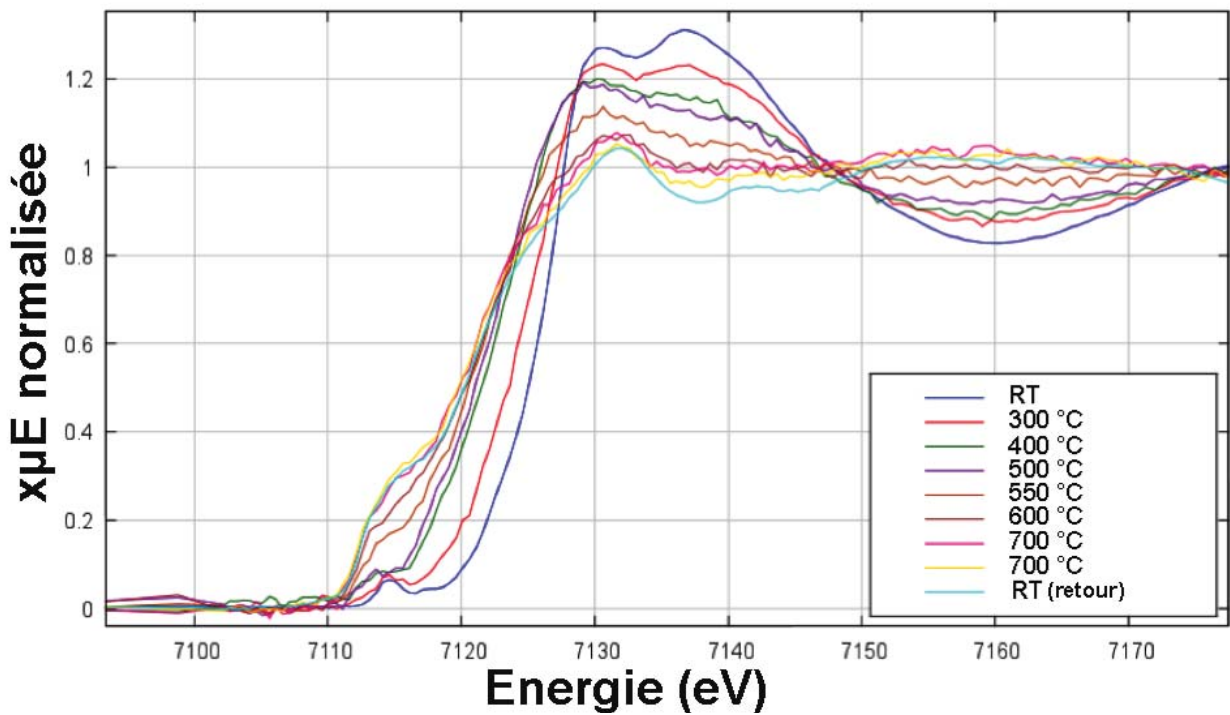


FIGURE III.17 – Spectres XANES de  $Ce_{0,85}Fe_{0,15}O_{1,93}$  de morphologie cubique *in situ* en température

Pour rappel, la figure III.18 présente les spectres XANES au seuil K du fer sous différents degrés d'oxydation : 0, +II et +III au sein notamment d'oxydes.

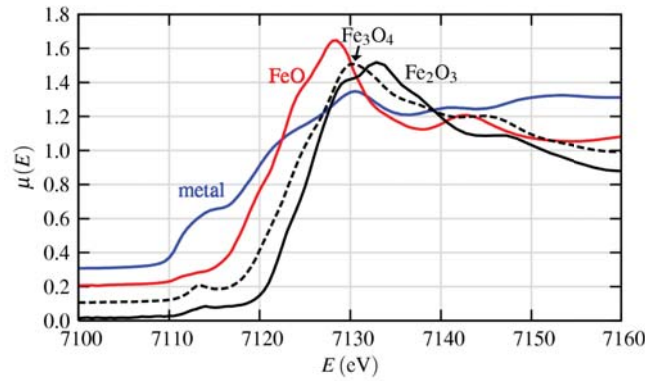


FIGURE III.18 – Spectres XANES au seuil K du fer pour différents oxydes et  $\alpha$ -Fe en fonction du degré d'oxydation [13]

En raison de l'agitation thermique, les spectres relevés pour une température supérieure à 300 °C sont malheureusement bruités, limitant l'analyse des résultats aux seuils d'absorption, la partie EXAFS devenant inexploitable. Plusieurs informations sont cependant accessibles.

Ainsi sur les spectres XANES au seuil K du fer enregistrés à partir de la température ambiante jusqu'à  $T = 700$  °C, on note le déplacement progressif de la raie blanche due à la transition permise  $1s \rightarrow 4p$  (seuil K) vers les plus basses énergies traduisant le passage du  $Fe^{3+}$  à  $Fe^0$ . Plusieurs calculs mathématiques [193, 194] (coll. C. Presipino, Université de Rennes), ont montré que pour les températures intermédiaires, chaque spectre peut se déconvoluer en plusieurs composantes différentes,  $Fe^{3+}$  (RT) et  $Fe^0$  ( $T = 700$  °C) étant les principales. Or, une troisième composante est nécessaire pour traduire l'évolution globale des spectres de la température ambiante jusqu'à  $T = 700$  °C (figure III.19).

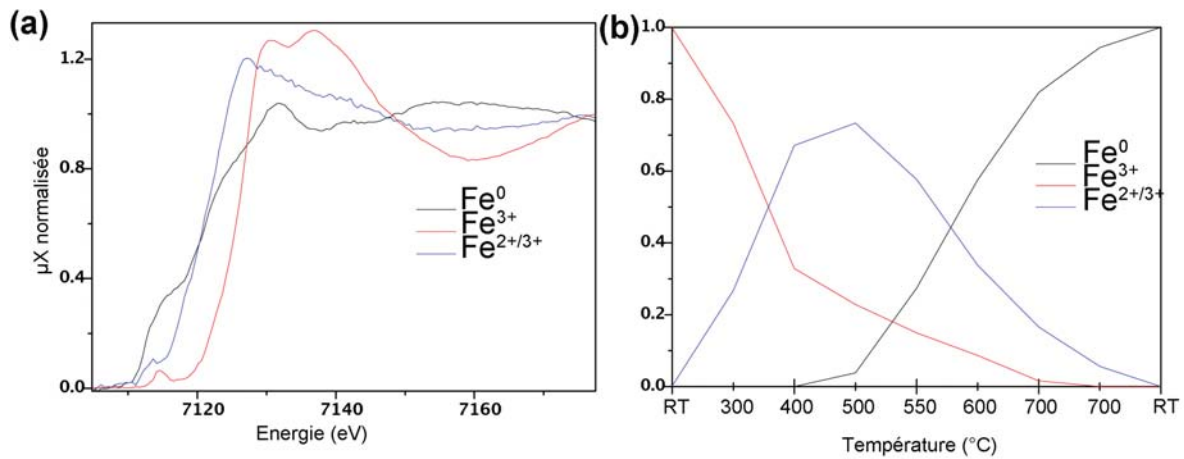


FIGURE III.19 – a) Spectres XANES des 3 composantes  $Fe^{3+}$  (RT),  $Fe^{3+/2+}$  (spectre théorique proche de celui à  $T = 500$  °C),  $Fe^0$  ( $T = 700$  °C) et b) évolution des 3 composantes avec la température

Cette troisième composante, qui est majoritaire à  $T = 500$  °C, pourrait illustrer l'existence d'un état intermédiaire entre  $Fe^{3+}$  et  $Fe^0$  attribuable éventuellement à du  $Fe^{2+}$  ou à un état de valence mixte  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ . Les trois composantes ainsi déconvoluées sont représentées à la figure III.19 avec leur taux de variation en



fonction de la température. Après comparaison avec des composés de référence (figure III.20), il est intéressant de noter que l'allure du spectre se rapproche de celle de  $FeSO_4$ , à base de  $Fe^{2+}$ . On peut dès lors supposer qu'une réduction partielle du  $Fe^{3+}$  en  $Fe^{2+}$  a lieu jusqu'à  $T = 500^\circ C$  et qu'il y a au delà de cette température coexistence de trois degrés d'oxydation  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  et  $Fe^0$ . Les états  $Fe^{3+}$  et  $Fe^{2+}$  disparaissant au profit de l'état  $Fe^0$  à  $T > 600^\circ C$ . En outre, la réduction partielle du  $Fe^{3+}$  en  $Fe^{2+}$  dans le cas des oxydes de fer se fait aux alentours de  $T = 380^\circ C$  [173] ce qui est cohérent avec les températures mises en évidence. Une étude par spectroscopie Mössbauer est en cours pour confirmer ce résultat.

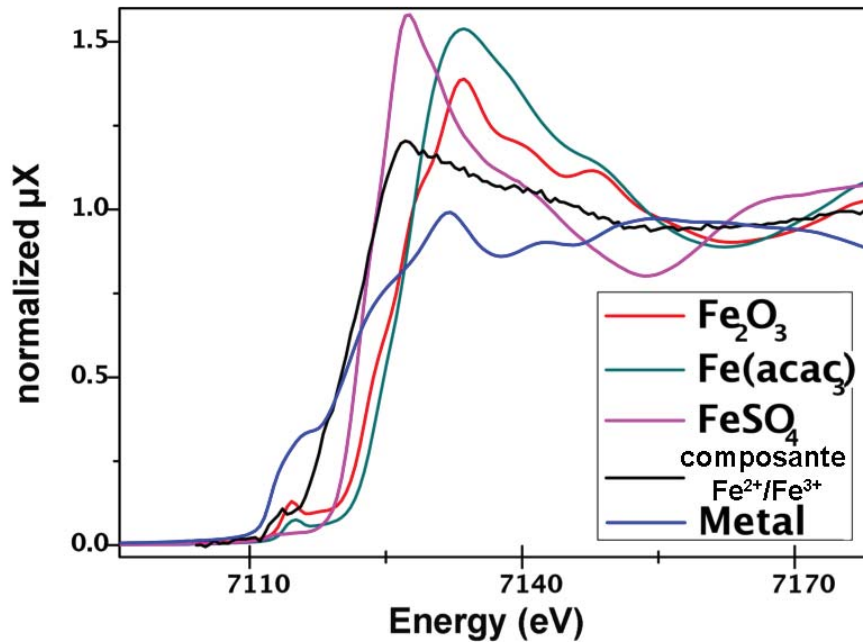


FIGURE III.20 – Spectre XANES au seuil K du fer de composés de référence et de la nouvelle composante ( $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ ) déduite d'un traitement mathématique des spectres du composé  $Ce_{0,85}Fe_{0,15}O_{1,93}$  enregistrés à différentes températures de réduction et pour lesquels trois composantes ( $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ,  $Fe^0$ ) ont été identifiées.

Ainsi, une première réduction du  $Fe^{3+}$  en  $Fe^{2+}$  peut avoir lieu aux alentours de  $T = 400^\circ C$  suivie d'une réduction vers  $T = 500^\circ C$  des ions  $Ce^{4+}$  puis pour des températures proches de  $600^\circ C$  de la réduction des ions  $Fe^{x+}$  en  $Fe^0$ . Ces informations ne nous renseignent cependant pas sur un possible échange électronique entre le fer et le cérium. Des analyses au seuil  $L_{III}$  du cérium sur des composés contenant du fer ou pas pourraient nous renseigner sur les phénomènes de réduction intervenant.

### III.3.b Recuit sous atmosphère neutre et sous air

On a étudié par diffraction des rayons X en fonction de la température deux composés :  $CeO_2$  et  $Ce_{0,85}Fe_{0,15}O_{1,93}$ . L'expérience est réalisée sous flux d'hélium afin d'assurer une atmosphère neutre et dépourvue d'oxygène. La poudre est placée sur un porte-objet en platine. La figure III.21 présente l'évolution structurale analysée par DRX de  $CeO_2$  de morphologie cubique lorsque le matériau est soumis à un traitement thermique jusqu'à 900 °C. Les pics peuvent être indexés à l'aide de la maille fluorine de  $CeO_2$  et ce jusqu'à 900 °C. Un léger décalage des pics vers les petits angles pourraient être synonyme d'une réduction partielle du matériau, la formation de  $Ce^{3+}$ , plus volumineux, entraînant une augmentation du paramètre de maille. Cependant, ce résultat n'est pas significatif et pourrait être lié uniquement à la dilatation thermique.

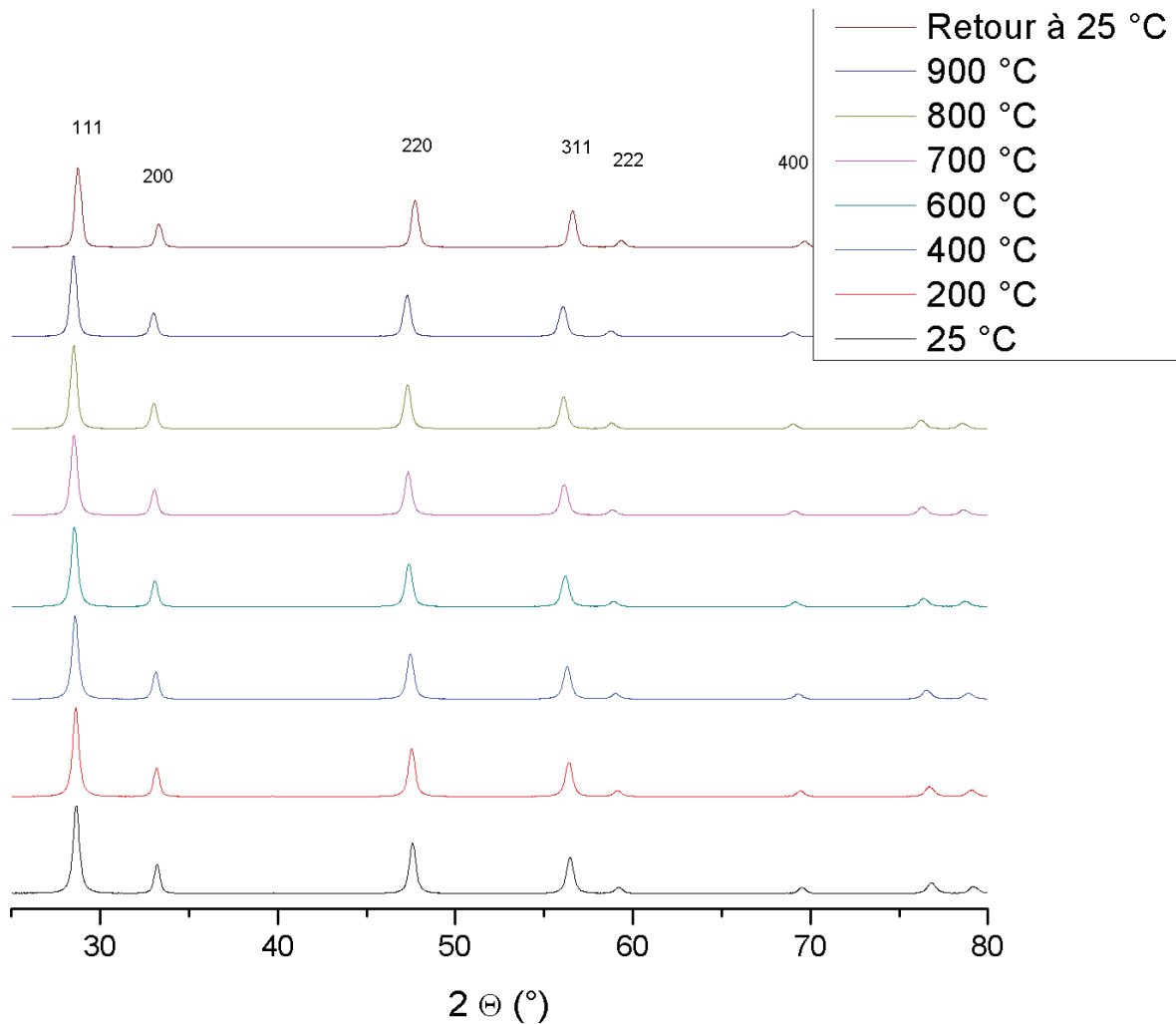


FIGURE III.21 – Evolution en température des diffractogrammes RX du composé  $CeO_2$  de morphologie cubique (protocole 1) (température ambiante à 900 °C puis retour à température ambiante)

La figure III.22 présente l'évolution des diffractogrammes de DRX de  $Ce_{0,85}Fe_{0,15}O_{1,93}$  de morphologie cubique lorsque le matériau est soumis à un traitement thermique jusqu'à 900 °C sous hélium. L'évolution

des diffractogrammes est différente par rapport à  $CeO_2$ . On note en effet l'apparition des raies de  $Fe_2O_3$  dès  $T = 700^\circ C$  (fig.III.23a), confirmant ainsi la température de démixtion du fer entre 600 et  $700^\circ C$ . Dans le cas d'une atmosphère neutre, dépourvue d'oxygène, on favorise l'apparition de l'oxyde de fer et non du fer métallique. Le composé n'étant pas exposé à l'air pendant l'expérience, l'oxygène du fer peut venir soit d'une fuite liée à l'appareillage ou à la présence d'oxygène résiduel dans la bouteille d'hélium, soit de l'oxygène du support  $CeO_2$ .

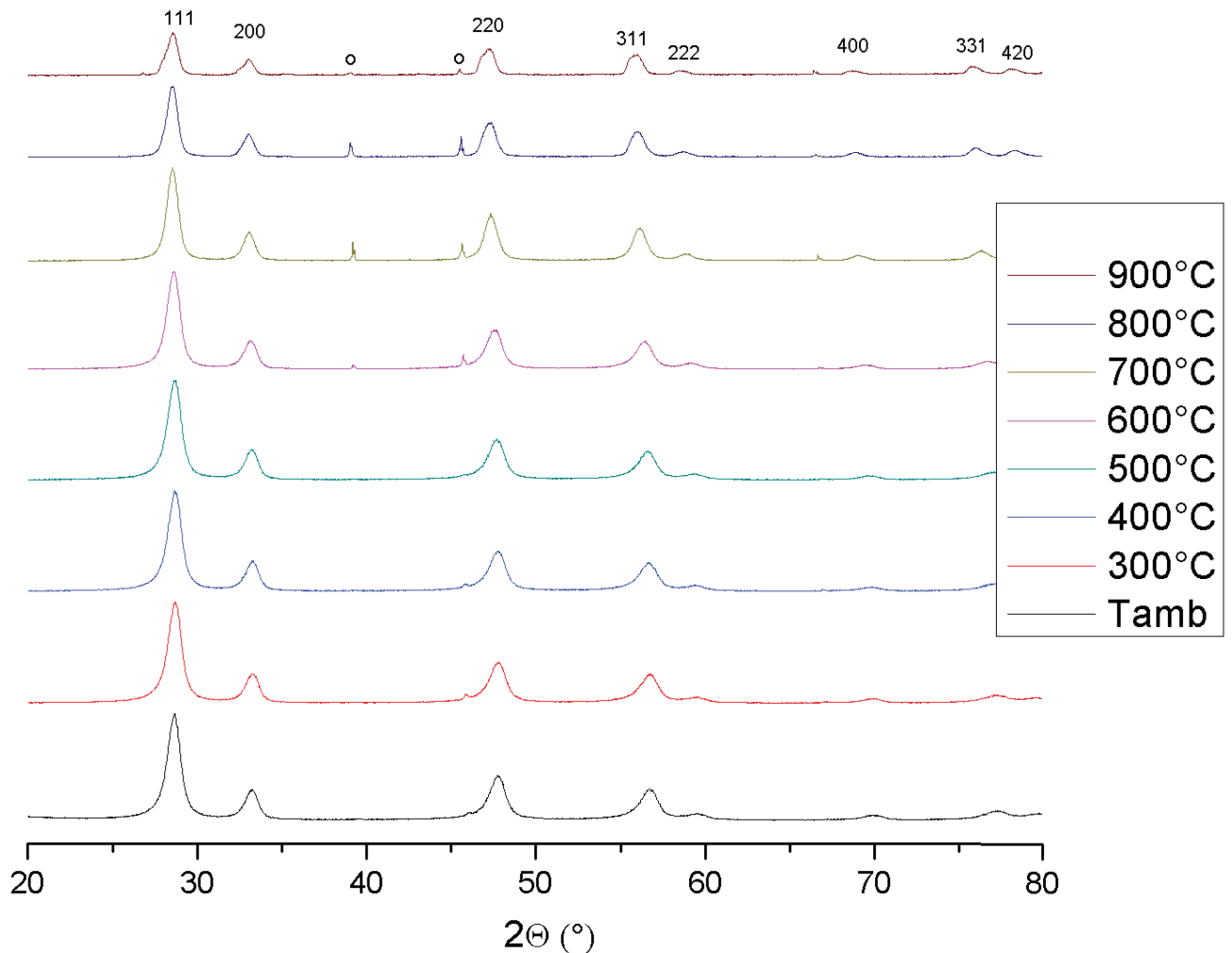


FIGURE III.22 – Evolution en température des diffractogrammes RX du composé  $Ce_{0,85}Fe_{0,15}O_{1,93}$  de morphologie cubique (protocole 1) (température ambiante à  $900^\circ C$ , o : support)

A  $T = 900^\circ C$ , le zoom de la figure III.23b met en évidence la présence d'un pied de pics vers les petits  $2\theta$  qui n'était pas présent dans le cas de  $CeO_2$ . Cette présence peut être due à une deuxième phase contenant du  $Ce^{III}$ , plus volumineux que  $Ce^{4+}$  et qui conduirait à un décalage du paramètre de maille vers les plus petits angles. Ainsi la présence de  $Fe^{3+}$  au départ stabilisé dans le réseau de  $CeO_2$  contribuerait à la fois à la formation d'hématite et de lacunes d'oxygène et en conséquence de  $Ce^{3+}$  à hautes températures. La présence de  $Ce^{3+}$  n'avait pas été démontrée dans le cas du cérium pur. Il semblerait donc que le fer assiste la réduction du cérium.

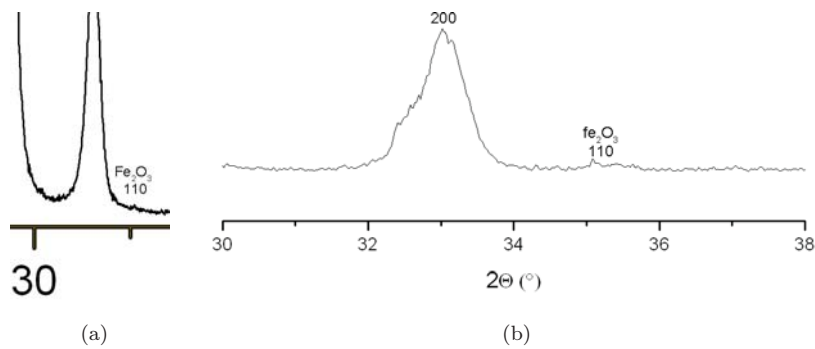


FIGURE III.23 – Zoom a) sur le pic de fer à  $T = 700\text{ °C}$  et b) sur la partie de  $30$  à  $36\text{ °}$  pour  $T = 900\text{ °C}$

**Recuit sous air :** Comme dans le cas d'un recuit sous hélium, un recuit sous air à une température supérieure à  $700\text{ °C}$  conduit à l'obtention de deux phases,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et  $CeO_2$  (illustration figure III.24).

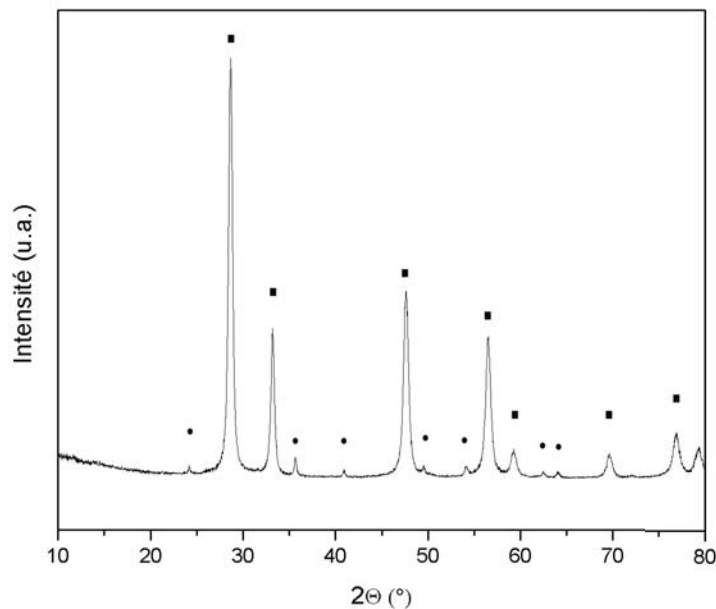


FIGURE III.24 – Diffractogramme RX d'un composé  $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{1,9}$  après un recuit sous air à  $700\text{ °C}$  pendant 10 h

Selon l'atmosphère de recuit, on va favoriser l'apparition d'hématite ou de fer métallique. Le phénomène de démixtion du fer semble en outre s'accompagner de la formation d'une deuxième phase de paramètre de maille plus important pouvant traduire la stabilisation de  $Ce^{3+}$  dans cet oxyde de type  $CeO_x$ .

**Recuit sous air d'un composé réduit** Afin de vérifier d'une éventuelle cyclabilité des produits et le comportement d'un produit réduit après une réoxydation, un composé de type  $Ce_{0,93}Fe_{0,07}O_{1,97}$  a subi un traitement sous air pendant 48h à  $400\text{ °C}$  après un traitement sous  $Ar/H_2$  jusqu'à  $900\text{ °C}$  subi lors d'une ATG.

La figure III.25 présente le diffractogramme RX obtenu. Le pic (110) du fer métallique qui est présent sur les diffractogrammes réalisés en sortie d'ATG (cf. figure III.8 p.117) n'apparaît pas sur ce diffractogramme.

Egalement, aucun pic lié à la présence d'hématite- $\alpha$  n'a pu être mis en évidence. Le paramètre de maille a été déterminé à 5,408(8) Å. Ce paramètre de maille est cohérent avec celui du dioxyde de cérium pur. On peut donc déduire qu'il n'y a plus de fer dans la structure et que celui-ci a démixé. Afin de déterminer sous quelle forme se trouve le fer, une analyse par STEM/EDX a été réalisée.

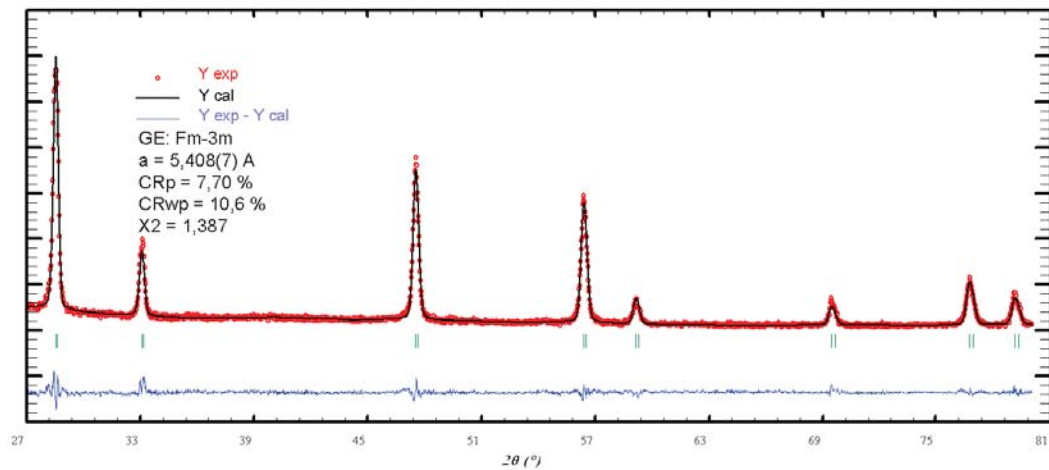


FIGURE III.25 – Affinement des données de DRX obtenu sur un composé  $Ce_{0,93}Fe_{0,07}O_{1,97}$  après analyse thermogravimétrique sous  $Ar/H_2$  jusqu'à  $T = 900^\circ C$  puis recuit à l'air à  $T = 400^\circ C$  pendant 48 h

La figure III.26 permet de montrer la présence de particules à base de fer d'une taille importante et proche de 50 nm. Ce résultat ne permet pas d'expliquer pourquoi le fer (oxyde ou métallique) n'est pas visible en diffraction des rayons X. La microscopie électronique haute résolution a donc été utilisée.

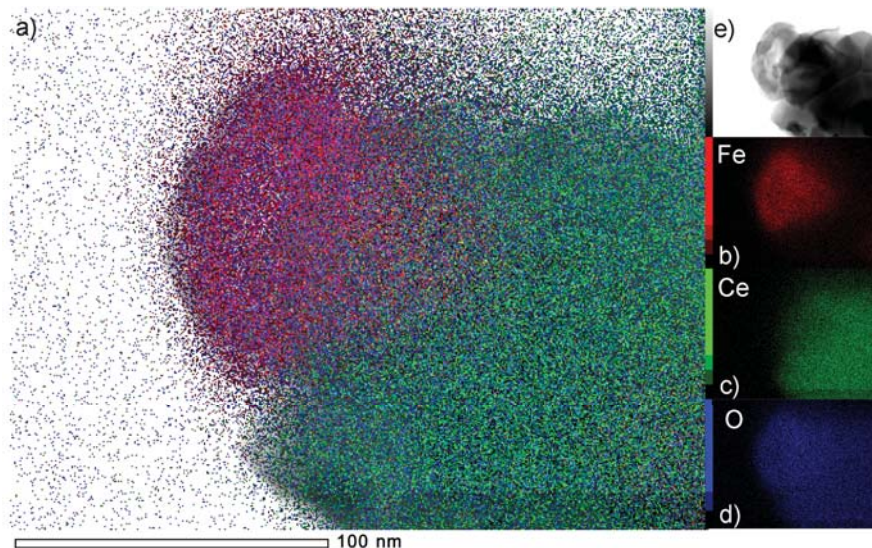


FIGURE III.26 – Analyses par STEM/EDX d'un composé  $Ce_{0,93}Fe_{0,07}O_{1,97}$  post- ATG à  $900^\circ C$  après un recuit à  $400^\circ C$  sous air

La figure III.27 montre le cliché haute résolution réalisé sur une nanoparticule correspondant à l'analyse STEM/EDX. On peut voir la présence de plusieurs domaines cohérents orientés différemment d'une taille proche de 10 nm. Cet état peut expliquer pourquoi les DRX ne présentent aucun pic attribuable au fer ou à un oxyde. Cet exemple illustre la complémentarité nécessaire entre plusieurs techniques de caractérisation.

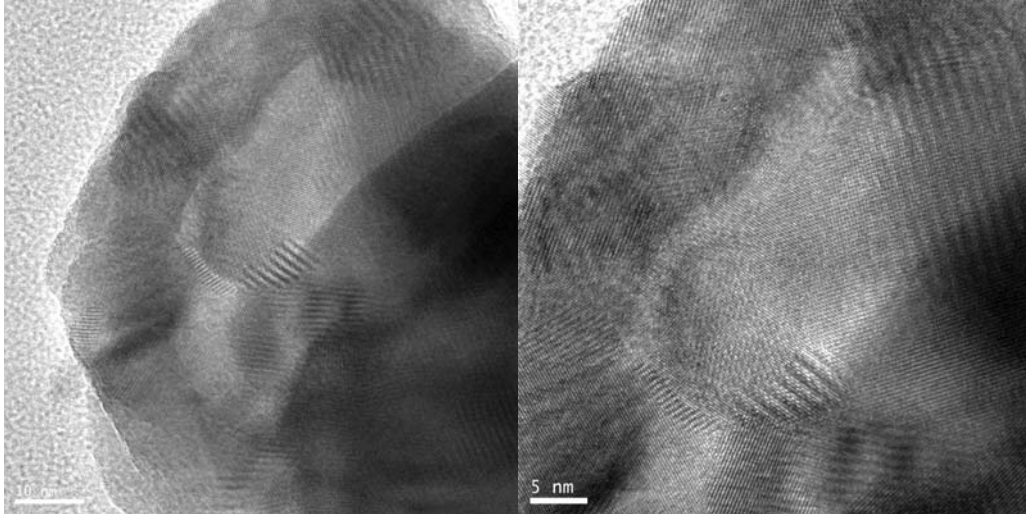


FIGURE III.27 – Cliché de MEHR de la nanoparticule d'oxyde de fer correspondant à la figure III.26

Ainsi, un recuit à l'air à basse température d'un composé  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$  ayant subi une réduction jusqu'à  $T = 900^\circ C$  se traduit par la disparition du fer métallique. L'oxyde de fer obtenu est constitué de plusieurs domaines orientés différemment uniquement identifiable par MET.

### III.4 Conclusions

En conclusion, on a montré que la perte de la morphologie des oxydes synthétisés s'initie à des températures de  $250^\circ C$  selon l'atmosphère. Le fer semble avoir un effet déstabilisant dans le maintien de la morphologie. Pour des températures proches de  $600^\circ C$ , la morphologie est perdue.

La température qui apparaît donc essentielle est celle voisine de  $T = 600^\circ C$ . En effet, au delà de cette température et quelle que soit l'atmosphère du traitement thermique à l'air, sous gaz neutre, ou sous  $Ar/H_2$  (95 :5), un phénomène de démixtion est observé avec mise en évidence d'oxyde de fer,  $\alpha-Fe_2O_3$  ou de fer métallique. Il est intéressant de souligner que la température du point triple pour laquelle il y a coexistence de  $Fe_3O_4$ ,  $FeO$  et  $Fe^0$  se situe à  $590^\circ C$  avec des rapports de pression partielle de  $p_{H_2}/p_{H_2O} = 0,37$  et  $p_{CO_2}/p_{CO} = 0,82$ . un traitement thermique approprié permet de favoriser l'obtention de deux systèmes différents : l'un contenant de l'oxyde de fer, l'autre du fer métallique. En modifiant la température du traitement thermique, il est possible de modifier le taux de fer restant dans la structure du dioxyde de cérium et de créer des nanoparticules d'une taille variable de 10 à 50 nm d'oxyde de fer ou de fer métallique. Le traitement thermique de la solution solide  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$  représente une voie facile d'obtention de nanoparticules de fer métallique en interaction proche avec  $CeO_2$ .

Par ailleurs, l'étude XANES *in situ* en température de la température jusqu'à  $T = 700^\circ C$  et dans des conditions réductrices ( $Ar/H_2$ , 95 :5) a montré l'existence d'un état transitoire pouvant correspondre à des ions  $Fe^{2+}$  ou un état de valence mixte  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  stabilisés au sein du réseau du dioxyde de cérium. Cet état

intermédiaire est majoritaire vers  $T = 400^\circ\text{C}$ .



# Conclusion générale

En conclusion, de nombreuses études publiées dans la littérature font état de l'incorporation d'éléments de transition ou de terres rares dans le dioxyde de cérium. De la même manière, le contrôle de la morphologie des oxydes est désormais bien maîtrisé à l'aide de différentes voies de synthèse telles que la synthèse hydrothermale ou encore l'utilisation de surfactants accompagnée d'une décomposition thermique. Or, peu d'études se penchent sur l'élaboration de matériaux présentant cette double philosophie

Dans le cadre de cette thèse, une voie de synthèse nouvelle et innovante a été utilisée pour synthétiser la solution solide  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$ . La synthèse assistée par chauffage micro-ondes qui met en jeu une pression autogène à des températures voisines de 200 °C permet en effet d'accéder à des morphologies d'oxydes contrôlées. La faible durée des temps de synthèse en fait une voie attractive en termes économiques. On a ainsi montré qu'il était possible de contrôler la morphologie d'une solution solide à base de cérium, étude qui n'est pour le moment que peu réalisée dans la littérature. Outre leurs morphologies, les nanoparticules élaborées présentent une surface spécifique convenable (cubes) voire même élevée dans le cas des bâtonnets. Cette voie de synthèse est reproductible et ouvre une perspective sur l'élaboration de plusieurs oxydes de type  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  de morphologie contrôlée. L'homogénéité en fer a été prouvée par des analyses de STEM/EDX.

La morphologie la plus prometteuse en terme de réactivité semble être la morphologie « bâtonnets ». La présence en surface de pores et de nombreux défauts en fait un candidat de choix en terme de réactivité de surface. En outre, c'est un matériau qui présente une très grande surface spécifique. Ainsi, la réductibilité des matériaux mise en évidence par ATG sous atmosphère réductrice (Ar :H<sub>2</sub>) est meilleure dans le cas des bâtonnets. La présence d'une porosité pour cette morphologie en est vraisemblablement la cause.

Une étude parallèle a été menée sur des matériaux préparés par une autre voie de synthèse plus répandue, la synthèse par coprécipitation. Après la caractérisation de ces matériaux, de morphologie polyédrique qui est la forme stable thermodynamiquement, plusieurs comparaisons entre les voies de synthèse ont pu être réalisées d'un point de vue structural et sur le plan de la réactivité.

Les surfaces des matériaux ont été étudiées et sont saturées de groupements d'hydroxyles et de carbonates, plutôt stables en température (jusqu'à 500 °C pour certaines espèces). Les analyses en ATG sous CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ont montré qu'une partie des carbonates de surface était désorbable facilement, vraisemblablement la partie physisorbée. Cette état de surface sera à prendre en considération pour d'éventuelles analyses en catalyse. Les surfaces spécifiques sont dépendantes de la voie de synthèse utilisée et vont de 50 à 200 m<sup>2</sup>/g.

D'un point de vue structural, la solution solide  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\frac{x}{2}}$  existe pour des x allant de 0 à 0,15 ou 0,2 selon la voie de synthèse. Des analyses par spectroscopie Mössbauer ont montré la présence de fer trivalent dans des sites octaédriques particulièrement distordus en accord avec les sites que peut offrir l'oxyde de cérium sous-stoechiométrique en oxygène. Ces résultats sont confirmés par RPE sur des composés à faibles

taux, montrant la présence de deux configurations différentes du fer : soit dans deux types de sites isolés octaédriques (de déformation quadratique et orthorhombique) fortement distordus, soit regroupés sous la forme de clusters (minimum deux ou trois atomes). Le paramètre de maille diminue de manière linéaire pour les deux voies de synthèse, ce qui est cohérent avec l'insertion d'un  $\text{Fe}^{3+}$  de plus petit rayon cationique que les ions  $\text{Ce}^{4+}$  dans le réseau. La diminution du paramètre de maille est plus forte pour les composites préparés par voie micro-onde alors que la limite de solubilité est légèrement plus importante pour la voie co-précipitation, laissant supposer d'une organisation locale du fer différente selon la voie de synthèse. Enfin l'analyse des spectres XANES montre clairement l'existence d'un profil ou d'une structure différente de l'oxyde de fer  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , les clusters de fer et les ions  $\text{Fe}^{3+}$  isolés ne s'apparentant pas aux environnements locaux observés dans l'hématite. L'analyse EXAFS au seuil K du fer, montre un environnement octaédrique du  $\text{Fe}^{3+}$  avec 6 distances autour de 1.98 Å en accord avec le rayon ionique des ions  $\text{Fe}^{3+}$  mais avec un facteur de Debye-Waller élevé qui rend compte d'un grand désordre statistique également mis en évidence par spectroscopie Mössbauer. On notera au final que ces 6 distances moyennes sont très éloignées des 8 distances Ce-O à 2,37 Å dans  $\text{CeO}_2$  et témoignent donc de la forte perturbation de l'environnement du cérium proche du fer et en conséquence d'une réductibilité qui devrait être exacerbée en présence de fer.

En effet, concernant les composites synthétisés par voie micro-ondes, il semble qu'un taux de fer limite entre 5% et 10 % soit nécessaire pour améliorer de façon notable les propriétés de réductibilité du dioxyde de cérium pur alors que pour la voie co-précipitation, la réductibilité semble augmenter régulièrement jusqu'à 20 % de fer. Cette différence pourrait également être liée à l'environnement local du fer différent pour les deux voies de synthèse sans pouvoir clairement conclure sur les températures de réductibilité du fer et du cérium voire l'établissement d'un transfert de charges entre le cérium et le fer au sein du réseau.

L'évolution de ces différents systèmes avec la température a ensuite été étudiée. Les morphologies cubiques et « bâtonnets » ne sont pas conservées pour des températures supérieures à 600 °C et la perte de la morphologie s'initie dès 400 °C sous air. Cette température, plus basse que pour le  $\text{CeO}_2$ , implique une déstabilisation du réseau par le fer. Pour une température comprise entre 550 et 650 °C environ, on observe une démixtion progressive du fer, qui conduit à une ségrégation de phases. Selon l'atmosphère de recuit, on va favoriser l'obtention de nanoparticules de fer de type oxydes :  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (atmosphère neutre ou air) et de fer métallique (atmosphère réductrice). Dans des conditions réductrices, l'apparition du fer métallique vers 600 °C s'accompagne d'un phénomène exothermique.

La mise en évidence d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  isolés ou sous forme de clusters stabilisés dans le dioxyde de cérium laisse donc supposer que d'autres ions polarisants comme  $\text{Ti}^{4+}$  par exemple pourraient adopter ce type d'environnements. L'incorporation du titane a déjà été étudiée notamment par RMN en montrant que ces ions se retrouvaient au sein d'un site à 8 oxygènes composé de 2 tétraèdres de tailles très différentes. Il serait donc intéressant d'adapter nos voies de synthèse pour moduler les environnements des ions  $\text{Ti}^{4+}$  et d'étudier notamment l'évolution des propriétés photocatalytiques très sensibles à l'environnement local et l'enchaînement des polyèdres mais également à la morphologie de ces objets nanométriques.

Ce travail, à dominante « matériau », a permis l'exploitation de résultats de multiples techniques de caractérisation et a fait l'objet de plusieurs collaborations. Ainsi, il a été possible de caractériser à plusieurs niveaux les nanomatériaux obtenus. Au niveau local avec la distribution du fer, son degré d'oxydation et son homogénéité, ceci avec des techniques telles que la RPE, le XANES ou encore la spectroscopie Mössbauer. A un niveau plus global avec la diffraction des rayons X ou encore pour les mesures de surfaces spécifiques,

la BET. La complémentarité de certaines techniques est nécessaire et permet une meilleure description des matériaux et des phénomènes observés. Une très bonne connaissance des particules employées permet de relier la structure observée aux propriétés, et d'ainsi envisager leur optimisation.

# Bibliographie

- [1] J.P. Jolivet. *De la solution à l'oxyde*. InterEditions / CNRS Editions, 1994.
- [2] K. Zhou, H. Wang, X. Sun, Q. Peng, and Y. Li. Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes. *Journal of Catalysis*, 226 :206–212, 2005.
- [3] K. Kaneko, K. Inoke, B. Freitag, A.B. Hungria, P.A. Midgley, T.W. Hansen, J. Zhang, S. Ohara, and T. Adschiri. Structural and morphological characterization of cerium oxide nanocrystals prepared by hydrothermal synthesis. *Nanoletters*, 7 :421–425, 2007.
- [4] Tana, M. Zhang, J. Li, H. Li, Y. Li, and W. Shen. Morphology-dependent redox and catalytic properties of CeO<sub>2</sub> nanostructures : Nanowires, nanorods and nanoparticles. *Catalysis Today*, 148 :179–183, 2009.
- [5] J.R. McBride, K.C. Hass, B.D. Poindexter, and W.H. Weber. Raman and X-ray studies of Ce<sub>1-x</sub>RE<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub>, where RE=La, Pr, Nd, Eu, Gd and Tb. *Journal of Applied Physics*, 76 :2435–2441, 1994.
- [6] S. Zha, C. Xia, and G. Meng. Effect of Gd (Sm) doping on properties of ceria electrolyte for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 115 :44–48, 2003.
- [7] L. Sronek, J. Majimel, Y. Kihn, Y. Montardi, A. Tressaud, C. Feist, M. ans Legein, J.-Y. Buzaré, M. Body, and A. Demourgues. New highly divided Ce-Ca-based oxyfluorides with UV-shielding properties : study of the Ce<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>O<sub>2-x</sub> and Ce<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>O<sub>2-x-y/2</sub>F<sub>y</sub> series. *Chemistry of Materials*, 19 :5110–5121, 2007.
- [8] C. Feral-Martin. *Influence de la morphologie d'oxydes à base de cérium sur les relations (micro)structures/propriétés*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2010.
- [9] C. Liang, Z. Ma, H. Lin, L. Ding, J. Qui, W. Frandsen, and D. Su. Template preparation of nanoscale Ce<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> solid solutions and their catalytic properties for ethanol steam reforming. *Journal of Materials Chemistry*, 19 :1417–1424, 2009.
- [10] P. Singh and M.S. Hedge. Controlled synthesis of nanocrystalline CeO<sub>2</sub> and Ce<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2-d</sub> (M = Zr, Y, Ti, Pr and Fe) solid solutions by the hydrothermal method : Structure and oxygen storage capacity. *Journal of Solid State Chemistry*, 181 :3248–3256, 2008.
- [11] Z. Wang, Y. Xin, Z. Zhang, Q. Li, Y. Zhang, and L. Zhou. Synthesis of Fe-doped CeO<sub>2</sub> nanorods by a widely applicable coprecipitation route. *Chemical Engineering Journal*, 178 :436–442, 2011.
- [12] L. Tang, D. Yamaguchi, N. Burke, D. Trimm, and K. Chiang. Methane decomposition over ceria modified iron catalysts. *Catalysis Communications*, 11 :1215–1219, 2010.
- [13] M. Newville. *Fundamentals of XAFS*. Consortium for Advanced Radiation Sources, July 2004.
- [14] L.I. Floréa. *Tomographie électronique de nano-objets*. PhD thesis, Université de Strasbourg, 2011.
- [15] J.P. Eberhart. *Analyse structurale et chimique des matériaux*. Dunod, 1997.

- [16] C. Ricolleau. Microscopie électronique en transmission : applications aux nanostructures. In *Nanosoft 2007 - Roscoff*, 2007.
- [17] A. Steven and D. Belnap. Electron microscopy and image processing : An essential tool for structural analysis of macromolecules. *Current Protocols in Protein Science*, pages 17.2.1 – 17.2.39, 2005.
- [18] R.D. Shannon and C.T. Prewitt. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta crystallogr. B*, 25 :925–946, 1969.
- [19] M. Funabiki, T. Yamada, and K. Kayano. Auto exhaust catalysts. *Catalysis Today*, 10 :33–43, 1991.
- [20] A. Trovarelli. *Catalysis by ceria and related materials*. Imperial College Press, 2002.
- [21] <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/donnees/mine/tera/textera.htm>.
- [22] M. Zawadski. Preparation and characterization of ceria nanoparticles by microwave-assisted solvothermal process. *Journal of Alloys and Compounds*, 454 :347–351, 2008.
- [23] P. Pansu. *A la surface des cristaux*.
- [24] E. Abi-aad, R. Bechara, J. Grimblot, and A. Aboukaïs. Preparation and characterization of CeO<sub>2</sub> under an oxidizing. Thermal analysis, XPS, and EPR study. *Chemistry of Materials*, 5 :793–797, 1993.
- [25] X.-D. Zhou, W. Huebner, and H.U. Anderson. Room-temperature homogeneous nucleation synthesis and thermal stability of nanometer single crystal CeO<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters*, 80 :3814–3816, 2002.
- [26] Z. Wu, L. Guo, H. Li, Q. Yang, Q. Li, and H. Zhu. EXAFS study on the local atomic structures around Ce in CeO<sub>2</sub> nanoparticles. *Materials Science and Engineering A*, 286 :179–1982, 2000.
- [27] F. Zhang, Q. Jin, and S.-W. Chan. Ceria nanoparticles : size, size distribution and shape. *Journal of applied physics*, 95 :4319–4326, 2004.
- [28] J.E. Spanier, R.D. Robinson, F. Zhang, S.-W. Chan, and I.P. Herman. Size-dependent properties of CeO<sub>2-y</sub> nanoparticles as studied by raman scattering. *Physical Review B*, 64 :245407, 2001.
- [29] Y.-H. Kim, S. Kim, N. Kim, J. Park, and U. Paik. Crystalline structure of ceria particles controlled by the oxygen partial pressure and sti cmp performances. *Ultramicroscopy*, 108 :1292–1296, 2008.
- [30] C. Ho, J.C. Yu, T. Kwong, A.C. Mak, and S. Lai. Morphology-controllable synthesis of mesoporous CeO<sub>2</sub> nano- and microstructures. *Chemistry of Materials*, 17 :4514–4522, 2005.
- [31] A. Ahniyaz, Y. Sakamoto, and L. Bergstrom. Tuning the aspect ratio of ceria nanorods and nanodumbbells by a face-specific growth and dissolution process. *Crystal Growth & Design*, 8 :1798–1800, 2008.
- [32] D. Zhang, X. Ni, H. Zheng, X. Zhang, and J. Song. Fabrication of rod-like CeO<sub>2</sub> : characterization, optical and electrochemical properties. *Solid State Sciences*, 8 :1290–1293, 2006.
- [33] J. Zhang, X. Ju, Z.Y. Wu, T. Liu, T.D. Hu, and Y.N. Xie. Structural charecteristics of cerium oxide nanocrystals prepared by the microemulsion method. *Chemistry of Materials*, 13 :4192–4197, 2001.
- [34] S.C. Kuiry, S.D. Patil, S. Deshpande, and S. Seal. Spontaneous self-assembly of cerium oxide nanoparticles to nanorods through supraaggregate formation. *The Journal of Physical Chemistry B Letters*, 109 :6936–6939, 2005.
- [35] S. Tsunekawa, J.-T. Wang, Y. Kawazoe, and A. Kasuya. Blueshifts in the ultraviolet absorption spectra of cerium oxide nanocrystallites. *Journal of Applied Physics*, 94 :3654–3656, 2003.

- [36] T. Masui, K. Fujiwara, K. Machida, G. Adachi, T. Sakata, and H. Mori. Characterization of cerium(IV) oxide ultrafine particles prepared using reversed micelles. *Chemistry of Materials*, 9 :2197–2204, 1997.
- [37] A. Bensalem, F. Bozon-Verduraz, M. Delamar, and G. Bugli. Preparation and characterization of highly dispersed silica-supported ceria. *Applied Catalysis A : General*, 121 :81–93, 1995.
- [38] A. Rabenau. The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 24 :1026, 1985.
- [39] J. Wang, Q. Liu, and Q. Liu. Ceria- and Cu-doped ceria nanocrystals synthesized by the hydrothermal methods. *Journal of American Ceramic Society*, 8 :2707–2708, 2008.
- [40] A.I.Y. Tok, S.W. Du, F.Y.C. Boey, and W.K. Chong. Hydrothermal synthesis and characterization of rare earth doped ceria nanoparticles. *Materials Science and Engineering A*, 466 :223–229, 2007.
- [41] G. Li, S. Feng, and L. Li. Structural stability and valence characteristics in cerium hydrothermal systems. *Journal of Solid State Chemistry*, 126 :74–79, 1996.
- [42] M. Hirano and E. Kato. Hydrothermal synthesis of nanocrystalline cerium(iv) oxide powders. *Journal of the American Ceramic Society*, 82 :786–788, 1999.
- [43] H. Mai, L. Sun, Y. Zhang, R. Si, W. Feng, H. Zhang, H. Liu, and C. Yan. Shape-selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes. *Journal of Physical Chemistry B*, 109 :24380–24385, 2005.
- [44] Z. Yang, K. Zhou, X. Liu, Q. Tian, D. Lu, and S. Yang. Single-crystalline ceria nanocubes : size-controlled synthesis, characterization and redox property. *Nanotechnology*, 18 :1–4, 2007.
- [45] A. Vantomme, Z. Yuan, G. Du, and B. Su. Surfactant-assisted large-scale preparation of crystalline CeO<sub>2</sub> nanorods. *Langmuir*, 21 :1132–1135, 2005.
- [46] M.L. Dos Santos, R.C. Lima, Riccardi C.S., R.L. Tranquilin, P.R. Bueno, J.A. Valera, and E. Longo. Preparation and characterization of ceria nanospheres by microwave-hydrothermal method. *Materials Letters*, 62 :4509–4511, 2008.
- [47] X. Liao, J. Zhu, J. Zhu, J. Xu, and H. Chen. Preparation of monodispersed nanocrystalline CeO<sub>2</sub> powders by microwave irradiation. *Chemical Communications*, - :937–938, 2001.
- [48] M.M. Natile, G. Boccaletti, and A. Glisenti. Properties and reactivity of nanostructured CeO<sub>2</sub> powders : Comparison among two synthesis procedures. *Chemistry of Materials*, 17 :6272–6286, 2005.
- [49] H. Wang, J. Zhu, J. Zhu, X. Liao, S. Xu, T. Ding, and H. Chen. Preparation of nanocrystalline ceria particles by sonochemical and microwave assisted heating methods. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4 :3794–3799, 2002.
- [50] L. Yin, Y. Wang, G. Pang, Y. Kolytyn, and A. Gedanken. Sonochemical synthesis of cerium oxide nanoparticles - effect of additives and quantum size effect. *Journal of Colloid and Interface Science*, 246 :78–84, 2002.
- [51] L. Wu, H.J. Wiesmann, A.R. Moodenbaugh, R.F. Klie, Y. Zhu, D.O. Welch, and M. Suenaga. Oxidation state and lattice expansion of CeO<sub>2-x</sub> nanoparticles as a function of particle size. *Physical Review B*, 69 :125415–125424, 2004.
- [52] J. Zhang, S. Ohara, M. Umetsu, T. Naka, Y. Hatakeyama, and T. Adschiri. Colloidal ceria nanocrystals : a tailors-made crystal morphology in supercritical water. *Advanced Materials*, 19 :203–206, 2007.

- [53] D. Michael, P. Mingos, and D.R. Baghurst. Application of microwave dielectric effects to synthetic problems in chemistry. *Chemical Society Reviews*, 20 :1–47, 1991.
- [54] K.J. Rao, B. Vaidhyanathan, M. Ganguli, and P.A. Ramakrishnan. Synthesis of inorganic solids using microwaves. *Chemistry of Materials*, 11 :882–895, 1999.
- [55] S.A. Galema. Microwave chemistry. *Chemical Society Reviews*, 26 :233–238, 1997.
- [56] F. Jollet, T. Petit, S. Gota, N. Thromat, M. Gautier-Soyer, and A. Pasturel. The electronic structure of uranium dioxide : an oxygen K-edge X-ray absorption study. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 9 :9393–9401, 1997.
- [57] ICMCB. Phénomènes de germinations/croissance. Page consultée le 28 Novembre 2012.
- [58] Z. Yang, T.K. Woo, M. Baudin, and K. Hermansson. Atomic and electronic structure of unreduced and reduced CeO<sub>2</sub> surfaces : a first-principles study. *Journal of Chemical Physics*, 120 :7741–7749, 2004.
- [59] M. Nolan. Charge compensation and Ce<sup>3+</sup> formation in trivalent doping of the CeO<sub>2</sub>(110) surface : the key role of dopant ionic radius. *Journal of Physical Chemistry C*, 115 :6671–6681, 2011.
- [60] L. Yan, R. Yu, J. Chen, and X. Xing. Template-free hydrothermal synthesis of CeO<sub>2</sub> nano-octahedrons and nanorods : investigation of the morphology evolution. *Crystal Growth & Design*, 8 :1474–1477, 2008.
- [61] N. Bugayeva. A study of the structure of ceO<sub>2</sub> nanorods. *Materials Research Society. Symposium Proceedings*, 876E 876E :R8.46.1 à .6, 2005.
- [62] D.C. Sayle, X. Feng, Y. Ding, Z.L. Wang, and T.X.T. Sayle. "simulating synthesis" : ceria nanospheres self-assembly into nanorods and framework architectures. *Journal of American Chemical Society*, 129 :7924–7935, 2007.
- [63] W.-Q. Han, L. Wu, and Y. Zhu. Formation and oxidation state of CeO<sub>2-x</sub> nanotubes. *Journal of American Chemical Society*, 127 :12814–12815, 2005.
- [64] H.-I. Chen and H.-Y. Chang. Synthesis and characterization of nanocrystalline cerium oxide powders by two-stage non-isothermal precipitation. *Solid State Communications*, 133 :593–598, 2005.
- [65] G.S. Wu, T. Xie, X.Y. Yuan, B.C. Cheng, and L.D. Zhang. An improved sol-gel template synthetic route to large-scale CeO<sub>2</sub> nanowires. *Materials Research Bulletin*, 39 :1023–1028, 2004.
- [66] T. Yu, J. Joo, Y. Park, and T. Hyeon. Large-scale nonhydrolytic sol-gel synthesis of uniform-sized ceria nanocrystals with spherical, wire and tadpole shapes. *Angewandte Chemie International Edition*, 44 :7411–7414, 2005.
- [67] F.A. Kroger and H.J. Vink. Relations between the concentrations of imperfections in the solid. *Solid State Physics*, 3 :307–435, 1956.
- [68] L. Minervini, M.O. Zacate, and R.W. Grimes. Defect cluster formation in M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped CeO<sub>2</sub>. *Solid State Ionics*, 116 :339–349, 1999.
- [69] S. Yabe and T. Sato. Cerium oxide for sunscreen cosmetics. *Journal of Solid State Chemistry*, 171 :7–11, 2003.
- [70] B.C. Mohanty, J.W. Lee, D.-H. Yeon, Y.-H. Jo, J.H. Kim, and Y.S. Cho. Dopant induced variations in microstructure and optical properties of CeO<sub>2</sub> nanoparticles. *Materials Research Bulletin*, 46 :875–883, 2011.



- [71] L. Truffault, M.-T. Ta, T. Devers, K. Konstantinov, V. Harel, C. Simmonard, C. Andreazza, I.P. Nevirkovets, A. Pineau, O. Veron, and J.-P. Blondeau. Application of nanostructured Ca-doped CeO<sub>2</sub> for ultraviolet filtration. *Materials Research Bulletin*, 45 :527–535, 2010.
- [72] L. Yue and X.-M. Zhang. Structural characterization and photocatalytic behaviors of doped CeO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 475 :702–705, 2009.
- [73] J. Fang, X. Bi, D. Si, Z. Jiang, and W. Huang. Spectroscopic studies of interfacial structures of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> mixed oxides. *Applied Surface Science*, 253 :8952–8961, 2007.
- [74] G. Dutta, U.V. Waghmare, T. Baidya, M.S. Hedge, K.R. Priolkar, and P.R. Sarode. Origin of enhanced reductibility/oxygen storage capacity of Ce<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>2</sub> compared to CeO<sub>2</sub> or TiO<sub>2</sub>. *Chemistry of Materials*, 18 :3249–3256, 2006.
- [75] J. Rynkowski, J. Farbotko, R. Touroude, and L. Hilaire. Redox behaviour of ceria-titania mixed oxides. *Applied Catalysis A : General*, 203 :335–348, 2000.
- [76] S. Pavasupree, Y. Suzuki, S. Pivsa-Art, and S. Yoshikawa. Preparation and characterization of mesoporous TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> nanopowders respon to visible wavelengh. *Journal of Solid State Chemistry*, 178 :128–134, 2005.
- [77] B. M. Reddy, A. Khan, Y. Yamada, T. Kobayashi, S. Loridant, and J. Volta. Structural characterization of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts by raman and XPS techniques. *Journal of Physical Chemistry B*, 107 :5162–5167, 2003.
- [78] X. Li, S. Wei, Z. Zhang, Y. Zhang, Z. Wang, Q. Su, and X. Gao. Quantification of the active site density and turnover frequency for soot combustion with O<sub>2</sub> on Cr doped CeO<sub>2</sub>. *Catalysis Today*, 175 :112–116, 2011.
- [79] P. Moriceau, B. Grzybowska, L. Gengembre, and Y. Barbaux. Oxidative dehydrogenation of isobutane on Cr-Ce-O oxide II. Physical characterizations and determination of the chromium active species. *Applied Catalysis A : General*, 199 :73–82, 2000.
- [80] P.G. Harrison and W. Daniel. Catalytic activity, surface redox properties, and structural evolution during the thermal processing of chromium-promoted ceria oxidation catalysts. *Chemistry of Materials*, 13 :1708–1719, 2001.
- [81] R.P. Viswanath and P. Wilson. Characterisation of ceria supported chromia catalysts. *Applied Catalysis A : General*, 201 :23–35, 2000.
- [82] P. Singh and M.S. Hedge. Ce<sub>0,67</sub>Cr<sub>0,33</sub>O<sub>2,11</sub> : a new low-temperature O<sub>2</sub> evolution material and H<sub>2</sub> generation catalyst by thermochemical splitting of water. *Chemistry of Materials*, 22 :762–768, 2010.
- [83] D. Delimaris and T. Ioannides. Vox oxidation over MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts prepared by a combustion method. *Applied Catalysis B : Environmental*, 84 :303–312, 2008.
- [84] B. Murugan and V. Ramaswamy. Nature of manganese species in Ce<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2-d</sub> solid solutions synthesized by the solution combustion route. *Chemistry of Materials*, 17 :3983–3993, 2005.
- [85] L. Jia, S. Meiqing, W. Jun, C. Xia, J. Wang, and Z. Hu. Redox behaviors and structural characteristics of Mn<sub>0,1</sub>Ce<sub>0,9</sub>O<sub>x</sub> and Mn<sub>0,1</sub>Ce<sub>0,6</sub>Zr<sub>0,3</sub>O<sub>x</sub>. *Journal of Rare Earths*, 26 :523–527, 2008.
- [86] H. Chen and J. Chang. Computational investigation of CO adsorption and oxidation on iron-modified cerium oxide. *Journal of Physical Chemistry C*, 115 :14745–14753, 2011.

- [87] J.F. De Lima, R. F. Martins, C.R. Neri, and O.A. Serra. ZnO :CeO<sub>2</sub>-based nanopowders with low catalytic activity as UV absorbers. *Applied Surface Science*, 255 :9006–9009, 2009.
- [88] S. Kellici, K. Gong, T. Lin, S. Brown, R.J.H. Clark, M. Vickers, J.K. Cockcroft, V. Middelkoop, P. Barnes, J.M. Perkins, C. Tighe, and J.A. Farr. High throughput continuous hydrothermal flow synthesis of Zn-Ce oxides : unprecedented solubility of Zn in the nanoparticle fluorite lattice. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 368 :4331–4349, 2010.
- [89] P. Quaino, O. Syrgantseva, L. Siffert, F. Tielens, C. Minot, and M. Calatayud. Unravelling the enhanced reactivity of bulk CeO<sub>2</sub> doped with gallium : a periodic DFT study. *Chemical Physics Letters*, 519-520 :69–72, 2012.
- [90] B. Bonnetot, V. Rakic, T. Yushakova, C. Guimon, and A. Auroux. Preparation and characterization of Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> (Me = B, Al, Ga, In ) mixed oxide catalysts. 2. Preparation by sol-gel method. *Chemistry of Materials*, 20 :1585–1596, 2008.
- [91] S. Collins, G. Finos, R. Alcantara, E. del Rio, S. Bernal, and A. Bonvardi. Effect of gallia doping on the acid-base and redox properties of ceria. *Applied Catalysis A : General*, 388 :202–210, 2010.
- [92] Y. Xin, Y. Qi, X. Ma, Z. Wang, Z. Zhang, and S. Zhang. Rare-earth (Nd, Sm, Eu, Gd and Y) enhanced CeO<sub>2</sub> solid solution nanorods prepared by co-precipitation without surfactants. *Materials Letters*, 64 :2659–2662, 2010.
- [93] F. Teissier, F. Chevire, F. Munos, O. Merdignac-Conanec, R. Marchand, and C. Colbeau-Justin. Powder preparation and UV absorption properties of selected compositions in the CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. *Journal of Solid State Chemistry*, 181 :1204–1212, 2008.
- [94] P. Vidmar, P. Fornasiero, J. Kaspar, G. Gubitosa, and M. Graziani. Effects of trivalent dopants on the redox properties of Ce<sub>0,6</sub>Zr<sub>0,4</sub>O<sub>2</sub> mixed oxide. *Journal of Catalysis*, 171 :160–168, 1997.
- [95] B.M. Reddy, G.K. Reddy, I. Ganesh, and J.M.F. Ferreira. Microwave-assisted synthesis and structural characterization of nanosized Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> for CO oxidation. *Catalysis Letters*, 130 :227–234, 2009.
- [96] S.N. Achary, S.K. Kali, N.K. Kulkarni, P.S.R. Krishna, A.B. Shinde, and A.K. Tyagi. Intercalation/Deintercalation of oxygen : a sequential evolution of phases in Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ceO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> pyrochlores. *Chemistry of Materials*, 21 :5848–5859, 2009.
- [97] R. Di Monte and J. Kaspar. Nanostructured CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides. *Journal of Materials Chemistry*, 15 :633–648, 2005.
- [98] M. Zhao, M. Shen, and J. Wang. Effect of surface area and bulk structure on oxygen storage capacity of Ce<sub>0,67</sub>Zr<sub>0,33</sub>O<sub>2</sub>. *Journal of Catalysis*, 248 :258–267, 2007.
- [99] M. Bolech, E.H.P. Cordfunke, A.C.G. van Genderen, R.R. van der Laan, F.J.J.G. Janssen, and J.C. van Miltenburg. The heat capacity and derived thermodynamic functions of La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> from 4 to 1000K. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 58 :433–439, 1997.
- [100] A. Bueno-Lopez, K. Krishna, M. Makkee, and J. Moulijn. Enhanced soot oxidation by lattice oxygen via La<sup>3+</sup>-doped CeO<sub>2</sub>. *Journal of Catalysis*, 230 :237–248, 2005.
- [101] K. Krishna, A. Bueno-Lopez, M. Makkee, and J.A. Moulijn. Potential rare earth modified CeO<sub>2</sub> catalysts for soot oxidation. I. Characterisation and catalytic activity with O<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B : Environmental*, 75 :189–200, 2007.

- [102] K. Krishna, A. Bueno-Lopez, M. Makkee, and J.A. Moulijn. Potential rare-earth modified CeO<sub>2</sub> catalysts for soot oxidation. Part III. Effect of dopant loading and calcination temperature on catalytic activity with O<sub>2</sub> and NO+O<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B : Environmental*, 75 :210–220, 2007.
- [103] T. Mori, J. Drennan, J-H. Lee, J-G. Li, and T. Ikegami. Oxide ionic conductivity and microstructures of Sm- or La-doped CeO<sub>2</sub>-based systems. *Solid State Ionics*, 154-155 :461–466, 2002.
- [104] B.M. Reddy, G. Thrimurthulu, and L. Katta. Structural characteristics and catalytic activity of nanocrystalline ceria-praseodymia solid solutions. *Journal of Physical Chemistry C*, 113 :15882–15890, 2009.
- [105] C.K. Narula and L.P. Haack. Single-phase PrO<sub>y</sub>-ZrO<sub>2</sub> materials and their oxygen storage capacity : a comparison with single-phase CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, PrO<sub>y</sub>-CeO<sub>2</sub> and PrO<sub>y</sub>-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> materials. *Journal of Physical Chemistry B*, 103 :3634–3639, 1999.
- [106] A.D. Logan and M. Schelef. Oxygen availability in mixed cerium-praseodymium oxides and the effect of noble metals. *Journal of Materials Research*, 9 :468–475, 1994.
- [107] J-G. Li, T. Ikegami, T. Mori, and T. Wada. Reactive Ce<sub>0,8</sub>RE<sub>0,2</sub>O<sub>1,9</sub> (RE= La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er, and Yb) powders via carbonate coprecipitation. 1. Synthesis and characterization. *Chemistry of Materials*, 13 :2913–2920, 2001.
- [108] E. Ramirez-Cabrera, N. Laosiripojana, A. Atkinso, and D. Chadwick. Methane conversion over Nb-doped ceria. *Catalysis Today*, 78 :433–438, 2003.
- [109] I.E.F. Stephens and J.A. Kilner. Ionic conductivity of Ce<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub>. *Solid State Ionics*, 177 :669–676, 2006.
- [110] H. Yahiro, Y. Eguchi, K. Eguchi, and H. Arai. Oxygen ion conductivity of the ceria-samarium oxide system with fluorite structure. *Journal of Applied Electrochemistry*, 18 :527–531, 1988.
- [111] F-Y. Wang, S. Chen, and S. Cheng. Gd<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup> co-doped ceria based electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Electrochemistry communications*, 6 :743–746, 2004.
- [112] W. Huang, P. Shuk, and M. Greenblatt. Properties of sol-gel prepared Ce<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> solid electrolytes. *Solid State Ionics*, 100 :23–27, 1997.
- [113] W.Y. Hernandez, M.A. Centeno, F. Romero-Sarria, and J.A. Odriozola. Synthesis and characterization of Ce<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> mixed oxides and their catalytic activities for CO oxidation. *Journal of Physical Chemistry C*, 113 :5629–5635, 2009.
- [114] A. Kumar, S. Babu, A.S. Karakoti, A. Schulte, and S. Seal. Luminescence properties of europium-doped cerium oxide nanoparticles : role of vacancy and oxidation state. *Langmuir*, 25 :10998–11007, 2009.
- [115] O.A. Marina, C. Bagger, S. Primdhal, and M. Mogensen. A solide oxyde fuel cell with a gadolinia-doped ceria anode : preparation and performance. *Solid State Ionics*, 123 :199–208, 1999.
- [116] H. Hayashi, M. Kanoh, C.J. Quan, H. Inaba, S. Wang, M. Dokiya, and H. Tagawa. Thermal expansion of Gd-doped ceria and reduced ceria. *Solid State Ionics*, 132 :227–233, 2000.
- [117] A.B. Hungria, A. Martinez-Arias, M. Fernandez-Garcia, A.I. Juez, A. Guerrerro-Luiz, J.J. Calvino, J.C. Conesa, and J. Soria. Structural, morphological, and oxygen handling properties of nanosized cerium-terbium mixed oxides prepared by microemulsion. *Chemistry of Materials*, 15 :4309–4316, 2003.
- [118] Y. Li, Q. Fu, and M. Flytzani-Stephanopoulos. Low-temperature water-gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts. *Applied Catalysis B : Environmental*, 27 :179–191, 2000.

- [119] J. Fang, H. Bao, B. He, F. Wang, D. Si, Z. Jiang, Z. Pan, S. Wei, and W. Huang. Interfacial and surface structures of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> mixed oxides. *Journal of Physical Chemistry C*, 111 :19078–19085, 2007.
- [120] G. Li, Y. Mao, L. Li, S. Feng, M. Wang, and Yao. X. Solid solubility and transport properties of nanocrystalline (CeO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(BiO<sub>0,15</sub>)<sub>x</sub> by hydrothermal conditions. *Chemistry of Materials*, 11 :1259–1266, 1999.
- [121] G. Zhang, L. Li, G. Li, X. Qiu, and G. Yan. Hydrothermal processing and characterization of Ce<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>O<sub>2-d</sub> solid solutions. *Solid State Sciences*, 11 :671–675, 2009.
- [122] A. Cabanas, J.A. Darr, E. Lester, and M. Poliakoff. Continuous hydrothermal synthesis of inorganic materials in a near-critical water flow reactor ; the one-step synthesis of nano-particulate Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>z</sub> (x=0-1) solid solutions. *Journal of Materials Chemistry*, 11 :561–568, 2000.
- [123] H. Inaba and H. Tagawa. Ceria-based electrolyte. *Solid State Ionics*, 83 :1–16, 1996.
- [124] B.C.H. Steele. Appraisal of Ce<sub>12y</sub>Gd<sub>y</sub>O<sub>2-y</sub> 2 electrolytes for IT-SOFC operation at 500 °c. *Solid State Ionics*, 119 :95–110, 2000.
- [125] L. Truffault. *Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires*. PhD thesis, Université d'Orléans, 2010.
- [126] F. Chevre, F. Munos, C.F. Baker, F. Teissier, O. Larcher, S. Boujday, C. Colbeau-Justin, and E. Marchand. UV absorption properties of ceria-modified compositions within the fluorite-type solid solution CeO<sub>2</sub>-Y<sub>6</sub>WO<sub>12</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*, 179 :3184–3190, 2006.
- [127] L. Sronek. *Nouveaux oxydes et oxyfluorures divisés à base de cérium à propriétés anti-UV*. PhD thesis, Université de Bordeaux 1, 2007.
- [128] F. Pérez-Alonso, M. Lopés Granados, M. Ojeda, P. Terreros, S. Rojas, T. Herranz, and Fierro J.L.G. Chemical structures of coprecipitated Fe-Ce mixed oxides. *Chemistry of Materials*, 17 :2329–2339, 2005.
- [129] O.H. Laguna, F. Romero-Sarria, M.A. Centeno, and J.A. Odriozola. Gold supported on metal-doped ceria catalysts (M=Zr, Zn and Fe) for the preferential oxidation of CO (PROX). *Journal of Catalysis*, 276 :360–370, 2010.
- [130] K. Li, H. Wang, Y. Wei, and D. Yan. Syngas production from methane and air via a redox process using Ce-Fe mixed oxides as oxygen carriers. *Applied Catalysis B : Environmental*, 97 :361–372, 2010.
- [131] H. Bao, X. Chen, J. Fang, Z. Jiang, and W. Huang. Structure-activity relation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> composite catalysts in CO oxidation. *Catalysis Letters*, 125 :160–167, 2008.
- [132] P. Singh and M.S. Hedge. Sonochemical synthesis of Ce<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2-d</sub> (0<x<0,45) and Ce<sub>0,65</sub>Fe<sub>0,33</sub>O<sub>2-d</sub> nanocrystallites : oxygen storage material, CO oxidation and water gas shift catalyst. *Dalton Transactions*, 39 :10768–10780, 2010.
- [133] B. Pandey, M. Mohapatra, S. Anand, and H.C. Verma. Mössbauer studies of nano phase Ce-Fe oxide composites. *Hyperfine Interactions*, 183 :123–128, 2008.
- [134] H. Lv, H. Tu, B. Zhao, Y. Wu, and K. Hu. Synthesis and electrochemical behavior of Ce<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2-d</sub> as a possible SOFC anode materials. *Solid State Ionics*, 177 :3467–3472, 2007.
- [135] Y. Kamimura, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, and T. Akashi. Synthesis of 3-pentanone from 1-propanol over CeO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Applied Catalysis A : General*, 252 :399–410, 2003.

- [136] H. Kaneko, H. Ishihara, S. Taku, Y. Naganuma, N. Hasegawa, and Y. Tamaura. Cerium ion redox system in CeO<sub>2</sub>-xFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solution at high temperatures (1,273-1,673K) in the two-step water-splitting reaction for solar H<sub>2</sub> generation. *Journal of Material Science*, 43 :3153–3161, 2008.
- [137] K. Li, H. Wang, Y. Wei, and M. Liu. Preparation and characterization of Ce<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> complex oxides and its catalytic activity for methane selective oxidation. *Journal of Rare Earths*, 26 :245–249, 2008.
- [138] G. Li, R.L. Smith, and H. Inomata. Synthesis of nanoscale Ce<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> solid solutions via a low-temperature approach. *Journal of the American Chemical Society*, 123 :11091–11092, 2001.
- [139] K.Z. Li, H. Wang, and Y.G. Wei. Selective oxidation of carbon using iron-modified cerium oxides. *Journal of Physical Chemistry C*, 113 :15288–15297, 2009.
- [140] E. Aneggi, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, and A. Trovarelli. Promotional effect of rare earths and transition metals in the combustion of diesel soot over CeO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. *Catalysis Today*, 114 :40–47, 2006.
- [141] T. Dhannia, S. Jayalekshmi, M.C. Santosh Kumar, T. Prasada Rao, and A. Chandra Bose. Effect of iron doping and annealing on structural and optical properties of cerium oxide nanocrystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71 :1020–1025, 2010.
- [142] G. Neri, A. Bonavita, G. Rizzo, S. Galvagno, S. Capone, and P. Siciliano. Methanol gas-sensing properties of CeO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films. *Sensors and Actuators*, 114 :687–695, 2006.
- [143] A. Gupta, A. Kumar, U.V. Waghmare, and M.S. Hedge. Origin of activation of lattice oxygen and synergistic interaction in bimetal-ionic Ce<sub>0,89</sub>Fe<sub>0,1</sub>Pd<sub>0,01</sub>O<sub>2-d</sub> catalyst. *Chemistry of Materials*, 21 :4880–4891, 2009.
- [144] R. Wang, P.A. Crozier, R. Sharma, and J.B. Adams. Measuring the redox activity of individual catalytic nanoparticles in cerium-based oxides. *Nanoletters*, 8 :962–967, 2008.
- [145] G. Neri, A. Bonavita, G. Rizzo, S. Galvagno, S. Capone, and P. Siciliano. A study of the catalytic activity and sensitivity to different alcohols of CeO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films. *Sensors and Actuators*, 111-112 :78–83, 2005.
- [146] G. Neri, A. Pistone, C. Milone, and S. Galvagno. Wet air oxidation of p-coumaric acid over promoted ceria catalysts. *Applied Catalysis B : Environmental*, 38 :321–329, 2002.
- [147] O.H. Laguna, M.A. Centeno, G. Arzamendi, L.M. Gandia, F. Romano-Sarria, and J.A. Odriozola. Iron-modified ceria and Au/ceria catalysts for total and preferential oxidation of CO (TOX and PROX). *Catalysis Today*, 0 :0–1, 2010.
- [148] F. Pérez-Alonso, I. Melian-Cabrera, M. Lopés Granados, F. Kapteijn, and Fierro J.L.G. Synergy of Fe<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> mixed oxides for N<sub>2</sub>O decomposition. *Journal of Catalysis*, 239 :340–346, 2006.
- [149] E. Aneggi, M. Boaro, Leitenburg C., G. Dolcetti, and A. Trovarelli. Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 408-412 :1096–1102, 2006.
- [150] H. Li, K. and Wang, Y. Wei, and D. Yan. Transformation of methane into synthesis gas using the redox property of Ce-Fe mixed oxides : effect of calcination temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 :3471–3482, 2011.
- [151] T. Herranz, S. Rojas, F. Pérez-Alonso, M. Ojeda, P. Terreros, and Fierro J.L.G. Genesis of iron carbides and their role in the synthesis of the hydrocarbons from the synthesis gas. *Journal of Catalysis*, 243 :199–211, 2006.



- [152] R. Wang, P.A. Crozier, and R. Sharma. Structural transformation in ceria nanoparticles during redox processes. *Journal of Physical Chemistry C*, 113 :5700–5704, 2009.
- [153] M.V.C. Sastri, R.P. Viswanath, and B. Viswanathan. Studies on the reduction of iron oxide with hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 7 :951–955, 1982.
- [154] F.E. Smith and E.A. Arsenault. Microwave-assisted sample preparation in analytical chemistry. *Talanta*, 43 :1207–1268, 1996.
- [155] V. Perrichon, A. Laachir, S. Abouarnadasse, O. Touret, and G. Blanchard. Thermal stability of a high surface area ceria under reducing atmosphere. *Applied Catalysis A : General*, 129 :69–82, 1995.
- [156] F. Guodong, F. Changgen, and Z. Zhao. Surface and texture properties of Tb-doped Ceria-Zirconia solid solution prepared by sol-gel method. *Journal of Rare Earths*, 25 :42–47, 2007.
- [157] W.Y. Hernandez, O.H. Laguna, M.A. Centeno, and J.A. Odriozola. Structural and catalytic properties of lanthanide (La, Eu, Gd) doped ceria. *Journal of Solid State Chemistry*, 184 :3014–3020, 2011.
- [158] S. Tsunekawa, L. Ishikawa, Z.-Q. Li, Y. Kawazoe, and A. Kasuya. Origin of anomalous lattice expansion in oxide nanoparticles. *Physical Review Letters*, 85 :3440–3443, 2000.
- [159] S. Tsunekawa, R. Sahara, Y. Kawazoe, and K. Ishikawa. Lattice relaxation of monosize CeO<sub>2-x</sub> nanocrystalline particles. *Applied Surface Science*, 152 :53–56, 1999.
- [160] H.-I. Chen and H.-Y. Chang. Synthesis of nanocrystalline cerium oxide particles by the precipitation method. *Ceramics International*, 31 :795–802, 2005.
- [161] C. Binet, M. Daturi, and J. Lavalley. IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states. *Catalysis Today*, 50 :207–225, 1999.
- [162] J.C. Lavalley. Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules. *Catalysis Today*, 27 :377–401, 1996.
- [163] G.N. Vayssilov, M. Mihaylov, P.S. Petkov, K.I. Hadjiivanov, and K.M. Neyman. Reassignment of the vibrational spectra of carbonates, formates, and related surface species on ceria : a combined density functional and infrared spectroscopy investigation. *Journal of Physical Chemistry C*, 115 :23435–23454, 2011.
- [164] M. Fronzi, S. Piccinin, B. Delley, E. Traversa, and C. Stampfl. Water adsorption on the stoichiometric and reduced CeO<sub>2</sub>(111) surface : a first-principles investigation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11 :9188–9199, 2009.
- [165] S. Kumar and P.K. Schelling. Density functional theory study of water adsorption at reduced and stoichiometric ceria (111) surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 125 :204704, 2006.
- [166] S. Hayun, T.Y. Shvareva, and A. Navrotsky. Nanoceria-energetics of surfaces, interfaces and water adsorption. *Journal of American Ceramic Society*, 94 :3992–3999, 2011.
- [167] L. Kundakovic, D.R. Mullins, and S.H. Overbury. Adsorption and reaction of H<sub>2</sub>O and CO on oxidized and reduced Rh/CeO<sub>x</sub>(111) surfaces. *Surface Science*, 457 :51–62, 2000.
- [168] V. Matolin, I. Matolinova, F. Dvorak, V. Johanek, J. Myslivecek, K.C. Prince, T. Skala, O. Stetstovych, N. Tsud, M. Vaclavu, and B. Smid. Water interaction with CeO<sub>2</sub>(111)/Cu(111) model catalyst surface. *Catalysis Today*, 181 :124–132, 2012.
- [169] S.C. Molinari, M. Parker, D.C. Sayle, and M.S. Islam. Water adsorption and its effect on the stability of low index stoichiometric and reduced surfaces of ceria. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012.

- [170] S.D. Senanayak, D. Stacchiola, J. Evans, M. Estella, L. Barrio, M. Perez, J. Hrbek, and J.A. Rodriguez. Probing the reaction intermediates for the water-gas shift over inverse CeO<sub>x</sub>/Au(111) catalysts. *Journal of Catalysis*, 271 :392–400, 2010.
- [171] T. Castner, G.S. Newell, W.C. Holton, and C.P. Slichter. Note on the paramagnetic resonance of iron in glass. *Journal of Chemical Physics*, 32 :668–673, 1960.
- [172] R.P. Sreekanth, G. Sivaramaiah, J. Lakshmana Rao, and N.O. Gopal. Fe<sup>3+</sup> ions in alkali lead tetraborate glasses - an electron paramagnetic resonance and optical study. *Spectrochimica Acta Part A*, 62 :51–57, 2005.
- [173] W.M. Keely. Differential thermal analysis study of the reduction of cobalt oxide, iron oxide, and copper oxide. *Journal of Chemical and Engineering data*, 10 :186–188, 1965.
- [174] F. Giordano, A. Trovarelli, Leitenburg C., and Giona M. A model for the temperature-programmed reduction of low and high surface area ceria. *Journal of Catalysis*, 193 :273–282, 2000.
- [175] C. Li, Y. Sakata, T. Arai, K. Domen, K. Maruya, and T. Onishi. Carbon monoxide and carbon dioxide adsorption on cerium oxide studied by Fourier-transform infrared spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I*, 85 :929–943, 1989.
- [176] G. Busca and V. Lorenzelli. Infrared spectroscopic identification of species arising from reactive adsorption of carbon oxides on metal oxide surfaces. *Materials Chemistry*, 7 :89–126, 1982.
- [177] O. Pozdnyakova, D. Teschner, A. Woosch, J. Krohnert, B. Steinhauer, H. Sauer, L. Toth, F.C. Jentoft, A. Knop-Gericke, Z. Paal, and R. Schlögl. Preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) on ceria-supported catalysts, part i : oxidation state and surface species on Pt/CeO<sub>2</sub> under reaction conditions. *Journal of Catalysis*, 237 :1–16, 2006.
- [178] L.A. Bruce, M. Hoang, A.E. Hughes, and T.W. Turney. Surface area control during the synthesis and reduction of high area ceria catalyst supports. *Applied Catalysis A : General*, 134 :351–362, 1996.
- [179] M. Ozawa. Sintering curve inflection in densification of fine CeO<sub>2</sub> powders at high temperature. *Journal of Ceramic Society of Japan*, 112 :321–326, 2004.
- [180] Y. Zhou and M.N. Rahaman. Effect of redox reaction on the sintering behavior of cerium oxide. *Acta Materialia*, 45 :3635–3639, 1997.
- [181] R. Podor, N. Clavier, J. Ravaux, Clapareden L., N. Dacheux, and D. Bernache-Assollant. Dynamic aspects of cerium dioxide sintering : HT-ESEM study of grain growth and pore elimination. *Journal of European Ceramic Society*, 32 :353–362, 2012.
- [182] C. Kleinlogel and L.J. Gauckler. Sintering of nanocrystalline CeO<sub>2</sub> ceramics. *Advanced Materials*, 13 :1081–1085, 2001.
- [183] M.J. Tiernan, P.A. Barnes, and G.M.B. Parkes. Reduction of iron oxide catalysts : the investigation of kinetic parameters using rate perturbation and linear heating thermoanalytical techniques. *Journal of Physical Chemistry B*, 105 :220–228, 2001.
- [184] P.A. Crozier, R. Wang, and R. Sharma. In situ environmental TEM studies of dynamic changes in cerium-based oxides nanoparticles during redox processes. *Ultramicroscopy*, 108 :1432–1440, 2008.
- [185] L.A.J. Garvie and P.R. Buseck. Ratios of ferrous to ferric iron from nanometre-sized areas in minerals. *Nature*, 396 :667–670, 1998.



- [186] L. Cavé, T. Al, D. Loomer, S. Cogswell, and L. Weaver. A STEM/EDX method for mapping iron valence ratios in oxide minerals. *Micron*, 37 :301–309, 2006.
- [187] C. Colliex, T. Manoubi, and C. Ortiz. Electron-energy-loss-spectroscopy near-edge fine structures in the iron-oxygen system. *Physical Review B*, 44 :11402–11411, 1991.
- [188] P.A. van Aken and B. Liebscher. Quantification of ferrous/ferric ratios in minerals : new evaluation schemes of L23 electron energy-loss near-edge spectra. *Physical Chemistry of Materials*, 29 :188–200, 2002.
- [189] H.K. Schmid and W. Mader. Oxidations states of Mn and Fe in various compound oxide systems. *Micron*, 37 :426–432, 2006.
- [190] N.D. Browning, J.P. Buban, H.O. Moltaji, and G. Pennycook S.J. Duscher. The influence of atomic structure on the formation of electrical barriers at grain boundaries in SrTiO<sub>3</sub>. *Applied Physics Letters*, 74 :2638–2640, 1999.
- [191] R.F. Klie, Y. Ito, S. Stemmer, and N.D. Browning. Observation of oxygen vacancy ordering and segregation in perovskite oxide. *Ultramicroscopy*, 86 :286–302, 2001.
- [192] H.O. Moltaji, J.P. Buban, J.A. Zaborac, and N.D. Browning. Simulating the oxygen K-edge spectrum from grain boundaries in ceramic oxides using the multiple scattering methodology. *Micro*, 31 :381–399, 2000.
- [193] M. Fernandez-Garcia, C. Marquez Alvarez, and G.L. Haller. XANES-TPR study of Cu-Pd bimetallic catalysts : application of factor analysis. *Journal of Physical Chemistry*, 99 :12565–12569, 1995.
- [194] E.R. Malinowski. Determination of rank by median absolute deviation (DRMAD) : a simple method for determining the number of principal factors responsible for a data matrix. *Journal of Chemometrics*, 23 :1–6, 2008.

# Chapitre IV

## Annexes

**ANNEXE A : INTERACTIONS MICRO-ONDES / MATIÈRE** La région du spectre électromagnétique associée aux micro-ondes se situe entre l'infrarouge et les fréquences radio, à savoir de 300 MHz à 30 GHz. Les fours micro-ondes domestiques, ainsi que ceux utilisés au laboratoire, fonctionnent à une fréquence de 2,45 GHz (fréquence de vibration de la molécule d'eau). Lorsque les particules constituant le milieu réactionnel sont soumises à un champ électromagnétique, on observe deux effets qui peuvent participer à la formation de chaleur. Dans un premier cas, des ions se déplacent librement sous l'effet du champ électrique et on va observer la formation d'un courant, c'est la polarisation ionique. Dans un second cas les particules, chargées, peuvent subir une polarisation diélectrique et dipolaire qui est illustrée par la figure IV.1 de la page suivante [46, 53, 54, 55].

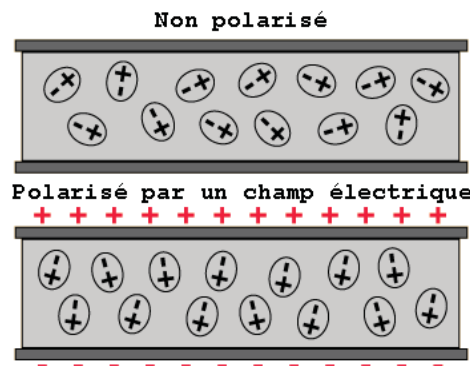


FIGURE IV.1 – Matériau soumis à un champ électrique : la polarisation diélectrique

**Polarisation diélectrique :** La polarisation totale d'un matériau diélectrique est la somme de plusieurs contributions :  $\alpha_t = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_d + \alpha_i$  où  $\alpha_e$  désigne la polarisation électronique,  $\alpha_a$  la polarisation atomique,  $\alpha_d$  la polarisation dipolaire et  $\alpha_i$  la polarisation interfaciale (interaction à l'interface entre deux surfaces chargées). Lorsqu'elles sont placées dans un champ électrique alternatif, il est possible que les charges polarisées ne soient pas en mesure de suivre les inversions rapides du champ électrique. La polarisation et dépolarisation électronique et atomique sont des phénomènes très rapides et ne sont pas perturbés par le

changement d'orientation du champ électrique. Aucune création de chaleur n'est par conséquent associée à ces phénomènes, ce qui n'est pas le cas de  $\alpha_i$  et  $\alpha_d$ .

La figure IV.2a illustre la polarisation/dépolarisation  $\alpha_d$  relative à la présence de dipôles constituant le milieu (ici le cas de l'eau) sous l'effet d'un champ électrique. La fréquence des micro-ondes est semblable à la fréquence de réponse des dipôles, qui dépendent de leur capacité à se réaligner sous l'effet du champ électrique. Un léger décalage entre le réalignement des dipôles et le champ électrique se produit. Ce retard d'alignement montre que la molécule a absorbé l'énergie du champ électrique, produisant de la chaleur qui va dépendre des constantes diélectriques du milieu. Les propriétés diélectriques d'un matériau sont définies par deux grandeurs :  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ .  $\epsilon'$ , permittivité ou constante diélectrique, décrit la capacité d'une molécule à se polariser sous l'effet d'un champ électrique.  $\epsilon''$ , la perte diélectrique, traduit l'efficacité de conversion de l'énergie des micro-ondes en chaleur. La figure IV.2b montre l'évolution de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  en fonction de la fréquence appliquée aux dipôles.  $\epsilon''$  présente un maximum lorsque la permittivité diélectrique  $\epsilon'$  diminue. On peut donc définir  $\tan \delta \simeq \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$  qui rend compte de la capacité d'un matériau à transformer l'énergie micro-ondes en chaleur pour une température et une fréquence donnée. Un troisième paramètre important à prendre en considération lors du chauffage par micro-ondes est la profondeur de pénétration des ondes. Elle représente la moitié de la distance à parcourir pour laquelle la puissance des micro-ondes va être absorbée intégralement et est donnée par la relation  $D_p \propto \lambda_0 \sqrt{\frac{\epsilon'}{\epsilon''}}$  où  $\lambda_0$  est la longueur d'onde de la radiation micro-ondes. Par souci de concision, nous n'entrerons pas dans une explication plus détaillée de ces paramètres physiques.

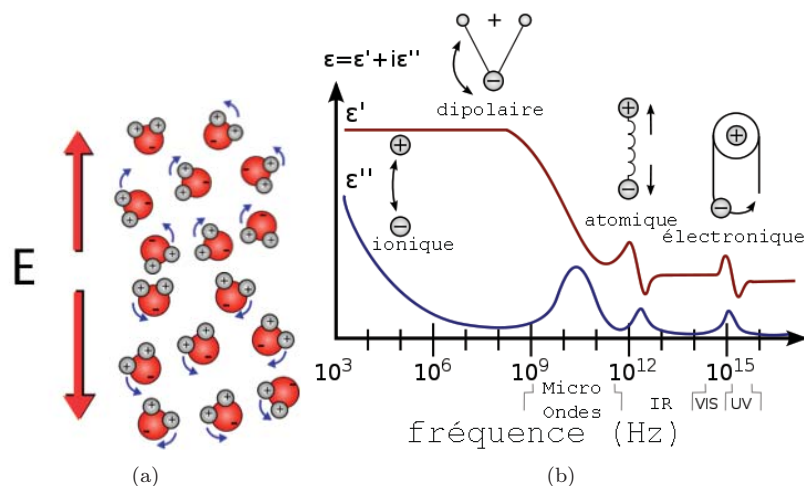


FIGURE IV.2 – a) Mouvement de rotation des espèces polaires soumises à un champ électrique alternatif et b) évolution de la constante diélectrique (partie imaginaire et réelle) en fonction de la fréquence

$\alpha_i$ , la polarisation interfaciale, est reliée à la présence d'une interface due à deux zones chargées différemment. Ce phénomène est également connu sous le nom d'effet de Maxwell-Wagner et son importance pour le chauffage micro-ondes n'a pour le moment pas été clairement démontrée [53].

**Phénomène de conduction ou polarisation ionique :** En plus des pertes diélectriques décrites plus tôt, le transfert de chaleur peut être dû à des pertes engendrées par des phénomènes de conduction.

Ce facteur de conduction devient important notamment dans le cas des métaux. A température ambiante, les pertes relatives à la conduction sont négligeables. Cependant, pour certains matériaux très conducteurs (métaux, sels) la perte de chaleur liée au phénomène de conduction peut parfois être supérieure aux effets de polarisation diélectrique ou dipolaire.

Ces différents phénomènes sont donc à l'origine de la génération de chaleur et vont être spécifiques du milieu considéré : nature et quantité des espèces en présence (solvant, réactifs, ...) notamment.

**Appareillage :** La composition d'un four micro-ondes est schématisée figure IV.3.

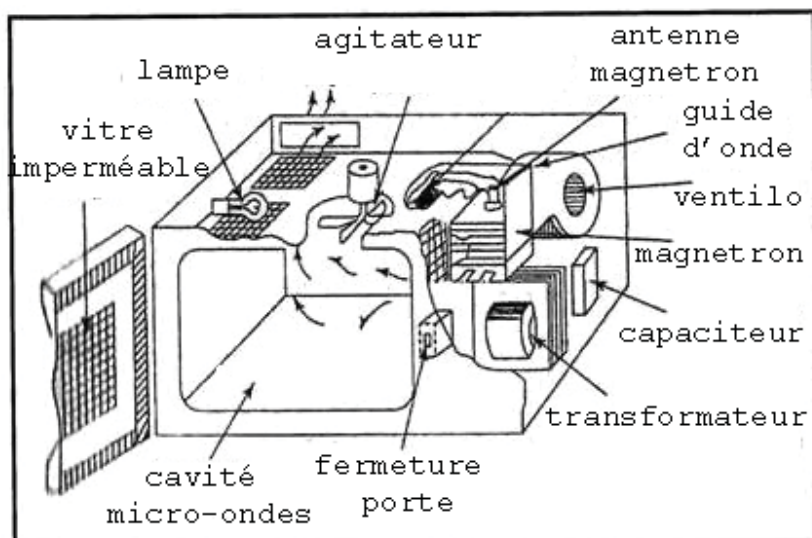


FIGURE IV.3 – Principaux composants d'un four micro-ondes

La pièce la plus importante est le magnétron, qui génère les micro-ondes. Le magnétron est composé d'une anode et d'une cathode. Cette dernière est chauffée et ses électrons peuvent être facilement arrachés. L'anode est constituée d'une multitude de cavités résonnantes, programmées pour osciller à une fréquence spécifique. Lorsque la fréquence demandée est atteinte, une antenne puis le guide d'onde vont conduire les micro-ondes dans la cavité. Un réacteur muni d'un système de contrôle de pression et de température (cf. figure IV.4a) est fixé sur un carrousel rotatif (cf. figure IV.4b), permettant une exposition plus homogène du réacteur aux micro-ondes. Un système d'aimant permet d'agiter le milieu réactionnel pendant le chauffage micro-ondes, assurant ainsi la meilleure homogénéité possible lors de la synthèse.

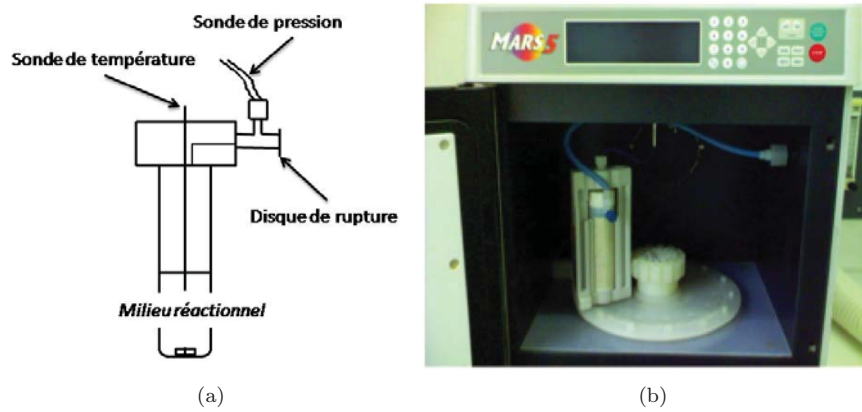


FIGURE IV.4 – a) Réacteur permettant le chauffage micro-ondes de la solution et b) la photo de l'intérieur d'un four micro-ondes de laboratoire (sonde de pression en bleu)

## ANNEXE B : DOSAGE CHIMIQUE : ICP-OES<sup>1</sup>

Le dosage chimique par spectrométrie d'émission plasma par couplage inductif ICP-OES (Inductively coupled plasma - Optical Emission spectrometry en anglais) est né dans les années 50 du besoin des géologues d'une meilleure caractérisation de leurs minerais. C'est une technique analytique destructive qui permet le dosage d'un grand nombre d'éléments simultanément (à la différence d'un dosage gravimétrique ou colorimétrique pratiqué jusqu'alors).

**Appareillage et principe :** La figure IV.5a présente les différents constituants d'un appareil ICP-OES. La partie (1) est constituée d'un générateur de radiofréquences et d'une torche nécessaires à la formation d'un plasma à haute température. La torche est faite de plusieurs tubes de quartz entourés pas une bobine d'induction (figure IV.5b). Un courant alternatif de haute fréquence (entre 5 et 100 MHz) traverse la bobine et va engendrer la formation d'un champ électromagnétique oscillant, créateur de courants induits. Un flux d'argon tangentiel est utilisé pour refroidir les bobines. Le plasmagen (gaz rare) alimente la torche. En raison de son potentiel d'ionisation élevé, l'argon est généralement choisi. Afin d'exciter l'argon gazeux, on produit une étincelle : les électrons ainsi créés sont immédiatement accélérés par le champ électromagnétique. Sous l'effet de chocs entre atomes, ions, le gaz est partiellement ionisé et chauffé (effet Joule). On va ainsi obtenir un plasma à des températures allant de 6000 à 10000 K.

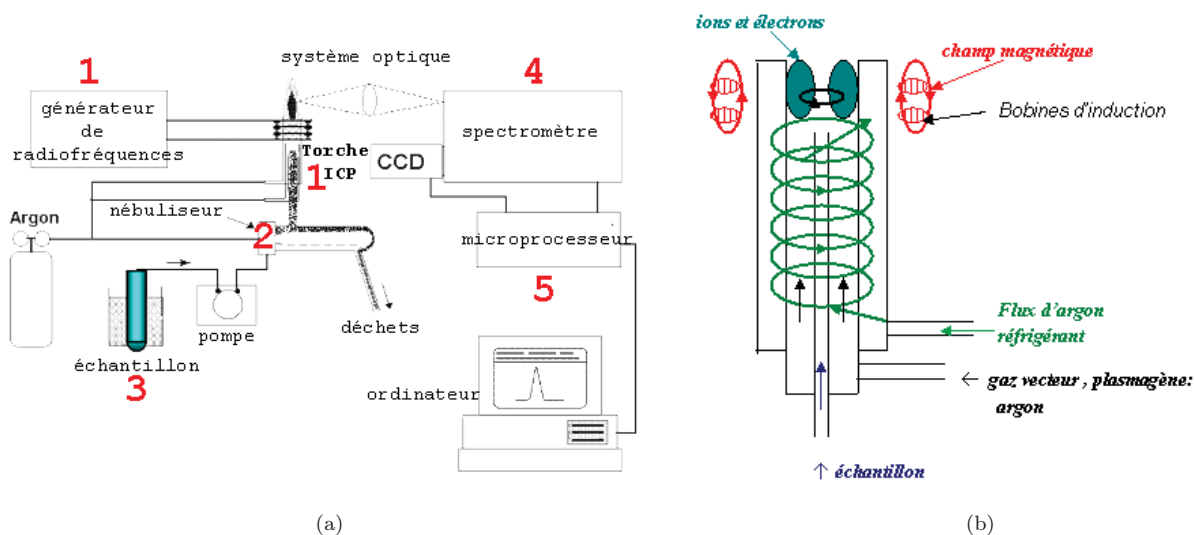


FIGURE IV.5 – a) Schéma de fonctionnement d'un appareil ICP-OES et b) dispositif de création d'un plasma par induction (torche)

Le nébuliseur (2) permet de convertir l'échantillon (3) en vapeur. Il est ensuite transporté jusqu'à la torche par de l'argon également nébulisé. Sous l'effet des hautes températures et des espèces chargées, les éléments vont être ionisés et excités. Après promotion d'un électron d'un élément de l'échantillon vers un niveau instable (excitation), celui-ci va revenir à son état fondamental en émettant un rayonnement lumineux caractéristique (d'énergie  $h\nu$ ).

Un spectromètre (4) analyse les rayonnements collectés. Le dosage par ICP-OES se fait par comparaison avec des échantillons « étalon » donc on connaît parfaitement la composition. L'intensité lumineuse étant

1. <http://www.emse.fr/~moutte/ecole/chromato/IcpAesIntroduction.pdf>



proportionnelle à la concentration de l'élément considéré, on va ainsi pouvoir estimer la concentration de notre échantillon (5), et cela avec une précision de l'ordre du ppm pour les appareils les plus perfectionnés.

Trois échantillons « étalon » sont utilisés dans le cadre de notre étude. Leurs concentrations (en mg/L) sont proches à  $\pm 5\%$  de la composition cible.

## ANNEXE C : MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION : HAUTE RÉOLUTION (HR), ANALYSE DISPERSIVE EN ÉNERGIE (EDX), PERTES D'ÉNERGIE (EELS) ET TOMOGRAPHIE 3D<sup>2</sup>

Développé par Ruska, von Borries et Knoll, le premier prototype de microscope électronique à transmission a été mis au point en 1935 et valut à Ruska un Prix Nobel de Physique tardif en 1986. Depuis, les recherches autour de ces appareils se sont intensifiées, faisant de la microscopie électronique en transmission un outil puissant qui permet l'étude physico-chimique des matériaux.

### Principe général

La microscopie électronique en transmission exploite et analyse les interactions entre la matière et un faisceau d'électrons. Après interaction avec la matière constitutive de l'échantillon, les électrons peuvent être transmis, diffractés, diffusés ou encore réfléchis. En imagerie conventionnelle et haute résolution, on va s'intéresser plus particulièrement aux électrons transmis et diffractés.

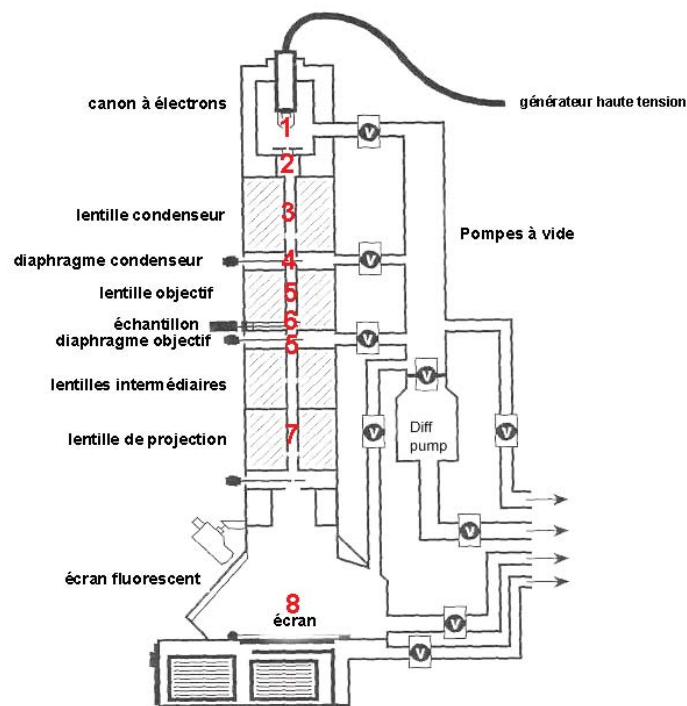


FIGURE IV.6 – Schéma de fonctionnement d'un microscope électronique en transmission

**Appareillage** Le microscope électronique se présente sous la forme d'une colonne dont les principaux composants sont le canon à électrons, les lentilles électromagnétiques et les différents détecteurs (cf. Figure IV.6). Arrachés à une source (tungstène, hexaborure de lanthane) ou canon à effet de champ (1), les électrons sont

2. C. Ricolleau, Microscopie Electronique en Transmission : applications aux nanostructures, Nanosoft 2007 - Roscoff, 2007  
J.P. Eberhart, Analyse structurale et chimique des matériaux, Dunod, Bordas, 1997

accélérés (2) dans une colonne placée sous vide très poussé (entre  $10^{-7}$  et  $10^{-10}$  torr) jusqu'à atteindre des énergies allant de 10 keV à 3 MeV. Ils sont alors focalisés à l'aide de plusieurs lentilles magnétiques (3). Les lentilles magnétiques, constituées d'un bobinage et d'un noyau de fer doux, sont traversées par un courant électrique et assurent le contrôle de la trajectoire hélicoïdale des électrons dans la colonne. Le diaphragme condenseur (4) permet de choisir l'ouverture du faisceau. Ce premier système ((3) et (4)) va avoir une incidence directe sur le mode d'éclairage de l'objet.

L'échantillon à observer est placée sur un porte-objet (6) introduit dans la colonne via un sas permettant de conserver le vide dans la colonne. A l'heure actuelle, il existe plusieurs types de porte-objets, trois différents ont été utilisés au cours de cette thèse :

- un porte-objet double inclinaison permettant une analyse conventionnelle des grilles de microscopie,
- un porte-objet chauffant, dont l'extrémité est constitué d'une résistance chauffante et permettant une étude de l'échantillon pour des températures allant jusqu'à 800 °C,
- un porte-objet chauffant et muni d'une cellule permettant l'étude d'un échantillon sous atmosphère contrôlée et en température (dans notre cas, 760 mTorr de dihydrogène).

Le porte-objet permet de placer l'échantillon dans l'entrefer des pièces polaires de la lentille objectif (6). Le rôle de cette lentille est de focaliser le faisceau d'électron sur l'échantillon. Les échantillons de microscopie doivent présenter une épaisseur relativement faible (maximum 100 nm) en raison des pertes d'énergie occasionnées par la traversée de l'échantillon. Avec le diaphragme objectif [6], le système « objectif » assure la mise au point sur l'objet et joue un grand rôle sur la qualité et la résolution de l'image. Le microscope électronique est doté d'un troisième jeu de lentilles (7) appelé système de projection. Son rôle est de transférer l'image sur l'écran (8) et, éventuellement, d'effectuer des opérations de grandissement. La création de cette image repose principalement sur une différence de contraste entre les différents points de la zone d'étude. Cette différence de contraste traduit le changement d'intensité du faisceau après son interaction avec l'échantillon.

En modifiant la focalisation de la lentille projection, on peut obtenir soit une image soit un diagramme de diffraction (cf. figure IV.7).

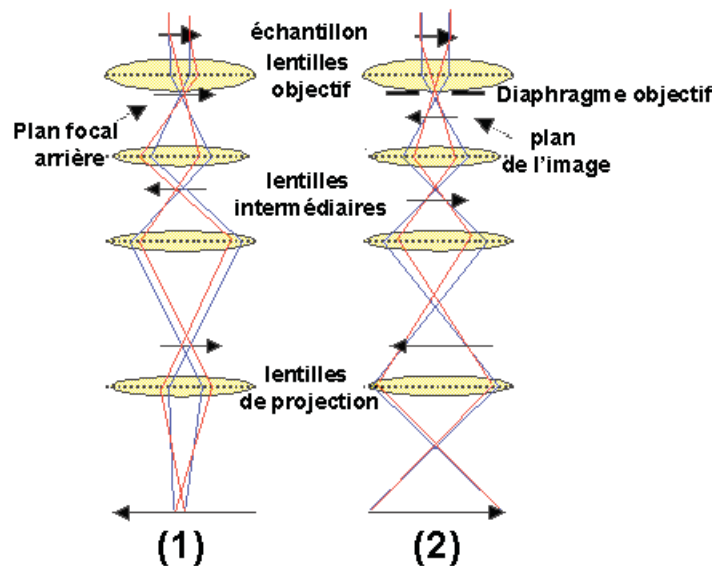


FIGURE IV.7 – (1) Mode de diffraction et (2) mode image

**Mode de diffraction :** Lors de cette thèse, le mode de diffraction a été peu utilisé et ne sera donc expliqué que brièvement. Comme le montre la figure IV.7(1), le système de projection est placé sur le plan focal arrière de l'objectif (également appelé plan de Fourier). Dans ce cas, et sans diaphragme de contraste, les données recueillies se présentent sous la forme d'un diagramme de diffraction étendu, section du réseau réciproque de diffraction. Les mêmes de diffraction interviennent entre un faisceau d'électron et un faisceau de rayons X. Ces notions seront détaillées de manière plus complète dans la partie IV, p.167.

**Mode image :** Pour le mode image (cf. figure IV.7(2)) la mise au point de la lentille de projection se fait de façon à obtenir une image dans le plan image de l'objectif, également appelé plan de Gauss. La résolution du microscope rend compte de sa faculté à séparer deux points l'un de l'autre. La qualité de l'image obtenue va être directement corrélée avec la qualité du système optique et à la longueur d'onde du rayonnement incident. Plusieurs aberrations inhérentes à l'utilisation de lentilles électromagnétiques sont à relever :

**l'astigmatisme** a pour effet de décaler légèrement la convergence de faisceaux orientés selon deux directions du champ magnétique hors du plan image. Cela a pour conséquence principale la déformation des images. Il existe deux types d'astigmatisme pour chaque système objectif et condenseur.

**l'aberration chromatique** correspond à un changement de la distance focale de la lentille qui peut être provoqué par une variation du courant ou une variation de l'énergie du faisceau. Ce type d'aberration va engendrer la création d'un disque de confusion autour du point.

**l'aberration de sphéricité** relève de la plus grande convergence d'une lentille pour les trajectoires périphériques de rayons incidents que pour les trajectoires centrales. Ce type d'aberration se manifeste par la création d'un halo flou autour du point d'étude. Utiliser un diaphragme est un moyen simple de régler l'aberration sphérique. C'est pourquoi les microscopes électroniques sont équipés d'un diaphragme de contraste placé dans le plan focal arrière (cf. (5) de la figure IV.6). Ce diaphragme permet également la sélection spécifique des rayons diffractés ou transmis et conduira à deux modes de formation de l'image en mode conventionnel : en champ clair (ou bright field, BF en anglais) et en champ sombre (dark field, DF).

Comme la compréhension de ces deux modes d'image est nécessaire à l'explication de la haute résolution, nous allons expliciter plus en détail ces notions.

**Image en champ clair :** Le diaphragme est centré sur le faisceau transmis comme le montre la figure IV.8a. Pour ce type d'imagerie, les rayons transmis sont ceux qui ne subissent aucune interaction. On va donc observer les particules possédant un fort pouvoir diffusant et/ou une épaisseur plus importante en contraste plus sombre sur un fond clair (la grille). Ce mode d'imagerie est le plus courant. On a ainsi pu vérifier notamment les morphologies et les tailles des particules synthétisées.

**Image en champ sombre :** Pour les images en champ sombre, le diaphragme est centré sur le faisceau diffracté  $hkl$  comme le montre la figure IV.8b (pour une explication plus complète des notions de diffraction, voir Annexe IV, p.167). L'obtention d'une image en champ sombre est possible pour chaque réflexion sélective  $hkl$  et seules ces réflexions contribueront à la formation de l'image. En d'autres termes, les cristallites dont la réflexion  $hkl$  est sélectionnée apparaîtront claires à l'écran, sur un fond noir. Ce mode d'imagerie est plus particulièrement utilisé pour l'étude des défauts d'un matériau (joints de grains, plans de glissement, dislocations...).

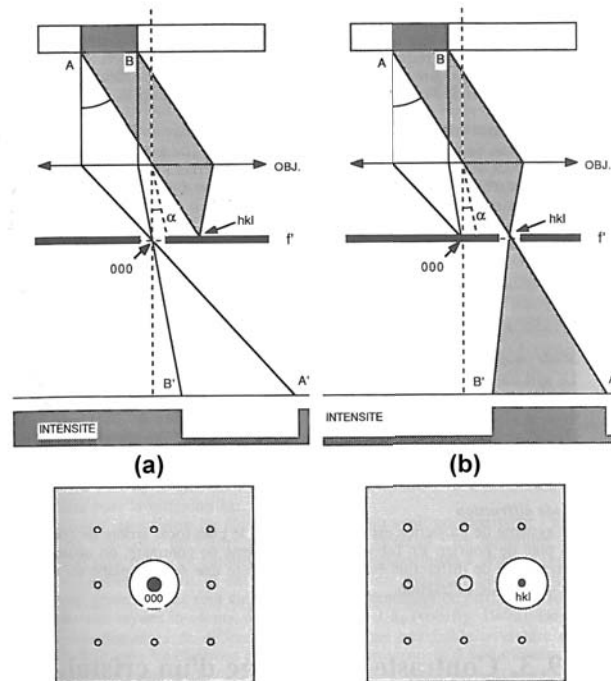


FIGURE IV.8 – Mode d'imagerie : Champ clair (a) et champ sombre (b) [15]

Pour les deux types d'imagerie présentés, on suppose que la distance de résolution est supérieure à la périodicité du réseau cristallin. La résolution n'est donc pas suffisante pour atteindre des grossissements allant jusqu'à l'angström. Afin d'étudier les échantillons à l'échelle de l'atome, le microscopiste doit faire appel à la *microscopie électronique en transmission à haute résolution* (MEHR).

**Préparation des échantillons** Pour les études en microscopie électronique en transmission classique et haute résolution et les analyses chimiques, le même protocole de préparation des grilles est utilisé. Quelques milligrammes de poudre sont dispersés dans 2 mL d'éthanol. Le mélange est ensuite placé dans un bain à ultrasons pendant 5 min. Plusieurs gouttes de la solution sont ensuite prélevées à l'aide d'une pipette Pasteur et déposées sur une grille de microscopie. Pour les analyses classiques (haute résolution, analyses dispersive en énergie, ...) les grilles utilisées sont en cuivre et recouvertes d'un film de carbone. Pour des analyses en température, des grilles en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ont été utilisées.

## Haute résolution

Jusqu'à présent, l'obtention des clichés reposait sur un contraste de diffusion et/ou de diffraction entre les points situés dans la zone d'étude. L'image était formée par l'**unique** faisceau transmis (ou diffracté). Dans le cas de la haute résolution, l'image est formée par les interférences entre les différents faisceaux diffractés évoqués plus tôt (pour chaque  $hkl$ ) comme illustré sur la figure IV.9. Pour les études en haute résolution, la distance de résolution est de l'ordre de l'angström. L'image obtenue présentera une résolution plus élevée.

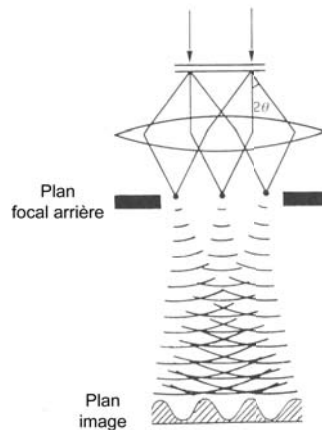


FIGURE IV.9 – Principe de formation d'une image en haute résolution [16]

## Analyse chimique

### Analyse dispersive en énergie

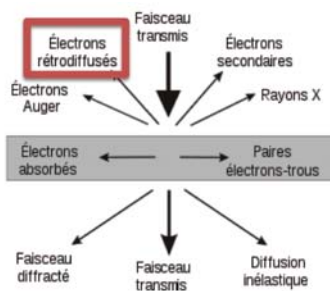


FIGURE IV.10 – Interaction Rayonnement - matière : les photoélectrons X

L'analyse dispersive en énergie, appelée en anglais EDX pour Energy Dispersive X-Ray spectroscopy, utilise l'analyse des photons X rétrodiffusés lorsque le faisceau d'électron interagit avec la matière (figure IV.10). L'interaction entre le faisceau incident électronique et les couches électroniques K, L et M des atomes constitutifs du matériau conduisent à une excitation des électrons de l'élément vers un niveau excité. La désexcitation de l'électron excité vers son état fondamental s'accompagne de l'émission d'un photon X (figure IV.11) d'énergie  $h\nu$  spécifique à l'élément présent dans l'échantillon (loi de Moseley). A l'aide du détecteur approprié, il est possible de collecter ces photons, et ainsi de remonter à la composition chimique des matériaux. Chaque photon est comptabilisé en terme de « coup ». On va donc être capables de faire des dosages semi-quantitatifs des espèces en présence en comparant le nombre de coups enregistré et associé à chaque élément de la matière.

L'EDX est couramment couplée avec un mode spécifique d'imagerie du microscope : le STEM pour Scanning Transmission Electronic Microscopy. En STEM, la zone à analyser est balayée par le faisceau d'électrons, plus concentré qu'en analyse de microscopie conventionnelle.

Dans le cadre de cette thèse les cartographies chimiques des éléments ont été réalisées à l'aide de l'analyse STEM/EDX et on a ainsi pu vérifier l'homogénéité des composés. Les résultats se présentent sous la forme de cartographies 1, 2 ou 3 couleurs et permettent une analyse quantitative relative des espèces en présence.

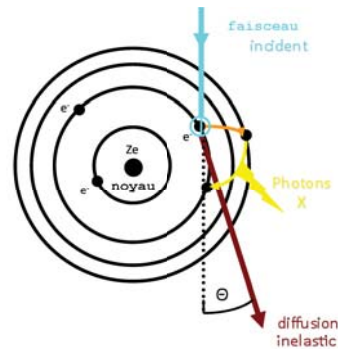


FIGURE IV.11 – Interaction électron-matière : la création de photon X

## Pertes d'énergie

Une autre technique est à la disposition du microscopiste s'il veut faire des analyses chimiques sur ses échantillons, c'est la perte d'énergie des électrons (ou Electron Energy Losses Spectroscopy (EELS)). On va mesurer la perte d'énergie subie par le faisceau incident et illustrée plus tôt par la figure IV.11. Après interaction avec la matière, les électrons peuvent notamment être diffusés de manière élastique ou inélastique. Dans le cas d'une diffusion inélastique, une partie de l'énergie des électrons du faisceau va être transférée aux électrons de la matière, l'énergie du faisceau diminue donc. Un détecteur (dans notre cas un filtre  $\Omega$  en énergie) placé après l'échantillon va analyser l'angle et la vitesse des électrons sortant permettant en conséquence d'évaluer leur énergie. Cette énergie est directement dépendante notamment de la composition chimique et des degrés d'oxydation des éléments présents dans l'échantillon.

**Imagerie en énergie filtrée :** Les études de MET en énergie filtrée (ou EFTEM pour Energy Filtered TEM) reposent sur les mêmes principes que la perte d'énergie. Dans ce type d'analyse, on va sélectionner préférentiellement les électrons ayant un angle et une énergie spécifiques au moyen d'un filtre qui se trouve à l'intérieur de la colonne. On va ainsi obtenir une cartographie de l'élément d'étude pour des échelles de l'ordre de l'angström.

## Tomographie électronique

La tomographie électronique est une technique puissante qui permet de reconstituer un objet en trois dimensions à partir de clichés de microscopie enregistrés à des angles différents (imagerie conventionnelle ou STEM) La grille de microscopie est placée sur un porte-objet capable de « tilter » dans plusieurs directions de l'espace, généralement de  $-70$  à  $70^\circ$  comme illustré sur la figure IV.12A. Le figure IV.12B présente les différentes images d'un objet enregistrées à différents angles. Une dernière et importante étape consiste à traiter mathématiquement les données obtenues pour arriver à reconstituer l'objet en 3D (IV.12C).

Il est également possible de coupler l'analyse par perte d'énergie ou bien encore l'imagerie STEM avec la tomographie électronique. Ce faisant, on va pouvoir mettre en évidence la présence de zones chimiquement différentes sur le même objet. Dans le cadre de cette thèse, la tomographie électronique a été utilisée pour visualiser les « bâtonnets » dans leur volume.



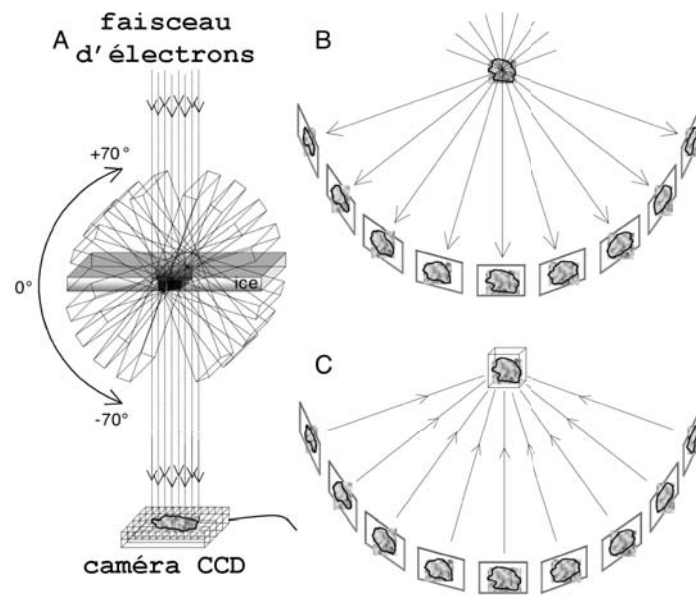


FIGURE IV.12 – Tomographie électronique : (A) tilt du porte objet, (B) Image d'une particules pour différents angles d'études, (C) reconstitution de l'objet en 3D[17]

## Préparation des échantillons

Pour les analyses de tomographie électronique, le protocole de préparation des grilles est légèrement modifié. Préalablement à l'analyse, la grille de microscopie (carbone à trous) est placée dans un « plasma cleaner » qui va permettre d'éliminer le plus possible de « poussière » de la grille et du porte objet. Environ 2 mg de poudre sont déposés sur la grille. Un second passage au « plasma cleaner » a ensuite lieu, puis la grille est placée sur le porte-objet.. Après l'étude de la grille pour un angle de tilt nul, il faut sélectionner une particule isolée et présentant la meilleure orientation possible via-à-vis de la rotation permise par le porte-objet. Une acquisition est ensuite lancée tous les 5°.

## ANNEXE D : MESURE DE SURFACE SPÉCIFIQUE : MÉTHODE BET<sup>3</sup>

A la fin des années 30, Brunauer, Emmet et Teller, qui donneront leurs initiales à la technique BET, poursuivent les travaux de Langmuir sur l'adsorption physique en surface des matériaux. Ils établissent que les molécules adsorbées en surface d'un matériau se trouvent sous la forme de plusieurs couches,  $s_0$ ,  $s_1$ ,  $s_2$  (cf. figure IV.13a).

Lors de l'analyse, l'adsorbable est injecté en petite quantité dans la cellule BET. Cette opération se fait à basse température, les cinétiques d'adsorption étant considérablement ralenties à cette température et facilitées. A l'aide d'un vide partiel, on diminue les pressions atteintes à des pressions inférieures à la pression atmosphérique. Lorsque la pression saturante est atteinte, il n'y a plus de phénomènes d'adsorption. A cette étape, la surface est saturée par les molécules de  $N_2$ . En augmentant progressivement la température, la quantité d'adsorbable peut être mesurée. Les données collectées, appelées isothermes d'adsorption (figure IV.13b), se présentent sous la forme d'une quantité d'atomes adsorbés en fonction d'une pression relative  $p/p^0$ . Ces isothermes peuvent se présenter sous différentes formes et sont caractéristiques de la texture des matériaux. Ils ne seront pas discutés plus amplement dans cette annexe.

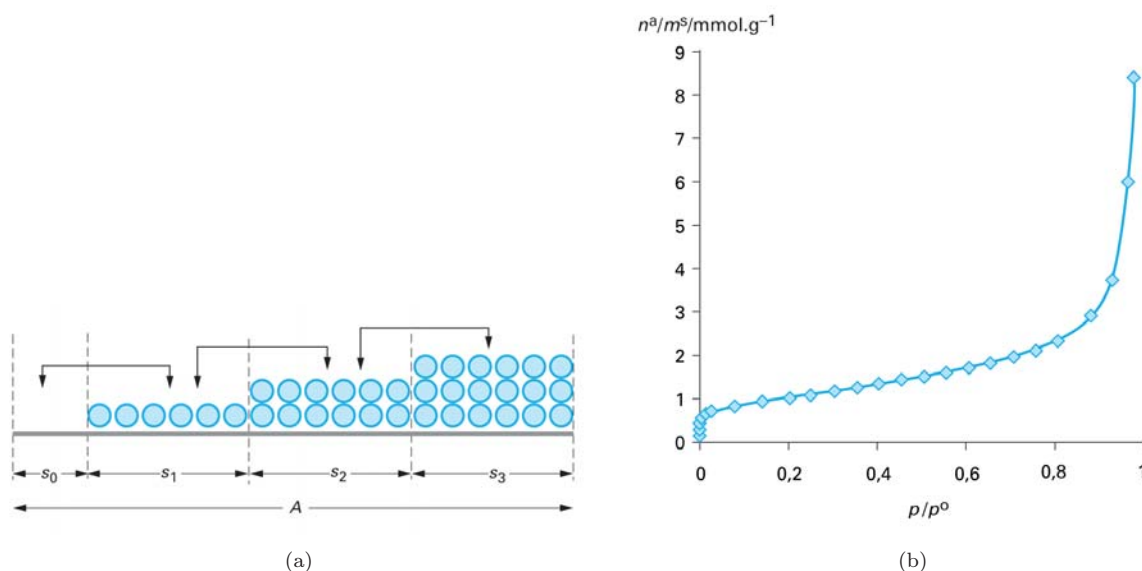


FIGURE IV.13 – a) Adsorption de molécules en surface et b) isothermes d'adsorption physique de  $N_2$  sur du Vulcan à 77 K

En supposant qu'il n'existe qu'un seul type de site d'adsorption en surface et que les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles, on peut assimiler la surface au nombre de molécules d'adsorbable nécessaires pour recouvrir la surface ( $n_m^a$ ) et à l'aire  $\sigma_m$  occupée par une molécule. Pour le diazote, le gaz utilisé lors des analyses BET au laboratoire, la valeur de  $\sigma_m$  à sa température normale de liquéfaction (77,4 K) est de  $0,162 \text{ nm}^2$ . La détermination de  $n_m^a$  se fait de manière semi-empirique à l'aide de l'équation transformée de BET (équation IV.1) :

<sup>3</sup> F. Rouquerol, L. Lucinani, P. Llwellyn, R. Denoyel et J. Rouquerol, Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, Techniques de l'ingénieur, traité Analyse et Caractérisation

$$\frac{p/p^0}{n^a(1-p/p^0)} = \frac{1}{n_m^a C} + \left[ \frac{C-1}{n_m^a C} \right] \left( \frac{p}{p^0} \right) \quad (\text{IV.1})$$

où  $p$  désigne la pression d'équilibre,  $p^0$  la pression de vapeur saturante,  $n^a$  le nombre de molécules d'adsorbable et  $C$  une constante (liée à l'énergie d'adsorption de la première couche, à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbable et à la température  $T$ ).

Ainsi, à l'aide des isothermes d'adsorption évoquées précédemment, il est possible de calculer une aire spécifique par gramme de produit à partir de graphes de type  $n^a/m^s = f(p/p^0)$ . Cette dernière partie est directement gérée par le logiciel lors de la mesure.

**Appareillage :** La figure IV.14 présente un schéma d'un appareil BET. L'adsorbable,  $N_2$  dans notre cas, est injecté dans la cellule au moyen de pistons parfaitement calibrés. Afin de mesurer le volume mort de la cellule, de l'hélium (gros élément inerte qui ne s'adsorbe pas en surface) est utilisé avant chaque mesure.

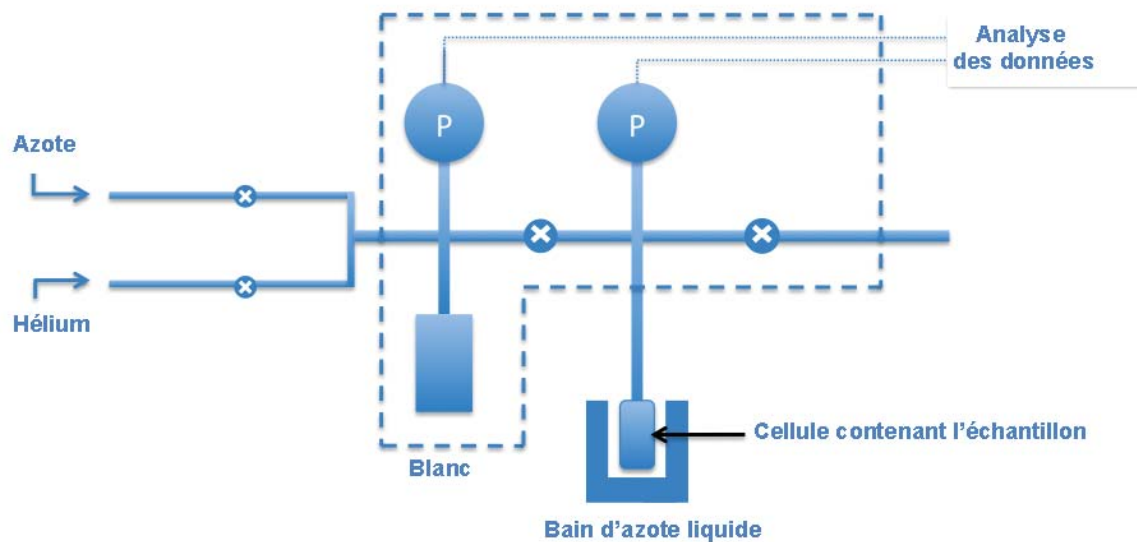


FIGURE IV.14 – Schéma d'un appareil BET

**Préparation des échantillons** L'échantillon, sous forme pulvérulente est pesé et placé dans une cellule. Il va subir un premier traitement de dégazage, à  $T = 150^\circ\text{C}$  pour les matériaux préparés à l'aide du four micro-ondes et à  $T = 300^\circ\text{C}$  pour ceux issus de la synthèse par coprécipitation. La dégazage se fait sous hélium. La poudre est ensuite à nouveau pesée avant d'être soumise à l'analyse.

## ANNEXE E : DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)<sup>4</sup>

C'est au début du XX<sup>ème</sup> siècle que Max von Laue et ses collaborateurs obtiennent sur un cristal le première diffractogramme de rayons X. Cette découverte va alors confirmer le caractère périodique et organisé de la matière. Ces recherches ont rapidement été complétées par Bragg et depuis, n'ont cessé de progresser. La diffraction des rayons X est aujourd'hui une puissante technique de routine qui permet l'étude structurale globale des poudres.

### Principe général

**Interactions Rayons X - Matière :** L'adsorption d'un rayon X par la matière conduit à plusieurs types d'interaction, au nombre de 3 :

**la diffusion incohérente** (effet Compton) a lieu entre les électrons individuels du nuage électronique et les photons X. C'est un phénomène inélastique, le photon X va perdre dans ce choc une partie de son énergie qui sera transféré à l'électron (électron de recul). Le rayonnement X résultant, incohérent, a donc une énergie plus basse. Ce phénomène est exacerbé aux grands angles et est responsable de l'élargissement des pics ou de leur dédoublement pour de grands  $\Theta$ .

**l'effet photoélectrique** repose sur les mêmes interactions que l'effet Compton. Cependant dans ce cas, le photon X va céder son énergie à un électron, appelé photoélectron qui va être expulsé de son orbitale.

**la diffusion cohérente** a lieu entre le nuage électronique de l'atome et le rayon X. C'est un phénomène élastique, qui va donc conserver l'énergie et la longueur d'onde des rayons X. Cette périodicité conduit à des phénomènes de diffusion intense pour certaines directions (phénomènes d'interférence).

Dans le cadre de la diffraction des rayons X, ce sont les phénomènes de diffusion cohérente (ou diffraction) qui sont à l'étude.

**Le phénomène de diffraction et ses conditions d'apparition :** On rappelle que la matière s'organise sous la forme de plans atomiques régulièrement disposés dans l'espace (cristal). Il y aura diffraction dans une direction si et seulement si toutes les mailles du cristal diffusent un rayonnement en phase.

Considérons une famille de plan ( $hkl$ ) tels que présentés par la figure IV.15. Une onde incidente fait avec les plans un angle  $\Theta$  appelé angle de Bragg. Tous les points du réseau réticulaire diffusent dans la même direction correspondant aux conditions de réflexion. Il y aura présence d'interférences constructives si :

$$\sin \Theta = \frac{n\lambda}{2d(hkl)} \quad (\text{IV.2})$$

La réflexion de Bragg n'a lieu que dans certaines directions discrètes.

---

4. J. Pannetier, Technique d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X et des neutrons par les poudres, Institut des matériaux de Nantes, CNRS

J.-P. Eberhart, Analyse structurale et chimique des matériaux, Dunod, Bordas, 1997

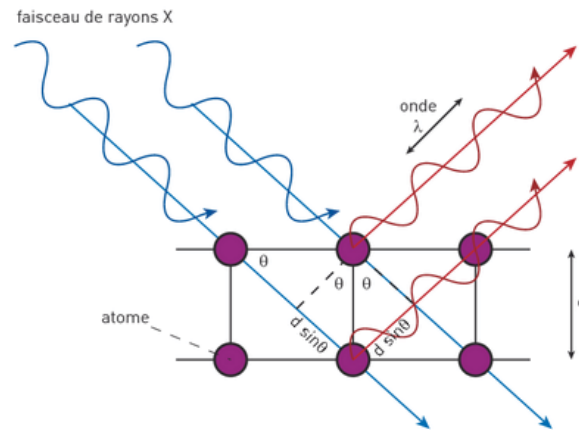


FIGURE IV.15 – Conditions de Bragg

**Appareillage :** La figure IV.16 (1) schématise la source utilisée pour créer les rayons X, le plus souvent à l'aide d'un tube de Coolidge (tube à cathode chaude). Les rayons X sont des radiations électromagnétiques de longueurs d'onde comprises entre 0,5 et 40 Å. Pour leur obtention, des électrons sont arrachés à la cathode (filament de tungstène). Ces électrons vont interagir avec la matière constitutive de la cathode, et générer un rayonnement de fluorescence X. Le rendement de production des rayons X est très faible, de l'ordre de 1%! Le reste va être dissipé sous forme de chaleur. C'est la raison pour laquelle le système est refroidi continuellement. Le choix du matériau constituant l'anticathode est donc limité : il doit être bon conducteur de chaleur et réfractaire. Selon le type d'analyse, plusieurs matériaux peuvent être sélectionnés. Des fenêtres étanches le plus souvent faites de béryllium constituent la fenêtre de sortie.

Une fois les rayons X obtenus, des collimateurs permettent d'éliminer au maximum le rayonnement diffusé par le trou de sortie. Afin de sélectionner de manière préférentielle une unique longueur d'onde  $K_{\alpha}$ , un filtre ou un monochromateur est placé après la sortie des rayons X (2). On va ainsi supprimer (ou amoindrir) la contribution des raies  $K_{\beta}$ . Les rayons X vont alors interagir avec la poudre placée sur le porte échantillon (3). Un détecteur va ensuite effectuer une rotation, la plupart du temps de 8 à 80°, autour de l'échantillon afin de mesurer le rayonnement associé à l'angle considéré.

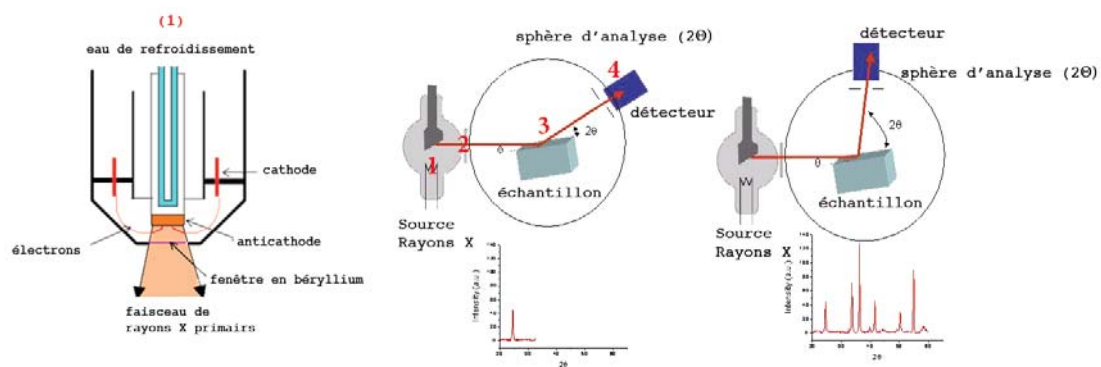


FIGURE IV.16 – Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre RX sur poudre

## Techniques d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X

Un diffractogramme RX peut nous renseigner sur trois types d'observables qui définissent les pics de diffraction :

**La position des pics** est l'information la plus couramment exploitée par les utilisateurs. Elle va permettre de renseigner sur le paramètre de maille de la structure étudiée. En reprenant la relation de Bragg (équation IV.2), on peut voir aisément que la distance inter-réticulaire  $d_h$  correspondant au pic de diffraction  $h = (hkl)$  s'obtient à partir de l'angle  $\Theta_h$  de cette raie selon la formule  $\lambda = 2d_h \sin \Theta_h$  ( $n=1$ ). Ainsi, en déterminant la position  $\Theta$  de l'angle de diffraction, on a accès aux paramètres de maille de la structure. Les très bonnes résolutions des diffractomètres actuels permettent de mesurer des paramètres de maille jusqu'au millième d'angströms. Ces résolutions sont cependant dépendantes du réglage du diffractomètre et sont directement corrélées à l'ajustement de son optique : le décalage du zéro sera notamment un paramètre à affiner (cf. § IV).

**La fonction de profil** d'intensité correspond à la distribution d'intensité autour de la position de Bragg  $2\Theta_h$ . Elle est généralement caractérisée par la largeur à mi-hauteur du pic. Les profils mesurés expérimentalement sont la convolution de plusieurs composantes :

- la distribution en longueurs d'onde du rayonnement primaire,
- les caractéristiques intrinsèques du diffractomètre,
- les profils de diffraction de l'échantillon considéré.

Ces composantes vont nous intéresser ultérieurement pour l'affinement à l'aide de la fonction 7 de Full-prof (§ IV) notamment. Les deux premières sont des caractéristiques intrinsèques du diffractomètre utilisé et constituent la fonction de résolution instrumentale (IRF). La contribution instrumentale au profil des raies a fait l'objet de multiples études<sup>5</sup> et ne sera pas abordée ici. La contribution de l'échantillon à l'élargissement des pics apporte par contre plusieurs informations sur la microstructure de l'échantillon. Il est principalement dû à deux effets :

- la taille finie  $T$  des domaines de diffraction. Dans le cas de particules de très petites tailles, l'hypothèse d'un réseau infini n'est plus valable. En conséquence, les points du réseau réciproque ne sont plus des fonctions  $\delta$  de Dirac comme évoqué plus tôt. La taille  $\Delta d^*$  devient constante, et donc dans l'espace direct,  $\Delta d/d^2$  est également constant. A l'aide de l'équation de Bragg, on obtient la relation suivante :

$$\frac{\Delta d}{d^2} = \text{constante} = \frac{-\Delta\Theta}{\tan \Theta} = \frac{-\Delta 2\Theta \cos \Theta}{\lambda} \quad (\text{IV.3})$$

L'élargissement  $\Delta 2\Theta$  est ainsi donné par la relation :

$$\Delta 2\Theta = \text{constante} * \frac{\lambda}{\cos \Theta}$$

En se basant sur cette relation, Scherrer a montré que :

$$\Delta 2\theta = \frac{K\lambda}{T \cos \Theta} \quad \text{équation de Debye Scherrer} \quad (\text{IV.4})$$

où  $T$  est l'épaisseur du domaine de diffraction et  $K$ , la constante de Scherrer, une constante sans dimension. Cette relation est couramment utilisée pour calculer la taille des cristallites d'un échantillon.

5. L. Alexander, The synthesis of X-Ray spectrometer line profiles with application to crystallite size measurements Journal of Applied Physics, 1954, 25, 155-161

P. Suortti et R.I.M. Young, The Rietveld method Bragg reflection profile shape in X-ray powder diffraction patterns Oxford University Press, 1993, 167-185

- l'élargissement de distorsions qui définit dans l'espace réel des variations ponctuelles de distances inter-réticulaires.

Une fois la contribution due à l'instrumentation écartée, la largeur de pic restante est donc due à la taille et la déformation des particules.

**L'intensité des pics de diffraction** enregistrée dépend du type de la géométrie de diffraction utilisée. Au laboratoire, les diffractomètres sont équipés d'un montage en réflexion appelé Bragg-Brentano. Pour ce type d'appareillage, l'intensité des pics de diffraction est directement liée à l'équation :

$$I_h = \left( \frac{I_0 \lambda^3 l_s}{64\pi R} \right) \frac{1}{\mu} \left( \frac{e^2}{m_e c^2} \right) \frac{j_h}{V_c^2} L_p |F_h|^2 \quad (\text{IV.5})$$

où  $I_0$  est l'intensité du faisceau incident,  $\lambda$  la longueur d'onde de la radiation utilisée,  $l_s$  la hauteur de la fente du détecteur,  $R$  la distance échantillon-détecteur,  $\mu$  le coefficient linéaire d'absorption de l'échantillon,  $j_h$  la multiplicité de la réflexion  $h$ ,  $V$  le volume irradié de l'échantillon,  $L_p$  la combinaison des facteurs de Lorentz et de polarisation,  $F_h$  le facteur de structure. Le paramètre important qu'il faut noter ici est que l'intensité des pics est directement liée au facteur de structure de l'échantillon. Or, le facteur de structure nous renseigne entre autres sur l'arrangement des atomes dans la maille élémentaire. L'évaluation de ces intensités est donc indispensable à l'affinement des structures cristallines.

## Affinement LeBail

La composition de nos échantillons étant préalablement connues, nous n'avons pas eu besoin d'utiliser une recherche de phase dans le cadre de cette thèse. Le groupe d'espace, ainsi que le paramètre de maille approximatif de la structure étaient des données disponibles. L'affinement dit de « LeBail » est un affinement sans contrainte structurale. Il se différencie en cela de l'affinement Rietveld, qui n'a pas été utilisé dans le cadre de cette thèse. Les analyses réalisées sur les diffractogrammes RX concernent principalement des déterminations de paramètres de maille et de tailles de cristallites. Ces trois informations ont été obtenues après des affinements réalisés avec le logiciel Fullprof©.

### Utilisation de la fonction 5 de Fullprof©

La fonction 5 de Fullprof© est une fonction dite Pseudo-Voigt (PV) « classique ». Cette fonction est une combinaison linéaire d'une fonction Gaussienne (G) et Lorentzienne (L) :

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

Dans ce modèle mathématique, l'évolution de la largeur à mi-hauteur provient principalement des trois contributions décrites précédemment : l'instrument de mesure, la taille des domaines cohérents et les micro-contraintes. La largeur à mi-hauteur ( $H$ ) s'exprime selon l'expression mathématique :

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

La loi de Cagliotti permet d'évaluer la contribution expérimentale grâce à la relation :

$$H_{ins}^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$$

dans lesquels  $U$ ,  $V$  et  $W$  sont des valeurs issues de l'affinement d'un composé référence.  $H_L^2$  et  $H_d^2$  représentent respectivement la contribution due à la taille des cristallites et celle due aux micro-contraintes.



Dans la pratique, la fonction 5 a été utilisée principalement pour l'affinement du paramètre de maille des différents composés. Les contributions dues à la taille des cristallites et aux micro-contraintes sont en effet généralement déterminées grâce à une fonction de type « Thompson-Cox-Hasting » qui sera détaillée dans la partie suivante.

### Utilisation de la fonction 7 de Fullprof©

La fonction 7 de Fullprof© est donc plus appropriée à l'étude de la taille des cristallites et des micro-contraintes. En effet, dans cet affinement mathématique, les contributions gaussiennes et lorentziennes associées sont prises en compte. La largeur à mi-hauteur ( $H$ ) va être exprimée à l'aide des deux relations :

$$H_g^2 = H_{ins,g}^2 + H_{L,g}^2 + H_{d,g}^2 = H_{ins,g}^2 + \frac{IG}{\cos^2 \theta} + DST^2 \tan^2 \theta$$

$$H_l = H_{ins,l} + H_{L,l} + H_{d,l} = H_{ins,l} + \frac{Y}{\cos \theta} + X \tan \theta$$

Le composé  $LaB_6$  est utilisé comme référence ( $H_{ins}$ ).

## Préparation des échantillons

Pour un compteur de routine, la poudre à analyser est disposée après broyage sur un porte échantillon en aluminium ou PVC (illustration figure IV.17). Le surplus de matière est ôté à l'aide d'une plaque de verre afin que la surface soit plane. Pour les compteurs lents, la poudre est préalablement tamisée à l'aide d'un tamis  $50 \mu m$ . Une lame de rasoir sera ensuite utilisée pour disposer la poudre sur la plaque, la séparant finement, afin d'éviter une quelconque orientation préférentielle des grains.

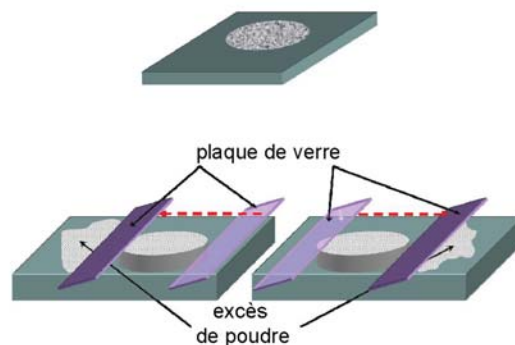


FIGURE IV.17 – Préparation d'une plaque de DRX

## ANNEXE F : ABSORPTION DES RAYONS X : XAFS<sup>6</sup>

Avec l'apparition des synchrotrons, il a été possible de développer des techniques de caractérisation employant des rayons X de hautes énergies. Ainsi, la spectroscopie par absorption de rayons X (X-rays Absorption Fine Structure) est utilisée pour déterminer la structure physique et chimique de la matière (organisée ou pas) à l'échelle atomique. En modifiant l'énergie des rayons X, on peut étudier la presque totalité du tableau périodique.

La technique consiste à exciter par rayonnement X un électron de cœur de l'élément, ici les électrons au seuil K du fer (les électrons 1s), et à l'envoyer sous forme de photo-électron dans un continuum d'énergie ( $E > E_0$ ). Le nombre d'onde de k est donné par la relation  $k = \sqrt{\frac{2m(E-E_0)}{\hbar}}$ . On définit  $\mu_E$  la probabilité de transition d'un électron de l'état fondamental vers un état excité. Cette transition obéit aux règles de Laporte. Les transitions autorisées sont de types  $\Delta S = 0$ ,  $\Delta L = \pm 1$  et  $\Delta J = 0, \pm 1$  où  $\Delta S$  représente la variation d'état de spin avant et après la transition,  $\Delta L$  la variation du moment orbitalaire et  $\Delta J$ , le moment total ( $J = L + S$ ). Dans le cas du fer, et de l'éjection d'un électron s ( $l = 0$ ), la seule transition autorisée est une transition vers les niveaux atomiques de symétrie p ( $\Delta l = \pm 1$ ).

Les spectres XAFS présentent la probabilité de saut en fonction de l'énergie du photo-électron émis. Ils se décomposent en deux parties (cf. figure IV.18) :

**la partie XANES** (X-rays Absorption Near Edge Spectroscopy) représente la partie située à  $\pm 50$  eV du saut d'absorption. La partie des énergies inférieures à  $E_0$ , l'énergie nécessaire au saut d'absorption, est appelée pré-seuil. Les transitions électroniques impliquées sont de moindre énergie, généralement vers les orbitales 3d du métal. En augmentant l'énergie des rayons X, le coefficient d'absorption  $\mu_E$  augmente, ce qui traduit la présence du seuil d'absorption. En augmentant encore l'énergie, s'approchant ainsi de l'énergie d'ionisation  $E_0$ , et la dépassant, on va expulser le photo-électron vers un continuum d'énergie. Ce photo-électron émis possède une énergie cinétique et un libre parcours moyen et est susceptible d'interagir avec ses voisins proches dans des phénomènes de diffusion multiple. En conséquence, l'étude de cette zone est particulièrement utile pour déterminer le degré d'oxydation et le type de site occupé par l'élément étudié.

**la partie EXAFS** (Extended X-rays Absorptions Fine Structure Spectroscopy) représente la partie environ 50 eV après le saut d'absorption. Elle correspond à une situation où l'électron est éjecté vers le continuum d'énergie avec une énergie cinétique importante. En raison de cette haute énergie, le libre parcours moyen du photo-électron est relativement court. Les informations obtenues concernent donc plus particulièrement des interactions de diffusion faible avec les plus proches voisins. (cf. figure IV.18). L'ensemble de ces interactions renseigne sur la distance entre l'élément considéré et ses premiers voisins ainsi que sur le nombre de liaisons impliquées. Cependant, cette zone est plus délicate à analyser et nécessite un très bon ratio signal / bruit afin d'être exploitable.

---

6. M. Newville, Fundamentals of XAFS, Consortium for Advanced Radiation Sources, University of Chicago, 2004

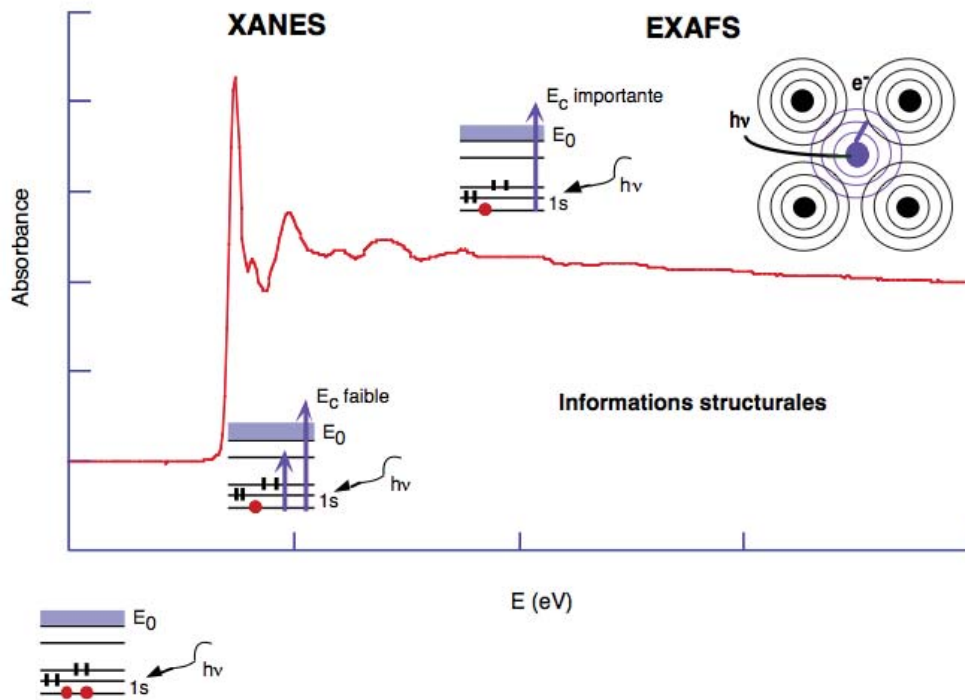


FIGURE IV.18 – Principe générale de l'absorption de photons X : partie XANES et EXAFS

Plusieurs traitements mathématiques sont nécessaires pour exploiter les données (à l'aide des logiciels Athena et Viper notamment). Ce point ne sera pas détaillé dans cette annexe. Les rayons X utilisés étant de très haute énergie, les analyses ont été réalisées à l'ESRF à Grenoble.

**Préparation des échantillons :** Les mesures sont effectuées en fluorescence en raison de la petite quantité de fer dans les échantillons. Une pastille est préparée avec de la cellulose, qui est transparente aux rayons X.

## ANNEXE G : SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE À TRANSFORMÉE DE FOURIER PAR RÉFLEXION DIFFUSE (DRIFT)<sup>7</sup>

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier par réflexion diffuse repose sur les mêmes principes fondamentaux que la spectroscopie IR classique, même si ce sont les rayonnements diffusés qui sont traités. La DRIFT s'utilise principalement sur des matériaux pulvérulents et permet d'identifier les espèces en surface.

Les interactions rayonnement-matière concernées sont d'une énergie plus faible que la spectroscopie UV-Visible (de 0 à plusieurs milliers de  $\text{cm}^{-1}$ ). En première approximation, l'énergie d'une molécule peut être séparée en trois composantes :  $E_{total} = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}$  avec  $E_{el}$  l'énergie des électrons de la molécule,  $E_{vib}$  l'énergie de vibration des atomes et  $E_{rot}$  l'énergie de rotation des molécules. Les périodes de chaque phénomène (vibration, rotation et mouvement des électrons) ne sont pas les mêmes. Pour l'étude par spectroscopie infrarouge ce sont les phénomènes de transitions vibrationnelles qui sont étudiés, de  $10^2$  à  $10^4 \text{cm}^{-1}$ . Les transitions vibrationnelles résultent de l'absorption d'un photon dans la région infrarouge. On va ainsi faire intervenir une notion de fréquence de résonance associée à l'énergie du photon permettant la transition vibrationnelle.

Un faisceau IR va interagir avec la surface de la pastille. D'après les équations de Fresnel, une partie va être réfléchiée et l'autre réfractée. L'absorption se fait selon la loi de Beer-Lambert :  $I = I_0 \exp^{-K_T x}$  où  $I$  est l'intensité transmise,  $I_0$  l'intensité initiale,  $x$  l'épaisseur de l'échantillon et  $K_T$  le coefficient d'absorption. La réflexion diffuse regroupe l'ensemble des phénomènes de type réflexion, réfraction, diffraction et absorption.

Afin d'augmenter la résolution des différents spectres obtenus, le modèle mathématique de Kubelka-Munk est utilisé. Ainsi, dans le cas où le composé est dilué dans du KBr, on considère qu'il existe une relation linéaire entre la concentration de l'échantillon et l'intensité spectrale. C'est pour cette raison que les spectres sont exprimés en intensité K-M (pour Kubelka-Munk) en fonction du nombre d'onde.

**Appareillage :** La figure IV.19 présente le type d'appareil utilisé pour ces analyses. Le faisceau infrarouge est concentré sur un miroir avant d'interagir avec l'échantillon (réflexion, réfraction, diffraction et absorption). Le faisceau résultant est redirigé vers le miroir. L'appareil utilisé à l'ISM est en outre muni d'une cellule permettant une élévation de la température *in situ* sous atmosphère contrôlée.

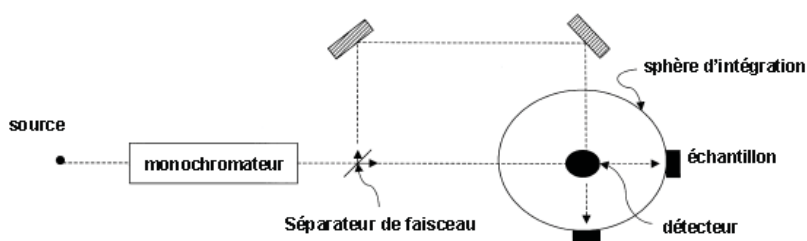


FIGURE IV.19 – Schéma d'un spectromètre à réflexion diffuse

7. K. Nakamoto, Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, Wiley, 2009

J. Torrent et V. Barró, Diffuse reflectance spectroscopy, chapitre 13 de Methods of Soil Analysis. Part 5. Mineralogical Methods, Soil Science Society of America, 2008

B.M. Weckhuysen et R.A. Schoonheydt, Recent progress in diffuse reflectance spectroscopy of supported metal oxide catalysts, Catalysis Today, 49, 441-451, 1999

**Préparation des échantillons :** Afin de réaliser les analyses, des pastilles de KBr contenant le produit sont réalisées. Le KBr a été choisi car il est transparent au rayonnement infrarouge. Avant la mise en forme sous forme de pastille, la poudre est broyée et bien mélangée. Préalablement à l'analyse, un blanc est fait (pastille de KBr).

## ANNEXE H : SPECTROMÉTRIE DE PHOTOÉLECTRONS X (XPS)<sup>8</sup>

La spectrométrie de photoélectrons X (X-rays Photoelectron spectroscopy) est la technique de choix pour analyser les surfaces des matériaux, ainsi que leurs degrés d'oxydation. Basée sur l'étude des interactions entre un photon et la matière, l'XPS est une technique couramment utilisée depuis le milieu des années 80, après son développement au milieu des années 50 par K. Siegbahn (prix Nobel de physique 1981).

**Principe et appareillage :** Le faisceau incident est constitué de photons, et après interaction avec la matière, un électron est éjecté (effet photoélectrique). L'énergie de cet électron est directement liée à l'énergie de liaison de l'électron dans sa couche orbitale. En mesurant l'énergie de l'électron émis, discrète et donc dépendante de l'élément et de son degré d'oxydation, on va pouvoir identifier les différents constituants de la matière.

L'analyse XPS est une technique de surface. Elle permet de sonder la matière sur 4 ou 5 couches atomiques.

Les photons X sont produits à l'aide d'un tube à rayons X constitué d'une anode d'aluminium et vont ensuite interagir avec l'échantillon. Les électrons expulsés après interaction entre les photons X et la matière sont ensuite collectés et leur énergie analysée. Afin de limiter les interactions avec des molécules polluantes (H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, ...), le système est placé sous ultravide.

**Préparation des échantillons :** La poudre est disposée sur une plaque et va subir un décapage chimique permettant de supprimer les premières couches atomiques.

---

8. <http://www.biophyresearch.com/pdf/esca.pdf>

## ANNEXE I : SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER<sup>9</sup>

Autrement appelée résonance gamma nucléaire, la spectroscopie Mössbauer consiste en l'analyse de l'absorption résonante de photons  $\gamma$  (rayonnements de très haute fréquence, et donc, de très haute énergie). C'est une technique de sonde locale non destructive mise au point dans les années 50 par Rudolphe Mössbauer. Ses recherches sur l'absorption des rayons  $\gamma$  par les noyaux lui vaudront un prix Nobel de Physique en 1961. La technique renseigne notamment sur les noyaux et en particulier sur leur état de vibration, la densité électronique locale ou encore le moment magnétique effectif. En d'autres termes, c'est une technique complète qui permet de sonder l'état de valence, les liaisons et positions des atomes d'étude dans le réseau cristallin, ou encore la structure électronique ou magnétique de l'échantillon. Une cinquantaine d'éléments peuvent être analysés par spectroscopie Mössbauer, les plus utilisés étant le fer et l'étain.

### Principe :

L'effet Mössbauer repose sur l'excitation d'un noyau émetteur S (pour Source) par une source radionucléaire. Lors de la désexcitation de S, un photon  $\gamma$  est émis. Ce photon peut être absorbé par un noyau absorbeur A identique, qui passe alors à son tour dans un état excité (cf. figure IV.20). Ce phénomène s'appelle l'absorption résonnante de photons.

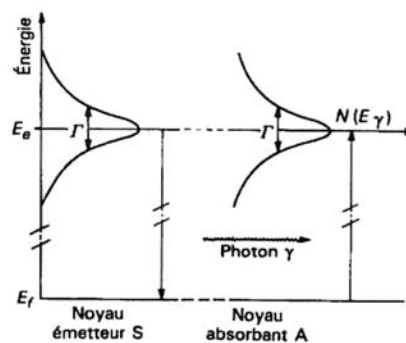


FIGURE IV.20 – Principe de la résonance gamma nucléaire

La distribution en énergie des photons émis et absorbés est de forme lorentzienne :

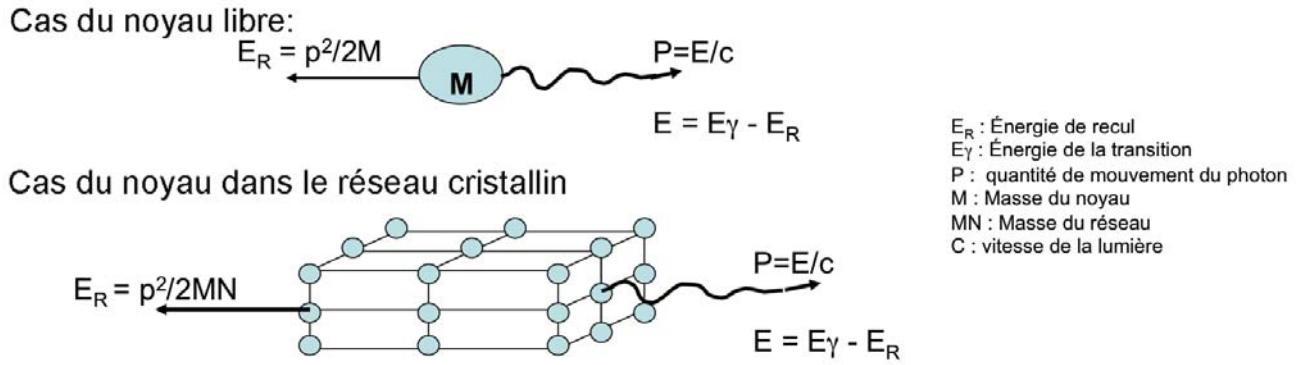
$$F(E) = [(E - E_\gamma)^2 + (\Gamma/2)^2]^{-1}$$

avec  $\Gamma$  la largeur énergétique de la lorentzienne telle que  $\Gamma = \frac{h}{2\tau}$ ,  $h$ , constante de Planck et  $\tau$  le temps de vie au niveau excité de l'ordre de  $10^{-7}$  à  $10^{-9}$  s.  $\Gamma$  est donc de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-8}$  eV.

Concrètement, ce phénomène d'absorption résonnante est très rare. En effet, lorsqu'un noyau émet ou absorbe un photon, il subit une énergie de recul  $E_R$  d'énergie  $E_r = p^2/2M$  dans le cas d'un noyau libre ou  $E_R = p^2/2MN$  dans le cas d'un noyau dans un champ cristallin (figure IV.21).

9. J.-P. Eymery et J. Teillet, Spectrométrie Mössbauer, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation  
A. Wattiaux, IR CNRS, cours sur la spectrométrie Mössbauer, avril 2012



FIGURE IV.21 – Énergie de recul du noyau lorsqu'il émet ou absorbe un photon  $\gamma$ 

En raison de cette énergie de recul notamment, la résonance entre le noyau émetteur et le noyau source est fortement diminuée. Dans certains cas cependant, ce phénomène de résonance existe, l'énergie de recul étant négligeable. Pour être un noyau « Mössbauer », les noyaux sources et émetteurs doivent présenter la même transition nucléaire (par exemple,  $3/2-1/2$  dans le cas du fer). Le temps de vie du niveau excité est en outre suffisamment long pour que  $\Gamma$ , la largeur de raie, soit petite (meilleure résolution). Pour finir, l'étude ne peut se faire que sur des solides cristallisés (nécessité d'interactions fortes entre les atomes).

**Le facteur de Lamb-Mössbauer,  $f$**  quantifie la fraction des noyaux qui émet ou absorbe un photon doté de toute son énergie. Dans le cas d'un solide isotrope,  $f$  s'exprime :

$$f = \exp \left[ -\frac{E_\gamma^2 \langle x^2 \rangle}{(\hbar c)^2} \right]$$

avec  $\langle x^2 \rangle$  l'amplitude quadratique de la vibration atomique. On peut donc voir facilement que si  $E_0$  ou  $\langle x^2 \rangle$  augmente,  $f$  diminue et aucune information n'est disponible. Ainsi,  $E_0$ , le retour d'un état excité vers un état fondamental, doit être inférieur à 100 keV. Dans le cas du fer, l'élément à l'étude dans cette thèse,  $f$  est proche de 0,8 à température ambiante. Comme  $\langle x^2 \rangle$  est directement dépendant de la température, les mesures de Mössbauer sont souvent réalisées à basse température (4,2 K) afin d'augmenter la valeur de  $f$ .

**Les interactions nucléaires hyperfines** sont dues à la présence de perturbations de type électrique et magnétique au sein du solide cristallisé. Ces phénomènes conduisent à des transitions ou des levées de dégénérescence des niveaux nucléaires. On appelle ces interactions les interactions nucléaires hyperfines :

- Le déplacement isomérique  $\delta$  est proportionnel à la densité électronique autour du noyau et à l'écart relatif du rayon nucléaire entre l'état fondamental et l'état excité. Par définition,  $\delta = E_a - E_s = \frac{2\pi}{3} Z e^2 R^2 \left( \frac{\Delta R}{R} \right) \left\{ |\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2 \right\}$  (cf. fig.IV.22a).  $\delta$  est toujours donné par rapport à un étalon. Généralement dans le cas du fer, c'est la valeur de  $\delta$  du fer métallique (Fer- $\alpha$ ) qui est utilisée.  $\frac{\Delta R}{R}$  représente l'écart relatif du rayon nucléaire entre l'état fondamental et l'état excité. Son signe est important, car il permet de rendre compte de la ionicité (ou de la covalence) de la liaison. Plus  $\delta$  est important, plus la liaison est ionique. Le déplacement isomérique est donc un paramètre important car il renseigne à la fois sur l'état d'oxydation, la coordinence ainsi que la covalence de l'atome sonde.

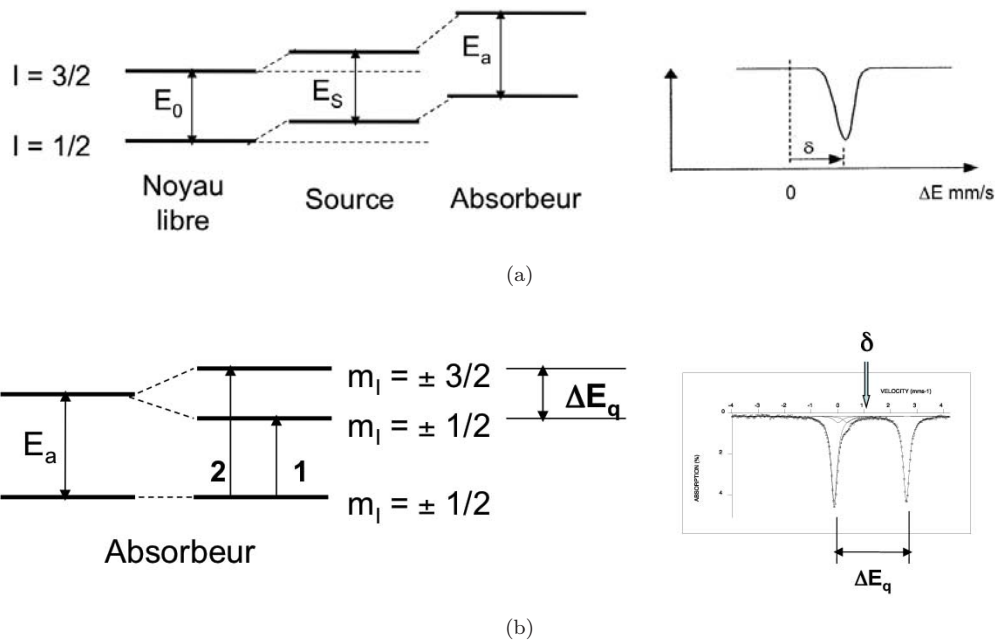


FIGURE IV.22 – a) Déplacement isomérique et b) éclatement quadrupolaire

- L'éclatement quadrupolaire dépend essentiellement des électrons de valence et des ions entourant le noyau (plus particulièrement à une dissymétrie de charges autour du noyau). En raison d'une levée de dégénérescence des niveaux nucléaires de l'adsorbé, plusieurs transitions sont possibles (cf. figure IV.22b). L'éclatement quadrupolaire traduit l'interaction entre le moment quadrupolaire nucléaire et le gradient de champ électrique local du site,  $\Delta = \frac{1}{2}eQV_{ZZ}(1 + \frac{\eta^2}{3})^{1/2}$ .  $eQ$  est le moment quadratique du noyau dans son état excité (0,28 barn pour le  $^{57}\text{Fe}$ ).  $V_{ZZ}$  représente la composante principale du gradient de champ électrique. Elle se décompose en deux contributions : la contribution de valence, provenant des électrons de valence du noyau (distribution électronique anisotrope) et la contribution de réseau, prenant en compte l'influence des ions entourant l'absorbé.  $\eta$  est le paramètre d'asymétrie ( $\eta = -(V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ ). Dans le cas du  $\text{Fe}^{3+}$ , on utilise la valeur de l'éclatement quadrupolaire pour évaluer la déformation du site et la distribution cationique autour de l'atome sonde. Plus  $\Delta$  est important, plus le site est déformé.
- Le champ hyperfin est un paramètre qui n'a pas été exploité pendant cette thèse. L'interaction entre un champ magnétique  $H$  résultant de l'environnement de l'ion absorbé et son spin nucléaire  $I$  conduit à une levée de dégénérescence de type  $2I+1$ . Ce paramètre permet de rendre compte principalement des températures d'ordre dans les solides d'étude.
- La largeur de raie  $\Gamma$  dépend de  $\tau$ , le temps de vie au niveau excité. Cette grandeur est associée à la présence d'inhomogénéités locales (désordre, stoechiométrie,...) et des processus de relaxation.  $\tau$  est compris entre  $10^{-6}$  et  $10^{-8}$  eV.

### Exploitation des résultats :

Afin d'analyser un spectre Mössbauer, les paramètres hyperfins sont déterminés après affinement lorentzien des spectres. Le déplacement isomérique est calculé de façon à être au barycentre des différentes contributions.

**Appareillage :** Il existe deux grandes familles de spectromètres Mössbauer : en transmission ou d'électrons de conversion (détection des électrons rétrodiffusés qui portent la structure hyperfine des noyaux sondes). La première famille d'appareils est la plus classique et la plus facile à mettre en oeuvre. Les constituants d'un spectromètre Mössbauer sont schématisés figure IV.23.

Pour déterminer les niveaux d'énergie du noyau Mössbauer dans l'échantillon (autrement appelé absorbant), on modifie l'énergie  $E_\gamma$  des photons  $\gamma$  émis par l'émetteur (une source radioactive contenant l'isotope dans son état excité, fig.IV.23-1). Pour modifier cette énergie, on utilise un vibreur (fig.IV.23-2) (accélération constante). C'est pour cette raison que les spectres Mössbauer sont exprimés en  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les photons  $\gamma$  sont ensuite recueillis par un compteur (fig.IV.23-3) et le signal sera amplifié avant d'être analysé par ordinateur (fig.IV.23-4).

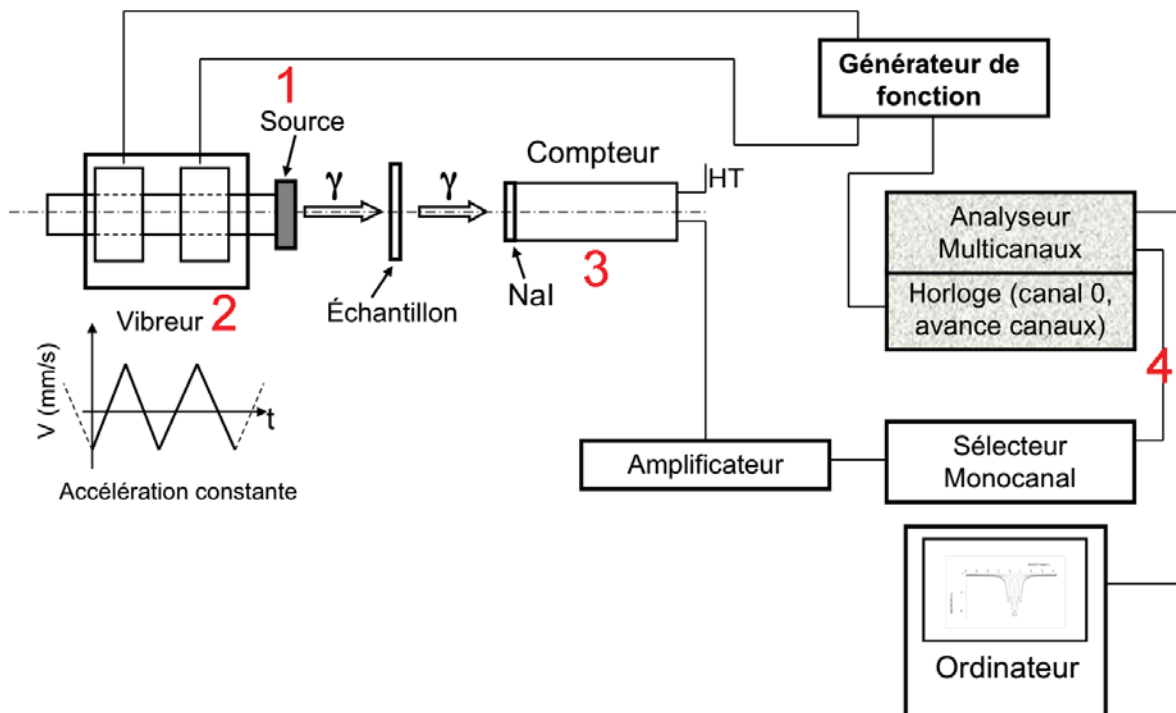


FIGURE IV.23 – Schéma d'un appareil Mössbauer en transmission

**Préparation des échantillons :** Les échantillons sous forme pulvérulente sont placés dans une cellule constituée de deux membranes en mylar maintenant la poudre, préparée en boîte à gant ou non. La cellule est ensuite fixée sur le banc Mössbauer.

## ANNEXE J : RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE (RPE)<sup>10</sup>

La résonance paramagnétique électronique est basée sur l'interaction entre les moments magnétiques des électrons de la matière et un champ magnétique externe. Développée dans les années 50, elle permet l'étude d'éléments présentant un état paramagnétique, et donc des électrons célibataires. En chimie inorganique, ses applications sont multiples : sonder la présence de défauts, les degrés d'oxydation des espèces rencontrées ainsi que la symétrie de leur environnement, les interactions hyperfines et pour une étude en température, les différentes transitions de phases. C'est une technique de caractérisation à l'échelle locale.

### Principe :

Sous l'effet du champ magnétique créé par un aimant autour de l'échantillon, les électrons non appariés vont tous s'orienter de la même façon. On apporte alors de l'énergie au système au moyen de micro-ondes, qui vont permettre une modification de l'état de spin des électrons et qu'on va analyser. Dans le cas de la RPE, le champ magnétique est produit par des micro-ondes d'une fréquence de 9,5 GHz (dans notre cas). Comme pour la spectroscopie Mössbauer, plusieurs paramètres sont associés au phénomène et vont renseigner sur l'état de la matière.

**L' effet Zeeman et le facteur g** représentent deux paramètres clés de la RPE. Sous l'effet du champ magnétique, les spins vont s'orienter dans deux directions, parallèle ou antiparallèle : c'est l'effet Zeeman. Deux états de spins différents associés à deux énergies distinctes sont donc possibles. L'énergie d'un niveau est donné par la relation  $W_Z = g\beta H$  où  $g$  est égal à 2,00232 pour un électron libre,  $\beta$  est le magnéton de Bohr et  $H$  le champ magnétique.  $g$  peut être calculé grâce à la relation  $g = \frac{h\nu}{\beta H}$ . Dans le cas d'un système isotrope,  $g$  est identique dans les trois directions  $x$ ,  $y$  et  $z$ . On peut ainsi introduire les notions de  $g_{eff}$ , la valeur de  $g$  moyennée dans les trois directions. Lorsque le système dispose de plusieurs axes de symétrie, on va retrouver les notions de  $g_{\perp}$  et  $g_{//}$  évoquée dans la partie résultat. Ces deux valeurs de  $g$  correspondent à une symétrie axiale.

**Le couplage spin-orbite** rend compte du mouvement électronique autour du noyau. Ce paramètre, en modifiant la valeur du facteur  $g$ , va donc renseigner principalement sur la nature des ions présents, le degré d'oxydation et la symétrie de l'environnement.

**Les interactions hyperfines** concernent les interactions entre le spin électronique et le spin du noyau. Elles sont de faible importance par rapport à l'effet Zeeman. L'échelle de temps est proche de la ns.

**Les interactions fines** sont les interactions entre spins électroniques, de type dipôle-dipôle. Ces interactions vont résulter en un éclatement des niveaux à champ nul. Les deux grandeurs  $D$  et  $E$  évoquées dans la partie « résultats » rendent compte respectivement de l'éclatement axial et orthorhombique.

D'autres interactions (dipolaires, influence du champ cristallin) peuvent également modifier les spectres RPE obtenus. Nous n'entrerons pas dans les détails ici.

---

10. M. Duttine, Recherche de provenance de quartz et d'obsidiennes préhistoriques en Europe occidentale. Apports de la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE), 2005

J.M. Bassat, Cours de RPE, 2008

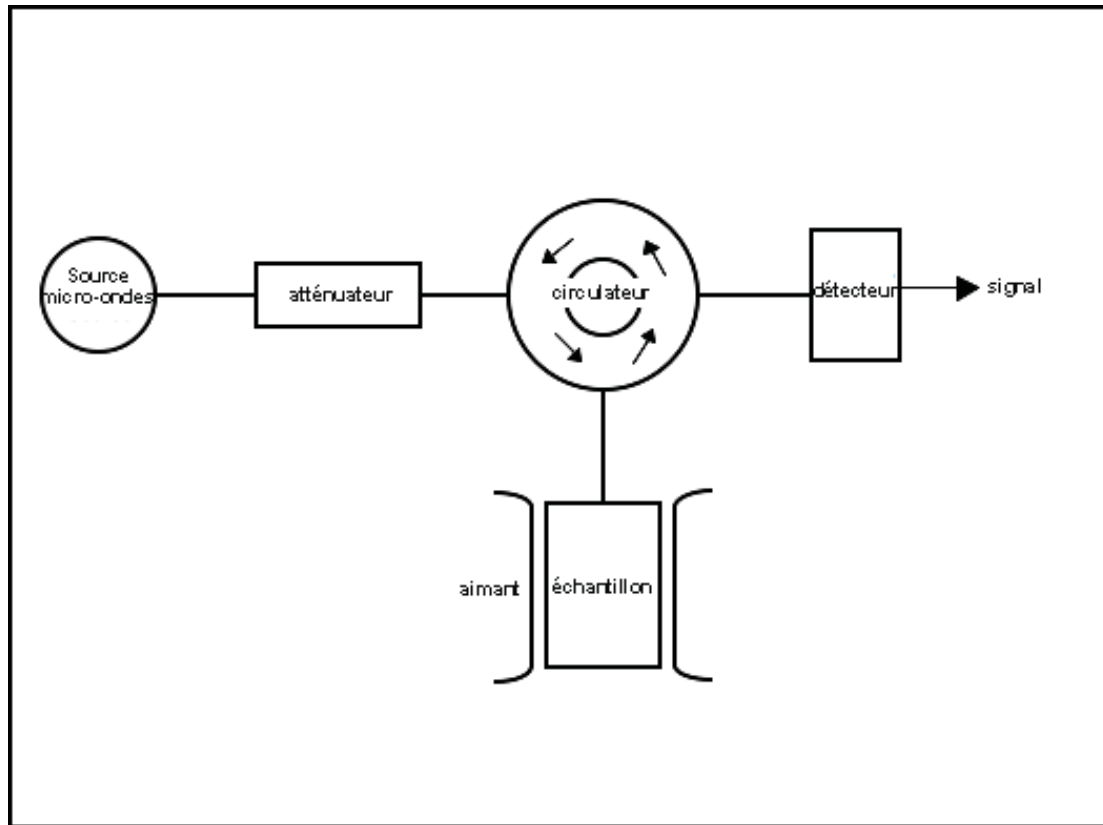


FIGURE IV.24 – Schéma d'un spectromètre RPE

### Appareillage :

Contrairement aux fours micro-ondes où les ondes sont générées par un magnétron, dans le cas de la RPE, les micro-ondes sont produites par un diode gun. La fréquence des ondes est ensuite modulée dans un atténuateur avant d'être envoyées vers l'échantillon (cf. figure IV.24). Les micro-ondes réfléchies sont ensuite analysées par le détecteur. Un circulateur permet de différencier les micro-ondes entrantes et sortantes (après interactions avec l'échantillon). Les champs électromagnétiques entourant l'échantillon sont produits par des électro-aimants.

## ANNEXE K : ANALYSES THERMOGRAVIMÉTRIQUES (ATG) ET THERMODIFFÉRENTIELLES (ATD)

Couramment utilisée depuis le 19<sup>ème</sup> siècle, les analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles permettent d'évaluer les pertes de masses et chaleur d'un matériau lorsqu'il est soumis à un gradient de température, sous atmosphère contrôlée ou non.

La figure IV.25a présente le schéma de fonctionnement d'une machine ATG/ATD. La poudre est placée dans une nacelle inerte (le plus couramment en platine ou alumine) suspendue. Elle va ensuite être soumise à une élévation de température dans l'enceinte, sous atmosphère contrôlée. Le programme en température est fixé par l'utilisateur.

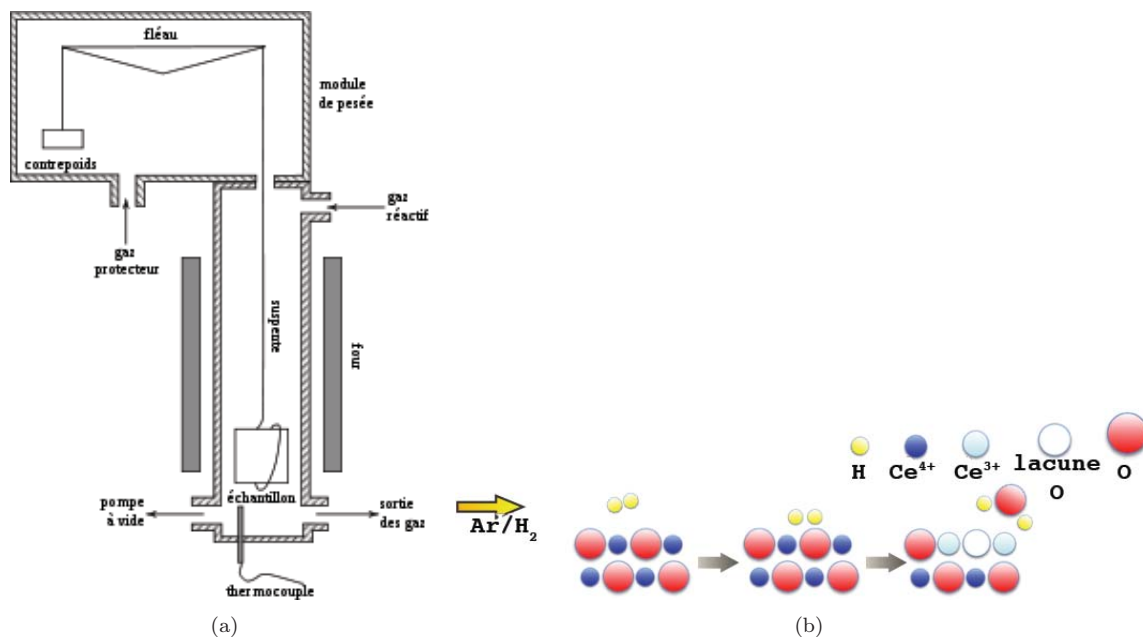


FIGURE IV.25 – Mode de fonctionnement d'une machine ATG/ATD (a) et recombinaison de l'oxygène du support avec l'atmosphère hydrogénée (b)

**Analyse Thermogravimétrique :** La masse de l'échantillon est susceptible de changer sous l'effet de la température. Par exemple, dans le cas d'une ATG sous  $\text{H}_2$  et si on considère notre échantillon, un oxyde, l'oxygène du matériau est susceptible de se combiner avec le dihydrogène de l'enceinte (figure IV.25b). Le poids du système « nacelle+poudre » est donc minutieusement suivi au cours de l'expérience et apporte dans notre cas des informations sur la réductibilité de nos composés.

**Analyse ThermoDifférentielle :** L'analyse thermodifférentielle est couramment couplée avec l'ATG. Elle permet de mesurer la différence de chaleur entre l'enceinte et le système « enceinte + échantillon » lors de l'expérience. Sous l'effet de l'augmentation de la température, l'état physico-chimique du matériau est susceptible d'être modifié. Cette modification (adsorption d'un gaz, changement de phase, transition vitreuse, liquéfaction,...) est associée à un phénomène endo- ou exothermique qui peut être mesuré dans l'ATD à l'aide d'un thermocouple. Cette technique permet ainsi bien souvent d'associer une température spécifique à un phénomène physico-chimique spécifique du matériau.