Effet stabilisant de cations sur l'évolution texturale d'un oxyde de cérium. Étude expérimentale et modélisation.

Marie Prin

▶ **To cite this version:**

Marie Prin. Effet stabilisant de cations sur l'évolution texturale d'un oxyde de cérium. Étude expérimentale et modélisation.. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1991. Français. NNT : 1991INPG4207 . tel-00844646

HAL Id: tel-00844646

https://theses.hal.science/tel-00844646

Submitted on 15 Jul 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.

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

N° d'ordre 50 CD

THESE

Présentée par

Marie PRIN

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

EFFET STABILISANT DE CATIONS SUR L'EVOLUTION TEXTURALE D'UN OXYDE DE CERIUM : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION

Soutenue à Saint-Etienne le 7 juin 1991

COMPOSITION du JURY

Monsieur	**M. SOUSTELLE**	**Président**
Messieurs	**M. CAILLET** **J.C. COLSON**	**Rapporteurs**
Messieurs	**P. NORTIER** **V. PERRICHON**	**Examinateurs**
Madame	**M. PIJOLAT**	

Thèse préparée au Département de Chimie-Physique des Processus Industriels

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

N° d'ordre 50 CD

THESE

Présentée par

Marie PRIN

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

EFFET STABILISANT DE CATIONS SUR L'EVOLUTION TEXTURALE D'UN OXYDE DE CERIUM : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION

Soutenue à Saint-Etienne le 7 juin 1991

COMPOSITION du JURY

Monsieur	**M. SOUSTELLE**	**Président**
Messieurs	**M. CAILLET** **J.C. COLSON**	**Rapporteurs**
Messieurs	**P. NORTIER** **V. PERRICHON**	**Examinateurs**
Madame	**M. PIJOLAT**	

Thèse préparée au Département de Chimie-Physique des Processus Industriels

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

Directeur	:	**M. Philippe HIRTZMAN**
Directeur de la recherche	:	**M. Michel DARRIEULAT**
Directeur de l'enseignement et de la formation	:	**M. Jean-Pierre LOWYS**
Secrétaire général	:	**M. Jean.Claude PIATEK**

PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM.	BISCONDI	Michel	Matériaux
	COINDE	Alexandre	Economie
	DAVOINE	Philippe	Hydrogéologie
	FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées
	LALAUZE	René	Génie des procédés
	LE COZE	Jean	Matériaux
	LOWYS	Jean-Pierre	Physique
	MATHON	Albert	Gestion
	PEROCHE	Bernard	Informatique
	PLA	Jean-Marie	Mathématiques
	RIEU	Jean	Matériaux
	SOUSTELLE	Michel	Génie des procédes
	VAUTRIN	Alain	Mécanique et Matériaux
	VERCHERY	Georges	Mécanique et Matériaux

PROFESSEUR DE 2ème CATEGORIE

M.	TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle

DIRECTEURS DE RECHERCHE

MM.	LESBATS	Pierre	Matériaux
	THEVENOT	François	Génie des Matériaux

MAITRES DE RECHERCHE

MM.	COURNIL	Michel	Chimie
	DRIVER	Julian	Matériaux
	GIRARDOT	Jean-Jacques	Informatique
	GUILHOT	Bernard	Génie des procédés
	GUY	Bernard	Géologie
	KOBYLANSKI	André	Matériaux
	LANCELOT	Francis	Génie Industriel-Biotechnologie
	MONTHEILLET	Frank	Matériaux
	THOMAS	Gérard	Génie des procédés
	TRAN MINH	Cahn	Génie Industriel-Biotechnologie

PERSONNALITES HABILITEES OU DOCTEURS D'ETAT

MM.	AIVAZZADEH	Sahram	Mécanique et Matériaux
	BIGOT	Jean-Pierre	Génie Industriel-Biotechnologie
	BRODHAG	Christian	Matériaux
	DECHOMETS	Roland	Stratégie du Développement
Mme.	GOEURIOT	Dominique	Matériaux
MM.	LONDICHE	Henry	Génie Industriel-Biotechnologie
	PIJOLAT	Christophe	Génie des procédés
Mme.	PIJOLAT	Michèle	Génie des procédés

PERSONNALITES EXTERIEURES A L'ECOLE AUTORISEES A ENCADRER DES THESES

MM.	BENHASSAINE	Ali	Génie des procédés (Ecole des mines Ales))
	BOURGOIS	Jacques	Génie Industriel-Biotechnologie (Univ St Etienne)
	GRAILLOT	Didier	Ingénieur RHEA
	MAGNIN	Thierry	Matériaux (Univ Lille)
	VERGNAUD	Jean-Marie	Génie des procédés (Univ St Etienne)

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
G R E N O B L E

46 avenue F. Viallet - 38031 GRENOBLE Cedex -

Tél : 76.57.45.00

ANNEE UNIVERSITAIRE 1990

Président de l'Institut
Monsieur Georges LESPINARD

PROFESSEURS DES UNIVERSITES

ENSERG	BARIBAUD	Michel
ENSIEG	BARRAUD	Alain
ENSPG	BAUDELET	Bernard
INPG	BEAUFILS	Jean-Pierre
ENSERG	BLIMAN	Samuel
ENSHMG	BOIS	Philippe
ENSEEG	BONNETAIN	Lucien
ENSPG	BONNET	Guy
ENSIEG	BRISSONNEAU	Pierre
IUFA	BRUNET	Yves
ENSHMG	CAILLERI E	Denis
ENSPG	CAVAIGNAC	Jean-François
ENSPG	CHARTIER	Germain
ENSERG	CHENEVIER	Pierre
UFR PGP	CHERADAME	Hervé
ENSIEG	CHERUY	Arlette
ENSERG	CHOVET	Alain
ENSERG	COHEN	Joseph
ENSEEG	COLINET	Catherine
ENSIEG	CORNUT	Bruno
ENSIEG	COULOMB	Jean-Louis
ENSERG	COUMES	André
ENSIMAG	CROWLEY	James
ENSHMG	DARVE	Félix
ENSIMAG	DELLA DORA	Jean-François
ENSERG	DEPEY	Maurice
ENSPG	DEPORTES	Jacques
ENSEEG	DEROO	Daniel
ENSEEG	DESRE	Pierre
ENSERG	DOLMAZON	Jean-Marc
ENSEEG	DURAND	Francis
ENSPG	DURAND	Jean-Louis
ENSHMG	FAUTRELLE	Yves
ENSIEG	FOGGIA	Albert
ENSIMAG	FONLUPT	Jean
ENSIEG	FOULARD	Claude
UFR PGP	GANDINI	Alessandro
ENSPG	GAUBERT	Claude
ENSERG	GENTIL	Pierre
ENSIEG	GENTIL	Sylviane
IUFA	GREVEN	Hélène
ENSIEG	GUEGUEN	Claude
ENSERG	GUERIN	Bernard
ENSEEG	GUYO T	Pierre
ENSIEG	IVANES	Marcel
ENSIEG	JAUSSAUD	Pierre
ENSPG	JOST	Rémy
ENSPG	JOUBERT	Jean-Claude
ENSIEG	JOURDAIN	Geneviève
ENSIEG	LACOUME	Jean-Louis
ENSIEG	LADET	Pierre
ENSHMG	LESIEUR	Marcel
ENSHMG	LESPINARD	Georges
ENSPG	LONGEQUEUE	Jean-Pierre
ENSHMG	LORET	Benjamin
ENSEEG	LOUCHET	François
ENSEEG	LUCAZEAU	Guy
ENSIEG	MASSE	Philippe
ENSIEG	MASSELOT	Christian
ENSIMAG	MAZARE	Guy
ENSIMAG	MOHR	Roger
ENSHMG	MOREAU	René
ENSIEG	MORET	Roger
ENSIMAG	MOSSIERE	Jacques
ENSHMG	OBLED	Charles
ENSEEG	OZIL	Patrick
ENSEEG	PAULEAU	Yves
ENSIEG	PERRET	Robert
ENSHMG	PIAU	Jean-Michel
ENSERG	PIC	Etienne
ENSIMAG	PLATEAU	Brigitte
ENSERG	POUPOT	Christian
ENSEEG	RAMEAU	Jean-Jacques
ENSPG	REINISCH	Raymond
UFR PGP	RENAUD	Maurice
UFR PGP	ROBERT	André
ENSIMAG	ROBERT	François
ENSIEG	SABONNADIERE	Jean-Claude
ENSIMAG	SAUCIER	Gabriele
ENSPG	SCHLENKER	Claire
ENSPG	SCHLENKER	Michel
ENSERG	SERMET	Pierre
UFR PGP	SILVY	Jacques
ENSHMG	SIRIEYS	Pierre
ENSEEG	SOHM	Jean-Claude
ENSIMAG	SOLER	Jean-Louis
ENSEEG	SOUQUET	Jean-louis
ENSHMG	TROMPETTE	Philippe
ENSPG	VINCENT	Henri
ENSERG	ZADWORNY	François

.../...

SITUATION PARTICULIERE

PROFESSEURS D'UNIVERSITE

DETACHEMENT

ENSIMAG	LATOMBE	J.Claude	Détachement.....	21/10/1989
ENSHMG	PIERRARD	J.Marie	Détachement.....	30/04/1989
ENSIMAG	VEILLON	Gérard	Détachement.....	30/09/1990
ENSIMAG	VERJUS	J.Pierre	Détachement.....	30/09/1989
ENSPG	BLOCH	Daniel	Récteur à c/.....	21/12/1988

SURNOMBRE

INPG	CHIAVERINA	Jean	30/09/1989
ENSHMG	BOUVARD	Maurice...	30/09/1991
ENSEEG	PARIAUD	J.Charles	30/09/1991

.../...

PERSONNES AYANT OBTENU LE DIPLOME

d'habilitation à diriger des recherches

BECKER	M.	DANES	F.	GHIBAUDO	G.	MULLER	J.
BINDER	Z.	DEROO	D.	HAMAR	S.	NGUYEN TRONG	B.
CHASSERY	J.M.	DIARD	J.P.	HAMAR	R.	NIEZ	J.J.
CHOLLET	J.P.	DION	J.M.	LACHENAL	D.	PASTUREL	A.
COEY	J.	DUGARD	L.	LADET	P.	PLA	F.
COLINET	C.	DURAND	M.	LATOMBE	C.	ROGNON	J.P.
COMMAULT	C.	DURAND	R.	LE HUY	H.	ROUGER	J.
CORNUEJOLS	G.	GALERIE	A.	LE GORREC	B.	TCHUENTE	M.
COULOMB	J.L.	GAUTHIER	J.P.	MADAR	R.	VINCENT	H.
COURNIL	M.	GENTIL	S.	MEUNIER	G.	YAVARI	A.R.
DALARD	F.						

CHERCHEURS DU C.N.R.S.

DIRECTEURS DE RECHERCHE CLASSE 0

LANDAU	Ioan
NAYROLLES	Bernard

DIRECTEURS DE RECHERCHE 1ère CLASSE

ANSARA	Ibrahim	KRAKOWIAK	Sacha
CARRE	René	LEPROVOST	Christian
FRUCHARD	Robert	VACHAUD	Georges
HOPFINGER	Emile	VERJUS	Jean-Pierre
JORRAND	Philippe		

DIRECTEURS DE RECHERCHE 2ème CLASSE

ALEMANY	Antoine	JOUD	Jean-Charles
ALLIBERT	Colette	KAMARINOS	Georges
ALLIBERT	Michel	KLEITZ	Michel
ARMAND	Michel	KOFMAN	Walter
AUDIER	Marc	LEJEUNE	Gérard
BERNARD	Claude	MADAR	Roland
BINDER	Gilbert	MERMET	Jean
BONNET	Roland	MICHEL	Jean-Marie
BORNARD	Guy	MEUNIER	Jacques
CAILLER	Marcel	PEUZIN	Jean-Claude
CALMET	Jacques	PIAU	Monique
CHATILLON	Christian	RENOUARD	Dominique
CLERMONT	Jean-Robert	SENATEUR	Jean-Pierre
COURTOIS	Bernard	SIFAKIS	Joseph
DAVID	René	SIMON	Jean-Paul
DION	Jean-Michel	SUERY	Michel
DRIOLE	Jean	TEODOSIU	Christian
DURAND	Robert	VAUCLIN	Michel
ESCUDIER	Pierre	VENNEREAU	Pierre
EUSTATHOPOULOS	Nicolas	WACK	Bernard
GARNIER	Marcel	YONNET	Jean-Paul
GUELIN	Pierre		

.../...

PERSONNALITES AGREEES A TITRE PERMANENT A DIRIGER DES TRAVAUX DE RECHERCHE

(DECISION DU CONSEIL SCIENTIFIQUE)

ENSEEG	HAMMOU	Abdelkader
	MARTIN-GARIN	Régina
	SARRAZIN	Pierre
	SIMON	Jean-Paul
ENSERG	BOREL	Joseph
ENSIEG	DESCHIZEAUX	Pierre
	GLANGEAUD	François
	PERARD	Jacques
	REINISCH	Raymond
ENSHMG	ROWE	Alain
ENSIMAG	COURTIN	Jacques
C.E.N.G	CADET	Jean
	COEURE	Philippe
	DELHAYE	Jean-Marc
	DUPUY	Michel
	JOUVE	Hubert
	NICOLAU	Yvan
	NIFENECKER	Hervé
	PERROUD	Paul
	PEUZIN	Jean-Claude
	TAIEB	Maurice
	VINCENDON	Marc

Laboratoire extérieurs :

C.N.E.T.	DEVINE	Rodericq
	GERBER	Roland
	MERCKEL	Gérard
	PAULEAU	Yves

XXXXXXXXXXXXXXX

Ce travail a été réalisé au département de Physico-Chimie des Processus Industriels de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne. Il m'a permis de m'initier aux "joies de la cinétique hétérogène" : que tous ceux qui y ont contribué en soit donc largement remerciés.

Je tiens en particulier à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur M. Soustelle, Directeur du département, pour ses nombreux conseils et éclairantes remarques.

Que Madame M. Pijolat trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance pour sa disponibilité et ses grandes qualités d'expérimentatrice qui ont permis de faire avancer au mieux ce travail.

Je remercie très vivement Monsieur M. Caillet, Directeur de recherches au C.N.R.S. et Monsieur J.C. Colson, Professeur à l'Université de Dijon, d'avoir accepté d'être rapporteurs et membres du Jury.

Ce travail a été financé par Rhône-Poulenc. Je remercie tout particulièrement Monsieur P. Nortier, également membre du Jury, et Monsieur O. Touret pour l'intérêt constant qu'ils ont porté à ce travail, surtout en ce qui concerne sa valorisation.

Je n'oublie pas Mademoiselle N. Berne, et sa grande dextérité pour traiter des tableaux entiers remplis d'indices en cascades, ni Madame H. Sayet pour son importante contribution à la mise au net finale de ce travail.

Enfin le travail effectué n'aurait pu l'être sans l'aide de toutes les personnes travaillant au département, qu'elles trouvent ici le témoignage de toute ma gratitude.

SOMMAIRE

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR LE PREFRITTAGE DES OXYDES	5
I. Travaux antérieurs : anatase et alumine γ	5
II. Méthodologie	6
II.1. Température et atmosphère de calcination	7
II.1.1. Température	7
II.1.2. Atmosphère de calcination	7
II.2. Défauts du solide	7
II.3. Grandeurs à mesurer	7
II.4. Evolution de D au cours du temps	7
II.5. Modèle de préfrittage	8
II.6. Validité du modèle	8
CHAPITRE 2 : GENERALITES SUR L'OXYDE DE CERIUM	11
I. Structure cristalline	11
II. Stabilité thermodynamique	12
III. Solutions solides	13
IV. Modèle de défauts ponctuels	13
IV.1. Présence de lacunes d'oxygène	13
IV.2. Conductivité électrique	14
IV.2.1. Importance relative de la conductivité électronique et ionique	15
IV.2.2. Présence de cations étrangers	16
IV.2.2.1. Substitution simple	16
IV.2.2.2. Association des lacunes d'oxygène et effet de taille du cation	18
IV.2.2.2.1. Dopant en concentration inférieure à 10 %	18

IV.2.2.2.2. Dopant en concentration supérieure à 10 % 19
IV.2.2.2.3. Cation de faible rayon ionique 19

IV.2.3. Conclusion 20

CHAPITRE 3 :
CONDITIONS EXPERIMENTALES ET GRANDEUR A MESURER 25

I. Température et atmosphère de calcination 25

II. Deux méthodes d'obtention de la surface spécifique et comparaison 28

II.1. Reproductibilité de la méthode B.E.T. 28

II.2. Surface calculée à partir de la dimension des cristallites 28

II.2.1. Principe 28
II.2.2. Résultats 29

III. Etude de la texture de la cérine 31

III.1. Etudes préliminaires 31

III.2. Exploitation des isothermes d'adsorption 36

III.2.1. Méthode t 36
III.2.2. Méthode α 41
III.2.3. Méthode de Dubinin 44
III.2.4. Méthode B.E.T. modifiée 46
III.2.5. Microscopie électronique à transmission haute résolution 47

III.3. Exploitation quantitative des analyses texturales 51

III.3.1. Volumes et surfaces de la première famille de pores 52

III.3.1.1. Volume microporeux 52
III.3.1.2. Surfaces microporeuses 53

III.3.1.2.1. Evaluation de la surface microporeuse à partir des volumes microporeux 53
III.3.1.2.2. Comparaison des différentes méthodes 54

III.3.2. Surface externe 54

IV. Bilan et choix des grandeurs à mesurer 57

IV.1. Mise en évidence de deux phénomènes de chute de surface 57

IV.2. Choix des grandeurs à mesurer 60

IV.2.1. Chute de surface microporeuse 60
IV.2.2. Croissance des cristallites 60

IV.3. Conclusion 60

CHAPITRE 4 :
CHUTE DE LA SURFACE MICROPOREUSE 63

I. Résultats expérimentaux 63

I.1. Courbes de chute de surfaces microporeuses 63

I.1.1. Effet des anions 63
I.1.2. Effet des cations 63
I.1.3. Effet de la vapeur d'eau 65

I.2. Thermodésorption 68

I.3. Equilibre avec la vapeur d'eau à des températures inférieures à 473 K 71

I.3.1. Modèles thermodynamiques de fixation des molécules d'eau 71

I.3.1.1. Modèle à un type de site 71
I.3.1.2. Modèle à deux types de sites 71

I.3.2. Résultats expérimentaux 72

I.3.2.1. Procédure expérimentale 72
I.3.2.2. Exploitation des isothermes de fixation d'eau : calcul des nombres de sites et des constantes d'équilibre 74

I.3.2.2.1. Modèle à un type de site 74
I.3.2.2.2. Modèle à deux types de sites 75

I.3.2.3. Enthalpie de fixation des molécules d'eau 82

II. Interprétation 84

II.1. Exploitation quantitative des courbes de chute de surface 84

II.2. Présence de groupements hydroxyles préférentiellement dans les micropores 85

II.2.1. Départ d'eau à température élevée 85
II.2.2. Equilibre avec la vapeur d'eau 86

II.3. Mobilité des ions hydroxyles 87

II.4. Processus de disparition de la microporosité 87

CHAPITRE 5 :
CROISSANCE DES CRISTALLITES 89

I. Résultats expérimentaux 89

I.1. Produit pur 89

I.2. Produits dopés 92

I.2.1. Effet des anions 92

I.2.1.1. Teneurs résiduelles en anions 92
I.2.1.2. Analyse thermique différentielle 92
I.2.1.3. Stabilité des anions en surface 94
I.2.1.4. Effet des anions sur le grossissement 97
I.2.1.5. Effet des chlorures sur l'oxydoréduction de la cérine 97
I.2.1.6. Conclusion et méthode de dopage par les cations 98

I.2.1.6.1. Les chlorures 98
I.2.1.6.2. Les nitrates 98

I.2.2. Efficacité de la méthode de dopage 100

I.2.2.1. Teneur en dopant 100
I.2.2.2. Répartition et site d'insertion du dopant 100

I.2.3. Effet du cation sur les propriétés du dioxyde de cérium étudié 104

I.2.3.1. Analyse thermique différentielle 104
I.2.3.2. Conductivité 105
I.2.3.3. Vitesse de grossissement 107

I.2.3.3.1. Effet de la vapeur d'eau 107
I.2.3.3.2. Effet de la concentration en dopant pour deux pressions d'oxygène distinctes 108

I.2.3.4. Corrélation entre l'électronégativité du dopant et les propriétés de la cérine dopée 118

II. Modèle de croissance des cristallites de dioxyde de cérium 119

II.1. Modèle 119

II.1.1. Nature des défauts ponctuels à considérer 119

II.1.1.1. Défauts intrinsèques 119
II.1.1.2. Défauts extrinsèques 119

II.1.2. Modèle 120

II.2. Calcul de la vitesse théorique du processus de grossissement 122

II.2.1. Cas où une réaction chimique est limitante 122

II.2.1.1. L'étape (3) de création de lacune cationique est limitante 122
II.2.1.2. L'étape (6) d'anihilation des lacunes est limitante 123

II.2.2. Cas où une diffusion est limitante 123

II.2.2.1. Calcul général du flux de diffusion 123
II.2.2.2. Calcul des vitesses théoriques en fonction des concentrations en défaut 125

II.2.2.2.1. Fraction de sites occupés 125
II.2.2.2.2. La diffusion des lacunes de cérium est limitante 125
II.2.2.2.3. La diffusion des lacunes d'oxygène est limitante 126

II.2.2.3. Calcul des vitesses théoriques de grossissement en fonction des teneurs en dopant a et de la pression d'oxygène 127

II.2.2.3.1. Principe général de calcul 127
II.2.2.3.2. Exemple de calcul de concentration et de flux de diffusion 134

II.2.3. Conclusions relatives aux vitesses de grossissement 137

II.3. Conductivité électrique 138

II.3.1. Modèle 138
II.3.2. Expression de la conductivité en fonction de la teneur en dopant a et de la pression d'oxygène 140
II.3.3. Conclusion concernant la conductivité 140

III. Validité du modèle 140

III.1. Nature des défauts 140

III.1.1. Les ions hydroxyles 140
III.1.2. Répartition et position du dopant 140

III.2. Vitesse de grossissement 141

III.2.1. Produit initial 141

III.2.1.1. Etape limitante prévue par le modèle dans le cas du produit non dopé 141
III.2.1.2. Compatibilité de l'étape limitante retenue et des valeurs des coefficients de diffusion 142

III.2.1.3. Produit initial considéré comme dopé par du lanthane 143
III.2.1.4. Conclusions concernant la cérine initiale 147
III.2.1.5. Effet des anions 147

III.2.2. Produits dopés par des cations 149

III.2.2.1. Dopant de nombre de charge +4 150

III.2.2.1.1. Calcul de la vitesse théorique 150
III.2.2.1.2. Effet de K_{Ae} sur la vitesse théorique 150
III.2.2.1.3. Comparaison des vitesses théoriques et expérimentales 151
III.2.2.1.4. Conclusion concernant les dopants de nombre de charge +4 155

III.2.2.2. Dopant de nombre de charge +2 155

III.2.2.2.1. Calcul des vitesses théoriques 155
III.2.2.2.2. Comparaison des vitesses théoriques et expérimentales 157

III.2.2.2.2.1. Cas du calcium 157
III.2.2.2.2.2. Cas du magnésium 157

III.2.2.2.3. Conclusion concernant les cations du nombre de charge +2 158

III.2.2.3. Dopant de nombre de charge +3 158

III.2.2.3.1. Calcul des vitesses théoriques 158
III.2.2.3.2. Effet des constantes d'association sur les vitesses théoriques 162

III.2.2.3.2.1. Cas où l'association avec les électrons est négligeable 162
III.2.2.3.2.2. Cas où l'association avec les électrons n'est plus négligeable 169

III.2.2.3.3. Comparaison des vitesses expérimentales et théoriques 169

III.2.2.3.3.1. Cas de l'yttrium 169
III.2.2.3.3.2. Cas du lanthane 169
III.2.2.3.3.3. Cas de l'aluminium et du scandium 171

III.2.2.3.4. Conclusion concernant les dopants de charge +3 172

III.3. Conductivité électrique 172

III.3.1. Calculs des conductivités théoriques 172
III.3.2. Cas des dopants de nombre de charge +4 172

III.3.2.1. Courbes théoriques 172
III.3.2.2. Courbes expérimentales 172

III.3.3. Cas des dopants de nombre de charge +2 175

III.3.3.1. Courbes théoriques 175
III.3.3.2. Courbes expérimentales 175

III.3.4. Cas des dopants de nombre de charge +3 175

III.3.4.1. Courbes théoriques 175
III.3.4.2. Courbes expérimentales 182

III.3.5. Conclusions concernant les mesures de conductivité 183

III.4. Conclusion sur la validité du modèle 183

III.5. Efficacité comparée des cations, en relation avec leurs propriétés 186

CONCLUSION 189

ANNEXES :

Annexe 1 : Procédures et techniques expérimentales 191

Annexe 2 : Estimation des volumes et des surfaces microporeuses 211

Annexe 3 : Programmes 233

Annexe 4 : Calculs annexes 265

Annexe 5 : Calcul général du flux de diffusion sous l'effet d'un gradient de concentration et d'un champ électrique 267

Annexe 6 : Fiche signalétique de la cérine utilisée 273

INTRODUCTION

La structure cristalline du dioxyde de cérium, (ou cérine), la nature de ses défauts ponctuels, ainsi que d'autres propriétés lui confèrent des caractéristiques physicochimiques très diverses. Son utilisation tant au laboratoire que dans l'industrie est donc assez variée comme le montrent les quelques exemples suivants :

- sa structure très compacte et sa dureté explique son utilisation courante pour le polissage (Réf. Int. 1) ;

- son affinité pour l'oxygène, c'est-à-dire sa capacité à réaliser très rapidement l'équilibre avec l'oxygène contenu dans l'atmosphère gazeuse explique que la cérine entre dans la fabrication d'un capteur électochimique de mesure de pressions d'oxygène (Réf. Int. 2). Cette affinité pour l'oxygène explique également le choix du dioxyde de cérium comme ajout dans certains alliages pour piéger des impuretés (Réf. Int. 3 et 4).

- Le couple redox Ce^{3+}/Ce^{4+} rend la cérine particulièrement efficace par rapport aux autres oxydes de terres rares pour l'oxydation des hydrocarbures en gaz carbonique (Réf. Int. 5). Cette propriété rédox fait que l'oxyde de cérium est également utilisé comme décolorant photochimique par oxydation des impuretés (Réf. Int. 6) ou dans certains luminophores (Réf. Int. 7 et 8). Enfin, et toujours à cause des propriétés physicochimiques déjà citées, la cérine est employée comme support de catalyseurs (Réf. Int. 9), et semble particulièrement intéressante dans la catalyse de post-combustion des gaz d'échappement d'automobiles (Réf. Int. 10 et 11).

- Des travaux réalisés par la société Ford ont montré que l'ajout d'oxyde de cérium à l'alumine comme support de catalyseur présente trois avantages : contribuer à stabiliser la surface spécifique de l'alumine, augmenter la dispersion du catalyseur et enfin élargir le domaine de cycle de combustion où le catalyseur est actif du fait de sa rapidité à se mettre en équilibre avec l'oxygène. Ce dernier aspect justifie les recherches entreprises pour stabiliser la surface spécifique du dioxyde de cérium à des températures élevées de l'ordre de 1100 K. De plus l'utilisation de la cérine en tant que support de catalyseur notamment dans le domaine de la post-combustion constitue de fait une voie de valorisation intéressante, étant donné que le cérium est l'élément majoritaire obtenu lors de l'extraction de terres rares à partir de minerais (Réf. Int. 12).

De façon générale, un support de catalyseur doit avoir une grande surface spécifique, typiquement 50 à 100 $m^2.g.^{-1}$ et la conserver à la température de la réaction catalytique. Dans un pot catalytique, la température des gaz émis peut dépasser 1000°C, ce qui nécessite la mise au point de supports particulièrement stables. Les phénomènes responsables de la chute de surface spécifique d'une poudre portée à haute température, qui seront englobés dans le terme de préfrittage dans la suite, sont le grossissement des grains et la disparition de porosité résultant tous deux d'un transport de matière. Il est d'usage courant de modifier l'oxyde support de catalyseur par addition de dopants, en général des cations, afin d'élargir le domaine de stabilité. Un bon nombre de brevets récents en témoigne, (Réf. Int. 13, 14 et 15) et il est connu que la surface de l'oxyde de cérium peut être stabilisée par addition de lanthane et de silicium (Réf. Int. 15). Cependant, les mécanismes d'action des dopants sont mal connus, ce qui confère aux méthodes de dopage un caractère empirique.

Le but du présent travail est de comprendre les mécanismes de stabilisation de la surface spécifique d'une poudre de dioxyde de cérium par addition de dopants. Cette étude s'inscrit dans le cadre général de la cinétique hégérogène. La démarche utilisée pour atteindre ce but est issue d'une étude synthétique des travaux antérieurs réalisés sur le même sujet, et une méthodologie rigoureuse permettra de déterminer expérimentalement les vitesses spécifiques du processus de préfrittage de

l'oxyde de cérium étudié (Chapitre 1). L'étude approfondie, nécessaire, de la nature des défauts ponctuels, ainsi que des propriétés physico-chimiques du dioxyde de cérium, fera l'objet d'une revue de la bibliographie (Chapitre 2).

Puis il faudra trouver les conditions expérimentales adéquates d'étude et déterminer la grandeur mesurable représentative du phénomène étudié, de laquelle seront déduites les vitesses expérimentales (Chapitre 3). Enfin seront présentés les résultats expérimentaux relatifs à l'oxyde de cérium initial et aux produits dopés, et un modèle cinétique relatif au grossissement de cristallites (Chapitre 4 et 5). La confrontation entre les vitesses spécifiques expérimentales et les vitesses théoriques issues de la modélisation physico-chimique permettra de valider le modèle et de préciser quelles sont les caractéristiques des dopants dont dépend la stabilité (Chapitre 5). Une conclusion générale résume l'ensemble des résultats obtenus et tente de dégager les conséquences de ce travail sur la connaissance actuelle des phénomènes physico-chimiques relatifs à l'évolution texturale d'une poudre finement divisée.

BIBLIOGRAPHIE

Réf. Int. 1 : R.V. HORRIGAN
"Industrial Application of Rare earth Elements", Chap. 5, p 95,.G. SCHNEIDER, Jr Editor 164 A.C.S. SYMPOSIUM SERIES, Chemical Society washington D.C., (1981)

Réf. Int. 2 : R.T. DIRSTINE, W.O. GENTRY, R.N. BLUMENTHAL, W. HAMMETER
Céramic Bulletin, Vol 58 N° 8, (1979), 778-783

Réf. Int. 3 : H.F. LINEBARGER, T.K.M.C. CLUHAN
"Industrials applications of rare earth elements", Chap. 2, p 19, G. SCHNEIDER, Jr Editor 164 A.C.S. SYMPOSIUM SERIES, Washington D.C., (1981)

Réf. Int. 4 : L.A. LUYCKS
"Industrials applications of rare earth elements", Chap 3, p 93, G. SCHNEIDER, Jr Editor 169 A.C.S. SYMPOSIUM SERIES, Washington D.C., (1981)

Réf. Int. 5 : M.A. ROSYNEK
Catal. rev. Sci. eng., 16 (1), III-154, (1977)

Réf. Int. 6 : T.C. SHUTT G, BARLOW
Ceramic Bulletin, Vol 51 n° 2, (1972), 155-157

Réf. Int. 7 : G. BLASSE, A. BRIL
Applied Physics letters, Vol 11 n° 2, (1967), 53-55

Réf. Int. 8 : P. MAESTRO, P. DOUBIER
Actualité chimique, (1982), 15-26

Réf. Int. 9 : S. BERNAL, F.J. BOTANA, F. GARCIA, J.M. RODRIGUEZ, ISQUIERDO
Material chemistry and physics, 18, (1987), 119-127

Réf. Int. 10 : H.C. YAO, Y.F. YU YAO
Journal of catalysis, 86, (1984), 254-265

Réf. Int. 11 : B. HARRUSON, A. F. DIWELL, C. HALLET
Platinum Metal Rev., 32 (2), (1988), 73-83

Réf. Int. 12 : J. KACZMAREK
"Industrials Applications of rare earth elements", G. SCHNEIDER, Jr Editor : 164 A.C.S. SYMPOSIUM SERIES, American Chemical Society - Washington D.C., (1981), Chap 8, p 135

Réf. Int. 13 : Brevet n° 74. 35462, N° de publication : 2 249 852, 22 octobre 1971, Société SNAM PROBETTI S.P.A.

Réf. Int. 14 : WAN et al
United States Patent n° 880270, N°4 719 694, 22 décembre 1987, Société Engelhard Corporation

Réf. Int. 15 : G. SAUVION, J. CAILLOD, C. GOURLAOUEN
Brevet Européen 86401421.2, n° 0207857, 27 juin 1986, Société Rhône-Poulenc spécialités chimiques.

CHAPITRE 1 :

GENERALITES SUR LE PREFRITTAGE DES OXYDES

Cette première partie est d'abord un bref rappel des résultats des travaux antérieurs effectués au laboratoire concernant le préfrittage d'oxydes de grande surface spécifique. Ceci est fait de façon à établir une démarche générale d'étude du préfrittage des oxydes qui sera appliquée à l'oxyde de cérium.

I. Travaux antérieurs : anatase et alumine γ

L'étude du mécanisme de préfrittage du dioxyde de cérium fait suite aux travaux de J.L. HEBRARD (Réf. 1.1, 1.2 et 1.3) et M. DAUZAT (Réf. 1.4) concernant respectivement l'anatase et l'alumine γ. Elle s'inscrit donc dans la continuité de l'étude plus générale du préfrittage des oxydes de grande surface spécifique. Dans les deux cas précédemment étudiés le phénomène a pu être modélisé par une sucession d'étapes élémentaires qui rend compte du transport d'une unité de construction du solide des zones à rayon de courbure positive vers les zones à rayon de courbure négatives.

On entend par unité de construction l'ensemble M^{2+}, O^{2-} d'un oxyde de formule MO par exemple.

Ce transport entraine un grossissement des cristallites ou une perte de porosité donc une réduction de la surface spécifique du produit. Ceci peut être schématisé comme sur la figure 1.1. suivante :

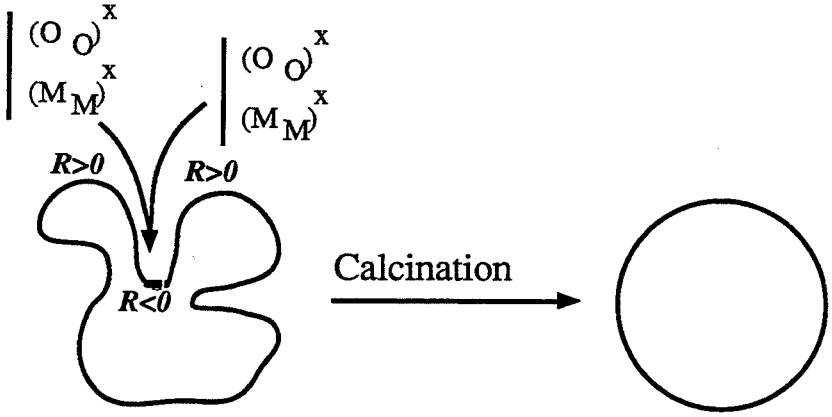
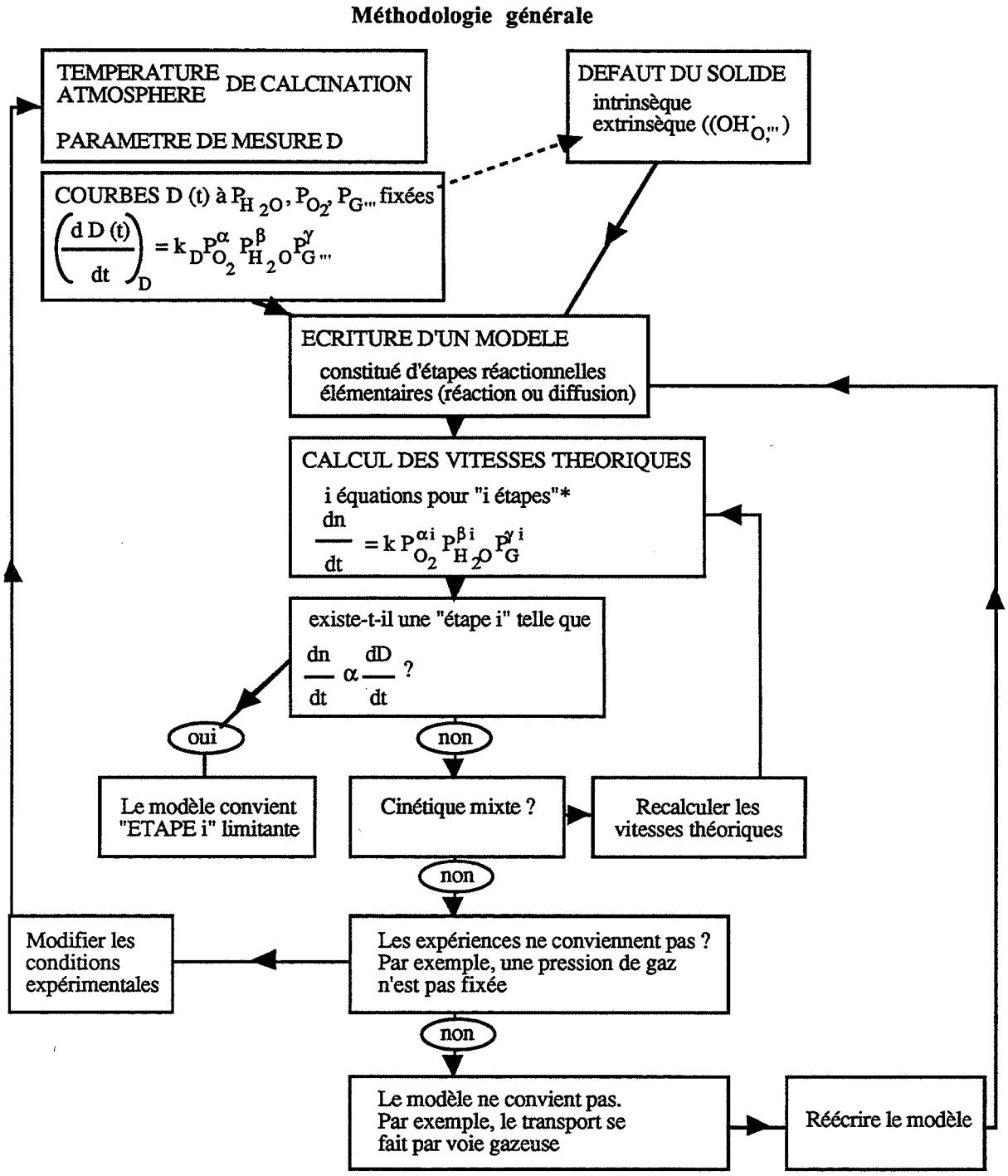


Figure 1.1. :
Transport des unités de construction des zones à rayon de courbure positive vers les zones à rayon de courbure négative et croissance des cristallites.

Le moteur de ce transport est le gradient de rayon de courbure à la surface des grains. En effet, celui-ci induit un gradient de la constante d'équilibre de l'oxyde avec l'atmosphère donc un gradient de concentration en défauts ponctuels des zones à rayon de courbure positif aux zones à rayon négatif. Ce modèle ne nécessite a priori aucune hypothèse géométrique sur la forme des grains ou cristallites.

II. Méthodologie

La synthèse des travaux précédents permet d'envisager une méthodologie générale pour l'étude du préfrittage des oxydes, qui est décrite par l'organigramme de la figure 1.2., et dont les différentes étapes sont détaillées ci-dessous.



*"l'étape i" comprend deux étapes élémentaires dans le cas d'une cinétique mixte

Figure 1.2. :
Organigramme de la méthodologie

II.1. Température et atmosphère de calcination

II.1.1. Température

La température de calcination doit être choisie de façon à observer une réduction de la surface spécifique suffisamment importante pendant des durées de calcination raisonnables : une chute d'environ 40 à 60 m^2/g pour huit heures de calcination convient parfaitement pour un solide de 100 m^2/g de surface initiale. Il faut également que cette perte de surface ne soit pas trop rapide pour pouvoir faire une étude cinétique.

II.1.2. Atmosphère de calcination

Du fait de la nature du solide (oxyde), la pression d'oxygène devra toujours être fixée. De plus, tous les gaz qui seront détectés au moyen d'une thermodésorption dans le domaine de température considéré (Cf. Annexe 1) devront être présents dans l'atmosphère gazeuse de calcination à des pressions partielles fixées de façon à ce que le solide soit effectivement en équilibre avec tous les constituants de la phase gazeuse pendant la calcination.

II.2. Défauts du solide

Les défauts intrinsèques majoritaires du solide doivent être connus. Pour la plupart des oxydes, une étude bibliographique suffit à les déterminer.

II.3. Grandeurs à mesurer

La surface spécifique est mesurée de façon classique par adsorption d'azote selon la méthode B.E.T. (Cf. Annexe 1 et 2). Cette surface sera notée S_{BET}. Cependant, l'équivalence entre la diminution de S_{BET} et le grossissement des cristallites n'est pas toujours vérifiée. Si le solide n'est pas parfaitement cristallisé, une réduction de S_{BET} n'implique pas nécessairement un grossissement des cristallites. La diminution de S_{BET} peut être également due à la formation de joint de grains sans qu'il y ait grossissement. Le mécanisme de transport d'unité de construction du solide s'applique en fait aussi bien à une réduction de porosité, à la formation de joints de grains ou au grossissement des cristallites. Il suffit de déterminer la grandeur à mesurer la mieux appropriée à l'étude du phénomène. D'une manière générale, une étude approfondie de la texture du produit et de son évolution doit permettre de déterminer la ou les grandeurs caractéristiques du phénomène étudié qui peuvent être :

* S_{BET} : surface spécifique mesurée par adsorption d'azote
* V_p : volume poreux mesuré par adsorption d'azote
* D : diamètre des cristallites par diffraction des rayons X.

Par la suite, cette grandeur sera notée D.

II.4. Evolution de D au cours du temps

Un réseau de courbe de D en fonction du temps est ensuite établi pour chacun des gaz présents dans l'atmosphère de calcination : chaque courbe de ce réseau correspond à une pression partielle de ce gaz, toutes les autres pressions étant maintenues constantes. Ceci permet

au moyen d'un lissage approprié d'obtenir les vitesses $(dD/dt)_D$ pour chaque pression partielle du gaz étudié et pour toute valeur D de l'avancement.

II.5. Modèle de préfrittage

Ce modèle doit rendre compte sous forme d'étapes élémentaires du transport d'unité de construction du solide des zones à rayon de courbure positif vers les zones de rayon de courbure négatif. Ce transport se fait par l'intermédiaire de la diffusion des défauts du solide. Le modèle doit donc faire intervenir les défauts intrinsèques du solide. De plus, des défauts extrinsèques peuvent être à considérer. L'influence de l'atmosphère gazeuse peut aider à les déterminer. Par exemple, si le réseau de courbes D (t) correspondant à la variation de la pression de vapeur d'eau montre que celle-ci a une influence, le modèle doit faire intervenir ce gaz et les défauts $OH_O^{\cdot}$ qui sont les ions hydroxyles.

II.6. Validité du modèle

La vitesse théorique du processus s'exprime par la variation au cours du temps du nombre n_c d'unités de construction dn_c/dt.

La vitesse expérimentale est la variation de D au cours du temps, soit dD/dt.

Cette vitesse est telle que :

$$\frac{dD}{dt} = \frac{dD}{dV}\frac{dV}{dn_c}\frac{dn_c}{dt} \qquad \text{(E1.1.)}$$

où : dV/dn_c est le volume molaire du solide indépendant de la pression des gaz et de l'avancement D.

dD/dV est la variation de D en fonction de V.

Que le paramètre D soit le diamètre des cristallites, la surface B.E.T. ou le volume poreux, on peut montrer que V peut se mettre sous la forme d'une fonction de D uniquement, V = f (D). Ce terme dD/dV sera donc une constante pour un avancement fixé D.

La vitesse théorique du processus peut être calculée en considérant une étape i du modèle comme limitante. On obtient ainsi i expressions de la vitesse théorique possible :

$$v_{th_i} = \frac{dn_c}{dt} = k_i P_{H_2O}^{\alpha i} P_{O_2}^{\beta i} P_{G_{...}}^{\gamma i} \qquad \text{(E1.2.)}$$

Le modèle sera donc valable si on peut trouver une étape i telle que la vitesse expérimentale puisse se mettre sous la forme :

$$v_{exp_D} = \left(\frac{dD}{dt}\right)_D = k_{exp\,(D)} P_{H_2O}^{\alpha exp} P_{O_2}^{\beta exp} P_{G_{...}}^{\gamma exp} \qquad \text{(E1.3.)}$$

avec : $k_{exp\,(D)}$ indépendant des pressions

et : $\alpha exp = \alpha i$

$\beta exp = \beta i$

$\gamma exp = \gamma i$

Pratiquement, la vitesse expérimentale à avancement constant D est calculée à partir des réseaux de courbe D (t) qui permette de déterminer successivement les coefficients αexp, βexp et γexp, en procédant comme le montre la figure 1.3. :

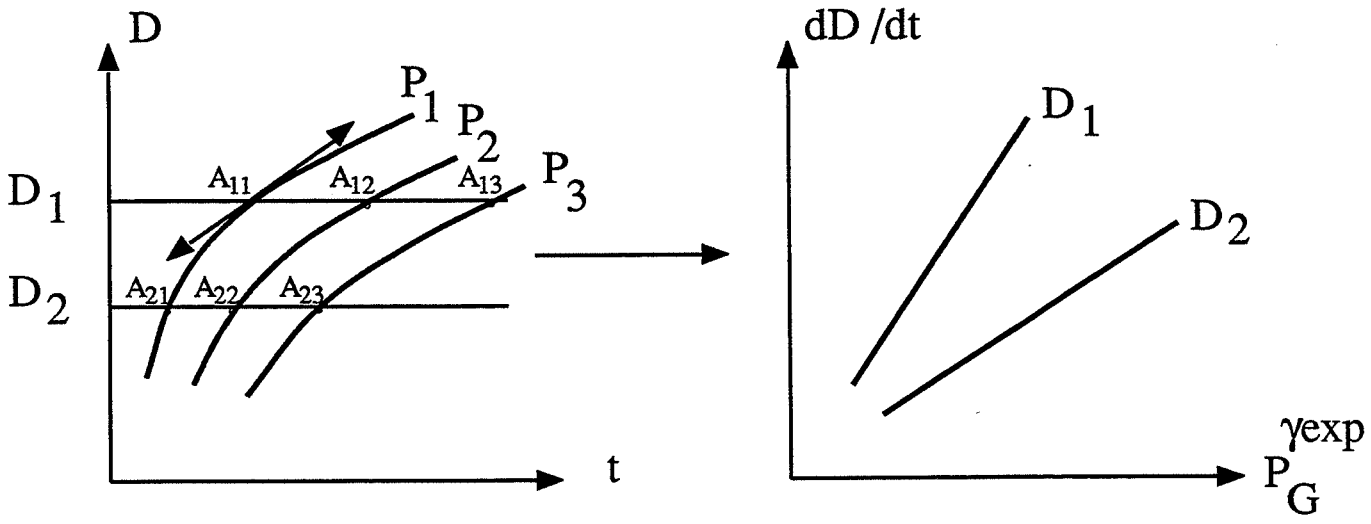


Figure 1.3. :
Détermination des coefficients expérimentaux αexp, βexp, γexp...

Pour un avancement donné D_i, nous calculons la vitesse aux points A_{i1}, A_{i2}, A_{i3} correspondants aux pressions P_1, P_2 et P_3. Ces vitesses $(dD/dt)_{Di}$ sont alors reportés dans un diagramme dD/dt en fonction de $P_G^{\gamma exp}$, le coefficient γexp étant déterminé de façon à obtenir une droite. Cette droite passe par l'origine si le modèle convient d'après les équations E1.1. et E1.3.

Remarques :

1) Le fait de déterminer un coefficient $k_{exp\,(D)}$ indépendant des pressions confirme que le volume V peut effectivement se mettre sous la forme d'une fonction de D.

2) Le modèle peut être valable même si aucune étape i élémentaire ne peut être retenue. En effet, la cinétique du processus peut être une cinétique mixte : les vitesses théoriques calculées ne sont plus alors adaptées. En particulier s'il y a lieu d'envisager deux étapes i et j limitante, la vitesse théorique sera alors :

$$v_{th} = \frac{v_i\, v_j}{v_i + v_j} \qquad \text{(E1.4.)}$$

3) Dans tout ce qui a été proposé précédemment, nous avons implicitement supposé que le phénomène se produisait suivant un seul mécanisme. Si au contraire, deux mécanismes parallèles 1 et 2 interviennent, il faut faire intervenir la vitesse calculée pour les étapes limitantes de chaque processus et la vitesse théorique v_{th} est alors :

$$v_{th} = v_{i_1} + v_{i_2} \qquad \text{(E1.5.)}$$

Lorque les deux vitesses ne sont plus du même ordre de grandeur, v_{th} a alors pour expression la vitesse calculée pour le mécanisme qui se déroule le plus rapidement.

BIBLIOGRAPHIE

Réf. 1.1 : J.L. HEBRARD, M. PIJOLAT et M. SOUSTELLE
Solid State Ionics, 32133, (1989) 852-858

Réf. 1.2 : J.L. HEBRARD, P. NORTIER, M. PIJOLAT et M. SOUSTELLE
J. Am. Ceram. Soc., 73 (1), (1990), 79-84

Réf. 1.3 : J.L. HEBRARD
Thèse, Ecole des Mines de Saint-Etienne (1987)

Réf. 1.4 : M. DAUZAT
Thèse, Ecole des Mines de Saint-Etienne (1989).

CHAPITRE 2 :

GENERALITES SUR L'OXYDE DE CERIUM

Cette seconde partie permet au travers d'une revue bibliographique sur le dioxyde de cérium de mettre en évidence ses caractéristiques et propriétés les plus importantes pour l'étude qui nous intéresse. En particulier, elle permet d'établir quels sont les défauts intrinsèques majoritaires du dioxyde de cérium ainsi que les défauts extrinsèques qui sont introduits par dopage.

I. Structure cristalline

Le dioxyde de cérium a une structure cubique faces centrées, de type fluorite, de groupe d'espace Fm3m. Les atomes de cérium occupent les positions (0, 0, 0) et les oxygènes les positions (1/4, 1/4, 1/4) et (3/4, 3/4, 3/4). Chaque atome de cérium est donc entouré de huit oxygènes équivalents. Cette structure présente également des sites interstitiels en position octaédrique par rapport aux atomes de cérium. Ces sites sont également entourés de huit atomes d'oxygène. Le paramètre de maille du dioxyde de cérium est de 5,410 Å (Réf. 2.1). Le rayon ionique du cérium Ce^{4+} vaut 1,03 Å (Réf. 2.2). Le rayon du site interstitiel est lui de 1,01 Å (Figure 2.1.).

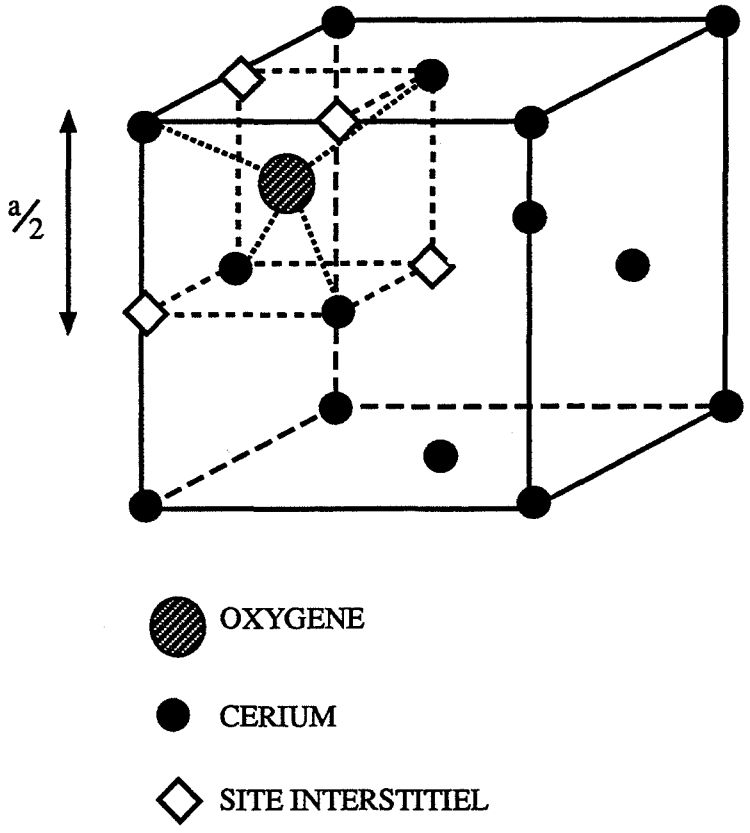


Figure 2.1. :
Structure cristalline de la cérine.

II. Stabilité thermodynamique

Sous de très faibles pressions d'oxygène, la cérine alors sous stoechiométrique en oxygène peut présenter par analyse en diffraction X d'autres structures que la structure cubique face centrée (Réf. 2.3 et 2.4). Mais ces formes ne sont stables que sous des pressions d'oxygène inférieures à 10^{-3} Pa. Sur la figure 2.2., est représenté le réseau des courbes de pression d'oxygène en fonction de l'écart à la stoechiométrie pour des températures fixées (Réf. 2.5). Elle montre que :

- pour une température supérieure à 953 K et un écart à la stoechiométrie x inférieur à 0,2, une seule phase existe,
- pour une température inférieure à 953 K et x inférieur à 0,2, une série de phases intermédiaires C_nO_{2n-2} peut coexister,
- pour une température supérieure à 1073 K et x de l'ordre de 0,3, une série de phases intermédiaires peut également coexister.

Toutefois, le domaine de pression d'oxygène concerné s'étend de 10^{-9} à 10^{-3} Pa : il s'agit donc de pressions très faibles par rapport à celles couramment utilisées dans les calcinations qui sont au moins de l'ordre de 100 Pa.

De plus ces phases intermédiaires sont si peu stables, que la mesure de leurs paramètres de maille ainsi que l'identification même de leurs structures sont délicates (Réf. 2.3 et 2.4).

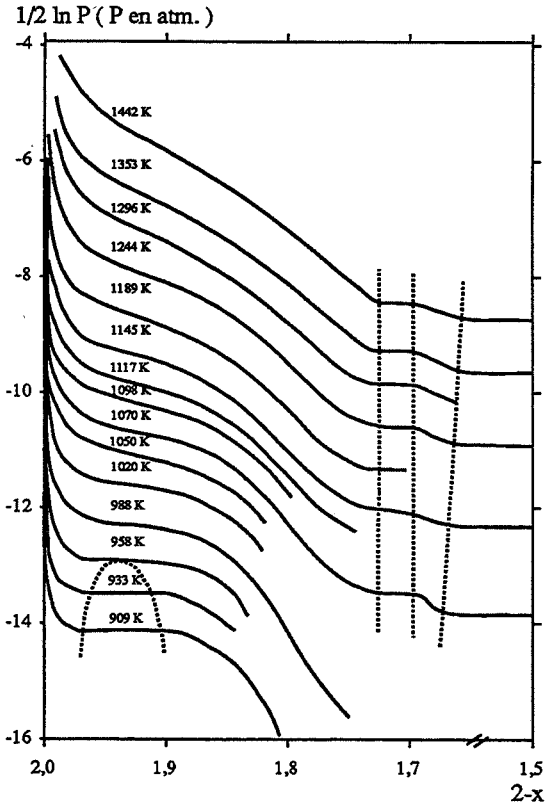


Figure 2.2. :
Phases stables du dioxyde de cérium.

III. Solutions solides

Le dioxyde de cérium a la propriété de former avec un grand nombre d'oxydes MO, M_2O_3 ou MO_2, une solution solide de structure cubique face centrée, les cations M^{2+}, M^{3+} ou M^{4+} se substituant aux ions Ce^{4+} (Réf. 2.6 à 2.15). Une augmentation ou une diminution du paramètre de la maille a en effet pu être corrélée à l'introduction de cations de rayon ionique plus ou moins grand que celui des ions Ce^{4+}. De plus, les cations dont le rayon ionique est le plus proche de celui du cérium sont ceux qui sont les plus solubles (Tableau 2.1.). Pour tous les cations envisagés, aucune autre phase d'oxyde autre que celle du dioxyde de cérium n'est détectée par diffraction des rayons X sur des produits calcinés à 1273 K jusqu'à des teneurs maximales en dopant de 10 % environ. Ces teneurs peuvent atteindre 30 à 40 % pour les cations dont le rayon ionique est proche de celui du Ce^{4+}.

CATION	Mg^{2+}	Sc^{3+}	Yb^{3+}	Y^{3+}	HO^{3+}	Dy^{3+}	Gd^{3+}	Th^{4+}	Eu^{3+}	Sm^{3+}	Nd^{3+}	Ca^{2+}	La^{3+}	Sr^{3+}	Ba^{2+}
RAYON IONIQUE (Å)	0,72	0,745	0,868	0,90	0,90	0,91	0,94	0,94	0,95	0,96	0,98	1,00	1,13	1,18	1,35
% de cations à partir duquel on n'observe plus de déplacement de raies	<10%	?	20%	20%	20%	20%	20%	?	20%	20%	20%	23%	20%	29%	<10%
% de cation à partir duquel on observe une autre phase	30% MgO (Réf. 2.6)	6% (Réf. 2.7)	40% (Réf. 2.8, 9,10)	40% (Réf. 2.8, 9,10, 11,12)	40% (Réf. 2.8)	40% (Réf. 2.8)	40% (Réf. 2.8, 9,11, 12)	Toute proportion (Réf. 2.13)	40% (Réf. 2.8, 10)	40%-50% (Réf. 2.8,9 10)	40% (Réf. 2.9)	>30% (Réf. 2.6, 9)	40% (Réf. 2.6, 9,12)	30% $SrCeO_3$ (Réf 2.6)	<10% (Réf 2.6)

Tableau 2.1. :
Solubilité des cations de différents rayons ioniques dans la cérine (les rayons ioniques indiqués sont ceux relevés dans la bibliographie et sont dans l'échelle de Pauling).

IV. Modèle de défauts ponctuels

IV.1. Présence de lacunes d'oxygène

La cérine est sous stoechiométrique en oxygène et il est acquis depuis une dizaine d'années qu'elle comporte des lacunes d'oxygène et non des cations interstitiels. Ce résultat est établi à partir de mesures de densité électronique sur les sites oxygènes et les sites interstitiels (Réf. 2.16 et 2.17), de paramètre de maille par diffraction des rayons X à haute température et de dilatation macroscopique (Réf. 2.18, 2.19 et 2.20). L'équilibre avec l'oxygène s'écrit donc comme suit :

$$O_O^x \overset{K}{\rightleftharpoons} \frac{1}{2}O_2 + V_O^{\infty} + 2e' \qquad \text{(E2.1.)}$$

IV.2. Conductivité électrique

L'interprétation des mesures de conductivité électrique de l'oxyde de cérium dopé ou non dopé fait également intervenir le même modèle de défaut comportant les lacunes d'oxygène et les électrons. D'une manière générale, la conductivité d'un solide comportant des espèces chargées y_i de nombre de charge z_i en concentration c_i s'écrit :

$$\sigma_t = \sum_i z_i q_e c_i \mu_i \qquad \text{(E2.2.)}$$

où : q_e est la charge de l'électron
μ_i est la mobilité de l'espèce chargée considérée

Dans le cas de l'oxyde de cérium, σ_t s'exprime donc suivant :

$$\sigma_t = \sigma_e + \sigma_i \qquad \text{(E2.3.)}$$

où :

$$\sigma_e = q_e |e'| \mu_e z_e \qquad \text{(E2.4.)}$$

$$\sigma_i = q_e |V_O^{\circ\circ}| \mu_{V_O} z_{V_O} \qquad \text{(E2.5.)}$$

A l'aide de l'expression (E2.6.) de la constante d'équilibre et de l'électroneutralité (E2.7.), on peut montrer que les conductivités ionique σ_i, électronique σ_e et totale σ_t sont théoriquement proportionnelles à la pression d'oxygène à la puissance -1/6 :

$$K = P_{O_2}^{1/2} |V_O^{\circ\circ}| \, |e'|^2 \qquad \text{(E2.6.)}$$

$$2 |V_O^{\circ\circ}| = |e'| \qquad \text{(E2.7.)}$$

et :

$$\sigma_e \alpha P_{O_2}^{-1/6}, \quad \sigma_i \alpha P_{O_2}^{-1/6} \quad \text{et} \quad \sigma_t \alpha P_{O_2}^{-1/6} \qquad \text{(E2.8.)}$$

Expérimentalement, la conductivité dépend effectivement de la pression d'oxygène mais selon des lois en $P_{O_2}^{-1/n}$ avec n égal à 4 ou 5 (Réf. 2.21 et 2.22). Ceci a d'abord été expliqué par un équilibre supplémentaire d'ionisation des lacunes d'oxygène :

$$V_O^{\circ\circ} + e' \rightleftharpoons V_O^{\circ}$$

Dans ce cas σ_t est proportionnel à $P_{O_2}^{-1/4}$:

$$\sigma_t \alpha P_{O_2}^{-1/4} \qquad \text{(E2.9.)}$$

En fait des études plus récentes montrent que la seule présence d'impuretés M^{n+} (n = 2 ou 3) peut expliquer ces résultats, à l'aide de considérations générales sur l'importance relative des conductivités σ_e et σ_i et sur l'effet de cations M^{n+} sur σ_i (Réf. 2.23 et 2.24).

IV.2.1. Importance relative de la conductivité électronique σ_e et ionique σ_i

Pour la plupart des solides, la conductivité électronique σ_e est beaucoup plus élevée que la conductivité ionique σ_i car les électrons sont en général beaucoup plus mobiles que les ions ($\mu_e >> \mu_{V_O}$). Cependant, dans le cas des composés ioniques, la mobilité électronique est déterminée par les interactions des électrons avec les modes polaires du cristal : dans ces solides, les électrons induisent une déformation locale du réseau qui les entourent, ce qui tend à les piéger dans des puits de potentiel (Réf. 2.25).

Lorsque ces interactions électrons-phonons sont fortes, les électrons sont piégés dans des sites déterminés et ne peuvent se mouvoir que sur le site voisin par un mécanisme de saut. Dans ce cas, la diffusion des électrons se produit donc de manière analogue à celle des ions.

En utilisant la relation de Nernst-Einstein (Equation (E2.10.) et (Réf. 2.26)),

$$\mu_i = \frac{q_e z_i}{RT} D_i \qquad \text{(E2.10.)}$$

où D_i est le coefficient de diffusion de l'espèce i,

il vient pour exprimer les mobilités μ_e et μ_{V_O} :

$$\left.\begin{aligned} \mu_e &= \frac{-q_e}{RT} D_e^{\circ} e^{-u_{oe}/RT} \\ \mu_{V_O} &= \frac{2q_e}{RT} D_V^{\circ} e^{-u_{ov}/RT} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(E2.11.)}$$

Les barrières de potentiel u_{oe} et u_{ov_o} sont de plus du même ordre de grandeur (Réf. 2.25, 2.27, 2.28), à savoir :

$$\left\{\begin{aligned} u_{oe} &\approx 0{,}2 \text{ à } 0{,}6 \text{ eV} \\ u_{ov} &\approx 0{,}8 \text{ eV} \end{aligned}\right.$$

Même à température relativement élevée (1273 K), la mobilité des électrons n'est que dix fois supérieure à celle des lacunes d'oxygène dans le cas de l'oxyde de cérium. Pour des températures comprises entre 673 K et 1273 K, les conductivités ionique et électronique seront donc très voisines.

Les sites où sont piégés les électrons sont en fait les atomes de cérium réduits alors en ions Ce^{3+}. Les électrons seront donc notés par la suite Ce'_{Ce}.

Remarque :

Le fait que les conductivités électronique et ionique soient très voisines est la conséquence directe de coefficients propres de diffusion des électrons et des lacunes du même ordre de grandeur.

IV.2.2. Présence de cations étrangers

Considérons d'abord le premier modèle de substitution simple indiqué dans la bibliographie (Cf. Références ci-dessous).

IV.2.2.1. Substitution simple

Les cations M^{n+} (n = 2 ou 3 ou 4) sont considérés en substitution dans l'oxyde de cérium (Cf. Tableau 2.1.). L'équation d'électroneutralité devient alors :

$$2\,|V_O^{\circ\circ}| = (4 - n)\,|M_{Ce}^{(4-n)'}| + |Ce'_{Ce}| \qquad \text{(E2.12.)}$$

Dans le cas de cations de charge 4+, l'électroneutralité n'est pas modifiée. En fait expérimentalement, la conductivité (Réf. 2.13) de ce produit est un peu plus élevée que celle du produit non dopée. Parallèlement, la constante K de l'équilibre avec l'oxygène augmente elle aussi. Ceci a été également observé dans le cas d'un dopage par du calcium Ca^{2+} ou du strontium Sr^{3+} (Réf. 2.15 et 2.23). Or une augmentation de la constante K entraine une augmentation de la concentration en défaut (Cf. E2.6. et E2.12.) qui peut expliquer une augmentation de la conductivité.

Pour les cations de charge 2+ ou 3+, l'équation (E2.12.) devient pour une concentration en dopant suffisamment importante :

$$2\,|V_O^{\circ\circ}| = (4 - n)\,|M_{Ce}^{(4-n)'}| \qquad \text{(E2.13.)}$$

En utilisant alors la constante d'équilibre K (E2.6.), il vient alors :

$$\begin{cases} \sigma_i \,\alpha\, |M_{Ce}^{(4-n)'}| \\ \sigma_e \,\alpha\, P_{O_2}^{-1/4} \times |M_{Ce}^{(4-n)'}|^{-2} \end{cases} \qquad \text{(E2.14.)}$$

Les équations E2.13. et E2.14. indiquent que suivant ce premier modèle, la concentration en lacunes d'oxygène et la conductivité ionique σi augmentent avec la teneur en dopant.

Expérimentalement, il a été effectivement observé que la conductivité des produits dopés par des cations M^{2+} ou M^{3+} de rayon ionique voisin de celui de Ce^{4+} est 500 à 1000 fois plus élevée sous air à 1073 K que celle de la cérine non dopée (Réf. 2.6 à 2.12, 2.29, 2.30, 2.31, 2.32, 2.33).

D'autre part, la conductivité de ces produits croît effectivement avec la teneur en dopant au moins jusqu'à 8 à 10 % de cations introduits par atome de cérium. Pour des teneurs de cet ordre, le rapport t_i de la conductivité ionique σ_i sur la conductivité totale $\sigma_e + \sigma_i$ est dans ce cas voisin de 1, ce qui est en accord avec une concentration en électrons beaucoup plus faible que celle des lacunes.

Enfin, ce modèle de substitution simple permet de rendre compte des résultats expérimentaux observés sur un échantillon de cérine contenant du calcium comme impureté, comme nous pouvons le voir sur le tableau 2.2. ci-dessous. La première ligne de ce tableau indique les conditions de température et de pression d'oxygène A, B et C considérées. La seconde ligne du tableau rappelle les résultats expérimentaux déterminés dans chacun de ces trois cas, c'est-à-dire la dépendance de la conductivité totale σ_t avec la pression et la valeur du nombre de transfert t_i. Les effets prévus par le modèle sont mentionnés dans la troisième ligne du tableau : ils sont effectivement en accord avec les mesures expérimentales. De plus, dans les cas B et C, l'influence de la pression d'oxygène est en $P_{O_2}^{-1/n}$ avec n = 4 ou 5 : ceci montre que les effets de pression observés sur le produit dit "non dopé" peuvent s'expliquer effectivement par la présence d'impuretés (Cf. IV.2.).

Conditions de température et de pression	$P_{O_2} > 10^{-5}$ atm T < 900°C (A)	$P_{O_2} < 10^{-5}$ atm 900°C < T < 1000°C (B)	$P_{O_2} < 10^{-5}$ atm T > 800°C (C)
Expérience (Réf. 2.24)	σ_t indépendante de P_{O_2} $t_i \approx 0,9$	$\sigma_t \alpha P_{O_2}^{-1/4}$ $t_i \approx 0,5$	$\sigma_t \alpha P_{O_2}^{-1/5}$ $t_i \approx 0,5$
Modèle pour Ca''_{Ce}	Equations (E2.6.) et (E2.13.) soit (E2.14.) $\sigma_t = \sigma_i$ σ_i indépendante de P_{O_2}	Equations (E2.6.) et (E2.13.) soit (E2.14.) $\sigma_t = \sigma_i + \sigma_e$ σ_i = cte $\sigma_e \alpha P_{O_2}^{-1/4}$	Equations (E2.6.) et (E2.12.) la dépendance avec P_{O_2} est plus complexe

Tableau 2.2. :
Comparaison des résultats expérimentaux et du 1er modèle théorique indiqués dans la bibliographie concernant la cérine dopée par des ions Ca^{2+}.

Toutefois, ce premier modèle ne rend pas entièrement compte de l'effet de la concentration en dopant. En effet, il prévoit que la conductivité ionique d'un produit dopé par un cation de charge +2 ou +3 augmente proportionnellement à la concentration en dopant (Cf. E2.14.). Or ceci n'est pas observé expérimentalement, que ce soit à faible (< 10 %) ou à forte concentration en dopant (Réf. 2.34 et 2.35). De plus, l'introduction de cations dont le rayon ionique est significativement plus petit que celui du cérium Ce^{4+} entraine une augmentation de la conductivité beaucoup plus faible que celle observée pour les cations de dimension voisine de celle du cérium Ce^{4+} (Réf. 2.6 et 2.12). Dans ce qui suit, nous allons voir comment a été complété le premier modèle en examinant successivement les cas de concentration supérieure et inférieure à 10 % et le cas des cations de faible rayon ionique par rapport à l'ion Ce^{4+}.

IV.2.2.2. Association des lacunes d'oxygène et effet de taille du cation

IV.2.2.2.1. Dopant en concentration inférieure à 10 %

L'effet de la concentration en dopant aux teneurs considérées ici peut être expliqué par des équilibres d'association entre le cation dopant et les lacunes d'oxygène qui s'écrivent :

$$M_{Ce}^{(4-n)'} + V_O^{\infty} \rightleftharpoons (M, V_O)^{(n-2)'} \qquad \text{(E2.15.)}$$

Ceci constitue le second modèle présenté dans la bibliographie.

La présence des espèces $(M, V_O)^{(n-2)'}$ est mise en évidence par des mesures de relaxation diélectrique ou anélastique cohérentes entre elles (Réf. 2.7, 2.12, 2.36 à 2.42).

Dans le cas du dopage de l'oxyde de cérium par du calcium Ca^{2+}, certains auteurs (Réf. 2.35) ont montré que la conductivité est proportionnelle à la racine carrée de la concentration en dopant. Or, en utilisant les expressions de la constante d'équilibre K_A de l'équilibre (E2.15.) et l'électroneutralité (E2.13.), il vient dans le cas où l'association est forte :

$$\begin{cases} K_A = \dfrac{|(Ca, V_O)^x|}{|Ca_{Ce}^{''}|\ |V_O^{\infty}|} \\ |Ca_{Ce}^{''}| = |V_O^{\infty}| \\ |(Ca, V_O)^x| \approx a \end{cases}$$

soit :

$$\sigma_i \alpha\, a^{1/2} K_A^{-1/2}$$

Pour un dopage par du lanthane La^{3+} ou de l'yttrium Y^{3+}, la conductivité ionique prévue par ce second modèle est constante, en utilisant comme précédemment la constante d'équilibre K_A de (E2.15.) et l'électroneutralité (E2.13.), car la concentration en lacunes d'oxygène est alors théoriquement égale à l'inverse de la constante d'association. Ceci est

apparemment en désaccord avec les résultats expérimentaux qui montrent que la conductivité croît dans ce cas avec la concentration en dopant (Réf. 2.34). En fait, l'augmentation de la conductivité est alors due à une variation de l'énergie d'activation E_a avec la concentration en dopant. La conductivité ionique peut en effet se mettre sous la forme suivante, en utilisant l'expression de la mobilité (E2.11.) :

$$\sigma_i = A\, e^{-E_a/RT}$$

où A est proportionnel à la concentration en lacunes d'oxygène $|V_O^{\circ\circ}|$. Expérimentalement, les valeurs de A ne varient pas avec la concentration en dopant, ceci est bien en accord avec une concentration constante de lacunes d'oxygène. Par contre, E_a diminue lorsque la concentration en dopant augmente. Cette modification de l'énergie d'activation de diffusion des lacunes est expliquée par la présence d'un champ électrique créé par les charges opposées $(M_{VO})^{\circ}$. et $(M_{Ce})'$ disposées alternativement dans le réseau (Réf. 2.34 et 2.43).

IV.2.2.2.2. Concentration en dopant supérieure à 10 %

Pour de telles valeurs de la concentration en dopant, une diminution de la conductivité est observée lorsque la concentration en dopant augmente. Ceci est contraire aux modèles précédemment décrits qui prévoient une augmentation de la conductivité quelle que soit la concentration en dopant. L'explication proposée par les auteurs (Réf. 2.34 et 2.28) est le domaine de validité des lois d'action de masse écrites en utilisant la concentration des espèces. Ceci n'est effectivement possible que lorsque les solutions sont suffisamment diluées.

D'autre part, d'autres modèles qui font intervenir des hypothèses concernant l'arrangement des cations dopants et des lacunes d'oxygène ainsi que des calculs de potentiels (méthode de Monte Carlo et de Hades) prévoient cette diminution de la conductivité ionique à forte concentration (Réf. 2.44 et 2.45).

IV.2.2.2.3. Cation de faible rayon ionique

La majorité des résultats fournis par la littérature concernant la conductivité de la cérine dopée par des cations concerne ceux dont le rayon ionique est de dimension voisine de celle du cérium Ce^{4+}. Ceci est dû au fait que le dopage par des cations de plus faible rayon ionique comme les ions Sc^{3+}, Mg^{2+} ou Al^{3+} entraine une augmentation beaucoup plus faible de la conductivité que les autres cations (Réf. 2.6, 2.12 et 2.40).

Cet effet moindre est expliqué par une constante d'association des lacunes d'oxygène et des cations beaucoup plus forte dans ce cas, ce qui diminue la concentration en lacunes libres. Des calculs théoriques de potentiel utilisant les modèles de Mott et Littleton et de Dick et Overhauser sont en accord avec cette interprétation (Réf. 2.46). Ces résultats indiquent de plus que ces cations malgré leur faible rayon ionique et leur solubilité moindre dans la cérine (Tableau 2.2.) sont insérés en substitution dans le réseau de la cérine, comme les cations de rayon ionique voisin du cérium Ce^{4+}. Les mesures de relaxation anélastique sur des échantillons de cérine dopés à la fois par du scandium Sc^{3+} et de l'yttrium Y^{3+} ont d'ailleurs permis d'exclure la possibilité de scandium $(Sc)^{\cdots}_i$ en site interstitiel.

Par contre, ces mêmes mesures montrent que le défaut $(Sc_{Ce})'$ est tout de même différent du défaut $(Y_{Ce})'$ car le premier, en dépit de sa symétrie donne lieu à l'observation d'un

signal que les auteurs attribuent à une déformation de la cage des oxygènes qui entourent le scandium $(Sc_{Ce})'$ (Réf. 2.7, 2.12, 2.40 et 2.47). Ceci n'est pas observé pour $(Y_{Ce})'$.

IV.2.3. Conclusion

Les résultats de mesures de conductivité fournis par la littérature sont tous en accord avec la présence de lacunes d'oxygène et d'électrons localisés sur du cérium comme défauts majoritaires présents dans l'oxyde de cérium. De plus, le dopage de la cérine par des sels métalliques semblent générer deux types de défauts qui sont les cations en substitution $M_{Ce}^{(n-4)'}$ et ces mêmes cations associés aux lacunes d'oxygène $(M, V_O)^{(n-2)\cdot}$. Les énergies de liaison (Réf. 2.46) entre les lacunes d'oxygène et différents cations M^{n+} sont celles indiquées dans le tableau 2.3.

Cations	Sc^{3+}	Al^{3+}	Y^{3+}	La^{3+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Energie (eV)	-0,62	-0,47	-0,38	-0,26	-1,23	-1,08

Tableau 2.3. :
Energie de liaison (en eV) des cations et des lacunes d'oxygène.
(Le cation et les lacunes d'oxygène sont d'autant plus fortement liés que la valeur absolue de cette énergie est élevée).

BIBLIOGRAPHIE

Réf. 2.1 : R.W.G. WYCKOFF
"Crystal Structures", 2nd Edition Interscience Publishers, Vol. 1 (1965)

Réf. 2.2 : R.D. SHANNON
Acta Cryst. Section A, Vol. 52, Part 5, (1976), 751-767

Réf. 2.3 : L. EYRING
Advances in Chemistry Series, N° 163, 14, (1977), 240-68

Réf. 2.4 : M.A. ROSYNEK
Catal. Rev. Sci. Eng., 16 (1), (1977), 118

Réf. 2.5 : BEVAN et KORDIS
J. Inorg. Nucl. Chem., Vol. 26, (1969), 1506-29

Réf. 2.6 : H. YAHIRO
Journal of Material Science (1988), 931-936

Réf. 2.7 : R. GERHARDT-ANDERSON, F. ZAMANI-NOOR et A.S. NOWICK
Solid State Ionics, 9 et 10, (1983), 931-936

Réf. 2.8 : T. KUDO et HOBAYASHI
J. Electrochem. Soc., Vol. 122, N° 1, (1975), 142-147

Réf. 2.9 : R.T. DIRSTINE, R.N. BLUMENTHAL et T.F. KUECH
J. Electrochem. Soc., Vol. 126, N° 2, (1979), 264-269

Réf. 2.10 : H. YAHIRO, Y. EGUCHI, K. EGUCHI et H. ARAI
J. of Applied Electrochem., 18, (1988), 527-531

Réf. 2.11 : J. FABER
Appl. Phys. A, (1989), 225-232

Réf. 2.12 : R. GERHARDT-ANDERSON et A.S. NOWICK
Solid State Ionics, 5, (1981), 547-550

Réf. 2.13 : R.N. BLUMENTHAL
Progress Report, COO-1441-27 for US, Energy Rechearch and development administration under contract, N° E (II.1.)-1441, September 1975 "A study of the defect structure of pure and doped nonstoechiometric CeO_2"

Réf. 2.14 : K. EL ADHAM et A. HAMMAN
Solid State Ionic, 9 et 10, (1983), 905-912

Réf. 2.15 : R.N. BLUMENTHAL et J.E. GARNIER
Journal of Solid State Chemistry, 16, (1976), 21-34

Réf. 2.16 : J. FABER, M.A. SETZ et M.M. MUELLER
J. Phys. Chem. Solids, Vol. 37, (1976), 903-907

Réf. 2.17 : J. FABER, M.A. SETZ et M.M. MUELLER
J. Phys. Chem. Solids, Vol. 37, pp. 909-915 (1976)

Réf. 2.18 : S. SIMS et R.N. BLUMENTHAL
High Temperature Science, (1976), 899-110

Réf. 2.19 : S. SIMS et R.N. BLUMENTHAL
High Temperature Science, (1976), 111-119

Réf. 2.20 : S. SIMS et R.N. BLUMENTHAL
High Temperature Science, (1976), 121-128

Réf. 2.21 : H.L. TULLER et A.S. NOWICK
J. of Electrochemical Society, 126, (1979), 209-217

Réf. 2.22 : B.C.H. STEELE et J.H. FLOYD
Proc. Brit. Cor. Soc., Chap. 4, (1971), 55-75

Réf. 2.23 : J.W. DAWICK et R.N. BLUMENTHAL
J. of Electrochem. Soc., Vol 133, N° 5, (1986), 900-909

Réf. 2.24 : E.K. CHANG et R.N. BLUMENTHAL
Journal of Solid State Chemistry (72), (1988), 330-337

Réf. 2.25 : I.K. NAIK et T.Y. TIEN
J. Phys. Chem. Solids, (1978), 311-315

Réf. 2.26 : P. KOFSTAD
"Nonstoichiometry, diffusion and electrical conductivity in Binary metal oxides", Wiley Interscience, (1972), 86-87

Réf. 2.27 : B. CALES et J.F. BAUMARD
J. Phys. Chem. Solids, Vol 45, N° 819, (1984), 929-935

Réf. 2.28 : O. TOFT et SORENSEN
Non Stoichiometric Oxides, Academic Press (1981), Chap. 6, 271-332

Réf. 2.29 : I. RIESS, D. BRAUNSHTEIN et D.S. TANNHAUSER
Journal of the American Ceramic Society, Vol. 64, N° 8, (1981), 479-485

Réf. 2.30 : T. KUDO and H. OBAYASHI
Journal of the Electrochem. Soc., Vol. 123, N° 3, (1976), 415-419

Réf. 2.31 : J. FOULETIER et M. HENAULT
Solid State Ionics, 9 et 10, (1983), 1277-1282

Réf. 2.32 : T. IVERS, TIFFEE et D. KÜSTENER
Silicates Industriels, 111-12, (1984), 227-230

Réf. 2.33 : H. YAHIRO, K. EGUCHI et H. ARAI
Solid State Ionics, (36), (1989), 71-75

Réf. 2.34 : D. Y. WANG, D. SPARK, J. GRIFFITH et A.S. NOWICK
Solid State Ionics, (2), (1981), 95-105

Réf. 2.35 : A.S. NOWICK, D.Y. WANG, D.J. PARK et J. GRIFFITH
Fast Ion Transport in solids, electrodes and electrolytes, eds P. Vashita, J.N.Mundy, and G.K. Shenoy North Holland and Amsterdam (1979), 673

Réf. 2.36 : D.Y. WANG et A.S. NOWICK
J. Phys. Chem. Solids, Vol. 44, N° 7, (1983), 639-646

Réf. 2.37 : D.Y. WANG et A.S. NOWICK
Solid State Ionics (1971), 551-559

Réf. 2.38 : P. SARKAR et P.S. NICHOLSON
J. Phys. Chem. Solids, Vol. N° 2, (1989), 197-206

Réf. 2.39 : M.P. ANDERSON et A.S. NOWICK
Journal de Physique, Colloque CS Supplément au n° 10, Tome 42, octobre 1981

Réf. 2.40 : R. GERHARDT, W.K. LEE et A.S. NOWICK
J. Phys. Chem. Solids, Vol. 48, N° 6, (1987), 563-569

Réf. 2.41 : A.S. NOWICK
Journal de Physique, Colloque C10 Supplément au n° 12, Tome 46, décembre 1986

Réf. 2.42 : P. SARKAR et P.S. NICHOLSON
J. Am. Ceram. Soc., 72 [8], (1989), 1447-49

Réf. 2.43 : A.D. BRAILSFORD
Solid State Ionics, 13, (1984), 87-104

Réf. 2.44 : W.W. BARKER et G. KNOPP
Proc. Prit. Ceram. Soc. (1971), 15-27

Réf. 2.45 : A.D. MURRAY, G.E. MURCH et C.R.A. CATLOW
Solid State Ionics, 18 et 19, (1986), 196-202

Réf. 2.46 : V. BUTLER, C.R.A. CATLOW, B.E. FENDER et J.H. HARDING
Solid State Ionics, 8, (1989), 109-113

Réf. 2.47 : A.N. CORNACK, C.R.A. CATLOW et A.S. NOWICK
J. Phys. Chem. Solids, Vol. 50, N° 2, (1989), 117-181.

CHAPITRE 3 :

CONDITIONS EXPERIMENTALES ET GRANDEURS A MESURER

Le dioxyde de cérium étudié est commercialisé par la Société Rhône-Poulenc (sous le nom HSA1). Ce produit sera appelé dans tout ce qui suit produit initial et ses caractéristiques essentielles sont reportées en annexe 6. Cette partie est consacrée à la détermination des conditions expérimentales d'études de préfrittage de ce dioxyde de cérium en utilisant la méthodologie exposée précédemment (Cf. Chapitre 1) :

- détermination de la température idéale de calcination
- détermination de la composition de l'atmosphère de calcination
- détermination de la ou des grandeurs pertinentes à mesurer.

Pour ce dernier point, une étude détaillée de la texture du produit initial nous permettra d'établir quelles sont les grandeurs physiques qui rendent effectivement compte de la perte de surface spécifique.

I. Température et atmosphère de calcination

La courbe de la figure 3.1. montre l'influence de la température sur la chute de surface spécifique après cinq heures de calcination sous air.

L'optimum de température est déterminé en choisissant une valeur proche du point d'inflexion de façon à ce que la chute de surface soit suffisante, mais pas trop rapide. Nous avons opté pour une température de calcination égale à 943 K.

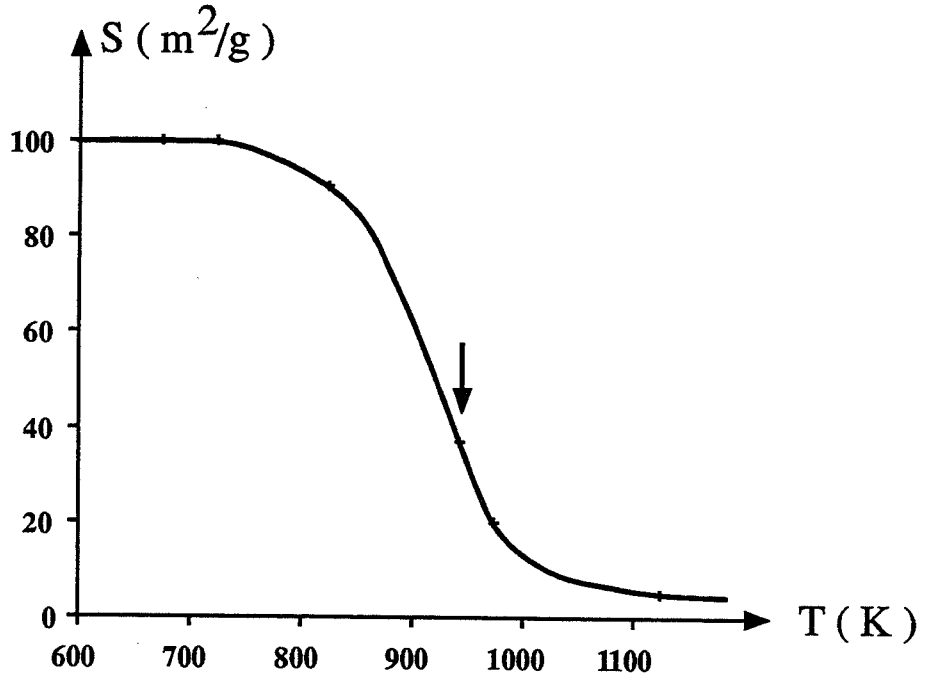


Figure 3.1. :
Chute de surface sous air pour une durée de cinq heures de calcination.

L'atmosphère de calcination se compose d'oxygène et de vapeur d'eau. En effet, une thermodésorption (Cf. Annexe 1), effectuée sur le produit initial montre principalement un départ significatif d'eau (Cf. Figures 3.2. et 3.3.).

Remarque :

On observe également un pic non négligeable de CO_2 mais celui-ci est peu reproductible. Il varie en fonction de la durée de dégazage comme on peut le voir sur la figure 3.4. pour une heure et douze heures de dégazage à 298 K. Ce pic est de plus très semblable à ceux correspondants aux huiles fixées pendant le dégazage (par exemple, le fragment $C_3H_7^+$ suivi sur la figure 3.5.). D'ailleurs, tous les échantillons de cérine ayant subi un dégazage sous vide primaire pendant une durée supérieure ou égale à une heure (sans piège à azote liquide) et à des températures de l'ordre de 400 K, fixent des acétates. Ceci a été mis en évidence par chromatographie ionique (Cf. Annexe 1). Pour tout ce qui suit nous considérerons donc qu'il n'est pas utile de fixer la pression de CO_2 à condition de dégazer les échantillons pendant de faibles durées sous vide primaire ou d'utiliser un piège à azote liquide (Cf. Annexe 1, procédure de calcination).

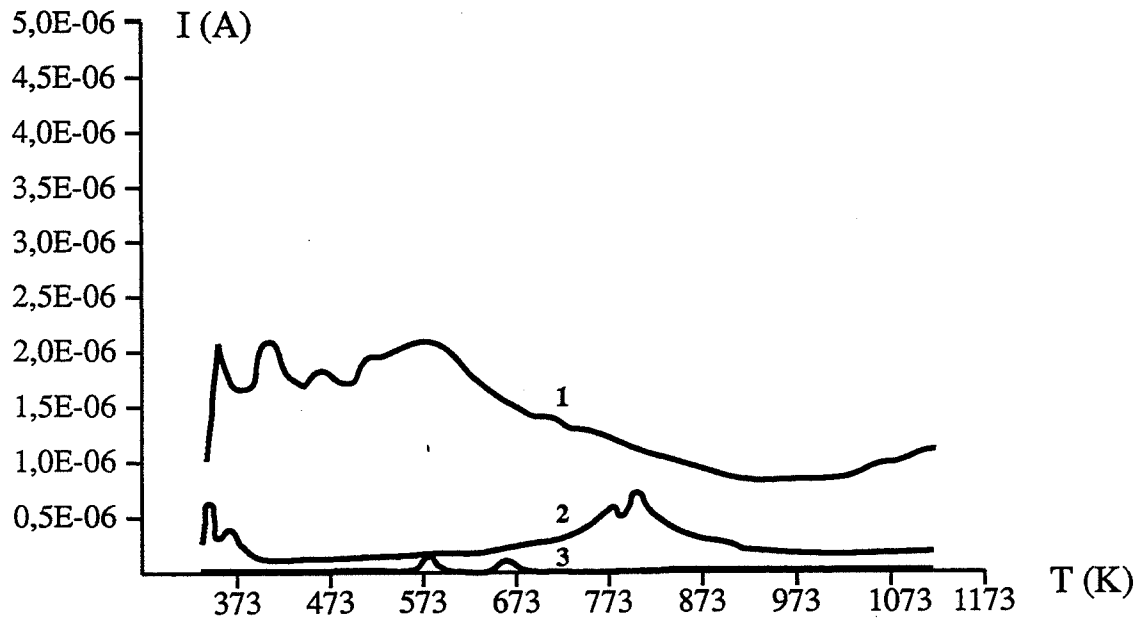


Figure 3.2. :
Spectres de thermodésorption : les courbes 1, 2 et 3 correspondent respectivement aux espèces H_2O, CO_2 et NO.

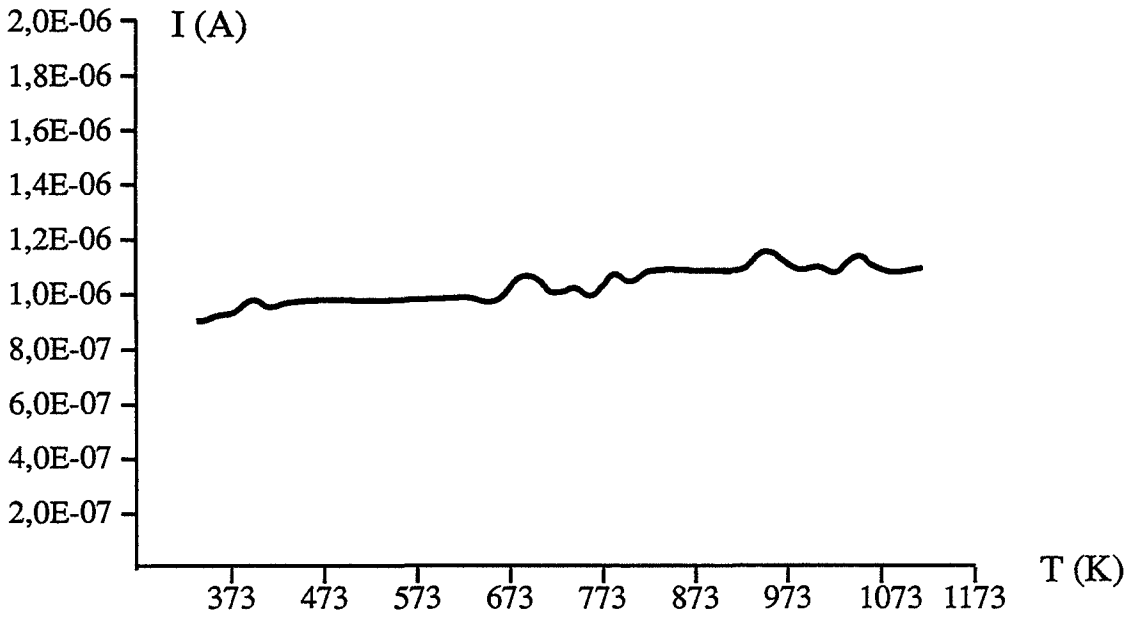


Figure 3.3. :
Spectre de thermodésorption de l'oxygène.

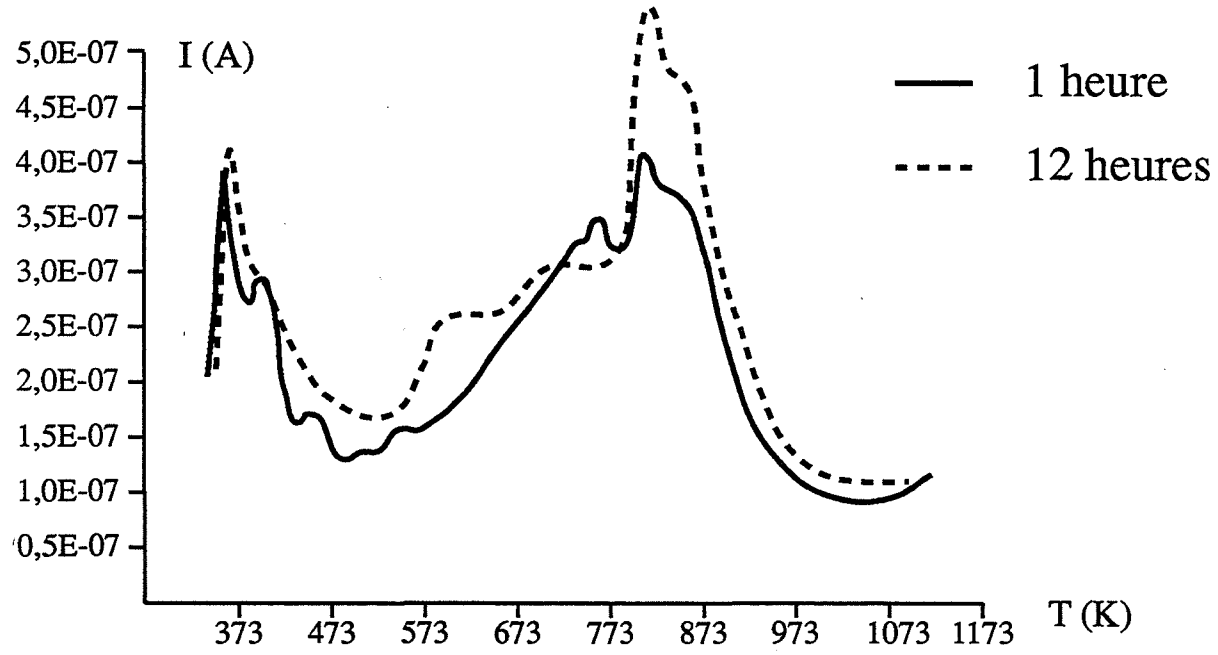


Figure 3.4. :
Spectres de thermodésorption de CO_2 pour une heure (---) et douze heures (---) de dégazage.

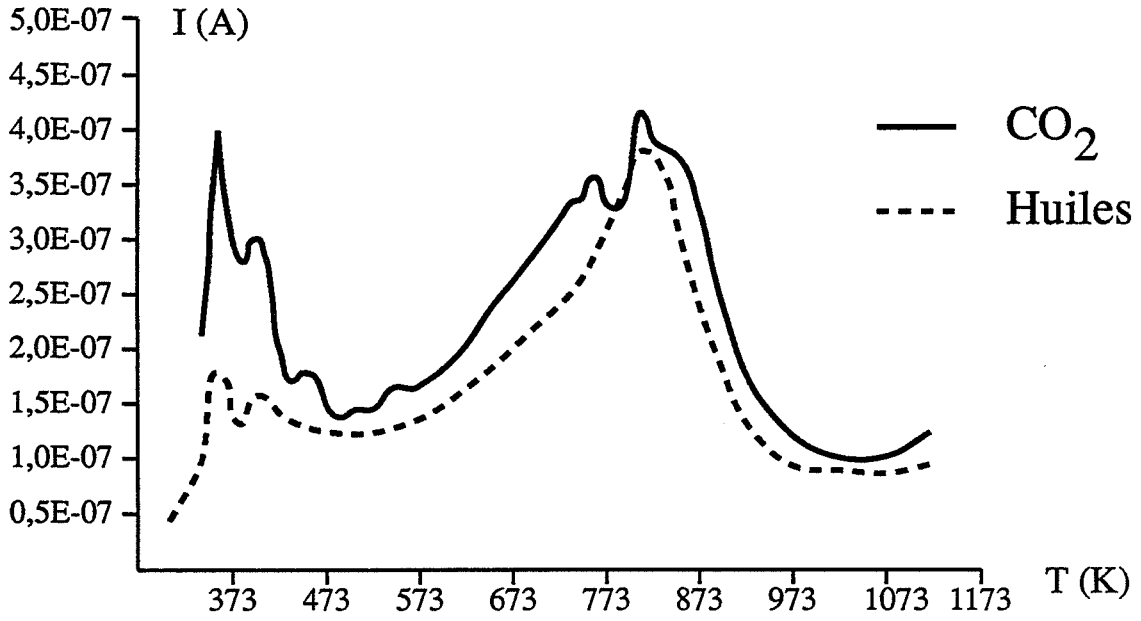


Figure 3.5. :
Spectres de thermodésorption de CO_2 pour une heure de dégazage(——) et des huiles fixés au dégazage (---).

II. Deux méthodes d'obtention de la surface spécifique et comparaison

II.1. Reproductibilité de la méthode B.E.T.

Les mesures de surface spécifique des échantillons de cérine non calcinée ou calcinée pendant une heure à 943 K sont peu reproductibles : l'écart entre deux mesures effectuées sur le même échantillon peut atteindre 20 %, ce qui est beaucoup plus que la reproductibilité obtenue habituellement avec des poudres de grande surface spécifique (quelques pourcents).

II.2. Surface calculée à partir de la dimension des cristallites

II.2.1. Principe

Si les cristallites, qui sont par définition les domaines monocristallins, sont sphériques, la surface spécifique S_{RX} de l'échantillon peut se calculer comme suit :

$$S_{RX} = \frac{6}{\rho D} \times 10^4 \qquad \text{(E3.1.)}$$

où : S : surface spécifique (m^2/g)
ρ : masse volumique (g/cm^3)
D : diamètre des cristallites (Å)

La mesure de D est effectuée à partir de l'élargissement de raies de diffraction des rayons X (Réf. 3.1.), après déconvolution de l'effet d'appareillage suivant la méthode décrite en annexe 1.

II.2.2. Résultats

La figure 3.6. montre l'évolution des diamètres de cristallites calculés à partir des largeurs des raies 111, 220 et 311 en fonction de la durée de calcination, les conditions de calcination étant les mêmes pour tous les échantillons. Les cristallites grossissent donc au cours du temps dans au moins trois directions différentes. Dans la suite, le calcul de D sera effectué à partir de la largeur de la raie 111. En effet, même si la valeur de D ainsi obtenue diffère aux faibles temps de calcination de la valeur moyenne calculée à partir des trois raies (Figure 3.7.), sa mesure a une meilleure reproductibilité que la valeur moyenne des trois diamètres. L'écart entre deux mesures sur le même échantillon n'excède jamais 4 % en utilisant la seule raie 111 alors que la valeur de ses diamètres moyens peut varier de 8 à 10 %. Ceci peut s'expliquer par le fait que la raie 111 choisie est la plus intense.

Par ailleurs, on constate sur la figure 3.8. que la surface S_{BET} obtenue par la méthode B.E.T. est toujours supérieure à la surface S_{RX} obtenue par diffraction des rayons X pour une durée de calcination inférieure ou égale à trois heures. Une étude texturale détaillée de la cérine s'avère donc nécessaire pour déterminer le ou les paramètres de mesure qui rendent effectivement compte de la réduction de surface spécifique.

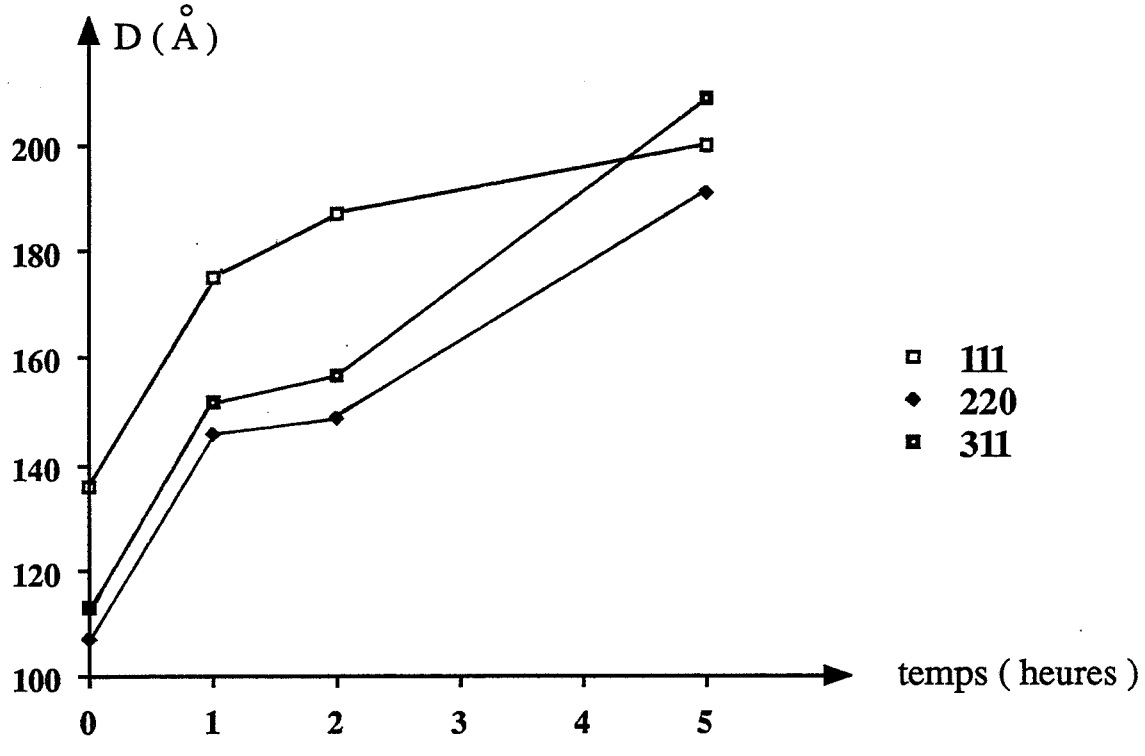


Figure 3.6. :
Evolution des diamètres de cristallites en fonction de la durée de calcination.

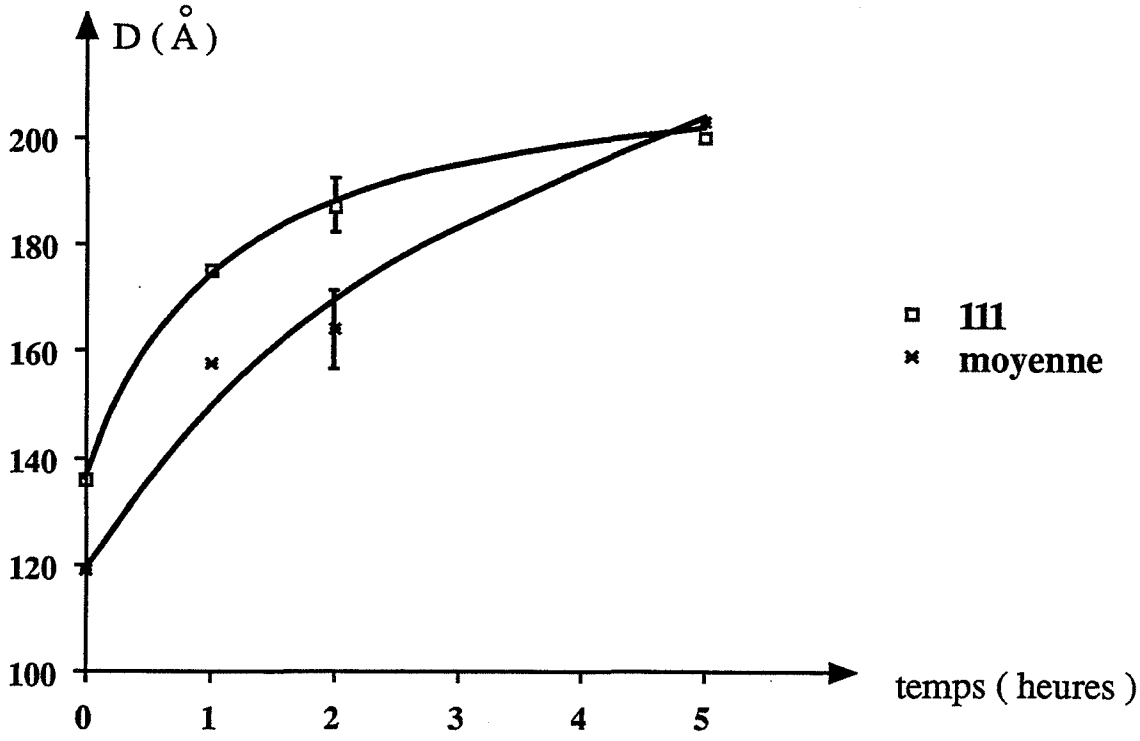


Figure 3.7. :
Comparaison de l'évolution du diamètre des cristallites calculé à partir de la seule raie 111 ou à partir des trois raies 111, 220 et 311

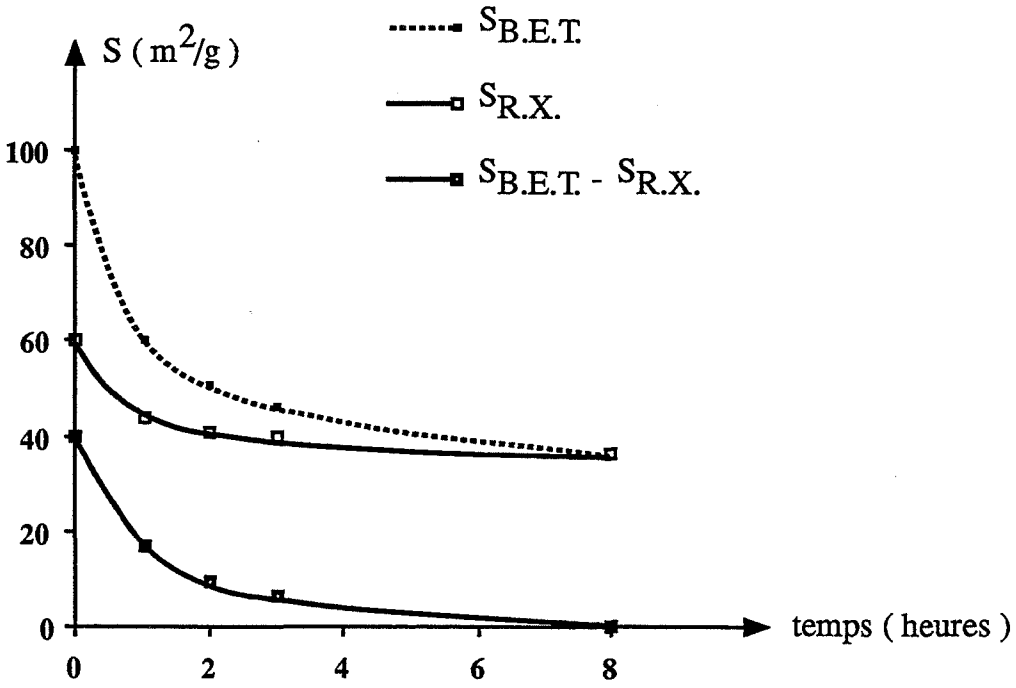


Figure 3.8. :
Comparaison des deux méthodes de mesure de la surface spécifique (les échantillons sont calcinés sous 133 Pa de vapeur d'eau et 267 Pa d'oxygène).

III. Etude de la texture de la cérine

III.1. Etudes préliminaires

Des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K ont été mesurées sur les échantillons suivants :

- le produit initial (Figure 3.9.)
- la cérine calcinée pendant vingt-quatre heures à 1273 K sous air (Figure 3.10.). Ce produit est appelé "référence"
- la cérine calcinée une heure, deux heures et quinze minutes, quatre heures et dix minutes et huit heures sous 133 Pa de vapeur d'eau et 266 Pa d'oxygène (Figure 3.11. à Figure 3.14.).

Ces isothermes présentent tous, excepté celui de la référence, une faible boucle d'hystérésis. Cet hystérésis est du type B de la classification de DE BOER (Réf. 3.2) et est donc caractéristique de la présence de pores en fente.

Si on utilise la méthode de B.J.H., on calcule une distribution de rayons de pores en les supposant cylindriques ; les courbes de répartition poreuse obtenues sont toutes identiques à celles du produit initial, représentées à la figure 3.15. Elles présentent un pic fin pour un rayon égal à 20 Å. Le volume condensé dans ces pores varie peu d'un échantillon à l'autre (5 cm^3/g TPN environ). Toutefois, cette méthode est limitée aux pores d'au moins 15 Å de rayon.

En toute rigueur, du fait de la forme des pores (en fente et non cylindrique), il convient mieux d'exploiter la courbe de désorption selon une méthode adaptée aux pores en fente (Réf. 3.4 et 3.5). Le programme utilisé est donné en annexe 3. Nous obtenons ainsi une largeur de pores, notée d, égale à 20 Å pour le produit initial et pour la cérine calcinée pendant une heure.

De plus, il existe des méthodes qui, utilisant l'isotherme d'adsorption, permettent de comparer des échantillons entre eux même lorsque leur dimension de pores est très petite, typiquement une largeur de pores inférieure à 10-15 Å. Ces méthodes (la méthode t en particulier) nécessitent parfois de supposer que les pores sont des pores en fente mais ceci ne présagera en rien de leurs formes réelles. Cette hypothèse de forme provient du fait que lors de l'adsorption, il n'y a pas de condensation capillaire dans ces pores réels de très petites tailles que nous appellerons micropores, ni dans les pores en fente quelle que soit leur dimension.

Nous exploiterons successivement "la méthode t", "la méthode α", "la méthode de DUBININ" et "la méthode B.E.T. modifiée". Toutes ces méthodes sont décrites en détail dans l'annexe 2.

L'étude de la texture sera complétée par des clichés de microscopie électronique haute résolution à transmission.

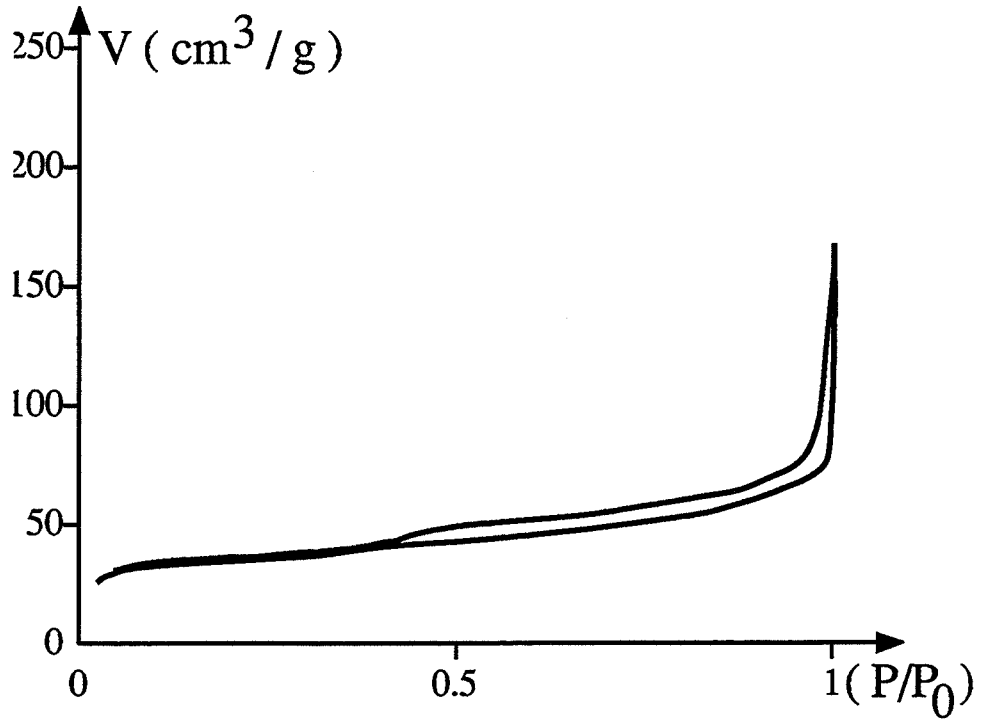


Figure 3.9. :
Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote sur le produit initial.

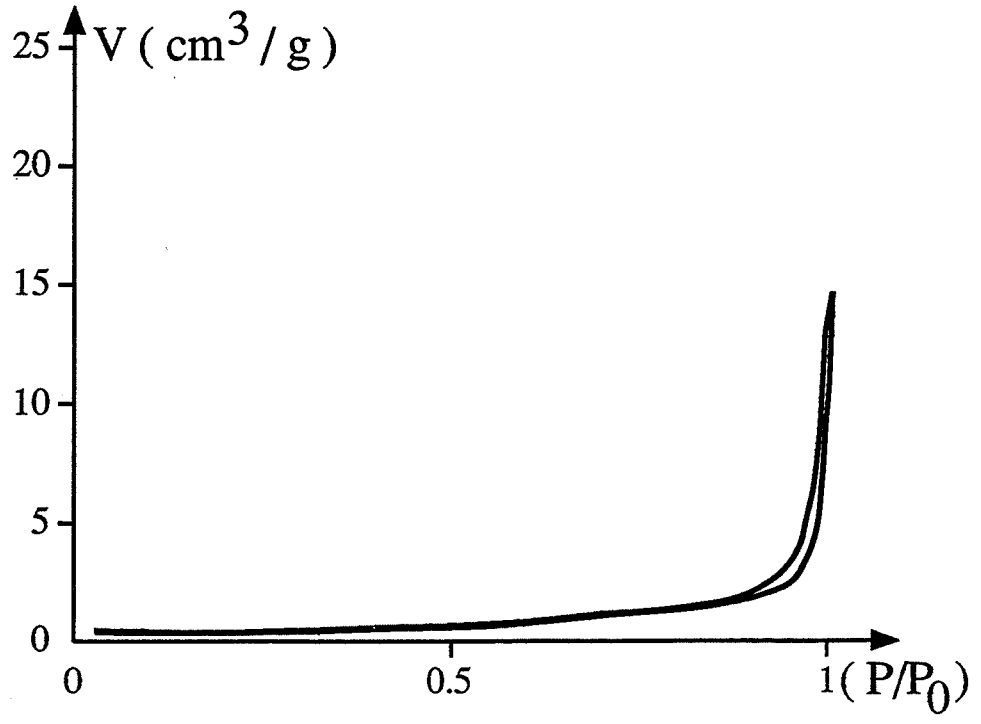


Figure 3.10. :
Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote sur la référence.

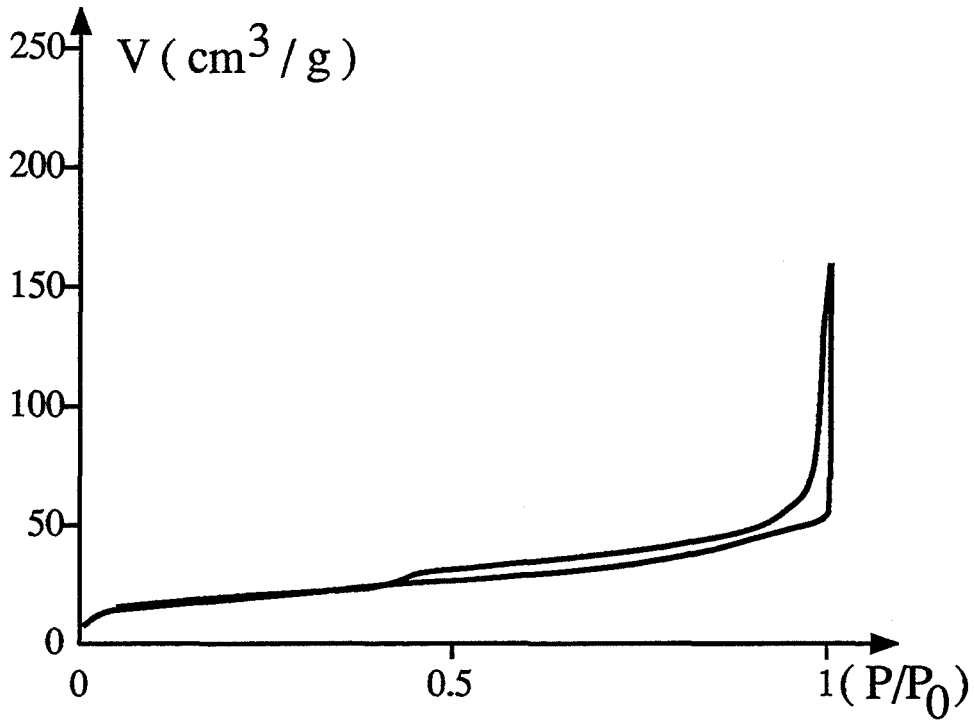


Figure 3.11. :
Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote sur la cérine calcinée 1 h 00.

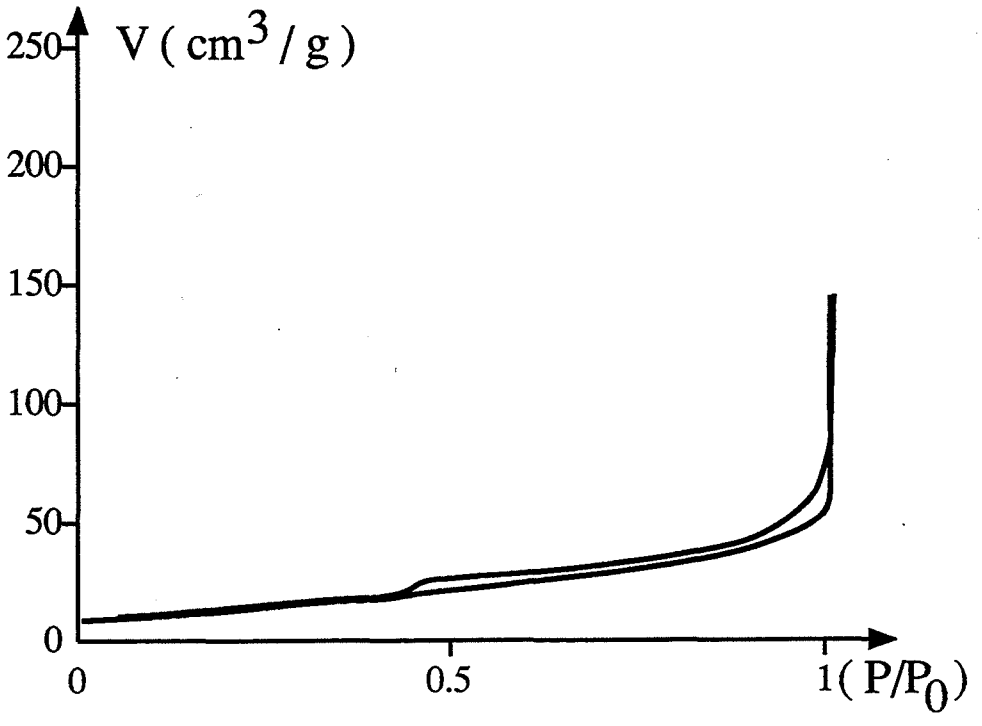


Figure 3.12. :
Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote sur la cérine calcinée 2 h 15.

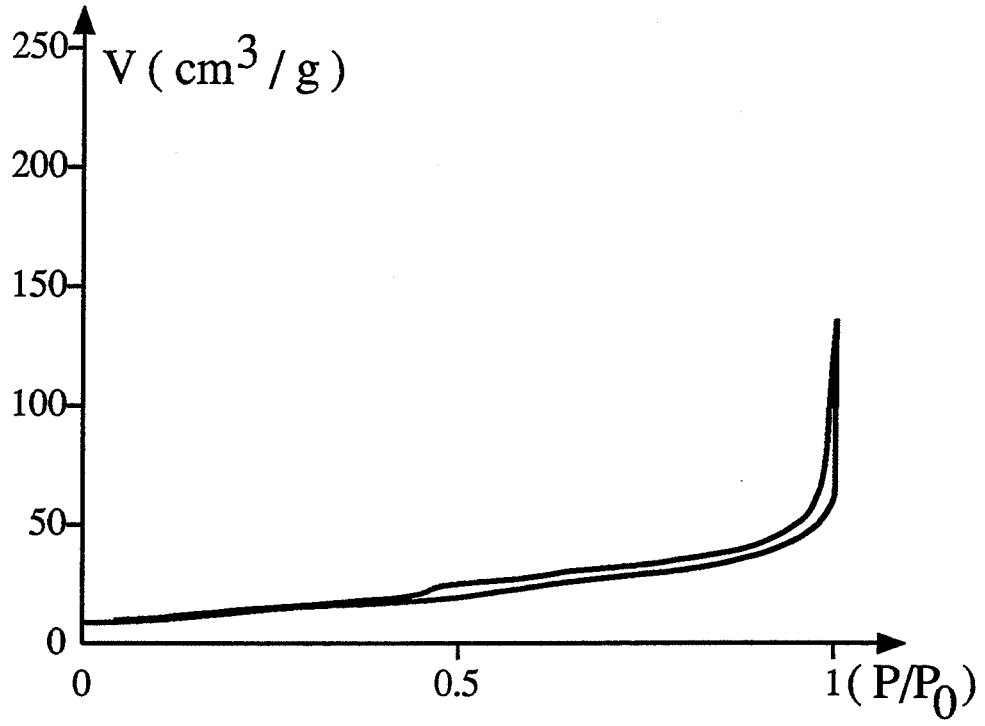


Figure 3.13. :
Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote sur la cérine calcinée 4 h 10.

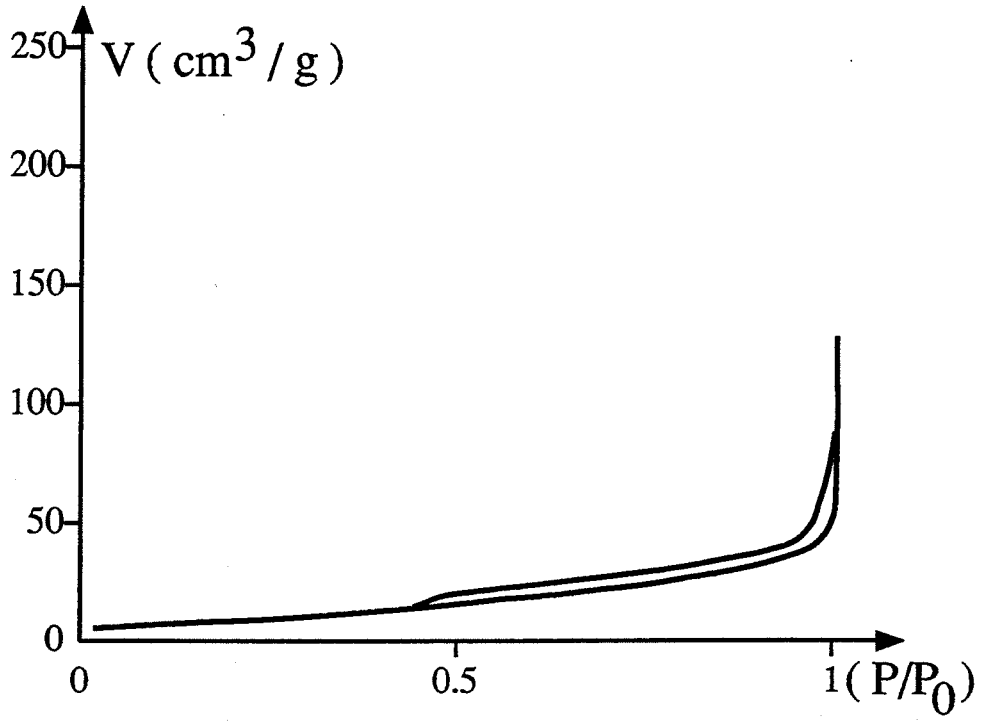


Figure 3.14. :
Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote sur la cérine calcinée 8 h 00.

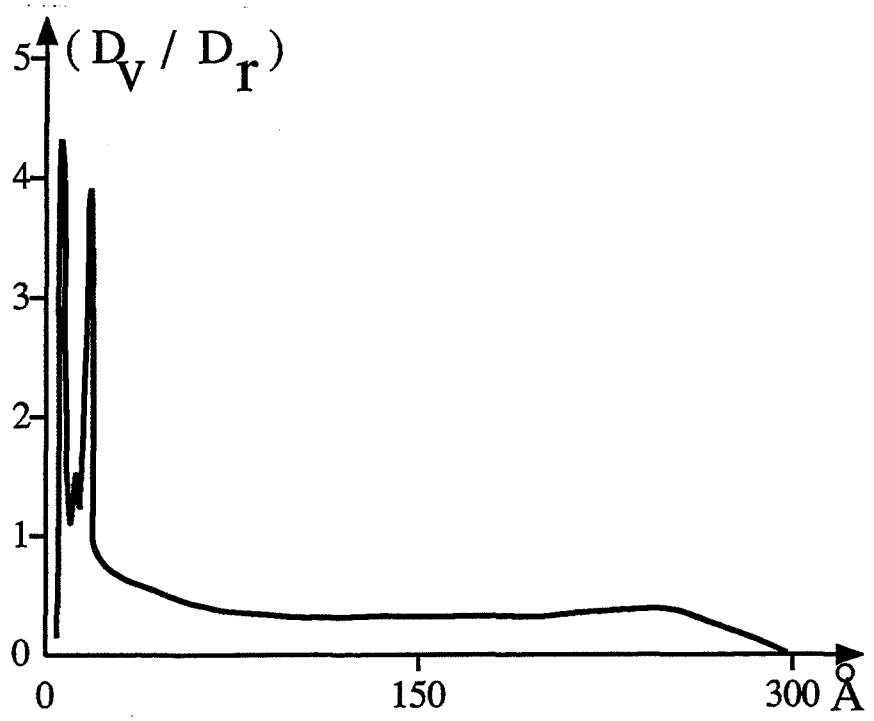


Figure 3.15. :
Courbe de répartition poreuse obtenue sur le produit intial.

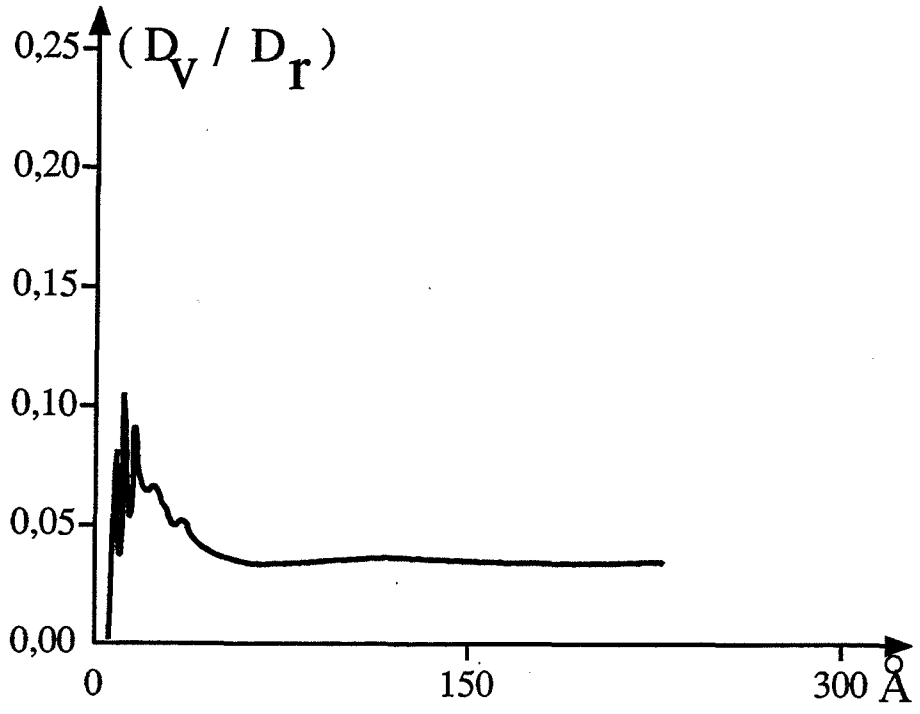


Figure 3.16. :
Courbe de répartition poreuse obtenue sur la référence.

III.2. Exploitation des isothermes d'adsorption

III.2.1. Méthode t

On note t l'épaisseur de la couche d'azote adsorbée. Le principe de cette méthode est détaillé en annexe 2.

La méthode consiste à comparer les isothermes d'adsorption obtenues pour un solide poreux et un solide non poreux de surface quasi plane au moyen d'un diagramme, appelé diagramme t. Ce diagramme représente le volume adsorbé en fonction de l'épaisseur t de la couche adsorbée. Ce diagramme est obtenu en utilisant une relation de transformation standard qui relie la pression relative P/P_O et l'épaisseur de la couche adsorbée t. C'est l'allure du diagramme t (ou transformée t) qui renseigne sur le type de porosité de l'échantillon (Cf. Annexe 2, A.IV.1.c.).

La méthode t est appliquée d'une part en utilisant les relations de transformation établies par DE BOER, $t_1 = f_1 (P/P_O)$ (Cf. Annexe 2, A.IV.b) et d'autre part en construisant une relation $t_2 = f_2 (P/P_O)$ à partir de l'isotherme d'adsorption sur le produit de référence. Les échantillons étudiés sont le produit initial et les produits calcinés pendant une heure et huit heures.

Les transformées t des isothermes des différents échantillons sont représentées sur la figure 3.17. dans le premier cas et sur la figure 3.18. dans le second cas. La comparaison de ces deux figures montre que le choix de la relation de transformation n'est pas simple. Les courbes obtenues à partir de $f_2 (P/P_O)$ ont toutes la même allure par rapport à la partie linéaire proche de l'origine (Figure 3.18.). Ceci n'est plus vrai pour les courbes correspondant à $f_1 (P/P_O)$ (Figure 3.17.). Toutefois, il semble que l'écart à la linéarité observé sur le diagramme t de l'échantillon calciné pendant huit heures se retrouve sur tous les autres diagrammes de cette figure 3.17. et qu'il serait principalement dû à une relation de transformation mal adaptée : en particulier, le fait de négliger la courbure de la surface est sans doute excessif pour de l'adsorption sur un solide constitué de petites particules (150 Å < D < 200 Å) (Cf. Annexe 2, IV.1.d.iii.).

Sur les deux ensembles de diagramme t obtenus à partir des deux relations de transformation $f_1 (P/P_O)$ et $f_2 (P/P_O)$, il apparaît nettement que le produit initial et l'échantillon calciné pendant une heure présentent des micropores. En effet, les courbes sont grossièrement composées d'une première partie linéaire dont la pente nous donne une estimation de la surface spécifique voisine de la surface B.E.T. (Cf. Tableau 3.1.). Elles s'incurvent ensuite pour des valeurs de t supérieures à 10 Å. Le volume adsorbé expérimentalement est donc plus faible que celui qui serait théoriquement adsorbé sur une surface non poreuse de même surface spécifique. La surface disponible décroît donc au fur et à mesure de l'adsorption. Ceci est caractéristique de la présence soit de pores en fente, soit de micropores pour des épaisseurs t aussi faibles, soit des deux, ces pores étant tous remplis sans condensation (Cf. Annexe 4.1.c.). Pour les diagrammes construits à partir de $f_2 (P/P_O)$, ceci est observé de une à huit heures de calcination (Figure 3.18.).

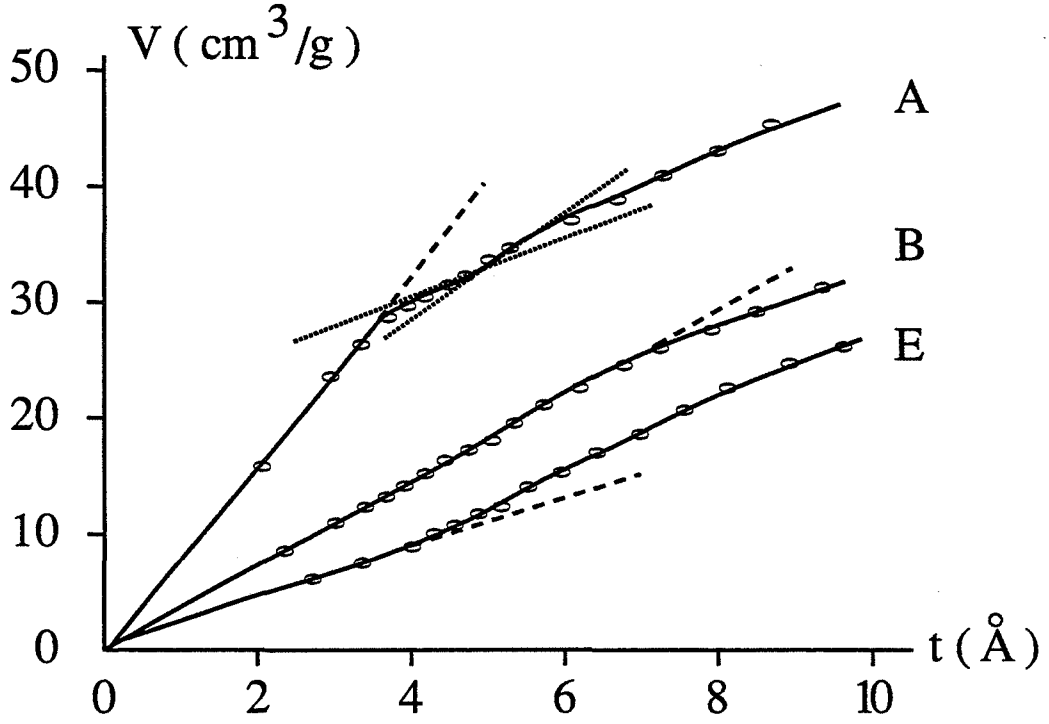


Figure 3.17.

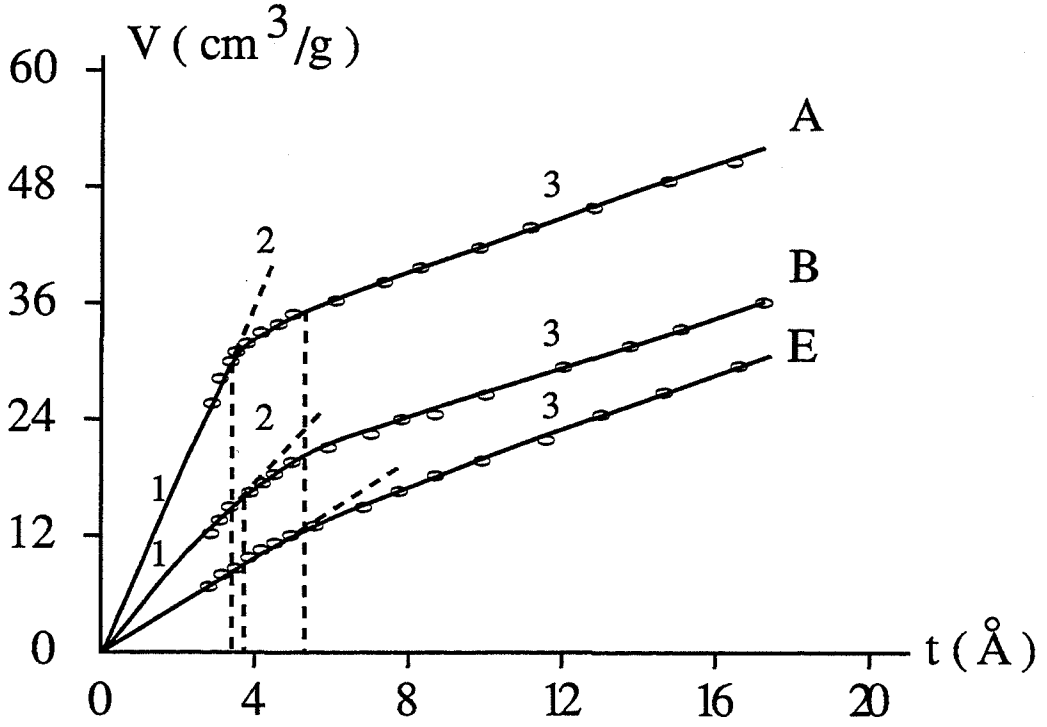


Figure 3.18.

Figure 3.17. et 3.18. :
Transformées t des isothermes d'adsorption sur le produit initial (A), sur la cérine calcinée une heure (B) et sur la cérine calcinée huit heures (E) calculées en utilisant soit la relation f_1 (P/P_O) (Figure 3.17.), soit la relation f_2 (P/P_O) (Figure 3.18.).

	S_{BET}	S méthode t_1	S méthode t_2	S méthode α
Produit initial	100	108,5	138,3	131,7
1 h 00	60,6	61,2	65,8	61,6
2 h 15	54,4	55,1	---	54,1
4 h 10	43,7	44,1	---	43,7
8 h 00	38,9	34,3	39,3	39,1

Tableau 3.1. :
Comparaisons des valeurs de surfaces spécifiques totales obtenues par la méthode B.E.T., la méthode t (en utilisant $t_1 = f_1 (P/P_O)$ et $t_2 = f_2 (P/P_O)$ et la méthode α (Cf. 3.2.2).

A partir des transformées t qui le permettent (Cf. Annexe 4.1.d.), les répartitions surfaciques de la taille des pores ont été calculées. Les figures 3.19. et 3.20a. et b. représentent la répartition surfacique obtenue en utilisant respectivement les relations $f_1 (P/P_O)$ et $f_2 (P/P_O)$.

Le pourcentage de surface est ramené à la surface totale de chaque échantillon étudié. Les figures 3.19 et 3.20 ont la même allure générale : le produit initial et le produit calciné pendant une heure présentent deux familles de pores et la première famille de pores est de dimensions plus faibles pour le produit de départ par rapport au produit calciné pendant une heure. Cependant, les valeurs absolues des dimensions des pores exprimées par d diffèrent suivant la relation standard utilisée, comme le montre le tableau suivant :

	$t_1 = f_1\ (P/P_O)$ Relation de DE BOER		$t_2 = f_2\ (P/P_O)$ Calculée à partir de la référence	
	Famille 1	Famille 2	Famille 1	Famille 2
Produit de départ	5 Å (51,5 %)	15-20 Å (22 %)	6 Å (61,5 %)	12 Å (28,5 %)
Produit calciné 1 h	10 Å (33,2 %)	20 Å (40,3 %)	8 Å (32 %)	12 Å (39,5 %)
Produit calciné 8 h	Diagramme non exploitable		8 Å (4,8 %)	12 Å (45,4 %)

Tableau 3.2. :
Comparaison des dimensions de deux familles de pores en utilisant deux relations de transformation $t_i = f_i\ (P/P_O)$.
(Le nombre indiqué entre parenthèses dans le tableau est le pourcentage de surface développé par la famille de pores considérée, ramené à la surface totale).

La largeur des pores de la seconde famille (15-20 Å) estimée en utilisant les relations $f_1\ (P/P_O)$ semble correspondre à celle des pores mis en évidence par l'isotherme de désorption. Toutefois, ceci ne remet pas en cause l'utilisation de $f_2\ (P/P_O)$ car l'isotherme de désorption ne nous révèle la présence que des pores en fente d'épaisseur supérieure à 15-20 Å. Ceci n'exclue pas la présence de pores d'épaisseur plus faible (12 Å). De plus, la valeur des dimensions de pores ainsi estimées n'est qu'indicative car ces méthodes permettent surtout de comparer plusieurs échantillons entre eux (Cf. Annexe 4.2.d.i.).

En conclusion, la méthode t a mis en évidence la présence de micropores dans l'oxyde de cérium étudié. Deux familles de pores peuvent être distinguées et ceux de plus faible dimension (largeur d'environ ≈ 5 à 6 Å) disparaissent après une calcination pendant huit heures.

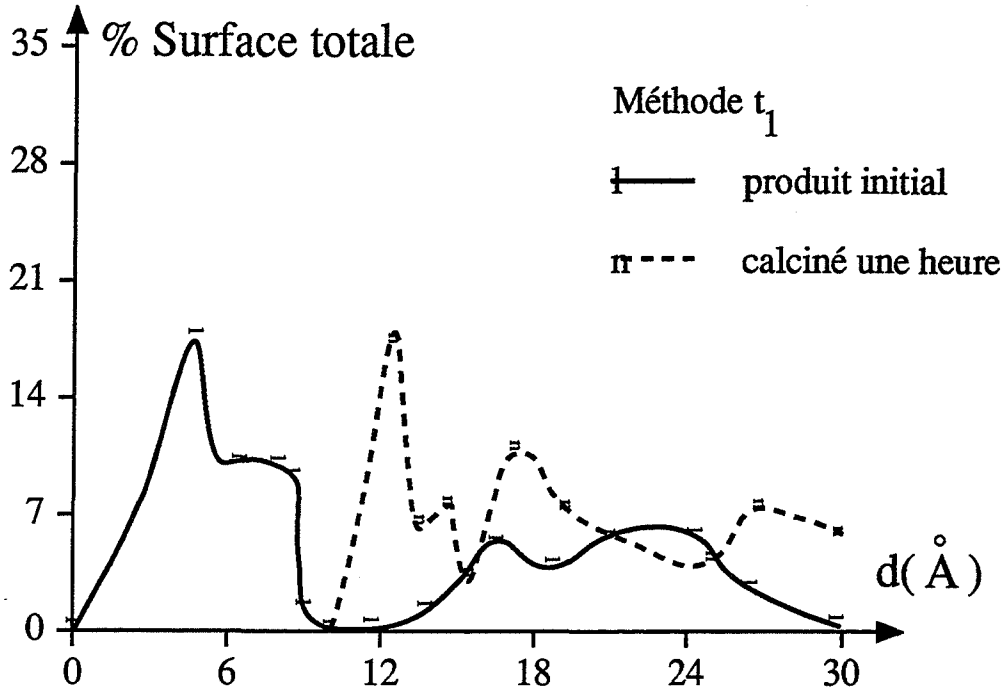


Figure 3.19. :
Courbes de répartition poreuse du produit initial et du produit calciné une heure, exprimé en pourcentage de la surface totale de l'échantillon considéré, en fonction de la largeur de pores d. Ces courbes sont calculées à partir des transformées t de la figure 3.17. (Relation $t_1 = f_1 (P/P_O)$).

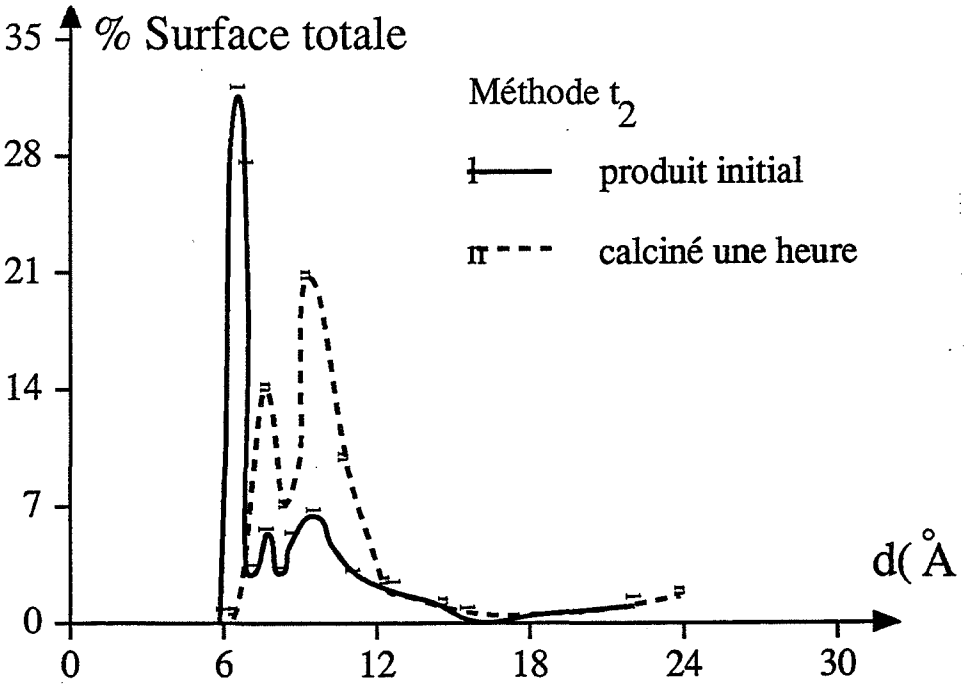


Figure 3.20a.

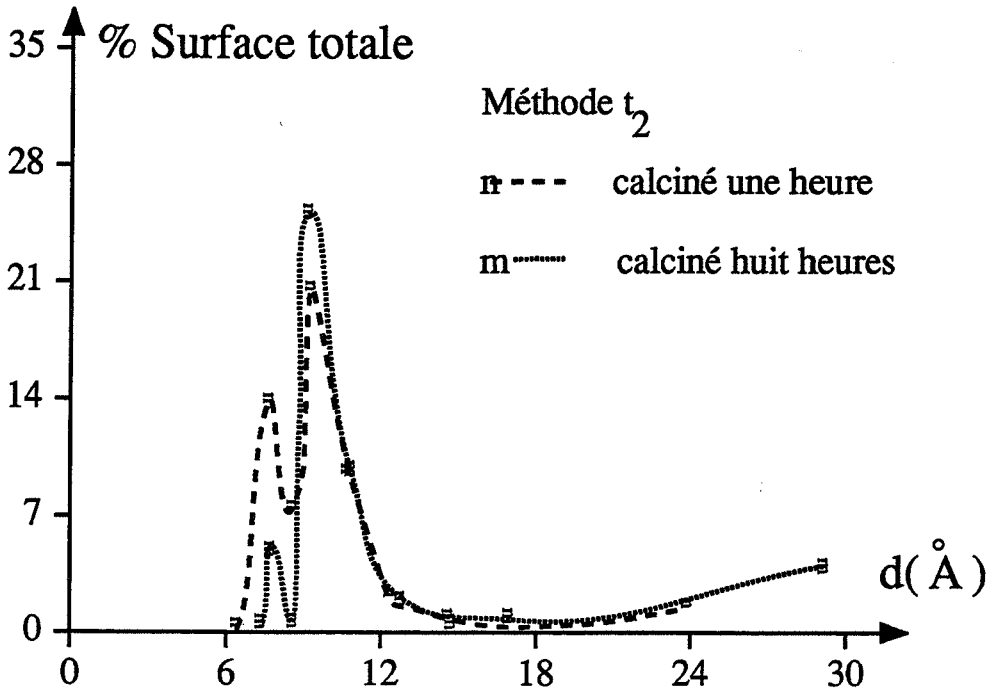


Figure 3.20b.

Figure 3.20a. et 3.20b. :
Courbes de répartition poreuse du produit calciné une heure et huit heures, exprimé en pourcentage de la surface totale de l'échantillon considéré, en fonction de la largeur de pores d. Ces courbes sont calculées à partir des transformées t de la figure 3.18. (Relation $t_2 = f_2 (P/P_O)$).

III.2.2. Méthode α (Annexe 2.IV.2.)

Le principe de la méthode α est très similaire à celui de la méthode t avec une relation de transformation de la forme $\alpha = f_\alpha (P/P_O)$, α étant défini comme le rapport du volume adsorbé à la pression relative P/P_O au volume adsorbé à la pression relative de 0,4. Cette relation représentée à la figure 3.21., est construite à partir de l'isotherme d'adsorption sur le produit de référence (Figure 3.21.). Dans le cas où la méthode t est appliquée en utilisant une relation de référence construite avec le même isotherme d'adsorption de référence, les transformées α et t sont en fait homothétiques (Cf. Annexe 2.IV.2.c.).

Sur les diagrammes α (Figures 3.22a. et 3.22b.), trois domaines linéaires notés 1, 2 et 3 sur les figures apparaissent nettement pour les échantillons calcinés pendant une durée n'excédant pas 5 heures. Ces trois domaines laissent présager l'existence de deux familles de pores. La pente de la première droite permet de calculer la surface spécifique totale de l'échantillon. La pente de la seconde droite donne la surface développée par les pores de paramètre α inférieur à 0,6. L'ordonnée à l'origine de cette droite 2 donne le volume adsorbé dans les pores de paramètre α inférieur à 0,6. De même l'ordonnée à l'origine de la droite 3 donne le volume adsorbé dans les pores de paramètre α inférieur à 1. Le second domaine linéaire est absent du diagramme α du produit calciné pendant huit heures. Ceci signifie que les pores de paramètre α inférieur à 0,6 disparaissent après ce traitement.

Ces diagrammes α permettent de tracer une répartition poreuse, en reportant les surfaces cumulées en fonction du paramètre α (Figure 3.23.), c'est-à-dire la surface développée par les pores de paramètre supérieur à α en fonction de α. Il apparaît sur la courbe B correspondant à la cérine calcinée pendant 1 heure, deux paliers nets. Leurs ordonnées respectives permettent de connaître la surface totale (premier palier) et la surface externe (second palier).

Bilan :

En conséquence, la méthode α met en évidence deux familles de pores, dont une disparaît totalement après une calcination pendant 1 h. Ces pores ayant un paramètre α inférieur à 0,6, il s'agit de micropores dans lesquels la condensation capillaire ne se produit pas (Cf. Annexe 2.IV.2.a.).

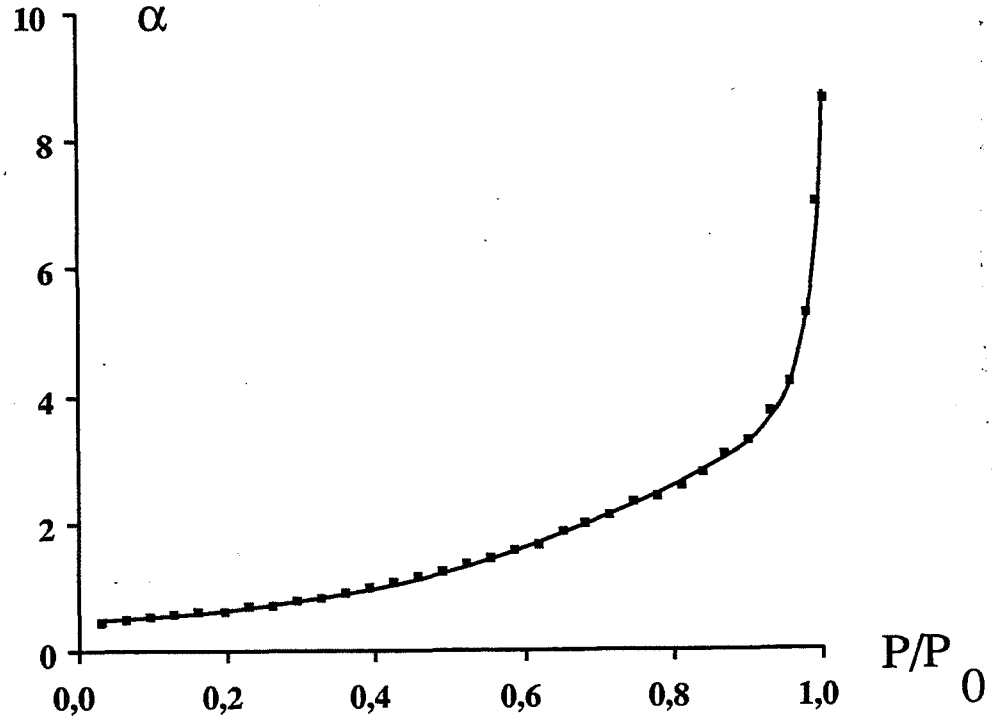


Figure 3.21. :
Relation de transformation $\alpha = f_\alpha (P/P_O)$.

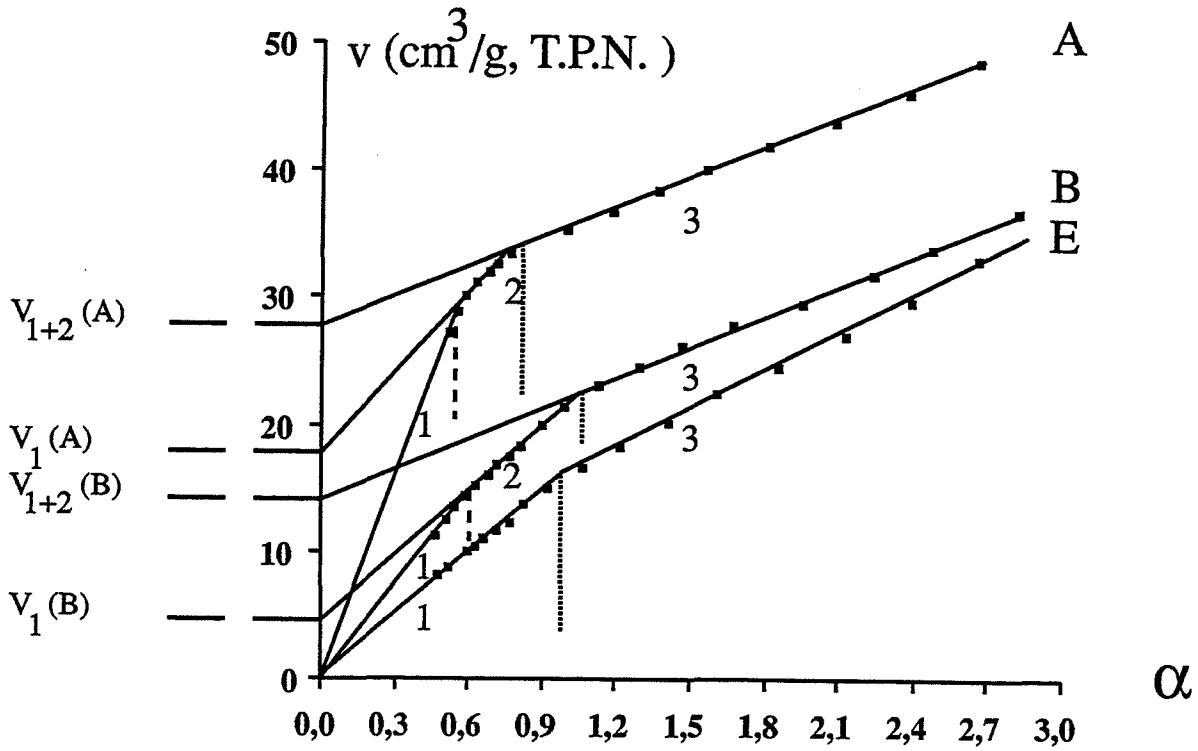


Figure 3.22a.

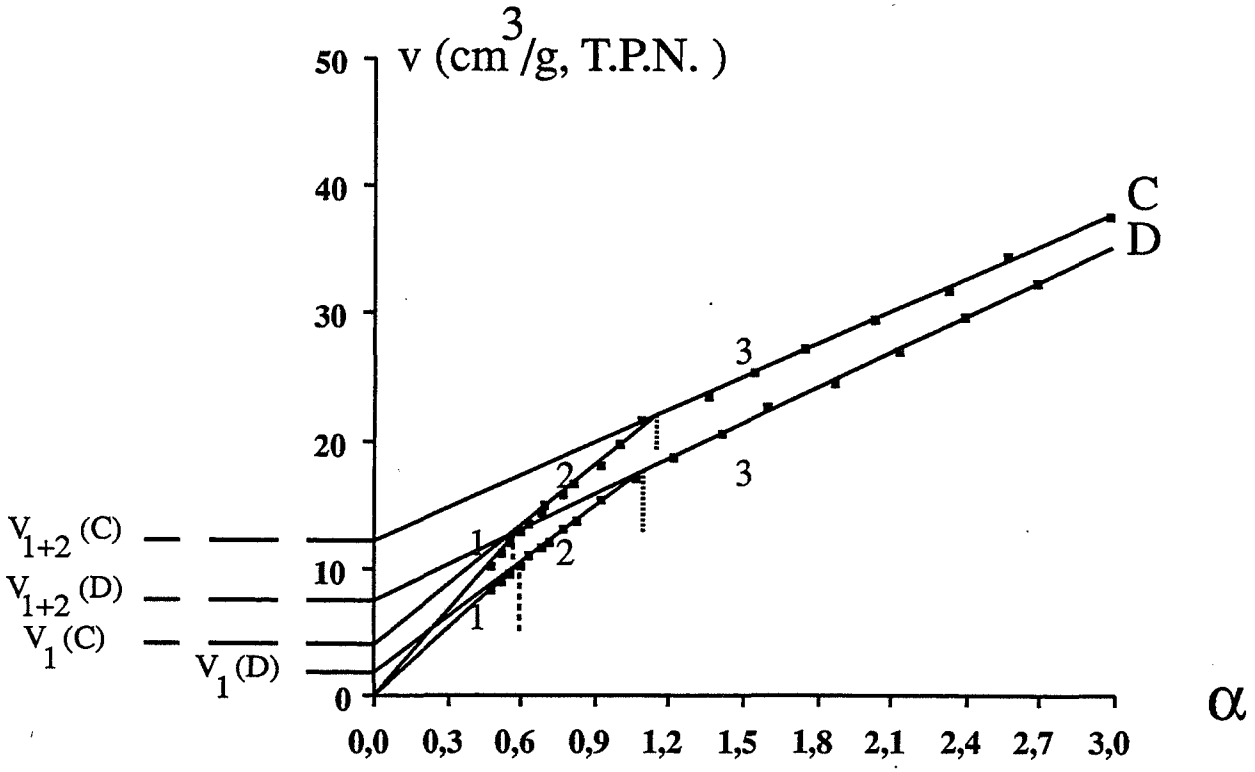


Figure 3.22b.

Figure 3.22a. et 3.22b. :
Transformées α des isothermes d'adsorption sur le produit initial (A), le produit calciné une heure (B), deux heures quinze minutes (C), quatre heures dix minutes (D) et huit heures (E).

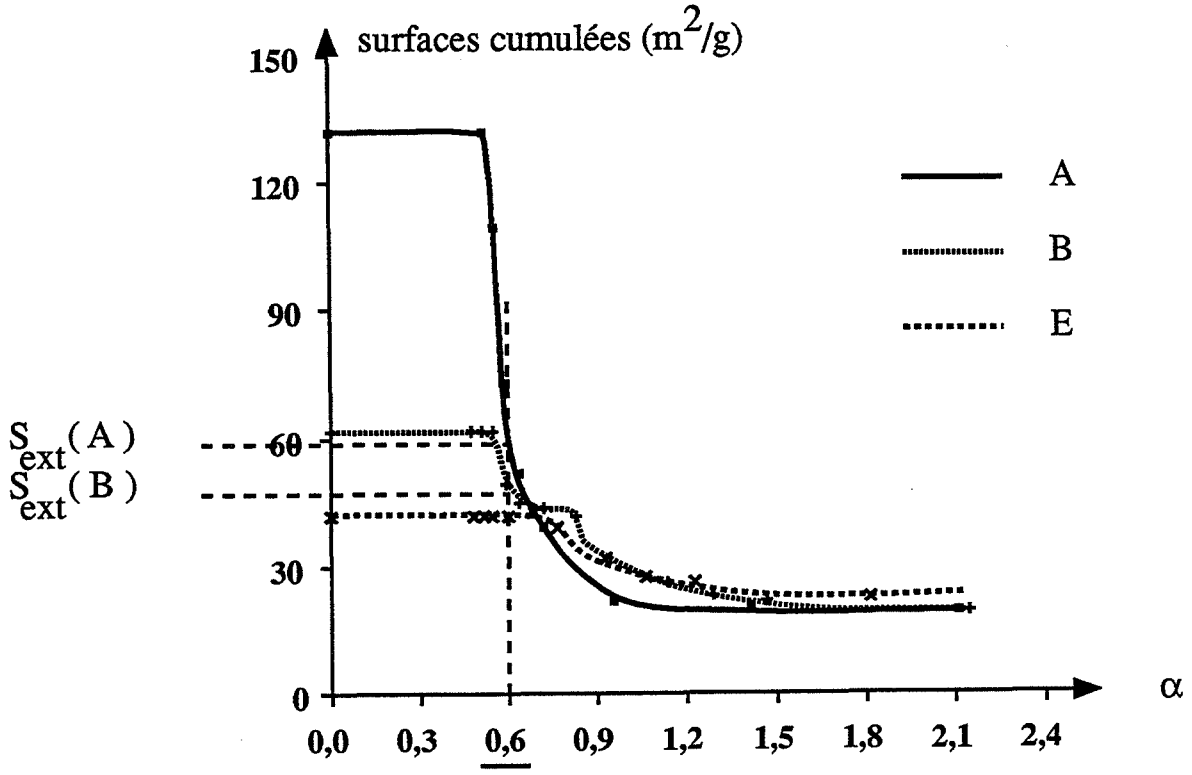


Figure 3.23. :
Courbe de répartition poreuse du produit initial (A) et des produits calcinés une heure (B), et huit heures (E). La surface S_0 correspondant à l'abcisse α_0 est la surface développée par tous les pores de paramètre α supérieur à α_0.

III.2.3. Méthode de DUBININ (Cf. Annexe 2.II., III. et V.2.)

Connaissant par ailleurs la surface externe de l'échantillon, c'est-à-dire la surface spécifique qui n'est pas développée par des micropores, le volume adsorbé V_{ext} aux faibles pressions relatives sur cette surface externe est estimé. Ceci est fait à partir des volumes adsorbés aux mêmes pressions relatives sur un échantillon non poreux de référence (Cf. Annexe 2.V.2.b.). Le volume adsorbé dans les micropores V_{mp} est obtenu par différence entre le volume adsorbé V_{ads} mesuré expérimentalement sur l'isotherme d'adsorption et le volume V_{ext}. Si le solide est microporeux, le volume V_{mp} suit une loi de la forme :

$$V_{mp} = V_O \exp - \left(\frac{RT \ln P_O/P}{E}\right)^2$$

où : V_O est le volume microporeux total
E est l'énergie libre caractéristique d'adsorption

Si la dimention des pores varie peu, E reste quasiment constant.

La référence choisie est le produit calciné pendant huit heures. La figure 3.24 montre la contribution de la surface externe d'une part (isotherme 2) et de la surface microporeuse d'autre part (isotherme 3) à l'isotherme d'adsorption expérimentale du produit initial (isotherme 1). Cette dernière contribution suit une loi de DUBININ. Les isothermes de DUBININ ainsi obtenus pour les échantillons calcinés sont représentés à la figure 3.25.

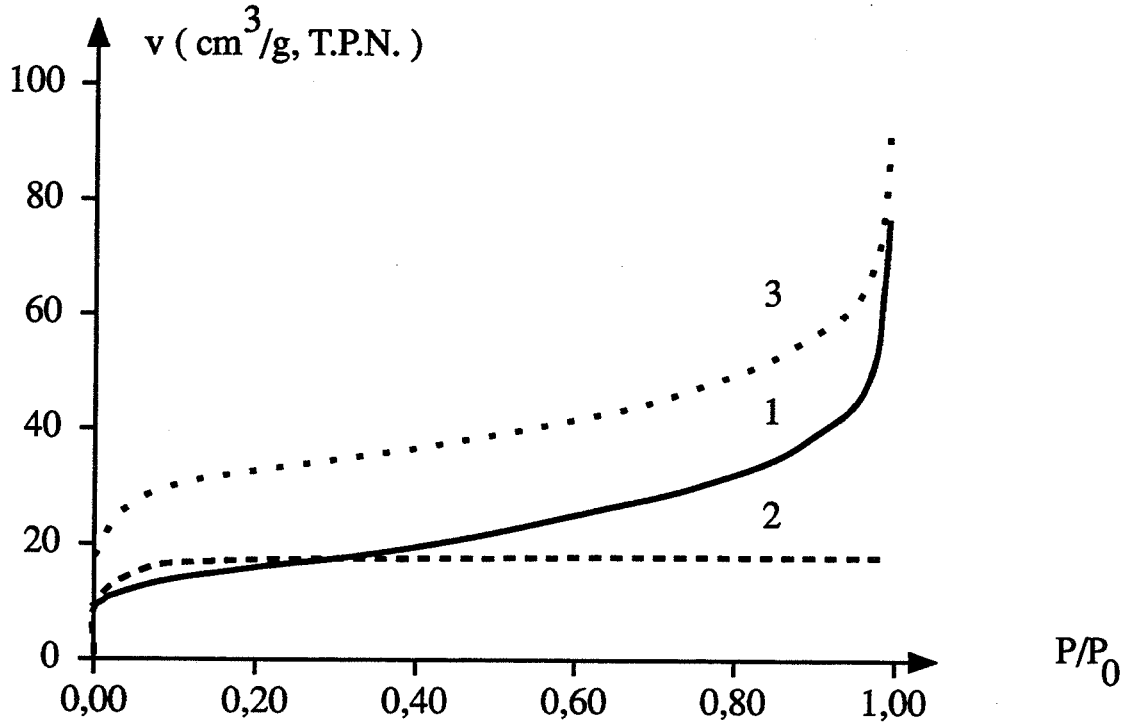


Figure 3.24. :
Contribution de la surface externe (Isotherme 1) et de la surface microporeuse (Isotherme de Dubinin 2) à l'isotherme d'adsorption expérimentale (Isotherme 3) dans le cas du produit initial. L'isotherme 3 est la somme des isothermes 1 et 2.

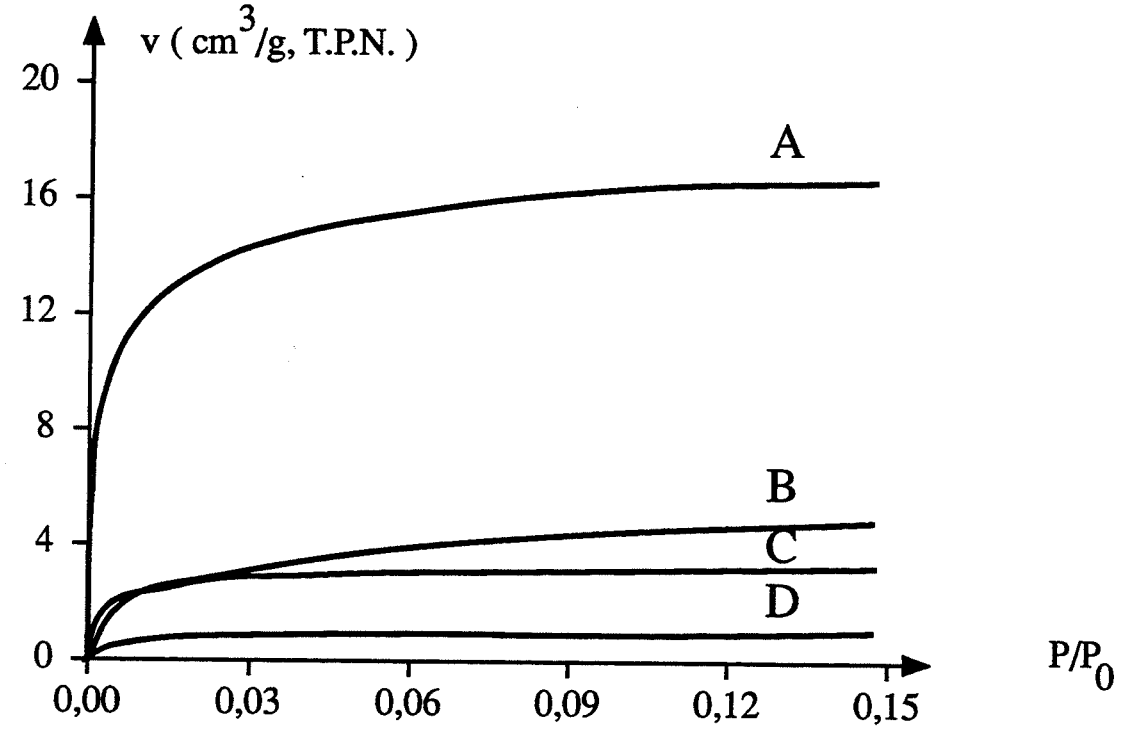


Figure 3.25. :
Isothermes de Dubinin pour le produit initial (A) et pour les produits calcinés une heure (B), deux heures quinze minutes (C), quatre heures dix minutes (D) et huit heures (E).

Le palier de saturation observé sur les courbes de cette figure est le volume microporeux total et il diminue quand le temps de calcination augmente.

Les énergies libres caractéristiques qui sont inversement proportionnelles à la dimension des pores sont les suivantes (Cf. Annexe 2.II.2.a.) :

		E
0 h	≈	4500 kJ.mol^{-1}
1 h	≈	5000 kJ.mol^{-1}
2 h 15	≈	4000 kJ.mol^{-1}
4 h 10	≈	4500 kJ.mol^{-1}

Si on considère que la valeur E_O obtenue sur le produit de départ correspond à 7 Å d'épaisseur de pores, l'épaisseur d des trois autres échantillons sera de 6,3 ; 7,9 et 7 Å pour les temps de calcination de 1 h, 2 h 15 et 4 h 10. La largeur d des micropores ne varie donc pratiquement pas durant la calcination.

Les isothermes d'adsorption de la cérine calcinée ou non peuvent être considérés comme la somme de deux phénomènes : l'adsorption dans les micropores qui suit une loi de DUBININ et l'adsorption sur la surface externe (Figure 3.24.). Les volumes microporeux ainsi déterminés diminuent au cours de la calcination.

III.2.4. Méthode B.E.T. modifiée (Cf. Annexe 2.I., III, V.1.)

Considérons que la présence de micropores se manifeste par un volume constant V_O qui vient s'ajouter au volume adsorbé sur la surface externe dès que la pression relative P/P_O atteint la valeur de 0,1. En se fixant une certaine valeur pour la constante C_O de l'équation B.E.T., ce volume microporeux V_O et le volume de monocouche V_m adsorbé sur la surface externe sont déterminés par la relation :

$$\frac{P/P_O}{(V_{ads} - V_O)(1 - P/P_O)} = \frac{1}{V_m C_O} + \frac{C_O - 1}{V_m C_O} P/P_O$$

ou

$$(V_{ads} - V_O) = V_m \, g \, (P/P_{O_i} \, C_O)$$

où : V_{ads} est le volume adsorbé expérimental à P/P_O
V_O est le volume microporeux total
P/P_O est la pression relative
V_m est le volume de monocouche correspondant à la surface externe.

La constante C_O choisie est celle qui est déterminée par la mesure de la surface spécifique de la référence. Sa valeur est de 40. Les volumes V_O microporeux ainsi déterminés décroissent de 15 à 0 cm^3/g quand on passe du produit initial à la cérine calcinée pendant huit heures à 943 K.

L'intérêt de la méthode B.E.T. modifiée est de nous donner directement et de manière simple les deux informations qui caractérisent un solide partiellement microporeux : le volume total des micropores et la surface externe. La mise en oeuvre de cette méthode nécessite

seulement de se fixer une constante C_O, ce qui d'ailleurs est assez logique puisque la constante C_O de l'équation B.E.T. est une caractéristique du système gaz/solide étudié. Enfin, cette méthode est complémentaire de celle de DUBININ puisqu'elle revient à soustraire de l'isotherme d'adsorption expérimentale l'isotherme de DUBININ correspondant à l'adsorption dans les micropores.

En effet, l'isotherme de DUBININ se réduit au volume microporeux total V_O dans le domaine de pression relative P/P_O où s'applique la transformée B.E.T.

III.2.5. Microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM)

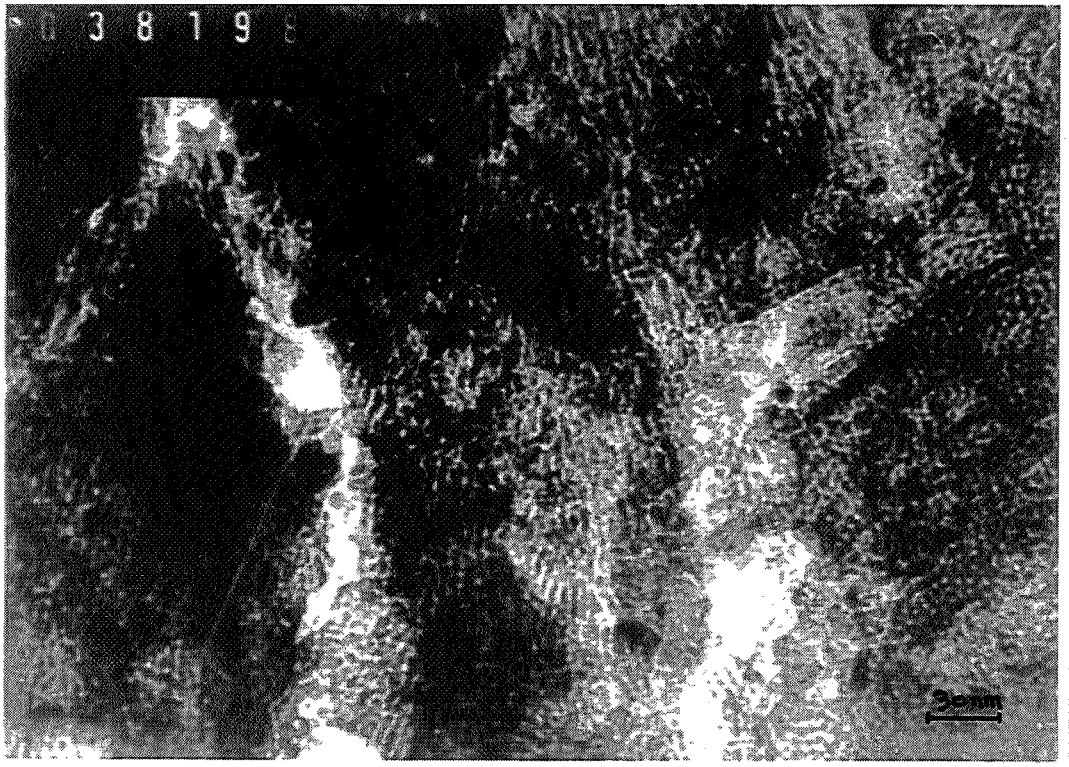
La microscopie électronique haute résolution à transmission nous permet d'obtenir deux types d'analyse soit en champ clair (Clichés 3.1., 3.3. et 3.5.) soit en champ sombre (Clichés 3.2., 3.4. et 3.6.).

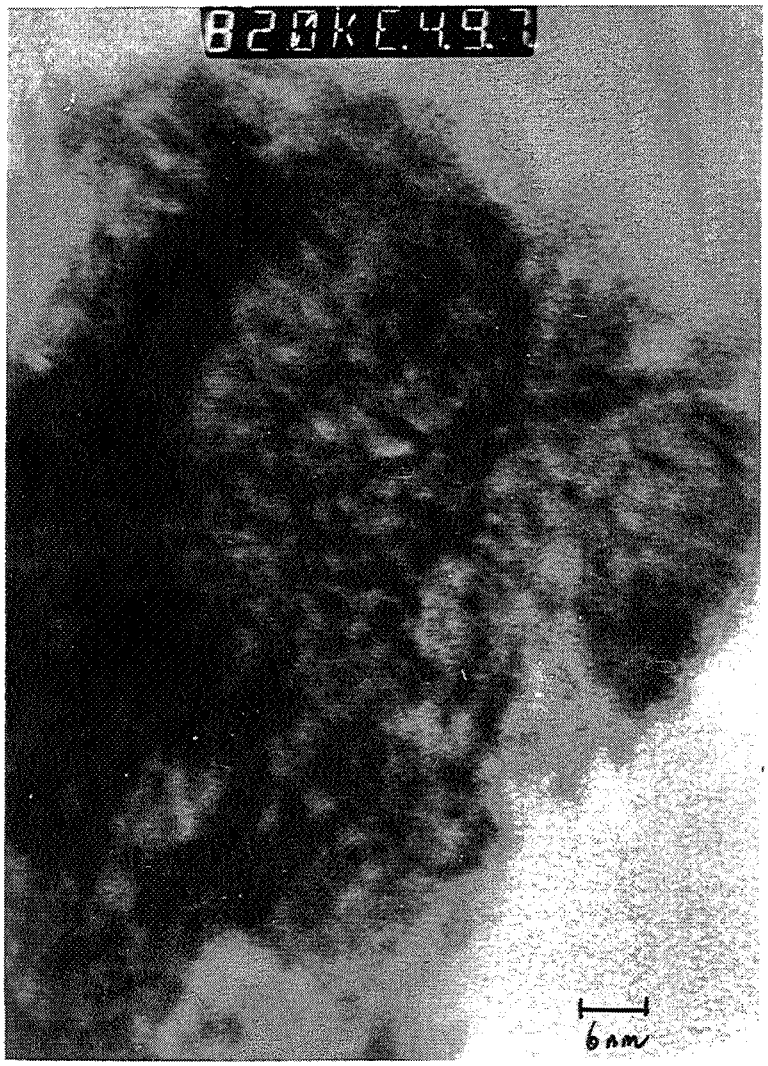
Dans le premier cas, les contrastes observés sont principalement dus à la texture des échantillons. Néanmoins, les franges d'interférence visibles sur ces clichés indiquent quelles sont les zones où les directions de diffraction sont cohérentes entre elles. Le grossissement est élevé dans ce cas (x 550 000 à 820 000). Dans le cas des analyses en champ sombre, le grossissement est plus faible (x 60 000 à 100 000), mais leur intérêt réside dans le fait que toutes les zones de directions de diffraction cohérentes entre elles vont s'éclairer sur ces clichés. Ceci permet d'estimer une dimension moyenne des cristallites. D'autre part, pour un solide bien cristallisé, il est possible d'éclairer successivement toutes les zones du champ d'observation en faisant varier les directions analysées. Le détail de la préparation des échantillons et des techniques expérimentales est précisé en annexe 1.

Les clichés obtenus sur le produit de départ sont ceux des clichés 3.1. en champ clair et 3.2. en champ sombre. Sur le premier, des micropores de 5 à 15 Å de forme tubulaire ou en fente apparaissent nettement. De plus, des franges d'interférence sur des distances de 100 Å sont visibles. En champ sombre (Cliché 3.2.), on observe la présence d'une multitude de petites cristallites dont la dimension moyenne est de l'ordre de 100 Å.

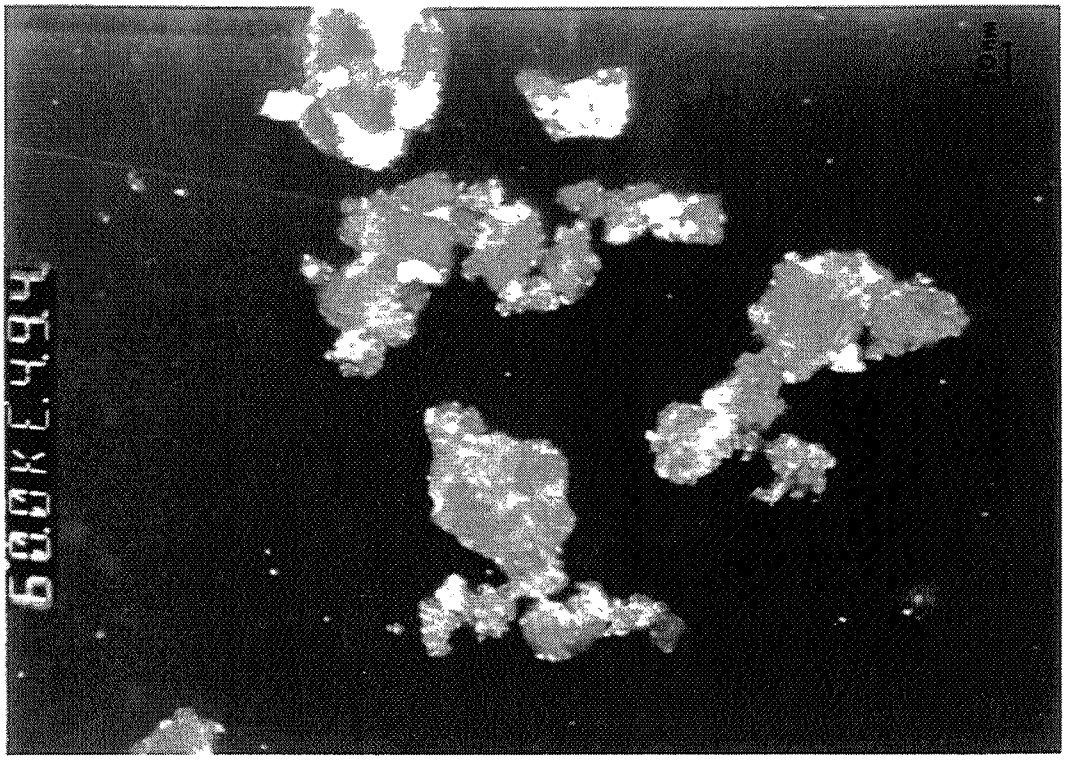
Cependant en faisant varier les directions analysées, on constate que le produit de départ n'est que partiellement cristallisé. Après 1 heure de calcination, les clichés en champ sombre (Cf. 3.4.) fournissent une dimension moyenne de cristallite de 200 Å environ. De plus, ils indiquent que le solide est bien cristallisé. Ceci est aussi visible sur le cliché en champ clair (Cf. 3.3.) où les franges d'interférence apparaissent plus distinctement. Par contre, les micropores sont beaucoup moins visibles. Cette évolution est encore plus marquée après 8 heures de calcination sur le cliché 3.5. Sur ce cliché, on peut voir des interstices entre certaines cristallites de 10 à 20 Å. Enfin les cristallites ont encore grossi, le cliché 3.6. permettant d'estimer une dimension moyenne de 250 Å.

La microscopie HRTEM montre que le solide n'est parfaitement cristallisé qu'après une heure de calcination à 943 K. Elle confirme la présence de pores de dimension de 5 à 15 Å sur le produit de départ, ainsi que leur disparition progressive au cours de la calcination. Enfin cette méthode d'analyse indique que les cristallites grossissent de 100 à 250 Å pour huit heures de calcination.

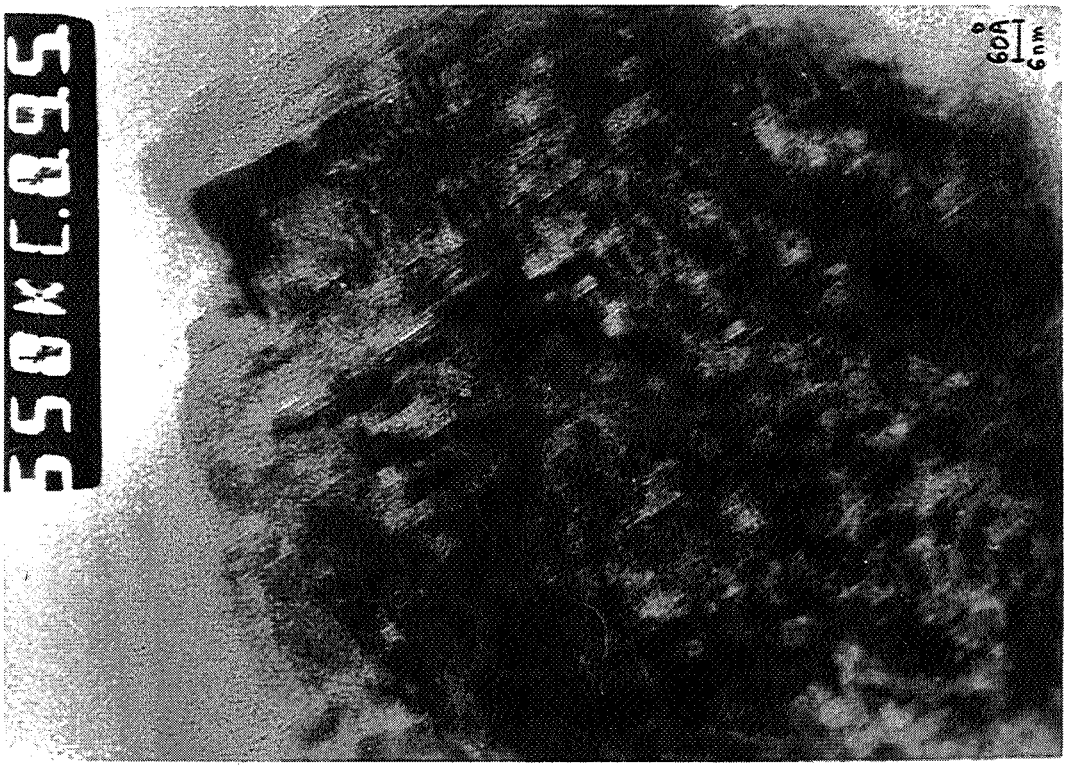




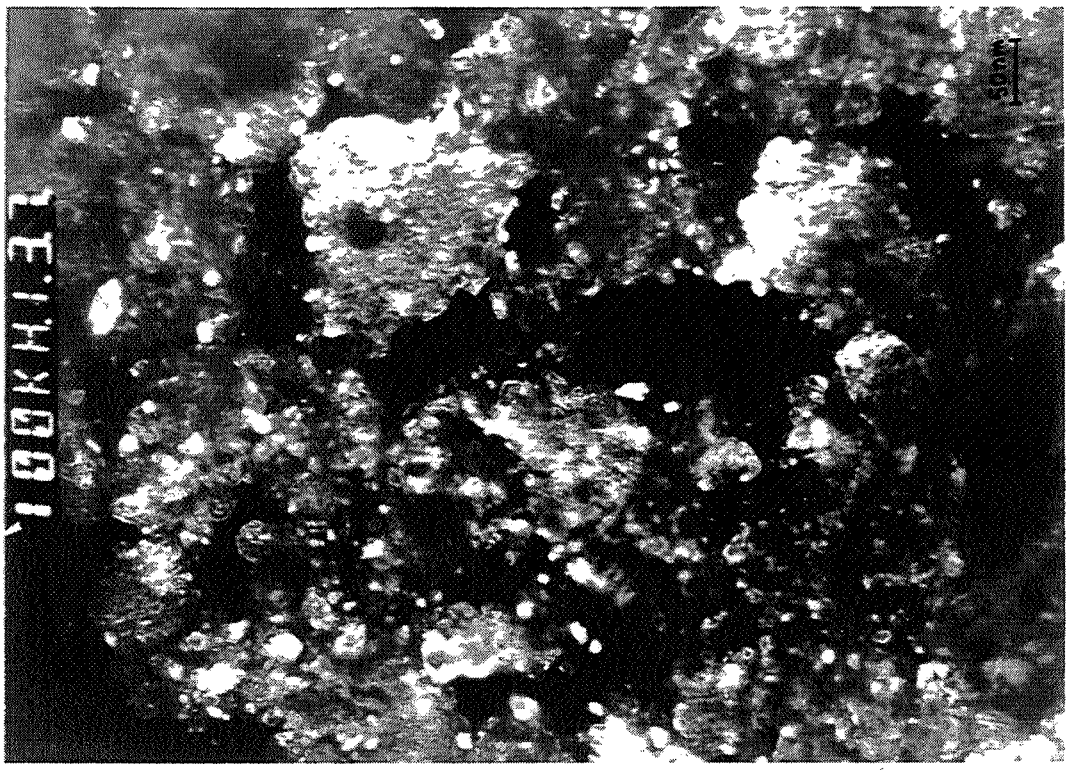
Cliché 3.1. :
Cliché H.R.T.E.M. en champ clair du produit initial.



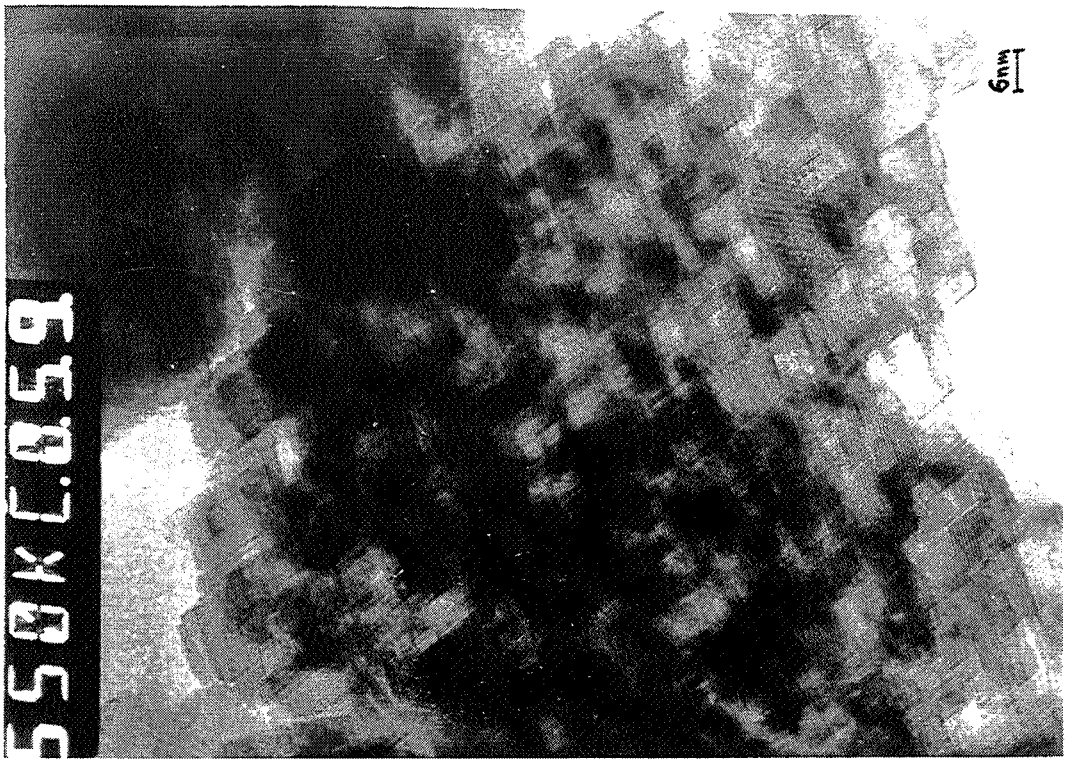
Cliché 3.2. :
Cliché H.R.T.E.M. en champ sombre du produit initial.



Cliché 3.3. :
Cliché H.R.T.E.M. en champ clair du produit calciné une heure à 943 K.



Cliché 3.4. :
Cliché H.R.T.E.M. en champ sombre du produit calciné une heure à 943 K.



Cliché 3.5. :
Cliché H.R.T.E.M. en champ clair du produit calciné huit heures à 943 K.

Cliché 3.6. :
Cliché H.R.T.E.M. en champ sombre du produit calciné huit heures à 943 K.

III.3. Exploitation quantitative des analyses texturales

L'ensemble des résultats des méthodes de DUBININ, B.E.T. modifiée α et t est rassemblé dans le tableau 3.3.

	BET modifiée			Méthodes α*			Méthode t**		
Echantillon / Méthodes	Vmp (cm^3/g)	Smp (m^2/g)	Sext (m^2/g)	Vmp	Smp	Sext	Vmp	Smp	Sext
0C100 Produit de départ	15	66,8	62,6	17,9 - 16,4	79,7 - 72,1	52 - 59,6	15	56,6	51,9
Produit calciné (943 K ; 133 Pa H_2O, 267 Pa O_2)							d = 8,2 Å		
1 h	4,4	18,2	48,1	4,3 - 4,4	18,2 - 20,2	43,4 - 41,4	8,7	19,2	42
2 h 15	2,8	11,6	46,5	2,6 - 3,0	11,0 - 12,1	43,1 - 42	— d = 14 Å —		—
4 h 10	0,8	2,1	42,7	0,9 - 2,1	4,3 - 5,1	39,4 - 38,6	—	—	—
8 h	0	0	30,3	0	0 - 0	39,1 - 38,4	—	—	—

	Mesures BET et RX			DUBININ + Mesure RX		
Echantillon / Méthodes	Vmp	Smp	SRX	Vmp	Smp	SRX
0C100 Produit de départ	9 - 10,1	40 - 45	60	17,9	79,7	60
Produit calciné (943 K ; 133 Pa H_2O, 267 Pa O_2)						
1 h	3,8	17	43,6	5,8	24	43,6
2 h 15	3,1	13,7	40,4	3,5	14,5	40,4
4 h 10	1,1	5	38,7	0,9	3,7	38,7
8 h	0,6	2,6	36,3	0	—	36,3

Tableau 3.3. :
Comparaisons des volumes et des surfaces obtenues à partir des différentes méthodes.
*** Mesures à partir de la courbe de répartition surfacique (1ère valeur) ou des pentes des 3 domaines de la transformée α (2ème valeur).**
**** Transformée f_1 (P/P_O) provenant de la bibliographie.**

III.3.1. Volumes et surfaces de la première famille de pores

III.3.1.1. Volume microporeux

Le volume appelé microporeux est en fait le volume développé par la première famille de pores. Ceci se justifie par le fait que les volumes microporeux estimés pour la première famille de pores par les méthodes t et α coïncident avec ceux estimés par la méthode B.E.T. modifiée ou celle de DUBININ, qui ne nécessitent pas de faire un choix entre une ou deux familles de pores à prendre en compte.

Le volume microporeux du produit initial est compris entre 15 et 18 cm^3/g, soit 10 à 15 % du volume total adsorbé pour atteindre la saturation, ce qui n'est pas négligeable (Cf. Figure 3.9. et Tableau 3.3.). Ce volume est divisé par trois dès la première heure de calcination : la perte de microporosité est donc relativement rapide à 943 K. Enfin, la

figure 3.26. qui compare les résultats de mesure de ces volumes microporeux par les différentes méthodes d'adsorption d'azote citées montre qu'elles donnent des résultats très similaires.

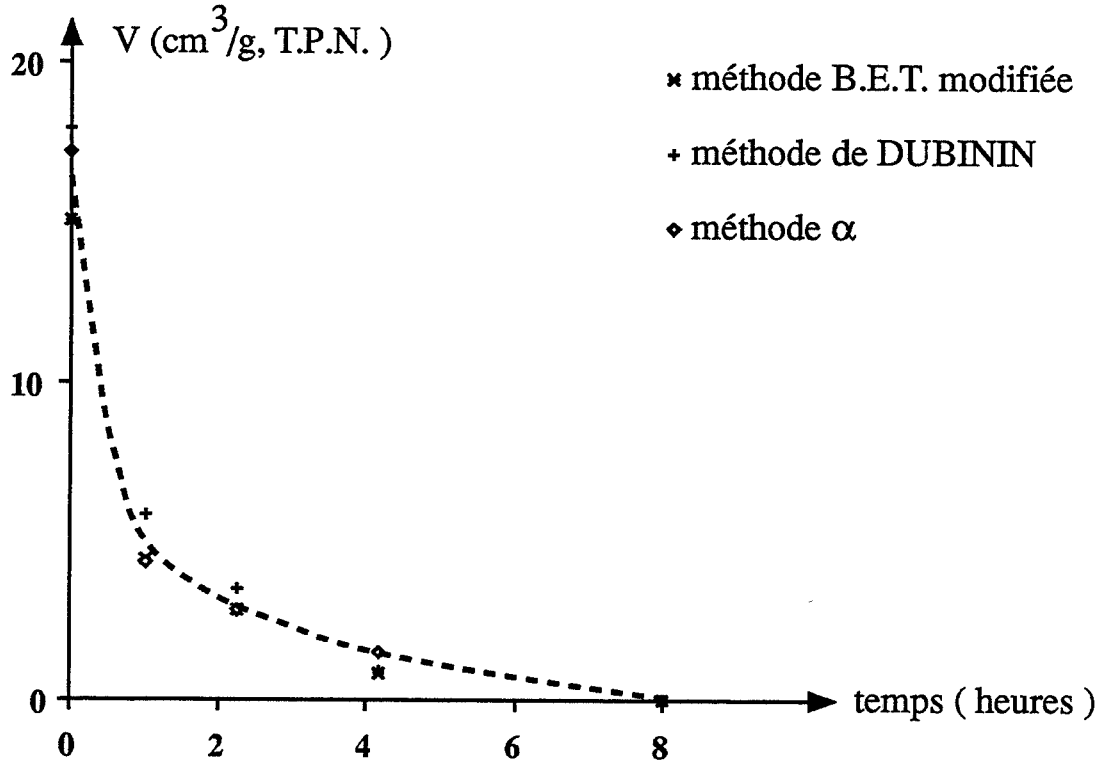


Figure 3.26. :
Comparaison des évolutions des volumes microporeux en fonction de la durée de calcination, mesurés par différentes méthodes.

III.3.1.2. Surfaces microporeuses

III.3.1.2.1. Evaluation de la surface microporeuse à partir des volumes microporeux

La méthode α nous donne directement la surface développée par les pores de plus petites dimensions. Elle permet également d'estimer la largeur moyenne de ces pores, en utilisant la relation de proportionnalité suivante entre le volume microporeux V et la surface microporeuse S :

$$d = \frac{2V}{S} \times 10^4$$

avec : S (m^2/g)
V (cm^3/g liquide)
d (largeur en Å)

Toutefois, il est important de rappeler que la valeur de 7 Å obtenue pour d n'est qu'un ordre de grandeur, car la relation écrite ci-dessus est en fait abusive. En effet, pour des pores de cette taille, DUBININ (Réf. 3.6) a mis en évidence que la surface géométrique des micropores n'est pas proportionnelle aux volumes adsorbés dans ces micropores. Qualitativement, il explique celà par une augmentation des potentiels d'adsorption dans ce cas du fait des recouvrements des champs de force créés par chaque côté opposé du pore. Ceci signifie que les surfaces ainsi calculées surestiment les valeurs réelles de la surface.

III.3.1.2.2. Comparaison de différentes méthodes

L'estimation de la largeur des pores permet néanmoins de comparer les résultats obtenus par les différentes méthodes citées et par la différence S_{BET} et S_{RX} entre la surface spécifique mesurée par la méthode B.E.T. et celle calculée au moyen de la diffraction des rayons X. Les courbes de la figure 3.27. montrent que tous ces résultats sont en bon accord à partir d'une heure de calcination.

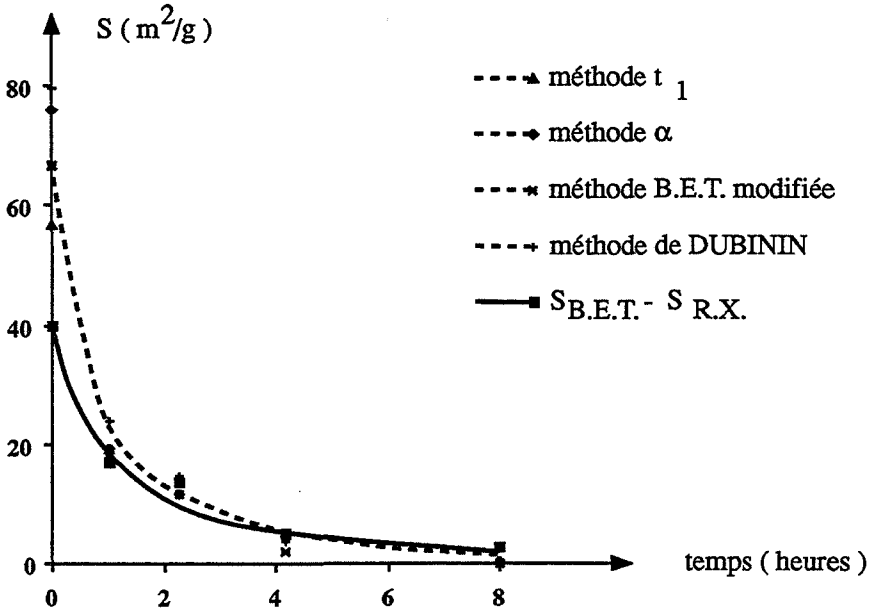


Figure 3.27. :
Comparaison des évolutions de la surface microporeuse estimée par différentes méthodes.

III.3.2. Surface externe

La surface externe est définie par la surface qui n'est pas développée par la première famille de pores.

Les diamètres de cristallites estimés par microscope HRTEM sont du même ordre que ceux évalués par élargissement des raies de diffraction des rayons X. De plus, la surface calculée au moyen de ces diamètres est en accord avec toutes les surfaces externes estimées par adsorption d'azote, comme le montre la figure 3.28. Cette bonne coïncidence est très importante, car elle nous permet d'assimiler les cristallites, qui ne sont en fait que des zones de cohérence de diffraction des rayons X, à des particules approximativement sphériques, sur lesquelles l'adsorption d'azote se produit selon le modèle classique d'adsorption en multicouche.

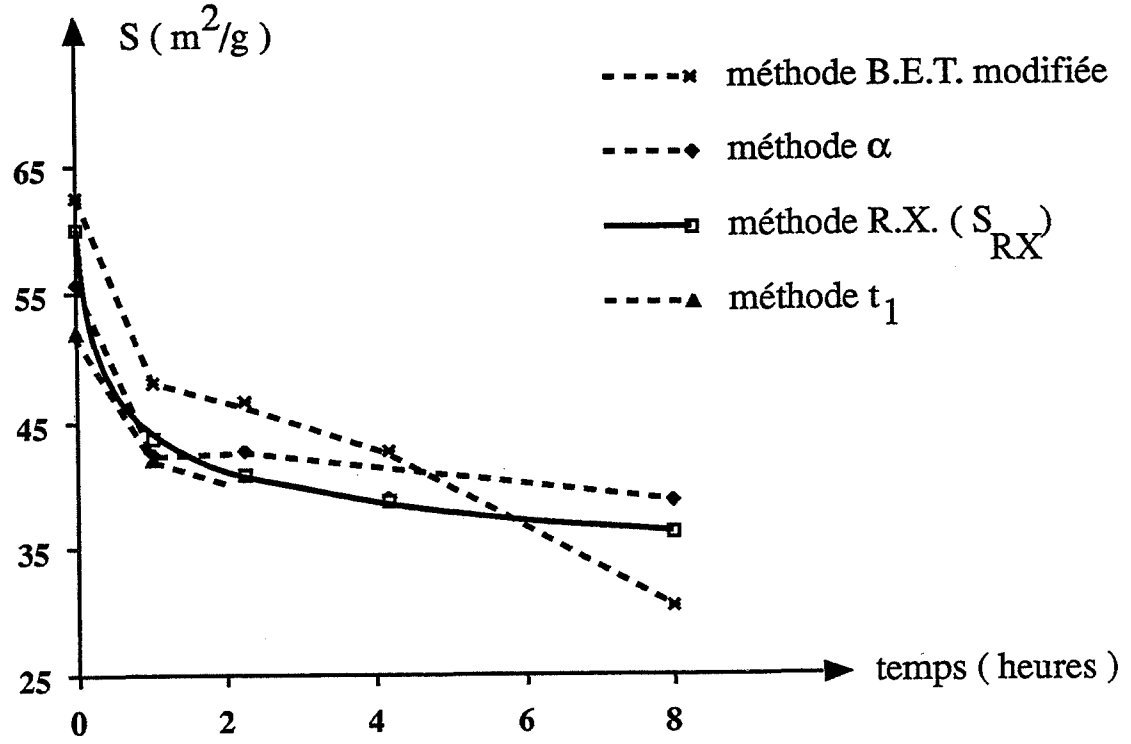


Figure 3.28. :
Comparaison des évolutions de la surface externe en fonction de la durée de calcination estimée par différentes méthodes.

Remarque :

La surface externe comprend celle développée par la seconde famille de pores. Pour que ceci soit effectivement le cas, il faut que la variation après huit heures de calcination de la surface correspondant à cette famille de pores, soit inférieure ou égale à celle de la surface S_{RX}. Le diagramme α des figures 3.22a. et 3.22b. permet d'estimer les volumes (V_2) et les surfaces développés par les pores de dimension inférieure ou égale à 20 Å (Cf. Annexe 2.IV.2.a.). Connaissant les volumes et les surfaces développés par les pores de la première famille, on obtient ainsi par différence, les variations de volume et de surface développée par la seconde famille de pores (Figures 3.29a. et 3.29b.). Celle-ci est de 22 m^2/g : elle est donc approximativement égale à la variation de S_{RX} qui est de 23,7 m^2/g pour huit heures de calcination (Cf. Tableau 3.3.).

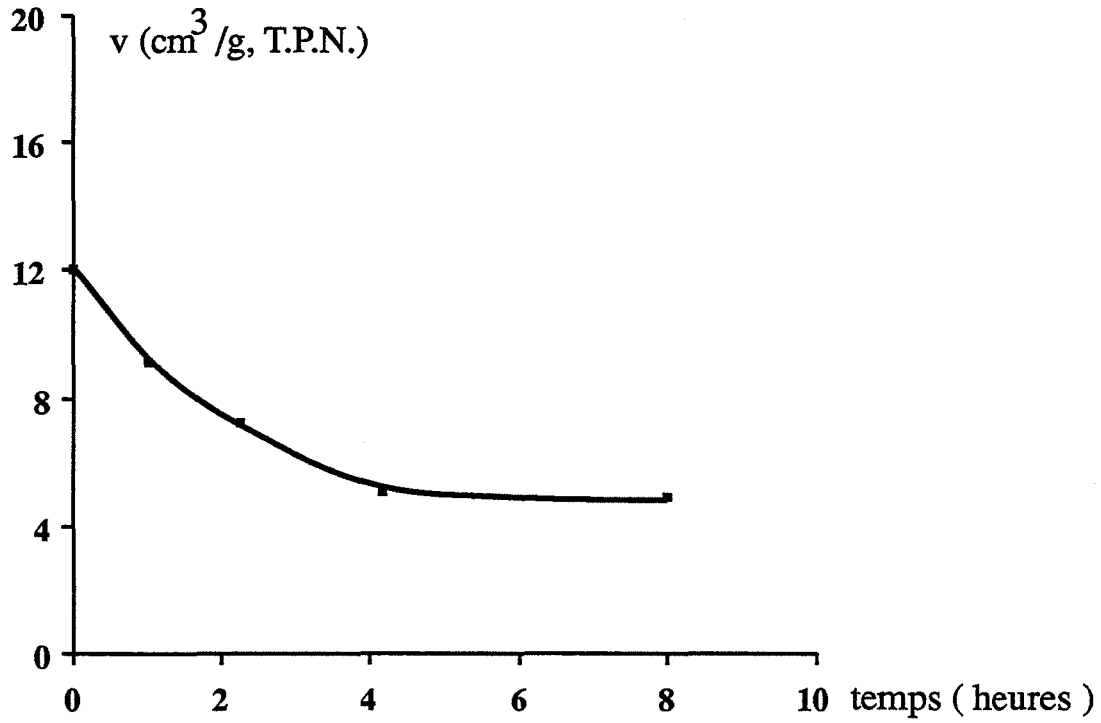


Figure 3.29a.

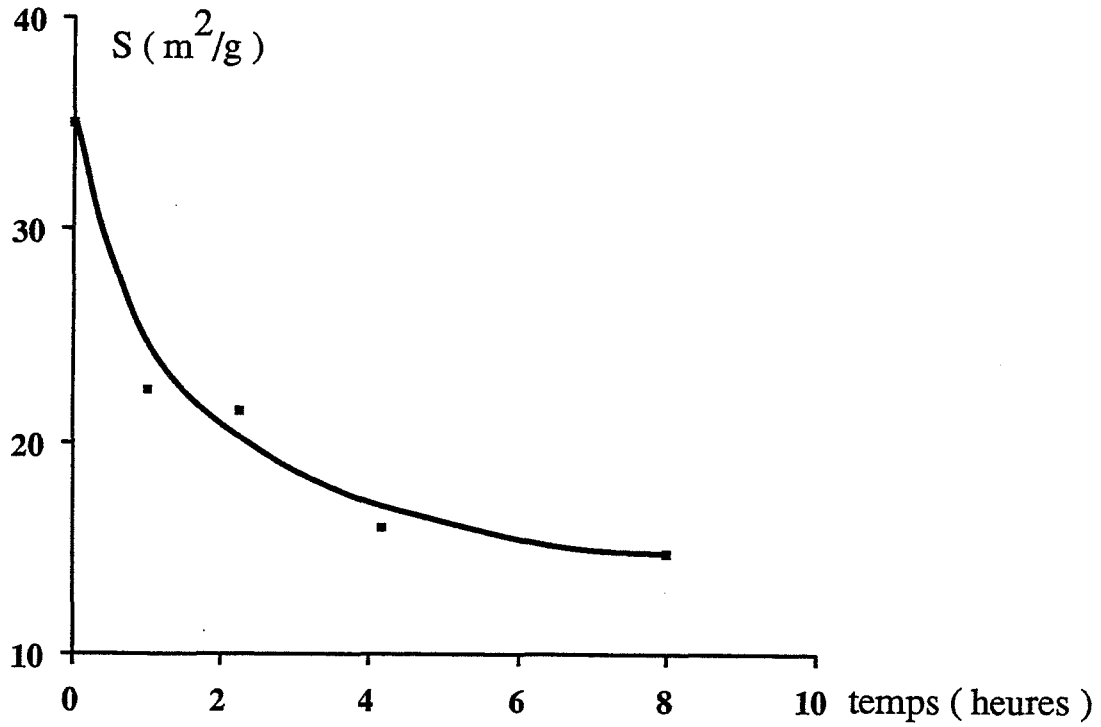


Figure 3.29b.

Figures 3.29a. et 3.29b. :
Volume (3.29a.) et surface (3.29b.) développés par la seconde famille de pores.

IV. Bilan et choix des grandeurs à mesurer

IV.1. Mise en évidence de deux phénomènes de chute de surface

Le schéma suivant (Figure 3.30.) décrit l'évolution texturale de la cérine étudiée au cours de la calcination.

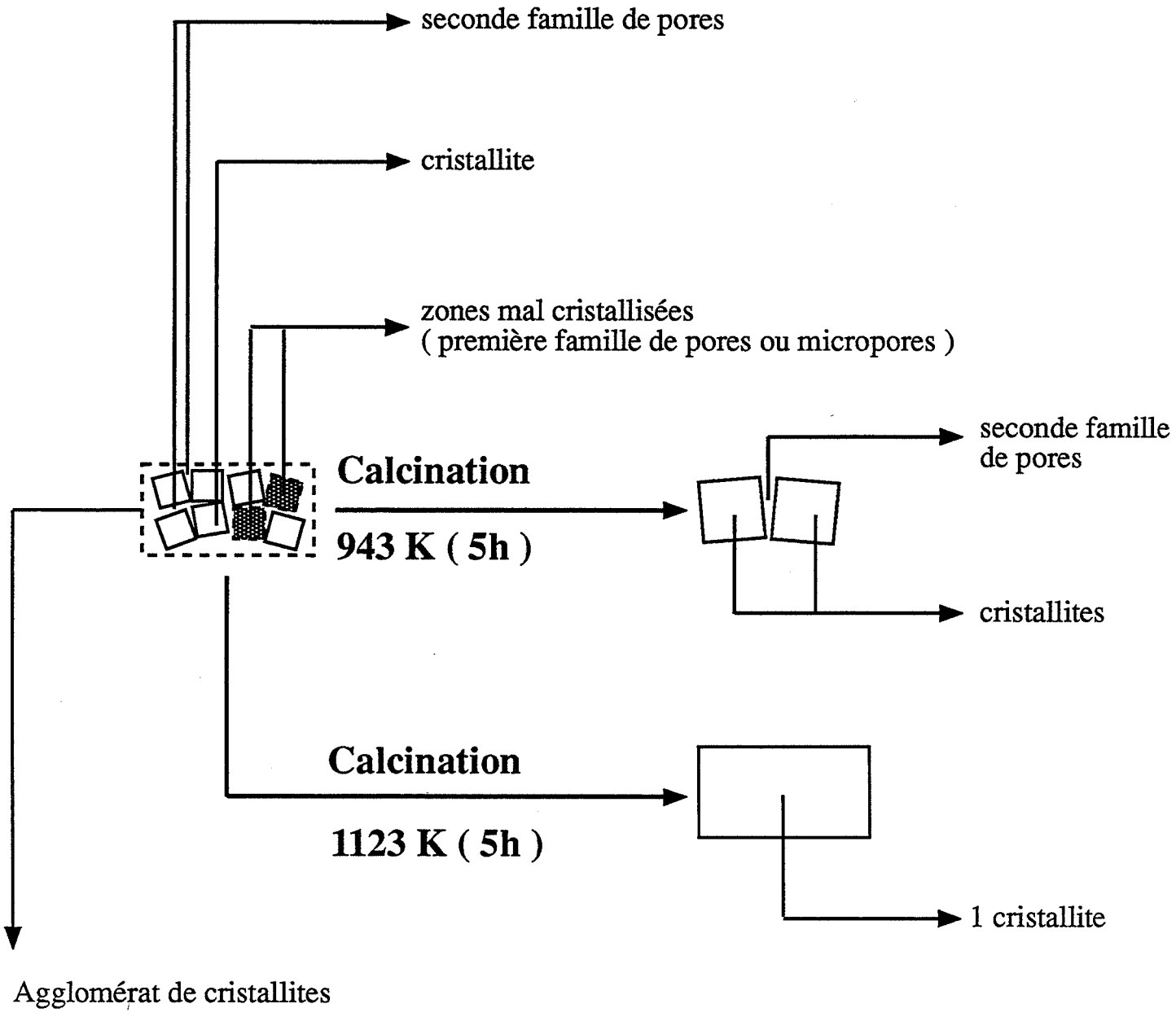


Figure 3.30.
Schéma de l'évolution texturale.

En effet, ce schéma rend compte de tous les résultats d'analyse texturale :

- la présence de micropores est responsable de l'écart observé entre la surface S_{BET} mesurée par adsorption d'azote et celle calculée S_{RX} par diffraction des rayons X. Lorsque les micropores ont disparu, la surface mesurée par adsorption d'azote coïncide avec celle calculée à partir du diamètre des cristallites

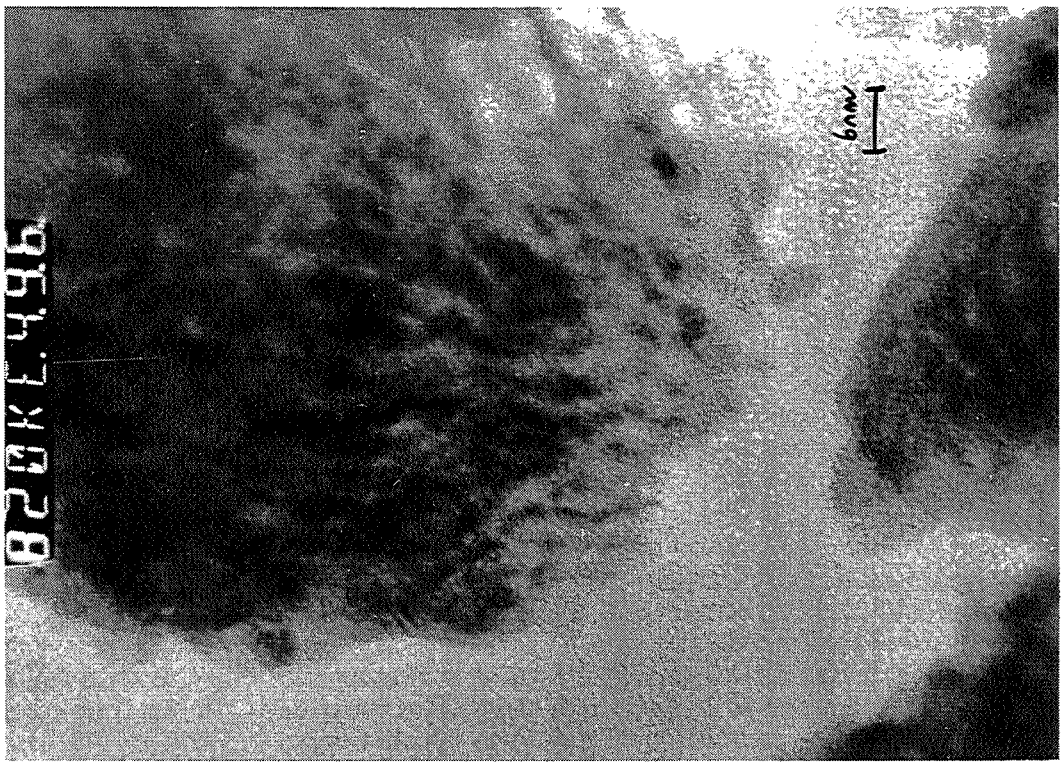
- le solide ainsi représenté est constitué de particules de dimension voisine de celle des cristallites. Celles qui ne sont pas parcourues de micropores sont effectivement des cristallites, les autres sont "invisibles" par diffraction des rayons X. De ce fait, la concordance entre la surface externe mesurée par adsorption et la surface calculée est logique. En effet, une fois les micropores remplis, les volumes d'azote adsorbé correspondent bien à ceux qui seraient effectivement adsorbés sur un échantillon homogène constitué de petites cristallites séparées par des pores (seconde famille de pores). D'autre part, la surface S_{RX} ne fait intervenir que la dimension des cristallites et non leur nombre.

Remarque :

Si le solide n'est parfaitement cristallisé qu'après une heure de calcination, on devrait toutefois théoriquement observer une variation de l'intensité totale surfacique des spectres avec la calcination. Mais si cette variation n'excède pas 20 %, elle n'est pas accessible expérimentalement car ces variations ne sont significatives qu'à partir de 20 % environ. En considérant une variation de l'ordre de 15 % de cette intensité, c'est-à-dire 0,15 mole d'oxyde de cérium dans les zones mal cristallisées par mole d'oxyde de cérium, il est possible d'évaluer la valeur maximum que peut avoir le volume microporeux (Cf. Annexe 4). Le calcul nous donne une valeur de 14 cm^3g^{-1} (TPN). Or, par adsorption d'azote, nous avons déterminé un volume de 15 cm^3g^{-1} (TPN). Ceci montre qu'une variation de la surface des pics de diffraction des rayons X aussi faible que 15 % est cohérente avec les mesures effectuées par adsorption d'azote et que la perte de microporosité peut s'accompagner d'une augmentation du nombre de cristallites.

Cette représentation schématique concorde également avec les informations fournies par le microscope HRTEM, si on considère que la distribution de la dimension des particules réellement observée compense l'absence en certains endroits de porosité intercristalline (Cliché 3.5.). De plus, il apparaît nettement en comparant les photos du produit de départ et celles du produit calciné à 1123 K (Clichés 3.7 et 3.8) que l'enveloppe extérieure des cristallites et des zones mal cristallisées du produit initial et les cristallites du produit calciné à 1123 K sont de même dimension. Or, ceci est effectivement ce que prédit le schéma de l'évolution texturale proposé.

La chute de surface spécifique de la cérine étudié comprend donc d'une part la disparition de la microporosité et des zones mal cristallisées, et d'autre part le grossissement des cristallites.



Cliché 3.7. :
Comparaison des clichés H.R.T.E.M. en champ clair du produit initial et du produit calciné à 1123 K.

IV.2. Choix des grandeurs à mesurer

Les analyses texturales permettent d'envisager plusieurs méthodes pour quantifier les deux phénomènes mis en évidence.

IV.2.1. Chute de la surface microporeuse

La surface microporeuse du produit initial est déterminée par les différentes méthodes d'adsorption d'azote (Cf. Tableau 3.3.) et peut être ainsi estimée à 70 m^2/g. Dès une heure de calcination, cette surface sera évaluée de manière plus simple par la différence S_{BET}-S_{RX} entre la surface mesurée par la méthode B.E.T. et celle calculée au moyen de la diffraction des rayons X. L'erreur sur cette mesure est de l'ordre de 15 %.

Remarque :

On pourrait objecter que la détermination des volumes microporeux est dans tous les cas plus précise. En fait, ce n'est plus vrai dès la première heure de calcination, car la précision de cette mesure est limitée par le nombre de points expérimentaux dont on dispose aux faibles valeurs de P/P_O. Pour améliorer celà, il faudrait utiliser un appareil permettant l'injection de très faibles volumes de gaz et la mesure de très faibles pressions de façon à obtenir l'isotherme d'adsorption de façon continue, même aux très faibles valeurs de P/P_O (Réf. 3.7 et 3.8).

IV.2.2. Croissance des cristallites

Le diamètre des cristallites est mesuré directement par élargissement des raies de diffraction des rayons X avec une erreur de l'ordre de 5 %.

IV.3. Conclusion

Le cas particulier de l'oxyde de cérium étudié met en évidence l'importance de la texture du produit. La connaissance de la formule chimique du produit et de ses défauts ponctuels ne suffit pas pour étudier le phénomène de chute de surface spécifique. Mais ceci ne remet pas en cause la méthodologie précédemment exposée (Cf. I.) de l'étude du préfrittage des oxydes. En effet, du fait de sa généralité, celle-ci reste valable, que la réduction de surface soit une perte de microporosité ou un grossissement des cristallites. Dans les deux cas, il s'agit de transport d'unités de construction du solide sous l'effet de gradients de concentration de défauts. L'essentiel est donc de disposer de grandeurs permettant de mesurer chaque phénomène de façon suffisamment précise.

BIBLIOGRAPHIE

Réf. 3.1 : B. MORAWECK
Techniques physiques appliquées à la catalyse homogène et hétérogène, S.E.T.A.R., Tome II, (1980), 197, et Tome IV, Chap. VI

Réf. 3.2 : J.H. DE BOER
"The shapes of capillaries" dans "The structure and properties of porous materials", Ed. D.H. Everett, Butterworths, London, (1958), 68-99

Réf. 3.3 : E.P. BARRET, L.G. JOYNER et P.H. HALENDA
J. Am. Ceram. Soc., 73, (1951), 373, (Citée dans 3.4.)

Réf. 3.4 : A. LECLOUX
"Exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour l'étude de la texture des solides poreux", Mémoires de la Société Royale des Sciences de Liège, 6ème série, Tome I, Fascicule 4, (1971), 180-185-188

Réf. 3.5 : J.C.P. BROEKHOFF et B.G. LINSEN
"Physical and chemical aspects of adsorbents and catalysts", B.G. Linsen, Ed. Academic Press, N.Y., (1970), 4-23-34

Réf. 3.6 : M.M. DUBININ
"Characterization of adsorption properties and microporous structure of carboneous adsorbents" dans "Characterization of porous solids", K.K. Unger et al., Ed. Elsevier Sciences Publishers, B.U. Amsterdam, (1988), 127 à 137

Réf. 3.7 : J. ROUQUEROL, F. ROUQUEROL, Y. GRILLET et R.J. WARD
K.K. Unger et al., Ed. "Characterization of Porous Solids", (1988), 67

Réf. 3.8 : Y. GRILLET, F. ROUQUEROL et J. ROUQUEROL
Journal de Chimie Physique, N° 2, (1977), 179.

CHAPITRE 4 :

CHUTE DE LA SURFACE MICROPOREUSE

Dans cette partie sont d'abord décrits les résultats expérimentaux obtenus concernant la perte de microporosité. L'ensemble de ces résultats ainsi qu'une étude thermodynamique de l'équilibre de l'oxyde de cérium avec de la vapeur d'eau permettra ensuite de proposer un mécanisme possible de cette chute de surface par disparition des micropores.

I. Résultats expérimentaux

I.1. Courbes de chute de surfaces microporeuses

Des échantillons d'oxyde de cérium dopés ou non dopés sont calcinés sous atmosphère contrôlée, dans les conditions précisées en Annexe 1, pendant des durées variant de une à huit heures. Les surfaces microporeuses de ces échantillons sont estimées par la différence S_{BET}-S_{RX}, la surface S_{BET} étant la surface spécifique mesurée par la méthode B.E.T. (Cf. Annexe 2) et la surface S_{RX}, la surface calculée au moyen des diamètres de cristallites des échantillons (Cf. Chapitre 3).

Les produits étudiés sont les suivants :

- le produit initial
- la cérine dopée par des anions à partir d'acide nitrique, d'acide chlorhydrique ou de l'hydroxyde de tetraéthylammonium
- la cérine dopée par des cations à partir de nitrate de lanthane, nitrate d'aluminium ou de silicate de tetraétylammonium.

Les anions sont introduits à des teneurs de 10 à 12 % par atome de cérium, celle des cations étant de 2 %. Lors de l'introduction des cations par des sels métalliques, la teneur en anion est également ajustée à 10 ou 12 %. Les procédures de dopage seront décrites de façon détaillée et leurs efficacités seront discutées ultérieurement (Cf. Chapitre 5.I.).

I.1.1. Effet des anions

La figure 4.1a. montre que seuls les chlorures (Courbe 3) ont un effet sur la perte de microporosité, cet effet étant accélérateur. Les cations envisagés dans cette étude ne sont pas introduits sous forme de sel de chlorure. L'étude des effets de ces cations n'est donc pas gênée pas la présence des anions.

I.1.2. Effet des cations

Il apparaît sur la figure 4.1b. que les ions Al^{3+} et Si^{4+} (Courbes 3 et 4) ont un effet ralentisseur sur la perte de microporosité alors que le lanthane est sans effet (Courbe 2).

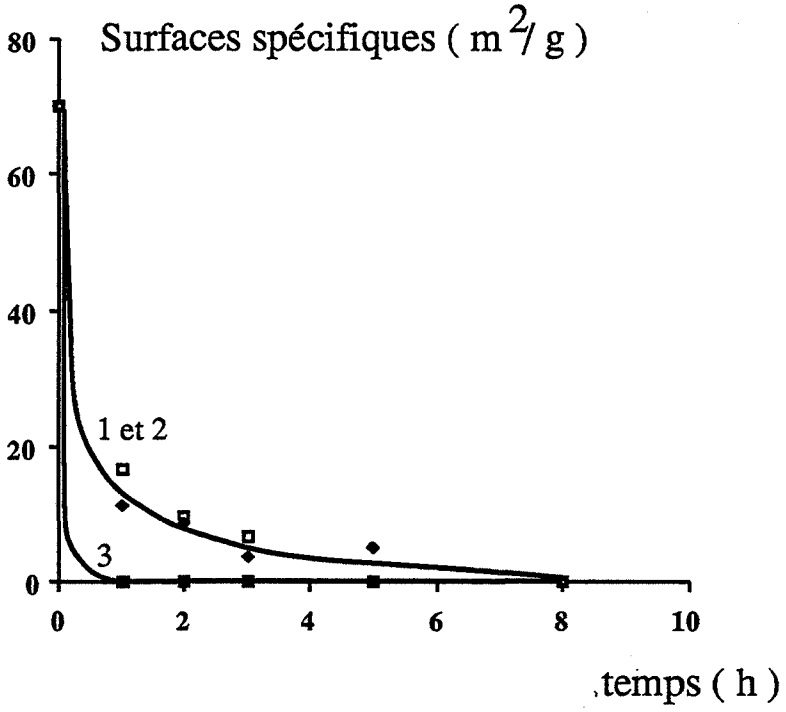


Figure 4.1a. :
Effet des anions sur la chute de surface microporeuse. Les courbes 1, 2 et 3 correspondent respectivement au produit initial (1), au produit dopé par de l'acide nitrique (2) et au produit dopé par de l'acide chlorhydrique (3). Les échantillons sont calcinés sous 267 Pa d'oxygène et 133 Pa de vapeur d'eau.

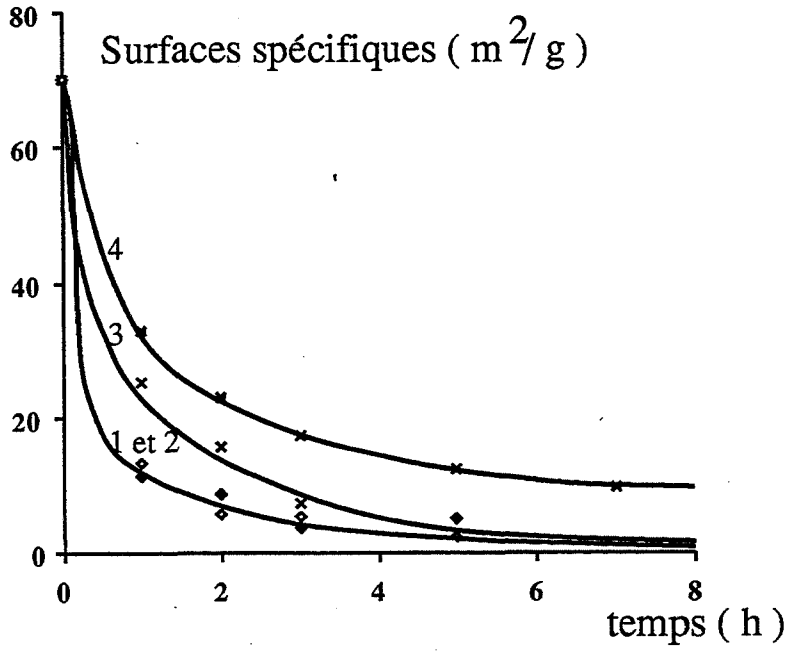


Figure 4.1b. :
Effet des cations sur la chute de surface microporeuse. Les courbes 1, 2, 3 et 4 correspondent respectivement au produit dopé par de l'acide nitrique (1), du lanthane (2), de l'aluminium (3) et du silicium (4). Les échantillons sont calcinés sous 267 Pa d'oxygène et 133 Pa de vapeur d'eau.

I.1.3. Effet de la vapeur d'eau et de l'oxygène

Dans le cas des produits dopés par des ions Al^{3+} et Si^{4+}, une augmentation de la pression de vapeur d'eau accélère la chute de surface microporeuse comme le montrent les figures 4.2a. et 4.2b. Par contre, une variation de pression de vapeur d'eau ne modifie pas significativement la perte de microporosité du produit initial et des produits dopés par de l'acide nitrique ou du nitrate de lanthane (Figures 4.3a., 4.3b. et 4.3c.). Aucun effet de la pression d'oxygène n'est de plus observé ni sur le produit initial, ni sur le produit dopé aux cations Si^{4+} (Figures 4.4a. et 4.4b.).

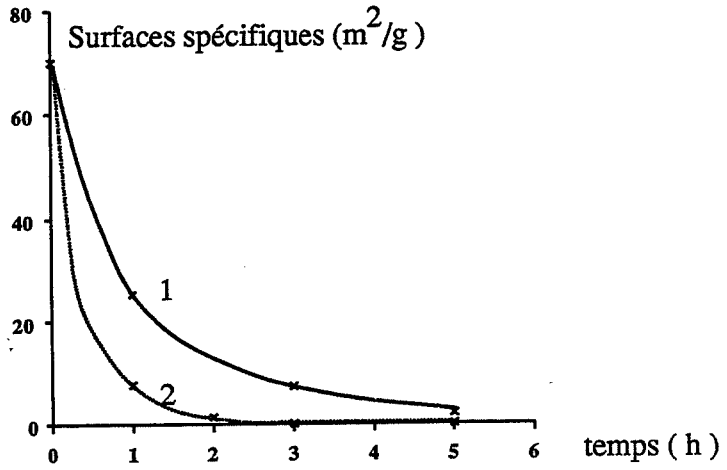


Figure 4.2a.

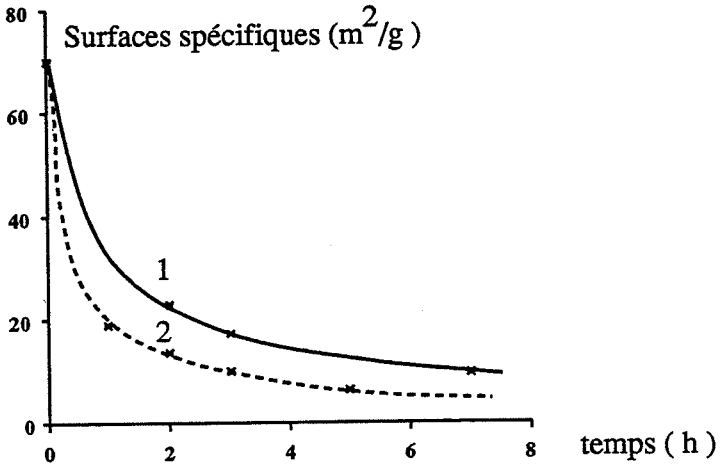


Figure 4.2b.

Figures 4.2a. et 4.2b. :
Effet de la vapeur d'eau sur la chute de surface microporeuse du produit dopé par l'aluminium (Figure 4.2a.) et par du silicium (Figure 4.2b.). Les échantillons dopés par l'aluminium sont calcinés sous 267 Pa d'oxygène et respectivement 133 et 3333 Pa de vapeur d'eau pour les courbes (1) et (2). Les échantillons dopés par du silicium ont été calcinés sous 267 Pa d'oxygène et respectivement 133 et 2133 Pa de vapeur d'eau pour les courbes (1) et (2).

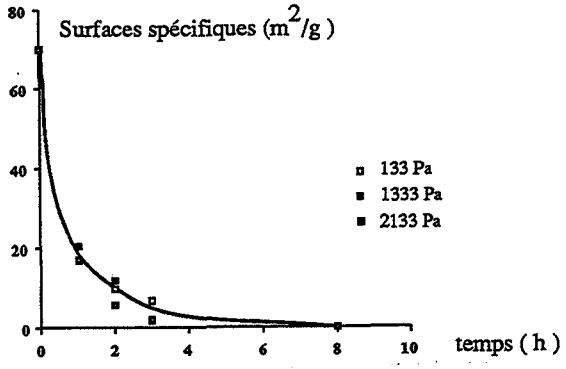


Figure 4.3a.

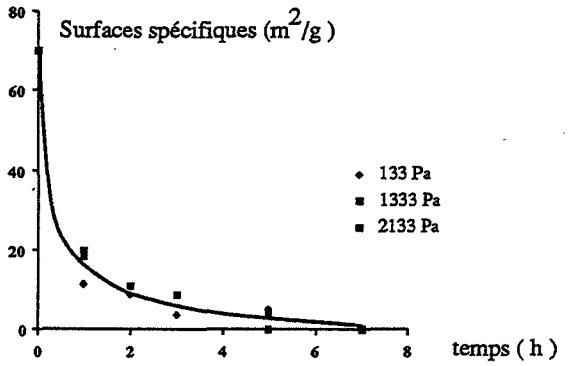


Figure 4.3b.

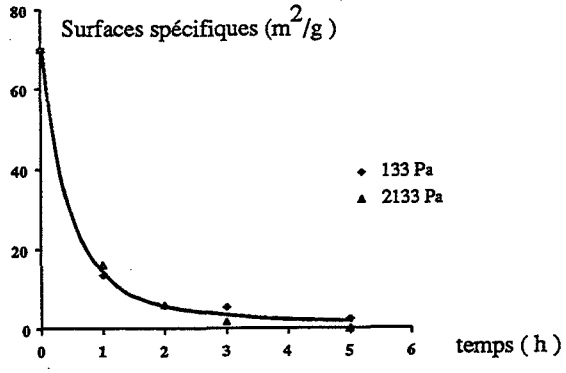


Figure 4.3c.

Figures 4.3a., 4.3b. et 4.3c. :
Effet de la vapeur d'eau sur la chute de surface microporeuse du produit initial (a), du produit dopé par de l'acide nitrique (b) et du produit dopé par du nitrate de lanthane (c).

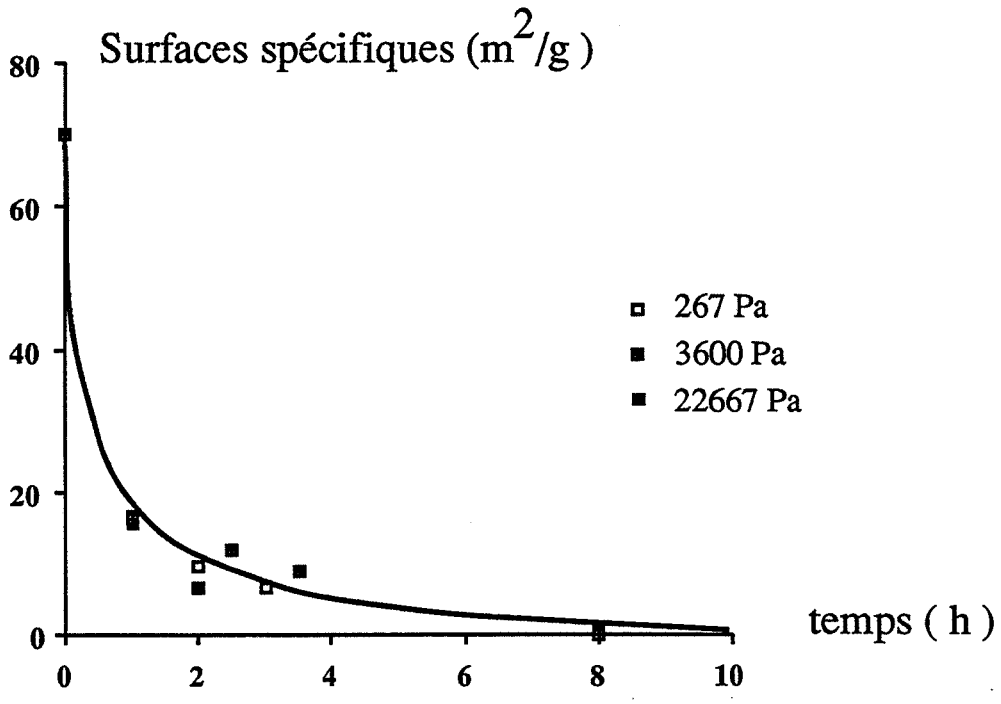


Figure 4.4a.

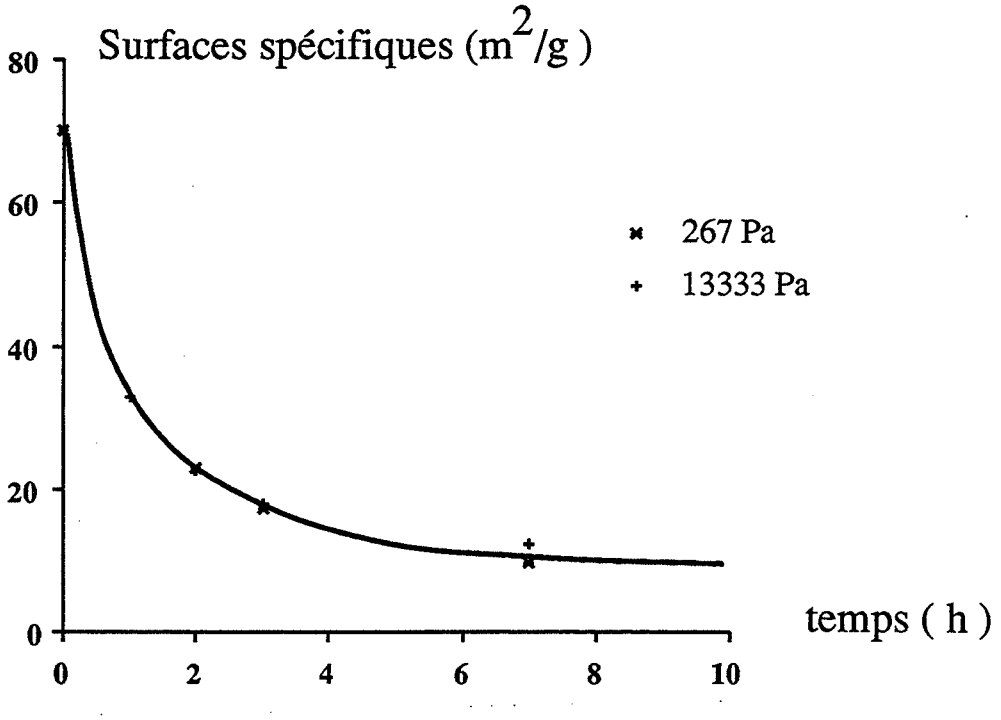


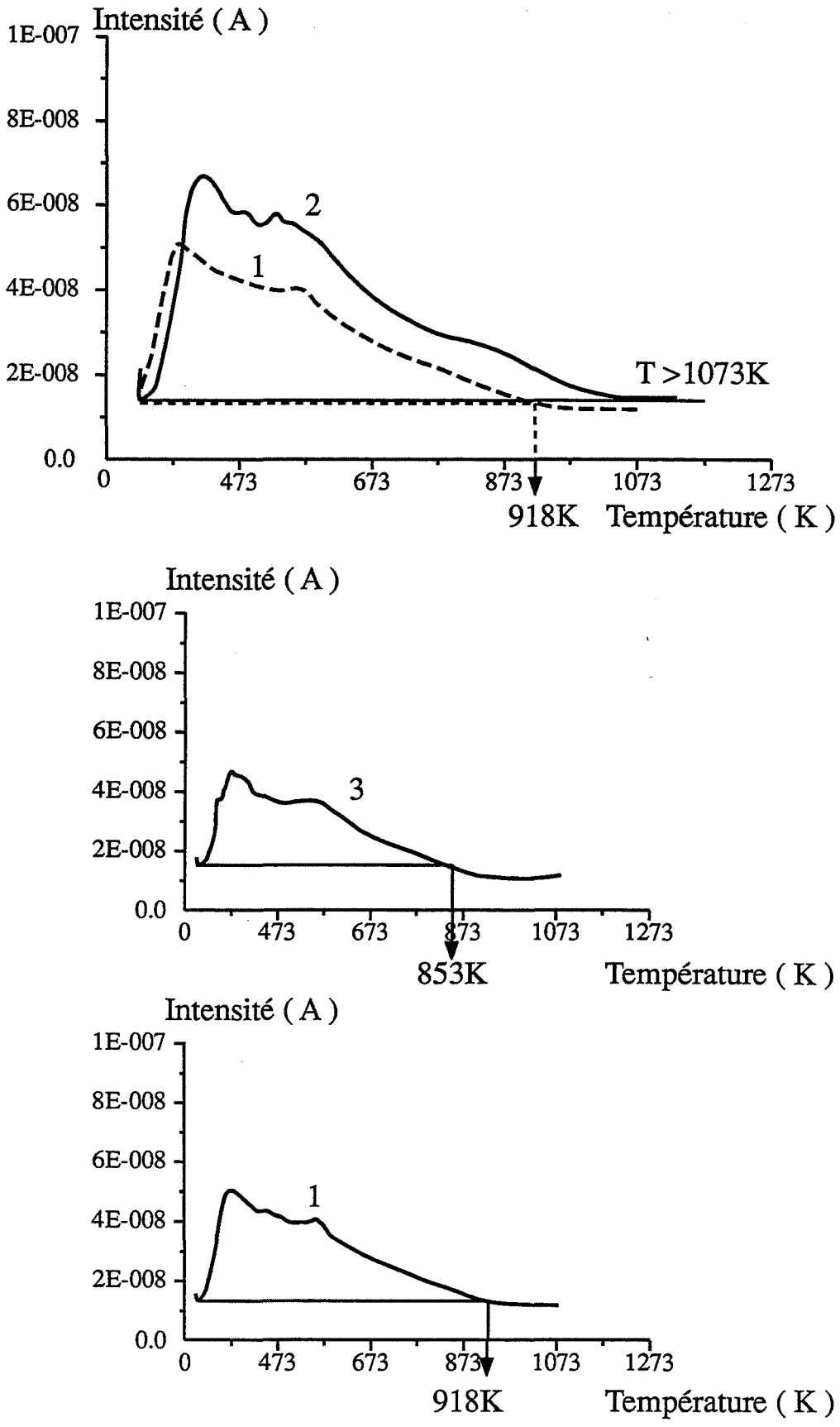
Figure 4.4b.

Figures 4.4a. et 4.4b. :
Effet de la pression d'oxygène sur la chute de surface microporeuse du produit initial (a) et du produit dopé par du silicium (b).

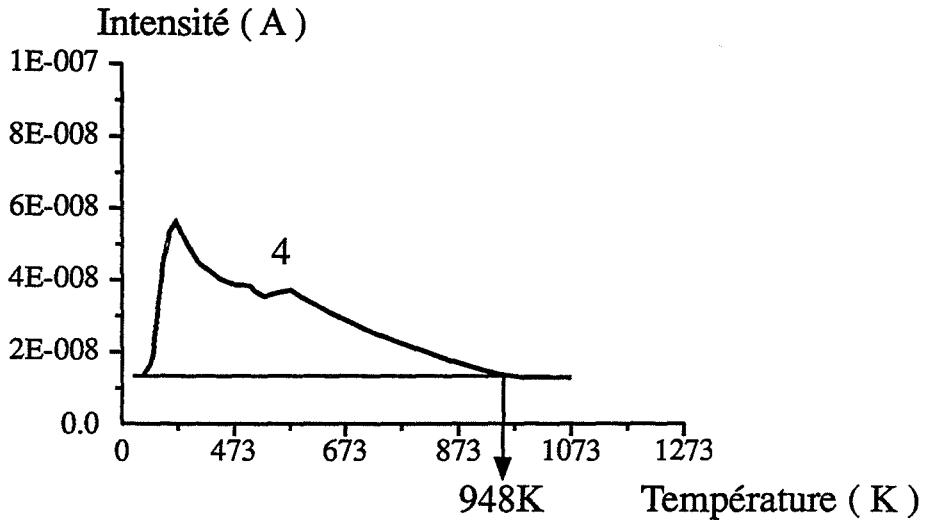
I.2. Thermodésorption

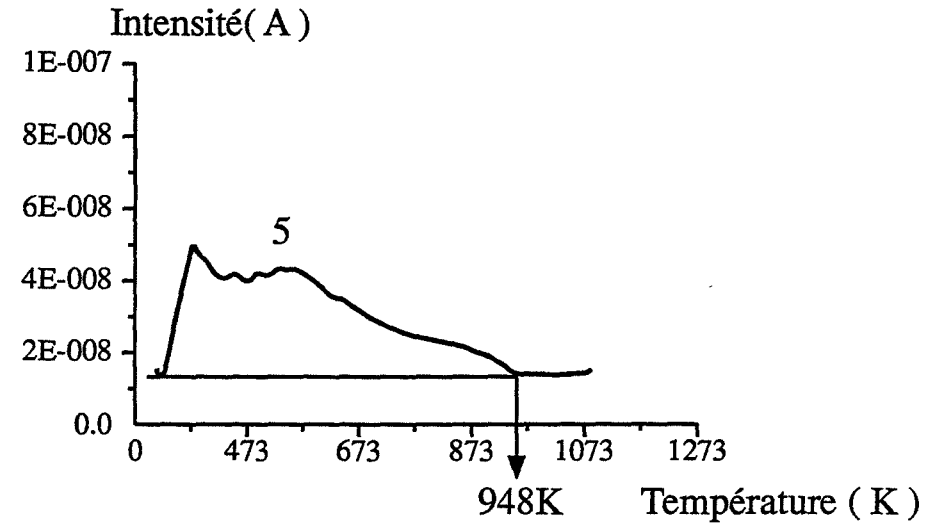
Des thermodésorptions sont effectuées sur les produits dopés selon la procédure décrite en annexe 1 pour suivre les quantités d'eau désorbées en fonction de la température. Les spectres 1, 2, 3, 4, 5, 6 des figures 4.5a. et 4.5b. sont les spectres de thermodésorption de l'eau obtenus respectivement pour les produits dopés par de l'acide nitrique, par les ions Al^{3+}, pour le produit initial et les produits dopés par les ions La^{3+}, Nd^{3+} et Si^{4+}. Pour chacun de ces spectres, nous avons regardé à partir que quelle température T, la quantité d'eau désorbée n'est plus significative, c'est-à-dire la valeur de la température pour laquelle cette quantité d'eau devient égale à la teneur résiduelle en eau dans l'enceinte après le dégazage du produit à 298 K. Ceci permet de plus, comme nous le montrent les spectres 1 et 2 de la figure 4.5a. pour les produits dopés par des ions Al^{3+} et par de l'acide nitrique, de comparer les températures T obtenues pour ces différents produits.

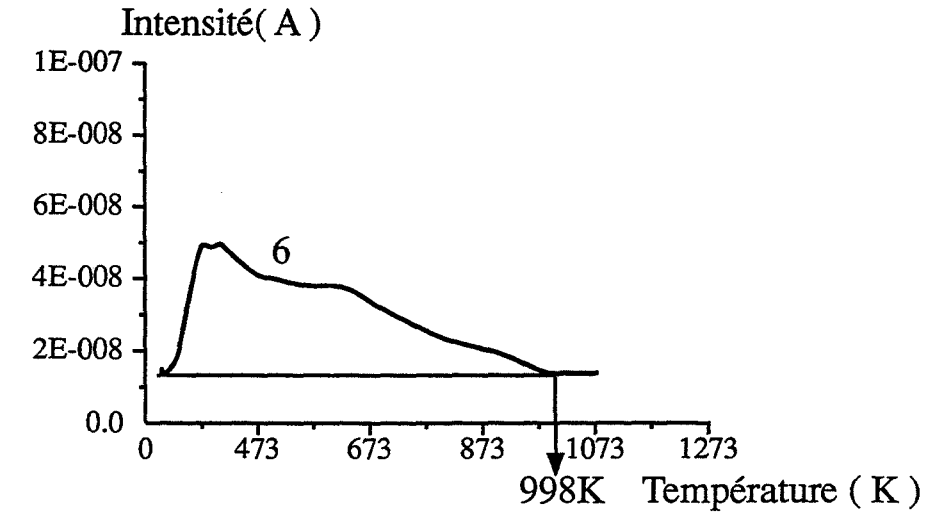
Nous observons que le départ d'eau se poursuit jusqu'à des températures élevées, de l'ordre de 1000 K dans le cas des produits dopés par les ions Al^{3+} (Spectre 2) et les ions Si^{4+} (Spectre 6). Ceci n'est pas le cas de tous les autres produits (Spectres 1, 3, 4 et 5), pour lesquels la quantité d'eau détectée n'est plus significative dès 900 K en moyenne.


Intensité (A)
1E-007
8E-008
6E-008
4E-008
2E-008
0.0
0
473
673
873
1073
1273
2
1
T >1073K
918K
Température (K)
Intensité (A)
1E-007
8E-008
6E-008
4E-008
2E-008
0.0
0
473
673
873
1073
1273
3
853K
Température (K)
Intensité (A)
1E-007
8E-008
6E-008
4E-008
2E-008
0.0
0
473
673
873
1073
1273
1
918K
Température (K)

Figures 4.5a.







Figures 4.5b.

Figures 4.5a. et 4.5b. :
Spectres de thermodésorption de l'eau des produits dopés par de l'acide nitrique (1), des ions Al^{3+} (2), du produit initial (3) et des produits dopés par les ions La^{3+} (4), Nd^{3+} (5) et Si^{4+} (6).

I.3. Equilibre avec la vapeur d'eau à des températures inférieures à 473 K

I.3.1. Modèles thermodynamiques de fixation des molécules d'eau

I.3.1.1. Modèle à un type de site

Le modèle a été utilisé antérieurement par d'autres auteurs (Réf. 4.1 et 4.2) pour caractériser l'eau contenue dans des hydrates ou des zéolithes, et par conséquent localisée sur des sites cristallographiques du réseau.

Soient "s", les sites du solide où la molécule d'eau peut se fixer.

L'équilibre entre l'eau et le solide s'écrit alors :

$$[H_2O - s] \rightleftharpoons H_2O_g + s \qquad \text{(E4.1.)}$$

Si n est le nombre total de sites, ε le nombre de moles d'eau fixées par moles de solide et P_{H_2O} la pression de vapeur d'eau, la constante K (T) de l'équilibre (E4.1.) s'écrit :

$$K(T) = \frac{P(n - \varepsilon)}{\varepsilon} \qquad \text{(E4.2.)}$$

Cette expression (E4.2.) de K (T) peut également se mettre sous la forme suivante :

$$\frac{1}{\varepsilon(P, T)} = \frac{K(T)}{n}\frac{1}{P} + \frac{1}{n} \qquad \text{(E4.3.)}$$

L'inverse de la quantité d'eau fixée à une température T donnée est donc une fonction affine de l'inverse de la pression de vapeur d'eau P. Ceci permet de vérifier aisément si le modèle convient pour décrire la fixation d'eau sur le solide envisagé. Si c'est le cas, les grandeurs n et K (T) sont déterminées à partir de l'isotherme ε (P, T). La valeur de l'enthalpie de fixation $\Delta H°$ des molécules d'eau sur les sites s s'obtient en établissant plusieurs isothermes ε (P, T) à différentes températures T. L'exploitation des isothermes ε (P, T) de fixation de molécules d'eau permet donc de caractériser les interactions entre le solide et la vapeur d'eau au moyen des deux grandeurs n et ΔH qui sont respectivement le nombre total de sites où la molécule d'eau peut se fixer et l'enthalpie de fixation de l'eau.

I.3.1.2. Modèle à deux types de sites

La variation linéaire de $1/\varepsilon$ (P, T) en fonction de 1/P n'est observée que s'il n'existe qu'un seul type de site où la molécule d'au puisse se fixer. Lorsque deux types de sites s_1 et s_2 coexistent, les deux équilibres (E4.4.) et (E4.5.) donnent l'expression (E4.6.) du nombre total ε (P, T) de moles d'eau fixés, en fonction de la température T et de la pression P de vapeur d'eau :

$$[H_2O\text{-}s_1] \rightleftharpoons H_2O_g + s_1 \qquad \text{(E4.4.)}$$

$$[H_2O\text{-}s_2] \rightleftharpoons H_2O_g + s_2 \qquad \text{(E4.5.)}$$

$$\varepsilon(P, T) = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \frac{n_1}{1 + \frac{K_1(T)}{P}} + \frac{n_2}{1 + \frac{K_2(T)}{P}} \qquad \text{(E4.6.)}$$

Dans cette expression, ε_1, n_1, K_1 (T) et ε_2, n_2, K_2 (T) ont la même signification que précédemment, relativement aux sites s_1 et s_2.

I.3.2. Résultats expérimentaux

I.3.2.1. Procédure expérimentale

Le produit initial, la cérine dopée par les ions Si^{4+} ainsi que la cérine calcinée pendant huit heures à 943 K (produit calciné) sont les trois produits sur lesquels sont établis les isothermes ε (P, T). Les surfaces totales (Cf. Chapitre 3) de ces trois produits sont de 130 m^2/g pour le produit initial et le produit dopé par du silicium Si^{4+} et de 35 m^2/g pour le produit calciné à 943 K, leurs surfaces microporeuses étant de 70,70 et 0 m^2/g, respectivement. Les quantités ε (P, T) sont déterminées à l'aide d'une thermobalance selon la procédure détaillée en annexe 1. Les isothermes obtenues sont celles représentées sur la figure 4.6 pour le produit de départ, 4.7 pour le produit dopé par les ions Si^{4+} et 4.8 pour le produit calciné, les indices a, b, c, d correspondant aux températures de 373, 398, 423 et 473 K pour le produit de départ et le produit calciné et aux températures de 394, 413 et 442 K pour le produit dopé par du silicium Si^{4+}. De façon à vérifier que les quantités ε (P, T) sont effectivement les quantités d'eau fixées à l'équilibre, les isothermes sont établies en incrémentant ou en décrémentant les valeurs de pression d'équilibre. Les deux courbes obtenues se superposant, les valeurs de ε (P, T) sont effectivement mesurées à l'équilibre.

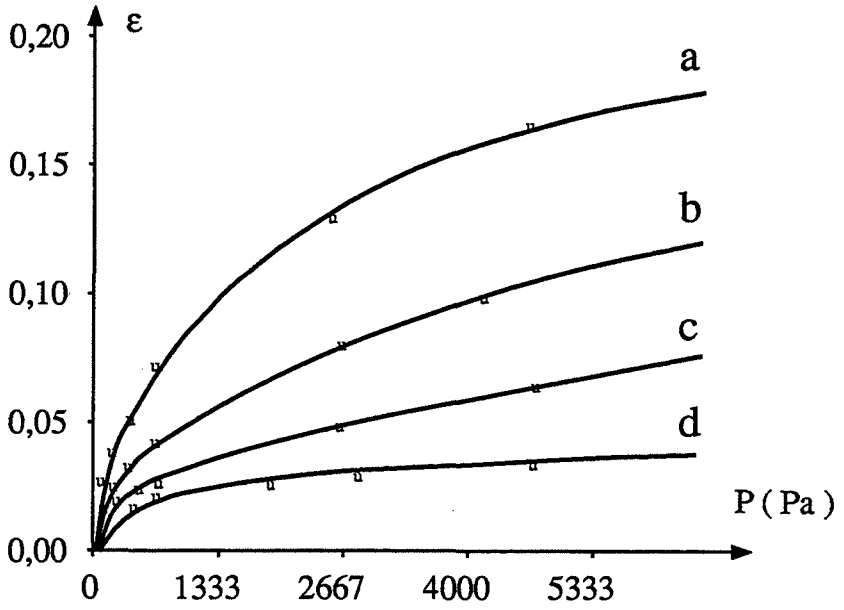


Figure 4.6.

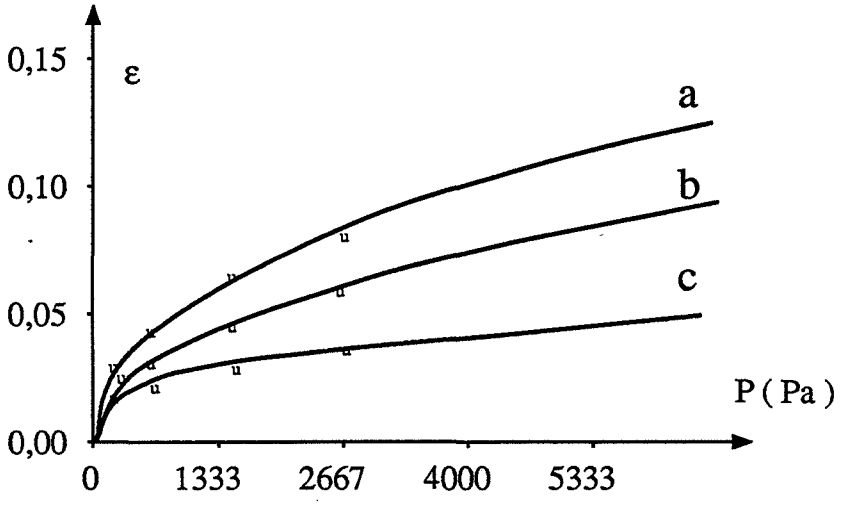


Figure 4.7.

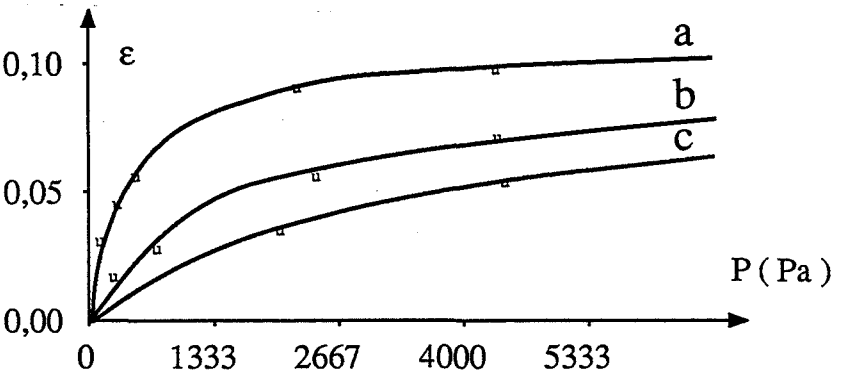


Figure 4.8.

Figures 4.6., 4.7. et 4.8. :
Courbes expérimentales du nombre de molécules d'eau fixées par mole d'oxyde de cérium en fonction de la pression P de vapeur d'eau pour le produit initial (4.6.), le produit dopé par les ions Si^{4+} (4.7.) et le produit calciné (4.8.).

I.3.2.2. Exploitation des isothermes de fixation d'eau : calcul des nombres de sites et des constantes d'équilibre

I.3.2.2.1. Modèle à un type de site

La figure 4.9 est la représentation expérimentale de 1/ε en fonction de 1/P pour le produit de départ (a) et le produit calciné à 943 K (b).

Seul l'échantillon calciné permet d'obtenir une variation linéaire de 1/ε en fonction de 1/P. Le nombre de sites moyen est de 0,05. Les valeurs de K (T) sont indiquées dans le tableau 4.1. Le modèle à un type de site n'est donc pas adapté pour décrire la fixation de l'eau sur le produit de départ.

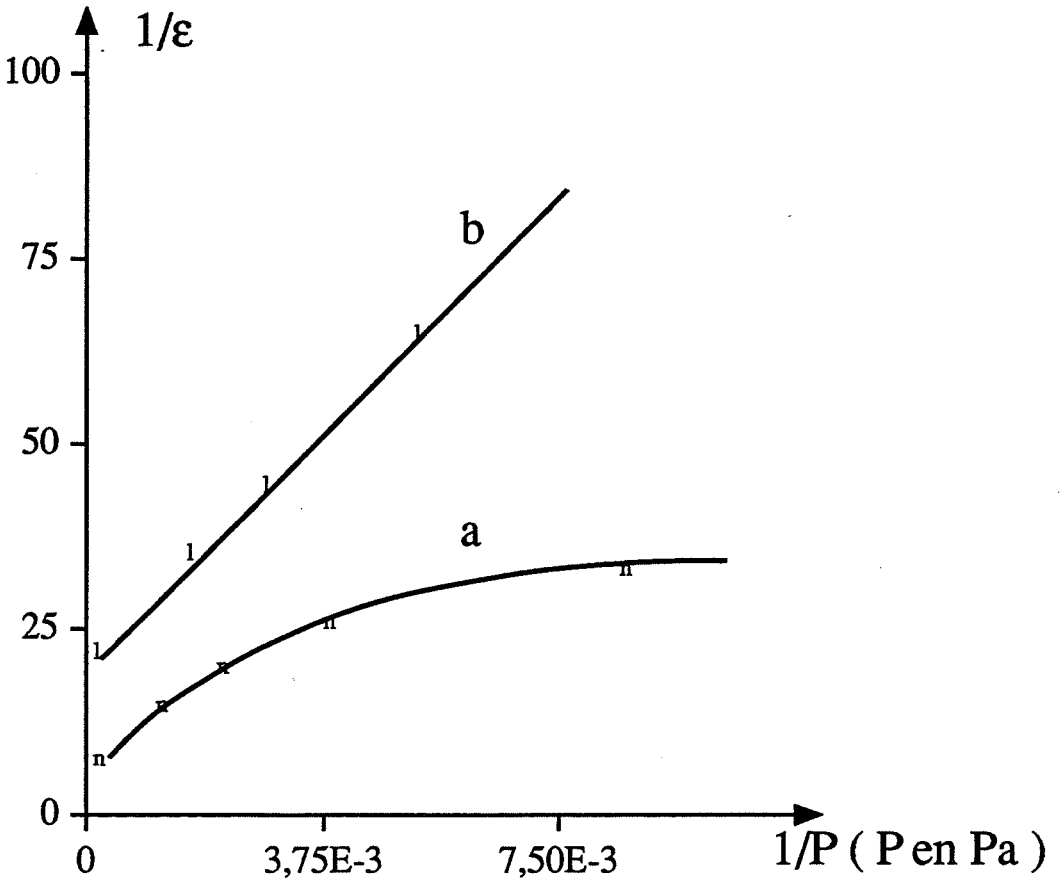


Figure 4.9. :
Courbes 1/ε en fonction de 1/P pour le produit initial (a) et le produit calciné (b).

Température	K (T)
373 K	$3{,}910^{-3}$
398 K	$1{,}810^{-2}$
423 K	$3{,}310^{-2}$

Tableau 4.1. :
Valeur de la constante d'équilibre K (T) avec l'eau du produit calciné 8 heures à 943 K.

I.3.2.2.2. Modèle à deux types de sites

Le modèle à deux types de sites conviendra s'il est possible à partir des isothermes expérimentales de déterminer les valeurs de n_1 et n_2 qui soient les mêmes pour toutes les isothermes et des valeurs de K_1 (T) et de K_2 (T) qui augmentent avec la température. En effet, la réaction de désorption de l'eau est endothermique.

- isotherme obtenue à 473 K (Figure 4.6, courbe d)

Sur cette isotherme expérimentale, il apparaît que ε varie linéairement avec P pour les pressions élevées. Ceci peut être décrit par l'expression (E4.7.), qui est en fait une approximation de l'expression générale (E4.6.), en faisant les hypothèses (H4.7.) :

$$\varepsilon \approx \frac{n_1}{K_1} P + n_2 \qquad \text{(E4.7.)}$$

$$\left(\frac{K_1}{P} >> 1 \quad \text{et} \quad \frac{K_2}{P} << 1 \quad \text{à P élevée} \right. \qquad \text{(H4.7.)}$$

Cette expression (E4.7.) permet de déterminer n_1/K_1 et n_2.

A faible pression, la même isotherme n'est plus linéaire en fonction de P et peut être approximée par la relation (E4.8) suivante :

$$\varepsilon \approx \frac{n_1}{K_1} P + \frac{n_2}{1 + \frac{K_2}{P}} \qquad \text{(E4.8.)}$$

Cette relation pour être un cas particulier de l'équation générale (E4.5.) suppose que les hypothèses (H4.8.) soient vérifiées :

$$\begin{cases} \dfrac{K_1}{P} >> 1 \\ \qquad\qquad \text{à P faible} \\ \dfrac{K_2}{P} \approx 1 \end{cases} \qquad \text{(H4.8.)}$$

En utilisant la valeur de n_1/K_1 obtenue précédemment, l'expression (E4.8.) permet de déterminer n_2 et K_2.

Les valeurs numériques de n_1/K_1, n_2 et K_2 obtenues sont reportées dans le tableau 4.2. aux colonnes a. Les valeurs de n_2 déterminées à l'aide de l'équation (E4.7.) ou (E4.8.) sont en bon accord (0,020 et 0,021).

- isothermes à 373 K, 398 K et 423 K (Figures 4.6a., 4.6b. et 4.6c.)

La forme des courbes expérimentales ne permet pas de faire la même hypothèse que précédemment aux pressions élevées. Ceci est probablement dû au fait que K_1/P est pour les températures considérées du même ordre de grandeur que l'unité. Considérons alors pour ces isothermes et pour les pressions élevées, la relation (E4.9.), à l'aide des hypothèses (H4.9.) suivantes :

$$\varepsilon = \frac{n_1}{\dfrac{K_1}{P} + 1} + n_2 \qquad \text{(E4.9.)}$$

avec :

$$\begin{cases} \dfrac{K_1}{P} \sim 1 \\ \qquad\qquad \text{à P élevée} \\ \dfrac{K_2}{P} << 1 \end{cases} \qquad \text{(H4.9.)}$$

Les valeurs de K_1 et n_1 peuvent être calculées à partir de cette équation (E4.9.) en considérant la relation linéaire entre $(\varepsilon - n_2)^{-1}$ et 1/P, la valeur de n_2 ayant été obtenue précédemment.

Pour des pressions plus faibles, K2/P peut devenir du même ordre de grandeur que l'unité (H4.10.). L'expression générale (E4.6.) doit donc être utilisée si l'hypothèse (H4.10.) est vérifiée :

$$\varepsilon = \frac{n_1}{\frac{K_1(T)}{P} + 1} + \frac{n_2}{\frac{K_2(T)}{P} + 1} \qquad \text{(E4.6.)}$$

et :

$$\begin{cases} \dfrac{K_2(T)}{P} \sim 1 \\ \dfrac{K_1(T)}{P} \sim 1 \quad \text{à} \quad \dfrac{K_1(T)}{P} >> 1 \end{cases} \qquad \text{à pression faible} \qquad \text{(H4.10.)}$$

Les valeurs de K_2 et n_2 peuvent alors être calculées en utilisant la variation linéaire de :

$$\left(\varepsilon - \frac{n_1}{\frac{K_1(T)}{P} + 1}\right)^{-1}$$

avec 1/P sachant que les valeurs de n_1 et K_1 sont connues.

Toutes les valeurs numériques ainsi obtenues sont également reportées dans le tableau 4.2. aux colonnes a.

Les valeurs de n_2 obtenues à partir de l'isotherme à 423 K et des isothermes à 373K, 398 K et 423 K concordent. De même, les valeurs de n_1 déterminées à l'aide des isothermes à 373 K, 398 K et 423 K sont en bon accord.

De plus, le tableau 4.2. indique les valeurs K_1 (T)/P et K_2 (T)/P pour des pressions faibles (133 Pa) et pour des pressions fortes (4000 Pa) pour chaque valeur de T. Ce tableau permet de vérifier que toutes les hypothèses faites pour établir les équations nécessaires aux calculs des valeurs de n_1, n_2 K_1 (T) et K_2 (T) sont bien valables.

TEMPERATURE	PARAMETRES											
	n_1		n_2		K_1		K_1/P		K_2		K_2/P	
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	P=133Pa (c)	P=4000Pa (d)	(a)	(b)	P=133Pa (c)	P=4000Pa (d)
373 K	(E4.9.) 0,21	0,20	(E4.6.) 0,03	0,03	$0{,}310^{-1}$	$0{,}210^{-1}$	15,2 > 1	0,5 ~1	$0{,}210^{-3}$	$0{,}810^{-3}$	0,608 ~1	0,02 << 1
398 K	(E4.9.) 0,20	0,20	(E4.6.) 0,04	0,03	$1{,}010^{-1}$	$0{,}810^{-1}$	60,8 >> 1	2,027 ~1	$1{,}310^{-3}$	$1{,}310^{-3}$	0,988 ~1	0,03 << 1
423 K	(E4.9.) 0,20	0,20	(E4.6.) 0,03	0,03	$2{,}710^{-1}$	$2{,}210^{-1}$	167,2 >> 1	5,6 ~1	$2{,}610^{-3}$	$2{,}510^{-3}$	1,9 ~1	0,06 << 1
473 K	(E4.7.) $n_1/K_1 = 2{,}610^{-1}$ n_1 ?	0,20	(E4.7.) 0,020 (E4.8.) 0,021	0,03	—	$12{,}910^{-1}$	980 >> 1	32,7 >> 1	$2{,}610^{-3}$	$3{,}510^{-3}$	2,66 ~1	0,089 << 1

Tableau 4.2. :
Valeur des paramètres caractéristiques du modèle d'adsorption d'eau à deux types de sites.
- **Les colonnes (a) nous donnent les valeurs de ces paramètres déterminés en utilisant des approximations (valeurs de K_1/P comparés à 1).**
- **Les colonnes (b) sont les valeurs obtenues avec un programme d'ajustement utilisant l'équation (E4.6.).**
- **Les colonnes (c) et (d) sont les valeurs de K_i/P obtenues respectivement à faible et forte pression de façon à vérifier les approximations faites.**

- ajustement des valeurs de n_1, n_2, K_1 (T) et K_2 (T)

En utilisant les valeurs calculées précédemment, un programme informatique simple d'ajustement permet de recalculer une nouvelle série de valeurs de n_1, n_2, K_1 (T) et K_2 (T). Les isothermes 1 et 2 correspondant aux sites s_1 et s_2 et calculées à partir de ces valeurs sont telles que l'isotherme résultant de leur somme s'ajuste au mieux à la courbe expérimentale. Ces valeurs sont celles indiqués dans le tableau 4.2. aux colonnes b. Les figures 4.10a., 4.10b., 4.10c. et 4.10d. montrent pour chaque valeur de T l'isotherme 1 et 2, la courbe issue de leur somme ainsi que les points expérimentaux ε (P, T).

Le même procédé a été appliqué aux isothermes d'adsorption d'eau sur le produit dopé par du silicium Si^{4+}. Les courbes obtenues sont celles des figures 4.11a., 4.11b. et 4.11c.

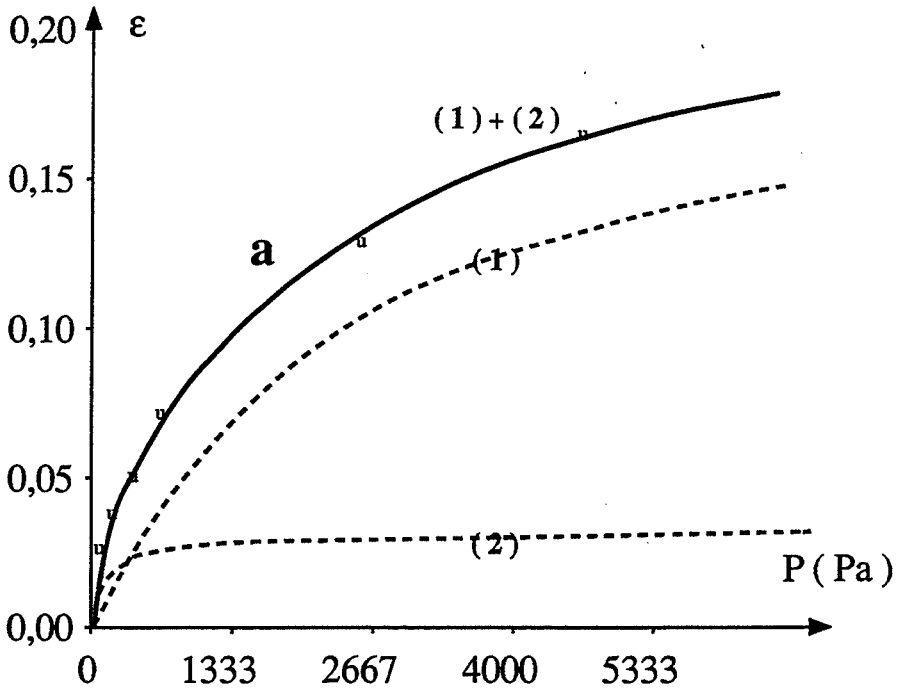


Figure 4.10a.

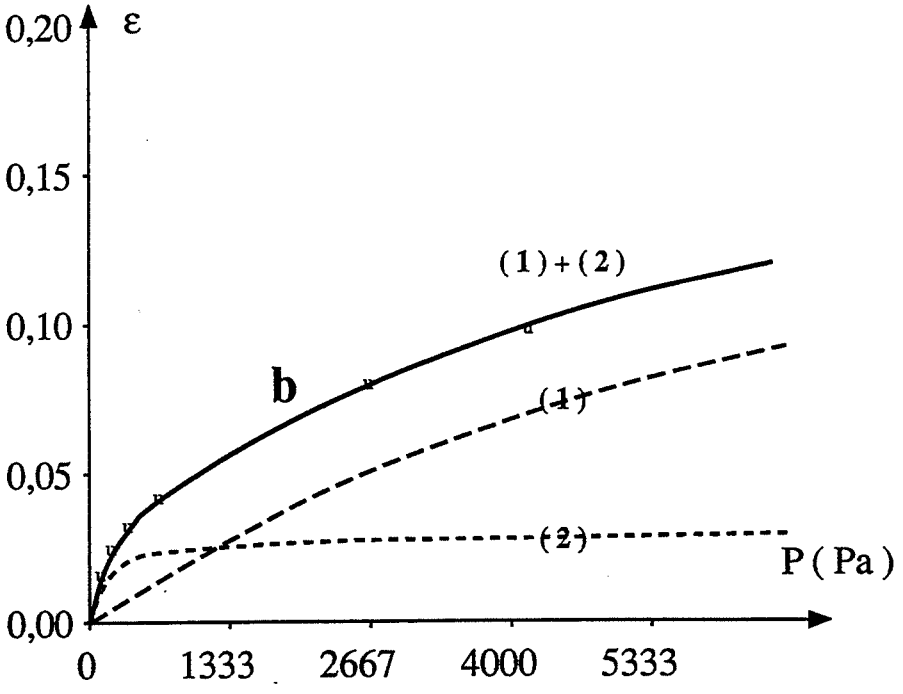


Figure 4.10b.

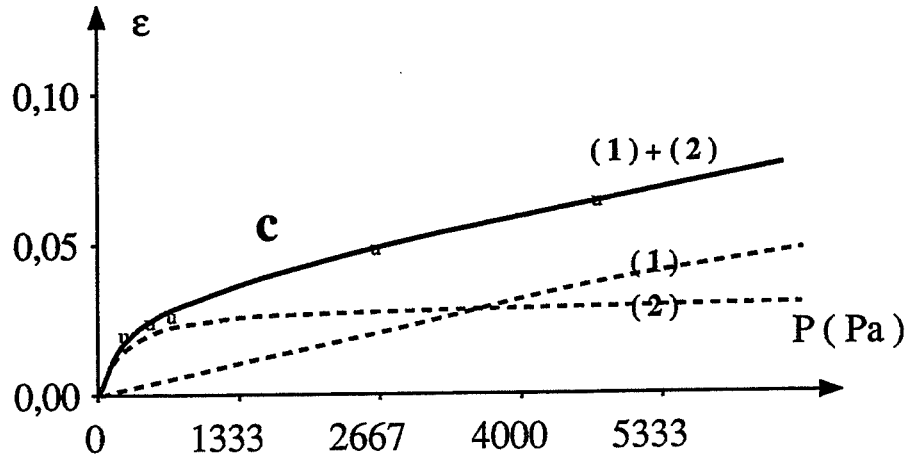


Figure 4.10c.

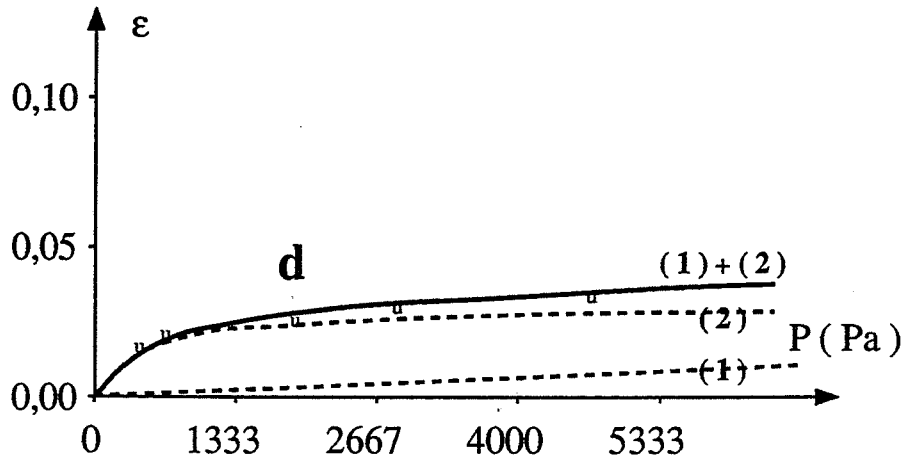


Figure 4.10d.

Figures 4.10a., 4.10b., 4.10c. et 4.10d. :
Isothermes (1) et (2) de fixation des molécules d'eau sur les sites s_1 et s_2 et somme de ces deux isothermes aux températures de 373 K (a), 348 K (b), 423 K (c) et 473 K (d) pour le produit initial. Sur ces courbes sont également reportés les points expérimentaux.

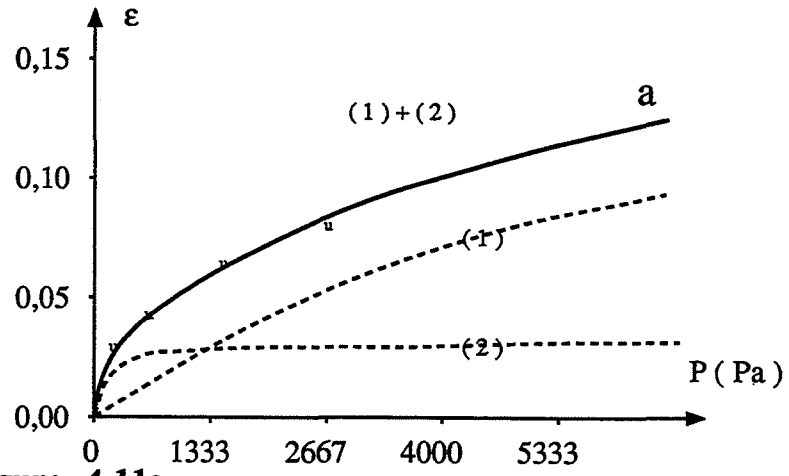


Figure 4.11a.

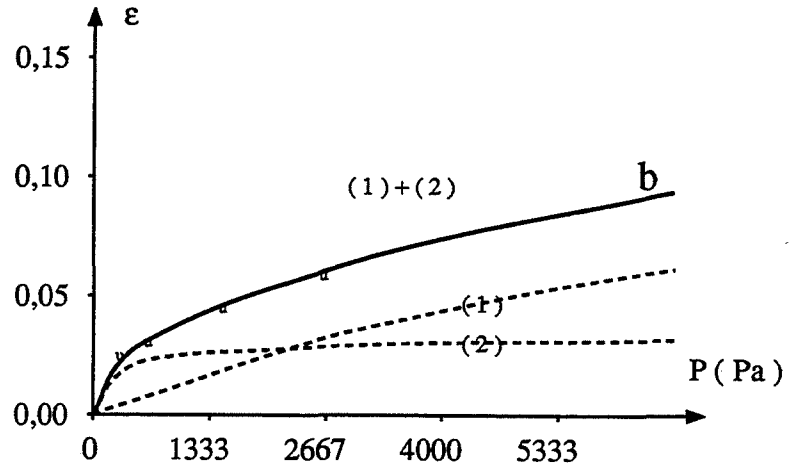


Figure 4.11b.

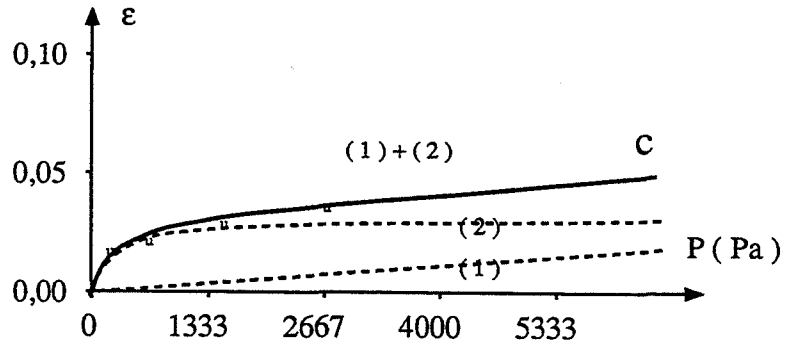


Figure 4.11c.

Figures 4.11a., 4.11b. et 4.11c. :
Isothermes (1) et (2) de fixation des molécules d'eau sur les sites s_1 et s_2 et somme des deux isothermes aux températures de 394 K, (a) 413 K (b) et 442 K (c) pour le produit dopé par des ions Si^{4+}.

Le modèle à deux types de sites rend effectivement compte de la forme des isothermes expérimentales de fixation d'eau obtenue sur le produit initial ou la cérine dopée par du silicium Si^{4+}. En effet, des valeurs de n_1 et n_2 communes à toutes les isothermes ont pu être déterminées et d'autre part les valeurs de K_1 (T) et de K_2 (T) sont croissantes avec la température.

I.3.2.3. Enthalpie de fixation des molécules d'eau

Sur les figures 4.12a., 4.12b. et 4.12c. sont représentées les variations de ln K en fonction de 1/T correspondant aux sites s_1 et s_2 pour la cérine non calcinée, pour la cérine dopée par du silicium et aux sites s pour la cérine calculée à 943 K. La pente de chacune de ces droites permet de déterminer la valeur de l'enthalpie standard de fixation $\Delta H°$, $\Delta H°_1$, $\Delta H°_2$, $\Delta H°_1 d$ et $\Delta H°_2 d$ des molécules d'eau respectivement fixées sur les sites s, s_1, s_2 et les deux types de sites $s_1 d$ et $s_2 d$ du produit dopé par du silicium Si^{4+}. Les valeurs $\Delta H°_1$, $\Delta H°_2$ et ΔH d'une part et ΔH_2 et $\Delta H_2 d$ d'autre part sont très voisines (Cf. Tableau 4.3.). Les sites s, s_1 et $s_1 d$ sont probablement de même nature, de même que les sites s_2 et $s_2 d$. Les valeurs relativement faibles de $\Delta H°$ ainsi obtenues sont une indication de la fixation d'eau moléculaire et non sous forme dissociée. Ceci était d'ailleurs à prévoir aux températures considérées.

Echantillon	Site	ΔH
Produit initial	s_1	$-59\ kJ.mol^{-1} = \Delta H_1$
	s_2	$-23\ kJ.mol^{-1} = \Delta H_2$
Produit dopé par Si^{4+}	s_1	$-64\ kJ.mol^{-1} = \Delta H_1 d$
	s_2	$-25\ kJ.mol^{-1} = \Delta H_2 d$
Produit calciné 5 h à 943 K	s	$-55\ kJ.mol^{-1} = \Delta H$

Tableau 4.3. :
Tableau des valeurs des enthalpies de fixation de l'eau (en $kJ.mol^{-1}$).

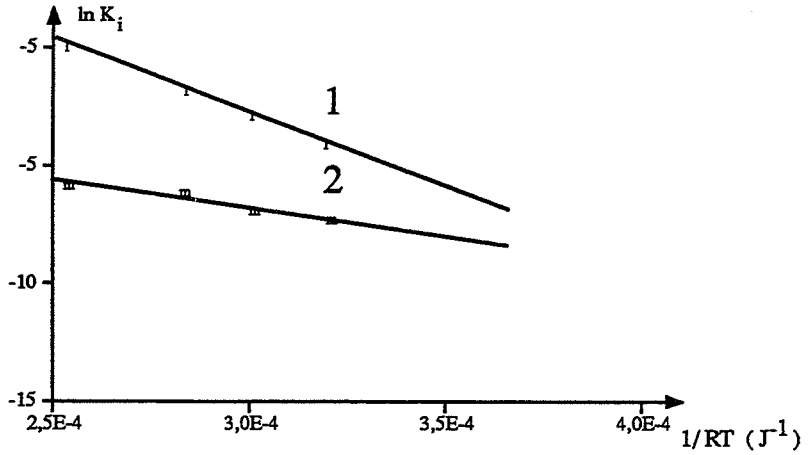


Figure 4.12a.

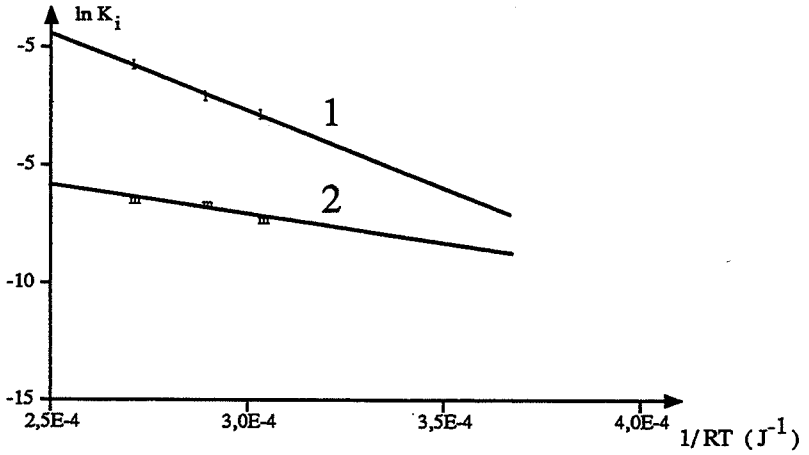


Figure 4.12b.

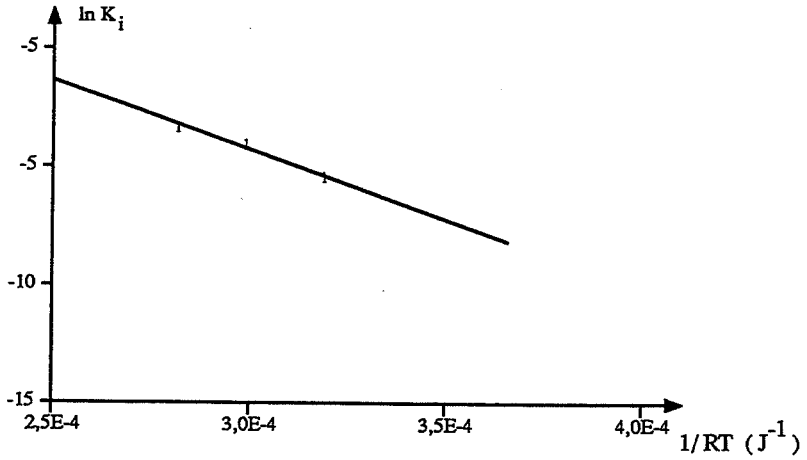


Figure 4.12c.

Figures 4.12a., 4.12b. et 4.12c. :
Variation du logarithme de la constante d'équilibre ln K avec l'inverse de la température pour le produit initial (a), le produit dopé par les ions Si^{4+} (b) et le produit calciné huit heures à 943 K.(c) Les indices 1 et 2 des courbes des figures 4.12a. et 4.12b. correspondent respectivement aux sites s_1 et s_2.

Remarque :

Les modèles utilisés pour décrire la fixation de l'eau ne nécessitent aucune hypothèse concernant la localisation des sites, les résultats étant identiques que la fixation d'eau se fasse en volume ou en surface.

Dans le cas présent, la cérine a une structure fluorite dans laquelle il n'y a pas suffisamment de place en site interstitiel pour introduire des molécules d'eau. En effet, le rayon du site interstitiel est de 0,9 Å environ (Cf. Chapitre 2). Or, une molécule d'eau peut être représentée par une sphère de 1,5 Å de rayon (Réf. 4.3). L'eau est donc nécessairement liée dans ce cas à des sites superficiels.

II. Interprétation

II.1. Exploitation quantitative des courbes de chute de surface

La microporosité disparaît assez rapidement à 943 K (Figure 4.1.). De plus, la précision des mesures de surface microporeuse est limitée (Cf. Chapitre 3). Pratiquement, il n'est possible d'exprimer une vitesse de chute de surface à avancement constant en fonction de la pression de vapeur d'eau que dans le cas des produits dopés par Al^{3+} et Si^{4+}. Ceci peut s'expliquer par le fait que ces cations ralentissent le phénomène. Toutefois, même dans ces deux cas favorables, l'incertitude sur la loi de vitesse en fonction de la vapeur d'eau est grande. La vitesse à avancement constant comme le montrent les figures 4.13a. et 4.13b. peut s'exprimer alors selon :

$$v_s = k_s P_{H_2O}^n \qquad \text{(E4.11.)}$$

avec $0,5 < n < 1$.

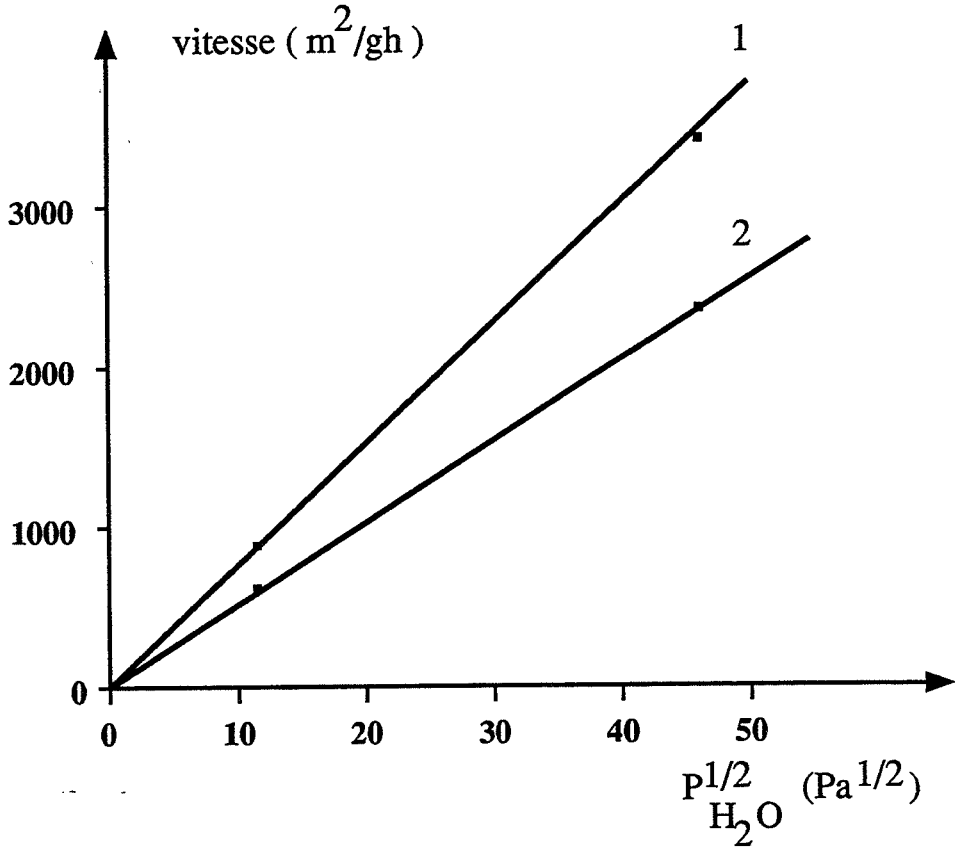


Figure 4.13a.

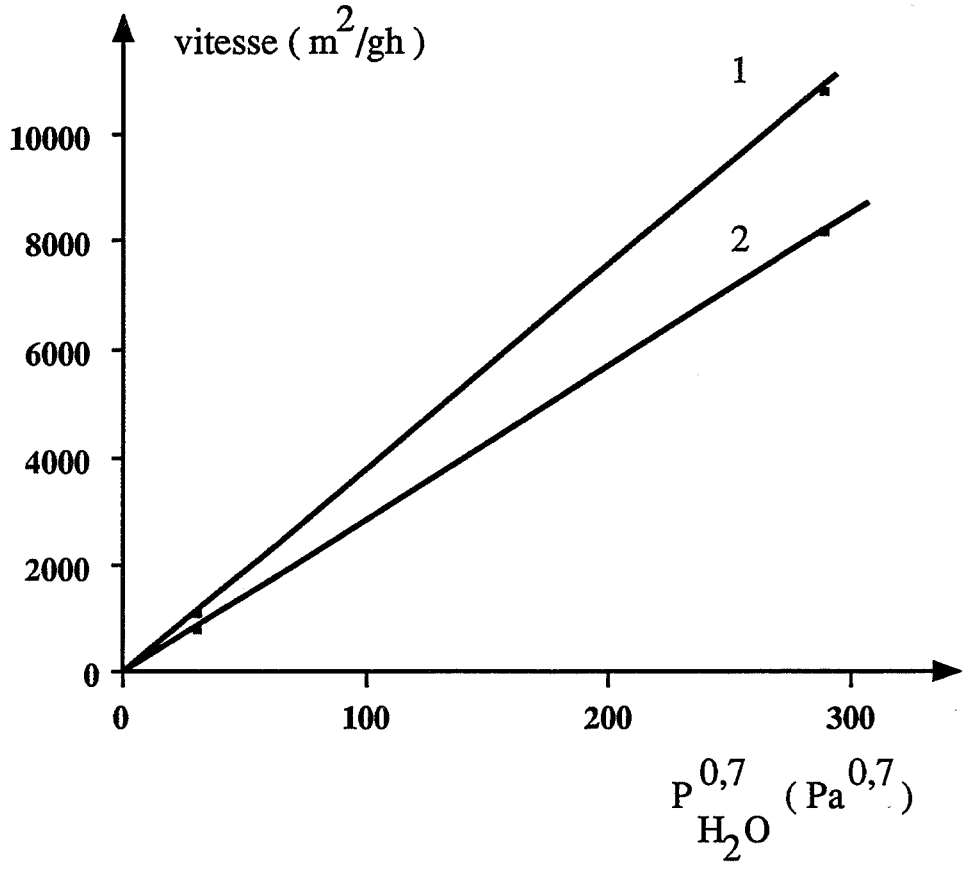


Figure 4.13b.

Figures 4.13a. et 4.13b. :
Vitesse de chute de surface microporeuse en fonction de la pression de vapeur d'eau élevée à la puissance 1/2 pour le produit dopé par les ions Si^{4+} (a) et à la puissance 0,7 pour les produits dopés par les ions Al^{3+} (b). La vitesse est calculée dans les cas a et b respectivement pour un avancement de 65 et 60 m^2/g.

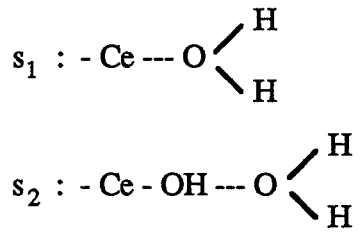
II.2. Présence de groupements hydroxyles préférentiellement dans les micropores

II.2.1. Départ d'eau à température élevée

Les départs d'eau observés en thermodésorption à des températures supérieures à 500 K ne peuvent être dus qu'à la présence de groupements hydroxyles OH^-. Expérimentalement, les seuls produits pour lesquels un départ d'eau à une température supérieure ou égale à 943 K est observé sont les produits dopés par de l'aluminium Al^{3+} ou du silicium Si^{4+}. Or, ces dopants ralentissent la perte de microporosité. La présence de groupements hydroxyles en quantité importante apparaît donc liée à l'existence des micropores.

II.2.2. Equilibre avec la vapeur d'eau

L'étude de l'équilibre avec la vapeur d'eau a mis en évidence deux types de sites de fixation d'eau s_1 et s_2 sur la cérine (produit initial). Après calcination à 943 K et disparition de la microporosité, il ne subsiste plus qu'un seul type de site s. Ce site s est probablement de même nature que le site s_1 car les enthalpies de fixation d'eau sur chacun des sites sont très voisines. Il apparaît donc que les sites s_2 n'existent que lorsque le solide est microporeux. Les enthalpies de fixation d'eau sur s_1 et s_2 sont de plus très différentes. La valeur de -50 $kJ.mol^{-1}$ observée pour les sites s_1 est caractéristique d'une fixation non dissociative d'une molécule d'eau sur un atome de cérium (Réf. 4.3). Par contre, l'enthalpie de fixation des molécules sur les sites s_2 qui disparaissent avec la microporosité est de l'ordre de grandeur de la liaison hydrogène. Ceci permet de schématiser ainsi les deux types de sites :



Cette interprétation, comme celle proposée pour les départs d'eau observés en thermodésorption implique que les groupements hydroxyles soient préférentiellement situés dans les micropores, puisque les sites s_2 associés à ces groupements hydroxyles disparaissent à la calcination.

Remarques :

1. L'adsorption de l'eau sur les sites s_2 dans les micropores montre qu'il n'y a pas de condensation capillaire dans ces micropores. Ceci est en accord avec les modèles d'adsorption proposés au chapitre 3 pour l'adsorption de gaz dans ces micropores.

2. Pour que l'interprétation précédente soit valable, il faut toutefois que les molécules d'eau puissent pénétrer dans les micropores. Ceci est effectivement le cas car l'épaisseur des micropores est de 7 Å, la molécule d'eau pouvant être représentée par une sphère de 1,5 Å de rayon.

3. Les sites s_1 sont en fait les atomes de cérium. Ceci doit être cohérent avec la surface disponible pour fixer les molécules d'eau et le nombre de sites observés expérimentalement. Pour le vérifier, nous avons calculé (Cf. Annexe 4) le nombre de moles de cérium par unité de surface N et comparé cette valeur au nombre de sites s_1 par unité de surface N_{1exp} déterminé expérimentalement. Les deux nombres N et N_{1exp} sont effectivement très voisins de l'ordre de 10^{-5} moles par unité de surface (Cf. Annexe 4). Ceci sous entend toutefois que deux atomes de cérium voisins puissent accueillir chacun une molécule d'eau. Ceci est possible car la distance minimale entre deux sites ou atomes de cérium est de 3,8 Å (a ($\sqrt{2}$/2)), alors que la molécule d'eau peut être représéntée par une sphère de rayon 1,5 Å.

4. Si les sites s_1 et s sont de même nature, les nombres de sites N_{1exp} et N_{exp} par unité de surface doivent être pratiquement égaux. Or, la surface S du solide calciné à 943 K pendant huit heures étant de 35 m^2/g, il vient en utilisant (E4.12.) et le nombre n de sites s par mole de cérium :

$$N_{exp} = \frac{n}{M \times S} \qquad \text{(E4.12.)}$$

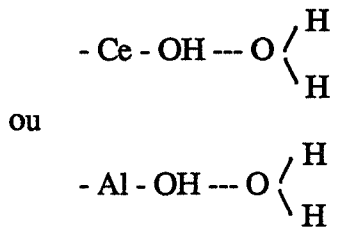
$$N_{exp} = \frac{0,05}{172 \times 35} \approx 8,310^{-6} \text{ moles de sites par } m^2$$

où : n : est le nombre de sites s
M : est la masse molaire de CeO_2
s : est la surface spécifique

Compte-tenu des erreurs expérimentales, N_{exp} et N_{1exp} sont donc bien égaux.

II.3. Mobilité des ions hydroxyles

Plus les hydroxyles sont liés à la surface et plus leur désorption sous forme d'eau se produit à des températures élevées. Les spectres de départ d'eau obtenus par thermodésorption sur les produits dopés par Al^{3+} et Si^{4+} montrent donc que les hydroxyles sont moins mobiles dans ces deux produits car le départ d'eau se poursuit à des températures plus élevées que dans le cas du produit initial. Ceci peut être expliqué par la présence de liaisons Al-OH ou Si-OH plus fortes que Ce-OH. De plus, cette interprétation n'est pas contradictoire avec le fait que l'introduction du dopant Si^{4+} ne modifie ni le nombre des sites s_1 et s_2, ni les enthalpies de fixation d'eau associées à ces sites par rapport au produit de départ. En effet, l'insertion de dopant ne change rien à la nature des sites s_2 qui peuvent être schématisés pour un produit non dopé ou dopé par :



ou

D'autre part, le nombre de cations restant faible devant celui des atomes de cérium, il est logique que l'enthalpie de fixation d'eau sur les sites s_1 ne soit pas non plus modifiée, les sites s_1 étant soit les atomes de cérium, soit les atomes de cation dopant.

II.4. Processus de disparition de la microporosité

Lorsque l'influence de la vapeur d'eau est expérimentalement accessible, celle-ci a un effet accélérateur sur la chute de surface microporeuse. Par ailleurs, les résultats fournis par l'étude de l'équilibre de la vapeur d'eau avec la cérine étudiée ainsi que les effets des cations Al^{3+} et Si^{4+} peuvent être expliqués par la présence d'ions hydroxyles préférentiellement dans les micropores. Cette localisation des ions hydroxyles sera effectivement ultérieurement confortée par le fait que la vapeur d'eau n'a aucun effet sur le processus de perte de surface par grossissement des cristallites (Cf. Chapitre 5). Enfin l'effet ralentisseur des cations Al^{3+} et Si^{4+} serait dû à une diminution de la mobilité des ions OH- par la création de liaisons Si-OH ou Al-OH plus forte que la liaison Ce-OH.

L'ensemble de ces résultats est donc en accord avec un modèle analogue à celui qui rend compte du préfrittage du dioxyde de titane anatase (Cf. Chapitre 1). En effet, dans ce cas, le transport d'unités de construction du solide se produit sous l'effet d'un gradient de concentration d'ions hydroxyles avec un effet accélérateur de la pression P_{H2O} en $P_{H2O}^{1/2}$ lorsque l'étape limitante est la diffusion des ions hydroxyles.

Toutefois, pour pouvoir réellement déterminer le modèle qui décrit effectivement la perte de microporosité, il serait nécessaire de reprendre cette étude en modifiant certaines conditions expérimentales. Il serait probablement utile de calciner les produits à une température plus faible et d'élargir le domaine de pressions de vapeur d'eau considérées de manière à déterminer l'effet de la pression de vapeur d'eau sur le produit initial. De plus, l'exploitation des courbes de chute de surface est limitée par la précision de la mesure des volumes microporeux (Cf. Chapitre 3). Ceci pourrait sans doute être amélioré en faisant une étude plus systématique des effets de dégazage sur la perte de microporosité et en augmentant le nombre de points à faible pression relative sur les isothermes d'adsorption par une mesure de celles-ci en continu (Cf. Chapitre 3).

BIBLIOGRAPHIE

Réf. 4.1 : M. SOUSTELLE, J.J. GARDET et B. GUILHOT
C.R. Acad. Sc. Paris, 274 C, (1972), 2066

Réf. 4.2 : M. PIJOLAT, M. SOUSTELLE, A. COUCOU, F. PORTEMER et M. FIGLARZ
A paraître

Réf. 4.3 : P.A. THIEL et T.E. MADEY
"The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects", Surface Science Reports, 7, (1987), 211-385

CHAPITRE 5 :

CROISSANCE DES CRISTALLITES

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la réduction de surface causée par la croissance des cristallites. Nous donnerons d'abord les résultats expérimentaux concernant le produit initial ainsi que les modifications des propriétés du dioxyde de cérium étudié dues aux cations introduits par dopage. Ensuite nous établirons un modèle décrivant la croissance des cristallites. Enfin, nous verrons comment ce modèle rend effectivement compte de la majeure partie des résultats expérimentaux.

I. Résultats expérimentaux

I.1. Produit pur

Des échantillons d'oxyde de cérium sont calcinés pendant des durées variant de une à huit heures, à 943 K, sous atmosphère contrôlée (Cf. Annexe 1, I.). Les diamètres des cristallites de ces échantillons sont déterminés à partir des largeurs de raies de diffraction des rayons X (Cf. Annexe 1, II.). Les figures 5.1. et 5.2. montrent respectivement l'influence de la vapeur d'eau et de l'oxygène sur le grossissement des cristallites. A partir de ces courbes, il apparait que la vapeur d'eau a peu d'influence sur ce phénomène. En effet, les diamètres de cristallites des échantillons obtenus pour des pressions de vapeur d'eau variant de 133 à 2133 Pa se répartissent aléatoirement autour de la courbe obtenue pour 133 Pa de vapeur d'eau, la pression d'oxygène étant maintenue à 267 Pa pour tous les échantillons de cette figure 5.1. Par contre, sur la figure 5.2., il apparait qu'à chaque valeur de la pression d'oxygène correspond une courbe particulière de grossissement, la pression de vapeur d'eau étant alors fixée à 133 Pa. Les courbes de cette figure 5.2. sont ajustées à une fonction mathématique de la forme :

$$D = D_{initial} (1 + At)^n \qquad \text{(E5.1.)}$$

avec : $n = 0{,}085$
$D_{initial} = 137$ Å.

Les valeurs de A, elles-mêmes fonction de la pression d'oxygène, sont indiquées pour chaque courbe en légende de la figure 5.2.

Les vitesses à avancement constant sont calculées à partir de l'équation (E5.1.). Le graphe de ces vitesses en fonction de la pression d'oxygène (Figure 5.3.) indique que l'oxygène ralentit le grossissement. Le même graphe tracé en échelle logarithmique permet de quantifier cet effet (Figure 5.4.). Ceci donne la relation (E5.2.) suivante entre la vitesse expérimentale v_{exp} à avancement donné D et la pression d'oxygène PO_2 :

$$v_{exp_D} = k_D \, PO_2^{-1/6} \qquad \text{(E5.2.)}$$

La figure 5.5. montre que cette relation (E5.2.) est bien vérifiée quelque soit l'avancement considéré entre 140 et 200 Å.

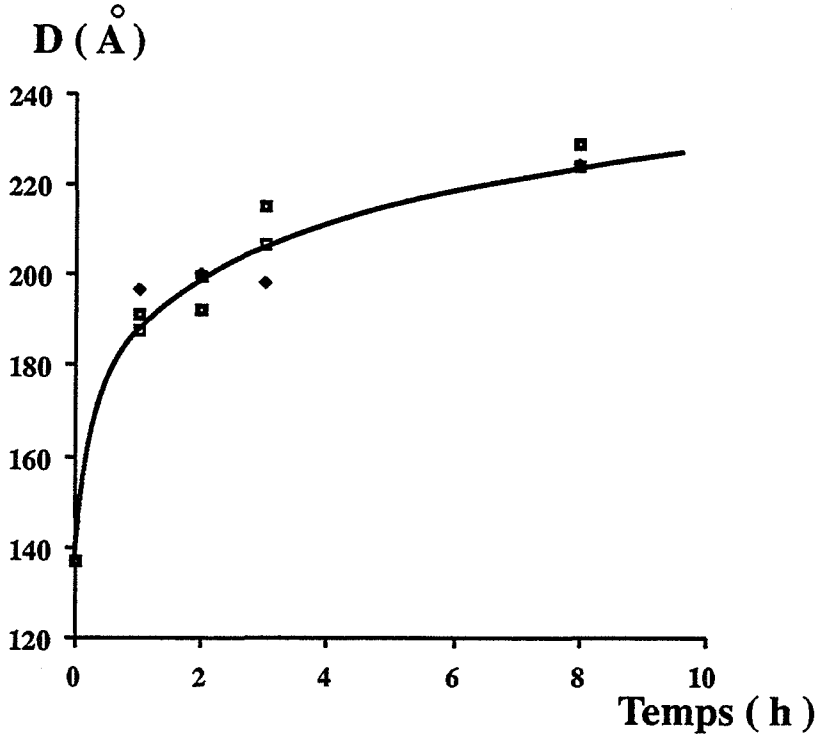


Figure 5.1. :
Effet de la pression de vapeur d'eau sur la croissance des cristallites du produit initial pour des pressions comprises entre 133 et 2133 Pa.

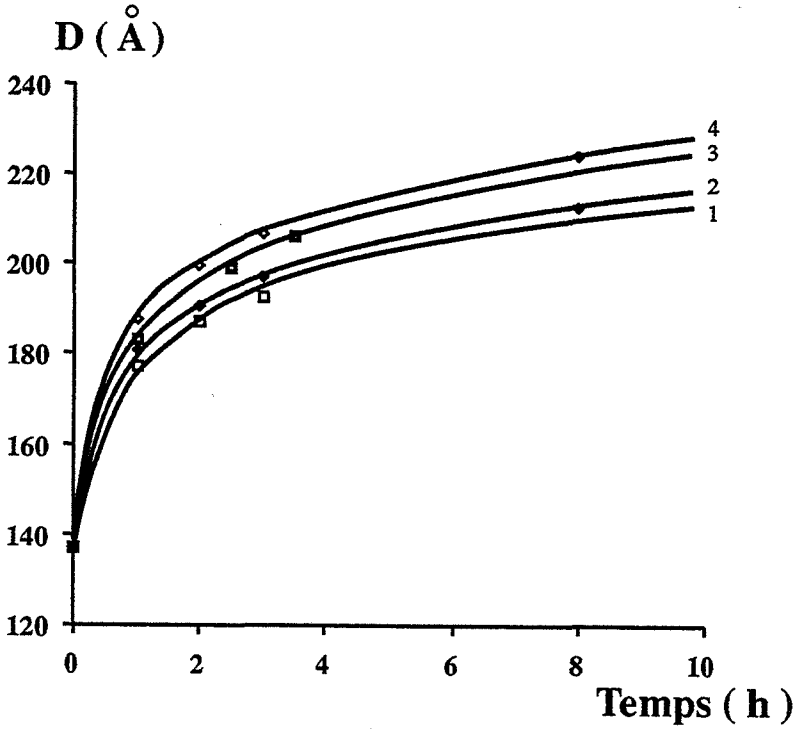
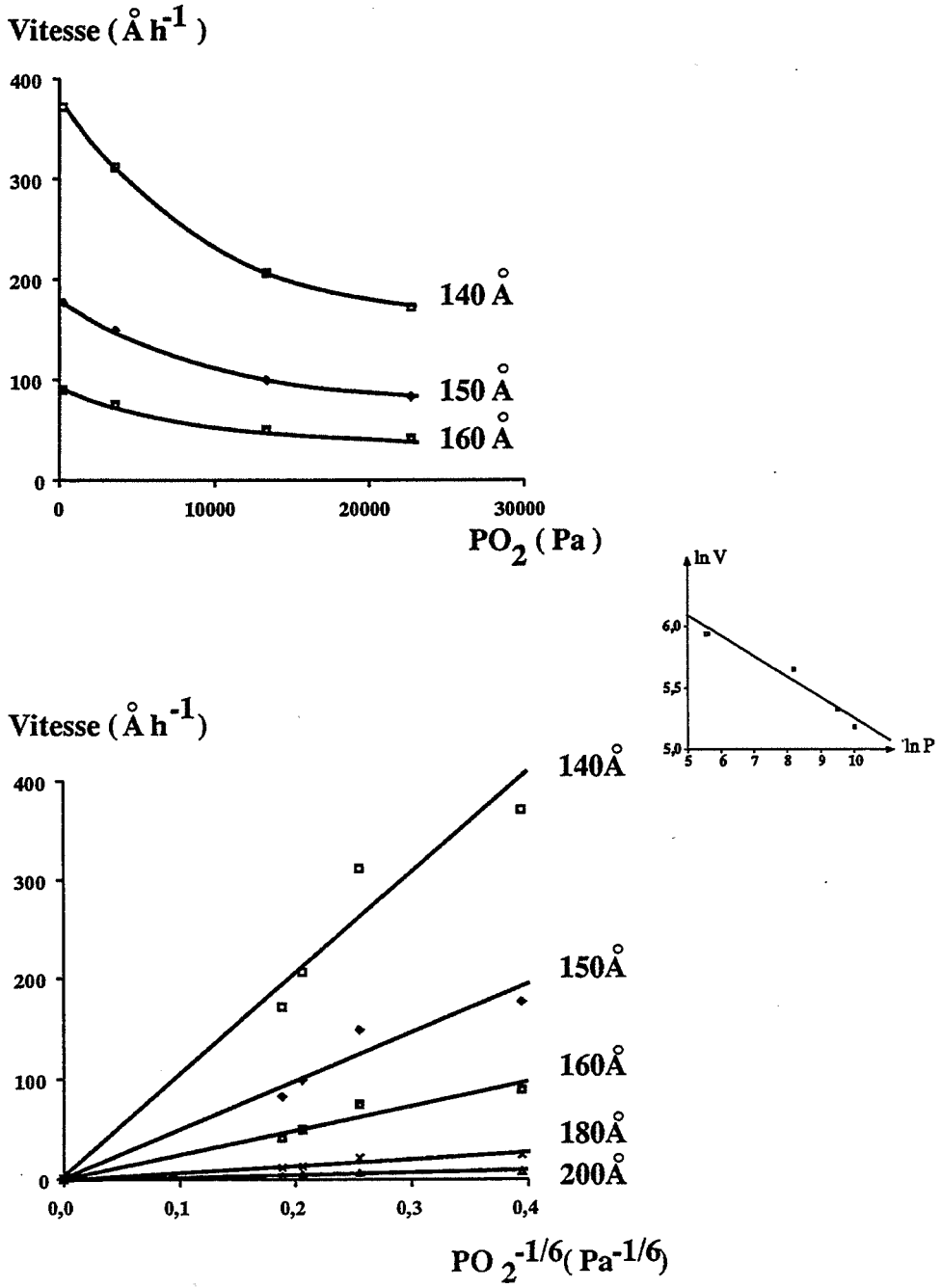


Figure 5.2. :
Effet de la pression d'oxygène sur la croissance des cristallites du produit initial. Les indices 1, 2, 3 et 4 correspondent respectivement aux pressions d'oxygène de 22667, 13333, 3600 et 267 Pa. Les valeurs de A sont respectivement pour les courbes 1, 2, 3 et 4 de 10,0 ; 22,7 ; 34,2 et 40,8 h^{-1}.



Figures 5.3. à 5.5. : Effet de la pression d'oxygène.

Figure 5.3. :
Effet ralentisseur de la pression d'oxygène sur la croissance des cristallites du produit initial.

Figure 5.4. :
Vitesse de croissance des cristallites du produit initial en fonction de la pression d'oxygène pour un avancement de 140 Å en coordonnées logarithmiques.

Figure 5.5. :
Vitesse de croissance des cristallites du produit initial en fonction de la pression d'oxygène élevée à la puissance -1/6 pour des avancements compris entre 140 et 200Å.

I.2. Produits dopés

I.2.1. Effet des anions

Le dopage de la cérine par des cations est effectué selon la méthode d'imprégnation à sec par des solutions aqueuses de nitrates métalliques ou par des solutions dans l'éthanol de chlorures métalliques. Ces solutions sont versées goutte à goutte sur la poudre d'oxyde de cérium. L'homogénéisation s'obtient par agitation manuelle. Le volume versé correspond exactement au volume de rétention de la poudre vis-à-vis de l'eau ou de l'éthanol pur suivant le cas. De manière à n'étudier que l'effet du cation, un échantillon de cérine est imprégné par de l'acide nitrique et de l'acide chlorhydrique dilué, de façon à introduire respectivement 12 ions NO^-_3 et 10 ions Cl^- pour 100 atomes de cérium.

I.2.1.1. Teneurs résiduelles en anions

Les traitements ultérieurs subis par les échantillons dopés par de l'acide nitrique ou de l'acide chlorhydrique sont précisés dans le tableau 5.1. ci-dessous, ainsi que les teneurs résiduelles en anions mesurées par chromatographie ionique (Cf. Annexe 1) :

PRODUIT	TRAITEMENT	% NO_3	% Cl^-
non dopé	4 h, 723 K sous air	0,005 %	~0,0001 %
Produit dopé par HNO_3	15 h étuvage 4 h, 723 K sous air	0,14 %	~0,0001 %
Produit dopé par HCl (1)	15 h étuvage 6 h, 623 K sous air	~0,0001 %	6 %
Produit dopé par HCl lavé (2)	-Traitement (1) + lavage eau distillée -Calciné 4 h, 723 K sous air	~0,0001 %	0,06 %

Tableau 5.1. :
Teneur résiduelle en ion nitrate et en ion chlorure.

Les traitements thermiques indiqués seront ceux utilisés par la suite pour les produits dopés par des sels de nitrate ou de chlorure.

Les teneurs résiduelles en anions sont supérieures aux teneurs en anions du produit initial. Par contre, après lavage, la teneur en chlorure est fortement diminuée.

I.2.1.2. Analyse thermique différentielle

Le principe et les conditions d'utilisation de cette méthode de caractérisation sont précisés en annexe 1. La chute de surface spécifique se manifeste par analyse thermique différentielle par un pic exothermique dans la zone de température où se produit le phénomène. L'intensité de ce pic dépend de nombreux paramètres dont la variation de l'énergie de surface

du produit considéré au cours du chauffage (Réf. 5.1). Cette méthode permet de comparer rapidement des produits dopés d'après la position du pic.

Les thermogrammes obtenus sur les produits dopés par de l'acide nitrique ou de l'acide chlorhydrique, ainsi que celui du produit initial sont ceux de la figure 5.6. L'introduction de nitrates ne modifie pas l'allure du pic mais décale celui-ci vers les plus hautes températures. L'introduction de chlorures affine les pics et fait apparaitre un épaulement à 863 K. La mesure de la surface spécifique B.E.T. et du diamètre des cristallites de produits dopés par de l'acide chlorhydrique et calcinés jusqu'à 923 K et 1073 K dans le four de l'analyse thermique différentielle montre que les cristallites grossissent peu jusqu'à 923 K alors que la surface relative à la microporosité chute de plus de 50 %. Ceci permet d'attribuer chacun des deux pics à un phénomène de chute de surface et confirme de plus que les pics exothermiques correspondent bien à la perte de surface spécifique (Figure 5.7.). L'allure des pics obtenus pour les produits chlorés est nettement différente de celle obtenue pour les autres produits. De plus, une augmentation de la teneur en chlorures décale vers les températures les plus faibles les pics exothermiques de chute de surface, indiquant que le phénomène se produit plus rapidement.

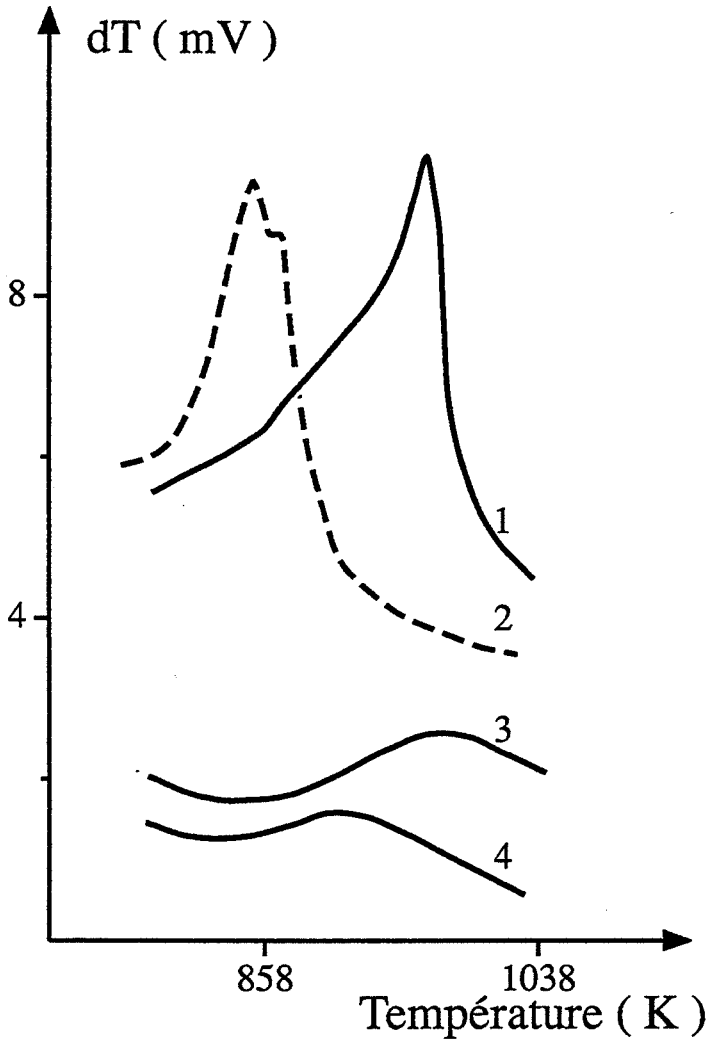


Figure 5.6. :
Pic exothermique de chute de surface des produits dopés par de l'acide chlorhydrique après (1) et avant (2) lavage, par de l'acide nitrique (3), et du produit initial (4).

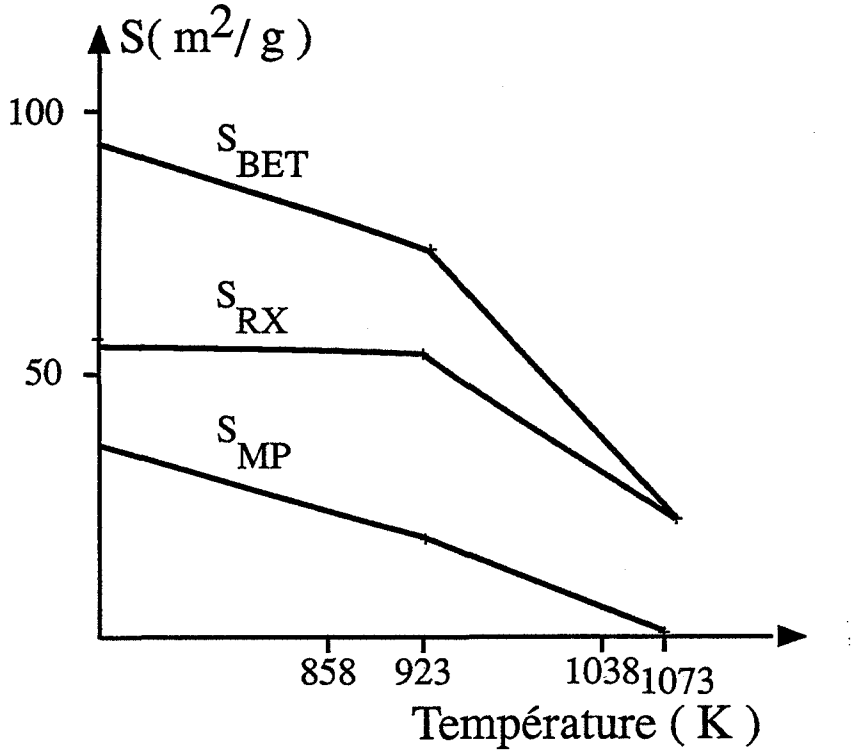


Figure 5.7. :
Corrélation entre le pic exothermique observé par analyse thermique différentielle et les chutes de surfaces du produit dopé par de l'acide chlorhydrique. S_{BET}, S_{RX} et S_{MP} sont respectivement la surface spécifique mesurée par la méthode B.E.T., la surface calculée à partir du diamètre de cristallites et la différence entre ces deux mesures.

I.2.1.3. Stabilité des anions en surface : thermodésorption

Des thermodésorptions (Cf. Annexe 1) effectuées sur les produits dopés par de l'acide nitrique ou chlorhydrique montrent que les chlorures et les nitrates ne sont pas stables à la température de 943 K qui est la température choisie pour effectuer les calcinations (Chapitre 3). Sur la figure 5.8a., nous observons que le produit dopé par de l'acide nitrique (Spectre 1) deux pics importants pour une valeur de m/e de 30, correspondant à l'espèce NO. Ces mêmes pics sont beaucoup plus faibles sur le spectre du produit initial (Spectre 2). Les températures correspondant à ces pics sont inférieures à 943 K. Sur la figure 5.8b., les spectres de thermodésorption des espèces HCl (a) et Cl_2 (b) effectuée sur le produit dopé par de l'acide chlorhydrique (1) et sur le produit initial (2) montrent que ces espèces HCl et Cl_2 se désorbent de façon significative du produit dopé à la température de 943 K. De plus, un pic de départ d'oxygène est également observé pour le produit dopé par de l'acide chlorhydrique (Figure 5.8c., spectre 1b) et par de l'acide nitrique (Figure 5.8d., spectre 3b). Dans le cas de produit dopé par des nitrates, ce pic peut simplement résulter de la décomposition de NO ou NO_2. Par contre, dans le cas du produit dopé par de l'acide chlorhydrique, il s'agit bien d'un départ d'oxygène ou d'un composé volatile contenant de l'oxygène.

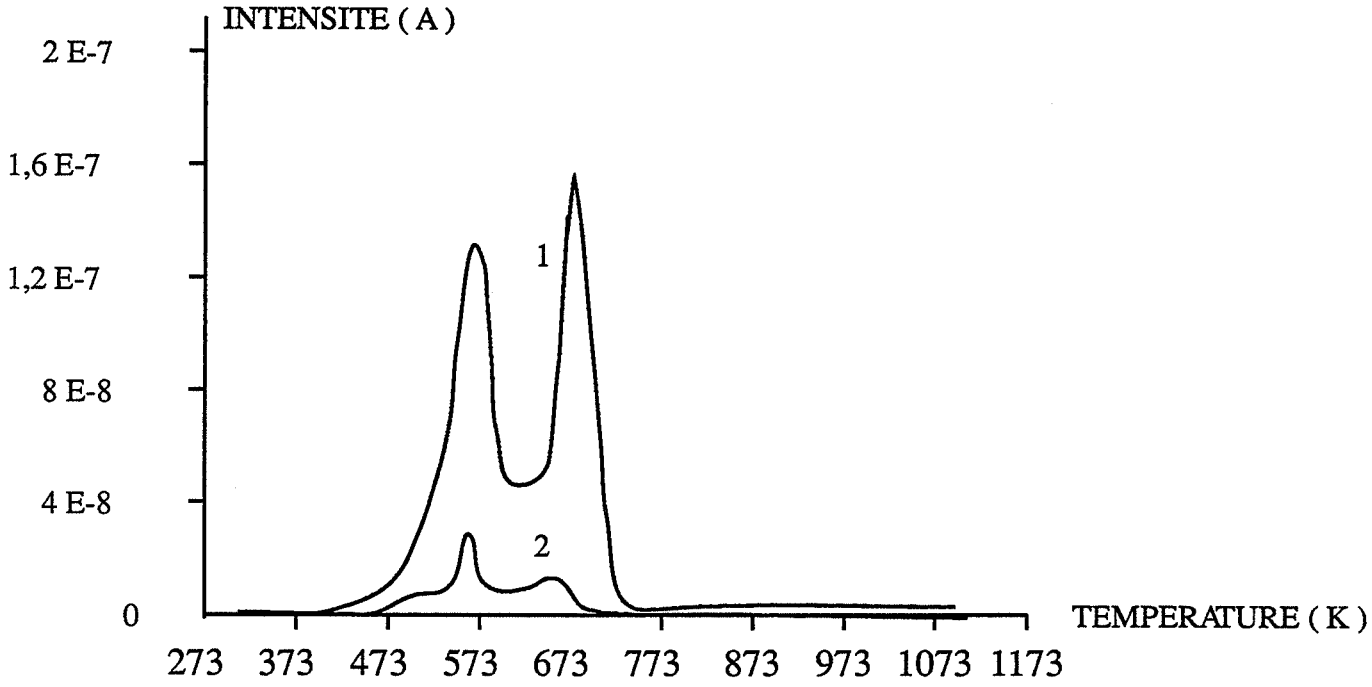


Figure 5.8a. :
Thermodésorptions de composés nitrés observées sur le produit dopé par de l'acide nitrique (1) et sur le produit initial (2).

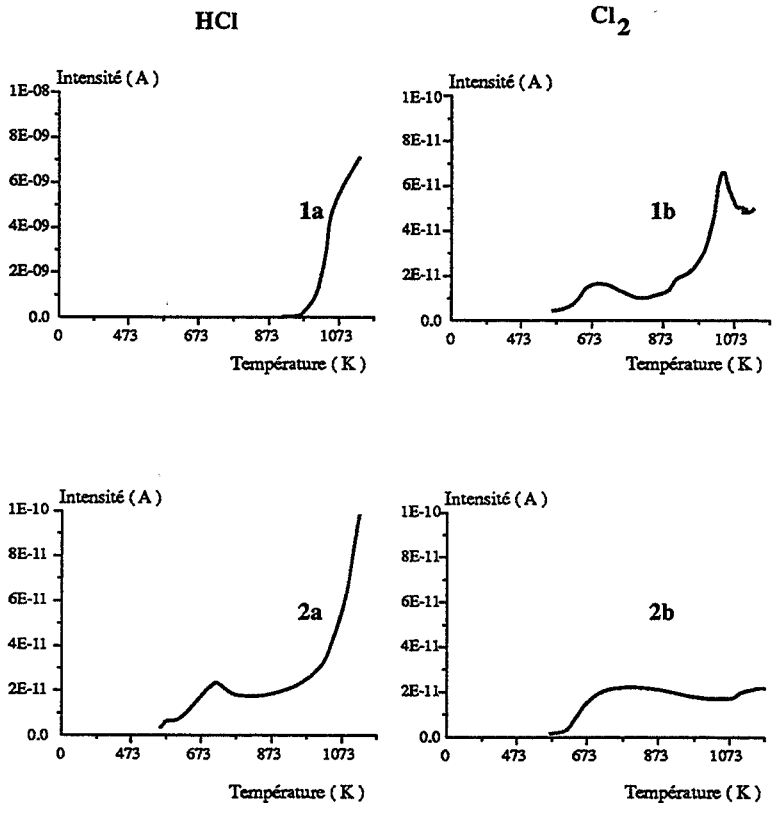


Figure 5.8b. :
Thermodésorptions de chlorure d'hydrogène (a) et de chlore (b) observées sur le produit dopé par de l'acide chlorhydrique (1a et 1b) et sur le produit initial (2a et 2b). (Ces spectres sont obtenus en effectuant un palier de température à 473 K).

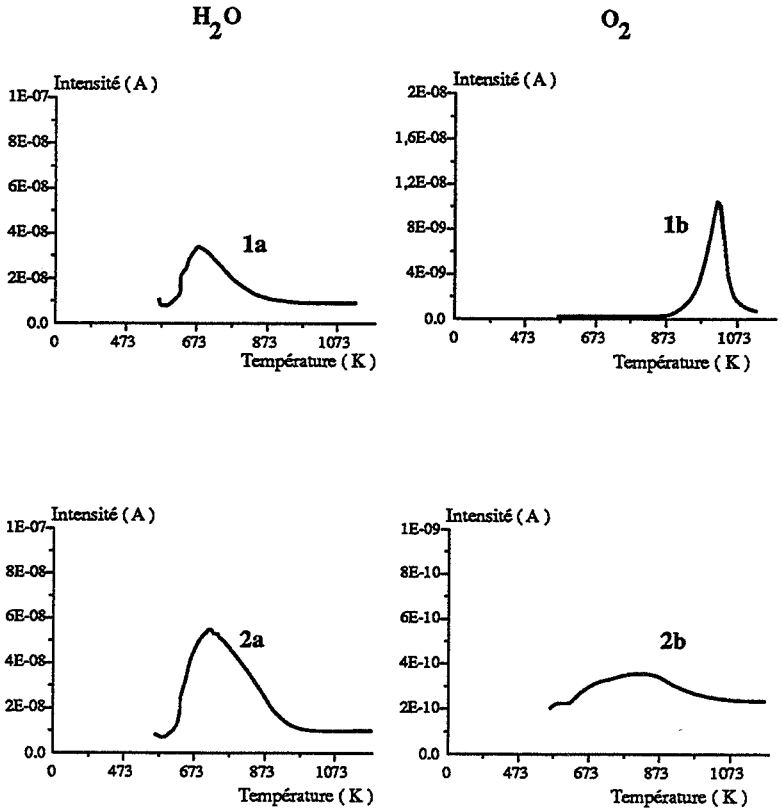


Figure 5.8c. :
Thermodésorptions d'eau (a) et d'oxygène (b) observées sur le produit dopé par de l'acide chlorhydrique (1a et 1b) et sur le produit initial (2a et 2b). (Ces spectres sont obtenus en effectuant un palier de température à 473 K).

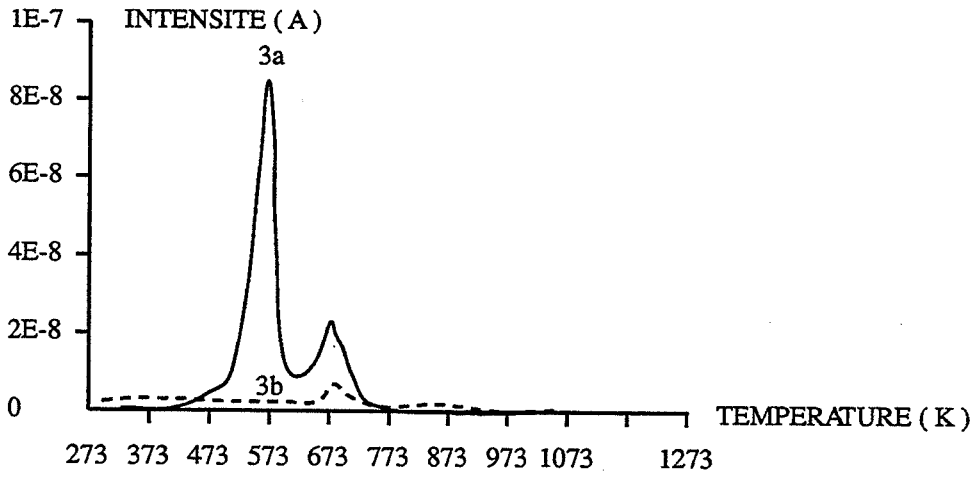


Figure 5.8d. :
Thermodésorptions de NO (3a) et de O_2 (3b) observées sur un produit dopé par de l'acide nitrique (Remarque : le spectre 3a diffère du spectre 1 de la figure 5.8a. car le produit a été calciné six heures et non quatre heures à 723 K).

I.2.1.4. Effet des anions sur le grossissement

La figure 5.9. montre l'évolution du diamètre moyen des cristallites au cours du temps pour le produit non dopé, dopé par de l'acide nitrique et dopé par de l'acide chlorhydrique, tous ces produits étant calcinés dans les mêmes conditions. Les courbes permettent de constater que les chlorures accélèrent fortement le grossissement alors que les nitrates ralentissent ce phénomène. Ceci est en accord avec les décalages vers les plus hautes ou plus faibles températures des pics exothermiques de chute de surface observés par analyse thermique différentielle respectivement pour les produits dopés par de l'acide nitrique ou de l'acide chlorhydrique.

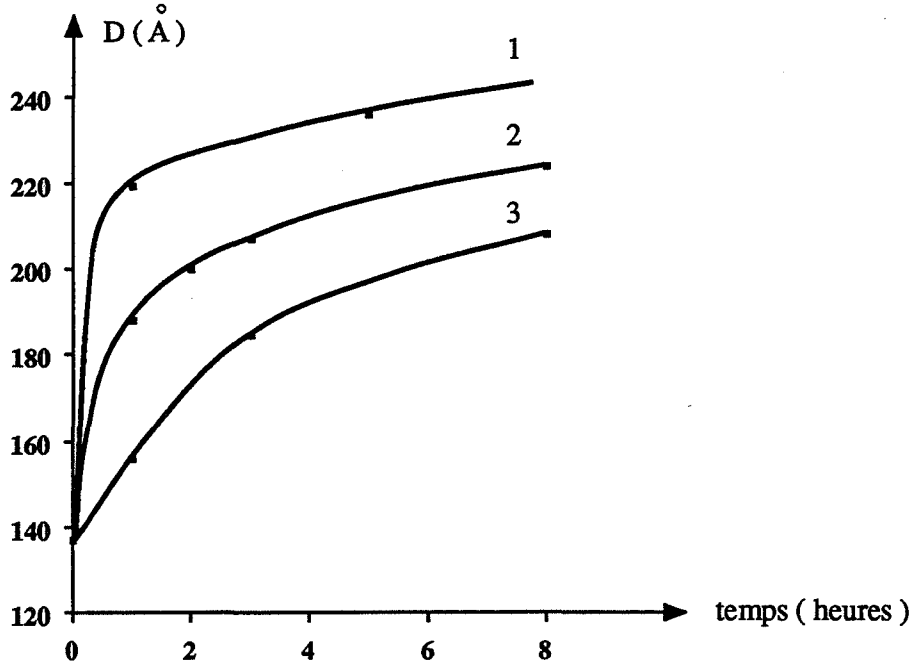


Figure 5.9. :
Effet des chlorures et des nitrates sur la croissance des cristallites. Les courbes 1, 2 et 3 correspondent respectivement aux produits dopés par de l'acide chlorhydrique, au produit initial et au produit dopé par de l'acide nitrique.

I.2.1.5. Effet des chlorures sur l'oxydoréduction de la cérine

Des mesures thermomagnétiques (Cf. Annexe 1) permettent de comparer la teneur en ion Ce^{3+} contenu dans les produits non dopés, dopés par de l'acide chlorhydrique ou par de l'acide nitrique avant et après un traitement thermique sous vide dynamique à 973 K. En effet, l'ion Ce^{3+} est paramagnétique alors que l'ion Ce^{4+} est diamagnétique.

Ces mesures ont mis en évidence que le produit dopé par de l'acide chlorhydrique est réduit lors du traitement thermique car sa susceptibilité magnétique varie significativement de 0 à $0.5.10^{-6}$ u.m.e. C.G.S.g^{-1}. Ce résultat est en accord avec le départ d'oxygène (réduction) décelé par thermodésorption. Le produit initial ainsi que le produit dopé par de l'acide nitrique ne donnent pas lieu à des variations suffisamment importantes de susceptibilité magnétique pour que celles-ci soient détectées, ce qui n'exclut pas le fait qu'ils puissent être très faiblement réduits.

I.2.1.6. Conclusion et méthode de dopage par les cations

Les analyses précédentes montrent que les anions introduits par dopage peuvent modifier considérablement le solide ainsi que son comportement au chauffage. La discussion de ces résultats va permettre de définir une méthode de dopage adéquate de la cérine par des cations.

I.2.1.6.1. Les chlorures

Le dopage par des chlorures métalliques n'est pas à retenir. D'une part, les chlorures accélèrent fortement le grossissement. D'autre part, la présence d'HCl et de Cl_2 dans l'enceinte de calcination sans que la pression de ces gaz ne soit fixée, perturbe le système étudié et rend délicate sa modélisation ultérieure. Une étude est d'ailleurs actuellement en cours au laboratoire sur l'effet de HCl gazeux sur le grossissement des grains d'oxyde divisé, en utilisant un dispositif de calcination approprié (gaz corrosif) (Réf. 5.2).

I.2.1.6.2. Les nitrates

A priori, l'effet des nitrates est bénéfique puisque l'introduction de ces anions ralentit le processus de grossissement. Cependant, le départ incontrôlé de ces anions en cours de calcination est un handicap pour une étude précise de l'effet du cation dopant. Ceci est d'autant plus génant que la teneur résiduelle en anion varie fortement avec la nature du cation dopant, même si la quantité de nitrates introduits est maintenue constante (12 %). En effet, la teneur résiduelle en nitrates d'un produit dopé par du nitrate de lanthane est environ dix foix plus élevée que celle du produit dopé par du nitrate d'aluminium.

Cation dopant	Teneur résiduelle en NO_3
Al^{3+} (10 %)	0,09 %
La^{3+}(10 %)	0,7 %

Tableau 5.2. :
Comparaison des teneurs résiduelles en nitrate d'échantillons dopés par du nitrate de lanthane et d'aluminium.

Il est donc souhaitable de minimiser la teneur en ions nitrates. Ceci est effectué par un lavage du produit à l'eau distillée (Tableau 5.3.).

Après ce traitement, les teneurs résiduelles en nitrates sont fortement diminuées. Sauf dans le cas de certains cations introduits à une concentration égale à 10 % (Th^{4+}, Sc^{3+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}), celle-ci est inférieure ou égale à celle du produit de départ. Dans le cas des cations déjà cités, cette teneur est comprise entre celle du produit de départ et celle du produit dopé par de l'acide nitrique. Par la suite, nous ferons l'hypothèse que l'influence de ces nitrates sur la vitesse de chute de surface sera faible devant celle du cation introduit, l'étude réalisée sur le produit dopé par de l'acide nitrique (Cf. Figure 5.9.) permet d'évaluer la validité de cette hypothèse. Ceci nous permet de définir la méthode de dopage suivante : tous les produits dopés seront préparés à partir de nitrates métalliques, en lavant ces produits à l'eau distillée, à deux exceptions près. En effet, les ions silicium et niobium ne peuvent pas être introduits selon cette voie :

- le silicium Si^{4+} est introduit sous forme de chlorure métallique ou de silicate de tétraéthyl ammonium

- le niobium Nb^{5+} sous forme de chlorure métallique.

Le produit dopé par du silicate de tétraéthylammonium est tout à fait comparable aux produits dopés par des nitrates métalliques, car la cérine dopée par une solution d'hydroxyde de tétraéthylammonium se comporte comme le produit initial. Par contre, les effet des chlorures sont très marqués dans le cas des produits dopés par $NbCl_5$ ou $SiCl_4$: il ne sera alors possible que de comparer qualitativement ces produits avec l'échantillon de référence obtenu par dopage par de l'acide chlorhydrique.

pur	0,005 %
dopé HNO_3	0,015 %
Zr^{4+} 2 %	~0 %
Zr^{4+} 10 %	0,003 %
Th^{4+} 10 %	0,010 %
Th^{4+} 2 %	0,006 %
Al^{3+} 10 %	0,002 %
Al^{3+} 2 %	~0 %
Sc^{3+} 10 %	0,020 %
Sc^{3+} 2 %	0,014 %
Y^{3+} 10 %	0,009 %
Y^{3+} 2 %	0,002 %
Mg^{2+} 10 %	0,008 %
Mg^{2+} 2 %	~0 %
La^{3+} 10 %	0,010 %
La^{3+} 2 %	0,005 %

Tableau 5.3. :
Teneur résiduelle en nitrates après lavage d'échantillons de cérine dopés par différents nitrates métalliques.

I.2.2. Efficacité de la méthode de dopage

I.2.2.1. Teneur en dopant

Dans tout ce qui suit, la teneur en dopant est définie par le nombre d'atomes de dopant pour 100 atomes de cérium.

Des dosages de la teneur en dopant sont effectués par micro-analyse chimique, microscopie électronique et par E.S.C.A. (Cf. Annexe 1). Les résultats obtenus, qui figurent dans le tableau 5.4., montrent que la concentration mesurée est très proche de celle théoriquement introduite pour les produits analysés. Nous ferons l'hypothèse que ceci est le cas pour tous les produits dopés étudiés.

Echantillon	Technique	Concentration
Mg^{2+} 2 %	micro-analyse chimique	~1,8 %
Y^{3+} 10 %	microscopie électronique	~7 %
Y^{3+} 10 %	E.S.C.A.	~10 %
Al^{3+} 10 %	E.S.C.A.	~10 %

Tableau 5.4. :
Détermination expérimentale de la teneur en dopant dans la cérine.

I.2.2.2. Répartition et site d'insertion du dopant

Les analyses E.S.C.A. sur les produits dopés par de l'yttrium Y^{3+} ou de l'aluminium montrent qu'il ne se forme pas de couche très mince de Y_2O_3 ou de Al_2O_3 en surface. En effet, les spectres des produits dopés par Al^{3+} ou Y^{3+} (Figures 5.10a. et 5.10b.) ne présentent pas de variations des rapports des pics caractéristiques du cérium et de l'oxygène par rapport à ceux du spectre du produit initial (Figure 5.10c.). De plus, aucune autre phase que celle de la cérine n'a pu être détectée par diffraction des rayons X sur tous les dopants préparés, calcinés ou non à 1123 K sous air. Il n'y a donc pas de ségrégation du dopant.

Les analyses par R.M.N. de l'aluminium (Cf. Annexe 1) du produit dopé par les ions Al3+ avant (Figure 5.11b.) et après calcination (Figure 5.11c.) cinq heures à 1123 K donnent des spectres comportant des pics bien définis. Ceci montre que le dopant ne se répartit pas aléatoirement dans le solide, car sinon aucune résonance ne serait alors observée. De plus, cette répartition n'est pas modifiée par la calcination à 1123 K car les spectres du produit dopé non calciné et calciné sont quasiment semblables. Plus précisément, les spectres de diffraction des X indiquent que les dopants modifient le paramètre de maille du solide. Cette variation du paramètre de maille est corrélée à la dimension du cation. En effet, nous constatons dans le tableau 5.5., que lorsque le produit initial est dopé par un cation de rayon ionique inférieur à celui du cérium Ce^{4+}, le paramètre de maille diminue (Sc^{3+}). L'effet contraire est observé lorsque le cation est de dimension plus élevée que Ce^{4+}, (Ca^{2+} et La^{3+}), la valeur la plus élevée du paramètre de maille étant obtenue pour le plus gros cation utilisé (La^{3+}).

Cation	Paramètre de maille	Rayon ionique
Sans	5,410 Å	1,0 Å (Ce^{4+})
10 % Sc^{3+}	5,392 Å	0,9 Å
10 % Ca^{2+}	5,414 Å	1,1 Å
10 % La^{3+}	5,417 Å	1,2 Å

Tableau 5.5. :
Valeur des paramètres de mailles de la cérine pure et dopée et rayons ioniques des cations correspondants.
Les échantillons ont été calcinés à 1123 K, 5 heures sous air.

En conclusion, ces analyses montrent que le cation est réparti de façon homogène, dans des sites déterminés qui sont en fait des sites de cérium Ce^{4+} (substitution). De plus, la calcination à 1123 K ne modifie pas cette répartition.

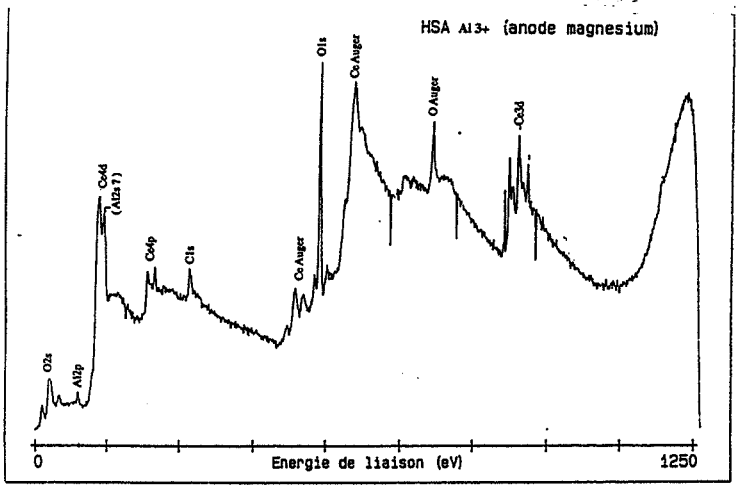


Figure 5.10a. :

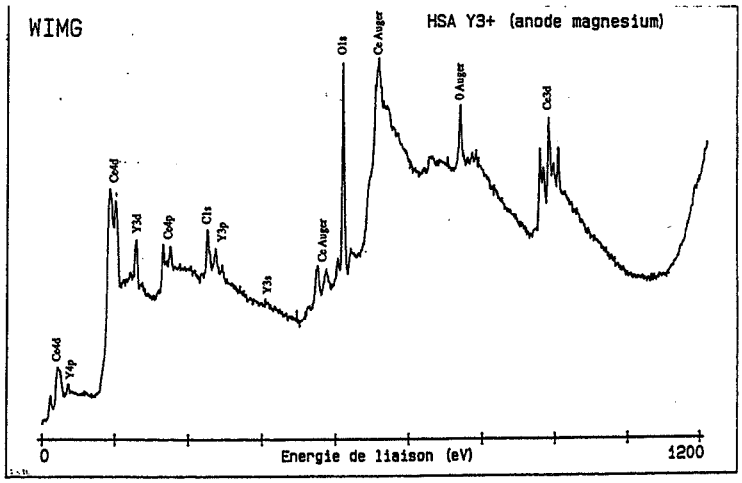


Figure 5.10b. :

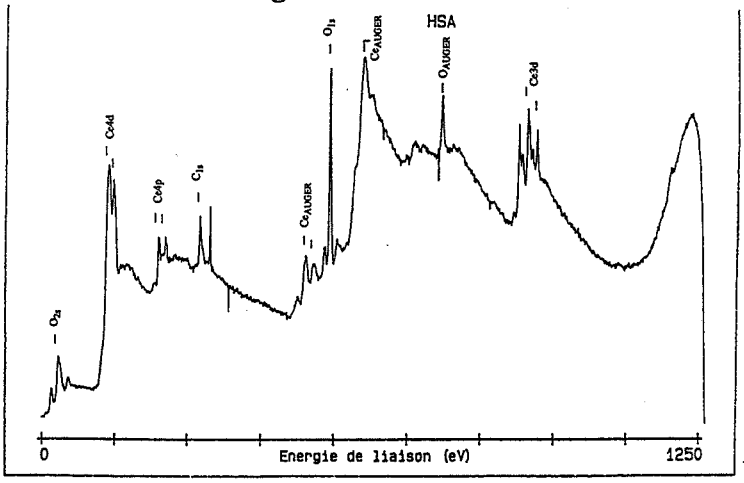


Figure 5.10c. :

Figure 5.10. :

Spectres E.S.C.A. du produit dopé par Al^{3+} (5.10a.), par Y^{3+} (5.10b.) et du produit initial (5.10c.).

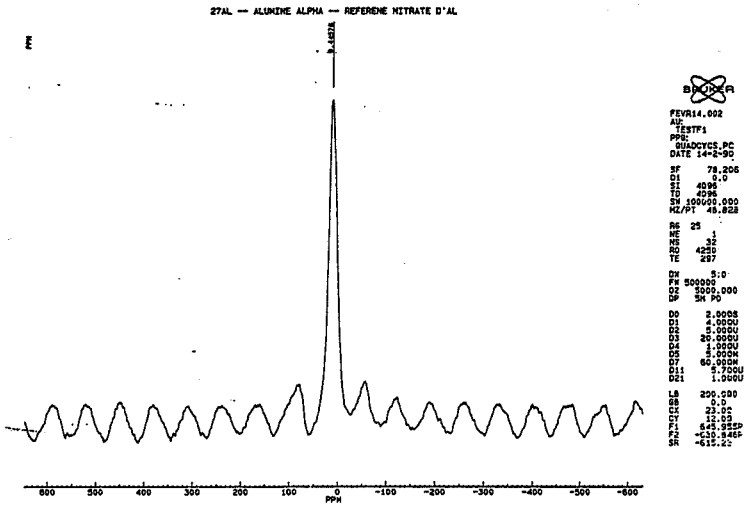


Figure 5.11a. :

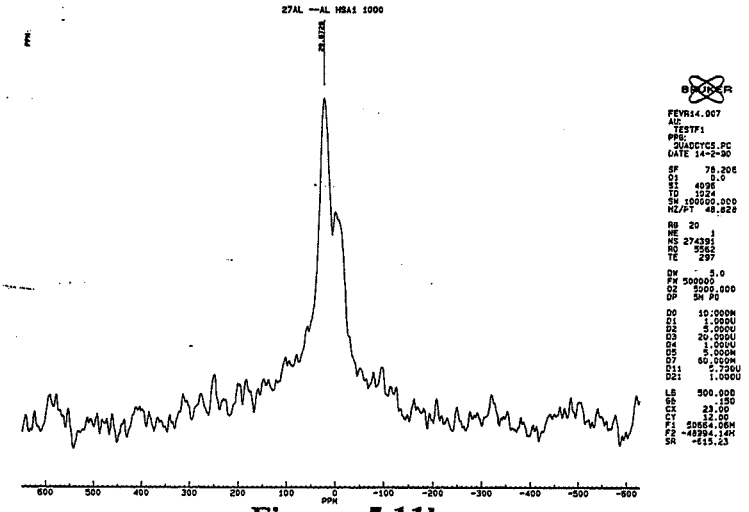


Figure 5.11b. :

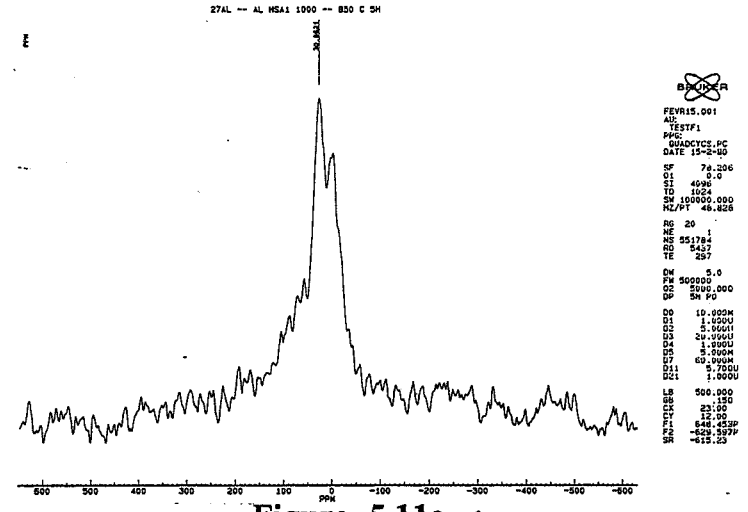


Figure 5.11c. :

Figure 5.11. :

Spectres R.M.N. du nitrate d'aluminium (Référence à 0 ppm) (5.11a.), du produit dopé par Al^{3+} à 10 % (5.11b.) et du produit dopé par Al^{3+} à 10 % et calciné cinq heures à 1123 K (5.11c.).

I.2.3. Effet du cation dopant sur les propriétés du dioxyde de cérium étudié

I.2.3.1. Analyse thermique différentielle

Ainsi que nous l'avons vu lors de l'étude de l'influence des anions (Cf. I.2.1.2.), cette méthode permet de comparer rapidement les effets des différents cations sur la chute de surface spécifique des produits dopés. Les thermogrammes des produits dopés à une teneur de 2 % non lavés sont ceux des figures 5.12a. et 5.12b.

Les références sont les produits dopés par de l'acide nitrique (Figure 5.12a.) ou de l'acide chlorhydrique (Figure 5.12b.), suivant le mode d'introduction du dopant.

Ces thermogrammes permettent de distinguer deux familles de cations :

- les cations "sans effet" par rapport à la référence :

$$La^{3+}, Y^{3+}, Nd^{3+}, Th^{4+}$$

- les cations "ralentisseurs" qui déplacent le pic de chute de surface vers les plus hautes températures :

$$Al^{3+}, Zr^{4+}, Si^{4+}, Nb^{5+}$$

Remarque :

Le cas du produit dopé par du lanthane est un peu particulier car le pic exothermique est très étalé. Ceci peut être dû à une teneur résiduelle en nitrates particulièrement élevée dans le cas de ce produit avant lavage.

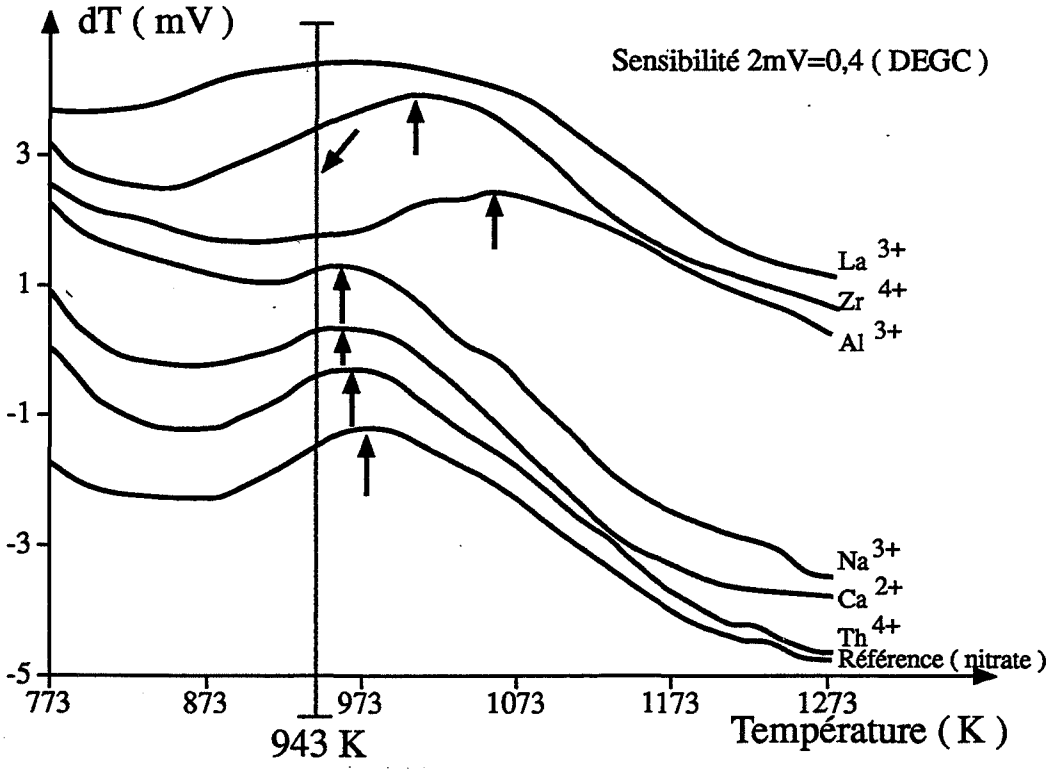


Figure 5.12a.

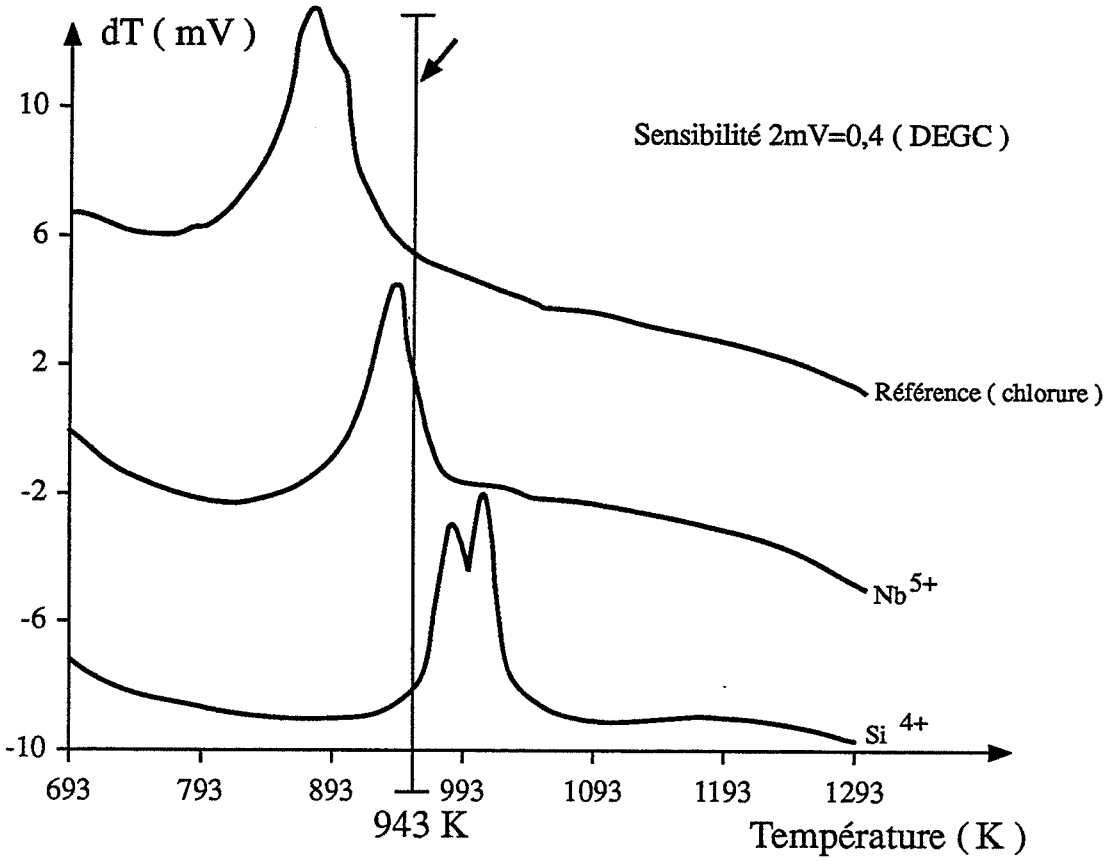


Figure 5.12b.

Figure 5.12. :
Thermogrammes obtenus par analyse thermique différentielle des produits dopés par différents cations. Les thermogrammes de la figure 5.12a. sont obtenus à partir de produits dopés par des sels de nitrates avant lavage. Les thermogrammes de la figure 5.12b. sont ceux des produits dopés par des chlorures métalliques.

I.2.3.2. Conductivité

Afin de déterminer l'effet des cations sur la conductivité, celle-ci a été mesurée sur des échantillons pastillés de même dimension, calcinés à 943 K pendant cinq heures sous air. Les contacts électriques sont assurés par deux minces couches d'or déposées par évaporation sous vide à la surface de la pastille. Les mesures sont faites sous air à 773 K en imposant une tension soit continue soit alternative aux bornes de l'échantillon. Le dispositif expérimental est décrit en détail en annexe 1. Les résultats obtenus en continu ou en alternatif sont similaires, les mesures en courant alternatif mettant toutefois en évidence un effet capacitif. Les résultats sont présentés sur les figures 5.13a. et 5.13b. Du fait des ordres de grandeurs très différents trouvés selon la nature du dopant, on observe sur la figure 5.13a. principalement les courbes de conductivité des produits dopés par des cations qui augmentent fortement la conductivité de la cérine, les autres courbes étant quasiment confondues avec l'axe des abscisses. La figure 5.13b. est un effet loupe de cette partie de la figure 5.13a. correspondant aux cations qui modifient peu la conductivité.

Ainsi, les valeurs des conductivités obtenues pour les produits dopés à différentes teneurs permettent également de distinguer deux familles de cations dopants :

- la première famille comprend les cations Mg^{2+}, Sc^{3+}, Al^{3+}, Si^{4+}, Th^{4+} qui modifient peu la conductivité par rapport à celle du produit de départ

- la seconde famille est constituée des dopants qui augmentent fortement la conductivité et cela d'autant plus que leur concentration augmente. Ce sont les cations Ca^{2+}, Y^{3+} et La^{3+}.

Remarque :

Parmi la première famille de dopants, le silicium Si^{4+} a toutefois un effet particulier. En effet, la conductivité du produit dopé par du silicium tout en restant faible devant celle observée pour les cations de la seconde famille augmente tout de même significativement avec la concentration en silicium Si^{4+} introduite (Figure 5.13b.).

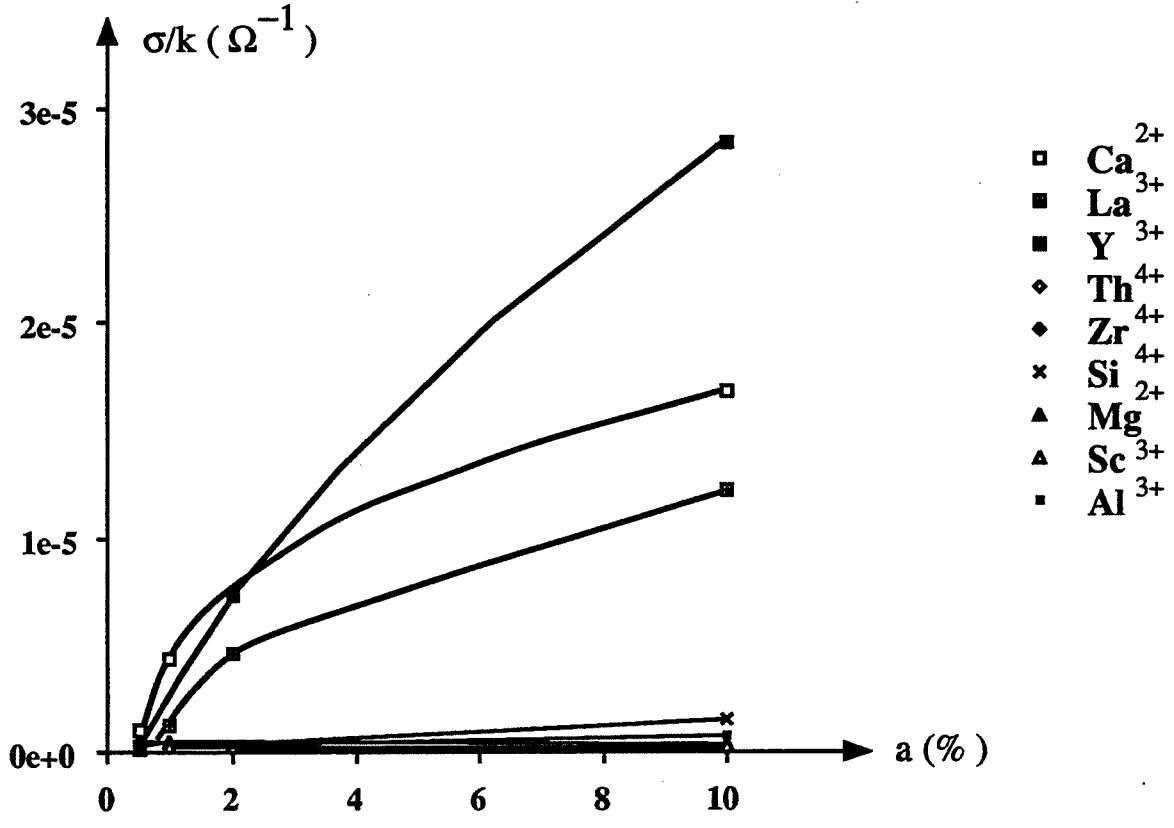


Figure 5.13a.

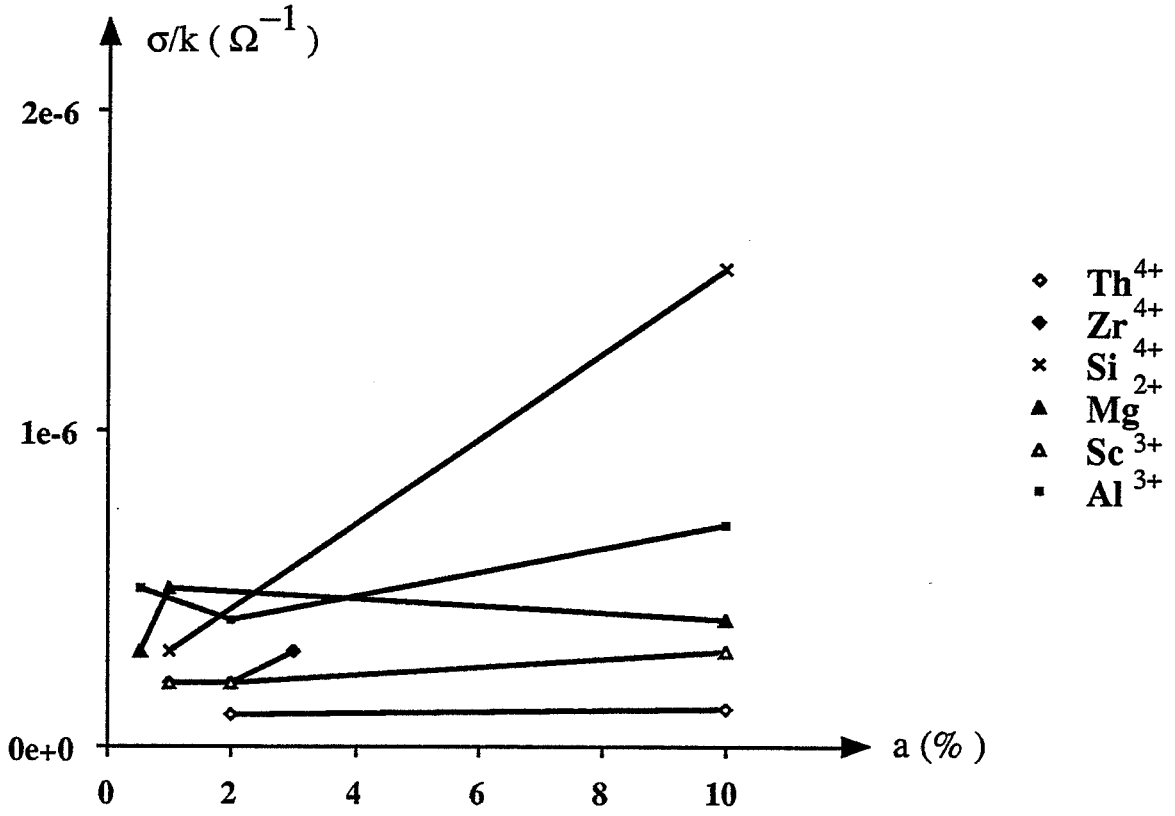


Figure 5.13b.

Figure 13. :
Courbes de conductivité en fonction de la teneur a en dopant. La figure 5.13b. est un effet loupe de la figure 5.13a. pour les produits de faible conductivité.

I.2.3.3. Vitesse de grossissement

I.2.3.3.1. Effet de la vapeur d'eau

Les produits dopés par de l'aluminium Al^{3+} et du lanthane La^{3+} à une concentration de 2 % sont calcinés sous atmosphère contrôlée à 943 K, la pression de vapeur d'eau variant de 133 Pa à 2133 Pa, celle d'oxygène étant maintenue à 267 Pa. La figure 5.14 permet de constater que la vapeur d'eau n'a pas d'effet sur le grossissement, comme cela était déjà le cas pour le produit initial (Cf. Figure 5.1.).

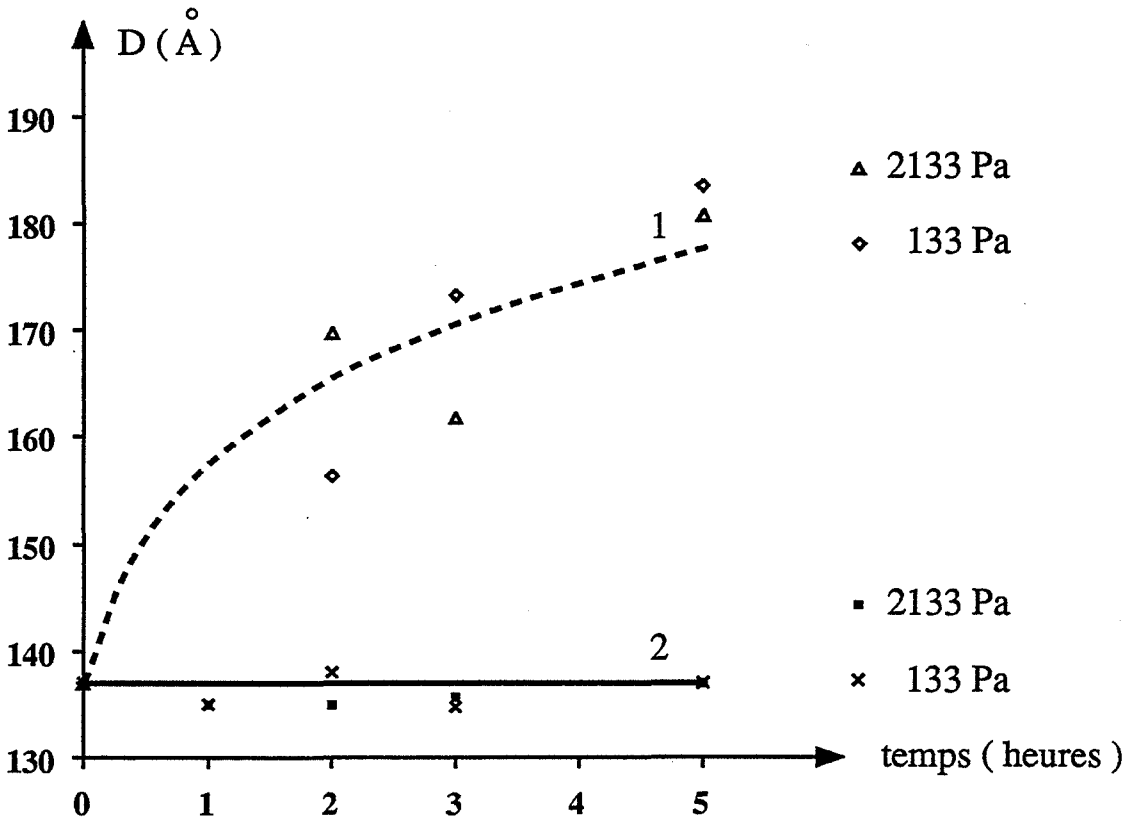


Figure 5.14. :
Effet de la pression de vapeur d'eau sur le grossissement des cristallites de produits dopés par du lanthane (1) ou de l'aluminium (2).

I.2.3.3.2 Effet de la concentration en dopant pour deux pressions d'oxygène distinctes

Des échantillons de tous les produits dopés à des concentrations variant de 0,5 % à 10 % sont systématiquement calcinés sous atmosphère contrôlée, sous balayage de gaz (Cf. annexe 1, procédure de calcination des produits dopés). La pression de vapeur d'eau est fixée à 600 Pa, la pression d'oxygène étant soit de 133 Pa soit de 13333 Pa. La température de calcination est de 943 K. Chaque produit dopé est calciné en même temps que le produit pur, de façon à bien vérifier que tous les résultats obtenus soient rigoureusement comparables entre eux. De plus, les diverses courbes de grossissement du produit de départ obtenues à partir de toutes ces références nous donnent deux courbes moyennes de grossissement du produit pur à 133 et 13333 Pa. Celles-ci permettent de vérifier que le comportement de ce produit calciné sous circulation de gaz ("en dynamique") est similaire à celui observé pour une calcination en atmosphère statique, avec un effet ralentisseur de la pression d'oxygène (Figure 5.15a. et 5.15b.) en $P_{O_2}^{-1/6}$.

Les courbes de grossissement des divers produits au cours du temps sont lissées au moyen de fonctions mathématiques de la forme (E5.1.) :

$$D = D_{initial} (1 + At)^n \qquad \text{(E5.3.)}$$

avec : $n = 0,10$
$D_{initial} = 137$ Å.

Le paramètre A est fonction de la nature du dopant, de la concentration de celui-ci et de la pression d'oxygène. L'équation (E5.3.) permet de calculer les vitesses de grossissement à avancement constant. L'avancement choisi est de 140 Å (Figure 5.16.).

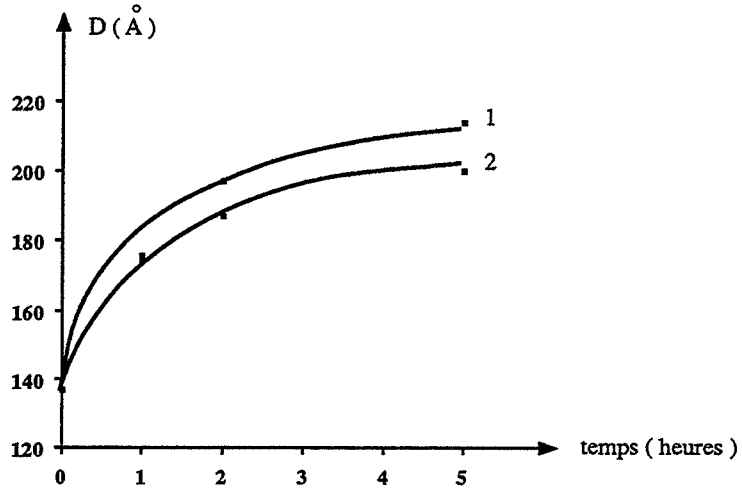


Figure 5.15a. :
Courbe de grossissement des cristallites en fonction du temps obtenus pour deux pressions d'oxygène de 133 (1) et 13333 Pa (2) par une calcination de gaz du produit initial.

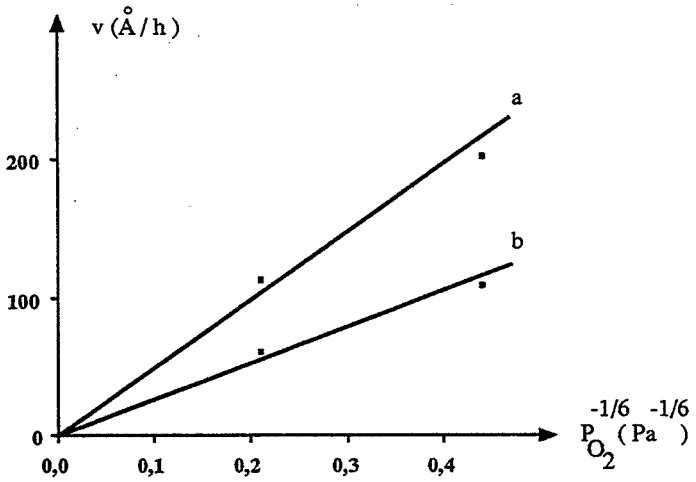


Figure 5.15b. :
Effet de la pression d'oxygène sur la vitesse de grossissement du produit initial calciné sous circulation de gaz.

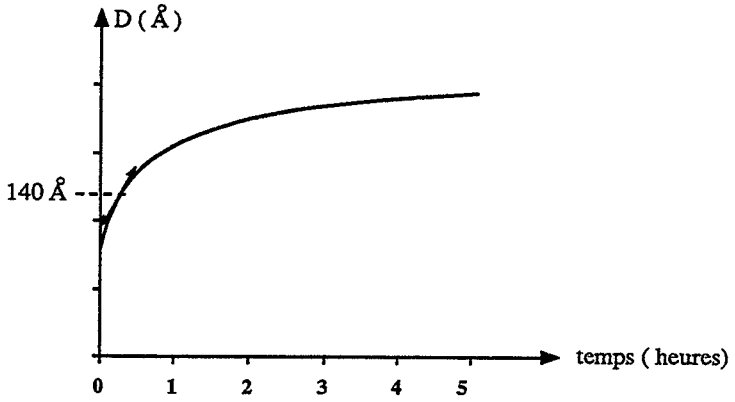


Figure 5.16. :
Avancement choisi pour le calcul de la vitesse

Les courbes de vitesses de grossissement obtenues pour chaque cation en fonction de la concentration en dopant sont celles des figures 5.17. à 5.19. qui correspondent successivement aux cations Ca^{2+} et Mg^{2+} (Figures 5.17a. et 5.17b.), La^{3+}, Y^{3+}, Sc^{3+} et Al^{3+} (Figures 5.18a., 5.18b., 5.18c. et 5.18d.) et Th^{4+}, Zr^{4+} et Si^{4+} (Figures 5.19a., 5.19b. et 5.19c.).

De nouveau, deux familles de cations apparaissent :

- d'une part, les cations qui ralentissent fortement le grossissement des cristallites, dès les faibles concentrations en dopant (1 %). Ce sont les cations Mg^{2+} (Figure 5.17b.), Sc^{3+} (Figure 5.18c.), Al^{3+} (Figure 5.18d.), Zr^{4+} (Figure 5.19b.) et Si^{4+} (Figure 5.19c.).

- d'autre part, les cations pour lesquels le grossissement reste important à une concentration de 2 %. Les cations Ca^{2+} (Figure 5.17a.), La^{3+} (Figure 5.18a.), Y^{3+} (Figure 5.18b.) et Th^{4+} (Figure 5.19a.).

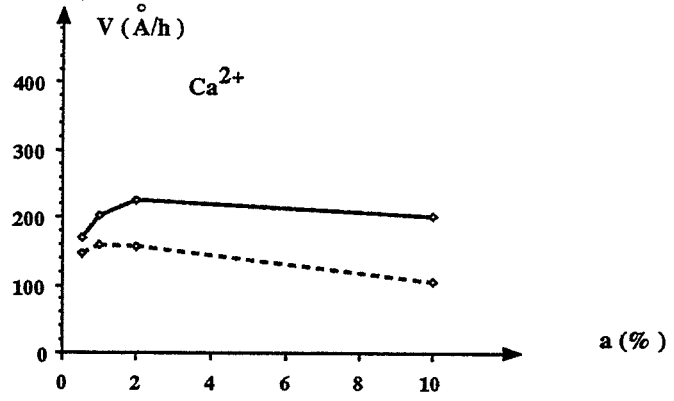


Figure 5.17a.

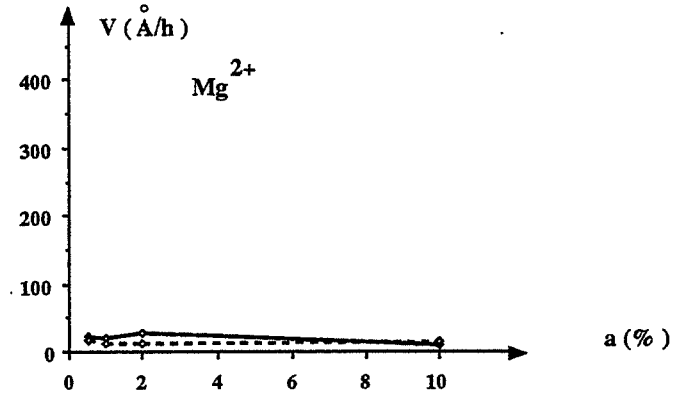


Figure 5.17b.

Figure 5.17. :
Variation de la vitesse de grossissement en fonction de la teneur a en dopant de charge +2, pour deux valeurs de la pression d'oxygène de 133 et 13333 Pa. Les figures 5.17a. et 5.17b. correspondent respectivement aux produits dopés par les ions Ca^{2+} et Mg^{2+}. Les courbes en trait plein et pointillés sont respectivement obtenues à 133 et 13333 Pa.

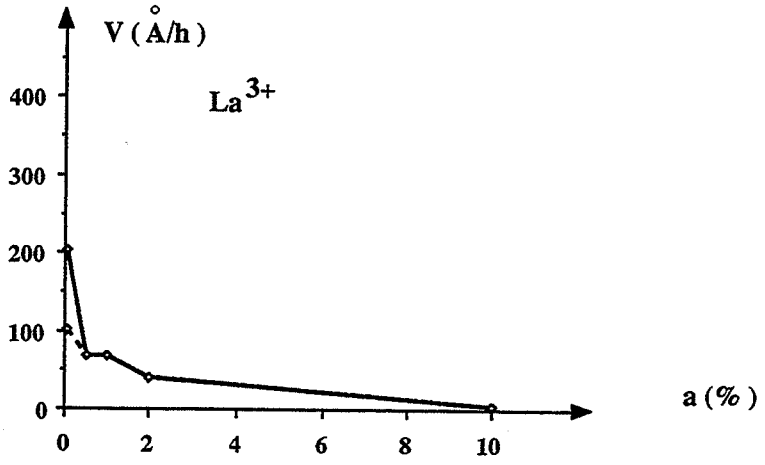


Figure 5.18a.

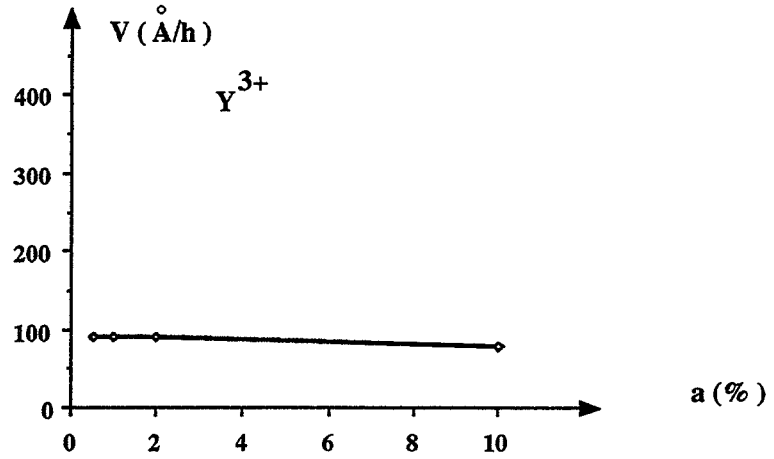


Figure 5.18b.

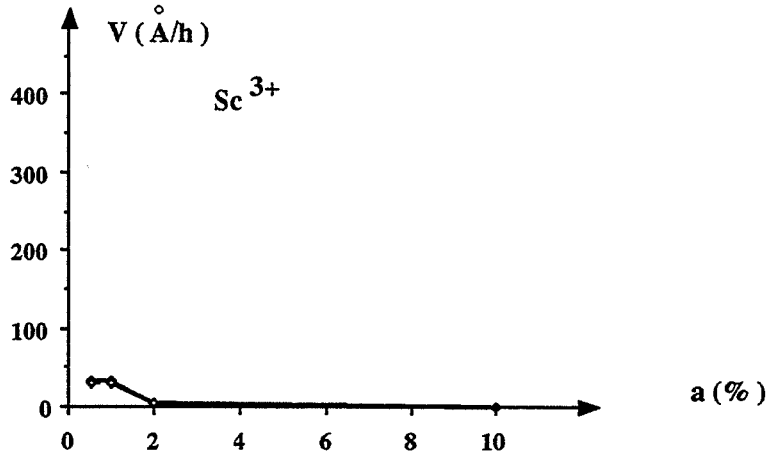


Figure 5.18c.

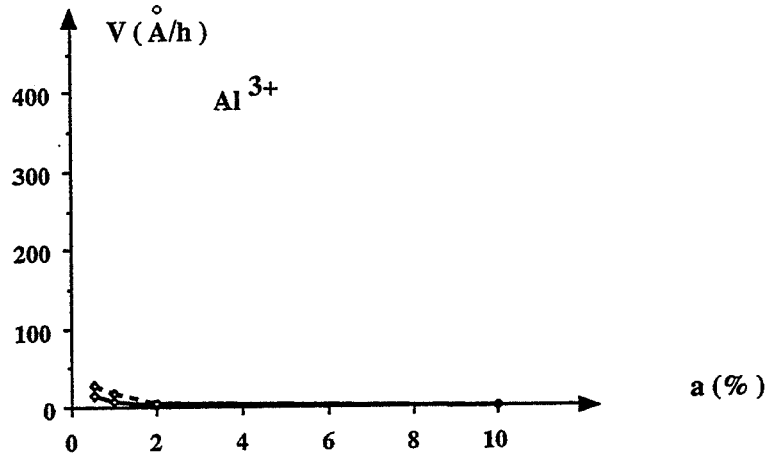


Figure 5.18d.

Figure 5.18. :
Variation de la vitesse de grossissement en fonction de la teneur a en dopant de charge +3, pour deux valeurs de la pression d'oxygène de 133 et 13333 Pa. Les figures 5.18a., 5.18b., 5.18c. et 5.18d. correspondent respectivement aux produits dopés par les ions Y^{3+}, La^{3+}, Al^{3+} et Sc^{3+}. Les courbes en trait plein et pointillés sont respectivement obtenues à 133 et 13333 Pa.

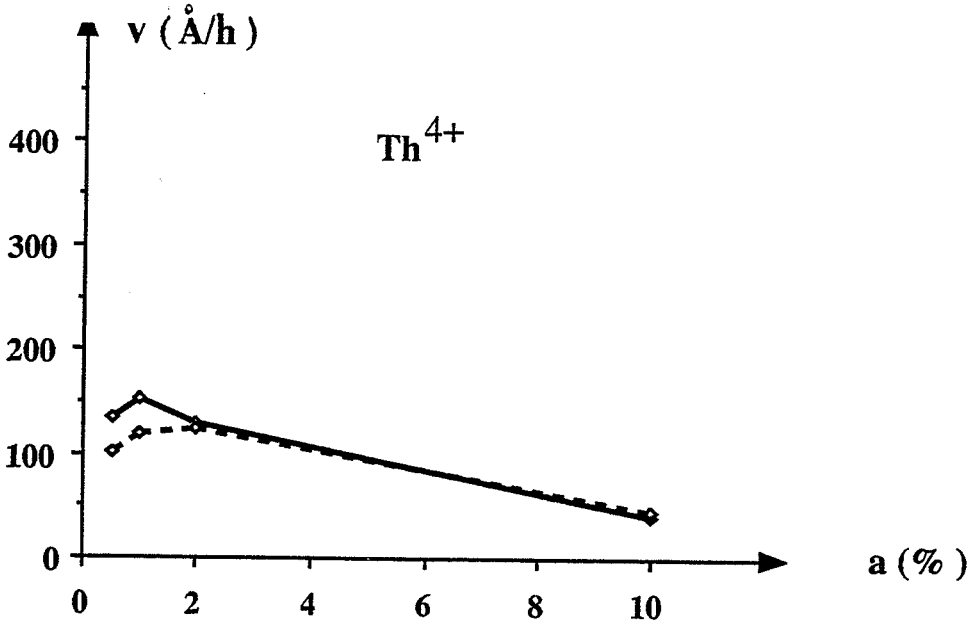


Figure 5.19a.

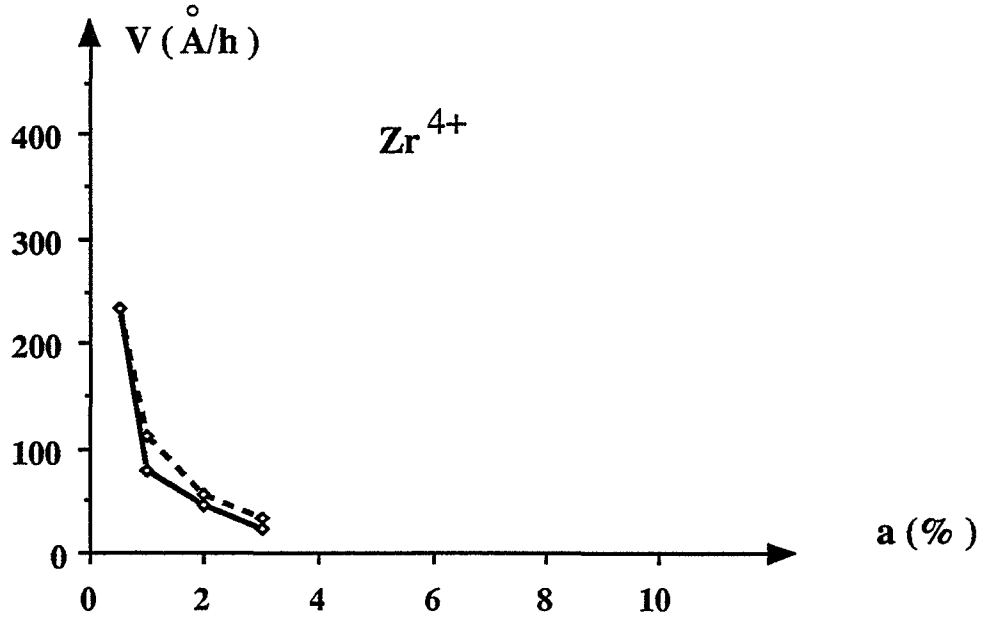


Figure 5.19b.

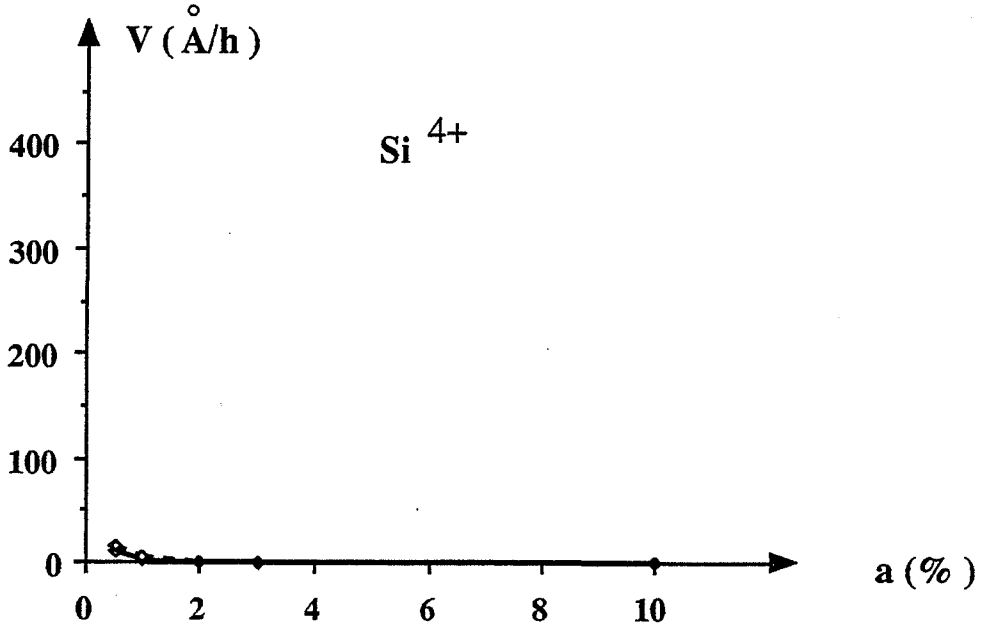


Figure 5.19c.

Figure 5.19. :
Variation de la vitesse de grossissement en fonction de la teneur a en dopant de charge +4, pour deux valeurs de la pression d'oxygène de 133 et 13333 Pa. Les figures 5.19a., 5.19b. et 5.19c. correspondent respectivement aux produits dopés par les ions Th^{4+}, Zr^{4+} et Si^{4+}. Les courbes en trait plein et pointillés sont respectivement obtenues à 133 et 13333 Pa.

Cette distinction entre deux familles de dopants apparait sur la figure 5.20. qui représente la vitesse de grossissement des produits dopés à 10 % en fonction de l'électronégativité dans l'échelle de Pauling (Réf. 5.3). Cette courbe montre de plus que la première famille de dopants (1) semble correspondre aux atomes dont l'électronégativité est supérieure à celle du cérium alors que l'électronégativité des dopants de la seconde famille (2) reste assez voisine de celle du cérium, qui est de 1,1.

Toutefois, le lanthane constitue une exception. En effet, le grossissement d'un produit dopé par le cation La^{3+} reste important jusqu'à la teneur de 2 % mais devient très faible pour 10 % de cations introduits. Nous reviendrons ultérieurement sur ce cas particulier (Cf. Chapitre 5, III.).

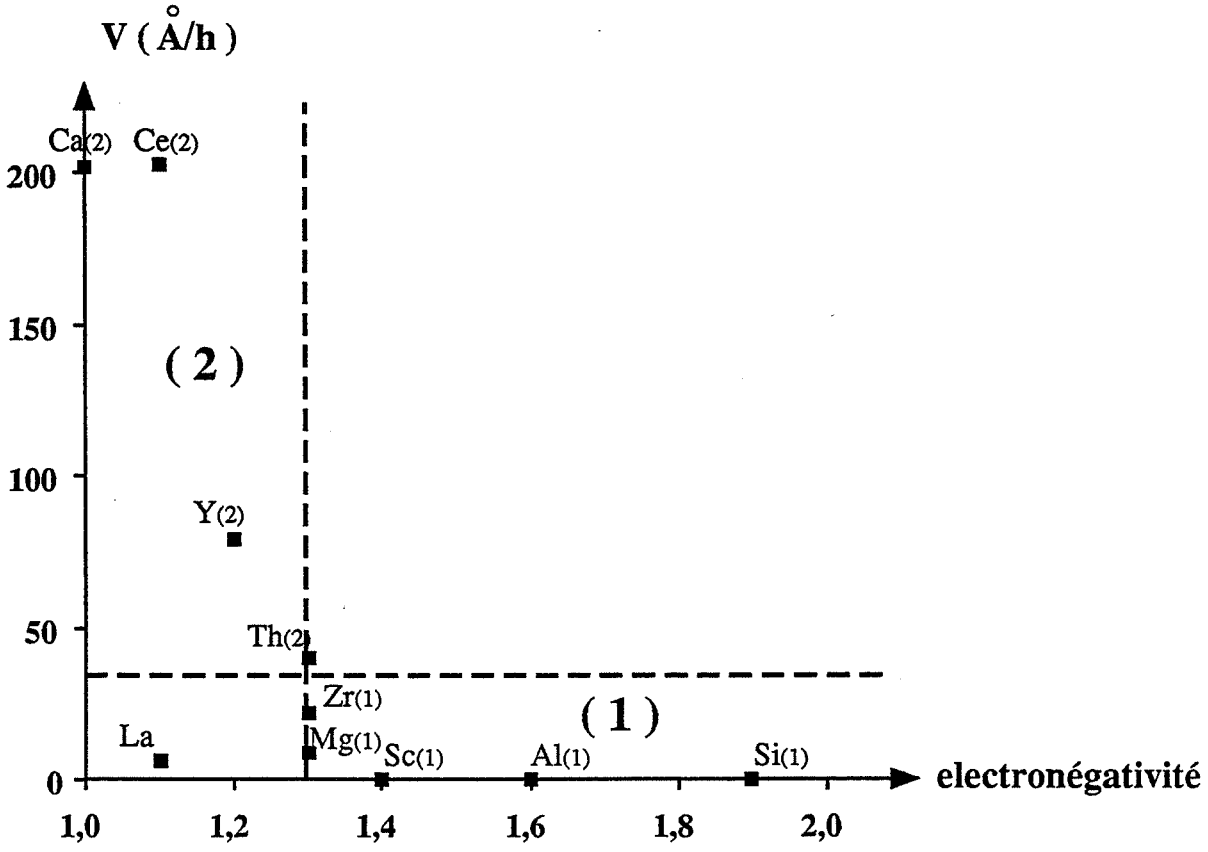
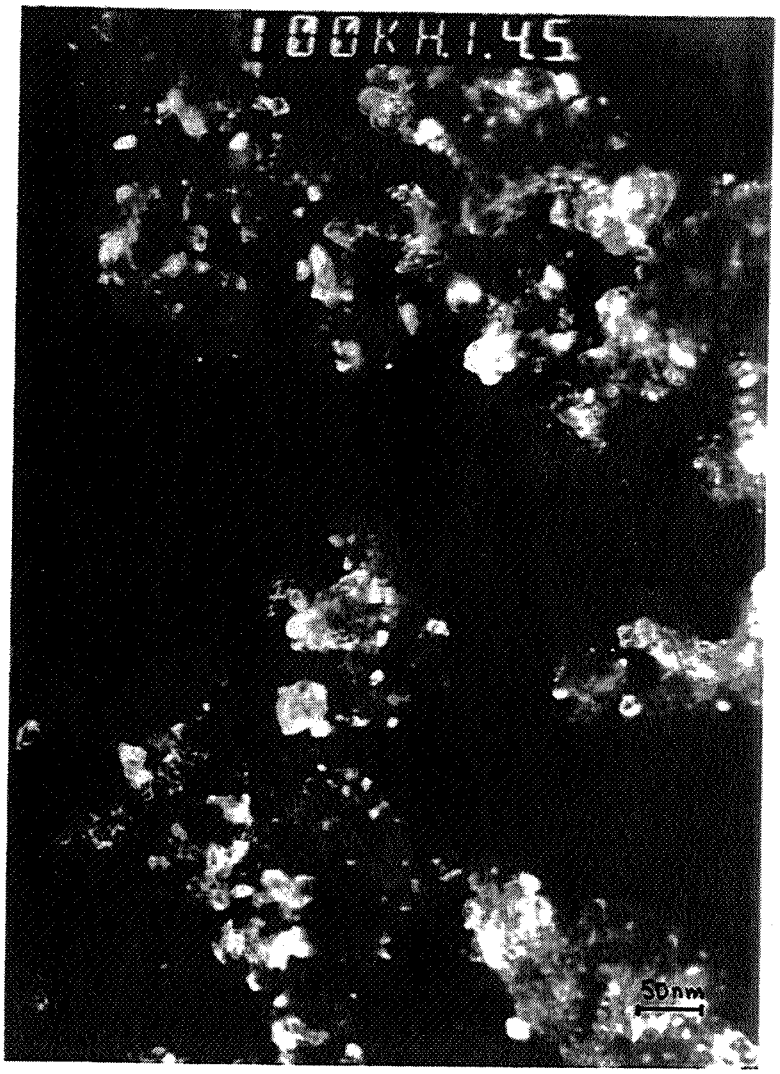
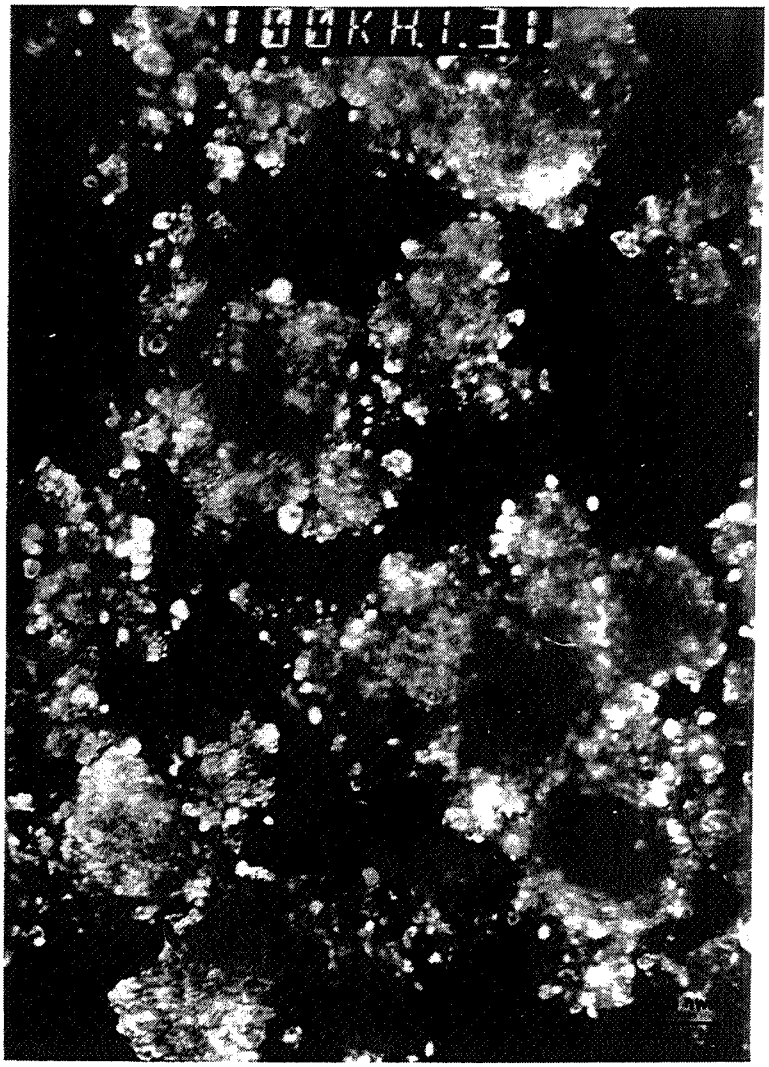


Figure 5.20. :
Vitesse de grossissement du produit dopé à une teneur de 10 % en fonction de l'électronégativité de l'élément dopant.

De plus, les analyses de microscopie électronique haute résolution à transmission confirme sur des clichés en champ sombre que les cristallites grossissent effectivement pour un produit dopé par des ions La^{3+} à une teneur de 2 % au cours d'une calcination de cinq heures à 943 K alors que ceci n'est pas observé pour le produit dopé par les ions Si^{4+} calcinés dans les mêmes conditions. En effet, la dimension moyenne des cristallites estimée par cette méthode est de l'ordre de 200 à 250 Å pour le produit dopé par des ions La^{3+} après calcination (Cliché 5.1.) alors qu'elle reste de 150 Å environ pour le produit dopé par des ions Si^{4+} (Cliché 5.2.).



Cliché 5.1. :
Microscopie HRTEM en champ sombre sur un produit dopé par du lanthane calciné cinq heures à 943 K.



Cliché 5.2. :
Microscopie HRTEM en champ sombre sur un produit dopé par du silicium calciné cinq heures à 943 K.

I.2.3.4. Corrélation entre électronégativité du dopant et les propriétés de la cérine dopée

Le tableau 5.6. suivant montre dans quelle mesure la corrélation entre l'électronégativité du dopant et la vitesse de grossissement peut être étendue à l'ensemble des résultats expérimentaux. Toutefois, l'électronégativité du dopant n'est sans doute pas la seule cause des phénomènes observés. En effet, le dopage par le magnésium et par le thorium d'électronégativité assez proche ne produit pas les mêmes effets sur la vitesse de grossissement. Il en est de même du lanthane et du calcium. La charge du cation et la dimension du dopant sont sans doute également en prendre en compte : ceci sera mis en évidence dans les parties II et III de ce chapitre consacrées respectivement à l'élaboration d'un modèle de grossissement des cristallites de dioxyde de cérium et à la discussion de la validité de celui-ci.

Cations M^{n+}	Electronégativité et différence Δ entre l'électronégativité de M et Ce	ATD déplacement du maximum du pic vers les plus hautes températures	Grossissement (dopé à 10 %)	Conductivité
Si^{4+}	1,9 ; Δ = 0,8	oui	non	*faible
Al^{3+}	1,6 ; Δ = 0,5	oui	non	faible
Sc^{3+}	(1) 1,4 ; Δ = 0,4	non mesuré	faible	faible
Zr^{4+}	1,3 ; Δ = 0,2	oui	faible	faible
Mg^{2+}	1,3 ; Δ = 0,2	non mesuré	faible	faible
Th^{4+}	1,3 ; Δ = 0,2	non	oui	faible
Y^{3+}	1,2 ; Δ = 0,1	non	oui	**importante
La^{3+}	(2) 1,1 ; Δ = 0	non	faible	importante
Nd^{3+}	1,1 ; Δ = 0	non	oui	importante
Ca^{2+}	1,1 ; Δ = 0	non	oui	importante

(1) première famille

(2) deuxième famille

* $< 210^{-6}\ \Omega\ cm^{-1}$

** $> 210^{-5}\ \Omega\ cm^{-1}$

Tableau 5.6. :
Corrélation entre l'électronégativité des cations dopants et les propriétés de la cérine dopée.

II. Modèle de croissance des cristallites de dioxyde de cérium

Dans cette partie, nous écrirons d'abord un modèle de grossissement qui rende compte du transport d'unités de construction de la cérine des zones à rayon de courbure positif vers zones à rayon de courbure négatif. Puis nous calculerons les vitesses de grossissement théoriques suivant l'étape limitante considérée. Ce modèle fait appel à un certain nombre d'hypothèses concernant les défauts à considérer et leur répartition. Ces hypothèses seront discutées ultérieurement dans la partie 5.III. qui a pour objet l'étude de la validité du modèle.

II.1. Modèle

II.1.1. Nature des défauts ponctuels à considérer

Les défauts peuvent être intrinsèques ou extrinsèques.

II.1.1.1. Défauts intrinsèques

Ces défauts sont les lacunes d'oxygène $V^{\circ\circ}_O$ et les électrons qui sont notés Ce'_{Ce} lorsqu'ils sont piégés sur des sites de cérium (Cf. Chapitre 2).

II.1.1.2. Défauts extrinsèques

Les cations dopants introduisent des défauts extrinsèques. Dans la suite, nous supposerons que les cations sont insérés en substitution et que la répartition de ces cations est uniforme. La teneur en dopant est notée a (nombre de sites de cérium occupés par les dopants pour 100 atomes de cérium). Cette teneur est proportionnelle à la concentration volumique habituelle lorsque la solution est suffisamment diluée. Les défauts élémentaires générés par les dopants de nombre de charge 4,3 et 2 sont respectivement :

- M^x_{Ce}, par exemple Th^x_{Ce} ou Si^x_{Ce}
- M'_{Ce}, par exemple La'_{Ce} ou Al'_{Ce}
- M''_{Ce}, par exemple Ca''_{Ce} ou Mg''_{Ce}.

De plus les lacunes d'oxygène chargées deux fois positivement peuvent s'associer avec les défauts $(M_{Ce})'$ et $(M_{Ce})''$ chargés négativement sous l'effet d'interactions électrostatiques. Les équilibres et les constantes d'association ainsi que les défauts créés sont indiqués dans le tableau 5.7., selon le nombre de charge du dopant :

Nombre de charge	Equilibre	Constante K_{AV}	Défaut
3	$M'_{Ce} + V^{\circ\circ}_O \rightleftharpoons (M, V_O)^{\circ}$	$K_{AV} = \dfrac{\lvert(M, V_O)^{\circ}\rvert}{\lvert M'_{Ce}\rvert \, \lvert V^{\circ\circ}_O\rvert}$ (E5.4.)	$(M, V_O)^{\circ}$
2	$M''_{Ce} + V^{\circ\circ}_O \rightleftharpoons (M, V_O)^{x}$	$K_{AV} = \dfrac{(M, V_O)^{x}}{\lvert M''_{Ce}\rvert \, \lvert V^{\circ\circ}_O\rvert}$ (E5.5.)	$(M, V_O)^{x}$

Tableau 5.7. :
Constante d'équilibre d'association des lacunes d'oxygène et des cations dopants.

Enfin, nous considérerons que les cations étrangers du fait d'une électronégativité plus ou moins forte peuvent attirer des électrons. Nous modéliserons cet effet par la création de défauts associés suivant les équilibres indiqués dans le tableau 5.8. La valeur de la constante d'association dépendra de la valeur de l'électronégativité de l'élément dopant.

Nombre de charge	Equilibre	Constante K_{Ae}	Défaut
4	$M_{Ce}^{x} + Ce_{Ce}^{'} \rightleftharpoons (M, Ce_{Ce})^{'}$	$K_{Ae} = \frac{\lvert (M, Ce_{Ce})^{'} \rvert}{\lvert M_{Ce}^{x} \rvert \, \lvert Ce_{Ce}^{'} \rvert}$ (E5.6.)	$(M, Ce_{Ce})^{'}$
3	$M_{Ce}^{'} + Ce_{Ce}^{'} \rightleftharpoons (M, Ce_{Ce})^{''}$	$K_{Ae} = \frac{\lvert (M, Ce_{Ce})^{''} \rvert}{\lvert M_{Ce}^{'} \rvert \, \lvert Ce_{Ce}^{'} \rvert}$ (E5.7.)	$(M, Ce_{Ce})^{''}$
2	$M_{Ce}^{''} + Ce_{Ce}^{'} \rightleftharpoons (M, Ce_{Ce})^{'''}$	$K_{Ae} = \frac{\lvert (M, Ce_{Ce})^{'''} \rvert}{\lvert M_{Ce}^{''} \rvert \, \lvert Ce_{Ce}^{'} \rvert}$ (E5.8.)	$(M, Ce_{Ce})^{'''}$

Tableau 5.8. :
Constantes d'équilibres d'associations des électrons et des cations dopants.

II.1.2. Modèle

Le modèle proposé est constitué de six étapes élémentaires qui rend compte du transport d'unité de construction représenté par les éléments de structure $(Ce_{Ce})^{x} + 2\,(O_O)^{x}$ des zones à rayon de courbure positif vers les zones à rayon de courbure négatif. Ces étapes font intervenir les défauts intrinsèques de la cérine qui sont les lacunes d'oxygène $V^{\circ\circ}_{O}$ et les électrons, notés $Ce^{'}_{Ce}$, localisés sur les sites cérium. Ces six étapes élémentaires sont les suivantes :

1. Adsorption d'oxygène dans les zones à rayon de courbure positif :

$$4\,Ce_{Ce}^{'} + O_2 + 2\,V_O^{\circ\circ} \rightleftharpoons 2\,O_O^{x}$$
$$R>0 \qquad R>0 \quad R>0$$

2. Diffusion de l'oxygène ou des lacunes d'oxygène en sens inverse et des électrons dont nous schématiserons le bilan par :

$$4\,V_O^{\circ\circ} \rightarrow 4\,V_O^{\circ\circ} \qquad 4\,O_O^{x} \rightarrow 4\,O_O^{x}$$
$$R<0 \quad R>0 \qquad R>0 \quad R<0$$

$$4\,Ce_{Ce}^{'} \rightarrow 4\,Ce_{Ce}^{'} \qquad 4\,Ce_{Ce}^{x} \rightarrow 4\,Ce_{Ce}^{x}$$
$$R<0 \quad R>0 \qquad R>0 \quad R<0$$

3. Création d'une lacune dans les zones à rayon de courbure négatif :

$$\underset{R<0}{O_O^x} + \underset{R<0}{O_O^x} \rightleftharpoons \underset{R<0}{2\,O_O^x} + \underset{R<0}{V_{Ce}^{''''}} + \underset{R<0}{2\,V_O^{\infty}}$$

4. Désorption d'oxygène dans les zones à rayon de courbure négatif :

$$\underset{R<0}{2\,O_O^x} \rightleftharpoons O_2 + \underset{R<0}{2\,V_O^{\infty}} + \underset{R<0}{4\,Ce_{Ce}^{\cdot}}$$

5. Diffusion des cérium Ce^{4+} ou des lacunes de cérium en sens inverse :

$$\underset{R<0}{V_{Ce}^{''''}} \rightarrow \underset{R>0}{V_{Ce}^{''''}} \qquad \underset{R>0}{Ce_{Ce}^{x}} \rightarrow \underset{R<0}{Ce_{Ce}^{x}}$$

6. Annihilation des lacunes dans les zones à rayon de courbure positif :

$$\underset{R>0}{V_{Ce}^{''''}} + \underset{R>0}{2\,V_O^{\infty}} \rightleftharpoons 0$$

Remarques :

i) la somme de ces six étapes nous donne le bilan global suivant :

$$\underset{R>0}{Ce_{Ce}^{x}} + \underset{R>0}{2\,O_O^x} \rightleftharpoons \underset{R<0}{Ce_{Ce}^{x}} + \underset{R<0}{2\,O_O^x}$$

Ceci traduit effectivement le transport d'une unité de construction des zones à rayon de courbure positif vers les zones à rayon de courbure négatif.

ii) l'étape de diffusion des électrons ne peut pas être dissociée de celles des lacunes car la présence simultanée d'électrons et de lacune d'oxygène est nécessaire pour assurer l'adsorption d'oxygène à l'étape 1 ou la désorption d'oxygène à l'étape 4. De plus, dans l'étape 2, ce sont bien les électrons qui diffusent et non les atomes de cérium. Il y a toujours autant de cérium dans les zones à rayon de courbures négatives et positives.

iii) l'adsorption d'oxygène se fait dans les zones à rayon de courbure positif et la désorption d'oxygène dans les zones à rayon de courbure négatif. Ceci est dû à la variation de la constante K de l'équilibre avec l'oxygène suivant le rayon de courbure. C'est aussi cette variation qui induit un gradient de concentration de lacunes d'oxygène et d'électrons.

iv) la création de lacune cationique se fait dans les zones à rayon de courbure négative, par suite du rapprochement de deux oxygène $(O_O)^x$. Ce rapprochement se fait préférentiellement dans ces zones, car c'est également là que se produit la désorption d'oxygène.

v) dans ce modèle n'apparaissent pas les défauts introduits par les dopants. Le grossissement est donc supposé se faire dans tous les cas principalement par le transport d'unité de construction du réseau initial de cérine, $(Ce^x_{Ce} + 2\,(O_O)^x)$. Ceci est cohérent avec une concentration en dopant qui n'excède pas 10 %.

vi) aucune hypothèse n'est faite sur le chemin de diffusion des espèces (surface ou volume).

II.2. Calcul de la vitesse théorique du processus de grossissement

Pour faire ce calcul, nous considérons qu'une des étapes du modèle est limitante et que toutes les autres étapes sont alors à l'équilibre. De plus, l'oxyde de cérium se mettant très rapidement en équilibre avec l'oxygène (Cf. Chapitre 2), les cas où les étapes d'adsorption (1) ou de désorption (4) d'oxygène ne sont pas à l'équilibre ne seront pas envisagés. Il reste donc à considérer soit les réactions 3 et 6, soit les étapes de diffusion 2 et 5.

II.2.1. Cas où une réaction quasichimique est limitante

Les coefficients de diffusion sont alors infinis tout en conservant un flux fini. Dans ce cas (Cf. Annexe 5), les concentrations des espèces qui diffusent sont quasiment les mêmes dans les zones à rayon de courbure positif et négatif.

II.2.1.1. L'étape (3) de création de lacune cationique est limitante

Cette étape s'écrit :

$$\underset{R<0}{O_O^x} + \underset{R<0}{O_O^x} \rightarrow 2\,\underset{R<0}{O_O^x} + \underset{R<0}{V_{Ce}^{''''}} + 2\,\underset{R<0}{V_O^{\infty}}$$

La vitesse v du processus s'exprime alors suivant :

$$v_{[3]} = k_3 - k_3' \,|\underset{R<0}{V_{Ce}^{''''}}|\,|\underset{R<0}{V_O^{\circ\circ}}|^2$$

Par ailleurs, les étapes de diffusion ne sont pas limitantes. En ce cas, on peut montrer que : $|V^{\circ\circ}O|_{R<0} \approx |V^{\circ\circ}O|_{R>0}$.

$v_{[3]}$ devient alors :

$$v_{[3]} = k_3 - k_3' \,|\underset{R>0}{V_{Ce}^{''''}}|\,|\underset{R>0}{V_O^{\circ\circ}}|^2$$

Enfin, la constante d'équilibre k_6 de l'étape (6) d'anihilation des lacunes s'écrit :

$$K_6 = |V_{Ce}^{''''}|^{-1} |V_O^{\circ\circ}|^2$$
$$R>0 \quad R>0$$

La vitesse du processus est donc dans ce cas, une constante indépendante de la concentration en défauts et de la présence de dopants :

$$v_{[3]} = k_3 - k_3'/K_6 \qquad \text{(E5.9.)}$$

II.2.1.2. L'étape (6) d'anihilation des lacunes est l'étape limitante

Comme précédemment, il est possible de montrer que la vitesse du processus v_6 est une constante :

$$v_{[6]} = k_6 K_3 \qquad \text{(E5.10.)}$$

où K_3 est la constante d'équilibre de la création de lacune cationique.

Ces deux étapes ne donnent donc pas lieu à une vitesse fonction de la pression partielle d'oxygène.

II.2.2. Cas où une diffusion est limitante

II.2.2.1. Calcul général du flux de diffusion

Dans ce cas, le flux de diffusion nous donne la vitesse du processus de grossissement. D'une manière générale, les espèces considérées vont diffuser sous l'influence d'un gradient de concentration.

De plus, la diffusion des lacunes d'oxygène ne peut pas être dissociée de celle des électrons. Ceci fait apparaitre un champ électrique de couplage E_c dans la couche de diffusion dû au déplacement simultané de deux espèces chargées. Ce champ va modifier les flux de diffusion de chacune des deux espèces. E_c dérive d'un potentiel ρ (x) qui obéit à la loi de Poisson, ce qui nous donne, en considérant une diffusion le long d'un axe O_x :

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} = \frac{8\pi q_e}{\varepsilon} s\,(2\,j_O\,(x) - j_e\,(x)) = \frac{\partial E_c}{\partial x} \qquad \text{(E5.11.)}$$

avec : q_e : charge de l'électron
s : surface de la section perpendiculaire à la direction de diffusion
j_O : flux de diffusion des lacunes d'oxygène
j_e : flux de diffusion des électrons.

Dans le cas où la valeur de E_c est indépendante de la position x dans la couche de diffusion, c'est-à-dire si E_c est uniforme, il vient en utilisant (E5.11.) :

$$2\, j_O\,(x) = j_e\,(x) \qquad \text{pour tout x} \qquad \text{(E5.12.)}$$

Remarque :

Les électrons et les lacunes diffusent des zones à rayon de courbure négatif vers les zones à rayon de courbure positif. Dans chacune de ces zones, nous pouvons écrire une équation d'électroneutralité. Ceci implique qu'il n'y ait pas de champ électrique crée par une différence de charge entre ces deux zones. Par contre, lorsque l'étape limitante est la diffusion des lacunes et des électrons, la diffusion simultanée de ces deux espèces fait apparaitre un champ local E_c (x) dans la couche de diffusion que nous considérons uniforme en première approximation. Le profil du champ considéré est donc le suivant :

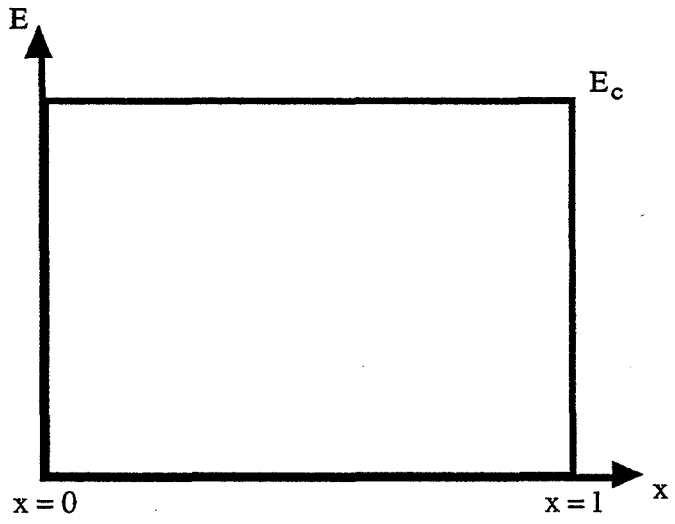


Figure 5.21. :
Profil du champ E_c dans la couche de diffusion.
Les abcisses x = 0 et x = l représentent respectivement les zones à rayon de courbure négatif et positif.
l est la longueur du chemin de diffusion.

Le calcul du flux de diffusion d'une espèce y sous l'effet d'un champ électrique et d'un gradient de concentration s'avère donc nécessaire. Ce calcul est reporté en annexe 5. Il conduit à l'expression générale (E5.13.) suivante :

$$J_y = \frac{D^{\circ}_y}{1}\,(1 - b)\, y_{(R<0)}\,(1 - k\, l\, z\, E) \qquad \text{(E5.13.)}$$

avec : D°_y : coefficient de diffusion de l'espèce y en l'absence d'un champ E et pour des solutions diluées
b : fraction de sites de diffusions occupés
$k = q_e/RT$ où q_e est la charge de l'électron
z est le nombre de charge de l'espèce y.

L'expression (E5.13.) est valable (Cf. Annexe 5) pour calculer le flux J_y d'une particule y sous l'effet d'un gradient de concentration important et négatif des zones à rayon de courbure positif aux zones à rayon de courbure négatif, et sous l'effet du champ électrique E faible, dans le cas d'un régime quasi stationnaire.

II.2.2.2. Calcul des vitesses théoriques en fonction des concentrations en défaut

II.2.2.2.1. Fraction de sites occupés

L'expression générale du flux de diffusion d'une espèce y sous l'effet d'un champ E et d'un gradient de concentration est d'après (E5.13.) :

$$J_y = D^{\circ}_y (1 - b)\, y_{(R<0)} (1 - k\, l\, z\, E)$$

Le terme b est la fraction de sites occupés. Que les espèces qui diffusent soient des lacunes de cérium, des lacunes d'oxygène ou des électrons, il est clair que la présence de cations dopants va effectivement générer des sites occupés pour la diffusion. En effet, nous considérons des espèces associées faisant intervenir des électrons et des lacunes d'oxygène qui ne diffusent pas et occupent donc des sites. Toutefois, la concentration totale en dopant n'excède pas 10 %.

Le terme (1 - b) aura donc pour valeur minimale 0,9. De plus, il existe toujours des chemins de diffusion ne comportant pas de dopant. D'autre part, la concentration des espèces qui diffusent est suffisamment faible pour pouvoir négliger l'occupation du site d'accueil par un défaut non associé. Finalement, nous considérerons que le terme (1 - b) peut pour le modèle à établir, se réduire à l'unité.

Par ailleurs, lorsque le champ E est nul, le flux de diffusion se réduit à :

$$J_y = \frac{D^{\circ}_y}{l}\, y_{(R<0)} \qquad \text{(E5.14.)}$$

Par la suite, nous noterons simplement D_y le coefficient de diffusion D°_y de l'espèce y en l'absence de champ électrique E.

II.2.2.2.2. La diffusion des lacunes de cérium est limitante

La vitesse $v_{[5]}$ de grossissement est alors donnée par le flux de diffusion des lacunes de cérium noté j_{Ce} sous le seul effet d'un gradient de concentration. L'expression (E5.14.) nous donne :

$$j_{Ce} = \frac{D_{Ce}}{l} \left| V''''_{Ce} \right|_{R<0} \qquad \text{(E5.15.)}$$

où D_{Ce} est le coefficient de diffusion des lacunes de cérium et où $\left| V''''_{Ce} \right|_{R<0}$ est la teneur en lacunes de cérium.

II.2.2.2.3. La diffusion des lacunes d'oxygène est limitante

La vitesse $v_{[2]}$ de grossissement s'exprime dans ce cas à l'aide du flux de diffusion des lacunes d'oxygène. Toutefois, cette diffusion se produit en même temps que celle des électrons. De ce fait, les flux de diffusion de chacune de ces deux espèces sont couplés, par l'intermédiaire d'un champ E_c de couplage. Exprimons d'abord à l'aide de (E5.13.) les flux de diffusion des lacunes d'oxygène et des électrons notés respectivement j_O et j_e. Il vient :

$$j_O = \frac{D_O}{l} |V_O^{\circ\circ}|_{R<0} (1 - 2 k l E_c)$$

$$j_e = \frac{D_e}{l} |Ce'_{Ce}|_{R<0} (1 + k l E_c)$$

Le champ E_c de couplage peut alors être calculé dans le cas où nous le supposons uniforme à l'aide de l'équation (E5.12.) d'après laquelle :

$$2 j_O = j_e$$

Finalement, le flux de diffusion j_O des lacunes d'oxygène est donc :

$$j_O = \frac{D_O}{l} |V_O^{\circ\circ}|_{R<0} \frac{3 D_e |Ce'_{Ce}|_{R<0}}{D_e |Ce'_{Ce}|_{R<0} + 4 D_O |V_O^{\circ\circ}|_{R<0}} \qquad \text{(E5.16a.)}$$

En notant respectivement j°_O et j°_e le flux moyen de chacune des deux espèces $V^{\circ\circ}_O$ et Ce'_{Ce}, c'est-à-dire en l'absence de champ E_c de couplage, le flux j_O des lacunes d'oxygène s'écrit :

$$j_O = \frac{3 j^{\circ}_O j^{\circ}_e}{j^{\circ}_e + 4 j^{\circ}_O} \qquad \text{(E5.16b.)}$$

Cette expression (E5.16b.) nous montre que le flux des lacunes d'oxygène sera déterminé par le flux propre le plus faible de chacune des deux espèces. En effet, si j°_e est fort devant j°_O le flux j_O devient :

$$j_O = 3 j^{\circ}_O$$

Au contraire, si j°_e est faible devant j°_O, le flux j_O est alors :

$$j_O = \frac{3}{4} j^{\circ}_e$$

II.2.2.3. Calcul des vitesses théoriques de grossissement en fonction des teneurs en dopant a et de la pression d'oxygène

Les grandeurs expérimentalement fixées sont la teneur en dopant et la pression d'oxygène. Les concentrations en défauts sont donc à calculer en fonction de ces paramètres. Ceci permettra par la suite de pouvoir comparer les vitesses théoriques et expérimentales.

II.2.2.3.1. Principe général de calcul

Les concentrations en défauts dans les zones à rayon de courbure négatif sont obtenues en résolvant le système comprenant les équations suivantes écrites dans cette zone :

- l'équation d'électroneutralité
- la conservation de l'élément dopant
- la constante K_{AV} d'équilibre d'association avec les lacunes d'oxygène
- la constante K_{Ae} d'équilibre d'association avec les électrons
- la constante K_d d'équilibre avec l'oxygène
- la constante K_3 de l'équilibre de création de lacune cationique

Le tableau 5.9. indique suivant le nombre de charge du dopant, les expressions des équations d'électroneutralité et de conservation de l'élément dopant.

Dopant	Défauts	Electroneutralité	Conservation du dopant
Sans	$I \left(V_{Ce}^{''''} \; Ce_{Ce}^{'} \; V_O^{\circ\circ} \right.$	$2\lvert V_O^{\circ\circ}\rvert = \lvert Ce_{Ce}^{'}\rvert + 4\lvert V_{Ce}^{''''}\rvert$	---
4^+	$I + M_{Ce}^{x}, (M, Ce_{Ce})^{'}$	$2\lvert V_O^{\circ\circ}\rvert = \lvert Ce_{Ce}^{'}\rvert + 4\lvert V_{Ce}^{''''}\rvert + \lvert (M, Ce_{Ce})^{'}\rvert$	$a = \lvert M_{Ce}^{x}\rvert + \lvert (M, Ce_{Ce})^{'}\rvert$
3^+	$I + M_{Ce}^{'} + (M, V_O)^{\circ} + (M, Ce_{Ce})^{''}$	$2\lvert V_O^{\circ\circ}\rvert + \lvert (M, V_O)^{\circ}\rvert = \lvert Ce_{Ce}^{'}\rvert + 4\lvert V_{Ce}^{''''}\rvert + \lvert M_{Ce}^{'}\rvert + 2\lvert (M, Ce_{Ce})^{''}\rvert$	$a = \lvert M_{Ce}^{'}\rvert + \lvert (M, Ce_{Ce})^{''}\rvert + \lvert (M, V_O)^{\circ}\rvert$
2^+	$I + M_{Ce}^{''} + (M, V_O)^{x} + (M, Ce_{Ce})^{''''}$	$2\lvert V_O^{\infty}\rvert = 2\lvert M_{Ce}^{''}\rvert + \lvert Ce_{Ce}^{'}\rvert + 4\lvert V_{Ce}^{''''}\rvert + 3\lvert (M, Ce_{Ce})^{''''}\rvert$	$a = \lvert (M, V_O)^{x}\rvert + \lvert M_{Ce}^{'}\rvert + \lvert (M, Ce_{Ce})^{''''}\rvert$

Tableau 5.9. :
Equation d'électroneutralité et de conservation du dopant en fonction de son nombre de charge.

* Les constantes d'équilibres d'association de défauts ont été explicitées en II.1.1.2. dans les tableaux 5.7. et 5.8. (E5.3. à E5.8.).
* La constante d'équilibre avec l'oxygène, notée K dans le cas du produit de départ et K_d dans le cas d'un produit dopé a pour expression :

$$K_{(d)} = P_{O_2}^{1/2} \lvert V_O^{\circ\circ}\rvert \; \lvert Ce_{Ce}^{'}\rvert^2 \qquad \text{(E5.17.)}$$

La distinction entre K et K_d est faite de façon à tenir compte d'une variation de cette constante d'équilibre entre la cérine pure et la cérine dopée.

* La constante K_3 de l'équilibre de création de lacunes cationiques s'écrit :

$$K_3 = |V_O^{\circ\circ}|^2 |V_{Ce}^{''''}| \qquad \text{(E5.18.)}$$

La résolution complète de tels systèmes peut être compliquée. Pratiquement, le calcul est fait en considérant les cas limites où l'équation d'électroneutralité se limite à l'égalité entre deux concentrations d'espèces de charges opposées (cas de Brouwer). Nous allons donc considérer tous les cas possibles pour chaque cation dopant. Ceci sera toutefois fait en considérant les quatre cas suivants :

1) Il n'existe pas de défauts associés ($K_{AV} \approx 0$ et $K_{Ae} \approx 0$).

2) Les défauts associés existent :

   2.1) Le défaut constitué du dopant associé aux lacunes d'oxygène est majoritaire devant celui constitué du dopant associé à l'électron

   2.2) Ces deux défauts sont en concentrations quasiment équivalentes.

   2.3) Le défaut constitué du dopant associé à l'électron est en concentration majoritaire devant celle du défaut associé aux lacunes d'oxygène.

Les cas 2.1) et 2.2) ne seront bien entendu envisagés que pour les dopants de charge +2 ou +3, car les cations de nombre de charge +4 donnant lieu à des défauts non chargés ne s'associent pas aux lacunes d'oxygène.

Les différents cas de Brouwer ainsi déterminés sont indiqués dans les tableaux 5.10., 5.11. et 5.12. respectivement pour un cation de nombre de charge +4, +3 ou +2.

Dans ces tableaux, les espèces soulignés d'un trait pointillé sont en concentration négligeables devant celles soulignées en trait plein. Nous avons de plus toujours considéré que la concentration en lacunes de cérium, en lacunes d'oxygène et en électrons (qui sont les seuls défauts du produit non dopé) sont négligeables devant les concentrations des défauts comportant le cation dopant dans le cas où la concentration des ces derniers défauts n'est pas elle-même négligeable dans l'équation de conservation du dopant. Par contre, nous n'avons pas négligé systématiquement la concentration en lacunes de cérium devant celles des électrons ou des lacunes d'oxygène car bien que les défauts intrinsèques majoritaires de la cérine soient les électrons et les lacunes d'oxygène, ceci ne se justifie pas. En effet, lorsque l'on considère un produit dont les cristallites grossissent, la concentration en lacunes de cérium est fixée par l'étape 3 (écrite dans les zones à rayon de courbure négatif) du modèle de grossissement et peut parfaitement être élevée. Au contraire, lorsque le produit ne grossit plus, on ne peut plus utiliser cette étape 3 pour calculer la concentration en lacunes de cérium. Dans ce cas, les concentrations en défauts sont quasiment les mêmes partout et elles sont déterminées par la constante K_d de l'équilibre avec l'oxygène, la concentration en lacunes de cérium étant très faible devant celles des lacunes et des électrons.

Système	Electroneutralité	Cas de Brouwer	Notation
Cérine non dopée	$2\lvert V_O^{\circ\circ}\rvert = \lvert Ce'_{Ce}\rvert + 4\lvert V''''_{Ce}\rvert$	$2\lvert V_O^{\circ\circ}\rvert = \lvert Ce'_{Ce}\rvert$	1.a.
		$\lvert V_O^{\circ\circ}\rvert = 2\lvert V''''_{Ce}\rvert$	1.b.
Sans association $a = \lvert M^x_{Ce}\rvert$	$2\lvert V_O^{\circ\circ}\rvert = \lvert Ce'_{Ce}\rvert + 4\lvert V''''_{Ce}\rvert$	$2\lvert V_O^{\circ\circ}\rvert = \lvert Ce'_{Ce}\rvert$	4.1.a.
		$\lvert V_O^{\circ\circ}\rvert = 2\lvert V''''_{Ce}\rvert$	4.1.b.
Association avec les électrons $a = \lvert M^x_{Ce}\rvert + \lvert (M, Ce_{Ce})'\rvert$	$2\lvert V_O^{\circ\circ}\rvert = \lvert Ce'_{Ce}\rvert + \lvert (M, Ce_{Ce})'\rvert + 4\lvert V''''_{Ce}\rvert$		
$a = \lvert M^x_{Ce}\rvert$	$2\lvert V_O^{\circ\circ}\rvert = \lvert Ce'_{Ce}\rvert + \lvert (M, Ce_{Ce})'\rvert + 4\lvert V''''_{Ce}\rvert$	$2\lvert V_O^{\circ\circ}\rvert = \lvert Ce'_{Ce}\rvert$	4.2.a.
		$2\lvert V_O^{\circ\circ}\rvert = 4\lvert V''''_{Ce}\rvert$	4.2.b.
		$2\lvert V_O^{\circ\circ}\rvert = \lvert (M, Ce_{Ce})'\rvert$	4.2.c.
$a = (M, Ce_{Ce})'$	$2\lvert V_O^{\circ\circ}\rvert = \lvert Ce'_{Ce}\rvert + \lvert (M, Ce_{Ce})'\rvert + 4\lvert V''''_{Ce}\rvert$	$2\lvert V_O^{\circ\circ}\rvert = \lvert (M, Ce_{Ce})'\rvert$	4.2.d.

Tableau 5.10. :
Cas de Brouwer dans le cas de la cérine non dopée et dans le cas d'un dopant de nombre de charge 4.

Système	Electroneutralité	Cas de Brouwer	Notation
Sans association . $a = \lvert M'_{Ce} \rvert$	$2\lvert V_O^{\circ\circ} \rvert = \lvert M'_{Ce} \rvert + \lvert Ce'_{Ce} \rvert + 4\lvert V''''_{Ce} \rvert$	$2\lvert V_O^{\circ\circ} \rvert = \lvert M'_{Ce} \rvert$	3.1.
Association avec les lacunes d'oxygène prépondérantes devant l'association avec les électrons $a = \lvert (M, V_O)^{\circ} \rvert + \lvert M'_{Ce} \rvert$	$2\lvert V_O^{\circ\circ} \rvert + \lvert (M, V_O)^{\circ} \rvert = \lvert M'_{Ce} \rvert + \lvert (M, Ce_{Ce})'' \rvert + \lvert Ce'_{Ce} \rvert + 4\lvert V''''_{Ce} \rvert$		
. $a = \lvert (M, V_O)^{\circ} \rvert$	$2\lvert V_O^{\circ\circ} \rvert + \lvert (M, V_O)^{\circ} \rvert = \lvert M'_{Ce} \rvert + 2\lvert (M, Ce_{Ce})'' \rvert + \lvert Ce'_{Ce} \rvert + 4\lvert V''''_{Ce} \rvert$	$\lvert (M, V_O)^{\circ} \rvert = \lvert M'_{Ce} \rvert$ impossible $\lvert (M, V_O)^{\circ} \rvert = 2\lvert (M, Ce_{Ce})'' \rvert$ impossible	
		$\lvert (M, V_O)^{\circ} \rvert = \lvert Ce'_{Ce} \rvert$	3.2.1.a.
		$\lvert (M, V_O)^{\circ} \rvert = 4\lvert V''''_{Ce} \rvert$	3.2.1.b.
. $a = \lvert (M, V_O)^{\circ} \rvert + \lvert M'_{Ce} \rvert$	$2\lvert V_O^{\circ\circ} \rvert + \lvert (M, V_O)^{\circ} \rvert = \lvert M'_{Ce} \rvert + 2\lvert (M, Ce_{Ce})'' \rvert + \lvert Ce'_{Ce} \rvert + 4\lvert V''''_{Ce} \rvert$		
		$\lvert (M, V_O)^{\circ} \rvert = \lvert M'_{Ce} \rvert$	3.2.1.c.

Tableau 5.11. :
Cas de Brouwer dans le cas de la cérine dopée par un cation de nombre de charge 3.

Système	Electroneutralité	Cas de Brouwer	Notation
Association avec les électrons et les lacunes d'oxygène			
$a = \lvert (M, V_O)^{\circ} \rvert + \lvert (M, Ce_{Ce})^{''} \rvert + \lvert M'_{Ce} \rvert$	$\lvert (M, V_O)^{\circ} \rvert + 2 \lvert V_O^{\infty} \rvert = \lvert M'_{Ce} \rvert + 2 \lvert (M, Ce_{Ce})^{''} \rvert + \lvert Ce'_{Ce} \rvert + 4 \lvert V_{Ce}^{''''} \rvert$		
. $a = \lvert M'_{Ce} \rvert$	$\lvert (M, V_O)^{\circ} \rvert + 2 \lvert V_O^{\infty} \rvert = \lvert M'_{Ce} \rvert + 2 \lvert (M, Ce_{Ce})^{''} \rvert + \lvert Ce'_{Ce} \rvert + 4 \lvert V_{Ce}^{''''} \rvert$	$\lvert (M, V_O)^{\circ} \rvert = \lvert M'_{Ce} \rvert$ impossible $2 \lvert V_O^{\infty} \rvert = \lvert M'_{Ce} \rvert$	3.2.2.a.
. $a = \lvert (M, V_O)^{\circ} \rvert + \lvert (M, Ce_{Ce})^{''} \rvert$	$\lvert (M, V_O)^{\circ} \rvert + 2 \lvert V_O^{\infty} \rvert = \lvert M'_{Ce} \rvert + 2 \lvert (M, Ce_{Ce})^{''} \rvert + \lvert Ce'_{Ce} \rvert + 4 \lvert V_{Ce}^{''''} \rvert$	$\lvert (M, V_O)^{\circ} \rvert = 2 \lvert (M, Ce_{Ce})^{''} \rvert$	3.2.2.b.
Association avec les électrons prépondérante devant l'association avec les lacunes			
$a = \lvert M'_{Ce} \rvert + \lvert (M, Ce_{Ce})^{''} \rvert$	$2 \lvert V_O^{\infty} \rvert + \lvert (M, V_O)^{\circ} \rvert = \lvert M'_{Ce} \rvert + 2 \lvert (M, Ce_{Ce})^{''} \rvert + \lvert Ce'_{Ce} \rvert + 4 \lvert V_{Ce}^{''''} \rvert$		
	$\lvert (M, V_O)^{\infty} \rvert = \lvert M'_{Ce} \rvert + 2 \lvert (M, Ce_{Ce})^{''} \rvert$ impossible		
	$2 \lvert V_O^{\infty} \rvert = \lvert M'_{Ce} \rvert + 2 \lvert (M, Ce_{Ce})^{''} \rvert$		
. $a = \lvert M'_{Ce} \rvert$	$2 \lvert V_O^{\infty} \rvert = \lvert M'_{Ce} \rvert + \lvert (M, Ce_{Ce})^{''} \rvert$	$2 \lvert V_O^{\infty} \rvert = \lvert M'_{Ce} \rvert$	3.2.3.a.
. $a = \lvert (M, Ce_{Ce})^{''} \rvert$	$2 \lvert V_O^{\infty} \rvert = \lvert M'_{Ce} \rvert + 2 \lvert (M, Ce_{Ce})^{''} \rvert$	$2 \lvert V_O^{\infty} \rvert = 2 \lvert (M, Ce_{Ce})^{''} \rvert$	3.2.3.b.

Suite du tableau 5.11.

Système	Electroneutralité	Cas de Brouwer	Notation
Sans association $a = \lvert M''_{Ce} \rvert$	$2\lvert V_O^{\circ\circ} \rvert = 2\lvert M''_{Ce} \rvert$ $+ 2\lvert Ce'_{Ce} \rvert + 4\lvert V''''_{Ce} \rvert$	$2\lvert V_O^{\circ\circ} \rvert = 2\lvert M''_{Ce} \rvert$	2.1.
Association avec des lacunes d'oxygène prépondérante devant celle des électrons $a = \lvert (M, V_O)^x \rvert + \lvert M''_{Ce} \rvert$	$2\lvert V_O^{\circ\circ} \rvert = 2\lvert M''_{Ce} \rvert$ $+ \lvert Ce'_{Ce} \rvert + 4\lvert V''''_{Ce} \rvert$ $+ 3\lvert (M, Ce_{Ce})''' \rvert$		
$a = \lvert (M, V_O)^x \rvert$		$2\lvert V_O^{\circ\circ} \rvert = \lvert Ce'_{Ce} \rvert$	2.2.1.a.
		$\lvert V_O^{\circ\circ} \rvert = 2\lvert V''''_{Ce} \rvert$	2.2.1.b.
		$\lvert V_O^{\circ\circ} \rvert = \lvert M''_{Ce} \rvert$	2.2.1.c.
		$2\lvert V_O^{\circ\circ} \rvert = 3\lvert (M, Ce_{Ce})''' \rvert$	2.2.1.d.
$a = \lvert M''_{Ce} \rvert$	$2\lvert V_O^{\circ\circ} \rvert = 2\lvert M''_{Ce} \rvert$ $+ \lvert Ce'_{Ce} \rvert + 4\lvert V''''_{Ce} \rvert$ $+ 3\lvert (M, Ce_{Ce})''' \rvert$	$\lvert V_O^{\circ\circ} \rvert = \lvert M''_{Ce} \rvert$	2.2.1.e.

Tableau 5.12. :
Cas de Brouwer dans le cas de la cérine dopée par un cation de nombre de charge 2.

Système	Electroneutralité	Cas de Brouwer	Notation
Association avec les lacunes d'oxygène et les électrons $a = \lvert (M, V_O)^x \rvert$ $+ \lvert (M, Ce_{Ce})''' \rvert + \lvert M''_{Ce} \rvert$	$2\lvert V_O^{\circ\circ} \rvert = 2\lvert M''_{Ce} \rvert$ $+ \lvert Ce'_{Ce} \rvert + 4\lvert V''''_{Ce} \rvert$ $+ 3\lvert (M, Ce_{Ce})''' \rvert$		
$a = \lvert M''_{Ce} \rvert$	$2\lvert V_O^{\circ\circ} \rvert = 2\lvert M''_{Ce} \rvert$ $+ \lvert Ce'_{Ce} \rvert + 4\lvert V''''_{Ce} \rvert$ $+ 3\lvert (M, Ce_{Ce})''' \rvert$	$\lvert V_O^{\circ\circ} \rvert = \lvert M''_{Ce} \rvert$	2.2.2.a.
$a = \lvert (M, V_O)^x \rvert$ $+ \lvert (M, Ce_{Ce})''' \rvert$			
. $a = \lvert (M, V_O)^x \rvert$ $+ \lvert (M, Ce_{Ce})''' \rvert$	$2\lvert V_O^{\circ\circ} \rvert = \lvert Ce'_{Ce} \rvert$ $+ 3\lvert (M, Ce_{Ce})''' \rvert$ $+ 2\lvert M'''_{Ce} \rvert + 4\lvert V''''_{Ce} \rvert$	$2\lvert V_O^{\circ\circ} \rvert = 3\lvert (M, Ce_{Ce})''' \rvert$	2.2.2.b.
. $a = \lvert (M, V_O)^x \rvert$ $+ \lvert (M, Ce_{Ce})''' \rvert$	$2\lvert V_O^{\circ\circ} \rvert = \lvert Ce'_{Ce} \rvert$ $+ 3\lvert (M, Ce_{Ce})'' \rvert$ $+ 2\lvert M'''_{Ce} \rvert + 4\lvert V''''_{Ce} \rvert$	$2\lvert V_O^{\circ\circ} \rvert = 3\lvert (M, Ce_{Ce})''' \rvert$	2.2.2.c.
Association avec les électrons prépondérante devant celle avec les lacunes d'oxygène $a = \lvert M''_{Ce} \rvert + \lvert (M, Ce_{Ce})''' \rvert$			
$a = \lvert M''_{Ce} \rvert$	$2\lvert V_O^{\circ\circ} \rvert = \lvert Ce'_{Ce} \rvert$ $+ 3\lvert (M, Ce_{Ce})''' \rvert$ $+ 2\lvert M''_{Ce} \rvert + 4\lvert V''''_{Ce} \rvert$	$\lvert V_O^{\circ\circ} \rvert = \lvert M''_{Ce} \rvert$	2.2.3.a.
$a = \lvert (M, Ce_{Ce})''' \rvert$	$2\lvert V_O^{\circ\circ} \rvert = \lvert Ce'_{Ce} \rvert$ $+ 3\lvert (M, Ce_{Ce})''' \rvert$ $+ 2\lvert M''_{Ce} \rvert + 4\lvert V''''_{Ce} \rvert$	$2\lvert V_O^{\circ\circ} \rvert = 3\lvert (M, Ce_{Ce})''' \rvert$	2.2.3.b.

Suite du tableau 5.12.

II.2.2.3.2. Exemple de calcul de concentration et de flux de diffusion

Considérons le cas d'un dopant de charge 2+ dans le cas 2.2.1.d. pour lequel les lacunes d'oxygène sont plus fortement associées que les électrons, la constante d'association K_{Ae} restant toutefois supérieure à 1.

Le système à résoudre pour obtenir les concentrations en défaut est le suivant :

- Electroneutralité :

$$2|V_O^{\circ\circ}| = 3|(M, Ce_{Ce})^{'''}|$$

- Conservation du dopant :

$$|(M, V_O)^{x}| = a$$

Cas 2.2.1.d. Tableau 5.12.

- Association des lacunes d'oxygène :

$$K_{AV} = \frac{|(M, V_O)^{x}|}{|M_{Ce}^{''}|\,|V_O^{\circ\circ}|} \qquad \text{(E5.5.)}$$

- Association des électrons :

$$K_{Ae} = \frac{|(M, Ce_{Ce})^{'''}|}{|M_{Ce}^{''}|\,|Ce_{Ce}^{'}|} \qquad \text{(E5.8.)}$$

- Equilibre avec l'oxygène :

$$K_d = P_{O_2}^{1/2}\,|V_O^{\circ\circ}|\,|Ce_{Ce}^{'}|^2 \qquad \text{(E5.19.)}$$

- Equilibre de créations des lacunes $V^{''''}Ce$:

$$K_3 = |V_{Ce}^{''''}|\,|V_O^{\circ\circ}|^2 \qquad \text{(E5.20.)}$$

La résolution de ce système à 6 équations et inconnues nous permet de déterminer la concentration de toutes les espèces et notamment de celles utiles aux calculs des flux de diffusion, qui sont :

$$|V''''_{Ce}| = (\frac{3}{2})^{4/5} K_3 K_d^{2/5} (\frac{K_{AV}}{K_{Ae}})^{4/5} a^{-4/5} P_{O_2}^{+1/5} \qquad \text{(E5.21.)}$$

$$|V^{\circ\circ}_{O}| = (\frac{3}{2})^{-2/5} K_d^{1/5} (\frac{K_{Ae}}{K_{AV}})^{2/5} a^{2/5} P_{O_2}^{-1/10} \qquad \text{(E5.22.)}$$

$$|Ce'_{Ce}| = (\frac{3}{2})^{1/5} K_d^{2/5} (\frac{K_{AV}}{K_{Ae}})^{1/5} a^{-1/5} P_{O_2}^{-1/5} \qquad \text{(E5.23.)}$$

A partir de ces concentrations nous pouvons calculer les flux de diffusion.

Le flux des lacunes de cérium j_{Ce} est obtenu à partir des équations E5.15. et E5.21. :

$$j_{Ce} = \frac{D_{Ce}}{l} (\frac{2}{3})^{4/5} K_3 K_d^{-2/5} (\frac{K_{Ae}}{K_{AV}})^{-4/5} a^{-4/5} P_{O_2}^{1/5} \qquad \text{(E5.24.)}$$

Les flux de diffusion propres j°_e et j°_O en l'absence de couplage sont, en utilisant E5.24. et E5.34a et b :

$$j^{\circ}_O = \frac{D_O}{l} (\frac{2}{3})^{-2/5} K_d^{1/5} (\frac{K_{Ae}}{K_{AV}})^{2/5} a^{2/5} P_{O_2}^{-1/10} \qquad \text{(E5.25.)}$$

$$j^{\circ}_e = \frac{D_e}{l} (\frac{2}{3})^{1/5} K_d^{2/5} (\frac{K_{Ae}}{K_{AV}})^{-1/5} a^{-1/5} P_{O_2}^{-1/5} \qquad \text{(E5.26.)}$$

Le flux des lacunes d'oxygène est alors :

$$j^{\circ}_O = \frac{3 j^{\circ}_O j^{\circ}_e}{4 j^{\circ}_O + j^{\circ}_e} \qquad \text{(E5.16b.)}$$

Les mêmes calculs peuvent être menés de la même façon pour tous les cas de Brouwer considérés dans les tableaux 5.10., 5.11. et 5.12.

Les concentrations en électrons, en lacunes d'oxygène et en lacunes de cérium en fonction de a et P_{O_2} sont indiquées dans les tableaux 5.13., 5.14. et 5.15. respectivement pour les dopants de nombre de charge 4, 3 et 2. Dans ces derniers tableaux, les cas de Brouwer sont répertoriés de la même façon que dans les tableaux 5.10., 5.11. et 5.12.

Produit et cas envisagés	$\lvert V_O^{\circ\circ}\rvert$	$\lvert Ce_{Ce}^{'}\rvert$	$\lvert V_{Ce}^{''''}\rvert$
<u>Produit initial</u> . 1.a.	$2^{-2/3} K_d^{1/3} P_{O_2}^{-1/6}$	$2^{1/3} K_d^{1/3} P_{O_2}^{-1/6}$	$K_3 2^{4/3} K_d^{-2/3} P_{O_2}^{1/3}$
. 1.b.	$2^{1/3} K_3^{1/3}$	$2^{-1/6} K_3^{-1/6} K_d^{1/2} P_{O_2}^{-1/4}$	$2^{-2/3} K_3^{1/3}$
<u>Dopant de charge +4</u> . 4.1.a.	Idem 1.a.	Idem 1.a.	Idem 1.a.
. 4.1.b.	Idem 1.b.	Idem 1.b.	Idem 1.b.
. 4.2.a.	Idem 1.a.	Idem 1.a.	Idem 1.a.
. 4.2.b.	Idem 1.b.	Idem 1.b.	Idem 1.b.
. 4.2.c.	$2^{-2/3} K_d^{1/3} K_{Ae}^{2/3} a^{2/3} P_{O_2}^{-1/6}$	$2^{1/3} K_d^{1/3} K_{Ae}^{-1/3} a^{-1/3} P_{O_2}^{-1/6}$	$K_3 2^{4/3} K_d^{-2/3} K_{Ae}^{-4/3} a^{-4/3} P_{O_2}^{1/3}$
. 4.2.d.	a/2	$2^{1/2} K_d^{1/2} a^{-1/2} P_{O_2}^{-1/4}$	$2^2 K_3 a^{-2}$

Tableau 5.13. :
Concentration des espèces qui diffusent en fonction de la teneur en dopant a et de la pression d'oxygène pour les différents cas de Brouwer de la cérine pure et dopée par un cation de charge +4.

Produit et cas envisagés	$\lvert V_O^{\circ\circ}\rvert$	$\lvert Ce_{Ce}^{'}\rvert$	$\lvert V_{Ce}^{''''}\rvert$
Dopant de charge +3 . 3.1.	a/2	$2^{1/2} K_d^{1/2} a^{-1/2} P_{O_2}^{-1/4}$	$2^2 K_3 a^{-2}$
. 3.2.1.a.	$K_d a^{-2} P_{O_2}^{-1/2}$	a	$K_3 K_d^{-2} a^4 P_{O_2}$
. 3.2.1.b.	$2 K_3^{1/2} a^{-1/2}$	$2^{-1/2} K_d^{1/2} K_3^{-1/4} a^{1/4} P_{O_2}^{-1/4}$	$2^{-2} a$
. 3.2.1.c.	K_{AV}^{-1}	$K_d^{1/2} K_{AV}^{1/2} P_{O_2}^{-1/4}$	$K_3 K_{AV}^2$
. 3.2.2.a.	idem 3.1.	idem 3.1.	idem 3.1.
. 3.2.2.b.	$2^{2/3} K_d^{1/3} (\frac{K_{Ae}}{K_{AV}})^{2/3} P_{O_2}^{-1/6}$	$2^{-1/3} K_d^{1/3} (\frac{K_{Ae}}{K_{AV}})^{-1/3} P_{O_2}^{-1/6}$	$K_3 2^{-4/3} K_d^{-2/3} (\frac{K_{Ae}}{K_{AV}})^{-4/3} P_{O_2}^{1/3}$
. 3.2.3.a.	idem 3.1.	idem 3.1.	idem 3.1.
. 3.2.3.b.	a	$K_d^{1/2} a^{-1/2} P_{O_2}^{-1/4}$	$K_3 a^{-2}$

Tableau 5.14. :
Concentration des espèces qui diffusent en fonction de la teneur en dopant a et de la pression d'oxygène pour les différents cas de Brouwer de la cérine dopée par un cation de charge +3.

Produit et cas envisagés	$\lvert V_O^{\infty} \rvert$	$\lvert Ce_{Ce}^{'} \rvert$	$\lvert V_{Ce}^{''''} \rvert$
Dopant de charge +2 . 2.1.	a	$K_d^{1/2} a^{-1/2} P_{O_2}^{-1/4}$	$K_3 a^{-2}$
. 2.2.1.a.	idem 1.a.	idem 1.a.	idem 1.a.
. 2.2.1.b.	idem 1.b.	idem 1.b.	idem 1.b.
. 2.2.1.c.	$a^{1/2} K_{AV}^{-1/2}$	$K_d^{1/2} a^{-1/4} K_{AV}^{1/4} P_{O_2}^{-1/4}$	$K_3 a^{-1} K_{AV}$
. 2.2.1.d.	$(\frac{2}{3})^{-2/5} a^{2/5} (\frac{K_{Ae}}{K_{AV}})^{2/5}$ x $K_d^{1/5} P_{O_2}^{-1/10}$	$(\frac{2}{3})^{1/5} a^{-1/5} (\frac{K_{Ae}}{K_{AV}})^{-1/5}$ x $K_d^{2/5} P_{O_2}^{-1/5}$	$K_3 (\frac{2}{3})^{4/5} a^{-4/5} (\frac{K_{Ae}}{K_{AV}})^{-4/5}$ x $K_d^{-2/5} P_{O_2}^{1/5}$
. 2.2.1.e.	idem 2.1.	idem 2.1.	idem 2.1.
. 2.2.2.a.	idem 2.1.	idem 2.1.	idem 2.1.
. 2.2.2.b.	idem 2.2.1.d.	idem 2.2.1.d.	idem 2.2.1.d.
. 2.2.2.c.	idem 2.2.1.d.	idem 2.2.1.d.	idem 2.2.1.d.
. 2.2.3.a.	idem 2.1.	idem 2.1.	idem 2.1.
. 2.2.3.b.	$\frac{3}{2} a$	$(\frac{3}{2})^{-1/2} K_d^{1/2}$ x $a^{-1/2} P_{O_2}^{-1/4}$	$(\frac{3}{2})^{-2} K_3 a^{-2}$

Tableau 5.15. :
Concentration des espèces qui diffusent en fonction de la teneur en dopant a et de la pression d'oxygène pour les différents cas de Brouwer de la cérine dopée par un cation de charge +2.

II.2.3. Conclusions relatives aux vitesses de grossissement

Nous disposons donc de toutes les vitesses de grossissement possibles quelle que soit l'étape limitante envisagée. Si le modèle est valable, il doit toujours être possible de trouver une vitesse théorique en accord avec la vitesse expérimentale de grossissement. De plus, les cas que l'on détermine ainsi pour chaque dopant doivent, si le modèle convient, être cohérents avec les valeurs relatives de K_{Ae} et K_{AV} des constantes d'association de ces dopants avec les électrons ou avec les lacunes. Les constantes K_{Ae} varient en fait comme l'électronégativité du dopant (Cf. Chapitre 5, II.1.1.2.). Par ailleurs, la bibliographie (Cf. Chapitre 2) nous permet de comparer les valeurs de K_{AV} de certains dopants. Cette étude sera menée dans la partie 5.III. Auparavant, nous établirons une modélisation de la conductivité électrique. Celle-ci pourra nous servir à interpréter les mesures de conductivité de façon complémentaire à celles des vitesses de grossissement.

II.3. Conductivité électrique

II.3.1. Modèle

Les mesures de conductivité électrique sont réalisées à 773 K en appliquant une différence de potentiel donc un champ électrique E aux bornes d'une pastille de produit dopé ou non dopé qui a été calciné pendant cinq heures à 943 K. Les flux de diffusion des lacunes d'oxygène ou des lacunes de cérium dû aux effets de gradient de concentration sont alors très faibles.

En effet, on constate expérimentalement que le diamètre des cristallites évolue très lentement au-delà de cinq heures de calcination (Cf. 5.I., Figures 5.1., 5.2., 5.9. et 5.15.). Ceci signifie que la vitesse du processus est infiniment lente. Les défauts i diffuseront donc principalement sous l'effet du champ électrique E. Par ailleurs, la conductivité σ a, de manière générale, l'expression suivante :

$$\sigma = \sum_i \sigma_i = \sum z_i q_e \mu_i y_i \qquad \text{(E2.2., Cf. Chapitre 2)}$$

où : q_e est la charge de l'électron
z_i est le nombre de charge de l'espèce i
y_i est la concentration de l'espèce i
μ_i est la mobilité de l'espèce i.

La mobilité μ_i est définie comme étant la vitesse de l'espèce i dans un champ unitaire. Elle est donc proportionnelle à la vitesse v_i de l'espèce i dans un champ E selon :

$$\mu_i = \frac{v_i}{E} \qquad \text{(E5.27.)}$$

En exprimant v_i en fonction du flux de diffusion j_i de l'espèce i, il vient :

$$\mu_i = \frac{j_i}{y_i} \times \frac{1}{E} \qquad \text{(E5.28.)}$$

En utilisant E5.37. et E5.22., la conductivité devient alors :

$$\sigma = \sum_i z_i q_e \frac{j_i}{E} = \frac{q_e}{E} \sum z_i j_i \qquad \text{(E5.29.)}$$

Pour pouvoir appliquer la loi d'Ohm, le champ E doit rester relativement faible. Le flux de diffusion de l'espèce i aura donc pour expression, en utilisant l'expression calculée en annexe 5 dans le cas où le gradient de concentration est nul :

$$j_i = (1 - b)\frac{kT}{2h} d^2 e^{-\mu_{O_{y_i}}/RT} \left(-\frac{z q_e E}{RT} y_i\right)$$
$$= (1 - b) D_i^{\circ} \left(-\frac{z q_e E}{RT} y_i\right)$$

Les défauts considérés sont en concentration suffisamment faible pour que la fraction de sites occupés b soit quasi nulle. Le flux j_i devient donc :

$$j_i = D_i^{\circ} \left(-\frac{z q_e E}{RT} y_i\right) \qquad \text{(E5.30.)}$$

Les espèces susceptibles de diffuser sont les électrons, les lacunes d'oxygène et les lacunes de cérium. La concentration en lacunes de cérium sera toujours très faible devant celle des électrons et des lacunes d'oxygène car il n'y a pas lieu ici de considérer l'équilibre de l'étape 3 de grossissement. Nous pouvons donc négliger la contribution de cette espèce à la conductivité totale à condition que son coefficient de diffusion ne soit pas trop élevé.

Remarque :

Nous conserverons la notation D_i^* dans le cas de la diffusion en volume de l'espèce i de façon à distinguer ces coefficients de ceux pour lesquels nous ne savons pas si la diffusion se fait en volume ou en surface. En effet, ceci est le cas pour le processus de grossissement. Or, nous ne pouvons pas a priori considérer comme égaux les coefficients de diffusion en volume et en surface.

Finalement, la conductivité σ aura donc pour expression en utilisant E5.29. et E5.30. :

$$\sigma = \frac{q_e^2}{RT} (D_e^{\circ *} |Ce_{Ce}^{'}| + 4 D_O^{\circ *} |V_O^{\circ\circ}|) \qquad \text{(E5.31.)}$$

En établissant la relation E5.40. comme précédemment, nous démontrons en fait la loi de Nernst-Einstein (Cf. Chapitre 2). En effet, la conductivité due aux électrons σ_e peut s'écrire :

$$\sigma_e = -q_e |e| \mu_e \qquad \text{d'après (E2.2.)}$$

ou encore d'après E5.38. et E5.40. :

$$\sigma_e = \frac{-q_e}{E} j_e = \frac{-q_e}{E} D_e^{\circ *} |Ce_{Ce}^{'}| \left(\frac{-q_e E}{RT}\right)$$

soit :

$$\mu_e = \frac{-q_e}{RT} D_e^{\circ *} \qquad \text{(E2.10.) (Cf. Chapitre 2)}$$

L'expression E2.10. est bien la loi de Nerst-Einstein.

Ceci permet toutefois d'établir que les processus de diffusion envisagés pour le grossissement ou la conductivité sont en fait les mêmes, à ceci près que la diffusion qui se produit pour le grossissement ne se fait pas nécessairement en volume.

II.3.2. Expression de la conductivité en fonction de la teneur en dopant a et de la pression d'oxygène

A partir de l'expression E5.31. et des tableaux 5.10., 5.11. et 5.12., il est possible de calculer l'expression de la conductivité correspondant à chaque cas de Brouwer possible pour toutes les valeurs 2, 3 et 4 du nombre de charge du dopant.

Remarque :

Nous n'envisageons pas toutefois les cas de Brouwer où figure la concentration en lacunes de cérium car celle-ci ne peut être importante que lors du grossissement où on considère l'étape 3 de création de ces lacunes.

II.3.3. Conclusion concernant la conductivité

Les mesures de conductivité vont donc permettre de confirmer ou d'infirmer le cas théorique qui sera retenu pour expliquer les résultats expérimentaux concernant la vitesse de grossissement.

III. Validité du modèle

III.1. Nature des défauts

Le modèle de grossissement établi en II. conduit à faire un certain nombre d'hypothèses concernant la nature des défauts ponctuels à considérer. La comparaison seule des vitesses de grossissement théoriques et expérimentales ainsi que celles des courbes de conductivité théoriques et expérimentales suffiraient à établir ou non la validité de ces hypothèses. Néanmoins, il est intéressant de constater que les analyses de caractérisation des produits dopés ou non permettent de confirmer certaines d'entre elles.

III.1.1. Les ions hydroxyles

Expérimentalement, la vapeur d'eau n'a aucune influence sur le grossissement des cristallites. Ceci a été observé sur le produit initial ainsi que sur deux produits dopés par les cations Al^{3+} et La^{3+}, l'un étant ralentisseur et l'autre sans effet sur le grossissement pour une fraction atomique de 1 % de dopant. Il est donc logique de ne pas tenir compte de la vapeur d'eau ni des ions hydroxyles OH°_{O} dans l'écriture du modèle.

III.1.2. Répartition et position des cations dopants

Les analyses de diffraction des rayons X n'ont pas mis en évidence de nouvelles phases lorsque le produit initial est dopé. De plus, les analyses d'ESCA ne révèlent pas non plus la formation d'un autre oxyde en surface. Les techniques de caractérisation n'ont pas montré de ségrégation du cation dopant, ce qui est en faveur d'une répartition homogène de

celui-ci. Par ailleurs, les spectres R.M.N. indiquent que les dopants ne se positionnent pas aléatoirement dans le solide puisque des pics de résonance sont observés.

Les spectres de diffraction des rayons X montrent que le paramètre de maille du produit dopé peut être corrélé avec la dimension du cation : les cations s'insèrent donc en substitution dans le solide.

III.2. Vitesse de grossissement

III.2.1. Produit initial

III.2.1.1. Etape limitante prévue par le modèle dans le cas de produit non dopé

Le tableau ci-dessous indique les vitesses de grossissement v_i suivant l'étape i limitante dans le cas du produit initial.

i	étape	cas de Brouwer	expression de la vitesse
2	Diffusion de V_O^{∞} et de $Ce_{Ce}^{'}$	1.a. 1.b.	$v_2 \alpha P_{O_2}^{-1/6}$ $v_2 \alpha P_{O_2}^{-1/4}$ ou v_2 = constante
3	Création de $V_{Ce}^{'''}$	v_3 = constante	
5	Diffusion de $V_{Ce}^{'''}$	1.a. 1.b.	$v_5 \alpha P_{O_2}^{1/3}$ v_5 = constante
6	Anihilation des lacunes	v_6 = constante	

Tableau 5.16. :
Expression de la vitesse v_i suivant l'étape limitante i dans le cas de la cérine pure.

Dans le cas de l'étape 2 et 5 nous avons considéré les deux cas de Brouwer possibles. De plus, dans le cas de l'étape 2 de la diffusion des lacunes d'oxygène et des électrons, nous avons indiqué les deux cas limites suivant le rapport des deux flux propres de diffusion de ces deux espèces ($v_2 \alpha P_{O_2}^{-1/4}$ ou v_2 = constante).

Expérimentalement, les figures 5.1. et 5.2. montrent que la vitesse expérimentale à avancement constant est de la forme suivante, pour l'avancement D :

$$(\frac{dD}{dt})_D = k_D P_{O_2}^{-1/6} \qquad \text{(E5.2.)}$$

Il est donc possible de trouver une vitesse théorique v_i telle que cette vitesse théorique soit proportionnelle à la vitesse expérimentale à avancement constant. Le modèle considéré semble donc valable.

L'étape limitante ainsi déterminée est la diffusion des lacunes d'oxygène et des électrons, dans le cas de Brouwer 1.a. du tableau 5.10. qui est le suivant :

$$2\,|V_O^{\circ\circ}| = |Ce'_{Ce}| \quad \text{et} \quad |V_{Ce}^{''''}| << |V_O^{\circ\circ}| \quad \text{et} \quad |Ce'_{Ce}|$$

III.2.1.2. Compatibilité de l'étape limitante retenue et des valeurs des coefficients de diffusion

Si le processus est effectivement limité par la diffusion des lacunes d'oxygène dans le cas de Brouwer considéré, le coefficient de diffusion des lacunes de cérium D_{Ce} doit être plus élevé que celui des lacunes d'oxygène D_O ou des électrons D_e.

En effet, les flux de diffusion des lacunes de cérium j_{Ce} et les lacunes d'oxygène j_O sont en utilisant 1.a. :

$$\begin{cases} j_{Ce} = \dfrac{D_{Ce}}{l}\left|V_{Ce}^{''''}\right| \\ j_O = \dfrac{1}{l}\dfrac{6\,D_O D_e}{2\,D_e + 4\,D_O}\left|V_O^{\circ\circ}\right| \end{cases}$$

ou encore en considérant les trois cas limites possibles pour la diffusion des lacunes d'oxygène :

$$\left.\begin{array}{lll} j_{Ce} = \dfrac{D_{Ce}}{l}\left|V_{Ce}^{''''}\right| & & \\ j_O = \dfrac{3}{2l} D_e \left|V_O^{\circ\circ}\right| & \text{si} & D_O >> D_e \\ j_O = \dfrac{3}{l} D_O \left|V_O^{\circ\circ}\right| & \text{si} & D_O << D_e \\ j_O = \dfrac{D_O}{l}\left|V_O^{\circ\circ}\right| & \text{si} & D_O \sim D_e \end{array}\right\} \qquad \text{(E5.32.)}$$

Or, dans le cas 1.a., la concentration en lacunes de cérium est très faible devant celle des lacunes d'oxygène et des électrons soit :

$$|V_{Ce}^{''''}| << |V_O^{\circ\circ}|$$

Pour que la diffusion soit limitée par la diffusion des lacunes d'oxygène, il faut donc que le coefficient de diffusion D_{Ce} soit très grand devant D_O ou D_e.

Il est en fait aussi probable que le lanthane qui est l'impureté majeure présente dans l'oxyde de cérium étudié (Cf. Annexe 6) modifie en fait l'équation d'électroneutralité. De ce fait, dès le produit dit initial, nous nous trouverions déjà en situation de dopage par un cation. Le paragraphe suivant développe cette possibilité et ses conséquences sur l'étape limitante trouvée.

III.2.1.3. Produit initial considéré comme dopé par du lanthane

A l'aide du tableau 5.14., nous constatons que le cas 3.2.2.b. correspond également à une influence de la pression d'oxygène en $P^{-1/6}_{O_2}$, lorsque la diffusion des lacunes d'oxygène est limitante. En effet, pour ce cas de dopage par un cation de charge +3, le flux de diffusion des lacunes d'oxygène s'écrit alors :

$$j_O = \frac{3\, \overset{\circ}{j}_O \overset{\circ}{j}_e}{\overset{\circ}{j}_e + 4\, \overset{\circ}{j}_O} \qquad \text{(E5.33.)}$$

avec :

$$\overset{\circ}{j}_O = 2^{2/3}\, K_d^{1/3}\, \left(\frac{K_{Ae}}{K_{AV}}\right)^{2/3} P_{O_2}^{-1/6}$$

$$\overset{\circ}{j}_e = 2^{-1/3}\, K_d^{1/3}\, \left(\frac{K_{Ae}}{K_{AV}}\right)^{-1/3} P_{O_2}^{-1/6}$$

Toutefois, dans ce cas 3.2.2.b., l'équation d'électroneutralité s'écrit :

$$\left|(La, V_O)^{\circ}\right| = 2\left|(La, Ce_{Ce})^{''}\right| \qquad \text{(E5.34.)}$$

Or le lanthane, s'il s'associe effectivement aux lacunes d'oxygène (Cf. Chapitre 2) a en revanche une électronégativité voisine de celle du cérium. En conséquence, le cas 3.2.1.c. conviendrait mieux car il ne fait pas intervenir d'association avec les électrons. L'équation d'électroneutralité s'écrit alors :

$$\left|(La, V_O)^{\circ}\right| = \left|La'_{Ce}\right| \qquad \text{(E5.35.)}$$

Dans ce cas le flux des lacunes d'oxygène s'écrit :

$$j_O = \frac{3\, \overset{O}{j}_O \overset{O}{j}_e}{\overset{O}{j}_e + 4\, \overset{O}{j}_O} \qquad \text{(E5.36.)}$$

avec :

$$\mathring{j}_O = D_O K_{AV}^{-1}$$

$$\mathring{j}_e = D_e K_d^{1/2} K_{AV}^{1/2} P_{O_2}^{-1/4}$$

De ce fait, il est possible d'obtenir un effet de pression en $P^{-1/6}_{O_2}$ lorsque les deux flux sont approximativement du même ordre de grandeur. La figure 5.22. montre que les vitesses calculées v_1 et v_2 pour deux pressions P_1 et P_2, P_2 étant cent fois plus grande que P_1 sont telles quelle :

$$\frac{v_1}{v_2} = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{-1/6} \quad \text{si} \quad R = \frac{D_O K_{AV}^{-1}}{D_e K_d^{1/2} K_{AV}^{1/2}} \approx 1{,}5 \qquad \text{(E5.37.)}$$

Sur cette figure nous avons rappelé les vitesses expérimentales de grossissement à 133 et 13333 Pa déterminées sur le produit initial calciné sous circulation de gaz et leur dépendance avec la pression.

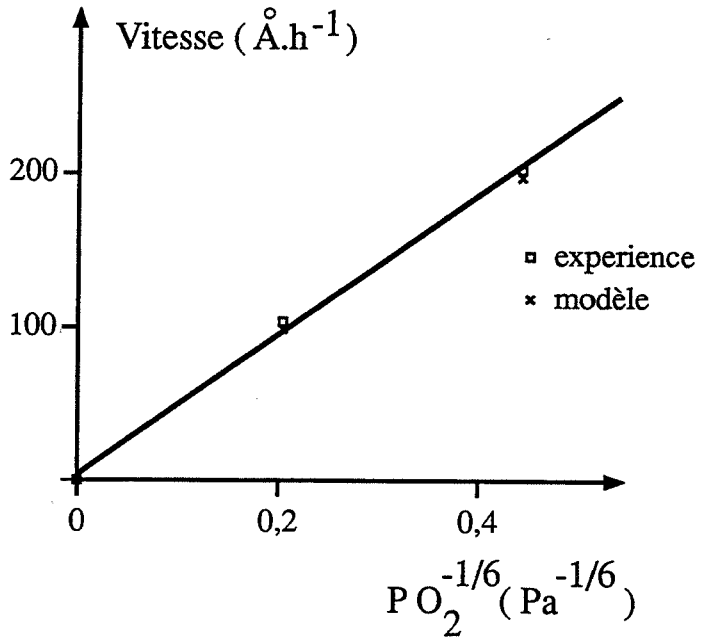


Figure 5.22. :
Comparaison des vitesses théoriques et expérimentales.

Enfin, les valeurs de la constante K de l'équilibre avec l'oxygène fournit par la bibliographie nous permettent d'établir la variation de K avec la température (Réf. 2.23) selon :

$$K = 3{,}5 \times 10^{7}\, e^{-4{,}5\times10^{5}/RT} \qquad \text{(E5.38)}$$

De ce fait, cette constante a donc pour valeur à 943 K : $K = 4 \times 10^{-18}$.

En utilisant les relations du tableau 5.13. (cas 1.a.), il vient pour les concentrations en défaut dans le cas du produit pur à 133 Pa :

$$\left|V_O^{\infty}\right| = \frac{1}{2}\left|Ce'_{Ce}\right| = 2^{-2/3} K_d^{1/3} P_{O_2}^{-1/6}$$

$$\left|V_O^{\infty}\right| \approx 3 \times 10^{-4} \%$$

Or, le lanthane est à une teneur de 0,15 % dans le produit initial. Il est donc tout à fait raisonnable de le considérer comme dopé par du lanthane.

Remarques :

R1) Les flux de diffusion théoriques que nous calculons sont en fait des flux de diffusion réels, noté $j_{réel}$, multipliés par le volume d'un site v, si les teneurs en défauts sont exprimées en fraction de site soit :

$$j_{théorique} = j_{réel} \times v \qquad \text{(E5.39.)}$$

avec v : volume d'un site.

Or, le flux de diffusion réel est le nombre d'unité de construction transporté par unité de temps et de surface, soit :

$$j_{réel} = \frac{dn}{dt} \times \frac{1}{s} \qquad \text{(E5.40.)}$$

n : nombre d'unité de construction
s : section de diffusion

Or, nous avons vu au chapitre 1 que :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dn}{dV} \times \frac{dV}{dD} \times \frac{dD}{dt} \qquad \text{(E1.1.)}$$

où : dn/dV est l'inverse du volume V
D est le paramètre mesurant l'avancement du phénomène.

Soit avec les relations E5.39., E5.40. et E1.1., il vient :

$$j_{théorique} = \frac{dn}{dt} \times \frac{1}{s} \times v$$

$$= \frac{dD}{dt} \times \frac{dV}{dD} \times \frac{1}{s} \qquad \text{(E5.41.)}$$

Ceci montre que le flux théorique est proportionnel à la vitesse expérimentale de grossissement. En effet, si on se place à un avancement donné, le terme ((dV/dD) x (1/s)) noté α sera constant, quelque soit le dopant ou la pression des gaz.

De ce fait, il doit être possible de reconstruire à partir des expressions théoriques de flux, les vitesses expérimentales de tous les produits en conservant les mêmes valeurs de α, D_O, D_e, D_{Ce}, K_3 et K_d pour tous les cas. Pour D_{Ce}, on prendra 10^2 x D_O par analogie à d'autres oxydes (ZrO_2, Al_2O_3, Réf. 2.26). Les constantes choisies sont :

$$\left.\begin{array}{l} \cdot\ \alpha = 1 \\ \cdot\ \dfrac{D_O}{l} \sim \dfrac{D_e}{l} = 2{,}5.10^{-6}\ \text{m/s} \\ \cdot\ D_{Ce} = 10^2 \times D_O \\ \cdot\ K_3 = 6 \times 10^{-18} \\ \cdot\ K_d = 4 \times 10^{-18} \end{array}\right\} \qquad \text{(E5.42.)}$$

Les courbes théoriques dépendront donc simplement des constantes d'association K_{AV} et K_{Ae}. Dans le cas du produit initial, nous avons déterminé une valeur de K_{AV} de 5 x 10^5 (Cf. E5.37.). Cette valeur n'est pas forcément la valeur exacte mais elle présente l'intérêt de pouvoir être comparée avec celles obtenues pour d'autres dopants.

R2) Les coefficients de diffusion D_O ainsi que la constante K_d sont en fait des valeurs fournies par la bibliographie.

En effet, D_O varie avec T selon (E5.38.) et D selon , l'équation suivante (Réf. 2.22) :

$$D_O = 1{,}2 \times 10^{-8}\, e^{-10^5/RT} \qquad \text{(E5.43.)}$$

Ce qui nous donne, pour une valeur de l'ordre de 35 Å à 943 K :

$$\frac{D_O}{l} = 2{,}5 \times 10^{-6}\ \text{m/s} = 10^{-5}\ \text{m/s}$$

Or, nous constatons sur la figure 5.24. qu'en choisissant un coefficient α de proportionnalité égal à l'unité (Cf. R.1.), nous obtenons quasiment les valeurs de vitesses mesurées expérimentalement.

Toutefois, les coefficients de diffusion du phénomène étudié ici peuvent être différents de ceux obtenus dans la bibliographie, le phénomène pouvant se

produire en surface. De ce fait, ces coefficients tout en gardant les mêmes rapports entre eux, peuvent être sous-estimés. La valeur de α égale à 1 ne serait alors qu'une coïncidence.

III.2.1.4. Conclusions concernant la cérine initiale

Le grossissement du produit initial apparait limité par la diffusion des lacunes d'oxygène, que celui-ci soit considéré comme pur ou dopé par du lanthane. De plus, nous avons déterminé des valeurs des constantes K_3, K_d, D_O, D_{Ce}, D_e, K_{AV} ainsi qu'un coefficient de proportionnalité α entre le flux théorique et la vitesse expérimentale de façon à observer l'effet en $P^{-1/6}_{O_2}$ et de façon à obtenir un flux théorique qui soit approximativement égal à la vitesse expérimentale.

Or, nous verrons ultérieurement dans l'étude des produits dopés que ces constantes, exceptée la constante d'association K_{AV} permettent effectivement de reconstruire toutes les vitesses expérimentales de tous les produits étudiés moyennant un choix correct des constantes d'association K_{Ae} et K_{AV}, en accord avec l'électronégativité de ces produits pour la première et avec les données fournies par la bibliographie pour la seconde. Ceci permettra de confirmer la validité de cette interprétation. Enfin, nous verrons que l'effet des anions, présenté dans le paragraphe suivant est en accord avec une étape limitante de diffusion des lacunes d'oxygène.

III.2.1.5. Effet des anions

Les ions nitrates et chlorures sont éliminés sous forme de départ gazeux à la température de calcination qui est de 943 K d'après les expériences de thermodésorption. En effet, sur les produits dopés par de l'acide nitrique ou chlorhydrique, nous avons pu observer un dégagement de monoxyde d'azote, de chlorure et d'oxygène respectivement. Nous pouvons donc considérer les équilibres suivants :

$$NO_{3_O}^{\circ} + V_O^{\infty} + 3\,Ce_{Ce}^{'} \overset{K_{d_{NO_3}}}{\rightleftharpoons} NO\uparrow + 2O_O^x + 3\,Ce_{Ce}^x$$

$$O_O^x + 2\,Cl_O^{\circ} + 2\,Ce_{Ce}^x \overset{K_{d_{Cl_2}}}{\rightleftharpoons} 2\,Ce_{Ce}^{'} + 2\,V_O^{\infty} + \frac{1}{2}Cl_2 + \frac{1}{2}O_2$$

Les constantes de ces équilibres sont très élevées puisque les anions quittent effectivement le solide. Nous pouvons alors observer que la décomposition des ions nitrates s'accompagnera d'une diminution de la concentration en lacunes d'oxygène et en électrons alors que celui des chlorures produit l'effet inverse. Expérimentalement, nous avons constaté que la présence intiale de nitrates dans le produit calciné ralentissait le grossissement alors que celle de chlorures l'accélérait. Que le produit initial soit ou non considéré comme dopé par du lanthane, la vitesse de grossissement dans le cas d'une diffusion des lacunes d'oxygène dépend de la concentration en lacunes d'oxygène dans le premier cas et de la concentration en électrons et en lacunes d'oxygène dans le second cas, selon :

1er cas : produit pur $\quad j_O = D_O \, |V_O^{\circ\circ}| \quad$ avec $D_O \sim D_e$

2nd cas : dopé par La^{3+} $\quad j_O = D_O \dfrac{3\,|V_O^{\circ\circ}|\;|Ce_{Ce}'|}{4\,|V_O^{\circ\circ}| + |Ce_{Ce}'|}$ $\quad$ soit $\begin{cases} j_O = \dfrac{3}{4} D_O \, |Ce_{Ce}'| \;\text{ si }\; |V_O^{\circ\circ}| >> |Ce_{Ce}'| \\ j_O = 3\, D_O \, |V_O^{\circ\circ}| \;\text{ si }\; |V_O^{\circ\circ}| << |Ce_{Ce}'| \\ j_O = D_O \, |V_O^{\circ\circ}| \;\text{ si }\; 2\,|V_O^{\circ\circ}| = |Ce_{Ce}'| \end{cases}$

Les deux expressions sont des fonctions croissantes de la concentration en lacunes d'oxygène, la seconde étant également une fonction croissante de la concentration en électrons. Dans le cas d'une diffusion limitante des lacunes d'oxygène, le modèle prévoit donc une augmentation de la vitesse de grossissement avec la concentration en lacunes d'oxygène pour la cérine initiale pure et une augmentation de la vitesse de grossissement avec la concentration en lacunes d'oxygène et en électrons pour la cérine initiale considérée comme dopée au lanthane. Les résultats expérimentaux sont donc bien en accord avec une diffusion limitante des lacunes d'oxygène. En effet, la vitesse de grossissement d'un produit dopé par des nitrates est plus faible que celle du produit non dopé alors que la décomposition des nitrates implique une réduction de la concentration en lacunes d'oxygène et en électrons. Au contraire, les chlorures accélèrent le phénomène de grossissement et leur thermodésorption s'accompagne d'une augmentation de la concentration en lacunes d'oxygène et en électrons.

Remarques :

R1) Les ions nitrates ont de plus un comportement particulier. En effet, en thermodésorption, donc sous vide, on observe leur départ vers 553 et 723 K. Or, les échantillons qui sont ainsi analysés ont déjà été calcinés pendant quatre heures à 723 K sous air. Tout se passe donc comme si la présence d'oxygène ralentissait fortement le départ des nitrates. Ceci nous suggère d'écrire un second équilibre concernant les nitrates :

$$V_O^{\circ\circ} + Ce_{Ce}' + NO + O_2 \overset{K_d' NO_3}{\rightleftharpoons} NO_3^{\circ} + Ce_{Ce}^{x}$$

Si les deux équilibres concernant les ions nitrates ont lieu en même temps, le bilan obtenu est :

$$O_2 + 2\,V_O^{\cdot\cdot} + 4\,Ce_{Ce}' \overset{K}{\rightleftharpoons} 2\,(O_O)^x + 4\,(Ce_{Ce})^x$$

Ceci permet d'écrire l'équilibre entre la cérine dopée par les ions nitrates et l'oxygène selon :

$$(K_d\, NO_3\, K_d'\, NO_3)^{1/2} = P_{O_2}^{1/2}\, |V_O^{\circ\circ}|\; |Ce_{Ce}'|^2$$

Ceci montre que l'effet des nitrates peut se résumer en fait à une modification de la constante K_d de l'équilibre avec l'oxygène. L'effet des nitrates étant

ralentisseur, cette constante K_d sera plus faible lorsque le produit contient des nitrates.

R2) La cérine initiale contient des carbonates. Or, ces ions ne semblent pas perturber le système.

Ceci est en faveur d'ions carbonates CO^{2-}_3. En effet, ceux-ci donnent lieu à des défauts non chargés $(CO_3)^x_O$. De plus, leur départ ne modifie pas les concentrations en lacunes d'oxygène et en électrons car il s'écrit :

$$CO^x_{3_O} \rightleftharpoons CO_2 \nearrow + O^x_O$$

III.2.2. Produits dopés par des cations

Pour tester la validité du modèle, nous allons voir s'il est possible à partir des cas théoriques à notre disposition de calculer une vitesse théorique qui soit égale à la vitesse expérimentale et celà quelle que soit la pression considérée. Pour celà, nous utiliserons les constantes α, K_3, D_O, D_{Ce}, D_e, K_d déjà déterminées pour le produit initial. Ces courbes seront alors caractérisées par les valeurs des constantes d'associations K_{AV} et K_{Ae} respectivement avec les lacunes d'oxygène et les électrons. Toutefois, ces valeurs de K_{AV} et K_{Ae} devront être en accord avec l'électronégativité d'une part, et les valeurs relatives de K_{AV} fournies par la bibliographie d'autre part.

L'échelle d'électronégativité choisie est celle de Pauling (Réf. 5.3). Nous rappelons dans le tableau 5.17. les valeurs relatives aux éléments concernés.

Elément Ca	Ca	La	Ce	Y	Th	Mg	Zr	Sc	Al	Si
Electronégativité	1	1,1	1,12	1,2	1,3	1,31	1,33	1,36	1,61	1,9

Tableau 5.17. :
Electronégativité des éléments dopants.

Plus l'électronégativité du dopant sera élevée par rapport à celle du cérium, plus la constante K_{Ae} sera élevée. Pour les éléments d'électronégativité proche de celle du cérium, par exemple Ca et La, celle-ci sera considérée comme nulle.

Par ailleurs, l'étude bibliographique nous permet de classer les constantes K_{AV} des dopants dans l'ordre suivant :

$$K_{AV}(La^{3+}) \sim K_{AV}(Y^{3+}) \sim K_{AV}(Al^{3+}) << K_{AV}(Sc^{3+}) < K_{AV}(Ca^{2+}) < K_{AV}(Mg^{2+})$$

Ceci est valable pour des teneurs de 1 à 3 %.

Par ailleurs, pour des teneurs de 10 % et plus, il semblerait que toutes les constantes d'association augmentent. Ceci est expliqué soit par le fait que la loi d'action de masse n'est alors plus applicable pour des teneurs trop élevées, soit par une diffusion génée par le cation. En effet, une modélisation (Réf. 2.44 et 2.45) basée sur l'exclusion de certains chemins de diffusion des lacunes d'oxygène permet de prévoir la diminution de la conductivité ionique observée aux fortes teneurs (dès 10 % pour le lanthane).

III.2.2.1. Dopant de nombre de charge 4

III.2.2.1.1. Calcul de la vitesse théorique

Les dopants utilisés sont le thorium, le zirconium et le silicium par ordre d'électronégativité croissante. Tous ces éléments ont une électronégativité supérieure à celle du cérium. Nous avons donc considéré le cas de Brouwer 4.2.c. du tableau 5.13. qui envisage des associations du cation dopant avec les électrons, avec une constante K_{Ae} d'association. Les figures 5.23ai. et 5.23bi. montrent les courbes des flux théoriques de diffusion des lacunes d'oxygène (indice ai) et de diffusion des lacunes de cérium (indice bi) en fonction de la teneur en dopant a. L'indice i correspond à une valeur de K_{Ae} fixée. A partir de ces flux de diffusion, nous avons déterminé le flux mixte qui est donc l'expression de la vitesse théorique suivant l'équation (E1.4.) que nous avons indiqué au chapitre 1 :

$$j_{mixte} = \frac{j_O + j_{Ce}}{j_O j_{Ce}}$$

Les courbes de flux mixte en fonction de la teneur en dopant sont celles de la figure 5.23ci. L'indice i correspond toujours à la même valeur de K_{Ae}. Les constantes K_3, K_d, D_O, D_{Ce}, D_e et α sont les mêmes que celles utilisées dans le cas du produit initial.

***Remarque** : pour tous les graphes du paragraphe III.2.2, les courbes en traits pleins et en pointillés correspondent respectivement à des pressions d'oxygène de 133 et 13333 Pa.*

III.2.2.1.2. Effet de K_{Ae} sur la vitesse théorique

Sur la figure 5.23c1. qui correspond à une valeur assez faible de la constante K_{Ae}, nous observons que la vitesse théorique passe par un maximum. De plus, l'effet de pression est d'abord ralentisseur puis devient quasiment nul pour des valeurs de a supérieures au maximum. Enfin, les vitesses à 5 et 10 % restent relativement élevées, de l'ordre de 100 Å h^{-1}. Les courbes des flux de diffusion des lacunes d'oxygène et de cérium des figures 5.23a1. et 5.23b1. permettent d'établir que la diffusion des lacunes d'oxygène limite le processus aux faibles valeurs de a alors qu'aux valeurs élevées, les deux phénomènes de diffusion sont limitants.

Lorsque K_{Ae} augmente, la figure 5.23c2. montre que la courbe de vitesse en fonction de a passe également par un maximum. Toutefois, ce maximum est décalé vers des valeurs de a plus faibles. L'effet de la pression d'oxygène varie également avec a. Mais cette fois ci, nous observons une inversion de cet effet qui devient accélérateur aux fortes valeurs de a. Les valeurs des vitesses obtenues à 5 et 10 % sont plus faibles que précédemment et sont respectivement de 30 et 10 Å h^{-1}. Les courbes 5.23a2. et 5.23b2. montrent qu'il y a un changement de phénomène limitant la diffusion. En effet, aux faibles valeurs de a, j_O est plus faible que j_{Ce}, ceci étant inversé aux fortes valeurs de a.

Pour une valeur de K_{Ae} encore supérieure (Figure 5.23c3), il n'est plus possible d'observer de maximum. La vitesse est nulle dès la teneur de 1 %. Les figures 5.23a3. et 5.23b3. montrent que le processus est alors limité par la diffusion des lacunes de cérium. L'effet de pression théoriquement accélérateur est difficile à visualiser sur la courbe vu les faibles vitesses.

III.2.2.1.3. Comparaison des vitesses théoriques et expérimentales

Les vitesses de grossissement expérimentales des produits dopés par le thorium, le zirconium et le silicium sont ceux des figures 5.23d1., 5.23d2. et 5.23d3. respectivement. En passant de la courbe du thorium, à celle du zirconium puis à celle du silicium, nous pouvons faire exactement les mêmes observations que celles faites précédemment sur les courbes théoriques. Or, ces cations sont d'électronégativité croissante donc de constante K_{Ae} croissante. Ceci montre que le cas de Brouwer 4.2.c. retenu permet effectivement d'expliquer l'effet du dopant de nombre de charge 4, à condition de considérer un flux mixte de diffusion théorique. Pour ce qui est des autres cas de Brouwer possibles, aucun ne permet de rendre compte de toutes les courbes expérimentales.

Remarques :

R1) L'utilisation du flux mixte de diffusion se justifie par le fait qu'on observe expérimentalement une inversion de l'effet de la pression avec la teneur en dopant, ce qui ne serait pas possible en ne considérant qu'un seul des deux phénomènes de diffusion. D'autre part, pour calculer les flux théoriques nous avons utilisé les mêmes constantes que celle du produit initial et le calculs montrent que dans ces conditions, les flux j_O et j_{Ce} peuvent être effectivement du même ordre de grandeur, le rapport de ces deux flux étant lié à la valeur de K_{Ae} (Cf. figures 5.23a1., a2., a3. et 5.23b1., b2., b3.).

R2) Les constantes K_3, D_O, D_e, D_{Ce}, K_d permettent effectivement de calculer des vitesses théoriques proches des valeurs des vitesses expérimentales. Toutefois, en regardant attentivement ces courbes, on peut observer que les valeurs obtenues pour le thorium sont surestimées. Par ailleurs, l'intersection des courbes tracées à forte et faible pression obtenue pour le zirconium n'est pas tout à fait adéquate. De plus, les électronégativités de ces deux cations restent tout de même relativement proches (1,33 pour Zr et 1,3 pour Th dans l'échelle de Pauling). Nous avons alors recalculé pour ces deux cations des vitesses théoriques en prenant des valeurs de K_d de 10^{-18} pour le thorium et 410^{-17} pour le zirconium soit respectivement une valeur plus faible que la constante K_d initiale (410^{-18}) pour le produit dopé par le thorium et plus forte pour le zirconium. Les valeurs de K_{Ae} déterminées sont alors respectivement de 500 et 750, ce qui serait en meilleur accord avec les électronégativités voisines du thorium et du zirconium. De plus, les figures 5.24.1. et 5.24.2., par comparaison aux courbes expérimentales, montrent que ces constantes conviennent mieux. En effet, la vitesse théorique passe alors par des maximum de l'ordre de 100 à 150 Å h^{-1} pour la figure 5.24.1, ce qui correspond mieux aux valeurs expérimentales du produit dopé par Th^{4+}. Pour le produit dopé au zirconium, l'intensité du maximum est plus forte que précédemment et nous observons surtout que l'inversion des effets de pression se produit vers 0,5 %, ce qui est en parfait accord avec les résultats expérimentaux.
Les faibles variations de la constante K_d d'un produit à un autre peuvent d'abord s'expliquer par la présence d'un dopant différent (Cf. Chapitre 2). Mais ceci peut être également dû à la teneur résiduelle en nitrates différentes de ces deux produits. Le tableau 5.3. montre que le produit dopé par du thorium à 2 % contient une quantité de nitrates faiblement supérieure à celle du produit de départ (0,006 %) alors que celle du produit dopé par du zirconium à 2 % également est inférieure au seuil de détection de la méthode de mesure (~0 %). Or, la présence de nitrates peut éventuellement modifier la valeur de K_d comme nous l'avons vu en III.2.1.5.

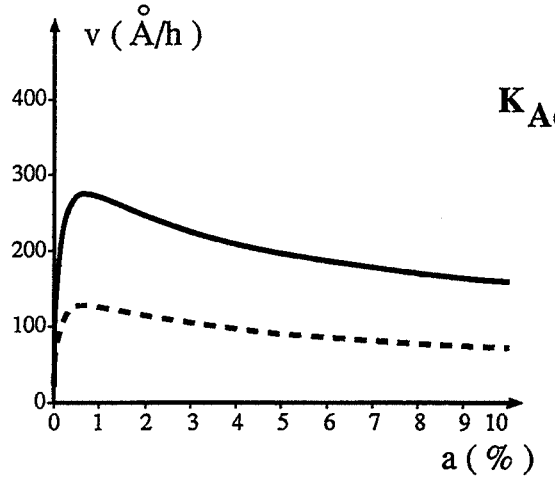


fig.5 23a$_1$

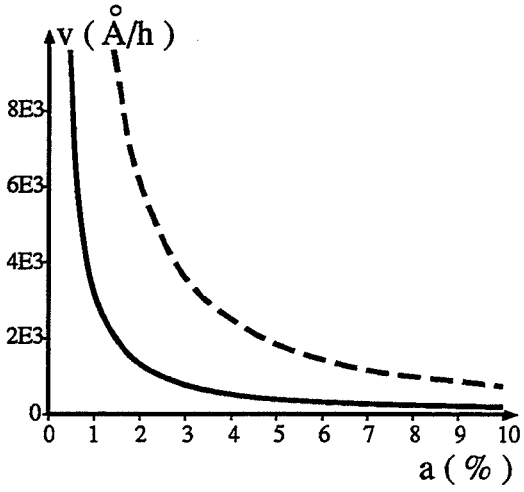


fig.5 23b$_1$

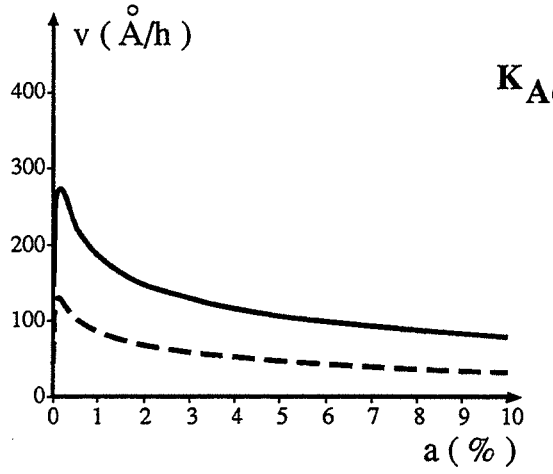


fig.5 23a$_2$

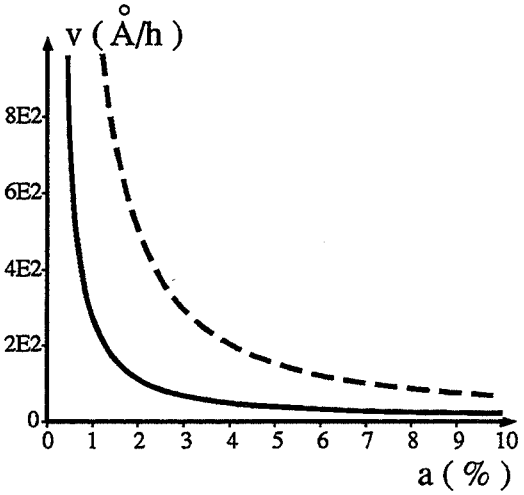


fig.5 23b$_2$

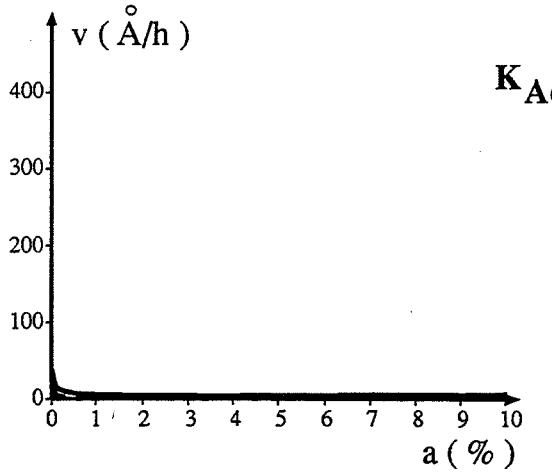


fig.5 23a$_3$

j_O

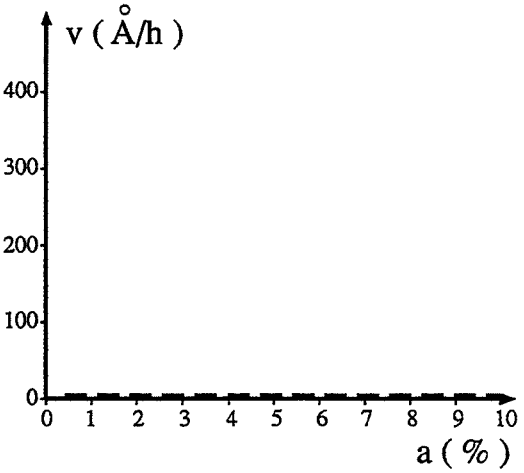


fig.5 23b$_3$

j_{Ce}

Figures 5.23 ai. et 5,23 bi. :
Vitesses théoriques dans le cas d'un dopant de nombre de charge 4 pour une étape liminante de diffusion des lacunes d'oxygène (ai) ou des lacunes de cérium (bi) .
——0,13 kPa ; - - - -13,3 kPa

j mixte

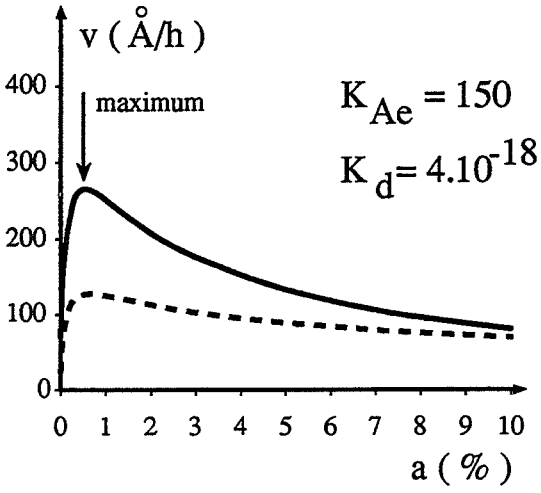


fig.5 23c$_1$

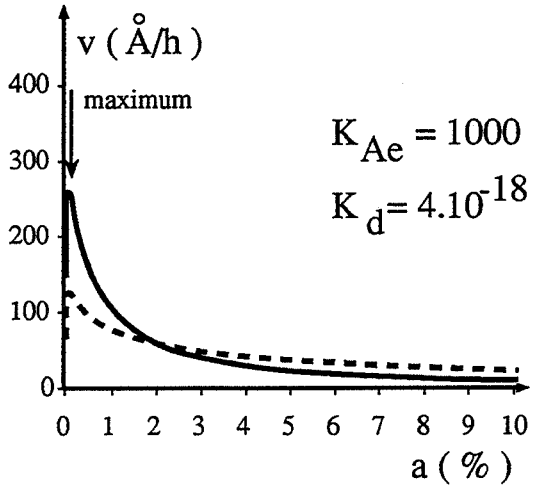


fig.5 23c$_2$

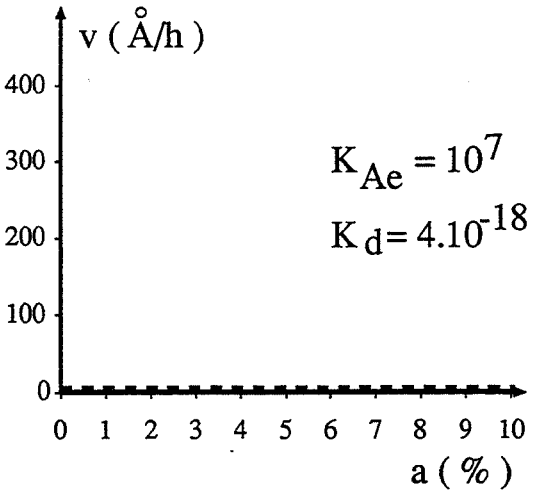


fig.5 23c$_3$

Figures 5.23 ci. :
Vitesses théoriques dans le cas d'un dopant de nombre de charge 4 pour une étape liminante mixte de diffusion des lacunes de cérium et d'oxygène.
——— 0,13 kPa ; - - - - 13,3 kPa

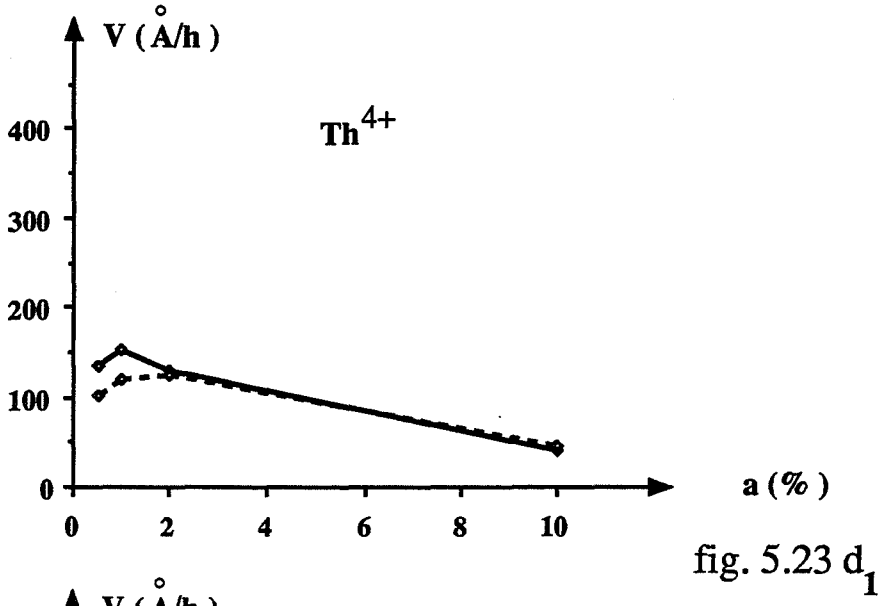


fig. 5.23 d_1

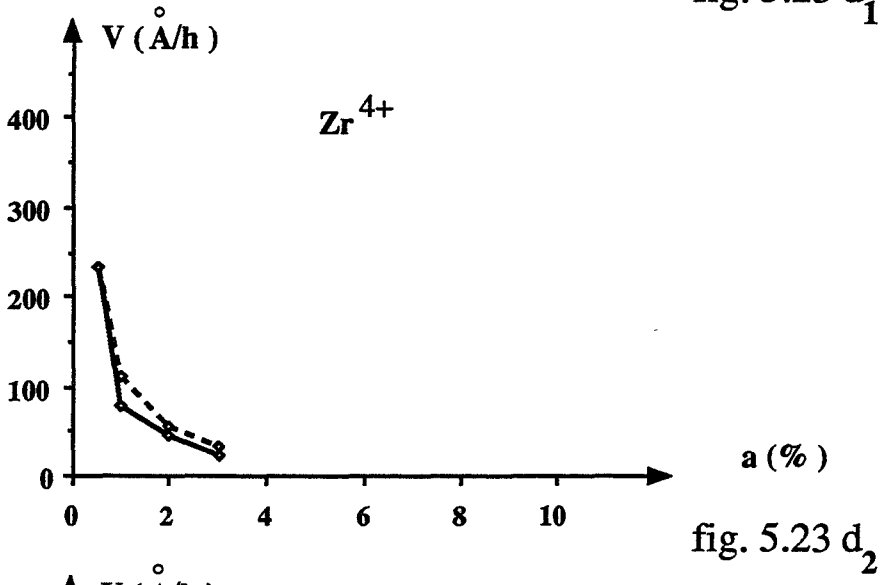


fig. 5.23 d_2

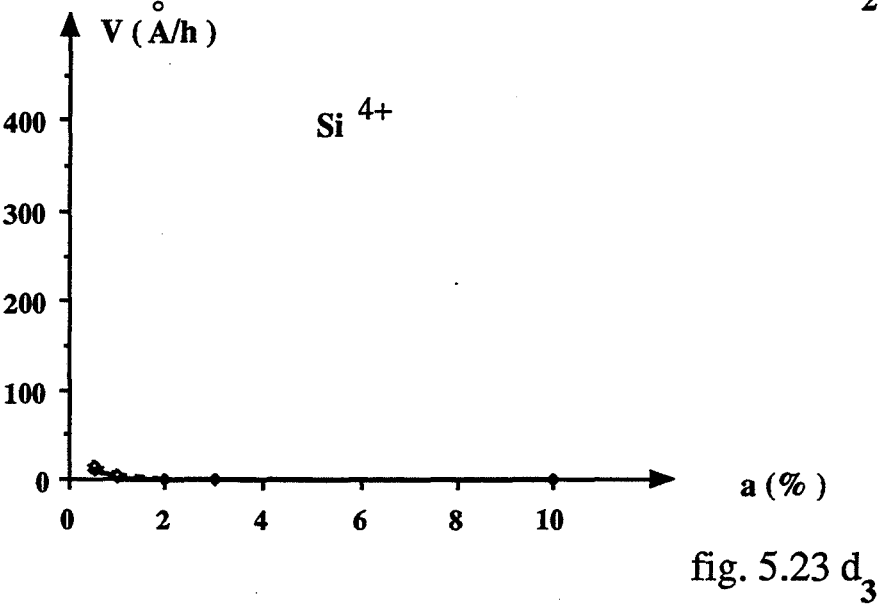


fig. 5.23 d_3

Figure 5.23di. :
Vitesses expérimentales des produits dopés par un dopant de nombre de charge 4.

—— **0,13 kPa** ; ----- **13,3 kPa**

III.2.2.1.4. Conclusion concernant les dopants de nombre de charge +4

Expérimentalement, nous avons constaté que plus l'élément dopant de charge +4 était électronégatif, plus il ralentissait le phénomène de grossissement. En corrélant les valeurs des constantes d'association K_{Ae} du dopant avec les électrons et l'électronégativité de l'élément dopant, le modèle rend précisément compte de cet effet.

III.2.2.2. Dopant de nombre de charge 2

III.2.2.2.1. Calcul des vitesses théoriques

Les dopants utilisés sont le calcium et le magnésium. L'électronégativité de ces deux éléments est assez différente puisque le calcium est moins électronégatif que le cérium (1 pour 1,12) alors que le magnésium l'est plus (1,3).

La bibliographie nous indique également que ces deux cations sont associés aux lacunes d'oxygène, l'association étant plus forte dans le cas du magnésium. Pour le calcium, nous avons donc choisi de calculer la vitesse théorique à partir du cas 2.2.1.c. du tableau 5.15., qui correspond au cas où la constante d'association des lacunes est grande devant celle des électrons, du fait de l'électronégativité assez faible de cet élément par rapport au cérium.

Les courbes des flux de diffusion des lacunes d'oxygène, des lacunes de cérium et le flux mixte en fonction de la teneur en dopant sont celles des figures 5.25a0, 5.25b0 et 5.25c0. En revanche, dans le cas du magnésium, nous avons retenu le cas 2.2.1.d. où les deux phénomènes d'association, celui des lacunes d'oxygène et celui des électrons sont pris en compte, car le magnésium est plus électronégatif que le calcium. Toutefois, nous avons tracé les courbes théoriques pour deux valeurs du rapport K_{Ae}/K_{AV} :

$$\begin{cases} (K_{Ae}/K_{AV})_1 = 2.10^{-8} \\ (K_{Ae}/K_{AV})_2 = 10^{-1} \end{cases}$$

Les courbes des flux de diffusion des lacunes d'oxygène, des lacunes de cérium et le flux mixte sont respectivement les figures 5.25a1. et 5.25a2., 5.25b1. et 5.25b2., 5.25c1. et 5.25c2., l'indice 1 et 2 correspondant aux deux valeurs du rapport K_{Ae}/K_{AV}.

Remarque :

Un rapport de K_{Ae}/K_{AV} aussi faible que 2.10^{-8} est tout à fait cohérent avec le cas 2.2.1.d. En effet, dans ce cas la conservation du dopant et l'électronégativité s'écrivent respectivement (Cf. Tableau 5.12.) :

$$a = |(M, V_O)^x| \quad \text{et} \quad 2(V_O^{\circ\circ}) = 3\,|(M, Ce_{Ce})^{'''}| \qquad (2.2.1.d.)$$

Ceci indique que l'association des lacunes d'oxygène est effectivement forte devant celle des électrons puisque nous pouvons négliger $|(M, Ce_{Ce})^{'''}|$ devant $|(M, V_O)^x|$.

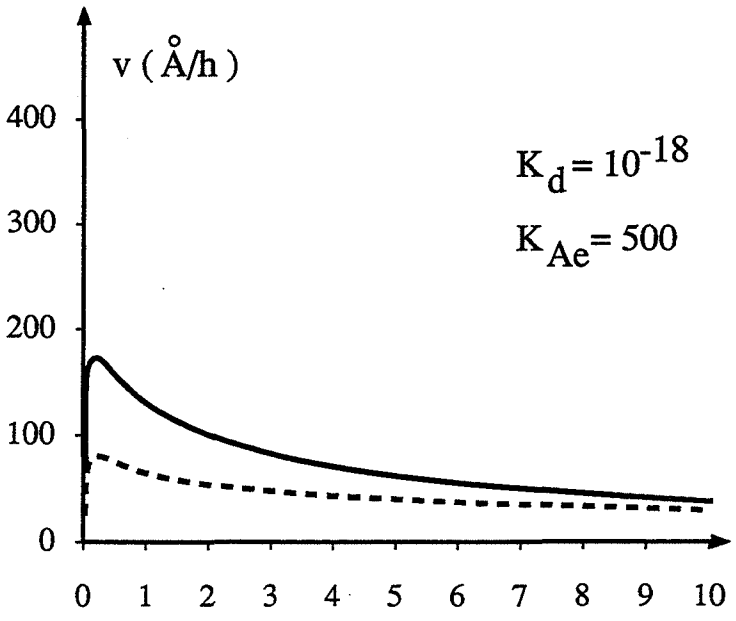


fig.5 24-1

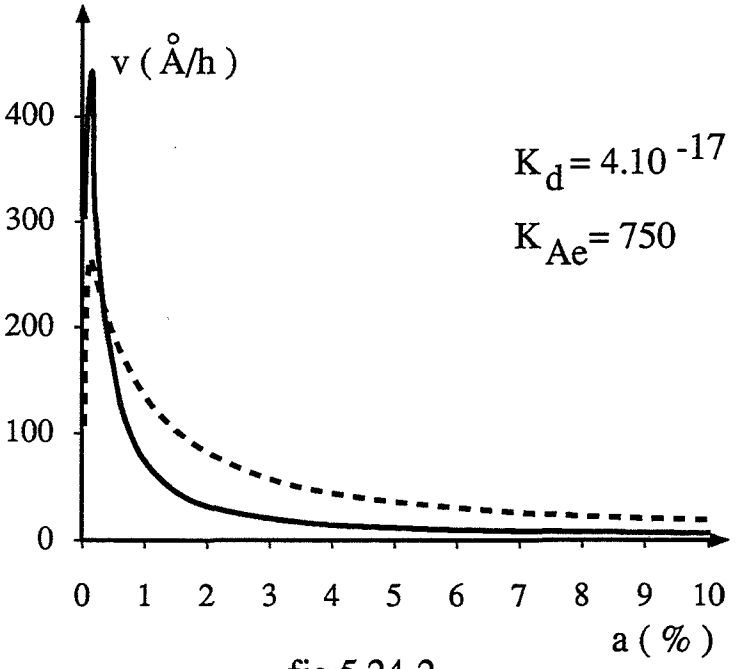


fig.5 24-2

Figures 5.24.1 et 5.24.2. :
Vitesses théoriques dans le cas d'un dopant de nombre de charge 4 pour une étape liminante mixte de diffusion des lacunes de cérium et d'oxygène en ajustant la constante K_d d'équilibre avec l'oxygène.
—— 0,13 kPa ; - - - 13,3 kPa

III.2.2.2.2. Comparaison des vitesses théoriques et expérimentales

III.2.2.2.2.1. Cas du calcium

La courbe expérimentale de vitesse de grossissement du produit dopé par du calcium en fonction de la teneur en dopant est celle de la figure 5.25d0.

Sur cette courbe nous pouvons observer que pour les deux valeurs de pression considérée, la courbe passe par un maximum assez peu marqué qui est toutefois décalé vers des valeurs de a plus faibles lorsque la pression augmente.

L'effet de la pression est ralentisseur sur tout le domaine à étudier. Sur la courbe théorique de la figure 5.26c0., qui correspond à une valeur de la constante d'association K_{AV} de 3.10^9, nous pouvons faire exactement les mêmes observations. Le cas 2.2.1.c. convient donc pour décrire la vitesse de grossissement du produit dopé par du calcium. De plus, nous constatons que nous obtenons à nouveau un ordre de grandeur satisfaisant des intensités des vitesses en utilisant toujours les mêmes valeurs des constantes K_3, D_O, D_e, D_{Ce} et α. Les valeurs relatives des flux de diffusion théoriques des lacunes d'oxygène (Figure 5.25a0.) et de diffusion des lacunes de cérium (Figure 5.25b0.) montrent que dans ces conditions le phénomène de grossissement est limité par la diffusion des lacunes d'oxygène. Enfin, la valeur de la constante K_{AV} (3.10^9) d'association des lacunes d'oxygène et du calcium est supérieure à celle déterminée pour l'association du lanthane et des lacunes d'oxygène pour le produit initial (5.10^5). Ceci est en accord avec les données fournies par la bibliographie selon lesquelles les constantes d'association des lacunes d'oxygène avec le dopant sont plus élevées pour un dopant de nombre de charge +2 que pour un dopant de nombre de charge +3.

III.2.2.2.2.2. Cas du magnésium

La figure 5.25d1. nous montre l'évolution de la vitesse expérimentale de grossissement du magnésium en fonction de la teneur a en dopant. Cette courbe nous permet de constater que la vitesse de grossissement est faible (de l'ordre de 15 Å h^{-1}) pour toutes les teneurs a envisagées. Cette vitesse constitue quasiment un palier aux deux valeurs de pressions considérées, l'effet de cette pression étant difficile à préciser certainement en raison des faibles valeurs de vitesse.

Les deux courbes théoriques 5.25c1. et 5.25c2 sont toutes les deux en accord avec les résultats expérimentaux dont nous disposons. Ceci signifie que le cas 2.2.1.d. convient pour décrire le phénomène de grossissement, c'est-à-dire que la présence simultanée de défauts associés aux électrons et aux lacunes permet d'expliquer une faible valeur de vitesse. Mais nous ne pouvons pas alors savoir quel est le phénomène limitant. En effet, dans le cas de la figure 5.25c1., le flux de diffusion des lacunes d'oxygène est limitant (Figures 5.25a1. et 5.25b1.) alors que pour le cas 5.25c2., le flux de diffusion des lacunes de cérium est plus faible que celui des lacunes d'oxygène (Figures 5.25a2. et 5.25b2.). Toutefois, l'électronégativité du magnésium ainsi que la valeur de la constante d'association déterminée dans le cas du calcium sont en faveur d'une valeur faible du rapport K_{Ae}/K_{AV} pour le magnésium. En effet, la constante d'association des lacunes d'oxygène est théoriquement plus élevée dans le cas du magnésium que dans celui du calcium, celle-ci valant 3.10^9. Par ailleurs, l'électronégativité du magnésium étant de 1,3, nous pouvons à l'aide des valeurs de K_{Ae} établies pour le thorium et le zirconium évaluer la constante K_{Ae}. Cette valeur sera de l'ordre de 10^3. De ce fait, la valeur du rapport K_{Ae}/K_{AV} est probablement plus proche de 2.10^{-8} (Figure 5.25c1.) que de 10^{-1} (Figure 5.25c2).

Remarque :

Nous aurions pu conserver le même cas pour le magnésium et le calcium avec une constante K_{AV} beaucoup plus forte pour Mg^{2+}. Cependant, ceci n'est pas possible. En effet, lorsque l'on considère le cas limite où la constante K_{AV} devient infinie, nous obtenons alors les cas 2.2.1.a. ou 2.2.1.b. où les équations de conservation du dopant ou d'électroneutralité s'écrivent :

$$a = |(M, V_O)^x|$$
$$2|V_O^{\circ\circ}| = |Ce'_{Ce}| \quad \text{ou} \quad 2|V_O^{\circ\circ}| = 4|V''''_{Ce}| \qquad \text{(2.2.1.a. ou 2.2.1.b.)}$$

Ces équations sont écrites pour un produit exempt d'impuretés initialement. Si l'on considère que le produit est faiblement dopé par du lanthane, l'électroneutralité devient :

$$(La, V_O)^{\circ} = (La_{Ce})'$$

Ceci signifie que nous nous retrouvons exactement dans le cas du produit initial, non dopé par du calcium. Nous ne pouvons donc pas obtenir une vitesse très faible en considérant une valeur de K_{AV} très élevée sans considérer qu'il y ait également des associations entre le dopant et les électrons.

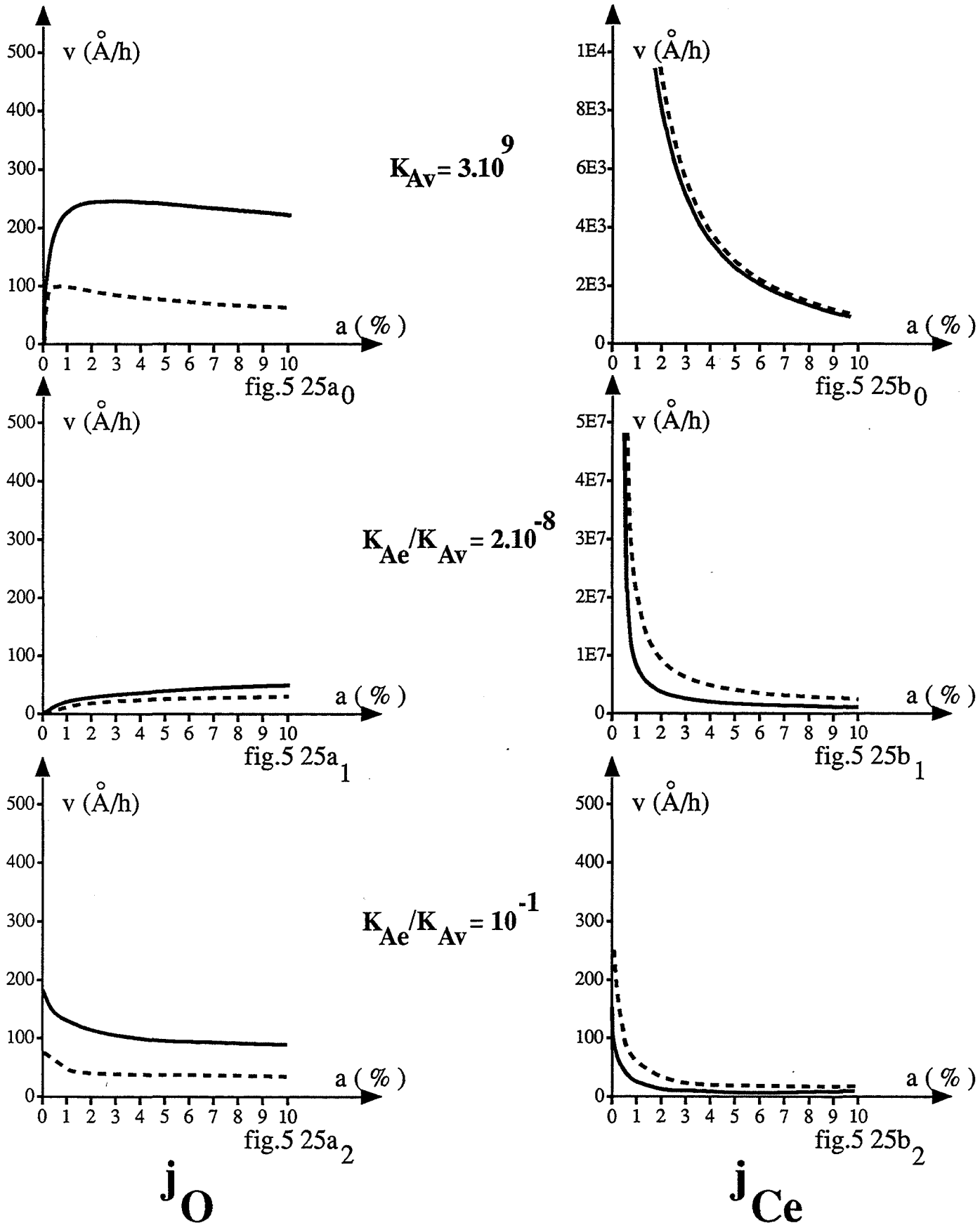
III.2.2.2.3. Conclusion concernant les cations de nombre de charge 2

Nous avons pu déterminer deux cas prévus par le modèle, rendant compte des effets expérimentaux observés pour les produits dopés par du calcium et du magnésium. Ces cas sont en accord avec les valeurs d'électronégativité respectives de ces cations. La valeur faible de la vitesse de grossissement du magnésium peut en effet s'expliquer par la présence simultanée de cations dopants associés aux électrons et aux lacunes d'oxygène.

III.2.2.3. Dopant de nombre de charge +3

III.2.2.3.1. Calcul des vitesses théoriques

Les dopants utilisés sont l'yttrium et le lanthane d'une part, et l'aluminium et le scandium d'autre part. Les deux premiers cations ont une électronégativité assez proche de celle du cérium (1,2 et 1) alors que les deux autres ont une électronégativité plus élevée (1,6 et 1,4). Tous ces cations sont associés aux lacunes d'oxygène.



Figures 5.25 ai. et 5.25 bi. :
Vitesses théoriques dans le cas d'un dopant de nombre de charge 2 pour une étape liminante de diffusion des lacunes d'oxygène (ai) ou des lacunes de cérium (bi) .
—— 0,13 kPa ; - - - -13,3 kPa

j_{mixte}

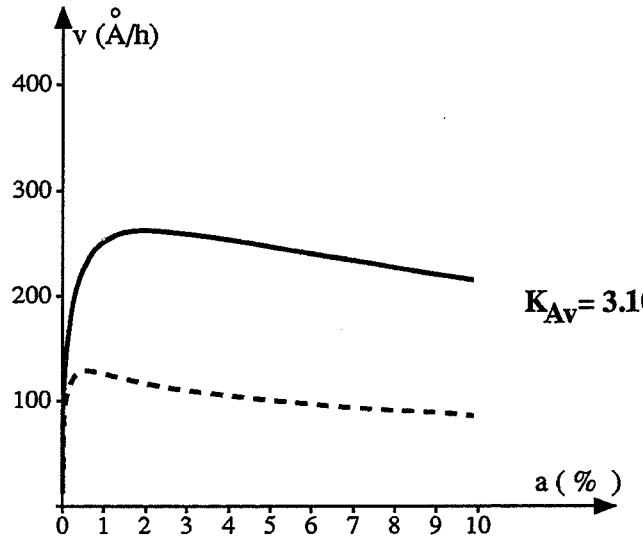


fig. 5.25c$_0$

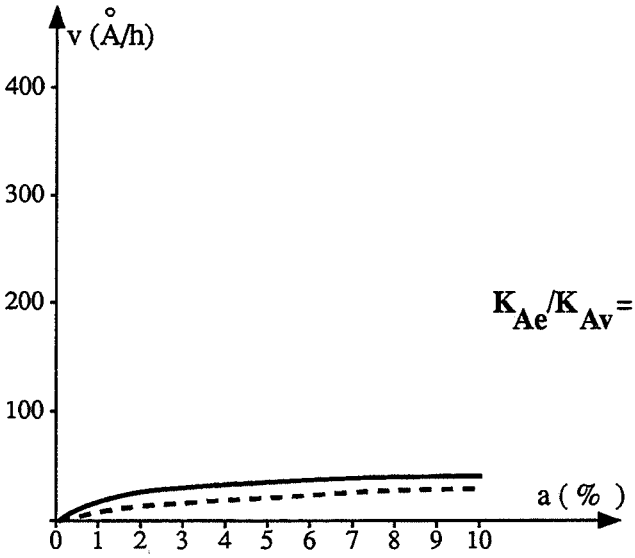


fig. 5.25c$_1$

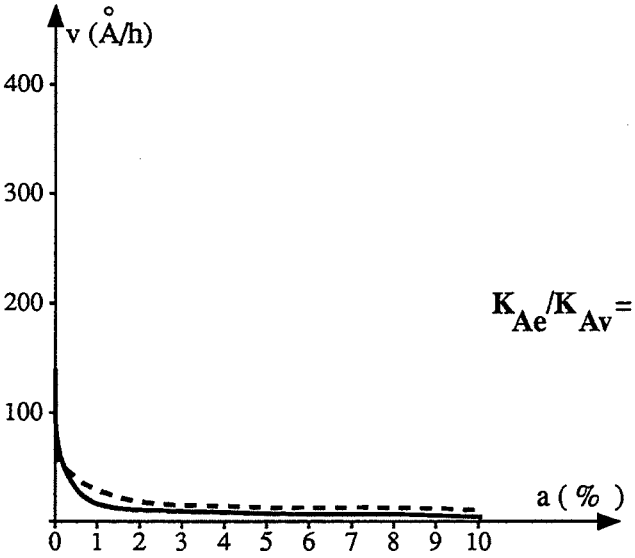


fig. 5.25c$_2$

Figures 5.25 ci. :
Vitesses théoriques dans le cas d'un dopant de nombre de charge 2 pour une étape liminante mixte de diffusion des lacunes d'oxygène et de cérium.
——— 0,13 kPa ; - - - - 13,3 kPa

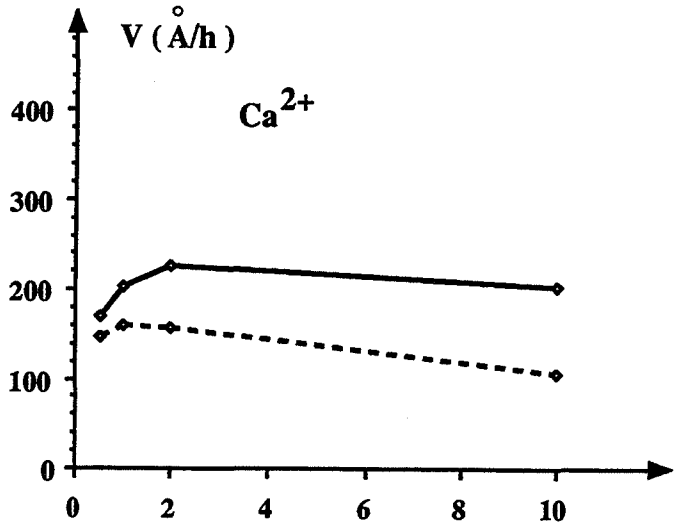


fig. 5.25 d_0

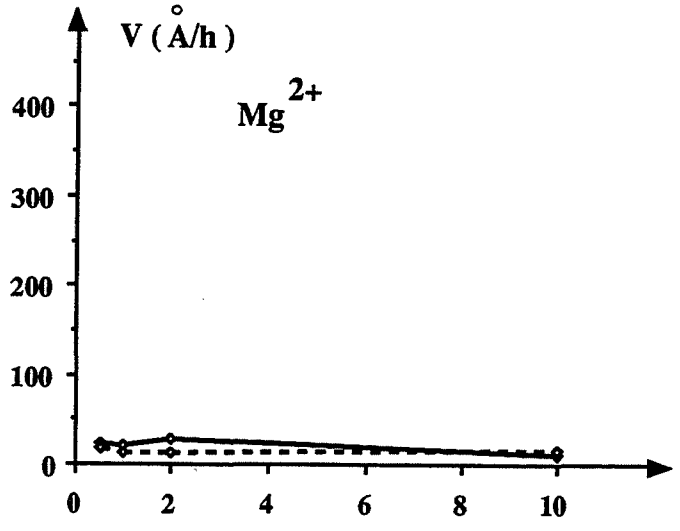


fig. 5.25 d_1

Figure 5.25di. :
Vitesses expérimentales des produits dopés par un dopant de nombre de charge 2.

—— **0,13 kPa** ; ----- **13,3 kPa**

Nous avons donc choisi pour les deux premiers cations le cas 3.2.1.c.(tableau 5.14) pour lequel l'association avec les électrons est négligeable devant l'association avec les lacunes d'oxygène. Pour les deux autres, le cas théorique où ces deux associations sont du même ordre de grandeur a été retenu (cas 3.2.2.b.). Les figures 5.26ai, 5.26bi, 5.26ci représentent respectivement les courbes des flux théoriques des lacunes d'oxygène, des lacunes de cérium et le flux mixte en fonction de la teneur en dopant pour plusieurs valeurs de K_{AV} (cas 3.2.1.c.) ou de K_{Ae}/K_{AV} (cas 3.2.2.b.). Ces valeurs des constantes en fonction de l'indice i sont indiquées dans le tableau 5.18. ci-après :

i = 1	$K_{AV} = 5.10^5$
i = 2	$K_{AV} = 2,5.10^6$
i = 3	$K_{AV} = 5.10^6$
i = 4	$\frac{K_{Ae}}{K_{AV}} = 2,5.10^{-4}$
i = 5	$\frac{K_{Ae}}{K_{AV}} = 60$

Tableau 5.18. :
Valeurs des constantes d'association.

III.2.2.3.2. Effet des constantes d'association sur les vitesses théoriques

III.2.2.3.2.1. Cas où l'association avec les électrons est négligeable

L'effet de K_{AV} sur la vitesse théorique peut s'observer à partir de la figure 5.26ci., i valant de 1 à 3. La valeur de K_{AV} de 5.10^5 (i = 1) correspond en fait au produit de départ, pour lequel nous obtenons un effet ralentisseur de pression en $P^{-1/6}_{O_2}$. Puis lorsque K_{AV} augmente, cet effet de pression devient beaucoup plus faible. Pour une valeur de K_{AV} de $2,5.10^6$, il n'est plus que de $P^{-1/13}_{O_2}$ pour être nul dès la valeur de 5.10^6.

Par ailleurs, la vitesse théorique devient de plus en plus faible lorsque K_{AV} augmente. De plus, toutes les courbes 5.30ci. (i = 1 à 3) montrent que la concentration en dopant n'a pas d'effet sur la vitesse de grossissement. Enfin, les figures 5.30ai et 5.30bi (i = 1 à 3) permettent de constater que le phénomène est limité par la diffusion des lacunes d'oxygène,le flux de celles ci étant toujours très inférieur au flux des lacunes de cérium.

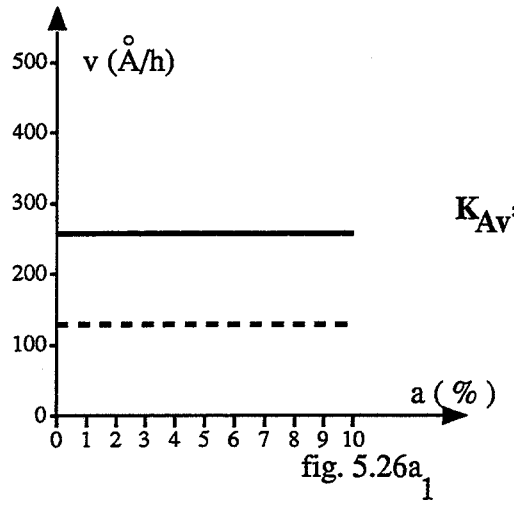


fig. 5.26a$_1$

K_{Av}= 5.10^5

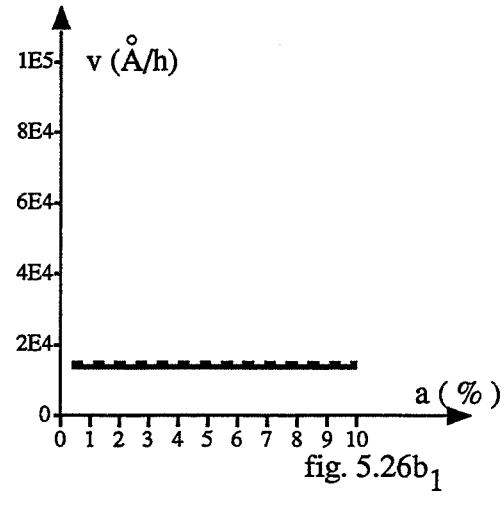


fig. 5.26b$_1$

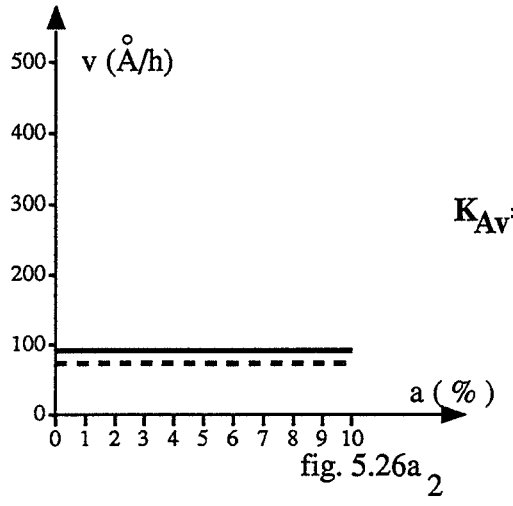


fig. 5.26a$_2$

K_{Av}= 2,5.10^6

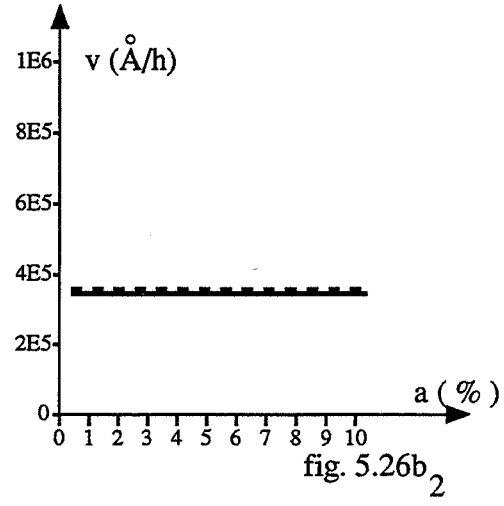


fig. 5.26b$_2$

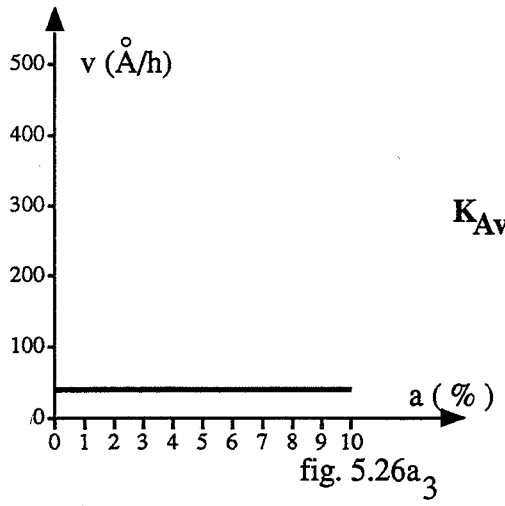


fig. 5.26a$_3$

K_{Av}= 5.10^6

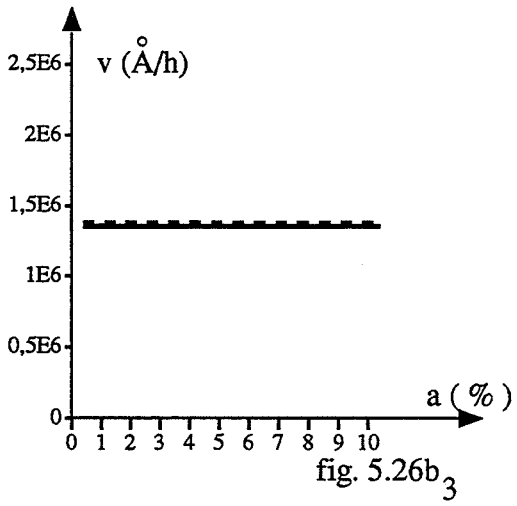


fig. 5.26b$_3$

j_O

j_{Ce}

Figures 5.26 ai. et 5.26 bi. :
Vitesses théoriques dans le cas d'un dopant de nombre de charge 3 pour une étape liminante de diffusion des lacunes d'oxygène (ai) ou de diffusion des lacunes de cérium (bi) .
——— 0,13 kPa ; - - - - 13,3 kPa

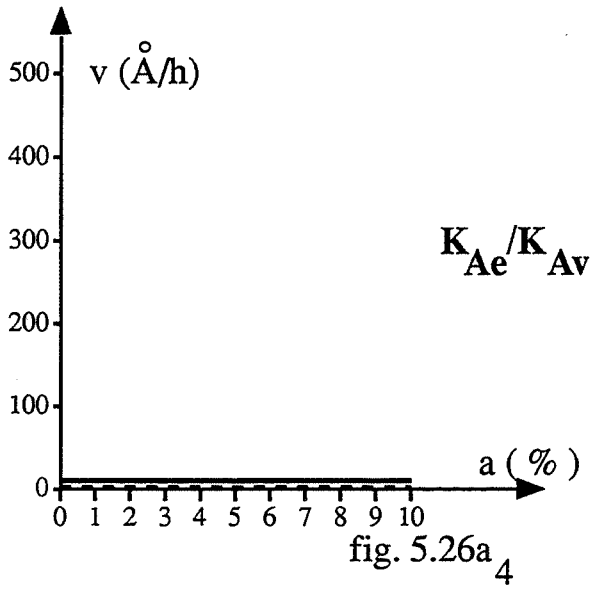


fig. 5.26a$_4$

$K_{Ae}/K_{Av} = 2{,}5.10^{-4}$

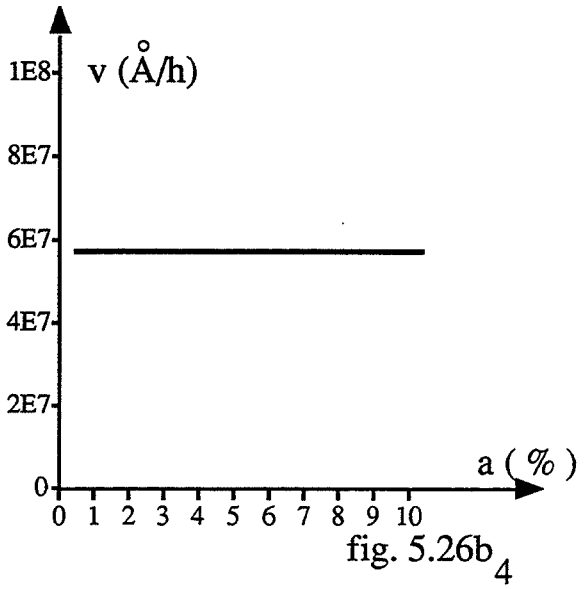


fig. 5.26b$_4$

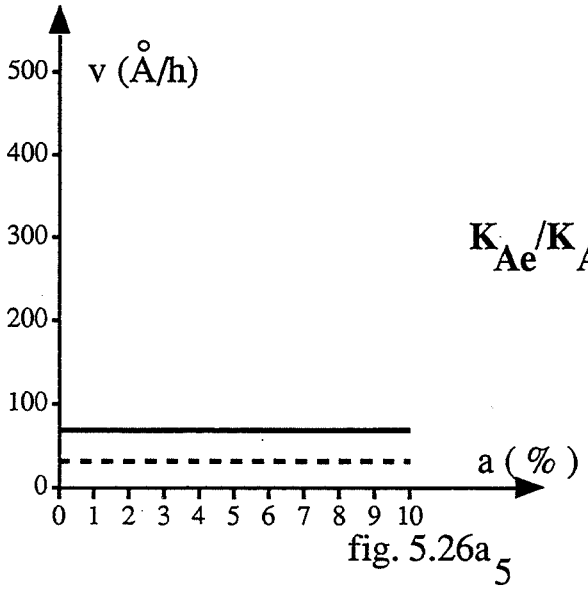


fig. 5.26a$_5$

$K_{Ae}/K_{Av} = 60$

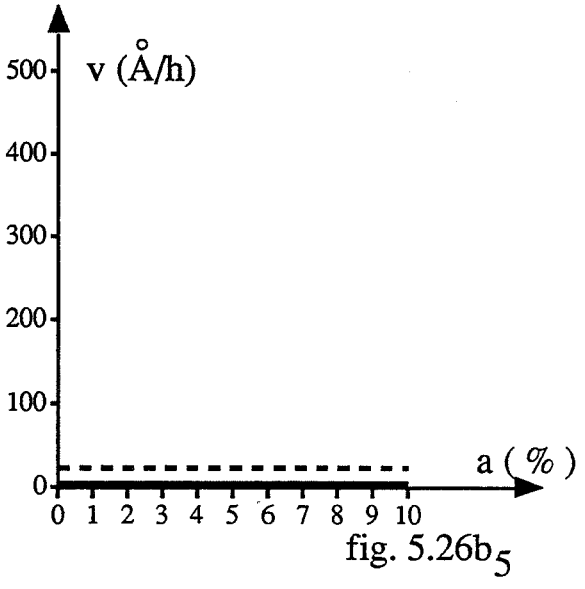


fig. 5.26b$_5$

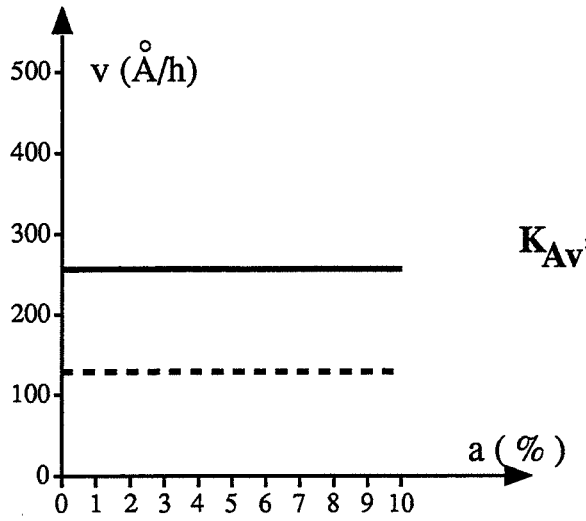
j_O

j_{Ce}

Figures 5.26 ai. et 5.26 bi. (suite)

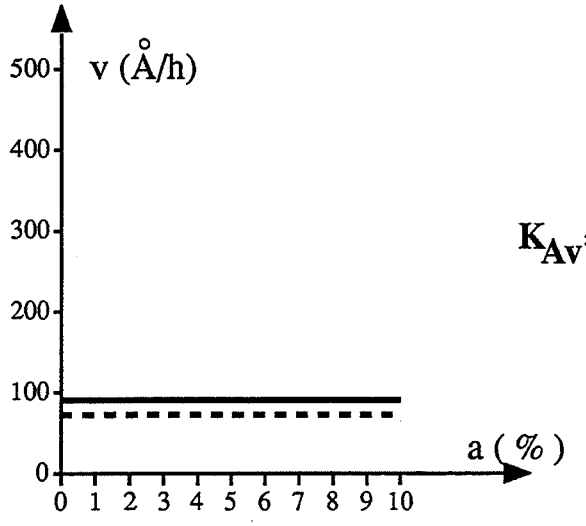
——— 0,13 kPa ; - - - - 13,3 kPa

j mixte



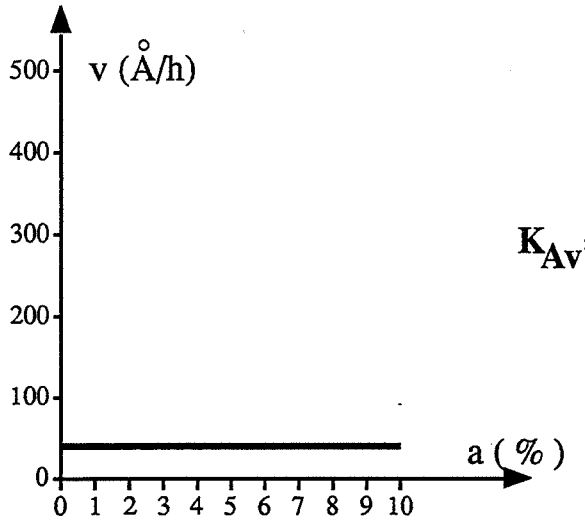
$K_{Av} = 5.10^5$

fig. 5.26c$_1$



$K_{Av} = 2,5.10^6$

fig. 5.26c$_2$



$K_{Av} = 5.10^6$

fig. 5.26c$_3$

Figures 5.26 ci. :
Vitesses théoriques dans le cas d'un dopant de nombre de charge 3 pour une étape liminante mixte de diffusion des lacunes d'oxygène et de cérium.
—— 0,13 kPa ;- - - - 13,3 kPa

j mixte

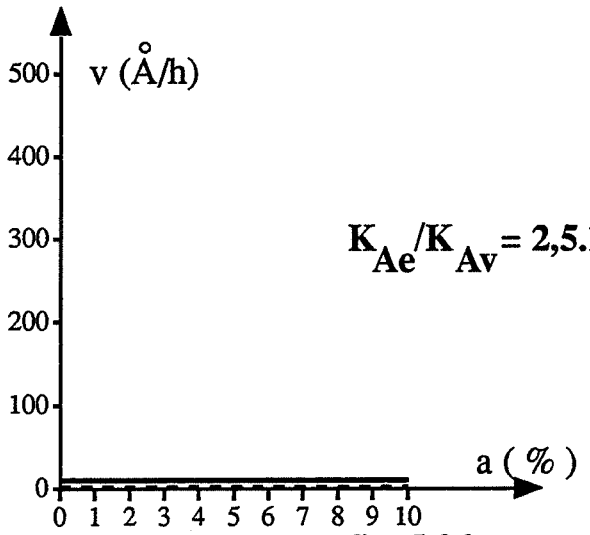


fig. 5.26c$_4$

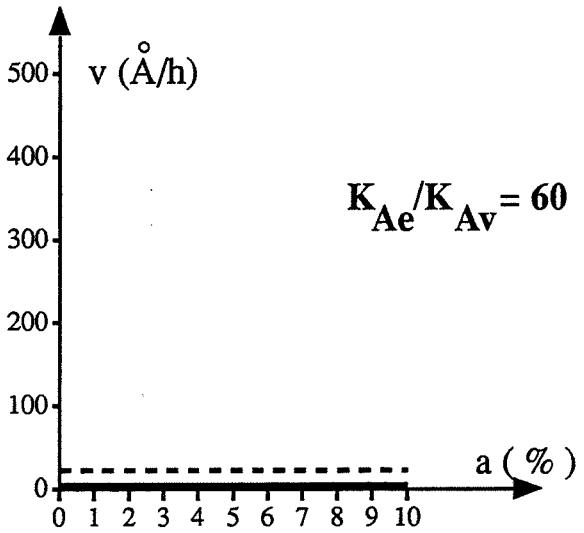


fig. 5.26c$_5$

Figures 5.26ci. (suite)

——0,13 kPa ; - - - -13,3 kPa

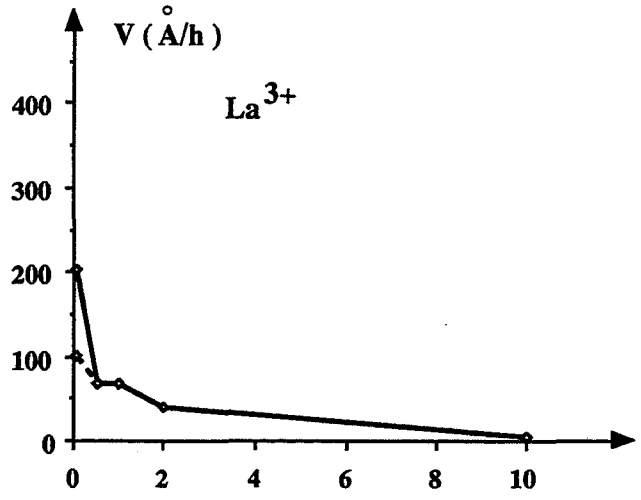


fig. 5.26 d_1

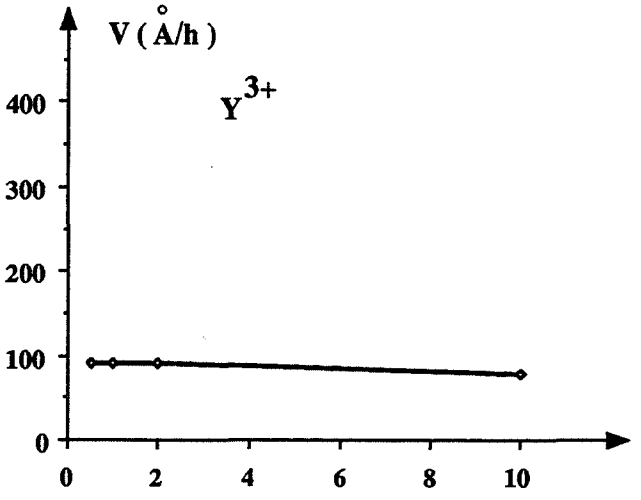


fig. 5.26 d_2

Figure 5.26di. :
Vitesses expérimentales des produits dopés par un dopant de nombre de charge 3.
—— 0,13 kPa ; ----- 13,3 kPa

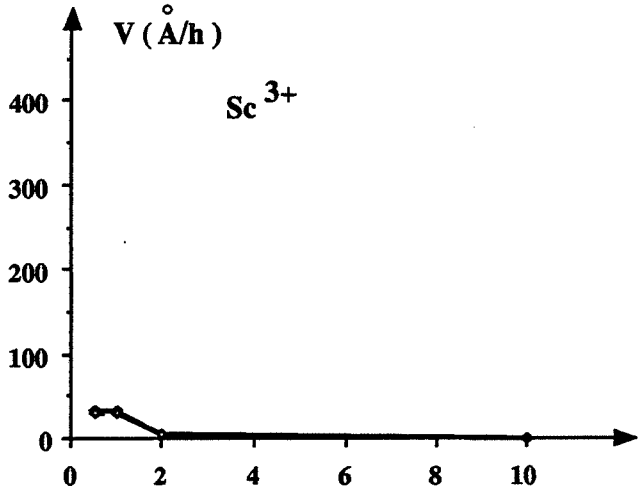


fig. 5.26 d_4

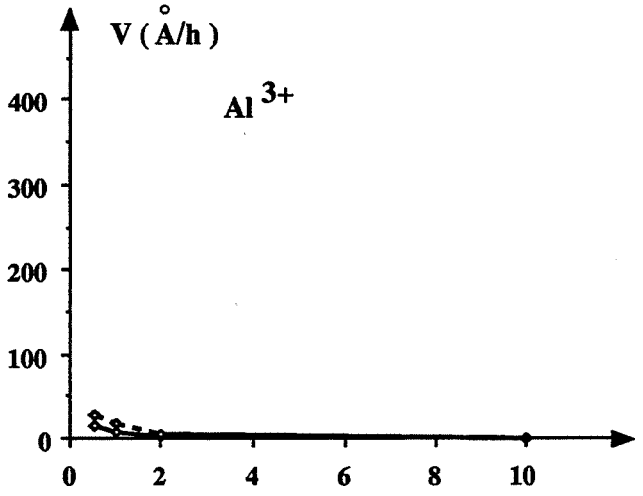


fig. 5.26 d_5

Figure 5.26di. (suite)
—— 0,13 kPa ; ----- 13,3 kPa

III.2.2.3.2.2. Cas où l'association des électrons n'est plus négligeable

Les figures 5.26c4. et 5.26c5. correspondant respectivement à une valeur de K_{Ae}/K_{AV} de $2,5.10^{-4}$ et 60 montrent que dans ces deux cas, la vitesse théorique est faible (20 à 5 Å h^{-1}) avec des effets de pression quasiment nuls. En considérant simultanément des associations avec les électrons et avec les lacunes, nous voyons ainsi que nous pouvons obtenir un fort ralentissement du processus de grossissement, que la constante d'association avec les lacunes d'oxygène soit un peu plus faible ou un peu plus forte que celle d'associations avec les électrons. Les figures 5.26a4., 5.26a5. et 5.26b4., 5.26b5 montrent que ces deux cas se différencient par le phénomène limitant. Pour K_{Ae}/K_{AV} égal à $2,5.10^{-4}$, le phénomène est limité par la diffusion des lacunes d'oxygène alors que pour K_{Ae}/K_{AV} égal à 60, le flux de diffusion des lacunes de cérium est le plus faible.

III.2.2.3.3. Comparaison des vitesses expérimentales et théoriques

III.2.2.3.3.1. Cas de l'yttrium

La courbe expérimentale de grossissement du produit dopé par de l'yttrium est celle de la figure 5.26d2.. Nous observons sur cette courbe que la vitesse de grossissement ne dépend ni de la teneur en dopant, ni de la pression d'oxygène. Ceci correspond exactement au cas théorique 3.2.1.c. pour lequel l'association des électrons est négligeable devant celle des lacunes, à condition d'avoir une constante K_{AV} suffisamment élevée. En utilisant toujours les mêmes constantes K_d, K_3, D_e, D_O, D_{Ce} et α, la valeur de K_{AV} déterminée pour l'yttrium est de $2,5.10^6$. Nous constatons que cette valeur est effectivement beaucoup plus faible que celle déterminée pour les ions Ca^{2+}, en accord avec ce que prévoit la bibliographie concernant la différence entre les constantes d'association des lacunes d'oxygène avec les cations de nombre de charge +2 et +3.

III.2.2.3.3.2. Cas du lanthane

Sur la courbe de vitesse de grossissement expérimentale du lanthane (Figure 5.26d1.), nous observons que ces vitesses ne dépendent pas de la pression d'oxygène. Mais en revanche, celles-ci ne restent constantes que pour des teneurs comprises entre 0,5 % et 2 % environ. Par ailleurs, le produit initial étant en fait dopé par du lanthane à 0,15 % nous observons que cette vitesse décroît également de 0,15 à 0,5 %. Ceci ne peut être en accord avec le cas 3.2.1.c. que si la constante d'association varie avec la teneur en dopant. Or, le lanthane se distingue de tous les autres cations dopants par le fait qu'il est plus gros que tous les autres. Le tableau 5.19. rappelle les rayons ioniques des cations dans l'échelle de Shannon (Réf. 2.2).

	Si	Al	Mg Zr Sc	Y^{3+}	Ce^{4+}	Th^{4+} Ca^{2+}	La^{3+}
Å	0,5	0,7	0,9	1,0	1,0	1,1	1,2

Tableau 5.19. :
Rayon ionique des cations dopants.

Ceci peut entraîner une gène beaucoup plus importante pour la diffusion des espèces. Dans le modèle établi précédemment, nous avons considéré que la présence de cations dopants ne modifiait pas la diffusion des espèces. Si le cation dopant ne perturbe que très localement le système, ceci est justifié par le fait que la concentration en dopant reste faible (10 % au maximum) et que en conséquence, le nombre de chemins exempts de cations dont dispose la lacune d'oxygène pour diffuser est grand. Au contraire, si le cation du fait de sa dimension exceptionnelle empêche la diffusion sur un grand nombre de sites voisins qui l'entoure, ceci va entrainer une diminution du nombre de sites disponibles pour la diffusion. Or, le coefficient de diffusion s'exprime en fonction du nombre de sites libres (1 - b) suivant (Cf. Annexe 5) :

$$D = D^{\circ} (1 - b) \qquad \text{(E5.44.)}$$

avec b : fraction de sites occupés.

Cette fraction de sites b occupés sera proportionnelle à la teneur en dopant a, le coefficient de proportionnalité γ dépendant du nombre de sites interdits entourant le cation.

Si γ reste voisin de l'unité, pour une teneur de 10 % nous voyons que le coefficient de diffusion est alors :

$$D = D^{\circ} (1 - 1 \times 0{,}1) = 0{,}9\, D^{\circ}$$

La perturbation causée par le dopant est négligeable.

Par contre si γ atteint la valeur 10, le coefficient de diffusion sera alors nul.

Nous pouvons en déduire que la variation de la constante d'association entre le lanthane et les lacunes d'oxygène n'est qu'apparente. Ce sont en fait les coefficients de diffusion D_O et D_e qui sont modifés. La constante d'association du lanthane avec les lacunes resterait donc de 5.10^5. Cette valeur est du même ordre que celle obtenue avec l'yttrium (en accord avec la bibliographie).

Remarque :

D'après ce que nous venons de voir, nous devrions donc observer une variation du coefficient de diffusion qui devrait être de la forme :

$$\frac{1}{l} D_O = \frac{1}{l} D^p_O (1 - \gamma a)$$

où : D^p_O est le coefficient de diffusion pour le produit pur
l est la longueur du chemin de diffusion.

Le tableau 5.20. indique les valeurs D_O/l en fonction de la teneur a en dopant.

a	D_O/l
0,15 %	$2,5.10^{-6}$ m/s
1 %	4.10^{-7} m/s
10 %	3.10^{-8} m/s

Tableau 5.20. :
Valeur des coefficients D_O/l en fonction de la teneur en lanthane.

Les valeurs de D_O/l obtenues à 1 % et 10 % sont calculées à partir des vitesses expérimentales et de l'expression du flux théorique qui vaut :

$$j_O = \frac{1}{l} D_O K_{AV}^{-1} \qquad \text{(Cas 2.3.1.c.)}$$

De 0,15 % à 1 % nous obtenons alors un coefficient γ de 85 et un coefficient D^p_O/l $2,9.10^{-6}$ m/s.

Mais ces valeurs ne sont pas en accord avec le résultat obtenu à 10 %. En fait, ceci est sans doute dû à un recouvrement des sites interdits créés par deux cations différents à 10 %.

La relation (E5.44.) n'est valable qu'en solution suffisamment diluée

III.2.2.3.3.3. Cas de l'aluminium et du scandium

Pour ces deux cations se pose un problème analogue à celui du magnésium qui est de savoir quel phénomène d'association est prépondérant. Les deux cas envisagés théoriquement peuvent expliquer les résultats expérimentaux, à savoir des vitesses faibles dès les faibles teneurs en dopants (Figures 5.26d4. pour Sc^{3+} et 5.26d5. pour Al^{3+}).

Toutefois, la bibliographie indique que la constante d'association des lacunes d'oxygène avec l'aluminium est du même ordre de grandeur que celle de l'yttrium et du lanthane (10^3 à 10^6). Comme l'électronégativité de ce cation est assez forte (1,5), il parait plus probable d'avoir un rapport des constantes K_{Ae}/K_{AV} de l'ordre de 60 sachant que la constante d'association K_{Ae} du produit dopé par du silicium (1,9) est de l'ordre de 10^7. Par contre, la constante d'association K_{AV} est nettement plus élevée pour Sc^{3+} d'après la bibliographie. De plus, l'élément scandium étant moint électronégatif, il parait plus logique d'envisager un rapport K_{Ae}/K_{AV} de l'ordre de $2,5.10^{-4}$.

Quoi qu'il en soit, nous montrons à nouveau qu'une vitesse faible de grossissement peut être expliquée par la présence simultanée de défauts associés cations-électrons et cations-lacunes d'oxygène.

Remarque :

Nous observons sur la courbe de vitesse du scandium (Figure 5.26d4.) que celle-ci parait présenter d'abord un palier puis une décroissance pour 2 et 10 %. Ceci n'est pas en accord avec le cas (3.2.2.b.) considéré. De plus, il ne peut pas s'agir d'effet de taille du cation en ce qui concerne le scandium. Cette décroissance à forte concentration peut s'expliquer par

une teneur résiduelle en nitrates particulièrement élevée du produit dopé par du scandium à 2 et 10 % (0,014 % et 0,020 % contre 0,005 % pour le produit initial).

Pour être cohérent avec les effets déjà observés à propos des nitrates, une forte teneur en nitrate entrainerait une diminution de la constante K_d de l'équilibre avec l'oxygène. Ceci ne peut entrainer une diminution de la vitesse que si le flux de diffusion est limité par la diffusion des lacunes d'oxygène. Ceci ne peut être le cas que pour un rapport de K_{Ae}/K_{AV} de $2{,}5.10^{-4}$. En effet, le flux des lacunes d'oxygène est alors plus faible que celui des lacunes de cérium (Figures 5.26a4. et 5.26b4.) contrairement à ce qui est observé lorsque K_{Ae}/K_{AV} vaut 60. Ceci est cohérent avec les valeurs relatives probables de K_{AV} et K_{Ae} de ce cation (Cf. Discussion précédente).

III.2.2.3.4. Conclusion concernant les dopants de charge +3

Comme pour les cations de nombre de charge 2, nous avons expliqué les effets des cations dopants en accord avec les électronégativités de ces cations en utilisant deux cas différents prévus par le modèle suivant que les éléments envisagés sont d'électronégativité voisine ou nettement supérieure à celle du cérium. Toutefois, le cas du lanthane ne peut être expliqué qu'en rajoutant l'hypothèse d'une diminution du coefficient de diffusion des lacunes d'oxygène avec la teneur a en dopant. La dimension élevée de ce cation est probablement la cause de ce phénomène. Cette hypothèse semble être assez réaliste du fait qu'elle n'est absolument pas nécessaire pour aucun des autres cations dont les dimensions sont voisines ou inférieures à celles du cérium.

III.3. Conductivité électrique

III.3.1. Calcul des conductivités théoriques

Les calculs des "conductivités théoriques" sont faites en utilisant l'équation E5.41. à partir des expressions des concentrations en lacunes d'oxygène des tableaux 5.13., 5.14. et 5.15. dans les cas de Brouwer déjà retenu pour expliquer le phénomène de grossissement. Nous avons utilisé dans tous les cas les mêmes valeurs de K_d, D_O, D_e et de K_3 ainsi que les valeurs de K_{AV} et K_{Ae} déterminées précédemment (Cf. Chapitre 5, III.2.). Ainsi les valeurs obtenues pour chaque dopant sont comparables entre elles. Toutefois, ces "conductivités théoriques" sont en fait des grandeurs proportionnelles à une conductivité, le coefficient de proportionnalité étant le même pour tous les produits.

III.3.2. Cas des dopants de nombre de charge 4

III.3.2.1. Courbes théoriques

Les courbes théoriques en fonction de la teneur en dopant sont celles de la figure 5.27ai., l'indice i correspondant à une valeur $(K_{Ae})_i$. Nous pouvons observer sur ces courbes théoriques que la conductivité est d'autant plus croissante avec a que K_{Ae} est grand.

III.3.2.2. Courbes expérimentales

Les courbes expérimentales de conductivité des produits dopés par du thorium, du zirconium et du silicium en fonction de la teneur en dopant sont celles de figures 5.27b1., 5.27b2. et 5.27b3. Nous constatons que le produit pour lequel la conductivité croît de façon significative avec la teneur en dopant est le produit dopé au silicium. Or, le silicium est le plus

électronégatif (1,9) des trois dopants de nombre de charge 4 utilisés. Ceci est donc bien en accord avec ce que prévoit le modèle théorique.

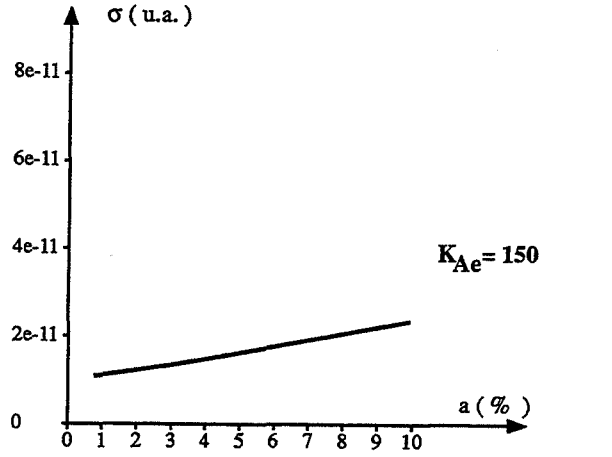


fig. 5.27 a_1

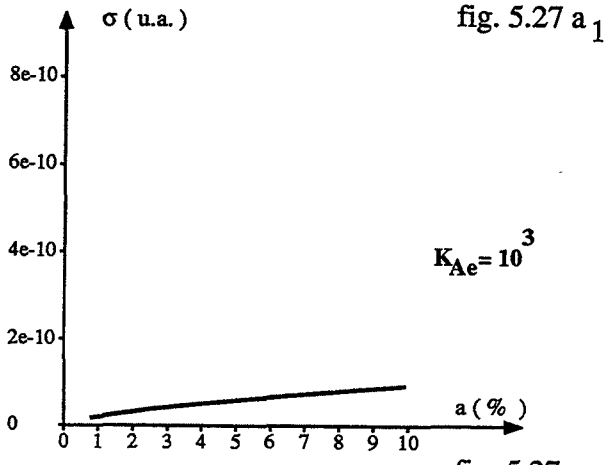


fig. 5.27 a_2

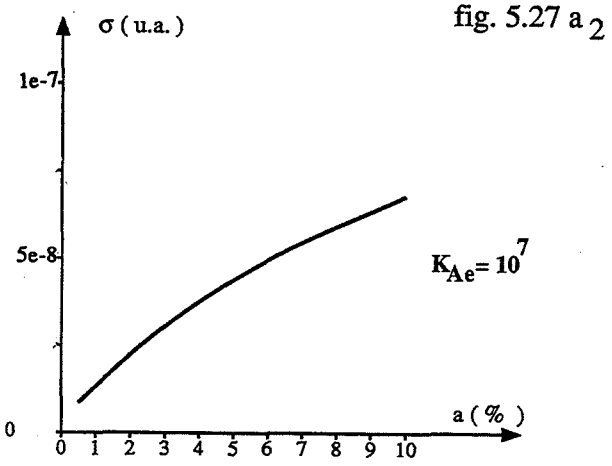


fig. 5.27 a_3

Figure 5.27ai. :
Conductivités théoriques dans le cas d'un dopant de nombre de charge +4.

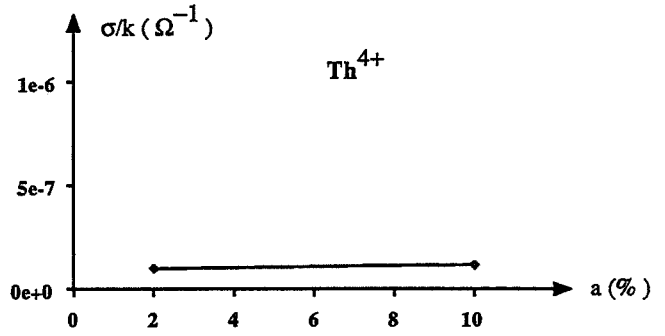


fig. 5.27 b_1

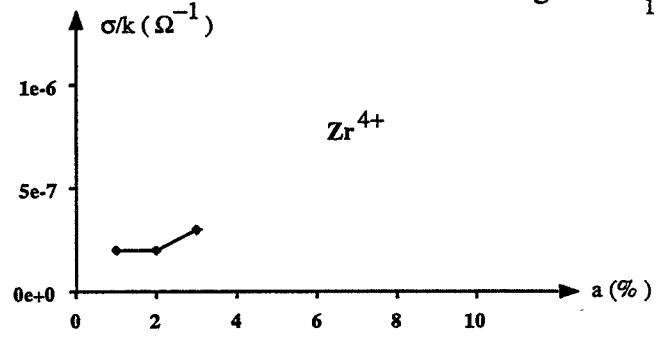


fig. 5.27 b_2

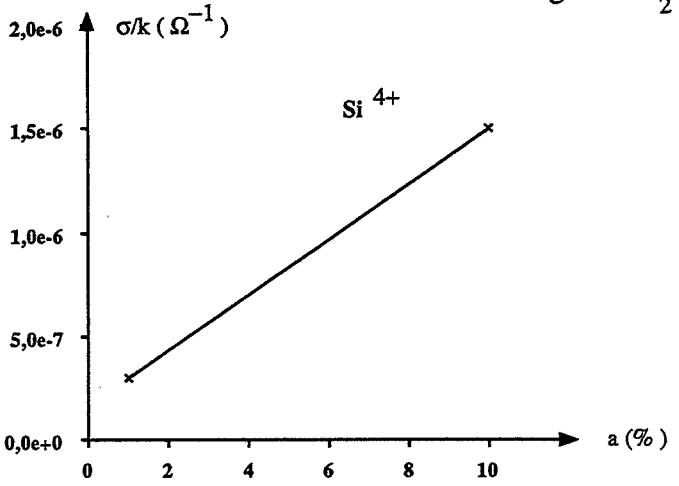


fig. 5.27 b_3

Figure 5.27bi. :
Conductivités expérimentales dans le cas d'un dopant de nombre de charge +4.

Remarque :

Nous n'observons pas de différence significative entre le produit dopé par du zirconium et du thorium. Mais les conductivités mesurées sont relativement faibles ($\sim 10^{-6}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$) et donc ne permettent probablement pas de pouvoir faire des distinctions aussi précises.

III.3.3. Cas des dopants de nombre de charge 2

III.3.3.1. Courbes théoriques

Les variations de la "conductivité théorique" en fonction de la teneur en dopant d'un produit dopé par du calcium et par du magnésium sont celles des figures 5.28a1. et 5.28a2. respectivement. Ces courbes nous montrent que la conductivité croît avec a dans le cas du calcium, plus exactement en $a^{1/2}$ alors qu'elle reste sensiblement constante sur le domaine considéré pour le magnésium. De plus, nous pouvons noter que ces deux conductivités sont du même ordre de grandeur.

III.3.3.2. Courbes expérimentales

La forme des courbes de conductivité expérimentales des produits dopés par du calcium et magnésium présentée en figures 5.28b1. et 5.28b2., sont en bon accord avec ce que prévoit le modèle théorique. En effet, la conductivité du produit dopé par le calcium croît avec la teneur en dopant, approximativement en $a^{1/2}$ alors que celle du magnésium reste constante. Toutefois, le modèle ne prévoit pas une telle différence entre l'intensité de la conductivité mesurée pour le produit dopé par du calcium et celle du produit dopé par du magnésium. Nous reviendrons ultérieurement sur ce point.

III.3.4. Cas des dopants de nombre de charge 3

III.3.4.1. Courbes théoriques

Les courbes théoriques des produits dopés par des cations de charge 3^+ sont présentés sur les figures 5.29a1., 5.29a2., 5.29a3. et 5.29a4., les indices 1, 2, 3, 4 correspondant aux valeurs des constantes K_{AV} ou K_{AV}/K_{Ae} déterminées d'après les vitesses de grossissement pour les produits dopés par l'yttrium ($K_{AV} = 2{,}5.10^6$), le lanthane (5.10^5), l'aluminium ($K_{Ae}/K_{AV} = 60$) et le scandium ($K_{Ae}/K_{AV} = 2{,}5.10^{-4}$). Ces courbes ont toutes la même allure. En effet, la conductivité ne varie pas avec la teneur a en dopant. De plus, elle reste quasiment du même ordre de grandeur, celle du produit dopé par l'aluminium étant toutefois cinq à dix fois plus élevée que celle des autres produits.

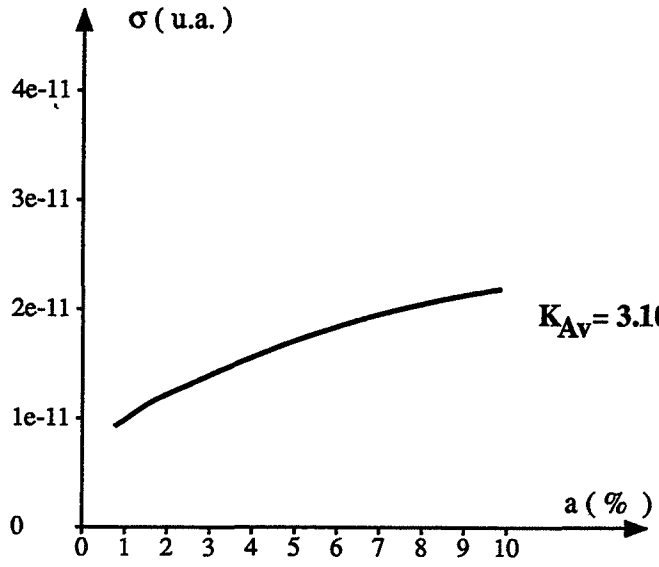


fig. 5.28 a_1

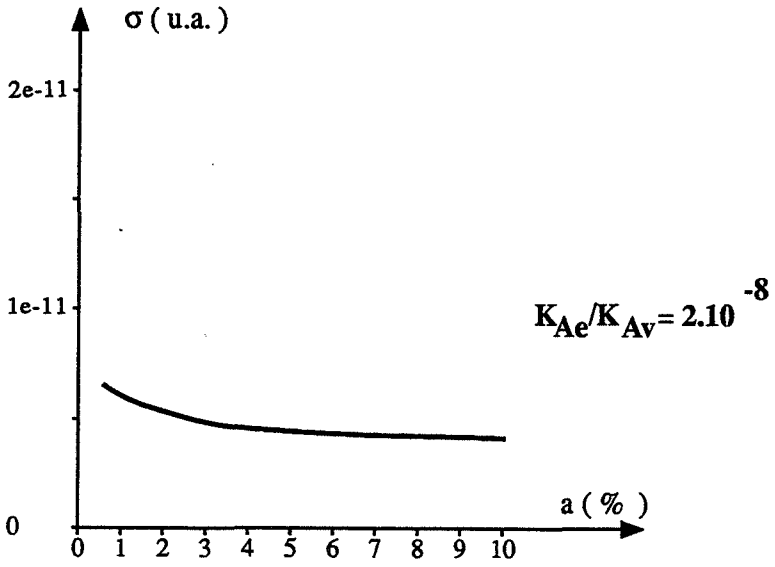


fig. 5.28 a_2

Figure 5.28ai. :
Conductivités théoriques dans le cas d'un dopant de nombre de charge +2.

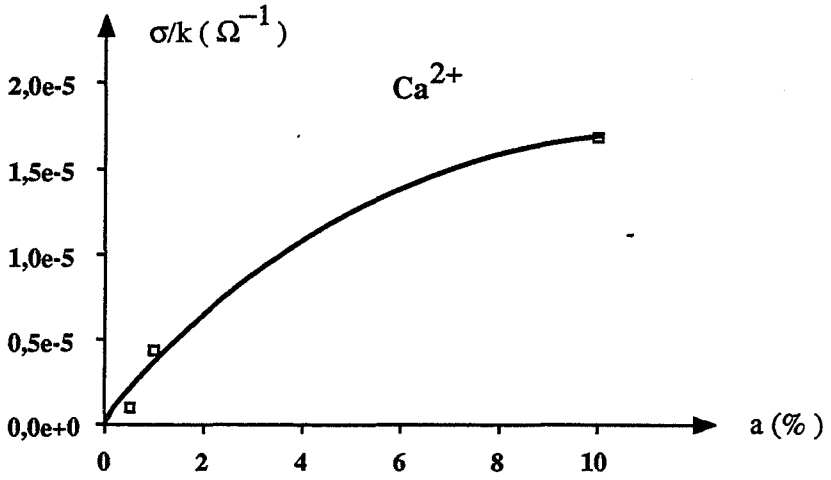


fig. 5.28 b_{1-1}

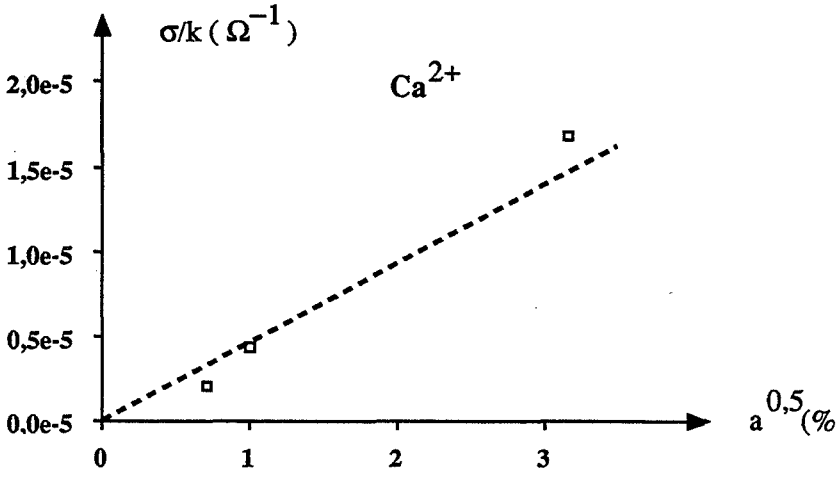


fig. 5.28 b_{1-2}

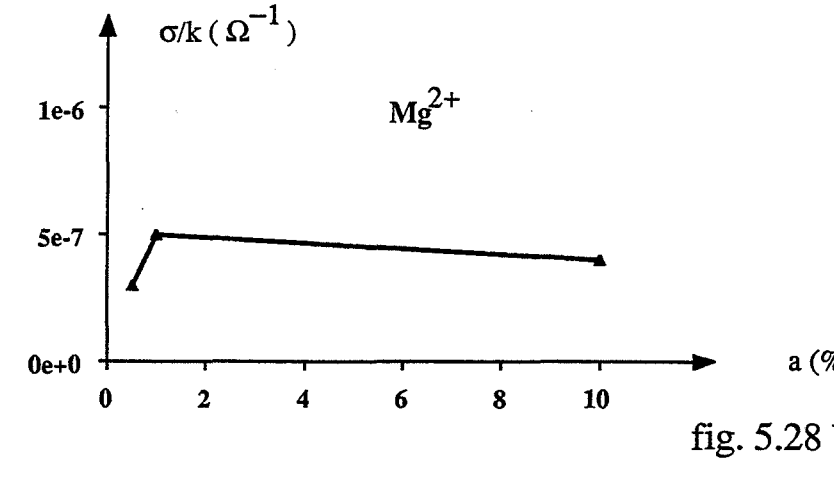


fig. 5.28 b_2

Figure 5.28bi. :
Conductivités expérimentales dans le cas d'un dopant de nombre de charge +2.

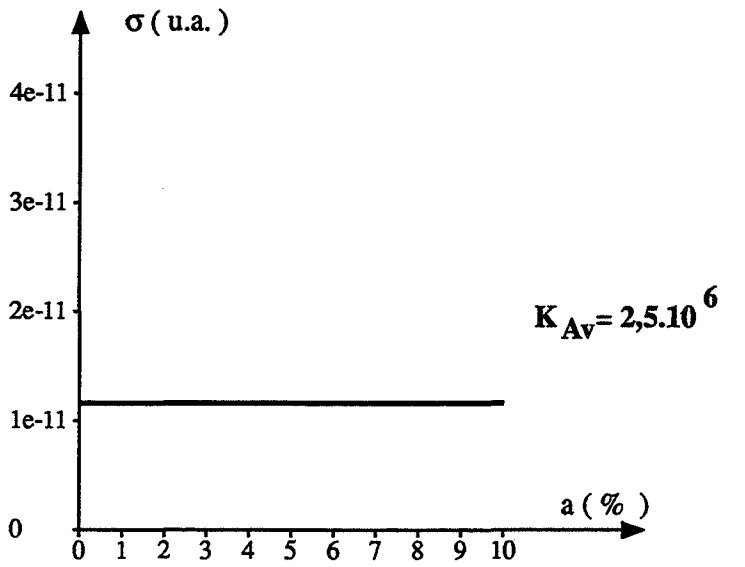


fig. 5.29 a_1

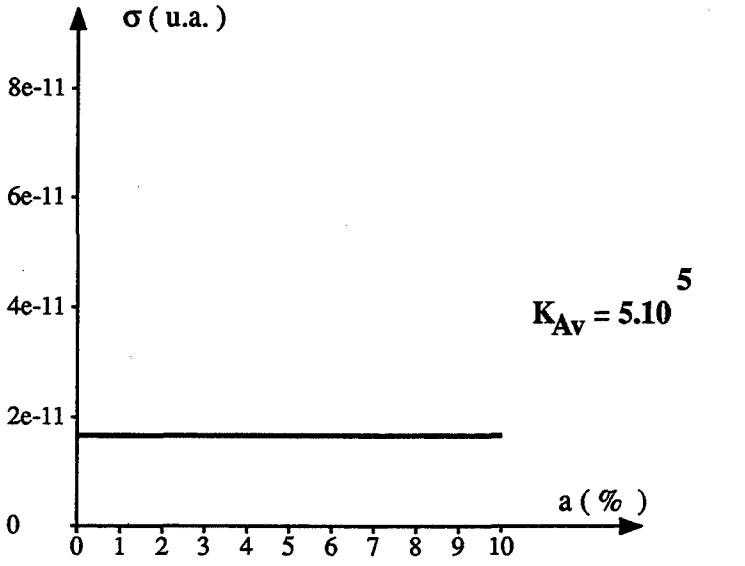


fig. 5.29 a_2

Figure 5.29ai. :
Conductivités théoriques dans le cas d'un dopant de nombre de charge +3.

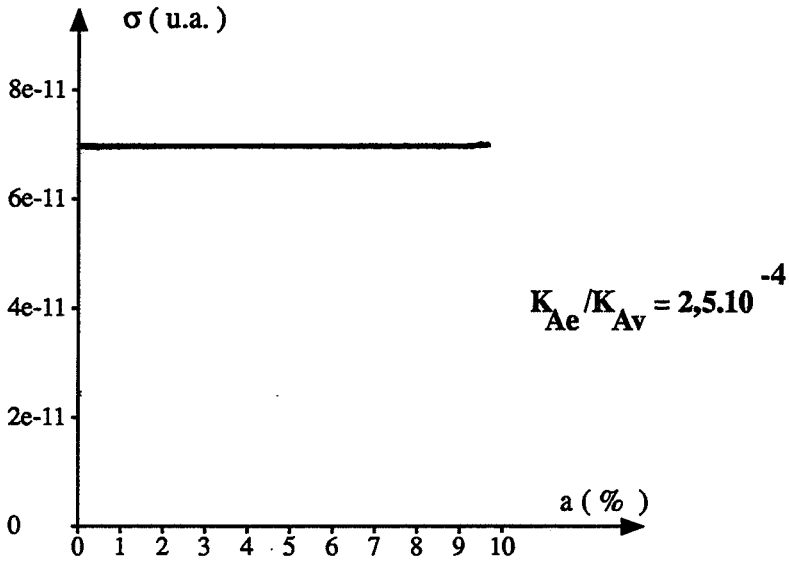


fig. 5.29 a_3

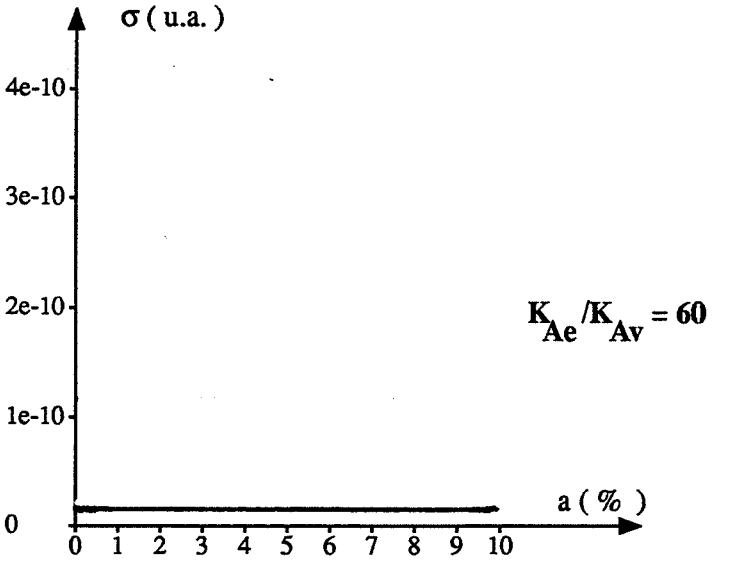


fig. 5.29 a_4

Figure 5.29ai. (suite)

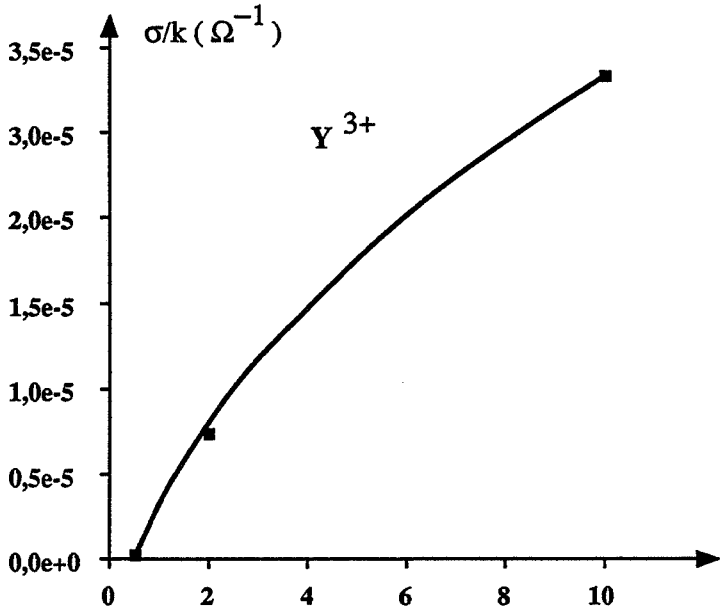


fig. 5.29 b_{1-1}

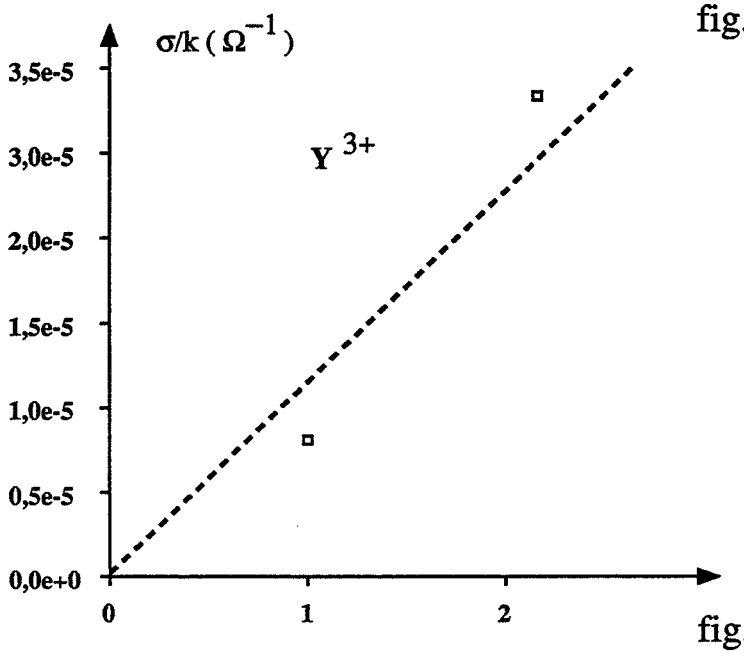


fig. 5.29 b_{1-2}

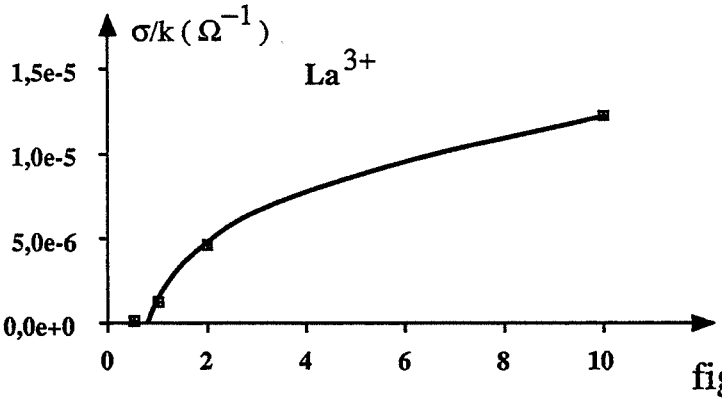


fig. 5.29 b_2

Figure 5.29bi. :
Conductivités expérimentales dans le cas d'un dopant de nombre de charge +3.

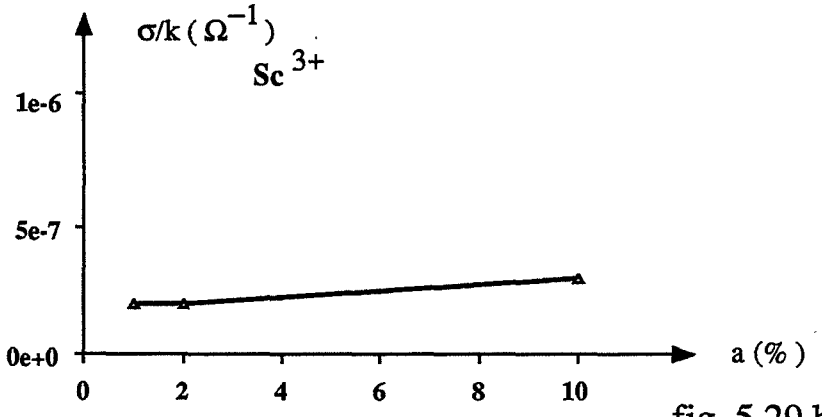


fig. 5.29 b_3

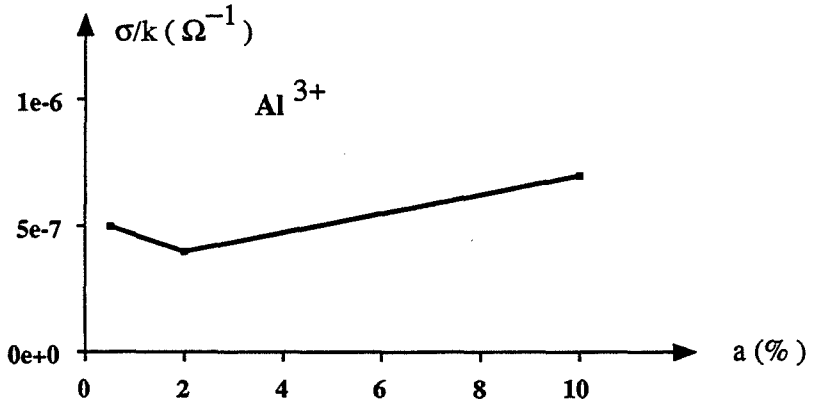


fig. 5.29 b_4

Figure 5.29bi. (suite)

III.3.4.2. Courbes expérimentales

Les courbes expérimentales de conductivité des produits dopés par de l'yttrium, du lanthane, de l'aluminium et du scandium sont celles des figures 5.29b1., 5.29b2., 5.29b3. et 5.29b4.. Les produits dopés par de l'aluminium et du scandium ont approximativement une allure de palier et nous pouvons observer que le produit dopé par les ions Al^{3+} a effectivement une conductivité plus élevée que celui du produit dopé par du scandium. Par contre, la conductivité expérimentale des produits dopés par l'yttrium et le lanthane qui augmente fortement avec a, est en désaccord avec la conductivité théorique. Nous avons vu au chapitre 2 que certains auteurs ont déjà fait la même constatation. Ils ont expliqué celà par le fait que les dopants de charge +3 présentent la particularité d'introduire des défauts de charges opposées $(M, V_O)^\circ$ et $(M_{Ce})'$ en quantité égale. Ceci induirait donc un champ local susceptible d'accélérer les lacunes d'oxygène. Ceci peut être effectivement une explication puisque ces défauts de charges opposées sont caractéristiques des dopants de charge +3. Toutefois, il est possible d'envisager une autre possibilité. Lorsque l'on mesure des conductivités, nous appliquons un champ électrique aux bornes de l'échantillon. Or, les associations de lacunes d'oxygène et des électrons que nous envisageons ont pour origine des interactions électrostatiques entre l'élément dopant et le défaut. Nous pouvons donc raisonnablement supposer que le fait d'appliquer un champ électrique va défavoriser les associations et en conséquence que les constantes d'association K_{Ae} et K_{AV} seront en fait beaucoup plus faibles lors de la mesure de la conductivité.

Dans le cas de l'yttrium et du lanthane, nous pouvons alors envisager que la constante d'association diminue suffisamment pour finalement, changer de cas de Brouwer et se placer dans celui où les défauts ne sont alors pas associés. La conductivité théorique obtenue dans ce cas croît en a^1(cas 3.1 tableau 5.14), ce qui est en assez bon accord avec les résultats obtenus pour l'yttrium dont la conductivité expérimentale croît en $a^{0,7}$ (Figure 5.29b1.). Ceci explique également assez bien le comportement du produit dopé au lanthane jusqu'à 1 % qui se comporte alors de manière analogue à celui dopé à l'yttrium. Par contre, la conductivité plus faible de ce produit à 10 % est toujours due à la modification du coefficient de diffusion des lacunes d'oxygène avec la teneur en lanthane qui reste inchangée même en présence d'un champ électrique (Figures 5.29b1. et 5.29b2.). Rediscutons à présent le cas des dopants de charge +2 et +4, en considérant l'effet du champ électrique sur les constantes d'association. Pour le produit dopé au calcium dont la constante K_{AV} déterminée lors de l'étude de grossissement est 1000 fois plus élevée que celle du produit dopé à l'yttrium, nous pouvons également envisager une diminution de cette constante, celle-ci restant toutefois suffisamment assez élevée pour rester dans le même cas de Brouwer. Ceci a pour conséquence d'augmenter la conductivité qui varie toujours en $(K_{AV})^{-1/2}\, a^{1/2}$. Par contre, la conductivité de la cérine dopée au magnésium est fonction du produit de la constante d'équilibre avec l'oxygène K_d et d'un rapport K_{Ae}/K_{AV}. Si l'effet du champ électrique est quasiment le même sur les deux associations, alors la conductivité théorique n'est pas modifiée. Elle restera donc de l'ordre de grandeur indiqué précédemment. L'effet envisagé du champ électrique permet donc d'expliquer pourquoi la conductivité du produit dopé au magnésium est plus faible que celle du produit dopé au calcium. De la même façon, nous pouvons également montrer que la conductivité des produits dopés à l'aluminium et au scandium sera nettement plus faible que celle de la cérine dopée à l'yttrium et au lanthane.

Dans le cas des dopants de nombre de charge 4, la conductivité théorique σ est proportionnelle à (cas 4.2.c tableau 5.13):

$$\sigma \alpha\, P_{O_2}^{-1/6}\, K_d^{1/3}\, (2^{-2/3}\, K_{Ae}^{2/3}\, a^{2/3} + 2^{1/3}\, K_d^{1/3}\, K_{Ae}^{-1/3}\, a^{-1/3})$$

Si la valeur de K_{Ae} reste suffisamment élevée, la conductivité sera en $a^{2/3}$. C'est ce que nous observons expérimentalement pour le silicium. Si K_{Ae} décroît encore plus, nous pouvons obtenir un palier, la croissance en $a^{2/3}$ et la décroissance en $a^{-1/3}$ se compensant. C'est plutôt ce que nous observons pour le thorium et le zirconium.

De plus, la conductivité des dopants de charge +4 est une fonction croissante de K_d. Or, K_d qui est la constante d'équilibre avec l'oxygène n'a pas lieu d'être modifiée par le champ électrique. Cette constante restera donc faible.

Par contre, la conductivité du calcium, du lanthane ou de l'yttrium est indépendante de K_d (leurs variations sont en $K_{AV}^{-1/2}a^{1/2}$ ou a). Ceci explique pourquoi les conductivités expérimentales des produits dopés par le silicium, le zirconium et le thorium sont beaucoup plus faibles que celles des produits dopés par le calcium, l'yttrium ou le lanthane.

III.3.5. Conclusions concernant les mesures de conductivité

Le modèle de conductivité permet de rendre compte de l'effet de la constante d'association du cation dopant avec les électrons (K_{Ae}) dans le cas de dopant de nombre de charge +4 et et des effets des constantes d'associations K_{AV} et K_{Ae} pour les dopants de nombre de charge +2. Toutefois, il est insuffisant pour les dopants de nombre de charge +3 si nous ne faisons pas intervenir de modifications des constantes d'association. Or, le champ électrique appliqué lors des mesures de conductivité peut expliquer une diminution des constantes d'association car celles-ci sont dues à des phénomènes électrostatiques. En faisant cette hypothèse, toutes les mesures de conductivités peuvent être expliquées par le modèle. En particulier celui-ci prévoit, ce qui est effectivement observé, que la conductivité des produits dopés par les éléments plus électronégatifs que le cérium sera plus faible que celle des produits dopés par des éléments d'électronégativité voisine de celle du cérium.

III.4. Conclusion sur la validité du modèle

Le modèle de grossissement proposé consiste d'une part à écrire sous forme d'étape élémentaire le transport d'unité de construction du solide des zones à rayon de courbure positif vers les zones à rayons de courbure négatif. D'autre part, les caractéristiques propres à chaque cation dopant qui sont la capacité à s'associer avec les lacunes d'oxygène et leur électronégativité sont modélisées par des équilibres d'association respectivement avec les lacunes d'oxygène (K_{AV}) ou avec les électrons (K_{Ae}). Moyennant le choix d'un cas de Brouwer et de l'étape limitant le processus, nous pouvons alors calculer la vitesse théorique de grossissement. Cette vitesse théorique dépend des constantes K_{AV} et K_{Ae}, toutes les autres constantes étant fixées par ailleurs quelle que soit la nature du cation.

Le modèle est valable si les trois conditions suivantes sont remplies :

1) Le cas de Brouwer retenu doit être en accord avec les données relatives aux associations des cations. Ainsi pour les éléments de faible électronégativité, nous ne devons pas faire intervenir d'association avec les électrons. De plus, les cations de charge +4, qui constitue un défaut neutre M^x_{Ce}, ne s'associent pas aux lacunes d'oxygène.

2) Dans le cas de Brouwer retenu, nous devons pouvoir déterminer des constantes d'association K_{AV} et K_{Ae} qui permettent de calculer des vitesses théoriques en accord avec les résultats expérimentaux. Cet accord revêt deux aspects différents :

- le classement de l'effet ralentisseur des cations,
- l'influence de la teneur en dopant et de la pression d'oxygène.

Par cette opération, l'étape limitante peut être déterminée : réaction, diffusion des lacunes d'oxygène, diffusion des lacunes de cérium ?

3) Les constantes d'association K_{AV} et K_{Ae} déterminées précédemment doivent être également compatibles avec les données dont nous disposons par ailleurs. Ainsi un élément A, moins électronégatif que B doit avoir une constante K_{Ae} plus faible que B. De plus, un cation A ayant plus de facilité à s'associer avec les lacunes d'oxygène qu'un cation B doit également avoir une constante K_{AV} d'association avec les lacunes d'oxygène plus élevée que celle de B.

Discutons à présent de la validité du modèle selon les trois critères précédents :

1) Pour confronter résultats théoriques et expérimentaux, nous avons délibérément choisi les cas de Brouwer rendant compte des capacités du cation à s'associer avec les lacunes d'oxygène et les électrons (Cf. Electronégativité) de manière à remplir la condition 1).

2) Nous avons pu calculer pour chaque cation des constantes K_{AV} et K_{Ae} qui rendent compte de la majorité des effets expérimentaux.
L'étape limitante trouvée n'est jamais une réaction. En effet, les vitesses calculées avec pour étape limitante une réaction chimique ne prévoient aucune influence ni de la teneur en dopant ni de la pression d'oxygène. Or, la teneur en dopant modifie la vitesse de grossisssement de quasiment tous les produits dopés et la pression d'oxygène a un effet important sur les grossissements du produit initial et du produit dopé par le calcium, et un effet moindre dans les autres cas.
Il s'avère que les vitesses théoriques obtenues sont approximativement égales aux vitesses expérimentales pour chaque teneur en dopant. Ceci permet de constater aisément que les vitesses théoriques calculées peuvent être classées dans le même ordre que les vitesses expérimentales de grossissement.
De plus, lorsque celà est possible compte-tenu de la faible précision des mesures à vitesse lente, nous retrouvons les effets de pression dans le cas du produit initial, et des produits dopés par le thorium, le zirconium, le calcium et l'yttrium.
Les effets de la teneur en dopant prévus par les calculs théoriques sont également en bon accord avec les résultats expérimentaux, sauf dans le cas du lanthane. En fait, le lanthane a le rayon ionique le plus élevé parmi tous les cations envisagés. Or, le coefficient de diffusion de l'oxygène peut être diminué par la présence de gros cations et ceci d'autant plus fortement que leur teneur augmente. Aussi observe-t-on une diminution de la vitesse quand la teneur en dopant augmente, ce que ne prévoyait pas le modèle. Ceci constitue en fait la seule exception. Pour tous les autres cations, le deuxième critère est satisfait.

3) Dans les tableaux 5.21. et 5.22., nous avons respectivement classé les cations par ordre d'électronégativité croissante et suivant leur capacité croissante à s'associer avec les lacunes d'oxygène. Nous avons indiqué également dans le premier tableau les valeurs de K_{Ae} et dans le second celles de K_{AV}. Il en résulte que les valeurs des constantes d'association K_{AV} et K_{Ae} correspondent assez bien aux propriétés déjà connues de ces cations. A l'aide du tableau 5.21., nous constatons que pour les dopants de nombre de charge +4, les valeurs de K_{Ae} déterminées sont bien une fonction croissante de l'électronégativité du dopant (Th^{4+}, Zr^{4+} puis Si^{4+}). Pour les éléments de plus faible électronégativité parmi les dopants utilisés (Ca, La, Y), le tableau 5.22 montre que les valeurs de K_{AV} respectent l'ordre attendu : même ordre de grandeur pour le lanthane et l'yttrium ($\sim 5.10^5$) et

valeurs nettement plus élevées pour le calcium (3.10^9). Pour les cations Mg^{2+}, Al^{3+} et Sc^{3+}, nous ne disposons que du rapport des deux constantes K_{Ae}/K_{AV}. Toutefois, il est possible d'estimer les valeurs K_{Ae} de ces cations en se servant des valeurs de K_{Ae} obtenues pour les cations de charge +4 (Tableau 5.21.). Les valeurs de K_{AV} que nous pouvons alors calculer sont en accord avec l'ordre prévu (Tableau 5.22.). En effet, le magnésium est bien le cation ayant la plus forte constante d'association (5.10^{10}). De plus, la constante K_{AV} de l'ion Al^{3+} est bien du même ordre de grandeur que celle de l'ion Y^{3+}, celle de l'ion Sc^{3+} étant un peu plus élevée. Ainsi le troisième critère de validité est bien vérifié.

Cation par ordre d'électronégativité croissante	Ca <	La <	Y <	Th ~	Mg ~	Zr <	Sc <	Al <	Si
Valeur de K_{Ae}	---	---	---	150-500	~1000*	750-1000	$\sim 10^4$ *	$\sim 6.10^6$*	10^7

Cation par ordre de constante d'association croissante	Al ~	Y ~	La <	Sc <<	Ca <	Mg
Valeur de K_{AV}	10^5	$2,5.10^6$	5.10^5	4.10^7	3.10^9	5.10^{10}

* Pour ces cations nous ne connaissons en fait que K_{Ae}/K_{AV}.

Tableaux 5.21. et 5.22. :
Corrélation entre les valeurs des constantes d'association et les caractéristiques du cation.

Les trois conditions de validité du modèle sont donc remplies pour tous les cations, excepté le lanthane lorsque sa teneur atteint 0,5 %. Nous pouvons donc considérer que notre modèle rend compte du phénomène étudié, pour des cations de rayon ionique pas trop élevé (inférieur ou égal à 1,1 Å). Il peut même englober le cas de gros cations à condition de considérer une loi de croissance du coefficient de diffusion de l'oxygène avec la teneur en dopant.

Il est important de souligner que ce modèle montre comment des cations de nombre de charge +4 qui a priori ne pouvaient introduire que des défauts neutres $(M_{Ce})^x$ modifient considérablement la vitesse de grossissement. C'est l'existence de défauts associés $(M, Ce)'$ qui a permis d'expliquer l'effet de ces cations, qui sont d'autant plus ralentisseur que leur électronégativité (ou leur constante d'association K_{Ae}) est élevée.

Enfin, en utilisant le modèle nous pouvons déterminer quelle est l'étape de diffusion limitant le processus. Le grossissement du produit initial faiblement dopé au lanthane a pour étape limitante la diffusion des lacunes d'oxygène. Ceci est mis en évidence par l'effet de la pression d'oxygène. Il en est en fait de même pour tous les cations présentant une électronégativité faible à moyenne (1 à 1,4) et qui s'associent avec les lacunes d'oxygène (Ca^{2+}, Y^{3+}, Mg^{2+}, Sc^{3+}). La cérine dopée par des cations d'électronégativité moyenne mais ne s'associant pas avec les lacunes d'oxygène (Zr^{4+}, Th^{4+}) ont un grossissement limité par un

régime mixte de diffusion des lacunes d'oxygène et des lacunes de cérium. Le grossissement de la cérine dopée par des cations d'électronégativité plus élevée (supérieure à 1,5, Al^{3+} et Si^{4+}), est limitée par la diffusion des lacunes de cérium. Le modèle considéré devrait donc permettre de prévoir quelle est l'étape de diffusion limitante du processus (diffusion des lacunes d'oxygène, diffusion mixte des lacunes d'oxygène et de cérium, diffusion des lacunes de cérium) à partir de deux caractéristiques du produit de départ, à savoir :

- son électronégativité,
- sa capacité à s'associer aux lacunes d'oxygène.

III.5. Efficacité comparée des cations, en relation avec leurs propriétés

Le modèle que nous avons établi permet de corréler les propriétés des dopants (qui sont leur électronégativité et leur capacité à former des défauts associés avec les lacunes d'oxygène) avec leurs effets sur la vitesse de grossissement. Cette corrélation se fait par l'intermédiaire de la constante K_{Ae} d'association des cations avec les électrons et par la constante K_{AV} d'association avec les lacunes d'oxygène. De plus, un cation de dimension suffisamment élevée peut également ralentir le processus de grossissement. En effet, dans ce cas, le coefficient de diffusion de l'oxygène décroît en fonction de la teneur en dopant.

Le tableau 5.23. indique pour la cérine dopée les vitesses de grossissement obtenues sous 13333 Pa pour les teneurs en dopant précisées dans la première colonne. Les colonnes suivantes indiquent les valeurs de K_{Ae} et K_{AV} déterminées à l'aide du modèle et le rayon ionique du cation considéré. La dernière colonne nous permet de comparer qualitativement les effets ralentisseurs des dopants utilisés.

Ce tableau nous montre que quatre cations permettent de ralentir fortement le processus dès la teneur de 1 %. Ce sont le silicium et l'aluminium et dans une moindre mesure le scandium et le magnésium. Les deux premiers qui sont les plus performants sont ceux dont la constante K_{Ae} est la plus élevée, c'est-à-dire les plus électronégatifs (1,6 à 1,9). Le scandium et le magnésium ont une électronégativité plus faible mais leur constante d'association K_{AV} est élevée. Ces cations présentent donc une forte association avec les lacunes d'oxygène.

Trois autres cations offrent également la possibilité de réduire de façon notable la vitesse de grossissement, à condition toutefois de les utiliser à des teneurs suffisamment élevées. Il s'agit du lanthane, du thorium et du zirconium. Les effets du lanthane à suffisamment forte teneur sont expliqués par un effet de la dimension de ce cation. En effet, celui-ci a le rayon ionique le plus élevé parmi les cations utilisés dans cette étude (Cf. Tableau 5.23). Les deux autres cations Zr^{4+} et Th^{4+}, sont des cations dont les valeurs de K_{Ae} sont non nulles, mais plus faibles que celles des quatre cations les plus efficaces déjà citées. Ces cations ne s'associent pas avec les lacunes d'oxygène ($K_{AV} = 0$). Enfin, le cations ayant les plus faibles effets ralentisseurs sont le calcium et l'yttrium. Ces cations ont des constantes K_{Ae} nulles du fait de leur plus faible électronégativité, mais s'associent aux lacunes d'oxygène.

dopant (teneur)	v (Å/h)	K_{Ae}	K_{AV}	r (Å)	Effet ralentisseur *
Si 1 % (10 %)	4 - 0	10^7	0	0,5	+++ (+++)
Al 1 % (10 %)	16 - 0	6.10^6	10^5	0,7	++ (+++)
Mg 1 % (10 %)	23 - 15	10^3	5.10^{10}	0,9	++ (++)
Sc 1 % (10 %)	31 - 0	10^4	4.10^7	0,9	+ (+++)
Zr 1 % (3 %)	111 - 33	$\sim 10^3$	0	0,9	- (+)
Th 1 % (10 %)	118 - 45	$\sim 5.10^2$	0	0,9	- (+)
Y 1 % (10 %)	90 - 79	0	$2,5.10^6$	1	- (-)
Ca 1 % (10 %)	146 - 105	0	3.10^9	1,1	- (-)
produit initial (0,15 % La)	102	0	5.10^5		
La 1 % (10 %)	68 - 6	0	5.10^5	1,2	- (+++)

Les échantillons ont été calcinés sous 13333 Pa d'oxygène.

* +++ : $0 \leq v \leq 5$ Å h
++ : $5 < v \leq 20$ Å h
+ : $20 < v \leq 70$ Å h
- : $v > 70$ Å

Tableau 5.23. :
Efficacité comparée des cations en relation avec leurs propriétés.

Remarque :

Des produits dopés par les cations les plus efficaces à une teneur de 10 % ainsi que le produit initial ont été calcinés à 1123 K pendant cinq heures sous air. Les valeurs des diamètres de cristallites, des surfaces calculées à partir de ces diamètres et des surfaces spécifiques mesurées par la méthode B.E.T. sont reportées dans le tableau 5.24. Nous constatons que les effets ralentisseurs des cations Al^{3+}, Si^{4+}, Mg^{2+}, Sc^{3+} sont maintenus à 1123 K puisque leur diamètre de cristallite est de 2 à 3,5 fois plus faible que celui du produit initial (555 Å) et que leur surface S_{BET} reste 2 à 5 fois plus élevée que celle du produit non dopé (5 m^2/g). Toutefois, nous pouvons noter dans ce tableau 5. que les surfaces mesurées par la méthode B.E.T. sont systématiquement inférieures à celles calculées au moyen des diamètres de cristallites. Ceci met en évidence la difficulté à extrapoler l'étude faite à 943 K à des températures plus élevées. En effet, à 943 K, nous avons fait une analyse texturale du produit qui nous a permis de montrer que la chute de surface spécifique était due d'une part à la perte de microporosité et d'autre part au grossissement des cristallites. A 1123 K, il se peut qu'il y ait également un autre phénomène qui se superpose aux grossissements des cristallites, comme par exemple la formation de joints de grains entre cristallites. Ceci provoquerait alors une réduction de la surface accessible à

l'azote, qui devient plus faible que la surface développée par les cristallites. Il n'en reste pas moins que les cations Al^{3+}, Si^{4+}, Mg^{2+}, Sc^{3+} ralentissent le grossissement des cristallites à 1123 K. L'aluminium et le silicium permettent également de conserver une surface spécifique de 25 m^2/g.

Cations (à 10 %)	Al^{3+}	Si^{4+}	Sc^{3+}	Mg^{2+}	Sans cation
D (Å)	220	162	163	293	555,6
S_{RX} (m^2/g)	37,3	50,6	50,4	27,9	14,8
S_{BET} (m^2/g)	24,1	24,5	18,7	10,9	5,0
$S_{BET} - S_{RX}$ (m^2/g)	-13,2	-25,2	-31,7	-17	-9,8

Tableau 5.24. :
Efficacité des cations ralentisseurs à 1123 K.

De façon générale, il apparait donc que pour ralentir le grossissement des cristallites, il est nécessaire d'ajouter des cations susceptibles de s'associer avec les électrons. Ceci explique pourquoi nous avons pu séparer les dopants de manière empirique en deux familles qui se distinguent par une électronégativité du même ordre que celle du cérium ou nettement supérieure à celle-ci (Cf. Chapitre 5, III.). De plus, si il est impératif de ne pas dépasser de faibles teneurs en dopant pour des raisons d'utilisation ultérieure, il faut soit que le cation considéré s'associe très fortement aux électrons ($K_{Ae} \geq 10^6$ et électronégativité supérieure à 1,5), soit que le cation s'associe à la fois moyennement aux électrons ($K_{Ae} \sim 5.10^2$ à 10^4 et électronégativité de l'ordre de 1,35) et suffisamment fortement aux lacunes d'oxygène. Pour ce dernier cas, les valeurs de K_{AV} nécessaires dépendent de la charge du cation ($K_{AV} \sim 5.10^{10}$ et $K_{AV} \sim 10^7$ respectivement pour les cations de nombre de charge +2 et +3). Enfin, le cas du lanthane montre qu'il y a une autre possibilité pour ralentir le grossissement. Celle-ci consiste à introduire un dopant de dimension suffisamment élevée par rapport au cérium (≥ 1,2 Å) et à teneur assez importante (environ 5 %). Toutefois, cette affirmation reposant sur un seul gros cation étudié, il serait intéressant de doper la cérine par un autre élément de fort rayon ionique, par exemple le barium Ba^{2+} dont le rayon ionique vaut 1,50 Å.

BIBLIOGRAPHIE

Réf. 5.1 : J.L. HEBRARD, M. PIJOLAT et M. SOUSTELLE
C.R. Acad. Sc. Paris, t 305 Série II, (1987), 1885-1887

Réf. 5.2 : F. GRUY
Thèse Saint-Etienne, à paraître

Réf. 5.3 : L. PAULING
"The nature of the chemical bond", 3e edition, Cornell University Press, New-York (1960).

CONCLUSION

De façon générale, l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette étude de la stabilisation texturale d'une poudre de dioxyde de cérium contribue à une meilleure compréhension du phénomène de préfrittage dans les oxydes. En effet, deux processus ont pu être identifiés et étudiés séparement : la perte de surface microporeuse et le grossissement des cristallites.

Pour chacun de ces deux processus, l'effet de la composition de l'atmosphère gazeuse a été mis en évidence : la vapeur d'eau accélérant la disparition des micropores, l'oxygène ralentissant le grossissement des cristallites. Nous avons montré qu'à partir de la vitesse absolue, il est possible de déterminer une vitesse spécifique expérimentale, c'est-à-dire ne dépendant que des paramètres physico-chimiques, et de la comparer à une vitesse spécifique théorique déduite d'un modèle cinétique.

Dans le cas de la chute de surface microporeuse, le transport de matière apparait résulter du mécanisme de catalyse par la vapeur d'eau, antérieurement mis en évidence pour des poudres de dioxyde de titane anatase et d'alumine de transition. La force motrice du processus est le gradient de concentration d'ions hydroxyles.

L'étude séparée du grossissement des cristallites nous a conduit, du fait de l'absence de l'effet accélérateur de la vapeur d'eau, à établir un nouveau modèle faisant intervenir seulement les défauts intrinsèques de la cérine. Dans ce cas, la force motrice du processus est un gradient de concentration de l'un de ces défauts.

L'addition de dopants dans la cérine a pour effet de modifier les vitesses de chacun des deux processus de chute de surface, sans toutefois introduire de nouveaux phénomènes. La modélisation du grossissement des cristallites tient compte de ces ajouts par l'intervention de nouveaux défauts constitués par le cation étranger en substitution, associé ou non aux lacunes d'oxygène et aux électrons de l'oxyde. Les résultats présentés dans cette étude apportent des éléments nouveaux dans le domaine du préfrittage des oxydes, d'une part sur la méthodologie à suivre et les problèmes expérimentaux, et d'autre part sur la modélisation de l'action stabilisatrice des dopants.

Il est tout d'abord important de souligner les points suivants :

- Il est indispensable de mesurer de manière fiable la surface spécifique en s'assurant que des méthodes complémentaires donnent des valeurs cohérentes entre elles. Une analyse texturale du produit étudié permet d'identifier le ou les phénomènes responsables de la chute de surface spécifique. En effet, nous avons montré que pour un produit microporeux, la mesure de la surface spécifique doit s'accompagner de mesures de volumes microporeux et de diamètres de cristallites.

- La nature des anions présents à la surface du solide (et leur teneur si possible) doivent impérativement être déterminées. Les anions susceptibles de se désorber à la surface du solide peuvent modifier son comportement lors de traitement thermique. Ainsi, nous avons montré que les ions nitrates et les ions chlorures modifient les concentrations en défauts lorsqu'ils se désorbent au cours d'un traitement thermique. De ce fait, ils modifient la vitesse de grossissement, celle-ci étant plus rapide lorsque le produit contient des chlorures et plus lente lorsqu'il contient des nitrates.

- De la même façon, il faut connaître la nature et la teneur des impuretés cationiques. Ceci est particulièrement important lorsque les défauts intrinsèques du solide sont en concentration faible et que le modèle de grossissement ne fait pas intervenir de défauts extrinsèques. Les effets de la pression d'oxygène observés sur l'échantillon de cérine initial, (cérine non dopée) s'explique par la présence de lanthane dans ce produit.

- Il est délicat d'extrapoler les résultats obtenus à partir d'un oxyde de texture donnée à une température donnée :
  * à un oxyde de même formule chimique mais de texture différente (c'est-à-dire ayant une histoire différente),
  * au même produit à une autre température.

  Le caractère microporeux du solide étudié a eu des conséquences importantes dans le déroulement des recherches. De plus, les calcinations effectuées à plus haute température montrent que l'évolution de la texture de la poudre n'est plus alors tout à fait la même.

Enfin, nous avons établi un modèle de grossissement des cristallites afin d'expliquer l'effet stabilisant des dopants. Ce modèle consiste à écrire le transport de matière au moyen de six étapes élémentaires, et tient compte de la présence des dopants et de leurs propriétés par l'existence de défauts associés. La modélisation, validée par la confrontation entre les vitesses spécifiques expérimentales et les vitesses calculées, quelles que soient les teneurs et les pressions d'oxygène utilisées, a abouti aux conclusion suivantes :

- l'étape limitante du processus est une diffusion, quelles que soient la nature et la teneur du cation introduit ;

- la nature des espèces mises en jeu dans l'étape limitante ainsi que la vitesse dépend de deux caractéristiques du dopant introduit : son électronégativité et sa tendance à s'associer aux lacunes d'oxygène ;

- de façon générale, pour ralentir efficacement le processus, il est nécessaire que l'électronégativité du dopant soit supérieure à celle du cérium de façon à ce que l'association avec les électrons ait effectivement lieu. Toutefois un cation de très fort rayon ionique ralentit le processus, si sa teneur est importante (La^{3+}).

- Pour ralentir le processus sans introduire de dopant en quantité trop importante, le cation étranger doit soit s'associer très fortement aux électrons (Al^{3+}, Si^{4+}), soit s'associer simultanément aux électrons et aux lacunes d'oxygène (Mg^{2+}, Sc^{3+}).

Sur le plan fondamental, notre étude a montré l'intérêt qu'il y a de modifier les défauts ponctuels d'un solide en cours de transformation pour approcher les mécanismes de cette dernière. Nous y sommes parvenus par la double action de l'atmosphère gazeuse et de l'addition controlée d'une impureté. La modélisation n'a pu être avancée que grâce à une définition rigoureuse des vitesses mesurées (absolues) et calculées par les modèles (spécifiques).

ANNEXE 1 :

PROCEDURES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans cette annexe sont précisées les techniques et les procédures expérimentales utilisées pour ce travail et auxquelles nous avons fait référence tout au long de cette étude.

I. Calcination

1. Calcination en atmosphère statique

a. Dispositif

Le montage est schématisé ci-dessous en figure A.1.1. Il comprend un four cylindrique (1) Netzsch dans lequel est placé un tube en quartz (2). Ce tube comporte à une extrémité une bride de type Leybold (3) assurant l'étanchéité lorsque celui-ci est connecté au dispositif de vide. Le creuset porte échantillon (4) est introduit dans le tube en quartz, dans la zone isotherme du four (5). Cette zone isotherme est déterminée à l'aide d'un thermocouple externe de mesure en déplaçant celui-ci dans le tube en quartz une fois la température du four fixée par un thermocouple de régulation (6) et un programmateur-régulateur (7) Seteram RT 3000. Cette zone isotherme est de quelques centimètres et la température mesurée est de 943 K pour une température fixée à 948 K. Le vide est obtenu à partir d'une pompe primaire (8a) et secondaire (8b). Les gaz autres que la vapeur d'eau sont introduits au moyen de vannes microfuite (9). La pression de vapeur d'eau est fixée au moyen d'un ballon contenant de l'eau (10) connecté au reste du système par une vanne (11). Ce ballon est maintenu à une température costante par une circulation d'alcool généré par un bain thermostaté (12). Des rubans chauffants (13) placés sur les vannes et connections du dispositif de vide permettent un étuvage de l'ensemble du système.

b. Procédure

La température du four est fixée à 943 K puis régulée. L'ensemble du dispositif est étuvé et dégazé. Le tube en quartz (15) qui peut être isolé du dispositif par la vanne (14) est remis sous air pour introduire l'échantillon. Celui-ci est ensuite dégazé sous vide primaire pendant une minute puis sous vide secondaire en ouvrant à nouveau la vanne (14) pendant une minute également. La vapeur d'eau puis l'oxygène sont ensuite introduits dans le système après avoir isolé celui-ci des pompes à vide par la vanne (16). La pression de chacun des gaz introduits peut être contrôlée au moyen d'un capteur de pression (17) relié à un membranovac (18) (Leybold). La calcination commence alors. En fin de calcination, la vanne (14) permet d'isoler le tube en quartz qui est remis sous air par la vanne (15) de remise à l'air. Les échantillons peuvent alors être sortis du four.

c. Précautions à prendre

- Le dégazage de l'échantillon sous vide primaire doit être limité pour éviter la pollution de l'échantillon par l'huile des pompes, tout en étant suffisamment long pour préserver la pompe secondaire. Compte-tenu du petit volume du tube en quartz, une minute suffit.

- L'installation d'un échantillon dure environ deux minutes. Il a été vérifié que les tailles des cristallites n'étaient pas modifiées pendant ce temps. Par contre, la surface microporeuse chute de 5 m^2/g environ. Il est donc important de toujours respecter la même procédure.

- Les variations de la pression totale pour une calcination de 8 heures ne doivent pas excéder 0,5 Torr. Si ce n'est pas le cas, il y a soit un problème de fuite, soit de dégazage. Un échantillon comportant de forte quantité d'anions en surface peut d'ailleurs provoquer une forte remontée en pression nettemment observable du fait du départ de ces anions.

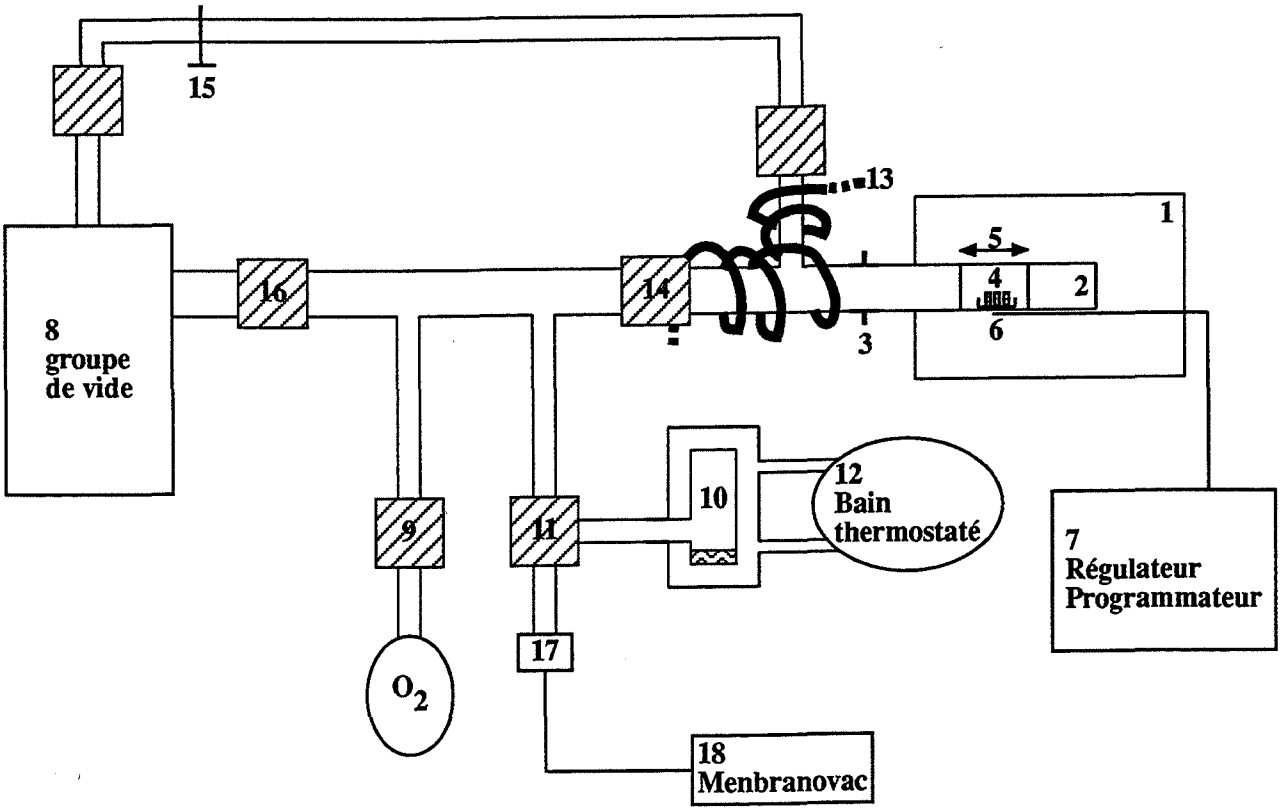


Figure A1.1 : Dispositif de calcination en atmosphère statique

2. Calcination sous circulation de gaz (dynamique)

a. Dispositif

L'ensemble du dispositif schématisé en figure A.1.2. comprend :

(1) un four tubulaire "Pyrox B 80" équipé d'un système de régulation "WEST 2050"

(2) un système de régulation de gaz composé de trois débitmètres "BROOKS SHORATE 150" et dont le débit maximal peut varier entre 2,6 et 15,8 litres/heures suivant le flotteur utilisé

(3) un bain thermostaté "HUEBER MINISTART" à recirculation permettant la régulation de température d'un ballon contenant de l'eau à travers lequel cumule le mélange de gaz choisi pour constituer l'atmosphère de calcination

(4) deux points de meure de l'humidité relative dans lesquels se trouve un capteur d'humidité et de température relié à un hygromètre "CORECI HUMICOR HRT" permettant de déterminer la pression partielle de vapeur d'eau dans les mélanges de gaz

(5) une pompe à palette.

b. Procédure

La procédure comprend les étapes suivantes :

- mise en température du four et stabilisation à 943 K
- introduction des échantillons
- mise sous vide primaire pendant une minute
- remplissage du four avec le mélange de gaz (4 minutes environ)
- mesure des débits de gaz et de la pression de vapeur d'eau toutes les demi-heures.

Le débit total est de 15 $l.h^{-1}$ environ. Au moyen des débitmètres, il est possible de mélanger un gaz réactif (O_2) avec le gaz porteur (hélium). Connaissant le débit total et le débit d'oxygène, on détermine la pression partielle d'oxygène dans l'atmosphère de calcination. La valeur de la pression partielle de l'eau est fixée par le saturateur, l'hygromètre permettant de déterminer cette valeur. La precision sur ces valeurs de pression est de l'ordre de 8 %.

3. Comparaison des deux dispositifs

Les calcinations effectuées en atmosphère statique sont plus fiables car les pressions partielles de gaz sont fixées avec plus de précision. De plus, le régime transitoire est de plus courte durée en atmosphère statique qu'en dynamique, ce qui assure de meilleurs résultats pour les calcinations d'une durée de une heure. Toutefois, le dispositif en dynamique permet de calciner une dizaine d'échantillons à la fois, car la zone isotherme du four est beaucoup plus importante dans ce dernier cas. Ceci est intéressant pour l'étude d'un grand nombre de dopants, à condition de prendre la précaution de placer un échantillon du produit initial avec chaque série d'échantillons dopés calcinés. La moyenne des résultats obtenus à partir de ces échantillons de références a permis de s'assurer que l'influence de la pression d'oxygène observée était bien la même pour les deux dispositifs expérimentaux utilisés (Cf chapitre 5, Fig. 5.15 a et b).

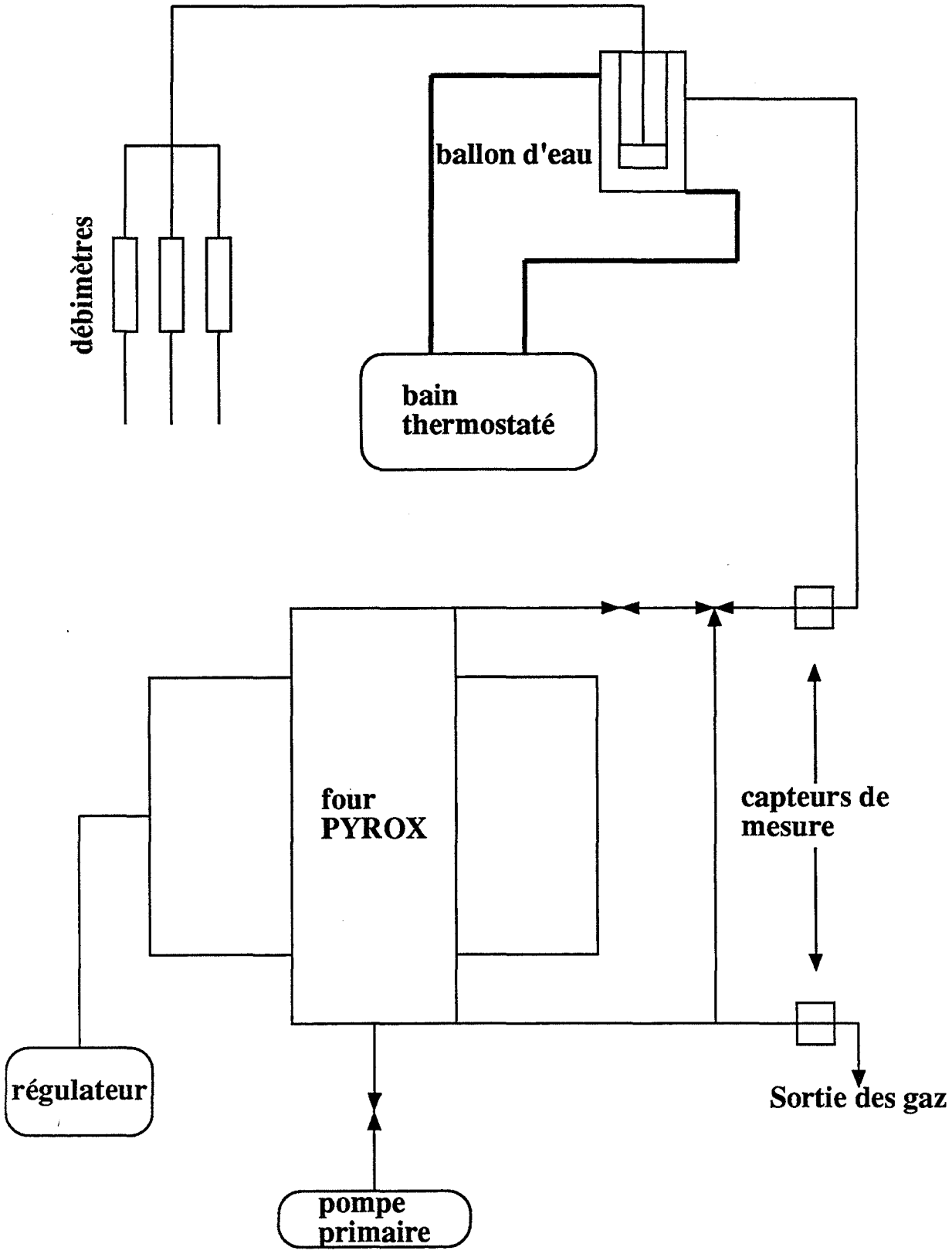


Figure A1.2 : Dipositif de calcination sous circulation de gaz

II. Thermodésorption

1. Principe

Lors d'une montée linéaire en température sous vide, les espèces chimiques présentes à la surface de l'échantillon sont désorbées successivement, dans l'ordre des énergies d'activation de désorption croissantes.

Ces espèces sont analysées en continu par spectrométrie de masse.

2. Appareillage

L'appareillage utilisé comprend :

* un spectromètre de masse quadripolaire Balzers QDP III

* un four Setaram 1000 dont la vitesse de montée en température, ainsi que les temps d'attente en palier sont programmables

* deux unités de pompage pour la mise sous vide secondaire, séparément du réacteur et de l'enceinte logeant le spectromètre de masse

* un micro-ordinateur Amstrad 2086 qui, relié au bloc de commande du spectromètre de masse, permet l'acquisition et le traitement des données.

3. procédure

L'échantillon est placé dans le four à la température ambiante puis dégazé jusqu'à ce que la pression partielle soit de l'ordre de $1{,}310^{-4}$ Pa. Les masses m/e correspondant aux fragments que l'on désire suivre au cours de la montée en température sont sélectionnées. Le tableau A1.1 indique les masses effectivement suivies et les produits auxquels ils correspondent.

L'échantillon est ensuite chauffé soit à la vitesse de 20°C/min jusqu'à 900°C soit en observant d'abord un palier de 20 minutes de façon à pouvoir observer des espèces se désorbant à plus haute température mais en quantité plus faible. En effet, en procédant de cette façon, on peut placer dans le réacteur une masse d'échantillon 10 fois plus élevée, sans avoir à craindre une remontée de pression trop importante car l'ouverture sur l'enceinte contenant le spectromètre n'est effective qu'après le palier en température. Les spectres correspondants aux quantités des différents fragments m/e en fonction de la température sont stockés.

4. Précautions à prendre

a) De façon à s'assurer que les dégazages résiduels du réacteur ou de l'enceinte ne sont pas trop importants, il est nécessaire de faire un blanc avant et après chaque échantillon, c'est-à-dire d'appliquer la même procédure que précédemment avec un réacteur vide.

b) Le dégazage sous vide primaire entraine une fixation d'huiles sur le produit à analyser. Au cours du chauffage, le craquage de ces huiles est susceptible de fournir du gaz carbonique. Ceci est d'autant plus important que le produit à étudier catalyse effectivement ce type de réaction. Aussi, il est nécessaire de suivre également le départ de ces "huiles". Si ce départ est relativement important et s'il

suit exactement celui du gaz carbonique, il devient difficile de savoir si le gaz carbonique provient de l'échantillon ou du craquage des huiles. Il convient donc d'être prudent pour l'analyse du CO_2.

m/e	fragment	produit
18	H_2O	eau H_2O
32	O_2	oxygène O_2
16	O	
44	CO_2	gaz carbonique CO_2
28	CO	
16	O	
12	C	
30	NO	composés nitrés (N_2, NO)
28	N_2	
14	N	
70,72	Cl_2	composés chlorés chlore Cl_2
35,36	Cl	chlorure d'hydrogène HCl
29	$C_2H_5^+$	huiles fixées au cours des dégazages
43	$C_3H_7^+$	

Tableau A1.1 : valeurs de m/e et natures des espèces suivies.

III. Adsorption d'azote

1. Mesure de surface spécifique

a. Principe

La méthode B.E.T. et ces limites sont exposées en détail en annexe 2.I.

b. Appareillage

L'appareil utilisé est un "Micromériticz 2100 E". Le dégazage est effectué au moyen d'une pompe primaire, avec un piège à azote liquide placé entre la pompe et les échantillons de façon à limiter l'adsorption d'huile au cours du dégazage.

c. Procédure

Les échantillons sont dégazés sous vide primaire à 423K pendant trois heures. L'étalonnage des volumes morts se fait par introduction d'hélium.

2. Mesure des volumes poreux

a. Principe

Les principes de mesure des volumes poreux et microporeux sont détaillés en annexe 2.

b. Appareillage

Un Carlo Erba Sorptomatic 1800 est utilisé pour la mesure des isothermes d'adsorption et de désorption. Un IBM "XT" permet l'acquisition et le traitement des données. Dans le cas de mesures de volumes microporeux, les fichiers de données sont traités par la suite sur un Amstrad 1512 en utilisant les programmes fournis en annexe 3.

c. Procédure

L'appareil utilisé est automatisé. Après avoir réalisé un "blanc" à l'azote sur une burette vide, de façon à étalonner les volumes morts, l'échantillon est placé dans celle-ci, puis mis à dégazer à 423 K pendant deux heures. Des volumes déterminés d'azote sont ensuite injectés successivement dans la burette. L'introduction d'un nouveau volume d'azote se produit lorsque l'équilibre est atteint pour l'injection précédente. Un capteur mesure la pression d'azote dans la burette contenant l'échantillon. Si celle-ci varie peu pendant une durée de deux minutes, l'appareil procède à l'injection suivante. Les valeurs des pressions d'équilibres sont enregistrées. Lorsque la pression atteind la valeur P_0 de la pression de saturation, l'appareil passe automatiquement en mode de "désorption". Des volumes de gaz déterminés sont alors extraits de la burette et les pressions d'équilibres sont également enregistrées.

IV. Adsorption d'eau

1. Principe

Le solide est mis en équilibre avec des pressions de vapeur d'eau croissantes à une température fixée T. Les prises de masses de l'échantillon à l'équilibre permettent d'obtenir l'isotherme d'adsorption d'eau sous la forme du nombre de molécules d'eau fixées par mole de solide en fonction de la pression P de vapeur d'eau.

2. Appareillage

L'appareil utilisé est une thermobalance Setaram MTB 10^{-8} comportant un four Setaram 1000. La température est régulée au moyen d'un programmateur-régulateur de température et d'un thermocouple. Une pompe à palette et une pompe à diffusion d'huile

permettent de faire un vide de $1,3.10^{-2}$ Pa. La pression de vapeur d'eau est fixée à l'aide d'un ballon contenant de l'eau maitenue à une température constante par une circulation d'alcool générée par un bain thermostaté. L'ensemble du dispositif excepté le bain thermostaté est placé dans une enceinte que l'on peut chauffer, de façon à pouvoir fixer la pression de vapeur d'eau à 5230 Pa sans avoir de condensation.

3. Procédure

L'échantillon est placé dans la thermobalance. Il est dégazé pendant quatorze heures environ à la température de travail, le vide résiduel étant de $1,3.10^{-2}$ Pa. Puis une pression de 133 Pa est introduite dans la thermobalance. Lorsque l'équilibre est atteint, la prise de masse de l'échantillon est relevée et on procède à une nouvelle mise en équilibre de l'échantillon à une pression d'eau plus élevée.

4. Précautions à prendre

a. Pression d'eau résiduelle

De façon à pouvoir comparer les isothermes obtenues à différentes températures, il convient de commencer la mesure lorsque la pression résiduelle atteind une valeur déterminée.

b. Etat d'équilibre

Pour vérifier si les paliers observés sur la courbe mesurée sont effectivement des paliers d'équilibre, il est utile de décrire la courbe en diminuant les valeurs des pressions d'eau fixées. Si on décrit la même courbe alors que précédemment, les paliers observés sont bien des états d'équilibres.

V. Analyse thermique différentielle

1. Principe

La comparaison des températures instantanées d'un échantillon et d'une référence au cours de leur chauffage dans un four à température linéairement croissante permet de déceler les phénomènes accompagnés d'effets thermiques (réaction endothermique ou exothermique). En particulier, une réduction de surface spécifique implique une variation de l'énergie de surface du produit qui se manifeste par un pic exothermique.

2. Appareillage

L'appareillage utilisé est un ensemble "PERKIN-ELMER" qui comporte :

- un contrôleur d'analyse thermique "système 7/4" programmable
- un four haute température "DTA 1700"
- un enregistreur "SEFRAM TG 164" qui permet le tracé des graphes $\Delta T = f(T)$
- un micro-ordinateur Hewlett-Packard HP 86 qui permet de stocker et de traiter ultérieurement les données.

3. procédure

Le produit .et la référence sont placés dans des creusets identiques en alumine α. La référence est de l'alumine α recuite à 1673 K. L'ensemble est porté à 1273 K à une vitesse de 30 K/min. sous balayage d'azote. L'écart de température entre l'échantillon et la référence est mesuré à l'aide de deux thermocouples.

4. Précautions à prendre

Les pics exothermiques dus à une réduction de surface spécifique étant en général peu intenses, il est nécessaire pour pouvoir les observer d'avoir une ligne de base d'excellente qualité, à des sensibilités élevées. Pour celà, il convient d'utiliser une référence et un gaz de balayage suffisamment pur et des thermocouples propres et rigoureusement disposés à la même hauteur.

VI. Diffraction des rayons X

1. Elargissement des raies

a. Principe

Pour un cristal de dimensions infinies et un appareillage parfait, la fonction de répartition de l'intensité diffractée aux noeuds du réseau de ce cristal est une fonction de Dirac. Dans la réalité, les pics sont élargis par trois effets :

- un effet d'appareillage
- un effet de taille de cristallites
- un effet de microdistorsion réticulaire

L'effet de tailles des cristallites est observable pour des cristallites de tailles comprises entre 20 et 2000 Å alors que l'effet de microdistorsions réticulaires concerne les cristallites de dimensions supérieures à 2000 Å (Réf. A1.1.). Dans l'utilisation de cette méthode, nous négligerons donc l'effet de microdistorsions réticulaires pour tous les produits calcinés à 943 K, la taille des cristallites mesurées par microscopie électronique justifiant a postériori ce choix (D < 300 Å) (Cf. III.).

Pour obtenir la contribution réelle d'un cristal de faible dimension dans l'élargissement du pic de diffraction, il faut donc déconvoluer les fonctions de distribution résultant de la taille des cristallites et de l'effet d'appareillage. Ceci est réalisé en enregistrant le pic de diffraction d'un produit de référence que l'on considère comme étant un cristal parfait. En effet, dans le cas où le profil du pic est une gaussienne, un calcul de transformée de Fourier (Réf. A1.1.) permet de montrer que le diamètre D des cristallites vérifie la relation de Warren et Averbach :

$$D = (B^2 - b^2)^{-1/2}$$

où :

$$B = L_e \frac{\cos\theta}{\lambda_{source}} \frac{\pi}{180}$$

$$b = L_R \frac{\cos\theta}{\lambda_{source}} \frac{\pi}{180}$$

avec : L_e, L_R largeur à mi-hauteur du pic d'angle θ de l'échantillon e et de la référence R

θ angle de diffraction du pic considérée

λ_{source} longueur d'onde de la source de rayons X.

b. Appareillage

Les clichés de diffraction de rayons X sont obtenus à l'aide d'un diffractomètre Siemens équipé d'un tube à anticathode de cuivre (CuKα = 0,154 18 nm) et d'un compteur linéaire. L'ensemble est couplé à un calculateur PDP 11/23 qui pilote l'installation et permet l'acquisition et le traitement des données.

c. Procédure

La référence utilisée est le produit de départ calciné pendant 24 heures à 1073 K puis refroidi lentement, de façon à éviter la formation de microdistorsions réticulaires et à s'approcher au mieux d'un cristal parfait.

Le pic de diffraction d'indice (1,1,1) est systématiquement enregistré pour tous les échantillons, puis traité à l'aide d'un programme mis au point par D. TURPIN (Réf. A1.2.). Ce programme permet de soustraire le bruit de fond, de déterminer le maximum du pic et de désommer les raies Kα et Kβ. La largeur à mi-hauteur de chaque échantillon est déterminée alors de manière identique pour chaque échantillon.

d. Précautions à prendre

i. Pics de diffraction

De façon à voir si le produit grossit dans toutes les directions, il convient d'analyser plusieurs pics de diffractions des X. Ceci a été fait sur les pics 220 et 311. A partir des résultats obtenus, on constate que les cristallites grossissent effectivement dans les deux autres directions perpendiculaires aux plans 220 et 311 et que l'effet de l'oxygène observé sur la moyenne des diamètres obtenus à partir des trois raies ou sur le diamètre obtenu à partir de la 111 seule est bien le même (Figure A.1.3.). Toutefois, la valeur absolue du diamètre varie avec la raie analysée. Le choix du pic 111 repose essentiellement sur une meilleure reproductibilité des mesures obtenues par rapport aux autres pics. Ceci peut s'expliquer par le fait que ce pic est le plus intense et correspond à un angle de diffraction plus faible (Cf. Tableau A.1.1.).

4-0593 MAJOR CORRECTION

d 4-0606	3.12	1.91	1.63	3.124	CeO_2
I/I_1 4-0593	100	51	44	100	CERIUM OXIDE (CERIANITE)

Rad. $CuK\alpha_1$ λ 1.5405 Filter Ni
Dia. Cut off Coll.
I/I_1 G. C. DIFFRACTOMETER d corr. abs.?
Ref. SWANSON AND TATGE, JC FEL. REPORTS, NBS (1949)

Sys. CUBIC S.G. O_h^5 - $Fm3m$
a_o 5.4110 b_o c_o A C
α β γ Z 4
Ref. IBID.

εα nωβ εγ Sign
2V D_x 7.216mp Color
Ref. IBID.

SAMPLE 99.99% PURE, WITH TRACES OF PR AND CU
AT 26°C
TO REPLACE 1-0800, 2-1306

d Å	I/I_1	hkl	d Å	I/I_1	hkl
3.124	100	111			
2.706	29	200			
1.913	51	220			
1.632	44	311			
1.562	5	222			
1.353	5	400			
1.241	15	331			
1.210	6	420			
1.1044	12	422			
1.0412	9	511			
0.9565	5	440			
.9146	13	531			
.9018	7	600			
.8556	7	620			
.8251	6	533			
.6158	5	622			

Tableau A1.2. : Fiche A.S.T.M. de la cérine.

ii. Limites de la méthode

Plus la dimension des cristallites se rapproche de celle de la référence et plus l'approximation faite en considérant la référence comme un cristal parfait devient inexacte. De plus, les microdistorsions réticulaires sont à considérer comme facteur d'élargissement de pics pour des dimensions de cristallites supérieures ou égales à 2000 Å.

2. Analyse de phases

a. Principe

La présence d'une phase autre que l'oxyde de cérium se manifestera par des pics de diffraction différents de ceux caractéristiques d'une structure cubique face centrée si celle-ci ne cristallise pas dans cette structure.

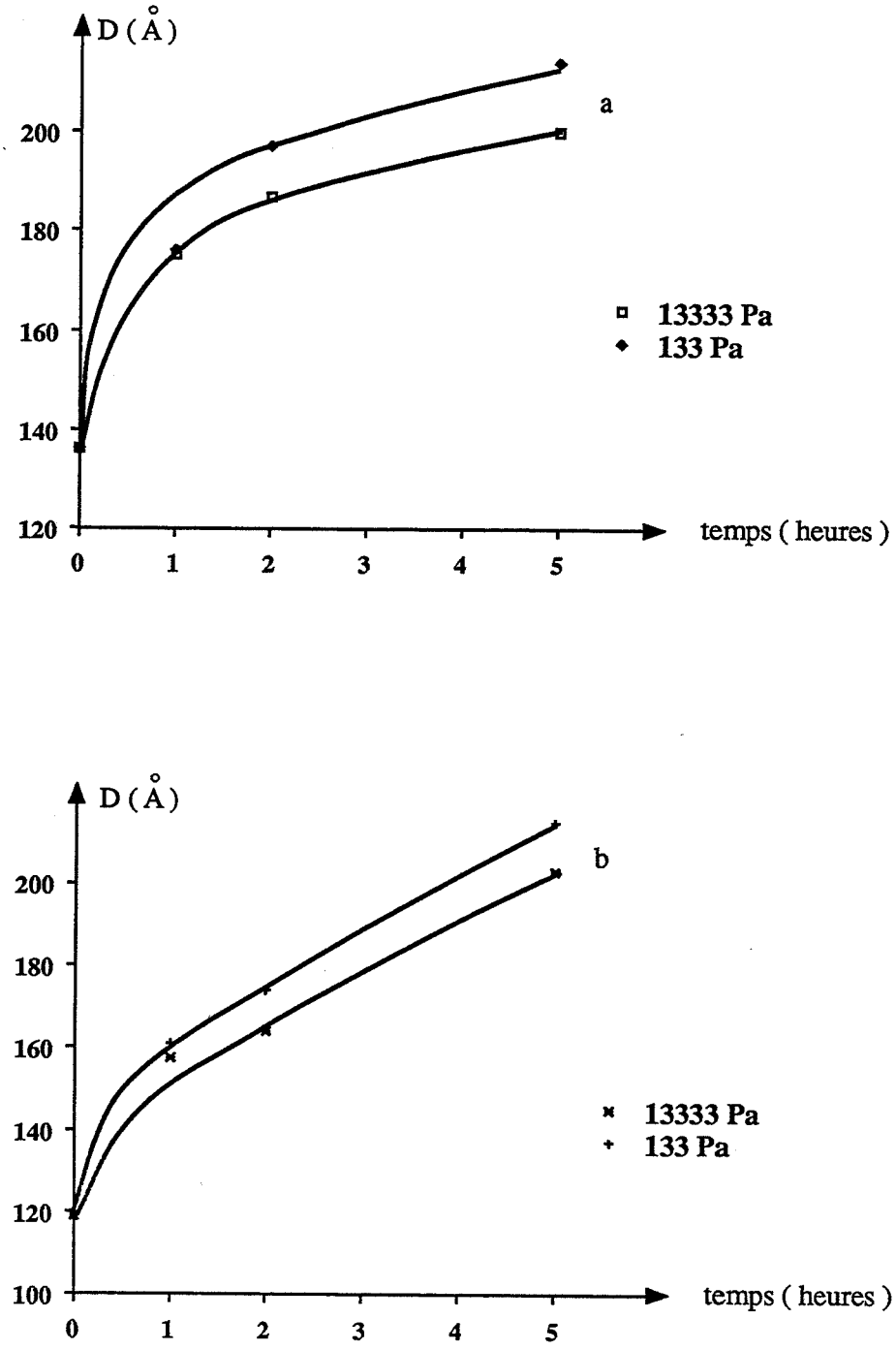


Figure A1.3 : Effet de la pression d'oxygène sur le grossissement des cristallites. Les diamètres de cristallites de la figures a sont déterminés à partir de la seule raie 111, et ceux de la figure b sont déterminés à partir des raies 111, 220 et 311.

b. Procédure

Les spectres de tous les produits dopés calcinés sont enregistrés pour une valeur de 2θ variant de 10 à 100 degrés. Les pics majoritaires correspondant aux oxydes susceptibles de se former avec les dopants introduits fournis par les fiches A.S.T.M. sont systématiquement recherchés sur ces spectres. L'appareillage est le même que précédemment.

c. Précautions à prendre

Si les pics majoritaires du produit essentiellement formés coïncident avec ceux de la cérine, sa détection sera quasiment impossible. Cette méthode permet de conclure si effectivement une autre phase est observée mais ne permet pas d'affirmer son absence.

3. Paramètre de maille

Les mesures ont été faites au C.R.A. à Aubervilliers (Rhône-Poulenc).

a. Principe

Lorsqu'un cation est inserré dans un réseau cristallin en substitution, il modifie le paramètre de maille de ce réseau. Cette variation est fonction de la taille du cation et de sa concentration. La mesure du paramètre de maille d'un produit dopé permet de vérifier si celui-ci s'insère ou non en substitution.

b. Appareillage

L'appareil utilisé est un Philips PW 1700 muni d'un détecteur à scintillations de type NIM.

VII. Microscopie électronique à transmission haute résolution

Les mesures ont été faites au C.R.A. à Aubervilliers (Rhône-Poulenc).

1. Principe

a. Champ clair

Des électrons émis par une cathode sont accélérés et traversent l'échantillon à observer. Le faisceau d'électrons est focalisé aux différents étages de l'appareil suivant un schéma comparable à celui d'un microscope optique. L'image formée par les électrons peut être soit examinée sur un écran fluorescent, soit enregistrée sur une émulsion photographique. L'ensemble du microscope fonctionne sous un vide de $1{,}3.10^{-2}$ à $1{,}3.10^{-4}$ Pa. Le contraste de l'image observée est la conséquence de la plus ou moins grande quantité d'électrons qui viennent frapper l'écran fluorescent. Ces différences sont dues à la diffusion élastique ou inélastique des électrons lors de la traversée de l'objet, qui est fonction en chaque point de la quantité de matière rencontrée et de sa nature (numéro atomique de l'élément). Dans le cas de produits cristallisés, le contraste provient aussi de la diffraction des électrons lors de la traversée de l'échantillon et donc de l'orientation cristalline de celui-ci par rapport au faisceau incident.

b. Champ sombre

L'image normale observée dans le microscope électronique est celle formée par le faisceau direct après sa traversée de l'échantillon. Dans le cas d'un échantillon cristallisé, celui-ci diffracte les électrons dans des directions déterminées par les conditions de Bragg. Il est alors possible de former une image non plus à partir du faisceau direct, mais à partir d'un des faisceaux diffractés. Seules contribuent alors à la formation de l'image, les parties de l'échantillon ayant conduit à ce faisceau diffracté. On obtient alors une image en champ sombre de l'échantillon.

c. S.T.E.M. et microanalyse X

Un S.T.E.M. est un microscope qui combine le principe du balayage et de la transmission. L'échantillon est balayé par une sonde électronique qui émet des informations de diverses formes, transformées en signal électrique servant à moduler le faisceau d'un tube oscilloscope ou de télévision à balayage synchrome. Il y a une correspondance ponctuelle à un instant donné entre un point de l'objet et un point de l'image. Celle-ci est transmise point par point et ne devient complète qu'après une période de balayage. On obtient en chaque point frappé par la sonde une image en transmission. Il est aussi possible d'analyser le rayonnement X caractéristique des éléments excités par la sonde présents dans la plage balayée et également de faire ainsi des cartographies de cette zone.

d. Appareillage

L'appareil est un Philips CM 30 dont la tension d'accélération des électrons est de 300 kV. Le pouvoir de résolution en ligne est de 1,4 Å. En mode S.T.E.M., la résolution est de 20 Å. L'épaisseur analysée en microanalyse X est généralement toute l'épaisseur de l'échantillon, de l'ordre de 2000 à 3000 Å.

e. Précautions à prendre

La microscopie a l'avantage de nous donner une image réelle et directe de l'échantillon. Encore faut-il que celui-ci soit représentatif du produit à analyser tout en étant suffisamment mince (3000 Å au maximum). La préparation de l'échantillon est donc importante. L'échantillon est déposé sur une grille porte-objet de 3 mm de diamètre constituée d'un fin tamis de cuivre de 200 à 400 Mesch recouvert d'un film très fin (< 100 Å) de carbone. Dans le cas de poudres de fines particules, celles-ci sont dispersées aux ultrasons dans de l'eau ou de l'alcool et une goutte de cette suspension est disposée sur la grille porte-objet qui est observée après séchage. Il est aussi possible d'inclure l'échantillon dans de la résine et de faire des coupes à l'aide d'un ultra-microtome. Cette méthode est longue et délicate, particulièrement lorsque le produit est constitué de particules très dures qui peuvent être arrachées à la coupe.

VIII. E.S.C.A.

Les mesures ont été faites au C.R.A. à Aubervilliers (Rhône-Poulenc).

1. Principe

L'E.S.C.A. est une technique d'analyse de surface qui consiste à exciter les atomes par un rayonnement électromagnétique hν et à mesurer le nombre et l'énergie cinétique des électrons provenant des niveaux de valence ou internes qui sont éjectés. L'analyse est réalisée

sous un vide poussé ($1{,}5.10^{-6}$ à $1{,}3.10^{-8}$ Pa) car ces électrons sont absorbés par la matière. Si le rayonnement utilisé est celui d'une source de rayons X, l'E.S.C.A. permet de faire une analyse chimique de tous les éléments sauf l'hydrogène présent dans les 50 Å en moyenne d'épaisseur sondée. Le déplacement chimique peut conduire à la caractérisation de l'état d'oxydation de l'élément. Cette analyse peut être semi-quantitative en utilisant les intensités relatives des différents pics de photoélectrons. Dans le cas d'analyse de produits dopés, cette technique permet de mettre en évidence la présence ou non d'une phase d'oxyde de l'élément dopant en surface. Cette phase ne pourrait pas être mise en évidence par diffraction des rayons X, à moins d'utiliser une incidence rasante. Par ailleurs, si la concentration de dopant en volume est connue, l'analyse E.S.C.A. des 50 Å de surface montre s'il y a ou non surconcentration du dopant en surface.

2. Appareillage

L'appareil utilisé est un VG E.S.C.A. MK3, permettant d'analyser quelques dizaines d'angstroem d'épaisseur. Le rayonnement hν est celui de la raie Kα de l'aluminium.

IX. R.M.N. du solide

1. Principe (Ref. A1.3., A1.4., A1.5. et A1.6.)

Le principe de la R.M.N. du solide est identique à celui de la R.M.N. du liquide mais dans ce cas, les interactions physiques présentes élargissent les raies et les font se chevaucher. Ceci ne se produit pas dans un liquide car ces interactions sont alors moyennées. Au contraire, dans le cas du solide, toutes les interactions sont anisotropes. Cependant, des méthodes physiques peuvent être employées pour moyenner certaines de ces interactions : la rotation à l'angle magique, le découplage des spins rares-spins abondants, la polarisation croisée. Ces méthodes permettent respectivement de supprimer les interactions dipolaires, d'égaliser les populations de spins abondants parallèles et anti-parallèles et d'augmenter la sensibilité par transfert de la "température de spin" des espèces abondantes aux espèces rares. Ceci permet d'affiner les raies de résonance et de déterminer des déplacements chimiques caractéristiques de certains environnements de l'atome étudié. Toutefois, les spectres de R.M.N. du solide présentent toujours des raies plus larges que ceux de R.M.N. du liquide, du fait d'interactions quadrupolaires du second ordre qui ne sont pas éliminées.

2. Cas de l'aluminium ^{27}Al

La R.M.N. de l'aluminium a été principalement utilisée pour l'étude de zéolithe (Réf. A1.7., A1.8., A1.9.). Il est possible par cette méthode de déterminer la coordination de l'aluminium (AlO_6, AlO_5 ou AlO_4). Cependant, ceci ne peut être généralisé à tous les composés comportant de l'aluminium. En effet, certaines études ponctuelles sur d'autres composés ont mis clairement en évidence l'influence de la seconde sphère de coordination (Réf. A1.10. et A1.11.). L'attribution d'un site précis à un pic de déplacement chimique donné dans le cas de la cérine dopée par l'aluminium est donc peu évidente. Toutefois, l'obtention d'un pic défini montrerait que l'aluminium ne peut avoir un environnement aléatoire. En effet, dans le cas contraire, aucun signal ne pourrait se distinguer du bruit de fond.

3. Appareillage

L'appareil utilisé est un BRUCKER MSL 300, la valeur du champ magnétique étant de 7,03 Tesla et la fréquence de 300 MHz. La vitesse de rotation de l'échantillon est de 5 à 6000 Hz.

X. Chromatographie ionique

1. Principe

Une analyse de poudre par chromatographie ionique consiste dans un premier temps à échanger les anions présents à la surface avec des ions hydroxyles par dispersion de la poudre à analyser dans de l'eau distillée. Puis la suspension est filtrée et injectée sur une colonne échangeuse d'ions qui permet la séparation et le dosage des formiates, des acétates, des chlorures et des nitrates.

2. Appareillage

Le chromatographe est un DIONEX QIC ANALYSER et la colonne utilisée est une ION PAC COLUMN AS4A (37041).

3. Procédure

Des échantillons de cérine dopée ou non sont dispersés dans de l'eau à raison de 5 $g.l^{-1}$ et les suspensions obtenues sont agitées pendant deux heures. Cette suspension est alors injectée dans la colonne du chromatographe au moyen d'une seringue munie d'un filtre pour éviter toute introduction de solide. L'éluant est un mélange tampon de carbonate et de bicarbonate de sodium, le contre-éluant étant de l'acide sulfurique. La détection se fait par conductimétrie. A l'aide d'une courbe d'étalonnage par anions fait à partir de solutions étalons d'acide formique, acétique, chlorhydrique et nitrique, la teneur de la solution aqueuse en chaque espèce anionique est déterminée. Connaissant précisément la masse de solide et le volume d'eau mis en contact, on en déduit la teneur en anion pour 100 moles de cérium CeO_2.

4. Précautions à prendre

La teneur résiduelle en anion de l'eau bidistillée utilisée doit être aussi faible que possible pour ne pas interférer, ni limiter le seuil de détection. De plus, il convient d'optimiser la quantité d'eau mise en contact avec le solide et la durée d'agitation pour obtenir le meilleur échange possible des hydroxyles et des anions. Il est également souhaitable de contrôler la teneur résiduelle en anions du solide en effectuant un second lavage du produit et une seconde analyse.

XI. Mesure de conductivité électrique

1. Principe

Au moyen de deux électrodes appliquées sur cet échantillon, la conductance de celui-ci est obtenue en mesurant l'intensité du courant I pour une tension donnée u.

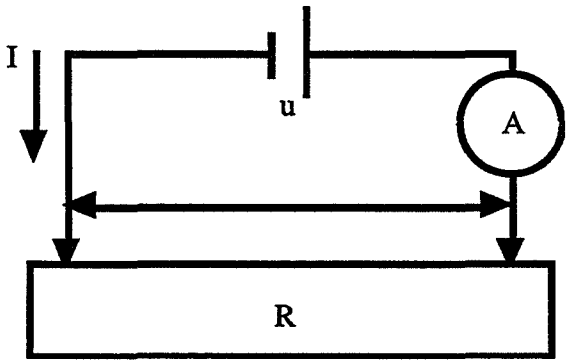


Figure A1.4. : Schéma du principe de mesure.

La conductance s'écrit alors : $C = 1/R = I/u$.

La conductivité est proportionnelle à la conductance. Le facteur de proportionnalité est homogène à l'inverse d'une longueur et ne dépend que des dimensions de l'échantillon et de la distance entre les deux points de contact des électrodes.

2. Préparation des échantillons

Les échantillons sont pastillés sous une pression puis calcinés cinq heures à 943 K. Une mince couche d'or est ensuite déposée en surface au moyen d'un évaporateur Jeol pour assurer le contact avec les électrodes. Les pastilles sont toutes réalisées dans les mêmes conditions de façon à avoir toutes les mêmes dimensions.

3. Appareillage

L'échantillon est placé dans une cellule de mesure (Cf. Figure A.1.5.). Elle permet de mesurer la conductance d'un échantillon de 293 à 873 K sous circulation d'air.

Le coeur de l'enceinte est un bloc de laiton (a) chauffé par des carottes chauffantes et sur lequel est posé l'échantillon (b). Les pointes sont des tiges en inox (c) mais leur extrémité est constituée d'un morceau de platine microsondé (d). Des fils de platine (e) assurent la continuité électrique entre les pointes et la zone de basse température. Afin que les pressions exercées sur les deux contacts soient identiques et convenables, on utilise des contre-poids réglables (f).

L'ensemble est placé dans une enceinte démontable en quartz et en inox (g). Les éléments chauffants (k) et le thermocouple (i) sont reliés à un régulateur.

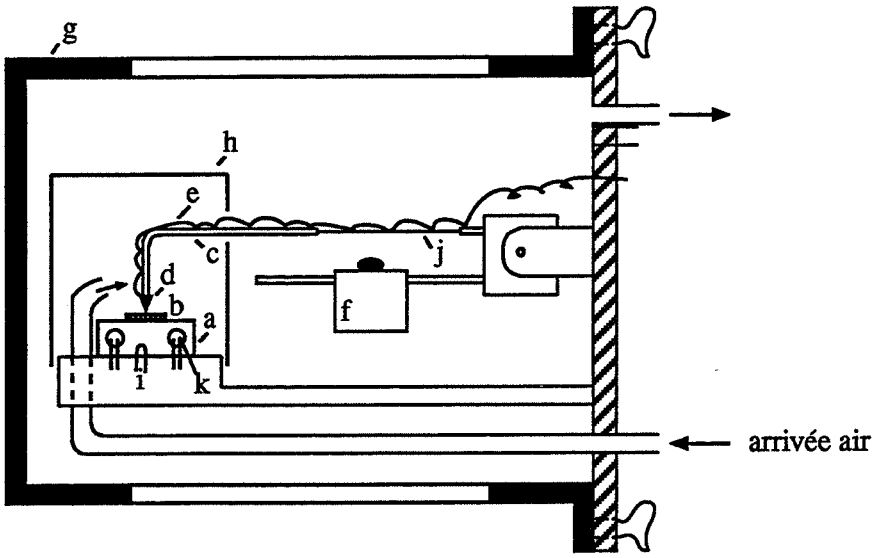


Figure A1.5 : schéma de la cellule de mesure.

L'échantillon, placé dans la cellule décrite précédemment, constitue la résistance R du circuit schématisé ci-après:

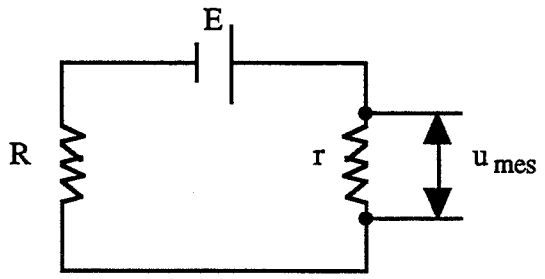


Figure A1.6. : Schéma du montage électrique.

On mesure la tension u_{mes} aux bornes d'une résistance r quand on applique une tension E. La conductance 1/R est alors déterminée par :

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{r}\frac{u_{mes}}{E} \quad \text{pour } r << R$$

4. Précautions à prendre

- La mesure ne doit être faite qu'après avoir maintenu un certain temps l'échantillon à la température de mesure (773 K) de façon à s'affranchir des effets des espèces absorbées en surface.

- La mesure de la conductivité d'échantillon polycristallin constitue en fait un problème délicat. En effet, estimer la conductivité intrinsèque d'un produit par la méthode que nous venons de décrire revient en fait à négliger les contacts entre cristallites, la porosité et la dimension des cristallites. En première approximation, nous avons toutefois supposé que pour des échantillons dont les dimensions de cristallites ne varient que de 100 à 250 Å, les effets dûs à la polycristallinité sont les mêmes quelque soit l'échantillon. Les mesures restaient donc comparables entre elles.

BIBLIOGRAPHIE

Réf. A1.1 : B. MORAWECK
Techniques physiques appliquées à la catalyse homogène et hétérogène, Tome IV, SETAR, (1980) 11-19

Réf. A1.2 : D. TURPIN
Thèse, Ecole des Mines de Saint-Etienne (1985)

Réf. A1.3 : H.E.A. CUBDY
13 C High Resolution NMR in solids - European Spectroscopy News + 8 (1988)

Réf. A1.4 : A.P. LEGRAND
Actualité Chimique, 15, (mars 1985)

Réf. A1.5 : R.K. HARRIS et K.J. PACKER
NMR of solids, Techniques for high resolution carbon 13 spectroscopy - European Spectroscopy News 21 (1978)

Réf. A1.6 : B.C. GERSTEIN
Analytical Chemistry, Vol. n° 7, (june 1983), 781-790

Réf. A1.7 : G. ENGELHARDT et D. MICHEL
High resolution solid state NMR of silicate and zeolite, Ed. Wiley, (1987), 107-157

Réf. A1.8 : J. KLINOWSKI, M.W. ANDERSON et J.M. THOMAS
J. Chem. Soc., Chem. Commun, (1983); 525-526

Réf. A1.9 : A.P.M. KENTGENS, K.F.M. G.J. SCHOLLE et W.S.K. VEEMAN
J. Phys. Chem., 87, (1983), 4357-4360

Réf. A1.10 : R. DUPREE, M.H. LEWIS et M.E. SMITH
J. Appl. Cryst., 21, (1988), 109-116

Réf. A1.11 : D. MÜLLER et W. GESSNER
Chemical Physics letters, Vol. 79 - number 1, (1 april 1981), 59-62.

ANNEXE 2 :

ESTIMATION DES VOLUMES ET DES SURFACES MICROPOREUX

I. Limite de la mesure de la surface spécifique par la méthode B.E.T.

1. Rappels concernant la théorie B.E.T.

De façon à préciser le domaine de validité de la théorie B.E.T., il est utile de rappeler les hypothèses sur lesquelles repose cette théorie proposée en 1938 (Réf. A.2.1.) par BRUNAUER, EMETT et TELLER.

a) L'adsorption est localisée sur des sites définis, chacun d'eux n'admettant qu'une seule molécule adsorbée ; tous les sites possèdent la même énergie, la surface est homogène et les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles.

b) L'adsorption s'effectue dès le début en plusieurs couches, les molécules adsorbées dans la première couche servant de sites d'adsorption aux molécules des couches suivantes et ainsi de suite.

c) Il existe un équilibre permanent entre le nombre de molécules qui s'adsorbent en surface et le nombre de molécules qui s'en désorbent.

Le traitement mathématique de ces hypothèses aboutit à l'équation B.E.T. utilisée en pratique pour un nombre de couches adsorbées très grand :

$$\frac{P/P_0}{V_{ads}\,(1- P/P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C}\,(P/P_0) \qquad \text{(A.2.1.)}$$

avec : V_{ads} : volume de vapeur adsorbée par gramme de solide sous une pression P
P_0 : pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température de l'expérience
V_m : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface de solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbant
C : constante caractéristique du système gaz solide

$$C = e^{\frac{-\Delta H}{RT}}\, e^{\frac{\Delta S}{RT}} \qquad \text{(A.2.2.)}$$

ΔH : enthalpie de fixation d'une molécule de A liquide sur un site d'adsorption localisé
ΔS : entropie de réaction de fixation d'une molécule de A liquide sur un site d'adsorption localisé.

ou :

$$C = \exp.\ \frac{\mu^* < A >_A - \mu^* < >_A - \mu^* (A)}{RT} \qquad \text{(A.2.3.)}$$

avec : $\mu^* <> A$: potentiel chimique de référence d'un site libre
$\mu^* < A > A$: potentiel chimique de référence des molécules A dans un site $<> A$
$\mu^* (A)$: potentiel chimique de référence d'une molécule de A liquide.

L'utilisation de l'équation (A.2.1.) est limitée au domaine où P/P_0 est compris entre 0,05 et 0,35 car ce modèle ne tient pas compte de l'hétérogénéité de la surface qui se manifeste aux faibles pressions et aux interactions latérales entre molécules qui existent aux fortes pressions.

(A.2.1.) permet d'obtenir C et V_m en traçant :

$$\frac{P/P_0}{V_{ads}\,(1 - P/P_0)}$$ en fonction de P/P_0 (Transformée B.E.T.).

La surface B.E.T. est obtenue par :

$$S_{BET} = \sigma \frac{V_m N}{V_M}$$

avec : σ : surface d'une molécule adsorbée
N : nombre d'Avogadro
V_M : volume occupé par une mole de vapeur.

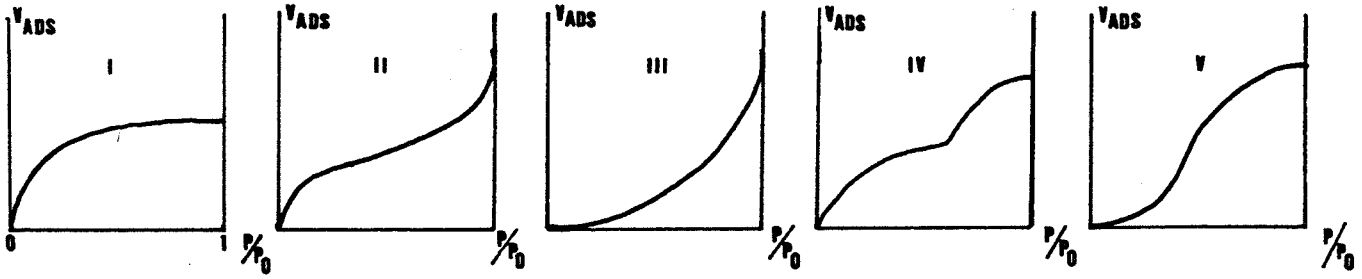
$$S_{BET} = 4{,}37\ V_m \qquad \text{(A.2.4.)}$$

pour l'azote à T = 77 K.

2. Limite de la validité de l'équation B.E.T.

a. Considération générale sur la forme des isothermes

D'après BRUNAUER, L. DEMING, W. DEMING et TELLER (B.D.D.T.) (Réf. A.2.2.), les isothermes d'adsorption d'une vapeur sur un solide appartiennent aux cinq types suivants :



Ces cinq types d'isothermes sont caractéristiques des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat et par conséquent dépendent de la texture du solide examiné (Réf. A.2.3.) :

- Isotherme de type I :

Solide non poreux ou ayant des pores de diamètre D inférieurs à 25 Å.

- Isothermes de type II et III :

Solide poreux 25 Å < D < 500 Å.

- Isothermes de type IV et V :

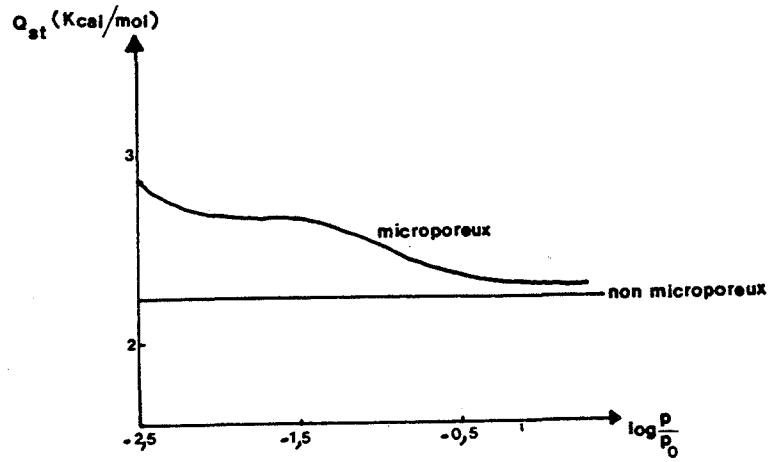
Solide dont les pores ont un diamètre supérieur à 500 Å.

L'utilisation de l'équation B.E.T. (A.2.1.) n'est en fait possible que sur les isothermes de type II et IV et sur l'isotherme de type I dans le cas où le solide n'est pas poreux.

En effet, les isothermes III et V ont une forme qui coïncide avec une valeur de C proche de l'unité, ce qui revient à dire que les interactions gaz-solide sont alors très faibles (Equation (A.2.2.) ou (A.2.3.). Dans ce cas, le volume V_m déterminé par (A.2.1.) dépend beaucoup de C et est très imprécis. Le cas de l'isotherme I est différent car le calcul de C et de V_m ne pose pas mathématiquement de problème mais il faut considérer que les valeurs de V_m et de C sont alors conventionnelles si le solide est microporeux car l'adsorption ne se déroule plus physiquement de la même façon (Réf. A.2.4.).

b. Cas des solides microporeux

La manière la plus simple de mettre en défaut l'adsorption en multicouche dans le cas d'un solide microporeux est de comparer la largeur des micropores à celle des molécules adsorbées. Comme ces dimensions sont du même ordre, il est clair que le modèle précédent ne s'applique plus et que V_m et C n'ont plus de réel sens physique. D'une manière plus formelle, certains auteurs ont montré que dans le cas de solides microporeux, le potentiel chimique du solide varie avec la quantité adsorbée (Réf. A.2.5.) : le potentiel $\mu <> A$ défini précédemment (A.2.3.) comme le potentiel de site libre à la surface de l'adsorbant n'est donc plus constant au cours de l'adsorption. Enfin, la présence de micropores peut aussi se manifester par une variation de la chaleur d'adsorption au cours de l'adsorption (Réf. A.2.4. et A.2.6.). Expérimentalement, certains auteurs ont constaté que la chaleur isostérique d'adsorption Q_{st} mesurée sur un solide microporeux varie aux faibles valeurs de P/P_0 alors que celle-ci reste pratiquement constante sur le même solide non poreux (Réf. A.2.7.).



Ceci traduit en fait l'hétérogénéité de la surface dans le cas d'un solide microporeux, ce qui met également en défaut le modèle d'adsorption B.E.T.

c. Bilan

La méthode B.E.T., quoiqu'étant la méthode la plus répandue pour évaluer la surface spécifique d'un solide n'est pas applicable à tous les solides. Plus particulièrement, elle ne convient pas aux solides microporeux, bien que le traitement mathématique de l'isotherme correspondant soit possible.

II. Quelques notions sur la théorie de Dubinin du remplissage des micropores

1. Isotherme d'adsorption et volume microporeux

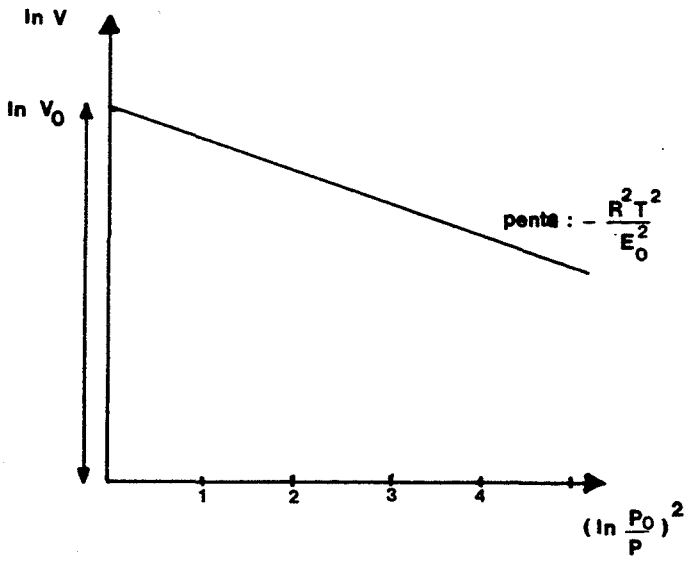
DUBININ (Réf. A.2.5. et A.2.6.) a développé une théorie de l'adsorption dans les micropores basée sur les potentiels de POLANYI, en considérant d'une part qu'il s'agit d'un phénomène de remplissage de volume et non de recouvrement de surface et que ce remplissage n'est pas une condensation capillaire classique, la loi de Kelvin ne s'appliquant pas à des tailles de pores aussi petites.

L'isotherme d'adsorption de DUBININ est de la forme suivante :

$$V = V_0 \exp. -(A/E_0)^2 \qquad (A.2.5.)$$

avec : $A = RT \ln P_0/P$
V_0 : volume microporeux
E_0 : énergie libre d'adsorption caractéristique
P_0 : pression de saturation à la température T
P : pression d'équilibre correspondant à un volume V adsorbé.

En traçant ln V en fonction de $(\ln P_0/P)^2$, on en déduit V_0, volume microporeux et E_0 énergie libre d'adsorption caractéristique.



2. Largeur de pores et hétérogénéité de la distribution

(Réf. A.2.8.) - (Réf. A.2.9.) - (Réf. A.2.10.).

a. Proportionnalité entre l'inverse de l'énergie caractéristique d'adsorption et la largeur 2x des pores

Le modèle de DUBININ permet d'évaluer la largeur des pores d'un solide microporeux en déterminant la valeur E_0 de l'énergie caractéristique d'adsorption. En effet, il a été établi que l'énergie E_0 est proportionnelle à l'inverse de la demi-épaisseur des micropores ie $x_0 = k/E_0$ dans le cas de l'adsorption de benzène (Réf. A.2.8.). Ce résultat a été établi en comparant sur un grand nombre d'échantillons la largeur des micropores mesurée par diffusion de rayons X aux petits angles et la valeur $(E_0)^{-1}$ obtenue par le lissage des isothermes d'adsorption de benzène sur les mêmes solides. Cette proportionnalité reste valable dans le cas de l'adsorption d'un gaz autre que le benzène en introduisant un coefficient de similarité β tel que $E = \beta E_0$. Déterminer l'énergie E revient donc à déterminer x_0 avec :

$$x_0 = \frac{\beta k}{E} \qquad \text{(A.2.6.)}$$

(k en $kJ.mol^{-1}.nm$).

b. Hétérogénéité de la surface

De façon à rendre compte de l'hétérogénéité de la surface, on peut introduire une distribution normale de tailles de pores (Réf. A.2.8.) autour de la valeur maximale x_0, ce qui modifie l'isotherme d'adsorption de la manière suivante :

$$V = \frac{V_0^0}{2\sqrt{1 + m\delta^2 A^2}} \exp.\left[\frac{m x_0^2 A^2}{1 + 2 m\delta^2 A^2}\right]\left[1 + \text{erf}\frac{x_0}{\delta\sqrt{2}\sqrt{1 + 2 m\delta^2 A^2}}\right] \qquad \text{(A.2.7.)}$$

avec : $m = (1/\beta k)$
$A = RT \ln P_0/P$
δ : variance
V^0_0 : volume microporeux total.

Les paramètres V^0_0, x_0, δ sont obtenus à partir de l'isotherme d'adsorption expérimentale par traitement numérique.

3. Surface microporeuse

Intuitivement, la connaissance de la dimension des pores ou de la distribution de celle-ci et du volume microporeux total devrait permettre d'évaluer la surface géométrique des pores, moyennant une hypothèse de forme des micropores, en utilisant simplement la relation :

$$Sg = \frac{2V}{d} \times 10^{+4}$$

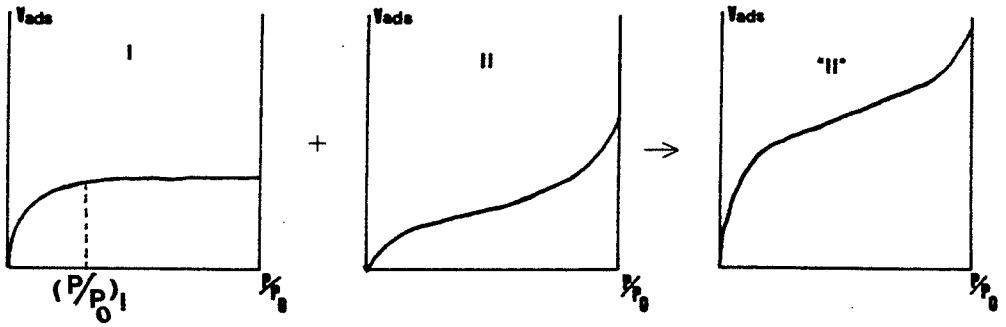
avec : d = 2x
Sg : surface géométrique en m2/g
V : volume microporeux en cm3/g (liquide)
d : épaisseur du pore en Å.

Mais ceci suppose qu'il y a proportionnalité entre les volumes d'adsorption et la surface du pore. Or ceci est mis en défaut dans le cas des micropores (Réf. A.2.4., A.2.5., A.2.6. et A.2.8.). Qualitativement, le recouvrement des champs de forces créés par chacun des deux murs opposés du pore, serait la cause du phénomène. Ce recouvrement disparait lorsque la taille des pores augmente. En pratique (Réf. A.2.8.), l'équation est utilisée tout de même pour déterminer le paramètre Sg utiles pour des études cinétiques.

III. Cas des solides partiellement microporeux

1. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption expérimentales peuvent être un mélange de plusieurs types de la classification B.D.D.T. pour le cas qui nous intéresse, le mélange d'une isotherme de type I et du type II (ou IV) nous donnera en fait une isotherme dont l'allure sera de type II ou IV.



Cependant, le caractère partiellement microporeux du solide se manifeste sur l'isotherme par un volume important adsorbé à de faibles pressions relatives. Expérimentalement, le volume microporeux est en effet "rempli" pour des valeurs $(P/P_0)_1$ de l'ordre de 0,1 (Réf. A.2.11.).

2. Limites de l'application des modèles d'adsorption

a. Application de la transformée B.E.T.

Mathématiquement, l'application de la transformée B.E.T. est possible sur les isothermes schématisées ci-dessus. Cependant, la présence de micropores conduit à des valeurs de C et de V_m erronées. En effet, le volume adsorbé pour des pressions comprises entre $P/P_0 = 0,05$ et $P/P_0 = 0,3$ comprend également le volume adsorbé dans les micropores.

Le problème est donc d'estimer le volume microporeux total de manière à appliquer la transformée B.E.T. sur l'isotherme modifiée qui correspond réellement à l'adsorption en multi-couche.

b. Relation entre t et P/P_0 pour un solide non poreux

Dans le cas d'un solide non poreux, on peut montrer qu'il existe une relation entre l'épaisseur t et la pression relative (P/P_0) du gaz adsorbé, de la forme :

$$F(t) - \log P/P_0 = 0 \quad \text{(Réf. A.2.12.)} \quad \text{ou } t = f_t\,(P/P_0) \qquad \text{(A.2.9.)}$$

L'expression F (t) est déterminée expérimentalement. On mesure le volume adsorbé en fonction des pressions relatives P/P_0 sur un solide non poreux. Si l'on suppose que le rayon de courbure de la surface est grand, l'épaisseur t est proportionnelle au volume adsorbé selon :

$$t = \frac{V_{ads}}{V_m} \times e \qquad \text{(A.2.10.)}$$

avec : V_m : volume de la monocouche
e : épaisseur de la monocouche

ou :

$$t = \frac{V_{ads} \times e \times 4{,}37}{\text{Surface BET}} \qquad \text{(A.2.11.)}$$

En connaissant la surface B.E.T., il est donc possible d'obtenir l'expression F (t). Ceci a été réalisé sur un grand nombre de solides et les expressions F (t) obtenues sont :

$$F(t) = \log_{10}(P/P_0) = A/t^n + B \exp(-Ct)$$

avec :

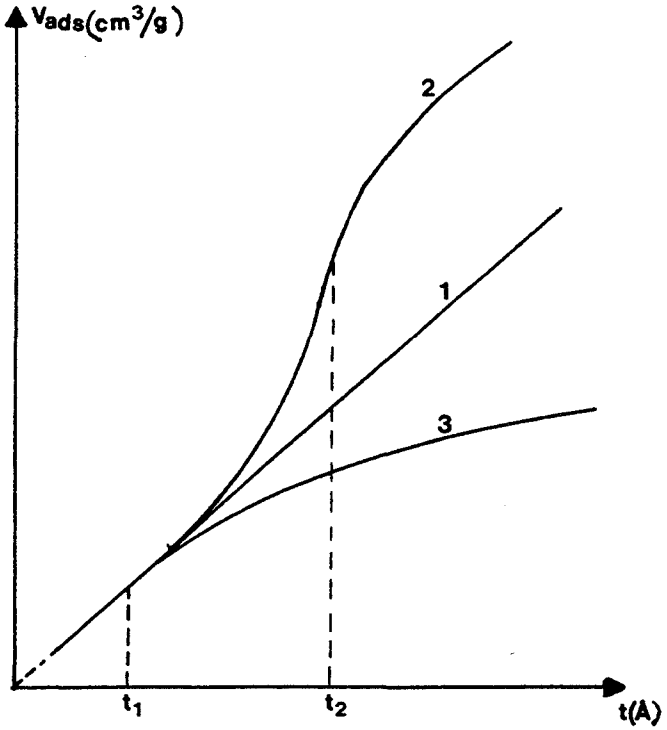
C	A	n	B	C	(Réf. A.2.12.) (Réf. A.2.13.)
20 < C < 40	-0,4414	0,977	-2,401	0,3702	
40 < C < 100	-1,2666	1,26	-3,105	0,4512	
100 < C 300	-16,11	2	0,1682	0,1137	

On constate que l'expression F (t) varie suivant le domaine de valeurs de C.

c. Diagramme t

(Réf. A.2.12.) - (Réf. A.2.14) - (Réf. A.2.15.)

Le diagramme t est la représentation du volume adsorbé en fonction de t, lui-même fonction de P/P_0. Ce diagramme est tracé à partir de la relation de transformation F (t) = log (P/P_0) (ou t = ft (P/P_0), accessible au moins numériquement). On choisit la fonction F (t) adaptée à l'échantillon (valeur de C). Ce diagramme permet de visualiser la comparaison entre les volumes adsorbés expérimentalement et ceux qui seraient nécessaires pour former une couche d'épaisseur t. En effet, trois types de courbes limites sont alors observées comme le montre le schéma suivant :



* La courbe n° 1 correspond à un solide non poreux car le volume adsorbé est proportionnel à t. La pente de cette droite permet d'obtenir la surface B.E.T. car d'après (A.2.10.) et (A.2.11.) :

$$\frac{V_{ads}}{t} \times 15{,}47 = "S_{BET}" = S_1 \qquad \text{(A.2.12.)}$$

* La courbe n° 2 correspond à un solide poreux donnant lieu à de la condensation capillaire :

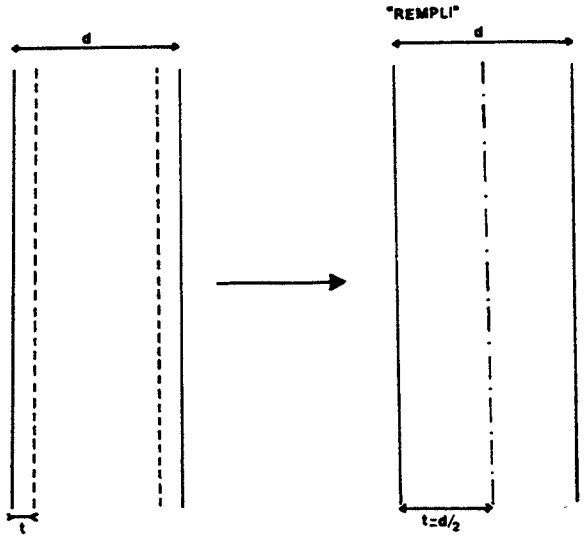
  - jusqu'à $t = t_1$, le volume adsorbé est proportionnel à t : la droite permet d'évaluer la surface du solide S

  - pour une épaisseur t_2, le volume adsorbé est en fait plus élevé que celui qui correspond à la formation d'une couche d'épaisseur t_2 sur un solide non poreux de surface S : le volume adsorbé comprend le volume nécessaire à la formation de l'épaisseur t_2 et le volume condensé dans les pores de forme tubulaire.

* La courbe n° 3 correspond à un solide poreux ne donnant pas lieu à de la condensation capillaire :

  - pour $t < t_1$, le volume adsorbé est proportionnel à t et la pente de la droite permet d'évaluer la surface spécifique S

- pour $t = t_2$, le volume adsorbé est inférieur à celui qui correspond à la formation d'une couche d'épaisseur t_2 sur un solide non poreux de surface S : la surface accessible au gaz diminue au cours de l'adsorption sans qu'il y ait de condensation capillaire. Ceci est le cas pour les solides ayant des pores en fente car ces pores se remplissent sans condensation suivant le schéma suivant :



La valeur de t_1 est donc dans ce cas la 1/2 épaisseur des pores en fente de plus faible dimension présents dans le solide.

d. Cas des micropores

i. Analogie entre pores en fente et micropores

Expérimentalement, le diagramme t d'un corps microporeux est de la forme 3, le domaine linéaire $0 < t < t_1$ étant très réduit, la valeur de t_1 étant de l'ordre de grandeur de la monocouche.

Qualitativement, l'analogie entre la présence de pores en fente et de micropores s'explique par le fait que dans un cas comme l'autre les volumes adsorbés seront plus grands aux faibles pressions relatives car la surface accessible au gaz diminue au cours de l'adsorption au fur et à mesure du remplissage des pores.

Cependant, dans le cas de micropores, le calcul de la surface au moyen de la pente de la partie linéaire de la courbe est une généralisation "abusive" de la méthode t. En fait, celà revient à considérer que l'adsorption dans les micropores se produit comme dans les pores en fente de grande largeur.

Expérimentalement, les valeurs S obtenues coïncident avec les mesures B.E.T., ce qui est relativement logique puisque dans un cas comme dans l'autre, on suppose que l'adsorption se fait en couche.

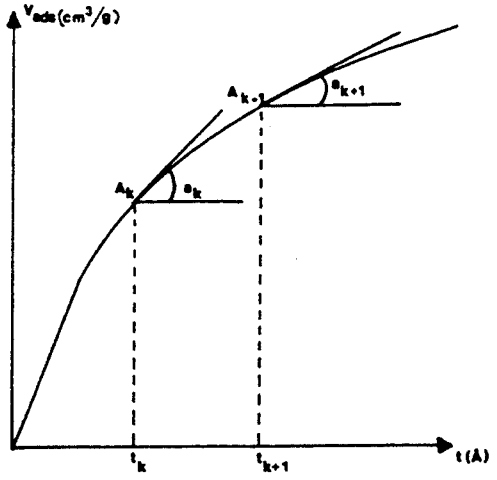
e. Méthode de BRUNAUER

(Réf. A.2.15.)

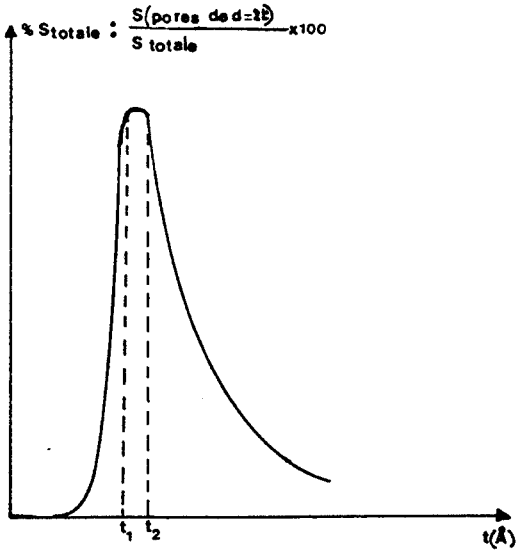
i. Validité de la méthode

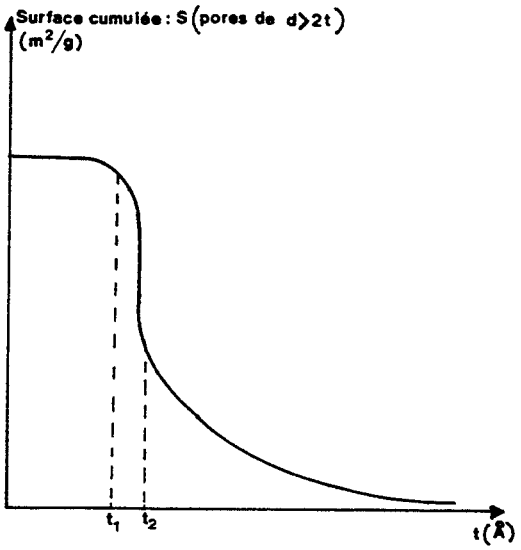
La méthode de Brunauer permet de calculer la répartition poreuse d'un solide présentant des pores en fente. Elle est également utilisée pour les solides microporeux, car le calcul peut formellement se faire de la même façon mais les valeurs de largeur de pores obtenues n'ont pas forcément une réalité physique. En fait, cette méthode ne peut que permettre de comparer entre eux des solides microporeux.

ii. Principe



Au point de Ak de la courbe $V_{adsorbé}$ en fonction de t, les pores de largeur 2 tk sont remplis. La surface Sk que l'on peut calculer à partir de la pente ak à la courbe en ce point est la surface développée par les pores de largeur supérieure à 2 tk. En calculant la surface Sk pour plusieurs points Ak, il est possible par différence de connaitre la surface développée par les pores de largeur comprise entre 2 tk et 2 tk + 1, 2 tk + 1 et 2 tk + 2 et ainsi de suite. Ceci permet de tracer une répartition surfacique de la largeur des pores.





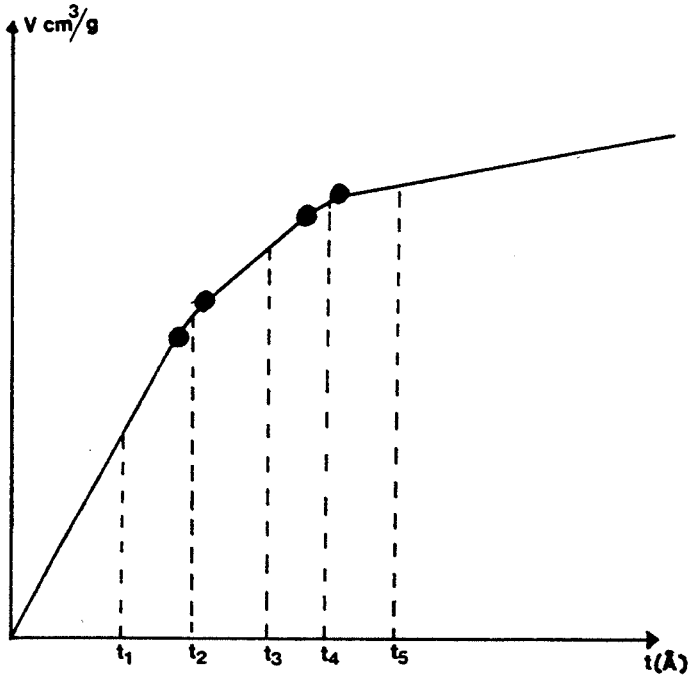
On peut également obtenir une répartition volumique, car les pores étant en forme de fente, le volume V correspondant aux pores de largeur 2 t est relié à la surface développée par les pores suivant la réaction :

$$V = \frac{S}{2} \times 2t \times 10^{-4} = S \times t \times 10^{-4} \qquad \text{(A.2.13.)}$$

(cm^3/g liq.) (m^2/g) Å

iii. Remarques

* La méthode précédente permet de distinguer plusieurs familles de pores :

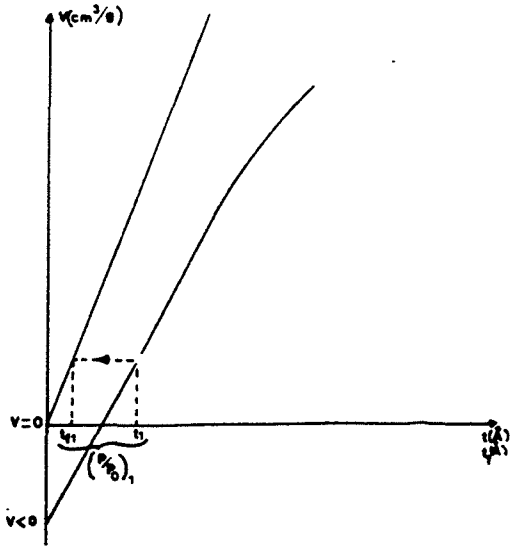


Les surfaces développées par les pores de largeur supérieure à 2t telles que t vérifie $t_1 \leq t < t_2$ seront quasiment identiques car la pente varie peu sur ce domaine.

Par contre la surface développée par les pores de largeur supérieure à $2t_3$ sera plus faible que celle développée par les pores de largeur supérieure à $2t_2$. La courbe de répartition poreuse présentera un maximum en t_2. De même, cette courbe présentera à nouveau un maximum relatif en t_4.

** Problème du choix de la relation standard F (t) = log P/P_0 :

Les relations F (t) = log (P/P_0) ont été établies à partir d'un grand nombre de solides non poreux, et l'expression mathématique de cette relation dépend de la valeur C de la constante B.E.T. Cependant, même en choisissant la relation correspondant au domaine C de l'échantillon considéré, il arrive que la transformée t soit erronée. Par exemple, on peut obtenir sur certains échantillons le diagramme t suivant :



Physiquement, un volume adsorbé négatif pour une épaisseur t non nulle montre que le choix de la relation F (t) = log P/P_0 ne convient pas.

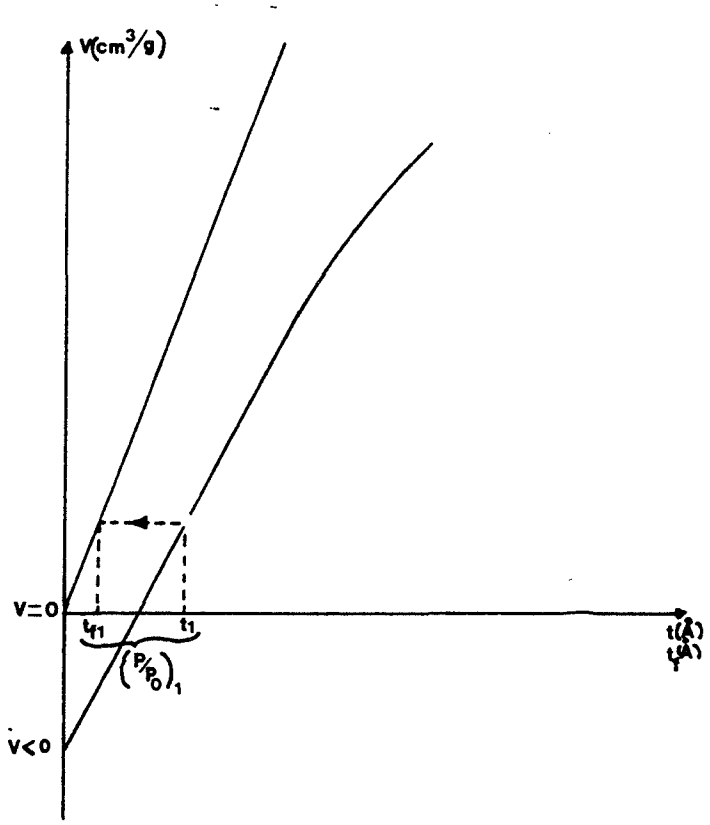
Dans certains cas, la texture de l'échantillon peut expliquer ce phénomène. En effet, les expressions des relations standards de transformation ont été établies en considérant que l'épaisseur t ne dépend pas de la courbure de surface. Ceci est une hypothèse qui n'est plus valide dans le cas d'un échantillon composé d'un agglomérat de petites particules non poreuses. Ceci a été effectivement observé expérimentalement (Réf. A.2.12.) sur de la silice formée de petits grains ($r \approx 80$ Å) non poreux. Pour celà, les auteurs ont comparé aux faibles valeurs de t la relation $t = f_t (P/P_0)$ standard de transformation et la relation t_f en fonction de P/P_0 obtenue à partir de l'isotherme expérimentale par :

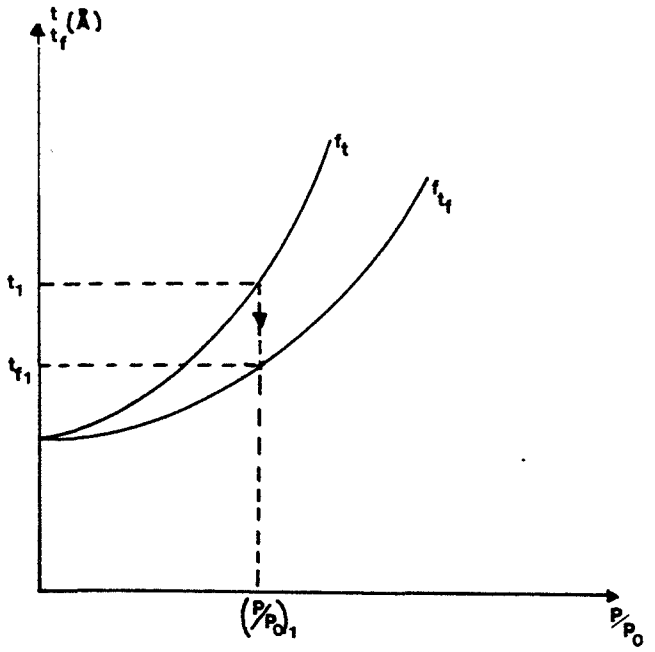
$$t_f = f_{t_f} (P/P_0) = \frac{V_{ads} (P/P_0)}{V_m} \times e \qquad \text{(A.2.14.)}$$

où : V_{ads} : volume adsorbé sur l'échantillon de silice à la pression P
V_m : volume de la monocouche.

Les valeurs de t_f obtenue sont toujours inférieures à celles de t pour une même valeur de la pression relative P/P_0. En utilisant la nouvelle relation de transformation $t_f = f_{t_f} (P/P_0)$ obtenue sur l'échantillon, le diagramme t_f est évidemment une droite passant par l'origine. Comme le solide étudié est constitué de petites particules non poreuses, cette nouvelle relation de transformation convient donc mieux au solide étudié que la relation standard, aux faibles

valeurs de t (cette relation n'est toutefois valable que pour des agglomérats de particule de largeur voisine de 80 Å). Le diagramme t_f ne fournit pas d'information sur la porosité. Mais, dans ce cas là, l'écart entre t et t_f permet par traitement numérique d'obtenir une estimation du diamètre des particules et du nombre moyen des contacts entre les particules (Réf. A.2.12.).





f. Conclusion

Le diagramme t permet de visualiser la présence de micropores dans un solide et d'étudier l'évolution de la microporosité, en comparant les répartitions surfaciques d'échantillons ayant subi des traitements thermiques différents. Cependant, cette méthode ne peut donner qu'un ordre de grandeurs de la largeur des micropores et de la surface qu'ils développent car elle n'est pas en toute rigueur applicable à des tailles de pores aussi petites. Par ailleurs, elle est limitée lors de la superposition de plusieurs phénomènes qui rendent les transformées t difficilement exploitables. Enfin, le choix de la relation $F(t) = \log P/P_0$ n'est pas toujours simple. Il reste qu'il est toujours possible de construire sa propre relation $t = f_t (P/P_0)$ en mesurant une isotherme d'adsorption sur un produit non poreux analogue à l'échantillon étudié. Cette relation de transformation est alors calculée suivant l'équation (A.2.14.). Par exemple, le même échantillon calciné à haute température T_0 pour éliminer la microporosité peut servir de référence pour étudier l'évolution de la microporosité sur des échantillons calcinés pendant des temps différents à des températures $T << T_0$.

2. "Méthode α" (Réf. A.2.7.)

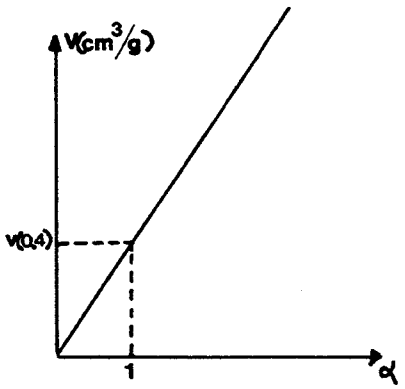
a. Principe

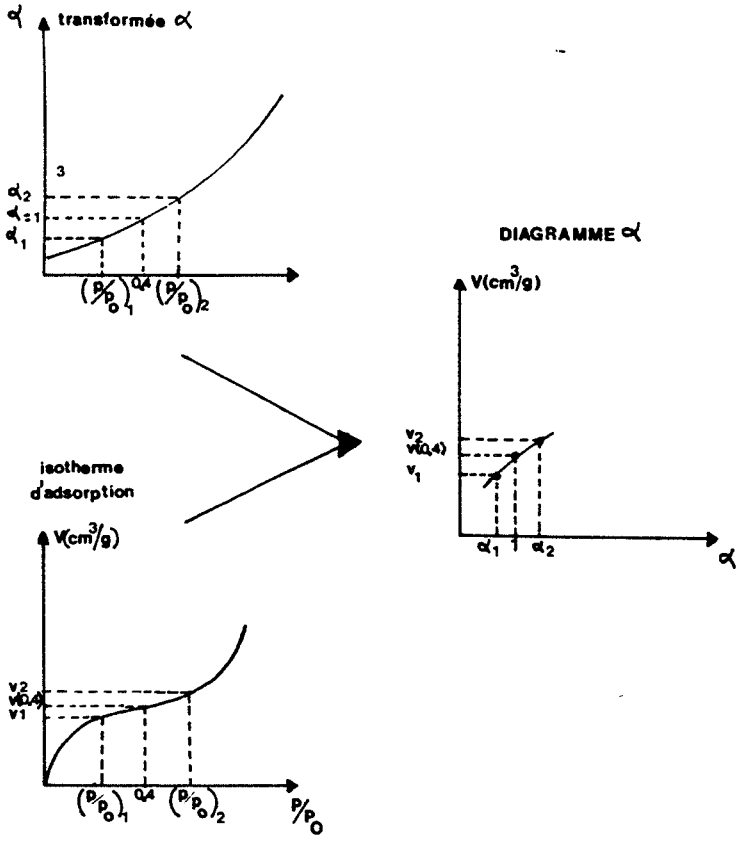
Cette méthode consiste à comparer les volumes adsorbés expérimentalement sur un échantillon à ceux adsorbés sur un solide de référence. Elle est pour le principe tout à fait analogue à la méthode t. Cependant, dans ce cas la relation de transformation ne fait pas intervenir l'épaisseur t mais un paramètre α qui est défini comme le rapport du volume adsorbé à P/P_0 à celui adsorbé à une pression (P/P_0) donnée. La pression (P/P_0) généralement choisie est 0,4 car on n'observe pas de boucle d'hystérésis pour des pressions P/P_0 inférieures à cette valeur : il n'y a pas de condensation capillaire classique pour des pressions relatives inférieures à 0,4 (Réf. A.2.7., A.2.12. et A.2.15.).

b. Diagramme α

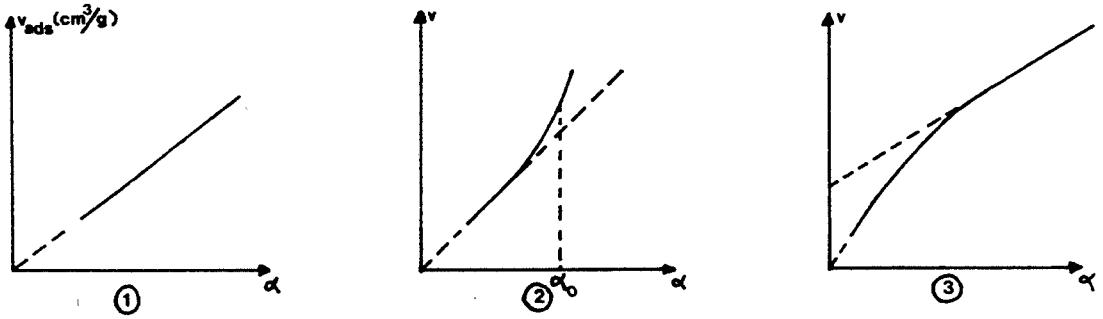
La relation de transformation a est la relation $\alpha = f_\alpha (P/P_0)$ obtenue à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote sur un solide non poreux de référence. La valeur de $f_\alpha (P/P_0)$ est égale au rapport du volume adsorbé expérimentalement sur la référence à la pression relative P/P_0 au volume V_0 adsorbé à $P/P_0 = 0,4$. A partir de l'isotherme d'adsorption de l'échantillon, on trace la transformée α de cet isotherme, qui sera appelée diagramme α. La transformée α du produit de référence est évidemment une droite car : V_{ads} (réf) = αV_0 (A.2.15.).

DIAGRAMME α de la REFERENCE





On peut alors obtenir trois types de courbes :



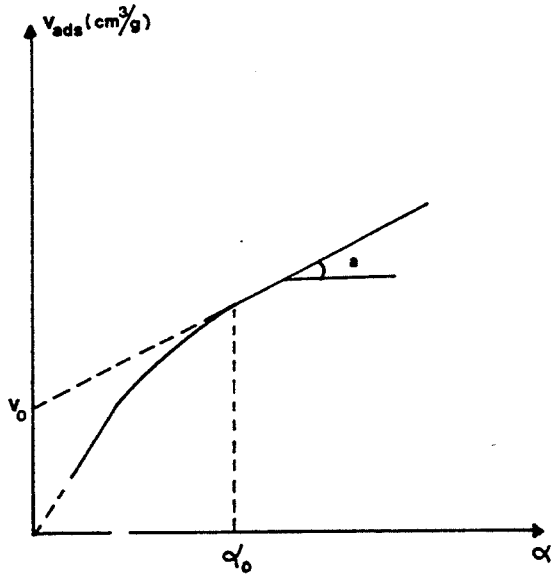
* Le premier type de courbe correspond à un échantillon non poreux. En effet, le volume adsorbé est proportionnel au volume adsorbé sur la référence en tout point (P/P_0). La pente de cette droite peut permettre d'estimer la surface déterminée à partir de la pente du diagramme α du produit de référence dont on connait la surface.

$$S = k \times V_{ads}/\alpha \qquad (A.2.16.)$$

* Le second type de courbe correspond à un produit poreux dont la forme et la largeur des pores entraine une condensation capillaire.

  En effet, pour $\alpha = \alpha_0$, le volume adsorbé sur l'échantillon est plus grand que celui qui serait théoriquement adsorbé sur le solide non poreux de même surface spécifique.

* Le troisième type de courbe correspond à un produit microporeux ou à un produit présentant des pores en fente.



En effet, la pente à la courbe en tout point (α, V_{ads}) pour $\alpha < \alpha_0$ décroît pour des valeurs de α croissantes. La surface accessible au gaz diminue donc au cours de l'adsorption, ce qui est caractéristique soit de pores en fente soit de micropores. A partir de α_0, ces pores en fente sont remplis et l'adsorption se déroule comme sur le solide de référence car le volume adsorbé est de nouveau proportionnel à α donc au volume adsorbé sur la référence pour la même pression relative.

La pente α de cette droite permet d'obtenir la fraction de la surface du solide qui n'est pas développée par des pores. L'ordonnée à l'origine de cette droite est le volume V_0 adsorbé dans les micropores ou les pores en fente.

c. Comparaison des méthodes α et t

La méthode a est en fait similaire à la méthode t dans le cas où pour cette dernière, on choisit de construire sa propre relation $t = f\ (P/P_0)$ sur une référence. En effet, les deux relations standard $\alpha = f_\alpha\ (P/P_0)$ ou $t = f_t\ (P/P_0)$ sont alors homothétiques.

$$\alpha = f_\alpha\ (P/P_0) = \frac{V_{adsorbé}\ (P/P_0)}{V_{adsorbé}\ (P/P_0 = 0{,}4)} = \frac{V}{V_{0,4}} \qquad \text{(A.2.17.)}$$

$$t = f_t\ (P/P_0) = \frac{V_{adsorbé}\ (P/P_0)}{V_{monocouche\ de\ la\ référence}} \times e = V \times \frac{e}{V_m} \qquad \text{(A.2.18.)}$$

Cependant, le calcul de la transformée t fait intervenir une donnée théorique e tandis que celui de la transformée α est expérimental. De même, le calcul de la surface à partir de la pente V/t se fait à l'aide de données théoriques selon :

$$S = k_t \times \frac{V}{t}$$

$$k_t = e \times \frac{\sigma N}{V_m} \qquad \text{(A.2.19.)}$$

avec : σ : surface d'une molécule adsorbée
N : nombre d'Avogadro
V_m : volume molaire gazeux
e : épaisseur d'une monocouche.

Le même calcul à partir de la pente V/α ne nécessite que la connaissance de la surface du solide de référence S_0 :

$$S = k_\alpha \times \frac{V}{\alpha}$$

$$k_\alpha = \frac{S_0 \times 1}{V_0} \qquad \text{(A.2.20.)}$$

avec : V_0 : volume adsorbé sur la référence $P/P_0 = 0,4$.

Le calcul de la répartition poreuse s'effectue de la même façon dans les deux cas, la méthode t ayant l'avantage de donner directement une évaluation de la largeur des pores. Cependant, une répartition surfacique en fonction du paramètre α permet tout aussi bien de comparer plusieurs échantillons.

d. Estimation de la largeur des pores

Connaissant la surface développée par les micropores et le volume microporeux au moyen de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la tangente à la transformée α au point $\alpha = \alpha_0$ où ces micropores sont remplis, il est possible d'évaluer la largeur des pores, bien que ceci soit théoriquement abusif selon :

$$d = \frac{2V}{S} \times 10^{+4}$$

avec : V : volume liquide adsorbé dans les micropores
S : surface spécifique développée par les micropores
d : largeur du pore en Å.

e. Conclusion

La méthode α a été développée dans le but de ne faire intervenir que des données expérimentales. Cependant, elle présente en fait les mêmes faiblesses que la méthode t. D'une part, le calcul de la surface en chaque point du diagramme α suppose implicitement que l'on considère que l'adsorption se déroule comme sur l'échantillon de référence y compris pour de faibles valeurs de α donc de faibles pressions relatives P/P_0. Cette hypothèse est en fait similaire à celle faite dans la méthode t, où l'adsorption est envisagée suivant un modèle en couche même pour de faibles valeurs de t donc de P/P_0. Enfin, dans un cas comme dans l'autre, l'estimation de la largeur des pores fait intervenir la proportionnalité abusive entre volume adsorbé et surface développée par les micropores.

IV. Reconstruction des isothermes d'adsorption dans le cas de solides partiellement microporeux

1. Méthode B.E.T. modifiée

a. Principe

Cette méthode consiste à supposer que le solide contient des micropores de volume "gazeux" équivalent V_0 et à soustraire ce volume au volume adsorbé expérimentalement sur l'échantillon.

b. Transformée B.E.T. modifiée

L'équation (A.2.1.) de la transformée B.E.T. prend alors la forme suivante :

$$\frac{P/P_0}{(V_{ads} - V_0)(1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C}(P/P_0) \qquad \text{(A.2.21.)}$$

Si on fixe une valeur de C, cette nouvelle transformée permet de déterminer V_m, donc la surface du solide qui n'est pas développée par les micropores, et V_0 le volume microporeux total en traçant la droite d'équation :

$$V - V_0 = V_m f(P/P_0, C) \qquad \text{(A.2.22.)}$$

c. Valeur de C

Cette méthode nécessite de fixer une valeur de C. Cette valeur correspond à celle que l'on obtiendrait sur un solide de même nature non microporeux. Expérimentalement, on peut déterminer C sur le solide de référence calciné à haute température de façon à éliminer la microporosité.

d. Conclusion

Cette méthode a l'avantage d'être très simple et de fournir les valeurs de la surface externe et du volume microporeux. Elle nécessite cependant le choix d'un solide de référence pour estimer C.

2. Méthode de DUBININ

a. Principe

Cette méthode consiste à déterminer le volume V0 des micropores à partir de l'expression de DUBININ (A.2.5.) et des valeurs des volumes adsorbés aux faibles pressions relatives, diminués de la fraction de volume liée à l'adsorption sur la surface externe à ces faibles pressions.

b. Modification de l'isotherme aux faibles pressions

L'évaluation des volumes adsorbés liés à l'adsorption sur la surface externe nécessite la connaissance par ailleurs de cette surface externe S_{ext}. L'isotherme de référence mesuré sur un solide analogue à l'échantillon et non poreux et la connaissance de la surface spécifique du solide de référence permettent alors de calculer les volumes adsorbés V_{ads}* dans les micropores selon :

$$V_{ads}^* = V_{ads}\,(P/P_0) - V_{ext}\,(P/P_0) \qquad \text{(A.2.23.)}$$

$$V_{ext}\,(P/P_0) = \frac{t\,(P/P_0)}{e} \times V_m \qquad \text{(A.2.24.)} \qquad \text{(d'après (A.2.10.))}$$

où : $t\,(P/P_0)$: épaisseur de la couche adsorbée à P/P_0
elle est déterminée à partir de $t = f\,(P/P_0)$, calculée à l'aide de l'isotherme de référence

V_m : le volume de la monocouche adsorbée sur la surface externe selon :

$$V^* = V_0 \exp.\,(A/E)^2$$

c. Conclusion

Cette méthode nécessite de connaitre par ailleurs la surface externe de l'échantillon pour évaluer le volume microporeux. Son intérêt réside dans le fait qu'elle permet de montrer que la première partie de l'isotherme d'adsorption peut être modéliser par une isotherme de DUBININ caractéristique de l'adsorption dans des micropores et de fournir la valeur de E, énergie libre d'adsorption caractéristique, qui est inversement proportionnelle à la largeur de pores.

V. Conclusion

Cette revue bibliographique des méthodes de mesure des volumes microporeux d'un solide, plus particulièrement dans le cas où le solide est partiellement microporeux, permet de dégager les trois points importants suivants :

1. La méthode B.E.T. de mesure de surface spécifique ne convient pas à tous les solides, même si la transformée B.E.T. obtenue est bien linéaire. Son application nécessite quelques précautions de façon à comprendre ce qui est réellement mesuré.

2. Aucune méthode mettant en jeu l'adsorption de gaz ne fournit la dimension réelle des micropores, ni la surface réelle développée par un micropore.

3. Les valeurs des volumes microporeux présentent surtout l'intérêt de pouvoir comparer plusieurs échantillons ayant subi des traitements différents.

BIBLIOGRAPHIE

Réf. A.2.1 : S. BRUNAUER, P.H. EMETT et E. TELLER
J. Amer. Chem. Soc., 60, (1938) 309

Réf. A.2.2 : S. BRUNAUER, L.S. DEMING, W.S. DEMING et E. TELLER
J. Amer. Chem. Soc., 62, (1940), 1723

Réf. A.2.3 : J.H. DE BOER
"The shape of capillaries" dans "The structure and properties of porous materials", Ed. D.H. Everett, Butterworth, London, (1958), 68-94

Réf. A.2.4 : D.H. EVERETT
"Pore systems and their caracteristics" dans "Characterization of porous solid", K.K. Unger et al. editor Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam, 1-21

Réf. A.2.5 : B.P. BERING, M.M. DUBININ et W.W. SERPINSKY
"On thermodynamics of Adsorption in Micropores", J. Colloïd and Int. Science, Vol. 58 - N° 1, (January 1972), 185

Réf. A.2.6 : B.P. BERING, M.M. DUBININ et W.W. SERPINSKY
"Theory of volume filling for vapor adsorptions", J. Colloïd and Int. Science, Vol. 21, (1966), 378

Réf. A.2.7 : M.R. BHAMBANI, P.A. COTTING, K.S. WING et D.H. TURK
"Analysis of nitrogen adsorption isotherms on porours and non porous silicas by the B.E.T. and α methods", J. Colloïd and Int. Science, Vol. 38 - N° 1, (January 1972), 109

Réf. A.2.8 : M.M. DUBININ
"Characterization of adsorption properties and microporous structure of carbonaceous adsorbents" dans "Characterization of Porous Solids", K.K. Unger et al. Editors Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam, (1988), 127-137

Réf. A.2.9 : MIECZYSLAW, JARONIEC, RICHARD et MADEY
"Adsorption theory of volume filling of micropores for structurally heterogeneousous solids", J. Chem. Soc. Faraday Trans., 2, (1988), 84, (8), 1139

Réf. A.2.10 : ROMAN, WOJSZ, MICHAL et ROZWADOWSKI
"Determination of curves characterizing the texture of microporous adsorbents", J. of Inclusion Phenomena, 6, (1988), 1267

Réf. A.2.11 : H.P. BOEHM, A. VASS et R. KOLLMAR
"Influence of exchangeable anions on the accessability of micropores in activated carbons" dans "Characterizations of porous solids", K.K. Unger et al. Editors Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam, (1988), 163-172

Réf. A.2.12 : R. JUNTEN, H. TH. BROEKHOFF et J.C.F. LINSEN B.G.
"Physical and chemical aspects of adsorbents and catalysts", Chap. 1, Chap. 7, Academic Press. NY., (1970)

Réf. A.2.13 : B.C. LIPPENS, J.H. DE BOER, B.G. LLINSEN, J.C.P. BROEKHOFF, A. Van Den HEUVEL et TH.J. ONSINGA
"The t-curve fo multimolecular N_2 adsorption", J. Colloïd and Int. Science, 21, (1966), 405

Réf. A.2.14 : A.J. LECLOUX, J. BRONCKART, F. NOVILLE et J.P. PIRARD
"The generalized BROEKHOFF DE BOER method" dans "Characterization of porous solids", K.K. Unger et al. Editors Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam, (1988), 233-242

Réf. A.2.15 : A. LECLOUX
"Exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour l'étude de la texture des solides poreux", Mémoire de la Société Royale des Sciences de Liège, 6ème série, Tome I, Fascicule 4, (1971).

ANNEXE 3 :

PROGRAMMES

Dans cette annexe, nous donnons les listings des programmes utilisés pour cette étude. Ce sont d'une part les programmes concernant l'analyse texturale. Ils ont permis d'exploiter la méthode t (programme "tm"), la méthode α (programme "alpha m"), la méthode B.E.T. modifiée (programme "vol.micro") et de calculer la distribution des pores en fente (programme "DBPF"). D'autre part, l'exploitation des courbes de chute de surface ou de grossissement ont nécessité l'utilisation de programme permettant de lisser les courbes (programme "estim et trace") et de déterminer les influences de pression (programme "coeff"). Enfin, les courbes de vitesses théoriques ont été tracées suivant les valeurs des différentes constantes et le cas de Brouwer considéré à l'aide du programme "viteo".

I. Porosité

```
program dbpf;


      uses
      crt,
      dos,
      gdriver,
      printer,
      gkernel,
      gwindow,
      gshell;

(* ce programme calcule la distribution poreuse - pores en fente -d'un échantillon à partir de l'isotherme
d'adsorption*)

type tab1=array[1..60] of real;
    tab2=array[1..60,1..60] of real;
    st=string[18];

var  nom:st;
    chch:char;
    i,j,k,l,p,q,dimpr,dim,debut:integer;
    xmax,ymax1,ymax2,cint1,a,b,c,np,va,valxl,valaa,
    psat,bc,sm,stotal:real;
    aa,bb,dis,diff,g1int,g2int,hint,pdt,som:real;
    s,v,cint,pdata,vint,pr,rp,vol,deltav,intpdata,intvol,somme:tab1;
    t:tab2;
    point1,point2:plotarray;
    fic:file of real;
    x: array[0..100] of real;


   procedure lectf(var nom:st;var data:tab1; var dim:integer);

            begin
            nom:='a:'+ nom;
            assign(fic,nom);
           reset(fic);
            i:=1;
           repeat
                 read(fic,va);
                 data[i]:=va;
                  i:=i+1;
           until eof(fic);
           close(fic);
           dim:=i-1;
           end;

   function ex(var x:real):real;
    var exint:real;
          begin
          if x<-65 then
          exint:=10e-30;
          if x>68 then
          exint:=10e30;
         if (x>-65) and (x<68) then
          exint:=exp(x);
```

```
        ex:=exint;
        end;

function g1(var yt,yp:real):real;
        begin
         g1int:=ln(yp);
         a:=(-1.26)*ln(yt);
         g1int:=g1int+6.71463*ex(a);
         a:=(-0.4512)*yt;
         g1int:=g1int+16.4683*ex(a);
         g1:=g1int;


         end;

 function g2(var x:real):real;
         begin
         a:=(-0.26)*ln(x);
         b:=(-0.4512)*x;
         g2int:=11.2138*ex(a)+15.848*ex(b);
         g2:=g2int;
         end;

function h(var yr,yt,yp:real):real;
        begin
        hint:=ln(yp)*(yr-yt);
         hint:=hint+4.7261;
        hint:=hint+2.303*(g2(yt)-g2(yr));
        h:=hint;


        end;



begin
initgraphic;
leavegraphic;

write('psat ');
readln(psat);
write('nom du fichier de pression ');
readln(nom);
nom:=nom+'.dat' ;
lectf(nom,pdata,dimpr);
writeln('nom du fichier des volumes désorbés ');
readln(nom);
nom:=nom+'.dat' ;
lectf(nom,vol,dim);


(*              for i:=1 to dimpr do begin
               j:=dimpr-i+1;
               intvol[i]:=vol[j];
              intpdata[i]:=pdata[j];
               end;
               vol:=intvol;
              pdata:=intpdata;*)
              dimpr:=dimpr-1;
```

```
            for i:=1 to dimpr do begin
             j:=i+1;
            pr[i]:=(pdata[i]+pdata[j])/2;
             pr[i]:=pr[i]/psat;
             deltav[i]:=vol[i]-vol[j];
              writeln('i=',i,'  pr=',pr[i],'  v=',vol[i]);

             end;
            chch:=readkey;


{calcul de t equilibre};

            for i:=1 to 100 do begin
            x[i]:=0;
            end;


      for k:=1 to dimpr do begin
          aa:=1;
       bb:=1000;
       l:=0;
          repeat
           l:=l+1;
          x[l]:=(aa+bb)/2;
         pdt:=g1(aa,pr[k])*g1(x[l],pr[k]);
                IF PDT=0 THEN BEGIN
                   dis:=g1(aa,pr[k]);
                     IF DIS=0 THEN BEGIN
                     t[k,k]:=aa;
                     END
                     ELSE BEGIN
                     t[k,k]:=x[l];
                     bb:=aa;

                     END;
                 END
                 ELSE BEGIN
                       IF PDT<0 THEN BEGIN
                       bb:=x[l];
                       END
                       ELSE BEGIN
                       aa:=x[l];
                       END;
                 END;
                diff:=abs(bb-aa);
                 UNTIL
                 diff<1E-03;
                 t[k,k]:=x[l];
          writeln(' k=',k,' tkk',t[k,k]);
      end;



{calcul de rpk};

      for i:=1 to 100 do begin
      x[i]:=0;
```

```
end;

for k:=1 to dimpr do begin

aa:=t[k,k]+0.5;
bb:=2000;
l:=0;
    repeat
     l:=l+1;
    x[l]:=(aa+bb)/2;
   valaa:=h(aa,t[k,k],pr[k]);
    valxl:=h(x[l],t[k,k],pr[k]);
   pdt:=h(aa,t[k,k],pr[k])*h(x[l],t[k,k],pr[k]);

          IF PDT=0 THEN BEGIN
             dis:=h(aa,t[k,k],pr[k]);
               IF DIS=0 THEN BEGIN
               rp[k]:=aa;
                END
                ELSE BEGIN
                rp[k]:=x[l];
                bb:=aa;

                END;
           END
           ELSE BEGIN
                 IF PDT<0 THEN BEGIN
                 bb:=x[l];
                 END
                 ELSE BEGIN
                 aa:=x[l];
                 END;
           END;
          diff:=abs(bb-aa);
           UNTIL
           diff<1E-05;
           rp[k]:=x[l];
    writeln(' k=',k,' rpk',rp[k]);
end;
```

{calcul de tik};

```
for i:=1 to 100 do begin
x[i]:=0;
end;


for k:=1 to dimpr do begin
for i:=1 to k-1 do begin
x[i]:=0;



aa:=1;
```

```
        bb:=rp[i]-1;
        l:=0;
            repeat

             l:=l+1;
            x[l]:=(aa+bb)/2;
           valaa:=h(rp[i],aa,pr[k]);
            valxl:=h(rp[i],x[l],pr[k]);
          pdt:=h(rp[i],aa,pr[k])*h(rp[i],x[l],pr[k]);

                  IF PDT=0 THEN BEGIN
                     dis:=h(rp[i],aa,pr[k]);
                        IF DIS=0 THEN BEGIN
                         t[i,k]:=aa;
                         END
                         ELSE BEGIN
                         t[i,k]:=x[l];
                         bb:=aa;

                         END;
                   END
                   ELSE BEGIN
                          IF PDT<0 THEN BEGIN
                          bb:=x[l];
                          END
                          ELSE BEGIN
                          aa:=x[l];
                          END;
                   END;
                  diff:=abs(bb-aa);
                   UNTIL
                   diff<1E-05;
                   t[i,k]:=x[l];
             writeln(' k=',k,' i=',i,' t[i,k]=',t[i,k]);

            t[i,k]:=x[l];
        end;
        end;



for k:=1 to dimpr do begin
for i:=1 to k-1 do begin
IF T[I,K]>20 THEN T[I,K]:=0;
(*writeln(lst,'i=',i,'  k=',k,'  pr=',pr[k],'  rp=',rp[i],'  t=',t[i,k]);*)

end;
end;

{calcul par recurrence des sk};


    s[1]:=(0.0015*deltav[1])/(rp[1]-t[1,1]);

        FOR K:=2 TO DIMPR DO BEGIN
         som:=0;

        FOR I:=2 TO K DO BEGIN
      somme[i]:=rp[i-1]-t[i-1,k];
     somme[i]:=somme[i]-(rp[i-1]-t[i-1,k-1]);
```

```
      somme[i]:=(somme[i]*s[i-1]);
      som:=som+somme[i];
    END;
      s[k]:=(0.0015*deltav[k])-som;
      s[k]:=s[k]/(rp[k]-t[k,k]);
       IF S[k]<0 THEN S[k]:=0;

      v[k]:=s[k]*rp[k];
      IF V[k]<0 THEN V[k]:=0;

    END;

stotal:=0;
       FOR I:=1 TO DIMPR DO BEGIN
S[I]:=S[I]*2E4;
stotal:=stotal+s[i];
point1[i,1]:=rp[i];
point2[i,1]:=rp[i];
point1[i,2]:=s[i];
point2[i,2]:=v[i];
writeln(lst,'i=',i,  '  s[i]=',s[i],'  v[i]=',v[i]);

              END;
writeln(lst,'scum=',stotal);
writeln('valeur de ymax surface');
readln(ymax1);
writeln('valeur de ymax volume');
readln(ymax2);
writeln('rang du premier point');
readln(debut);
entergraphic;
definewindow(1,0,0,xmaxglb,ymaxglb);
xmax:=100;
defineworld(1,0,0,xmax,ymax1);
selectworld(1);
selectwindow(1);
drawaxis(0,0,0,0,0,0,0,0,true);
drawpolygon(point1,debut,dimpr,1,3,0);
chch:=readkey;
if chch='y' then
hardcopy(false,6);
leavegraphic;

entergraphic;
definewindow(1,0,0,xmaxglb,ymaxglb);
xmax:=100;
defineworld(1,0,0,xmax,ymax2);
selectworld(1);
selectwindow(1);
drawaxis(0,0,0,0,0,0,0,0,true);
drawpolygon(point2,debut,dimpr,1,3,0);
chch:=readkey;
if chch='y' then
hardcopy(false,6);
leavegraphic;

end.
```

```
program tm;
(*ce programme permet de tracetr les diagrammes t et de les exploiter suivant la méthode de brunauer*)

    uses
    crt,
    dos,
    gdriver,
    gkernel,
    gwindow,
    gshell;

type tab=array[1..60] of real;
    st=string[18];

var nom:st;
   chch:char;
   i,j,k,l,p,q,dimpr,dim,fin,iiii,debdte,findte,debpor,finpor,debut:integer;
    xmax,ymax1,xmax3,ymax3,a,b,c,np,va,valxl,valaa,psat,bc,sm,
    at,bt,ct,nt,s,jjjj,kkkk,llll,o,pente,regr,scum:real;
   aa,bb,dis,diff,g1int,g2int,hint,pdt,sx,scx,scy,sy,sxy,surfacet:real;
   v,pdata,vint,pr,vdata,t,sint,tint,deltas:tab;
    point1,point2,point3:plotarray;
   fic:file of real;
   x:array[0..100] of real;


      PROCEDURE LECTF(VAR NOM:ST;VAR DATA:TAB; VAR DIM:INTEGER);

       begin
       nom:='a:'+ nom;
       assign(fic,nom);
      reset(fic);
       i:=1;
       repeat
              read(fic,va);
              data[i]:=va;
               i:=i+1;
       until eof(fic);
       close(fic);
       dim:=i-1;
       end;

       FUNCTION EX(VAR X:REAL):REAL;
       var exint:real;
          begin
          if x<-65 then
          exint:=10e-30;
          if x>68 then
          exint:=10e30;
         if (x>-65) and (x<68) then
          exint:=exp(x);
          ex:=exint;
          end;

       FUNCTION G1(VAR YT,YP:REAL):REAL;

              begin
              g1int:=-ln(yp);
             a:=(-nt)*ln(yt);
```

```
        glint:=glint+at*ex(a);
        a:=(-ct)*yt;
        glint:=glint+bt*ex(a);
        gl:=glint;

        end;

FUNCTION SOM(VAR X:TAB; VAR DEBDTE,FINDTE:INTEGER):REAL;

 begin

 s:=0;
for iiii:=debdte to findte do begin
 s:=s+x[iiii];
 end;
 som:=s;

 end;


FUNCTION SOMC(VAR X:TAB; VAR DEBDTE,FINDTE:INTEGER):REAL;

 begin

 s:=0;
for iiii:=debdte to findte do begin
 s:=s+x[iiii]*x[iiii];
 end;
 somc:=s;

 end;


 FUNCTION SOMP(VAR X:TAB; VAR Y:TAB; VAR DEBDTE,FINDTE:INTEGER):REAL;

 begin

 s:=0;
for iiii:=debdte to findte do begin
 s:=s+x[iiii]*y[iiii];
 end;
 somp:=s;

 end;


 PROCEDURE REGRESS(VAR LLL:TAB;VAR LL:TAB;
 VAR DBDTE,FINDTE:INTEGER;VAR O,PENTE,REGR:REAL);

 begin

 sx:=som(lll,debdte,findte);
 scx:=somc(lll,debdte,findte);
 sy:=som(ll,debdte,findte);
 scy:=somc(ll,debdte,findte);
 sxy:=somp(ll,lll,debdte,findte);
jjjj:=(findte-debdte)*scx-(sx*sx);
kkkk:=(findte-debdte)*scy-(sy*sy);
llll:=(findte-debdte)*sxy-(sx*sy);
o:=(jjjj*sy-llll*sx)/((findte-debdte)*jjjj);
```

```
 pente:=llll/jjjj;
regr:=llll/sqrt(jjjj*kkkk);
end;


BEGIN

 initgraphic;
leavegraphic;
 REPEAT

 write('psat,bc,sm,c');
readln(psat,bc,sm,c);
write('nom du fichier de pression  ');
readln(nom);
 nom:=nom+'.dat';
lectf(nom,pdata,dimpr);
write('nom du fichier de volume introduits  ');
readln(nom);
 nom:=nom+'.dat';
 lectf(nom,vint,dim);

                for i:=1 to dimpr do begin

                vdata[i]:=(vint[i]-(pdata[i]*bc))/sm;
                 pr[i]:=pdata[i]/psat;
                 writeln('i=',i,'  pr=',pr[i],' v=',vdata[i]);
                 end;
                chch:=readkey;


(*choix de la fonction de t*);

      IF C<40 THEN BEGIN
            at:=2.303*(0.4414);
            bt:=2.303*(-2.401);
            ct:=0.3702;
            nt:=0.977;

       END
       ELSE BEGIN
           IF C>100 THEN BEGIN
             at:=2.303*(-16.11);
             bt:=2.303*0.1682;
             ct:=0.1137;
             nt:=2;

       END
       ELSE BEGIN
            at:=2.303*(-1.266);
            bt:=2.303*(-3.105);
            ct:=0.45122;
            nt:=1.26;

       END;
       END;

(*calcul de tequilibre*)

       for i:=1 to 100 do begin
```

```
x[i]:=0;
end;

for k:=1to dimpr do begin
aa:=1;
bb:=1000;
l:=0;

    REPEAT
    l:=l+1;
   x[l]:=(aa+bb)/2;
  pdt:=g1(aa,pr[k])*g1(x[l],pr[k]);

      IF PDT=0 THEN BEGIN
        dis:=g1(aa,pr[k]);
        IF DIS=0 THEN BEGIN
          t[k]:=aa;
          END
          ELSE BEGIN
          t[k]:=x[l];
          bb:=aa;

          END;

       END
       ELSE BEGIN
         IF PDT<0 THEN BEGIN
         bb:=x[l];
         END
         ELSE BEGIN
         aa:=x[l];
         END;
       END;


       diff:=abs(bb-aa);
       UNTIL
       diff<1e-03;
       t[k]:=x[l];

   writeln('  k=',k,'  tk=',t[k]);

END;


 FOR I:=1 TO DIMPR DO BEGIN

point1[i,1]:=t[i];
point1[i,2]:=vdata[i];
writeln('i=',i,'  t[i]=',t[i],'  v[i]=',vdata[i]);

 END;

 REPEAT
 writeln('valeur de ymax volume, xmax t');
 readln(ymax1,xmax);
  write(' rang du premier point');
 readln(debut);
 write(' rang du dernier point');
```

```
readln(fin);
entergraphic;
definewindow(1,0,0,xmaxglb,ymaxglb);
defineworld(1,0,0,xmax,ymax1);
selectworld(1);
selectwindow(1);
drawaxis(0,0,0,0,0,0,0,0,true);
drawpolygon(point1,debut,fin,1,3,0);
writeln('impression? y/n');
chch:=readkey;
if chch='y' then
hardcopy(false,6);
leavegraphic;
writeln('changement échelle ? y/n');
chch:=readkey;
UNTIL chch='n';


REPEAT
writeln('rang du début de la régression lineaire');
readln(debdte);
write('rang de la fin de la regression lineaire');
readln(findte);
regress(t,vdata,debdte,findte,o,pente,regr);
surfacet:=15.47*pente;
writeln('st=',surfacet,' m2/g v0=',o, 'cm3/g');
readln(debpor);
for i:=1 to fin do begin
point2[i,1]:=point1[i,1];
point2[i,2]:=pente*point1[i,1]+o;
end;
entergraphic;
definewindow(1,0,0,xmaxglb,ymaxglb);
defineworld(1,0,0,xmax,ymax1);
selectworld(1);
selectwindow(1);
drawaxis(0,0,0,0,0,0,0,0,true);
drawpolygon(point1,debut,fin,1,3,0);
definewindow(1,0,0,xmaxglb,ymaxglb);
defineworld(1,0,0,xmax,ymax1);
selectworld(1);
selectwindow(1);
drawaxis(0,0,0,0,0,0,0,0,true);
drawpolygon(point2,debut,fin,0,1,0);
writeln('impression? y/n');
chch:=readkey;
if chch='y' then
hardcopy(false,6);
leavegraphic;
writeln('autre regression ? y/n');
chch:=readkey;
UNTIL chch='n';


writeln('methode de BRUNAUER ? y/n');
chch:=readkey;

        IF CHCH='y' THEN BEGIN
writeln('rang du début de la distribution poreuse');
```

```
readln(debpor);
writeln('rang de la fin de la distribution poreuse');
readln(finpor);
for i:=debpor to dimpr-1 do begin
tint[i]:=(t[i]+t[i+1])/2;
sint[i]:=15.47*(vdata[i+1]-vdata[i])/(t[i+1]-t[i]);
end;
scum:=0;
for i:=debpor to dimpr-2 do begin
deltas[i]:=sint[i]-sint[i+1];
if deltas[i]<0 then deltas[i]:=0;
scum:=scum+deltas[i];
end;
writeln(' scum=',scum,' m2/g');
   writeln('ymax,xmax');
   readln(xmax3,ymax3);
   for i:=debpor to finpor do begin
    point3[i,1]:=point1[i,1];
   point3[i,2]:=(deltas[i]*100)/scum;
   end;
   entergraphic;
   definewindow(1,0,0,xmaxglb,ymaxglb);
   defineworld(1,0,0,xmax3,ymax3);
   selectworld(1);
   selectwindow(1);
    drawaxis(0,0,0,0,0,0,0,0,true);
   drawpolygon(point3,debpor,finpor,1,3,0);
    writeln('impression? y/n');
   chch:=readkey;
    if chch='y' then
   hardcopy(false,6);
   leavegraphic;
   end;
   writeln('nouveau calcul? y/n');
   chch:=readkey;
   UNTIL chch='n';

   end.
```

```
Uses Crt,
    Dos,
    Printer;
(* ce programme permet de convertir un fichier texte en un fichier binaire*)


Type St = String[18];



Var Fic2 : File of Real;
   Fic : text;

   T : Array[1..3000] of St;

   Nom, Nom2 : String[50];
   Ch, Va : St;

   Rep : Char;

   Dim, I, J : Integer;

   B : Real;



Begin

    WriteLn('         Programme CnTxtVa');
    WriteLn;
    WriteLn('Transformation d"un fichier texte en fichier binaire');
    WriteLn;

    WriteLn('Lecture du fichier de type texte');
    WriteLn;
    Write ('Quel est le nom du fichier ? ');
    ReadLn (Nom);

    WriteLn('Le fichier est il dans F- C:  ');
    WriteLn('                    A- B:  ');
    WriteLn('                    D- A:  ');
    GotoXY(53,WhereY-3);
        ReadLn(Rep);

    Case Rep of
            'F','f' : Nom:='C:' + Nom;
            'A','a' : Nom:='B:' + Nom;
            'D','d' : Nom:='A:' + Nom;
        End;

    Assign(Fic,Nom);
    Reset(Fic);

    I:=1;
    Repeat
        ReadLn(Fic,Va);
        T[I]:=Va;
        Writeln('I ',I:3,'  T[I] ',T[I]);
        I:=I+1;
```

```
  Until EOF(fic);

  Dim:=I-1;

  Close (Fic);


  Write('Entrer le nom du fichier binaire ');
  ReadLn(Nom2);

  WriteLn('Voulez vous stocker dans F- C:  ');
   WriteLn('                    A- B:  ');
   WriteLn('                    D- A:  ');
  GotoXY(52,WhereY-3);
       ReadLn(Rep);

  Case Rep of
          'F','f' : Nom2:='C:' + Nom2;
          'A','a' : Nom2:='B:' + Nom2;
          'D','d' : Nom2:='A:' + Nom2;
      End;

  Assign (Fic2,Nom2);
  ReWrite(Fic2);

  For I:=1 to Dim do
     Begin
        Ch:=Copy(T[I],2,Length(T[I])-1);
         Val(Ch,B,J);
         Write(Fic2,B);
         WriteLn('I ',I:3,'  B ',B:3:3,'  Code ',J:2,'   T[',I,'] = ',T[I]);
     End;
  Close(Fic2);

End.
```

```
program volmicro;
Uses
  Crt,
  Dos,


  Printer;


      (*avec une valeur de c, evaluation du volume microporeux et sbet*)

type tab=array[1..20] of real;

    var n,i,ic:integer;
    var p:tab;
    var v:tab;
    var r:tab;
     var ps,c,sx,scx,sy,scy,sxy,j,k,l,reg,a,b,sbet,s:real;


(*calculs intermédiaires pour la regression lineaire*)
    function som(var x:tab):real;
       begin
       s:=0;
       for i:=1 to n do
       s:=s +x[i];
       som:=s;
       end;

     function somc(var x:tab):real;

       begin
       s:=0;
       for i:=1 to n do
       s:=s+sqr(x[i]);
       somc:=s;
       end;

     function somp(var x:tab;var y:tab):real;

       begin
       s:=0;
       for i:=1 to n do
       s:=s+x[i]*y[i];
       somp:=s;
       end;


(*programme principal*)


  begin
clrscr;
(*efface ecran*)
(*donnees*)
write('nombre de points experimentaux ');
readln(n);
```

```
write('valeur de c  ');
readln(c);
for i:=1 to n do
begin
write('entrer la pression n°,i,'  ');
readln(p[i]);
end;
for i:=1 to n do
begin
write('entrer le volume adsorbe en cm3/g n°',i,'  ');
readln(v[i]);
end;
write('pression de saturation');
readln(ps);

for ic:=1 to 7 do begin

for i:=1 to n do
begin
p[i]:=p[i]/ps;
r[i]:=1/c + (c-1)*p[i]/c;
r[i]:=r[i]*(1-p[i])/p[i];
r[i]:=1/r[i];
end;
sx:=som(r);
scx:=somc(r);
sy:=som(v);
scy:=somc(v);
sxy:=somp(r,v);
j:=n*scx-sx*sx;
k:=n*scy-sy*sy;
l:=n*sxy-sx*sy;
a:=l/j;
b:=(j*sy-l*sx)/(n*j);
reg:=l/sqrt(j*k);
sbet:=4.37*a;

(*resultats*)

writeln(lst,'le volume microporeux est de ',b,'cm3/g pour C=',c:3:3);
writeln(lst,'le volume de la monocouche est de ',a:3:3,'cm3/g');
writeln(lst,'la surface bet est de ',sbet:3:3,'m2/g');
writeln(lst,'le coefficient de la nouvelle droite bet est de ',reg);

c:=c+10;
sx:=0;
SY:=0;
SCX:=0;
SCY:=0;
SXY:=0;
J:=0;
K:=0;
L:=0;
A:=0;
FOR I:=1 TO N DO BEGIN
P[I]:=P[I]*PS;
R[I]:=0;
END;
end;
end.
```

```
program alpham;


uses
crt,
dos,
gdriver,
printer,
gkernel,
gwindow,
gshell;

(* ce programme permet de tracer les diagrammes alpha*)
type tab=array[1..50] of real;
    st=string[18];

var diff:array[1..50] of real;
   nom:st;
   cond,va,psat,bc,sm,xmin,xmax,ymin,ymax:real;
   chch:char;
   i,j,k,dimpdata,dimpstand,dimvint,dimalphastand,dimalphadata:integer;
   a,b,alphadata,alphastand,pdata,pstand,vint,vdata:tab;
   fic:file of real;
   pt:plotarray;


     procedure lectf(var nom:st;var t:tab; var dim:integer);
      begin
     readln(nom);
      nom:='A:'+ nom;
     {close(fic);   }
      assign(fic,nom);
     reset(fic);
      i:=1;
     repeat
           read(fic,va);
           t[i]:=va;
           i:=i+1;
     until eof(fic);
     close(fic);
     dim:=i-1;
     end;
begin

initgraphic;
leavegraphic;

write('valeur de psat,bc,sm ');
readln(psat,bc,sm);
writeln('nom du fichier de pression ');
lectf(nom,pdata,dimpdata);
writeln('nom du fichier de pression standard ');
lectf(nom,pstand,dimpstand);
write('nom du fichier volume introduit ');
lectf(nom,vint,dimvint);
write('nom du fichier valeur de alpha standard ');
lectf(nom,alphastand,dimalphastand);

      for i:=1 to dimpdata do begin
       writeln('i ',i,' ',pstand[i]);
```

```
vdata[i]:=(vint[i]-(pdata[i]*bc))/sm;
pdata[i]:=pdata[i]/psat;
 end;




 for i:=1 to 20 do begin
 j:=0;
 repeat
        j:=j+1;
       pstand[j]:=pstand[j]/738.7;
      diff[j]:=pdata[i]-pstand[j];
       cond:=diff[j];

 until cond<0;
 if j=1 then begin
 k:=j+1;
a[i]:=(alphastand[k]-alphastand[j])/(pstand[k]-pstand[j]);
 end;
 if j>1 then begin
 k:=j-1;
a[i]:=(alphastand[k]-alphastand[j])/(pstand[k]-pstand[j]);
 end;
b[i]:=(-a[i]*pstand[j])+alphastand[j];
alphadata[i]:=a[i]*pdata[i]+b[i];
 writeln('j= ',j,'i= ',i,' alpha',alphadata[i],a[i],' ',b[i],' ');
 end;


write('tracé de la transformée alpha ');
write('xmin,xmax,ymin,ymax ');
readln(xmin,xmax,ymin,ymax);

   for i:=1 to 20 do begin
   pt[i,1]:=alphadata[i];
   pt[i,2]:=vdata[i];
   end;

entergraphic;
definewindow(1,0,0,xmaxglb,ymaxglb);
defineworld(1,xmin,ymin,xmax,ymax);
defineheader(1,'methode alpha');
selectworld(1);
selectwindow(1);
drawborder;
drawaxis(0,0,0,0,0,0,0,0,true);
drawpolygon(pt,1,20,-1,3,0);
chch:=readkey;
if chch='y' then
hardcopy(false,6);
leavegraphic;

end.
```

II. Exploitation des courbes de chute de surface

```
program trace;


 uses
 crt,
 dos,
 gdriver,
 printer,
 gkernel,
 gwindow,
 gshell;

(* ce programme trace les courbes lissées et les points expérimentaux*)


type tab= array[1..5,1..2,1..50] of real;
type tab2=array[1..10] of real;
var p:array[1..5,1..2,1..10] of real;
var r:tab;
var pression:array[1..5] of real;
var rt,pt:plotarray;
var n,s0,t,x,y,z,w,rint,xw,yw,ai,ymax,ymaxp,ymin,yminp,xminp,xmax,xmaxp:real;
var np:array[1..10]of integer;
var a:tab2;
var nd, m,i,j,xp,yp:integer;
var chch:char;
var si:string[10];

function surf(var x:tab2;y,z:real;w:tab):real;
var wx,xx : real;
begin
wx:=w[i,1,j];
xx:=x[i];
surf:=z*exp(y*ln(1+xx*wx));
end;

begin
initgraphic;
leavegraphic;

(*entrée des donnees*)
write('ymin ymax ');
readln(ymin,ymax);
write('nombre de courbes < ou = Ö 5 ');
readln(m);
for i:=1 to m do
begin
write('nombre de points pour la courbe n° ',i,'<11 ');
readln(np[i]);
write('valeur de la pression d"oxygene ');
readln(pression[i]);
for j:=1 to np[i] do
begin
write('temps surface pour le point n° ',j,' ');
read(p[i,1,j],p[i,2,j]);
writeln;
end;
end;
```

```
REPEAT
for i:=1 to m do begin
write ('a,n,s0 pour la courbe n°',i,' ');
readln(a[i],n,s0);
t:=0;
for j:=1 to 50 do
begin
r[i,1,j]:=t;
t:=t+0.2;
rint:=surf(a,n,s0,r);
r[i,2,j]:=rint;
end;
end;

(*tracé des courbes*)

entergraphic;
definewindow(1,0,0,xmaxglb,ymaxglb);
xmax:=15;
defineworld(1,0,ymin,xmax,ymax);
defineheader(1,'chute de surface');
selectworld(1);
selectwindow(1);
drawborder;
for i:=1 to m do
begin
for j:=1 to 50 do
begin
rt[j,1]:=r[i,1,j];
rt[j,2]:=r[i,2,j];
end;
drawaxis(0,0,0,0,0,0,0,0,0,true);
drawpolygon(rt,1,50,i,1,0);
xw:=rt[50,1]+1;
yw:=rt[50,2];
yw:=ymax+ymin-yw-((ymax-ymin)/50);
ai:=pression[i];
str(ai:3:3,si);
drawtextw(xw,yw,1,si);
end;
for i:=1 to m do
begin
for j:=1 to np[i] do
begin
pt[j,1]:=p[i,1,j];
pt[j,2]:=p[i,2,j];
end;
nd:=np[i];
drawaxis(0,0,0,0,0,0,0,0,0,true);
drawpolygon(pt,1,nd,-i,3,0);
end;
chch:=readkey;
if chch='y' then
hardcopy(false,6);
leavegraphic;
writeln('autre essai ? y/n');
chch:=readkey;

until chch='n';
end.
```

```
program estim;
(*ce programme fournit une estimation des valeurs de a et de n pour un lissage standard s=s0(1+at)**n*)


uses

    crt,
    dos,
    printer;


type tab=array[1..10] of real;
var lcal,llcal:tab;
var a:array [1..5,1..50] of real;
var l:array[1..5,1..10,1..50] of real;
var ll:array[1..5,1..10,1..50] of real;
var ord:array[1..5,1..50] of real;
var pte:array[1..5,1..50] of real;
var reg:array[1..5,1..50] of real;
var np:array[1..10] of integer;
var anmoy:array[1..10] of real;
var an:array[1..5,1..10] of real;
var npmoy:array[1..5] of integer;
var point:array[1..5,1..2,1..10] of real;
var kfinal:array[1..50] of integer;
var iiii,i,j,k,lk,m,nptcourbe: integer;
var nbest,moy,test,sx,sy,scx,scy,sxy,s,s0,inc,a0,ainc,o,pente,regr,lll,jjj,kkk:real;


function som(var x:tab; var nptcourbe:integer):real;
begin
s:=0;
for iiii:=1 to nptcourbe do begin
s:=s+x[iiii];
end;
som:=s;
end;

function somc(var x:tab; var nptcourbe:integer):real;
begin
s:=0;
for iiii:=1 to nptcourbe do begin
s:=s+x[iiii]*x[iiii];
end;
somc:=s;
end;

function somp(var x:tab;var y:tab; var nptcourbe:integer):real;
begin
s:=0;
for iiii:=1 to nptcourbe do begin
s:=s+x[iiii]*y[iiii];
end;
somp:=s;
end;

procedure regress(ll,l:tab;ainc:real;nptcourbe:integer;var o,pente,regr:real);
begin
sx:=som(ll,np[i]);
scx:=somc(ll,np[i]);
```

```
sy:=som(l,np[i]);
scy:=somc(l,np[i]);
sxy:=somp(l,ll,np[i]);
jjj:=nptcourbe*scx-(sx*sx);
kkk:=nptcourbe*scy-(sy*sy);
lll:=nptcourbe*sxy-(sx*sy);
o:=(jjj*sy-lll*sx)/(nptcourbe*jjj);
pente:=lll/jjj;
regr:=lll/sqrt(jjj*kkk);
end;

begin
write('valeur de s0 ');
readln(s0);
write('a peut etre incrémenté 50 fois');
writeln( 'valeur initiale de a positive ');
readln(a0);
write('valeur de l"incrément ');
readln(inc);
write('nombre de courbes 5 au maximum ');
readln(m);

for i:=1 to m do
begin

a[i,1]:=a0;
write('nombre de pts 10 max pour la courbe n°',i,' ');
readln(np[i]);

for j:=1 to np[i] do
begin

write('courbe n',i);
writeln('temps surface pour le point n°',j,' ');
readln(point[i,1,j],point[i,2,j]);


l[i,j,1]:=ln(point[i,2,j]/s0);
ll[i,j,1]:=ln(1+a[i,1]*point[i,1,j]);
lcal[j]:=l[i,j,1];
llcal[j]:=ll[i,j,1];
end;

nptcourbe:=np[i];

regress(llcal,lcal,ainc,nptcourbe,o,pente,regr);

ord[i,1]:=o;
pte[i,1]:=pente;
reg[i,1]:=regr;

k:=1;

repeat

k:=k+1;
lk:=k-1;

a[i,k]:=a[i,lk] + inc;
for j:=1 to np[i] do
```

```
begin
l[i,j,k]:=l[i,j,1];
ll[i,j,k]:=ln(1+a[i,k]*point[i,1,j]);
lcal[j]:=l[i,j,1];
llcal[j]:=ll[i,j,k];
end;

nptcourbe:=np[i];

regress(llcal,lcal,ainc,nptcourbe,o,pente,regr);

ord[i,k]:=o;
pte[i,k]:=pente;
reg[i,k]:=regr;
test:=ord[i,lk]*ord[i,k];

until test < 0;
kfinal[i]:=k;

write('courbe n°',i);
writeln(a[i,lk],'<a<',a[i,k],' ');
writeln('estimation de n ',pte[i,k]);
writeln('qualite regression  ',reg[i,k]);
writeln('ordonnee à l''origine ',ord[i,k]);

end;

writeln('choix retenu pour n ');
readln(nbest);

if m>1 then begin
for i:=1 to m do
begin

writeln('nombre de pts calcul moyenne a  ');
readln(npmoy[i]);
moy:=0;


for j:=1  to npmoy[i]  do
begin
an[i,j]:=exp(l[i,j,kfinal[i]]/nbest);
an[i,j]:=(an[i,j]-1)/point[i,1,j];
moy:=moy+an[i,j];
end;

anmoy[i]:=moy/npmoy[i];

writeln('courbe n°',i,'  ');
writeln('a=',anmoy[i]);
end;
end;

end.
```

```
program coeff;

(* ce programme calcule l'influence de la pression d'un gaz*)

uses
crt,
dos,
gdriver,
printer,
gkernel,
gwindow,
gshell;

type tab1=array[1..5] of real;
type tab2=array[1..5,1..5]of real;
var x,y,a,ds,pr,lnpr,llnvit,ord,pte,reg,coef:tab1;
var tps,vit,lnvit,vitheo:tab2;
var pt:array [1..5,1..5,1..2] of real;
var point,pointheo:plotarray;
var mmax,att,iiii,i,j,m,n:integer;
var lll,jjj,tint,kkk,o,pente,regr,scx,scy,sx,sy,sxy,t,nc,s0,s,ai,somme:real;
var verif,sj,vint,alpha,xmax,ymax:real;
var chch:char;

function som(var x:tab1;var m:integer):real;
begin
somme:=0;
for iiii:=1 to m do begin
somme:=somme+x[iiii];
end;
som:=somme;
end;
function somc(var x:tab1;var m:integer):real;
begin
somme:=0;
for iiii:=1 to m do begin
somme:=somme+x[iiii]*x[iiii];
end;
somc:=somme;
end;
function somp(var x:tab1;var y:tab1;var m:integer):real;
begin
somme:=0;
for iiii:=1 to m do begin
somme:=somme+x[iiii]*y[iiii];
end;
somp:=somme;
end;
procedure regress(lnpr,llnvit:tab1;var m:integer;var o,pente,regr:real);
begin
sx:=som(lnpr,m);
sy:=som(llnvit,m);
scx:=somc(lnpr,m);
scy:=somc(llnvit,m);
sxy:=somp(lnpr,llnvit,m);
jjj:=m*scx-(sx*sx);
kkk:=m*scy-(sy*sy);
lll:=m*sxy-(sx*sy);
o:=(jjj*sy-lll*sx)/(m*jjj);
pente:=lll/jjj;
```

```
regr:=lll/sqrt(jjj*kkk);
end;
function vitesse( t:real; ai:real):real;
begin
vint:=(nc-1)*ln(1+ai*t);
vint:=exp(vint);
vint:=vint*ai*s0*nc;
vitesse:=vint;
end;
function temps( sj:real; ai:real):real;
begin
tint:=ln(sj/s0);
tint:=exp(tint/nc);
tint:=(tint-1)/ai;
temps:=tint;
end;

begin

initgraphic;
leavegraphic;

write('nombre de courbe (5 au maximum) ');
readln(m);
write('nombre de valeurs de surface pour lequel le calcul sera fait');
readln(n);
for j:=1 to n do begin
write('degre d"avancement n°',j,' ');
readln(ds[j]);
end;
write('valeur de s0,n');
readln(s0,nc);
for i:=1 to m do begin
write('valeur de a pour la courbe n°',i,' ');
readln(a[i]);
write('valeur de la pression ');
readln(pr[i]);
end;
for i:= 1 to m do begin


   for j:=1  to n do begin
         lnpr[i]:=ln(pr[i]);
      tps[i,j]:=temps(ds[j],a[i]);
      vit[i,j]:=vitesse(tps[i,j],a[i]);
       writeln('vit(',i,',',j,')=',vit[i,j],'   ');
       lnvit[i,j]:=ln(vit[i,j]);
      end;
      end;
      readln(xmax);
 for j:=1 to n do begin
 for i:=1 to m do begin
       llnvit[i]:=lnvit[i,j];
       end;
       write(j,'  ',llnvit[1],'  ');
       regress(lnpr,llnvit,m,o,pente,regr);
       ord[j]:=o;
       pte[j]:=pente;
       reg[j]:=regr;
       writeln('lnv=k*p*',pte[j],' pour s=',ds[j],' ');
```

```
writeln('qualite de la regression',reg[j],' ');
writeln('ordonnee a l"origine',ord[j],' ');
coef[j]:=1/pte[j];
writeln('inverse de la puissance cherchee',coef[j],' ');
 end;
 write('puissance choisie pour le trace');
readln(alpha);
 for i:=1 to m do begin
         point[i,1]:=exp(alpha*ln(pr[i]));
          pointheo[i,1]:=point[i,1];
          for j:=1 to n do begin
          vitheo[i,j]:=exp(ord[j]);
                  writeln('j ',j,' ',vitheo[i,j],' ',pointheo[i,1],' ');
          vitheo[i,j]:=vitheo[i,j]*point[i,1];
                  writeln('i ',i,'j ',j,' ',vitheo[i,j],' ',vit[i,j],' ');
          end;
          end;
          REPEAT
 writeln(xmax,ymax);
readln(xmax,ymax);
 entergraphic;
 definewindow(1,0,0,xmaxglb,ymaxglb);
 defineworld(1,0,0,xmax,ymax);
 selectworld(1);
 selectwindow(1);
drawborder;
 for j:= 1 to n do begin
 for i:=1 to m do begin
 point[i,2]:=vit[i,j];
 end;
 drawaxis(0,0,0,0,0,0,0,0,0,true);
 mmax:=m+1;
 point[mmax,1]:=0;
 point[mmax,1]:=0;
 drawpolygon(point,1,mmax,-1,3,0);
 end;
 selectworld(1);
 selectwindow(1);
drawborder;
 for j:= 1 to n do begin
 for i:=1 to m do begin
 pointheo[i,2]:=vitheo[i,j];
 end;
 mmax:=m+1;
 pointheo[mmax,1]:=0;
 pointheo[mmax,2]:=0;
 drawaxis(0,0,0,0,0,0,0,0,0,true);
 drawpolygon(pointheo,1,mmax,1,1,0);
 end;
chch:=readkey;
 write('impression:y');
 if chch='y' then
hardcopy(false,6);
 leavegraphic;
 writeln('autre echelle');
chch:=readkey;
 until chch='n';
 end.
```

III. Vitesse théorique

```
program viteo;
{$N+}

 uses
 crt,
 dos,
 gdriver,
 printer,
 gkernel,
 gwindow,
 gshell;

(* ce programme permet de trracer les courbes de vitesse théorique en fonction de a, pour deux valeurs de pression
et pour des valeurs données des paramètres
kav kae kd do dce ... *)

var pto1,ptce1,ptv1,ptcond1:plotarray;
var pto2,ptce2,ptv2,ptcond2:plotarray;
var POx1,POx2,kd,ke,kv,mo,no,oo,po,qo,qe,me,ne,oe,pe,xmax,ymax:single;
var a,Ao,Ae,Ace,k3,r,ro,re,rce,Acondo,Aconde,De:single;
var Doo:single;
var i,j:integer;
var chch:char;
var si:string[10];
var fluxo : array[1..200] of single;
var fluxe : array[1..200] of single;
var fluxce : array[1..200] of single;
var fluxce1 : array[1..200] of single;
var fluxce2 : array[1..200] of single;
var flux1 : array[1..200] of single;
var flux2 : array[1..200] of single;

var fluxo1 : array[1..200] of single;

var fluxo2 : array[1..200] of single;



function pu(y:single;z:single):single;


begin
pu:=exp(z*ln(y));
end;
function f(var kd,ke,kv,a,POx,m,n,o,p,q:single):single;
begin
f:=pu(kd,m)*pu(ke,n)*pu(kv,o)*pu(a,p)*pu(POx,q);
end;

begin
initgraphic;
leavegraphic;



writeln('expts mo,no,oo,po,qo');
readln( mo,no,oo,po,qo);
```

```
writeln('expts me,ne,oe,pe,qe');
readln( me,ne,oe,pe,qe);



writeln('valeurs de POx1 et POx2');

readln(POx1,POx2);

REPEAT

writeln('ctes kd,ke,kv,k3,Ao,Ae,Ace,De,Doo');

readln(kd,ke,kv,k3,Ao,Ae,Ace,De,Doo);

a:=0.01;
r:=(POx2/POx1);
ro:=pu(r,qo);
re:=pu(r,qe);
rce:=pu(ro,-2);

for i:=1 to 100  do begin


pto1[i,1]:=a;
ptce1[i,1]:=a;
ptv1[i,1]:=a;
ptcond1[i,1]:=a;
ptcond2[i,1]:=a;

pto2[i,1]:=a;
ptce2[i,1]:=a;
ptv2[i,1]:=a;
a:=a*0.01;
fluxo[i]:=Ao*Doo*f(kd,ke,kv,a,POx1,mo,no,oo,po,qo);
fluxe[i]:=Ae*De*f(kd,ke,kv,a,POx1,me,ne,oe,pe,qe);



ptcond1[i,2]:=fluxo[i]+fluxe[i];
ptcond2[i,2]:=ro*fluxo[i]+re*fluxe[i];
fluxce1[i]:=fluxo[i]/Doo;
fluxce2[i]:=fluxo[i]/Doo;
ptce1[i,2]:=3.6e13*Ace*k3*pu(fluxce1[i],-2);
ptce2[i,2]:=3.6e13*Ace*k3*rce*pu(fluxce2[i],-2);

fluxce1[i]:=Ace*k3*pu(fluxce1[i],-2);
fluxce2[i]:=Ace*rce*k3*pu(fluxce2[i],-2);


fluxo1[i]:=(fluxo[i]*fluxe[i])/(fluxo[i]+fluxe[i]);

fluxo2[i]:=(ro*fluxo[i]*re*fluxe[i])/((ro*fluxo[i])+(re*fluxe[i]));

pto1[i,2]:=(3.6e13*(fluxo[i]*fluxe[i]))/(fluxo[i]+fluxe[i]);

pto2[i,2]:=(3.6e13*ro*fluxo[i]*re*fluxe[i])/((ro*fluxo[i])+(re*fluxe[i]));
```

```
flux1[i]:=(1/fluxo1[i])+(1/fluxce1[i]);
flux1[i]:=1/flux1[i];
ptv1[i,2]:=3.6e13*flux1[i];
flux2[i]:=(1/fluxo2[i])+(1/fluxce2[i]);

flux2[i]:=1/flux2[i];
ptv2[i,2]:=3.6e13*flux2[i];

a:=a/0.01;
a:=a+0.1;
end;

REPEAT

        (*trace des courbes-  flux de diffusion des lacune d'oxygène*)

write('xmax,ymax');
readln(xmax,ymax);


entergraphic;
definewindow(1,0,0,xmaxglb,ymaxglb);



defineworld(1,0,0,xmax,ymax);

selectworld(1);
selectwindow(1);
drawborder;

drawaxis(0,0,0,0,0,0,0,0,true);
drawpolygon(pto1,1,100,-1,1,0);
definewindow(1,0,0,xmaxglb,ymaxglb);



defineworld(1,0,0,xmax,ymax);

selectworld(1);
selectwindow(1);
drawborder;

drawaxis(0,0,0,0,0,0,0,0,true);
drawpolygon(pto2,1,100,-4,1,0);
(*drawpolygon(ptce,1,100,4,1,0);*)

chch:=readkey;
if chch='y' then
hardcopy(false,6);
leavegraphic;
writeln('autre echelle ? y/n');
chch:=readkey;
leavegraphic;
until chch='n';

REPEAT
```

```
(*trace des courbes - flux de diffusion des lacunes de cérium-*)

write('xmax,ymax');
readln(xmax,ymax);


entergraphic;
definewindow(1,0,0,xmaxglb,ymaxglb);

defineworld(1,0,0,xmax,ymax);

selectworld(1);
selectwindow(1);
drawborder;

drawaxis(0,0,0,0,0,0,0,0,true);

drawpolygon(ptce1,5,100,-1,1,0);
definewindow(1,0,0,xmaxglb,ymaxglb);

defineworld(1,0,0,xmax,ymax);

selectworld(1);
selectwindow(1);
drawborder;

drawaxis(0,0,0,0,0,0,0,0,true);
drawpolygon(ptce2,5,100,-4,1,0);

chch:=readkey;
if chch='y' then
hardcopy(false,6);
leavegraphic;
writeln('autre echelle ? y/n');
chch:=readkey;

until chch='n';


REPEAT

(*trace des courbes - flux de diffusion mixte*)

write('xmax,ymax');
readln(xmax,ymax);


entergraphic;
definewindow(1,0,0,xmaxglb,ymaxglb);

defineworld(1,0,0,xmax,ymax);

selectworld(1);
selectwindow(1);
drawborder;

drawaxis(0,0,0,0,0,0,0,0,true);

drawpolygon(ptv1,1,100,-1,1,0);
definewindow(1,0,0,xmaxglb,ymaxglb);
```

```
defineworld(1,0,0,xmax,ymax);

selectworld(1);
selectwindow(1);
drawborder;

drawaxis(0,0,0,0,0,0,0,0,true);
drawpolygon(ptv2,1,100,-4,1,0);

chch:=readkey;
if chch='y' then
hardcopy(false,6);
leavegraphic;
writeln('autre echelle ? y/n');
chch:=readkey;

until chch='n';

REPEAT

(*trace des courbes - conductivité *)

write('xmax,ymax');
readln(xmax,ymax);

entergraphic;
definewindow(1,0,0,xmaxglb,ymaxglb);

defineworld(1,0,0,xmax,ymax);

selectworld(1);
selectwindow(1);
drawborder;

drawaxis(0,0,0,0,0,0,0,0,true);

drawpolygon(ptcond1,5,100,-1,1,0);
definewindow(1,0,0,xmaxglb,ymaxglb);

defineworld(1,0,0,xmax,ymax);

selectworld(1);
selectwindow(1);
drawborder;

drawaxis(0,0,0,0,0,0,0,0,true);
drawpolygon(ptcond2,5,100,-4,1,0);

chch:=readkey;
if chch='y' then
hardcopy(false,6);
leavegraphic;
writeln('autre echelle ? y/n');
chch:=readkey;
until chch='n';
writeln('autres ctes ?');
chch:=readkey;
until chch='n';
end.
```

ANNEXE 4 :

CALCULS ANNEXES

I. Variation de la surface des pics de diffraction des rayons X et volume microporeux

Ce calcul est un complément du chapitre 3 concernant la texture de la cérine. Il a pour but de vérifier qu'une cristallisation imparfaite du produit peut être cohérente avec la valeur du volume microporeux déterminé par adsorption d'azote.

Si le solide considéré n'est parfaitement cristallisé qu'après une heure de calcination, on devrait théoriquement observer une variation de l'intensité totale surfacique au cours de la calcination. Mais si cette variation n'excède pas 20 %, elle n'est pas accessible expérimentalement car ces variations ne sont significatives qu'à partir de 20 % environ. Considérons donc une variation de 15 % de cette intensité. Ceci signifie qu'il y a 0,15 mole de CeO_2 par mole de CeO_2 situées dans les zones mal cristallisées. On peut alors déterminer un volume microporeux maximum $V_{mp\ max}$ qui est, compte-tenu qu'une maille de CeO_2 contient quatre atomes de cérium (Cf. II.) :

$$V_{mp\ max} = \frac{a^3 \times \mathcal{N}}{4 \times M} \times n$$

où : a : le paramètre de maille
$\mathcal{N}$: le nombre d'Avogadro
M : la masse molaire de la cérine
n = 0,15 mol^{-1}.

soit :

$$V_{mp\ max} = \frac{(5{,}410.10^{-8})^3 \times 6{,}02.10^{23}}{4 \times 172} \times 0{,}15$$

$$= 2{,}1.10^{-2}\ cm^3/g$$

Si ce volume est exprimé sous la forme d'un volume équivalent gazeux d'azote dans les conditions normales, il a pour valeur :

$$V_{mp\ max}\ (TPN) = \frac{V_{mp\ max}}{V_{molaire\ azote\ liquide}} \times V_{mole\ de\ gaz}\ (TPN)$$

$$= \frac{2{,}1.10^{-2} \times 22\ 400}{34{,}6}$$

$$= 14\ cm^3.g^{-1}\ (TPN)$$

Or par adsorption d'azote, nous avons déterminé un volume microporeux V_{mp} de 15 $cm^3.g^{-1}$ (TPN) (Cf. Tableau 3.3.).

Ceci montre qu'une variation de la surface des pics de diffraction de rayons X aussi faible que 15 % est cohérente avec les mesures effectuées par adsorption d'azote et que la perte de microporosité peut s'accompagner d'une augmentation du nombre de cristallites.

II. Comparaison du nombre de sites s_1 et du nombre de moles de cérium en surface

Dans le chapitre 4, nous avons établi que l'adsorption d'eau sur la cérine étudiée se faisait sur deux types de sites s_1 et s_2. Les sites s_1 sont en fait les atomes de cérium. Ceci doit être cohérent avec la surface disponible pour fixer les molécules d'eau et le nombre de sites observés expérimentalement.

Pour le vérifier, il faut donc calculer le nombre de mole de cérium par unité de surface N et comparer cette valeur au nombre de sites s_1 par unité de surface N_{1exp} déterminé expérimentalement. En notant a le paramètre de maille de la cérine, $\mathcal{N}$ le nombre d'Avogadro et c le nombre d'atomes de cérium pour la surface d'une maille, N se calcule suivant :

$$N = \frac{c}{\mathcal{N}\, a^2}$$

La cérine étant de structure cubique face centrée (Cf. II.), c vaut 2.

Il vient donc :

$$N = 1{,}14.10^{-5} \text{ moles de cérium/m}^2$$

Or, le nombre de sites n1 par mole de cérium est de 0,20 (Cf. Tableau). La cérine HSAI ayant une surface S_1 de 130 m^2/g, le nombre de sites s_1 par unité de surface déterminé expérimentalement N_{1exp} a donc pour valeur :

$$N_{1exp} = \frac{n_1}{M \times S_1}$$

$$= 8{,}9.10^{-6} \text{ moles de sites/m}^2$$

où M est la masse molaire de CeO_2.

Le nombre N_{1exp} est donc compatible avec le nombre théorique de sites disponibles.

ANNEXE 5 :

CALCUL GENERAL DU FLUX DE DIFFUSION SOUS L'EFFET D'UN GRADIENT DE CONCENTRATION ET D'UN CHAMP ELECTRIQUE

La diffusion d'une espèce y le long d'un gradient de concentration et d'un champ électrique. La diffusion d'une espèce y le long d'un axe 0x sous l'effet d'un gradient de concentration $\partial y/\partial x$ et d'un champ E peut être décrit par une succession de sauts entre deux positions d'équilibre x et x + d (Cf. Figure A.5.1.). La barrière de potentiel séparant deux positions d'équilibre en l'absence de champ électrique E est noté u_{0_y}. Les barrières de potentiel u^+ et u^- entre les deux positions d'équilibre en présence du champ E sont, respectivement dans le sens de la diffusion et dans le sens inverse de la diffusion :

$$u^+ = u_{0_y} + z\frac{d}{2}q_e E$$

$$u^- = u_{0_y} - z\frac{d}{2}q_e E$$

où : z : est le nombre de charge de l'espèce y
q_e : est la charge de l'électron.

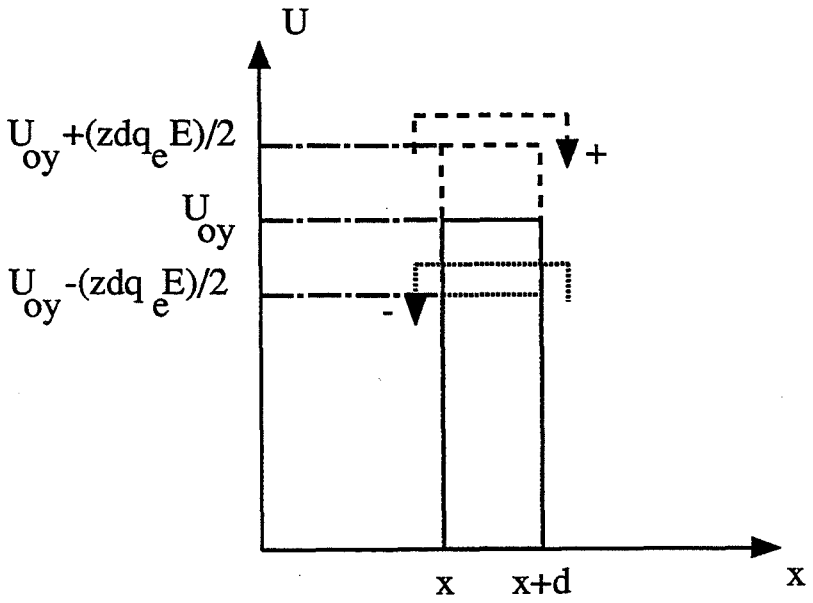


Figure A.5.1. :
Potentiel en fonction de la position x dans la zone de diffusion.
Dans ce cas de figure, E et z sont de même signe et E s'oppose donc à la diffusion.

Soit y (x) la concentration de l'espèce y en x.

Le flux $j_y(x)$ sera la somme des flux $j^+_y(x)$ et $j^-_y(x)$ avec :

$$\begin{cases} j^+_y(x) = \alpha F^+ \dfrac{kT}{h} d\, e^{-\left[u_{0_y}/RT + z q_e d/2\, E/RT\right]} y(x) \\ j^-_y(x) = \alpha F^- \dfrac{kT}{h} d\, e^{-\left[u_{0_y}/RT - z q_e d/2\, E/RT\right]} y(x+d) \end{cases} \qquad \text{(E.A.5.1.)}$$

où : * α est la probabilité qu'une particule au sommet de la barrière de potentiel passe de l'autre côté. Dans le cas d'une barrière symétrique, α vaut 1/2.

* F^+ et F^- sont les probabilités que les sites d'accueil soient libres. Si on appelle b la fraction de sites occupés F^+ et F^- peuvent être approximés par 1 - b. Pour de faibles valeurs de b, F^+ et F^- sont égaux à 1.

Il vient donc pour exprimer $j_y(x)$:

$$j_y(x) = \frac{kT}{2h}(1-b)\, d\, e^{-u_{0_y}/RT}\left[\left(e^{-(z q_e \frac{d}{2} E)/RT} - e^{+(z q_e \frac{d}{2} E/RT)}\right) y(x) - e^{(z q_e d/2\, E)/RT}\, d\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_x\right] \qquad \text{(E.A.5.2.)}$$

Cette expression est celle du flux de diffusion sous l'effet d'un champ E et d'un gradient de concentration de Mott et Cabrera (Réf. A.5.1.).

Pour un champ faible, il vient en développant les fonctions de E jusqu'au premier ordre non nul :

$$j_y(x) = (1-b)\frac{kT}{2h} d^2\, e^{-u_{0_y}/RT}\left(\frac{-z q_e E}{RT} y(x) - \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_x\right) \qquad \text{(E.A.5.3.)}$$

Explicitons cette expression dans le cas d'un régime quasi stationnaire où la variation de $j_y(x)$ au cours du temps est nulle. Pour celà, nous calculons $\partial y/\partial t$ en faisant un bilan de matière dans le volume limité par deux plans en x et x + dx perpendiculaire à l'axe de diffusion.

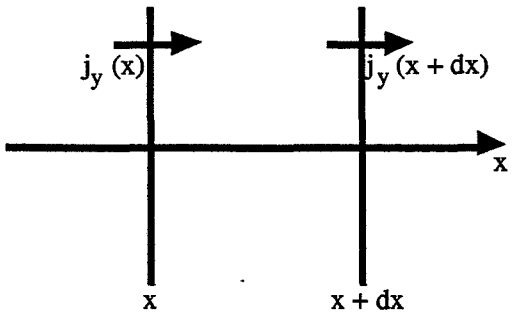


Figure A.5.2. :
Bilan de matière.

Pendant dt, le nombre de particules qui entrent dans le volume considéré est :

$$j_y(x)\,dt = D^{\circ}\,(1 - b)\,(-\beta\,y(x) - (\frac{\partial y}{\partial x})_x)$$

En notant :

$$D^{\circ} = \frac{kT}{2n} d^2\, e^{-u_{0_y}/RT} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{z\,q_e\,E}{RT} \qquad \text{(E.A.5.4.)}$$

Pendant le même temps dt, le nombre de particules qui sort du volume dx est :

$$j_y(x + dx)\,dt = D^{\circ}\,(1 - b)\,(-\beta\,y(x + dx) - (\frac{\partial y}{\partial x})_{x+dx})$$

$$= D^{\circ}\,(1 - b)\,(-\beta\,y(x) - (\frac{\partial y}{\partial x})_x - \beta\,(\frac{\partial y}{\partial x})_x\,dx - (\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}))$$

Le bilan de matière est le suivant :

$$\frac{\partial y}{\partial t}\,dx = D^{\circ}\,(1 - b)\,(+\beta\,(\frac{\partial y}{\partial x})_x\,dx + (\frac{\partial^2 y}{\partial x^2})\,dx)$$

Dans le cas d'un régime quasi stationnaire, $\partial y/\partial t$ est nul. Il vient donc :

$$\beta\,(\frac{\partial y}{\partial x})_x + \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = 0 \qquad \text{(E.A.5.5.)}$$

Intégrons deux fois cette expression (E.A.5.5.). On obtient alors les deux relations suivantes :

$$\begin{cases} (\frac{\partial y}{\partial x})_x = (\frac{\partial y}{\partial x})_{x=0}\, e^{-\beta x} \\ \\ y(x) = y(0) + \frac{1}{\beta}(\frac{\partial y}{\partial x})_{x=0}\,(1 - e^{-\beta x}) \end{cases}$$

avec :

$$\beta = \frac{z\,q_e\,E}{RT}$$

Si on développe ces deux dernières expressions au premier ordre en E, il vient :

$$\left\{ \begin{array}{ll} (\frac{\partial y}{\partial x})_x = (\frac{\partial y}{\partial x})_{x=0} (1 - \beta x) & \text{(E.A.5.6.)} \\ \\ y(x) = y(0) + \frac{1}{\beta} (\frac{\partial y}{\partial x})_{x=0} (\beta x) & \text{(E.A.5.7.)} \end{array} \right.$$

Calculons alors le flux j_y (x) à l'aide de ces deux relations. Il vient :

$$J_y = D^{\circ} (1 - b) (-\beta y (0) - (\frac{\partial y}{\partial x})_{x=0}) \qquad \text{(E.A.5.8.)}$$

L'expression de y (x) nous permet également d'écrire $(\partial y/\partial x)_{x=0}$ sous la forme :

$$(\frac{\partial y}{\partial x})_{x=0} = \frac{y(x) - y(0)}{x} \qquad \text{pour tout x.}$$

Soit l la longueur du chemin de diffusion.

Si la réaction de diffusion de y de 0 à l est loin de l'équilibre, la concentration de y en x = l sera négligeable devant celle en x = 0.

Il vient donc :

$$(\frac{\partial y}{\partial x})_{x=0} = \frac{-y(0)}{l}$$

Le flux J_y peut donc s'écrire :

$$J_y = \frac{kT}{2h} d^2 e^{-u_{0_y}/RT} \frac{1}{l} (1 - b)\, y(0) (1 - \frac{q_e}{RT} l\, z\, E) \qquad \text{(E.A.5.9.)}$$

Cette expression calculée pour une diffusion a une dimension peut se généraliser, en prenant pour convention que l'abscisse x = 0 correspond aux zones à rayon de courbure négatif et que l'abscisse x = l correspond à celles à rayon de courbure positif.

Le flux J_y d'une particule y sous l'effet d'un gradient de concentration important et négatif des zones à rayon de courbure positif aux zones à rayon de courbure négatif et sous l'effet d'un champ électrique E faible a donc pour expression, dans le cas d'un régime quasi stationnaire :

$$J_y = \frac{D_y^{\circ}}{l} (1 - b)\, y (R < 0) (1 - k\, l\, z\, E) \qquad \text{(E.A.5.10.)}$$

avec : D°_{y} : coefficient de diffusion de l'espèce y en l'absence d'un champ E et pour des solutions diluées.

$$D^{\circ}_{y} = \frac{kT}{2n} d^2 e^{-u_{0y}/RT}$$

b : fraction de sites occupés
k = q_e/RT.
z : nombre de charge de l'espèce y
l : longueur du chemin de diffusion

Remarques :

1. Le flux de diffusion dépend de l'avancement par l'intermédiaire de la longueur du chemin de diffusion l.

2. Dans le cas où le processus n'est plus limité par une diffusion, nous avons dit que les coefficients de diffusions sont alors infinis et que le flux était alors fini. Ceci ne sera le cas que si la condition suivante est remplie pour tout E :

$$\frac{y(l)}{y(0)} = 1 - \frac{z\, q_e\, E}{RT} \qquad \text{(E.A.5.11.)}$$

En effet, dans ce cas, le flux est le produit d'un terme infini (coefficient de diffusion) et d'un terme nul ($-\beta y(0) - (y(l) - y(0)/l)$).
Dans le cas où le champ E est faible, la condition (E.A.5.11.) implique que y (l) est peu différent de y (0).
Ceci justifie le fait d'écrire que les concentrations des espèces qui diffusent sont quasiment les mêmes dans les zones à rayon de courbure positif et dans les zones à rayon de courbure négatif comme nous l'avons fait au chapitre 5 en II.2.1. lorsque ce sont des vitesses de réaction et non de diffusion qui limitent le processus.

BIBLIOGRAPHIE

Réf. A.5.1 : O. KUBASCHEWSKI et B.E. HOPKINS
Oxidation of metals and alloys, Buterworths, (1962), Chap. 3.

ANNEXE 6 :

FICHE SIGNALETIQUE DE LA CERINE UTILISEE

ECHANTILLON : HSA1			
CARACTERISTIQUES PHYSIQUES			
		SBE m2/g	Vp CCl4 cm3/g
T.Q		112/124	
Calcination 6 h à :	**400°C**	115	
"	**500°C**	102	
"	**600°C**	63	
"	**700°C**	16	
"	**750°C**	11	
"	**850°C**	5	
"	**1100°C**	1,3	
Granulométrie O 50	**µm**	0,7	
Densité apparente		1.0	poudre 400°C
Densité absolue		6,32	
Volume poreux H2O	**cm3/g**	0,45	
Volume poreux <1000	**cm3/g**		
Diamètre moyen des pores	**A**		
Domaine de porosité	**A**		
Indice de peptisation			
PAF %		5,5	
H2O %		3	
P.I.E.		9 - 10	
ANALYSE (en masse)		%	ppm
Composition	**CeO2/OT**	99,5 (R)	
	La2O3/OT	0,3 (R)	
	Pr6O11/OT		60 (R)
	Nd2O3/OT		70 (R)
Impuretés		%	ppm
	C	0,2	
	NH4	0,007	
	NO3	0,09	
	S	<= 0,01	
	Na		65
	Mg		<= 2
	Ca		4.5
	Si		<= 5
	Fe		10
	Mn		
	Sr		
	Cr		<= 8
	Ni		<= 4
	V		<= 5
	Al		16
	Cu		3,5
	Co		<= 3
			PAN 18071
		(R) = origine La Rochelle	

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

N° d'ordre : 50 CD
Année : 1991

Nom : Marie PRIN

Titre : **EFFET STABILISANT DE CATIONS SUR L'EVOLUTION TEXTURALE D'UN OXYDE DE CERIUM : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION.**

Spécialité : Génie des Procédés

Mots clés : Surface spécifique
Dioxyde de cérium
Microporosité
Cristallites
Préfrittage
Dopants
Modèle cinétique
Défauts ponctuels

Résumé :

Ce travail a pour objet la stabilisation texturale d'une poudre de dioxyde de cérium en vue d'une utilisation en tant que support de catalyseur. Deux processus de préfrittage de cet oxyde ont pu être identifiés et étudiés séparément : la perte de surface microporeuse et le grossissement des cristallites.

Pour chacun de ces deux processus, l'effet de la composition de l'atmosphère gazeuse a été mis en évidence : la vapeur d'eau accélérant la disparition des micropores, l'oxygène ralentissant le grossissement des cristallites. Nous avons montré qu'à partir de la vitesse absolue, il est possible de déterminer une vitesse spécifique expérimentale, c'est-à-dire ne dépendant que des paramètres physico-chimiques, et de la comparer à une vitesse spécifique théorique déduite d'un modèle cinétique.

L'addition de dopants dans la cérine a pour effet de modifier les vitesses de chacun des deux processus de chute de surface sans toutefois introduire de nouveaux phénomènes. La modélisation du grossissement des cristallites tient compte de ces ajouts par l'intervention de nouveaux défauts constitués par le cation étranger en substitution, associé ou non aux lacunes d'oxygène et aux électrons de l'oxyde.