



HAL
open science

Synthèse solvothermale supercritique de nanostructures d'oxyde de cérium

Cédric Slostowski

► **To cite this version:**

Cédric Slostowski. Synthèse solvothermale supercritique de nanostructures d'oxyde de cérium. Autre. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2012. Français. NNT : 2012BOR14661 . tel-00954292

HAL Id: tel-00954292

<https://theses.hal.science/tel-00954292v1>

Submitted on 1 Mar 2014

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.

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Cédric SLOSTOWSKI

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physico-chimie de la matière condensée

Synthèse solvothermale supercritique de nanostructures d'oxyde de cérium

Sous la direction de Cyril AYMONIER et Samuel MARRE

Soutenue le 7 décembre 2012

Devant la commission d'examen formée de :

M. MAGLIONE Mario	Directeur de recherche CNRS, ICMCB, Pessac	Président
Mme CHANEAC Corinne	Professeur, LCMCP, Université Pierre et Marie Curie	Rapporteur
M. FAGES Jacques	Professeur, RAPSODEE, Ecole des Mines d'Albi	Rapporteur
M. AYMONIER Cyril	Chargé de recherche CNRS, ICMCB, Pessac	Examineur
M. MARRE Samuel	Chargé de recherche CNRS, ICMCB, Pessac	Examineur
M. MIGNARD Emmanuel	Chargé de recherche CNRS, LOF, Pessac	Examineur
M. PAVAGEAU Bertrand	Ingénieur de recherche Rhodia, LOF, Pessac	Examineur

« The most exciting phrase to hear in science, the one that heralds the most discovery, is not
"Eureka !" (I found it!) but "That's funny..." »
– Isaac Asimov

« If we knew what it was we were doing, it would not be called research, would it »
– Albert Einstein

« The good thing about science is that it's true wether or not you believe in it »
– Neil deGrasse Tyson

« Once again, science saves the day. The end »
– Hubert Farnsworth

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été effectué à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB). Je tiens à remercier dans ces premières pages toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de cette étude.

En premier lieu, je tiens à remercier les directeurs de l'ICMCB, MM. Claude Delmas et Mario Maglione, pour m'avoir accueilli au sein de l'institut au cours de ces trois années de thèse.

Je souhaite également remercier Mme. Corinne Chanéac et M. Jacques Fages pour avoir jugé ce travail de thèse.

Je tiens à adresser mes remerciements à MM. Bertrand Pavageau et Emmanuel Mignard du LOF-Rhodia pour avoir suivi ce sujet au cours de ces trois années, pour leur disponibilité et également pour avoir accepté de juger mon travail.

Mes remerciements vont, bien entendu, à mes directeurs de thèse, MM. Cyril Aymonier et Samuel Marre, pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser ces travaux de thèse, pour leurs conseils et la confiance qu'ils m'ont portée au cours de ces trois années. Je leur suis particulièrement reconnaissant de la liberté qu'ils m'ont accordée au cours de ce projet, me permettant de satisfaire ma curiosité scientifique et de prendre plaisir à travailler sur un sujet passionnant.

Mes remerciements vont également aux nombreuses personnes avec qui j'ai eu l'opportunité de travailler au cours de ces années passées à l'ICMCB. Chacun d'entre eux a fait preuve d'une disponibilité et d'une gentillesse à toute épreuve dont je les en remercie chaudement.

Un grand merci à Philippe Dagault pour m'avoir consacré autant de temps pour la mise au point et l'utilisation de la technique ATG sous flux de CO₂.

Merci également à Eric Lebraud et Stanislav Pechev pour leur aide plus que précieuse pour la caractérisation des poudres et l'interprétation des résultats.

Je souhaite remercier Laetitia Etienne (ICP) et Alexandre Fargues (DRIFT) pour leur gentillesse et le temps qu'ils m'ont consacré au cours de ces trois ans.

Un merci tout particulier à Stéphane TOULIN pour sa gentillesse, sa grande efficacité et son aide inestimable au cours de ces trois années : ce fut un réel plaisir de travailler avec toi ! Force et honneur.

Je remercie toutes les personnes avec qui j'ai eu l'occasion de collaborer au cours de ces trois années.

Merci à Odile Babot de l'ISM pour sa gentillesse, sa disponibilité et son aide précieuse pour la caractérisation de mes matériaux.

Merci à Flavio Benevides de l'ISM pour les échanges que l'on a pu avoir autour de la capture du CO₂.

Je remercie également Julien Jolly, Fanny Destremaut-Oukhemanou et Adeline Perro-Marre pour leur accueil au LOF et leur aide pour la caractérisation en thermographie infrarouge.

Merci enfin à Sabrina Lacomme et Etienne Gonthier du BIC ainsi qu'à Sonia Gomez (ICMCB) et Elisabeth Sellier (CREMEM) pour leur aide quant à la caractérisation des matériaux en microscopie électronique.

Je remercie l'ensemble du personnel de l'ICMCB, et notamment l'accueil et l'infrastructure. Merci à tous pour votre présence, votre soutien et votre gentillesse qui m'ont permis de travailler au cours de ces trois années à l'ICMCB dans des conditions plus qu'agréables.

Je tiens à remercier, plus particulièrement, l'ensemble des membres du groupe « Fluides Supercritiques » pour leur accueil, qu'il s'agisse des permanents (Anne, Carole et Yves) ou des non-permanents qui ont autant été des collègues que des amis.

Merci à David pour m'avoir confié la manip, formé et conseillé au cours de mes premières semaines dans le monde des fluides supercritiques. J'ai bien pris soin du procédé, et j'espère que le maître est fier de son padawan...

Merci également à mes « co-bureaux » qui se sont succédés au cours de ces trois années pour avoir maintenu une bonne ambiance dans le bureau : Sabine et Elsa (les deux « super-coupines »), Manu (le brésilo-bretono-japonais), Gilles (et son destin qui m'a fait rêver) et le petit nouveau, Baptiste.

Merci à la Innoveox team : Grégoire (j'attends toujours Natalie Portman), Mathieu (tu sais comment je sais ?) et Céline (qui aime la musique) pour leur bonne humeur et leur gentillesse.

Et enfin merci à Amaury (fiston), Antoine, Blanca, Bruno, Cédric F. (l'homme le plus lent du monde), Christelle, Jean-Baptiste (mon stagiaire), José, Na, Oana (Pascule !), Ricardo, Thomas D. (le tocochard), Thomas G., Yann et tous les autres pour la bonne ambiance et le dynamisme qu'ils ont su insuffler au groupe.

Je tiens également à adresser mes remerciements à Matt (my brother from different parents) pour tout, Greg pour les sessions japonais/nanars et ta dextérité en BMX mais également à tous les autres que j'ai pu croiser au détour d'un couloir, d'une cigarette ou d'un café et dont j'ai eu grand plaisir à faire connaissance.

Pour finir, je souhaite remercier ma famille et mes amis pour m'avoir supporté, soutenu et encouragé tout au long de ces trois années de thèse. Mes pensées vont plus particulièrement à Annelise qui m'a accompagné et soutenu lors de cette odyssée.

Liste des abréviations utilisées

Ads : Adsorption du CO₂

ATG : Analyse ThermoGravimétrique

ATG-SM : Analyse ThermoGravimétrique couplée à un Spectromètre de Masse

ATG-CO₂ : Analyse ThermoGravimétrique sous flux de CO₂

BET : méthode de mesure de la surface spécifique par adsorption d'un gaz (méthode Brunauer, Emmett et Teller)

CTAB (ou C₁₆TAB) : bromure d'hexadécyltriméthylammonium

d_{cr} : taille des cristallites

DRX : Diffraction des Rayons X

FSCs : Fluides SuperCritiques

HP : Haute Pression

ICP : analyse élémentaire par torche plasma (Inductive Coupled Plasma)

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MET(HR) : Microscopie Electronique à Transmission (Haute Résolution)

NCs : NanoCristaux

NPs : NanoParticules

OA : acide oléique

OM : oleylamine

Spectroscopie **FTIR** : Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier

Spectroscopie **DRIFT** : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier par réflexion diffuse (Diffusive Reflective InfraRed Fourier Transform)

S_{sp} : Surface spécifique

STEM-EDX : Spectroscopie X à dispersion d'énergie couplée à la microscopie électronique à balayage par transmission (Scanning Transmission Electron Microscopy - Energy Dispersive X-ray spectrometry)

TA : TensioActif

TOPO : oxide de tri-*n*-octylphosphine

t_s : temps de séjour

XPS : spectrométrie photoélectronique X (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

ε_r : constante diélectrique

ρ : masse volumique

Solvants :

ButOH : Butanol (C₄H₁₀O)

EtOH : Ethanol (C₂H₆O)

HexOH : Hexanol (C₆H₁₄O)

iPrOH : Isopropanol (C₃H₈O)

MeOH : Méthanol (CH₄O)

PentOH : Pentanol (C₅H₁₂O)

PrOH : Propanol (C₃H₈O)

Table des matières

Introduction générale.....	5
Chapitre I	
L'oxyde de cérium	9
Chapitre II	
Développement d'un procédé pour la synthèse continue d'oxyde de cérium en milieux fluides supercritiques	61
Chapitre III	
Synthèse d'oxyde de cérium.....	95
Chapitre IV	
Fonctionnalisation et dopage de l'oxyde de cérium en milieux FSCs.....	137
Chapitre V	
Capture réversible du dioxyde de carbone à la surface de l'oxyde de cérium	181
Conclusion générale	219
Annexes	223

Introduction générale

De nos jours, la synthèse de nanoparticules aux propriétés physico-chimiques contrôlées (taille, morphologie et composition) constitue toujours un enjeu majeur en sciences des matériaux. En effet, l'utilisation de nanomatériaux fait actuellement l'objet d'un intérêt tout particulier pour des applications très diverses dans des domaines tout aussi variés que :

- **la médecine** : nanodétecteurs de diagnostics, nano-implants, destruction sélective de cellules cancéreuses, ...
- **L'alimentation** : additifs alimentaires, renforceurs de goût, emballages (nano-marqueurs), ...
- **l'automobile, l'espace, l'aéronautique** : matériaux composites haute performance, polymères conducteurs, pneus intelligents, ...
- **la catalyse**
- ...

Ainsi, le développement de technologies permettant un contrôle optimal des caractéristiques des nanomatériaux se révèle primordial pour l'essor de ces domaines d'applications. Parmi les nombreuses méthodes physiques ou chimiques actuellement disponibles, la voie « fluides supercritiques » se positionne pour relever ce défi car c'est une technologie transférable à l'échelle industrielle.

En effet, les technologies faisant appel aux propriétés uniques des milieux fluides supercritiques n'en sont encore qu'à leurs balbutiements mais font déjà preuve de leur grande efficacité pour un large panel d'applications tels que le traitement d'effluents liquides, le recyclage de matériaux composites ou plus particulièrement la synthèse de matériaux nanostructurés. De plus, ces technologies sont aujourd'hui considérées comme des technologies de rupture.

Dans ce contexte, ces travaux de thèse proposent une étude pour accompagner le développement de la technologie « fluides supercritiques » dans le domaine de la synthèse de nanomatériaux aux propriétés contrôlées. Ces travaux de thèse se sont structurés autour des objectifs scientifiques et technologiques suivants :

(i) Objectifs scientifiques :

- **Influence de la nature des milieux réactionnels** sur la réactivité chimique et le processus de germination/croissance, notamment les milieux alcools encore relativement peu étudiés.
- Etude de la **fonctionnalisation *in situ*** et son intérêt par rapport à la fonctionnalisation *ex situ*.
- Etude du **dopage des matériaux** en milieux fluides supercritiques, encore très peu étudié de nos jours.

(ii) Objectif technologique :

- **Développement d'un procédé** simple et efficace pour la synthèse de matériaux en milieux fluides supercritiques pouvant permettre un changement d'échelle de la technologie, de l'échelle laboratoire à l'échelle pré-industrielle.

L'oxyde de cérium est un matériau d'intérêt couramment étudié pour des applications diverses et pour la société Rhodia, impliquée en Aquitaine. Dès lors, cette thèse étant financée par le conseil régional d'Aquitaine, l'oxyde de cérium s'est présenté comme un candidat idéal en tant que matériau modèle pour répondre aux objectifs de ces travaux de thèse. Le choix de ce matériau nous a conduits à proposer un cinquième objectif pour ces travaux de thèse, à savoir l'étude de la capture réversible du CO₂ à la surface de l'oxyde de cérium.

Ainsi, la première partie de ce manuscrit propose un état de l'art des principales voies chimiques de synthèse de l'oxyde de cérium. La synthèse par précipitation homogène se présente comme la voie la plus simple et actuellement la plus répandue aussi bien en laboratoire qu'en industrie. Cependant, les cinétiques de réactions lentes qui lui sont associées ont conduit les chercheurs à envisager l'utilisation de températures plus élevées. Afin, de maintenir le milieu réactionnel à l'état liquide, deux solutions ont été envisagées : (i) l'utilisation de solvants à haut point d'ébullition (méthodes non-hydrolytiques) ou (ii) le contrôle de la pression du milieu réactionnel (méthodes hydro/solvothermales). Cette dernière solution a conduit à l'utilisation des milieux fluides supercritiques pour la synthèse de matériaux, et plus particulièrement d'oxyde de cérium. L'intérêt de la voie hydro/solvothermale supercritique pour la synthèse d'oxyde de cérium est détaillé à la fin de ce premier chapitre.

La seconde partie est consacrée au développement d'un procédé simple et efficace de synthèse continue de nanostructures en milieux fluides supercritique. Sur la base d'un état de l'art des différents procédés de synthèse en milieux fluides supercritiques, l'intérêt de l'utilisation d'un montage continu pour la synthèse de nanoparticules d'oxyde de cérium est démontré. Les principaux éléments constituant un procédé classique de synthèse continue en milieux fluides supercritiques sont exposés afin de proposer un montage expérimental optimisé, en terme de maîtrise des procédés opératoires, pour la synthèse d'oxyde de cérium aux propriétés physico-chimiques contrôlées.

La troisième partie de ce manuscrit est dédiée à l'étude de l'influence des paramètres expérimentaux sur les caractéristiques des poudres de CeO₂. Ainsi, la synthèse à partir de trois différents précurseurs (l'acétate, le nitrate et l'ammonium nitrate de cérium) dans deux solvants (l'eau et l'éthanol) a été réalisée afin de déterminer leurs influences respectives sur les propriétés du matériau obtenu (composition, morphologie, taille, cristallinité,...). Cette étude préliminaire sert de base à la sélection d'un précurseur pour la suite des travaux, l'ammonium nitrate de cérium, mieux à même de remplir nos objectifs.

Une étude approfondie sur l'influence du solvant permet de démontrer l'intérêt des milieux alcools sous- et supercritiques, encore peu étudiés dans la littérature, ouvrant la voie à une technique de fonctionnalisation encore inexplorée : la fonctionnalisation par les dérivés alcooliques.

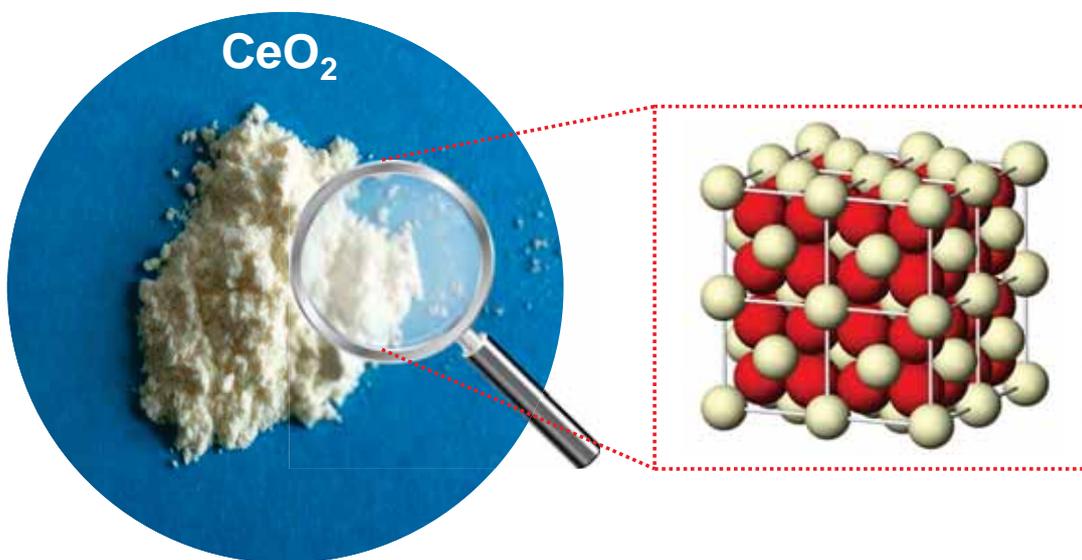
Dans un quatrième chapitre, la modification des caractéristiques de l'oxyde de cérium *in situ* en milieux fluides supercritiques est étudiée selon deux approches : (i) étude du dopage et (ii) étude de la fonctionnalisation. Une étude de faisabilité du contrôle de la composition des poudres à base d'oxyde de cérium par dopage par 4 éléments choisis (le lanthane, le praséodyme, le zirconium et le calcium) a été réalisée. Le dopage de l'oxyde de cérium en milieux fluides supercritiques est aujourd'hui quasiment inexploré et révèle donc un challenge supplémentaire. De plus, la fonctionnalisation *in situ* de l'oxyde de cérium en

milieux fluides supercritiques est également décrite. La synthèse dans les alcools supercritiques ayant révélée la capacité de la fonction alcool à se greffer à la surface de l'oxyde de cérium pendant le processus de synthèse, les amino-alcools sont étudiés en tant qu'agents de fonctionnalisation et comparés à leurs homologues acides amino-carboxyliques, utilisés classiquement pour la modification de surface du matériau.

Ainsi, la dernière partie propose une caractérisation des propriétés d'adsorption et de désorption du CO_2 sur poudres à base d'oxyde de cérium. Les mécanismes thermiques, cinétiques et chimiques liés à l'interaction du CO_2 avec la surface de l'oxyde sont discutés sur la base d'analyses en thermographie infrarouge ainsi qu'en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion diffuse (DRIFT). De plus, une technique d'analyse quantitative des capacités d'adsorption du CO_2 par les poudres à base d'oxyde de cérium a été développée à l'ICMCB, l'Analyse ThermoGravimétrique sous flux CO_2 , et permet d'évaluer les performances des poudres synthétisées en voie « fluides supercritiques ».

Ces travaux ont fait l'objet de collaborations au sein des laboratoires de l'Université Bordeaux I. Les caractérisations des poudres par la méthode BET et en ATG-SM ont été réalisées à l'Institut des Sciences Moléculaires par O. Babot et T. Toupance. L'étude des mécanismes d'interaction entre le CO_2 et les poudres à base d'oxyde de cérium a été effectué en collaboration avec J. Jolly au Laboratoire du Futur (LOF – Unité mixte CNRS-Rhodia) pour la thermographie infrarouge tandis que l'analyse des poudres par spectroscopie DRIFT a été réalisée en collaboration avec F. Benevides à l'Institut des Sciences Moléculaires.

Chapitre I



L'oxyde de cérium CeO_2

Propriétés et méthodes de synthèse du matériau
Apport des milieux fluides supercritiques

Sommaire

Chapitre I

I-1. Introduction.....	13
I-2. Synthèse d'oxyde de cérium en voies liquides : état de l'art	15
<i>I-2.1. La précipitation homogène en phase aqueuse.....</i>	15
I-2.1.1. Principe de la synthèse de CeO ₂ en phase aqueuse par précipitation homogène	15
I-2.1.2. Mécanismes de formation de CeO ₂ par précipitation homogène	16
I-2.1.3. Importance du pH lors de la synthèse de CeO ₂ par précipitation homogène en phase aqueuse	17
I-2.1.4. Exemples de nanoparticules de CeO ₂ synthétisées par précipitation homogène	17
<i>I-2.2. Voies colloïdales en solution aqueuse</i>	19
I-2.2.1. Voie micellaire ou vésiculaire.....	19
I-2.2.2. Voie microémulsion	20
I-2.2.3. Conclusion	23
<i>I-2.3. Méthodes non-hydrolytiques.....</i>	24
<i>I-2.4. Voies hydro/solvothermales conventionnelles</i>	28
I-2.4.1. Synthèse de CeO ₂ par voie hydro/solvothermale classique	28
I-2.4.2. Synthèse de CeO ₂ par voie hydro/solvothermale souscritique homogène	32
I-2.4.3. Discussion sur les voies hydro/solvothermales conventionnelles.....	35
<i>I-2.5. Bilan de l'étude bibliographique des voies de synthèse conventionnelles de CeO₂.....</i>	35
I-3. Synthèse d'oxyde de cérium en milieux fluides supercritiques	36
<i>I-3.1. Introduction aux milieux fluides supercritiques et intérêt pour la synthèse de nanomatériaux</i>	37
<i>I-3.2. Quelques mots sur la sursaturation.....</i>	39
<i>I-3.3. La voie supercritique pour la synthèse de l'oxyde de cérium</i>	41
I-4. Conclusion	50
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	53

I-1. Introduction

L'oxyde de cérium, appelé également *cérine*, est un matériau dont les propriétés physico-chimiques intéressent les groupes de recherche mais également les industriels pour des domaines d'applications très divers. En effet, celui-ci est utilisé, sous sa forme pure ou dopée, pour des applications tels que la catalyse [1, 2, 3, 4, 5], le stockage de l'oxygène [6, 7, 8], les matériaux de polissage [9, 10, 11, 12], l'optique [13, 14], le biomédical (imagerie [15, 16] et cytotoxicité pour les cellules cancéreuses [17]) ou en encore les piles à combustible de type SOFC [18, 19, 20].

Il s'agit d'un oxyde de terre rare de formule chimique CeO_2 . Dans cette formule, les degrés d'oxydation des atomes sont respectivement (-II) et (+IV) pour l'oxygène et le cérium. Cependant, la forte réductibilité du Ce^{4+} peut entraîner la formation de lacunes en oxygène dans la maille cristalline à l'origine d'une forte mobilité des atomes d'oxygène dans l'oxyde de cérium. De fait, le degré d'oxydation de certains atomes de cérium peut être (+III) afin de conserver l'électroneutralité de la maille. Ainsi, on retrouve parfois la notation $\text{CeO}_{2-\delta}$ traduisant la présence de lacunes en oxygène dans l'oxyde de cérium. De hautes concentrations en lacunes en atomes d'oxygène peuvent être présentes, ce qui joue un rôle primordial dans de nombreux phénomènes macroscopiques, telle que la promotion de la conductivité ionique [21].

L'oxyde de cérium a une structure cristalline de type fluorite. Elle correspond à un empilement cubique à faces centrées d'ions Ce^{4+} , dans lequel 100% des sites tétraédriques sont occupés par des ions O^{2-} (**Figure I-1**). Son groupe d'espace est $Fm\bar{3}m$ et son paramètre de maille à température ambiante est 5,41134 Å. Dans cette structure cristalline, les indices de Miller des plans cristallins sont donc tous de même parité (h,k et l tous pairs ou tous impairs).

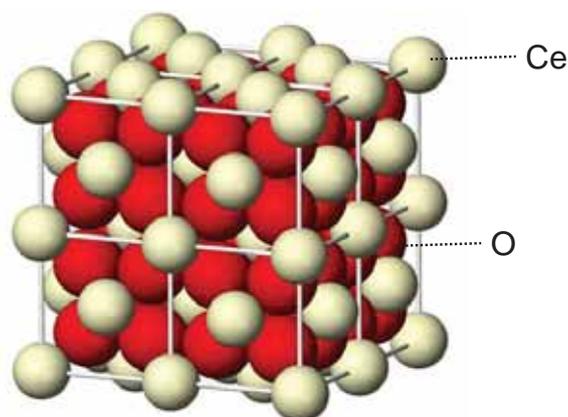


Figure I-1. Structure cubique fluorite (cfc) d'un cristal d'oxyde de cérium (IV) stœchiométrique.

Selon Lavalley *et al.*, l'oxyde de cérium possède un caractère acido-basique, les anions O^{2-} correspondants à des sites « base de Lewis » et les cations Ce^{4+} correspondants à des sites « acide de Lewis » [22]. Ceci est à l'origine de la capacité de l'oxyde de cérium à adsorber et à interagir avec une grande diversité de molécules. Cette propriété est mise à profit dans le cadre de ce manuscrit dont l'objet est la synthèse d'oxyde de cérium en vue d'études pour la capture réversible du CO_2 . Notons que ces propriétés peuvent être ajustées par la modification de la composition (dopage) ou de la surface (fonctionnalisation) de l'oxyde de cérium (modifications qui seront étudiées au cours du **Chapitre IV**). Les études de

Lavalley *et al.* permettent une meilleure compréhension des mécanismes d'adsorption et de désorption du CO₂ à la surface de l'oxyde de cérium qui seront étudiés dans le **Chapitre V** [23, 24, 22, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31].

De fait, l'oxyde de cérium, aussi bien pur que dopé, se présente comme un candidat de choix en tant que matériau pour la capture réversible du CO₂.

Ce chapitre vise à dresser un bref état de l'art des méthodes de synthèse de l'oxyde de cérium. Notons que seules les méthodes chimiques de synthèse de l'oxyde de cérium seront ici exposées, les voies physiques ne présentant que très peu d'intérêt dans le cadre de cette étude (décomposition thermique, broyage planétaire, ...). En effet, bien qu'elles permettent d'atteindre des tailles de particules de l'ordre de la dizaine de nanomètres, ces techniques ne permettent pas un contrôle précis des morphologies et des distributions en taille. Par ailleurs, les propriétés des nanoparticules dépendent fortement de celles du matériau initial dont elles sont issues [32, 33, 34].

Ainsi, nous présenterons dans un premier temps la synthèse par **précipitation homogène**, qui est la voie la plus répandue historiquement. L'utilisation **d'agents de stabilisation** (tensioactifs actifs ou agents de fonctionnalisation) sera décrite dans un second temps, dans une partie consacrée à la voie colloïdale (voie micellaire et microémulsions). Nous verrons par la suite que l'utilisation de températures élevées a été envisagée afin d'accélérer les cinétiques de réactions mises en jeu dans les voies classiques. A ce titre, deux stratégies ont été étudiées afin de conserver le solvant à l'état liquide pour de plus hautes températures de synthèse :

- **l'utilisation de solvants à haut point d'ébullition** qui sera décrite dans une partie consacrée aux voies de synthèse non-hydrolytiques,
- **le contrôle de la pression du système**, permettant de conserver le solvant à l'état liquide.

Cette seconde stratégie sera décrite dans une partie consacrée à la voie hydro/solvothermale. Celle-ci conduira à l'étude des milieux fluides supercritiques, permettant un contrôle précis des caractéristiques des nanoparticules de CeO₂ synthétisées mais également des temps de réactions courts (cinétiques rapides) autorisant l'utilisation de procédés continus.

Ainsi, **l'apport de la voie hydro/solvothermale supercritique pour la synthèse de nanoparticules de CeO₂ aux caractéristiques contrôlées** sera discuté plus en détails dans un dernier paragraphe. Cet état de l'art permettra de justifier le choix de cette voie de synthèse pour répondre aux objectifs de ces travaux de thèse.

Les différents procédés actuellement étudiés pour la synthèse en milieux fluides supercritiques seront, quant à eux, présentés dans le chapitre suivant et leur intérêt vis-à-vis de la synthèse de CeO₂ sera discuté afin d'introduire le choix d'un procédé pour le reste de cette étude.

I-2. Synthèse d'oxyde de cérium en voies liquides : état de l'art

Dans ce paragraphe, un état de l'art des techniques de synthèse de l'oxyde de cérium est présenté. Au vu de la richesse bibliographique sur le sujet, il ne s'agit pas ici de dresser une liste exhaustive mais plutôt de présenter les techniques classiques (précipitation homogène), couramment utilisées, ainsi que quelques techniques émergentes présentant un fort intérêt vis-à-vis du contrôle des propriétés physico-chimiques de l'oxyde de cérium (voies colloïdales, voies non-hydrolytiques et voies hydro/solvothermales).

La synthèse de l'oxyde de cérium en milieux fluides supercritiques (FSCs) fera, quant à elle, l'objet d'une attention plus particulière dans le paragraphe suivant (§ I-3.).

I-2.1. La précipitation homogène en phase aqueuse

La précipitation homogène, qui est une méthode hydrolytique, est à ce jour la technique la plus courante pour la synthèse de l'oxyde de cérium car bien maîtrisée et économique [35, 36].

I-2.1.1. Principe de la synthèse de CeO_2 en phase aqueuse par précipitation homogène

Les étapes classiques mises en jeu dans cette méthode de synthèse sont représentées sur la **Figure I-2**. Dans un premier temps, un précurseur de cérium est solubilisé dans un solvant aqueux (eau ou mélange eau/alcool [37]) placé sous agitation à température contrôlée (en général inférieure à 100 °C). Dans un second temps, une solution basique (classiquement NaOH ou une solution ammoniacale) est ajoutée au goutte à goutte afin d'initier le processus de précipitation d'un complexe d'hydroxyde de cérium ($\text{Ce}(\text{OH})_3$ et/ou $\text{Ce}(\text{OH})_4$). Par la suite, le vieillissement de la solution permet la déshydratation (ou condensation) de l'hydroxyde afin de compléter la synthèse des particules de $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Les solutions sont enfin lavées et centrifugées de nombreuses fois puis séchées à l'air afin de récupérer les poudres d'oxyde de cérium.

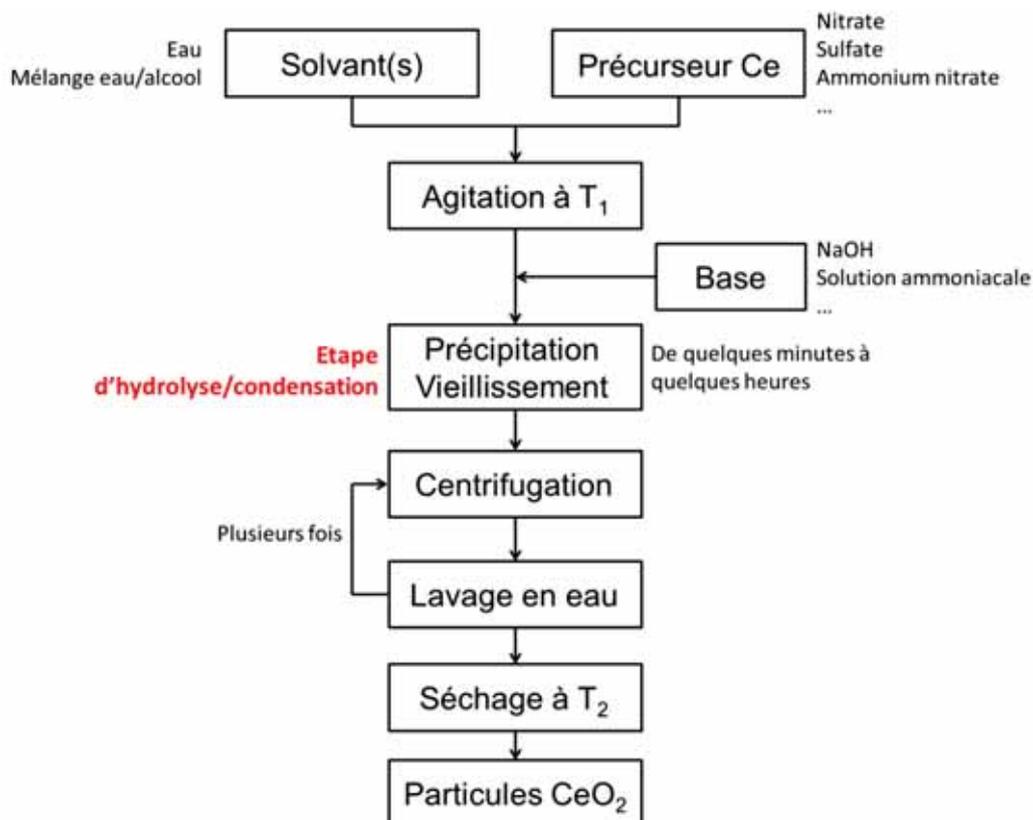


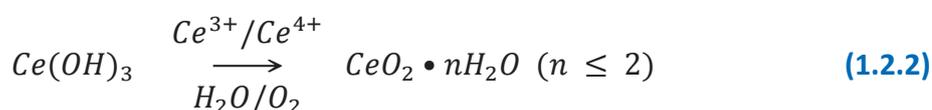
Figure I-2. Principe de la synthèse de CeO_2 par précipitation homogène.

I-2.1.2. Mécanismes de formation de CeO_2 par précipitation homogène

Les mécanismes associés à cette méthode de synthèse n'ont été que très récemment élucidés et démontrent la complexité et l'importance de chaque étape du processus.

Bien entendu, le précurseur choisi aura une influence directe sur le chemin réactionnel emprunté. Dans ce précurseur, le cérium peut avoir un degré d'oxydation (+III) (nitrate de cérium, chlorure de cérium, ...) ou (+IV) (ammonium nitrate de cérium, sulfate de cérium,...).

Dans le cas de précurseurs de cérium de degré d'oxydation (+III), une étape d'oxydation des espèces Ce^{3+} en Ce^{4+} est nécessaire afin d'obtenir l'oxyde de cérium (+IV). Le mécanisme communément admis pour la synthèse par précipitation à partir d'un précurseur de cérium (+III) passe tout d'abord par la formation d'un précipité blanc ou jaunâtre de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ lors de l'ajout d'une base (Equation 1.2.1). L'oxydation de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ se produit généralement à l'air à température ambiante afin de former le composé $\text{Ce}(\text{OH})_4$ qui est jaune. $\text{Ce}(\text{OH})_4$ est un oxyde hydraté qui peut être également décrit comme $\text{CeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, qui se déshydrate progressivement afin de donner $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (avec $n \leq 2$) [38]. Bien que l'étape de formation de l'hydroxyde (+IV) n'ait pas encore été totalement élucidée [39, 40], l'étape d'oxydation/déshydratation formant l'oxyde de cérium peut se résumer suivant l'Equation 1.2.2 [40].



L'utilisation de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , en tant qu'agent oxydant, a également été envisagée :

- lorsque la base est injectée en premier, H_2O_2 a pour rôle de promouvoir l'oxydation de $Ce(OH)_3$ suivant le procédé décrit par l'**Equation 1.2.2** [41],
- lorsque celui-ci est injecté avant la base, les ions Ce^{3+} du milieu s'oxydent en ions Ce^{4+} . En raison de leur faible basicité et de leur haute charge, ces ions subissent une forte hydratation conduisant à la formation de complexes avec les molécules d'eau ainsi que les anions HO^- . La formule $[Ce(OH)_x(H_2O)_y]^{(4-x)+}$ (où $x+y$ représente le nombre de coordination de Ce^{4+}) a été proposée pour ce complexe. Enfin, ce dernier subit une déshydratation conduisant également à la formation de l'oxyde de cérium $CeO_2 \cdot nH_2O$ [42].

Dans tous les cas, la présence de H_2O_2 permet d'obtenir des tailles de cristallites plus petites qu'en l'absence d'agent oxydant [38].

Dans le cas où le précurseur est dans un état d'oxydation (+IV), le cérium est déjà dans son degré d'oxydation final et ne nécessite pas de processus d'oxydation. Il a été proposé un mécanisme d'hydratation/condensation similaire à celui proposé lorsque le précurseur (+III) est préalablement oxydé : **(i)** formation d'un complexe $[Ce(OH)_x(H_2O)_y]^{(4-x)+}$ suivie **(ii)** d'une déshydratation pour donner $CeO_2 \cdot nH_2O$ [43].

I-2.1.3. Importance du pH lors de la synthèse de CeO_2 par précipitation homogène en phase aqueuse

Par cette méthode, le pH du milieu réactionnel est l'un des paramètres clés pour la synthèse de l'oxyde de cérium. En effet, la formation de l'intermédiaire hydroxyde nécessite la consommation de grandes quantités d'ions hydroxydes. Pour ce faire, le pH de la solution lors de la précipitation doit être constamment maintenu supérieur à 9 (*i.e.*, $[HO^-]$ supérieur à $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$), et demande donc un suivi continu. Dans ces conditions basiques, le produit de solubilité de l'intermédiaire hydroxyde est largement supérieur à sa constante de solubilité et résulte en une haute sursaturation importante, permettant une germination homogène [44].

De manière plus générale, l'ensemble du procédé de synthèse est influencé par la concentration des ions hydroxydes, dont le pH reste le meilleur indicateur. Elle joue un rôle sur l'avancement de la réaction [45], le degré de sursaturation du précipité initial, et l'oxydation de $Ce(III)$ en $Ce(IV)$ [46] mais également sur le contrôle des morphologies, tailles et dispersion en taille du produit final [42].

I-2.1.4. Exemples de nanoparticules de CeO_2 synthétisées par précipitation homogène

La précipitation homogène permet la synthèse de particules de tailles nanométriques ($< 5 \text{ nm}$) avec une distribution en taille réduite. Notons, par exemple, les travaux de Deshpande *et al.* [47] qui ont proposé la synthèse de nanoparticules de CeO_2 de 3,5 nm à partir d'ammonium nitrate de cérium (**Figure I-3**). La précipitation est réalisée en présence d'une solution aqueuse ammoniacale, afin d'assurer un contrôle du pH égal à 10. Les particules ainsi obtenues sont lavées puis traitées aux ultra-sons en milieu aqueux en utilisant l'acide nitrique comme agent de dispersion. Les particules sont par la suite redispersées par dialyse dans un milieu eau-éthanol.

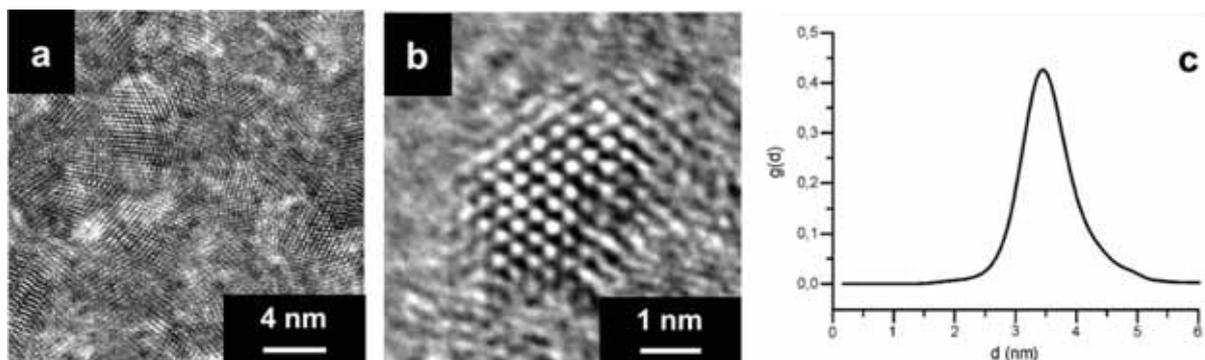


Figure I-3. Clichés METHR d'un ensemble de nanoparticules de CeO_2 (a), d'une particule isolée (b) et distribution en taille des nanoparticules de CeO_2 dialysées par analyse AUC (Analytical UltraCentrifugation) (c) [47].

La précipitation homogène reste toutefois une méthode très contraignante. En effet, comme il l'a été mentionné auparavant, le bon déroulement de la réaction dépend non seulement d'un contrôle précis du pH, mais nécessite également des temps de maturation très longs pouvant atteindre plusieurs jours [48], ou des recuits à hautes températures afin d'assurer la cristallisation du matériau [49]. La **Figure I-4** montre les diffractogrammes des rayons X sur les poudres de CeO_2 synthétisées par précipitation homogène du nitrate de cérium par une solution aqueuse ammoniacale, avant et après traitement thermique. Les précipités de synthèse sont séchés pendant 12 h à 110 °C. Les poudres d'oxyde de cérium ainsi synthétisées présentent un caractère particulièrement amorphe aux rayons X, et l'obtention de CeO_2 bien cristallisé nécessite un recuit de 3 h à 500 °C.

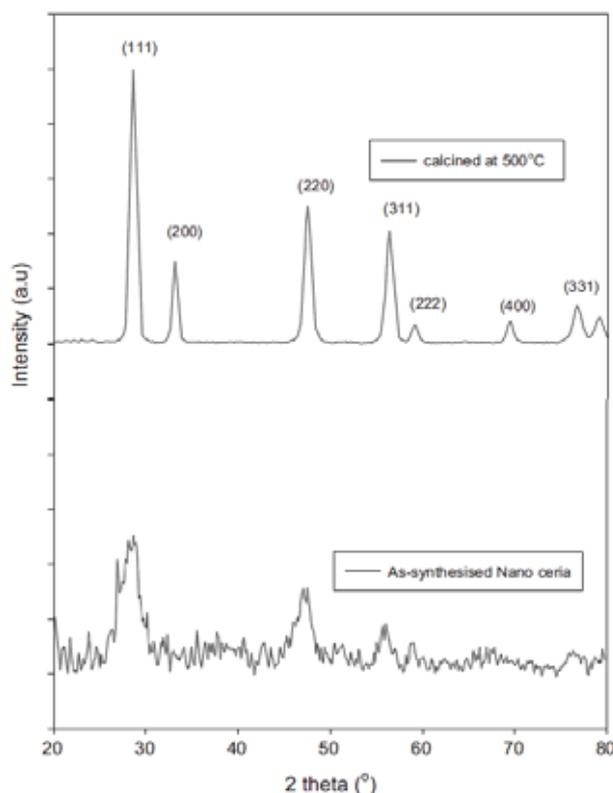


Figure I-4. Diffractogrammes des rayons X de l'oxyde de cérium synthétisé par précipitation homogène avant (bas) et après recuit à 500 °C pendant 3h [49].

Enfin, la précipitation homogène ne permet d'accéder qu'à un panel très restreint de morphologies et les particules obtenues sont généralement très agglomérées. Elle demeure

cependant toujours étudiée aujourd'hui, mais se présente plus comme le point de départ de nombreuses techniques actuelles de synthèse de particules d'oxyde de cérium nanométriques. En effet, le contrôle des dispersions et des morphologies passe essentiellement par l'utilisation de surfactants et/ou d'autres techniques de dispersion (ultrasons, dialyse, ...).

I-2.2. Voies colloïdales en solution aqueuse

La précipitation homogène s'avère être un excellent moyen d'obtenir des particules d'oxyde de cérium de faibles tailles (< 5 nm). Bien que le contrôle de la taille soit clé dans les diverses applications liées à l'oxyde de cérium, il n'en demeure pas moins que le contrôle des autres caractéristiques (morphologie, dispersibilité des particules ou encore surface spécifique) a une importance toute aussi grande vis-à-vis des performances du matériau.

A ce titre, la précipitation homogène en présence de tensioactifs (et/ou agents de stabilisation) permet de limiter la croissance des particules mais également de limiter leur agrégation. L'utilisation de ces tensioactifs (TA) peut être différenciée en deux systèmes d'étude :

- les **voies micellaires et vésiculaires**, qui font intervenir un unique solvant, l'eau. Les tensioactifs s'adsorbent à la surface de l'oxyde de cérium afin de limiter sa croissance,
- la **voie microémulsion**, qui fait intervenir deux solvants, l'eau et l'huile, voire un troisième solvant. Les tensioactifs jouent ici un double rôle : ils **(i)** permettent de stabiliser les microémulsions (goutte d'eau dans l'huile, ou l'inverse) et **(ii)** s'adsorbent à la surface de l'oxyde de cérium afin de limiter sa croissance. Cette méthode présente l'intérêt de confiner la synthèse dans des microréacteurs et donc d'assurer une meilleure dispersion des particules de CeO₂ obtenues.

Les tensioactifs cationiques ont été particulièrement utilisés par les chercheurs pour la synthèse de CeO₂ en milieux aqueux [50, 51, 52, 53, 54]. En effet, ces tensioactifs ont une importante affinité avec les nanoparticules (NPs) de CeO₂ et sont facilement adsorbés en surface de l'oxyde en raison de l'importante électronégativité des atomes d'oxygène. Le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAB (ou C₁₆TAB)) est l'un des tensioactifs les plus étudiés car il permet d'atteindre des tailles très faibles pour les NPS de CeO₂ (< 10 nm) avec une distribution en taille très étroite [55].

La suite de ce paragraphe présente brièvement quelques résultats obtenus pour la synthèse de d'oxyde de cérium par ces deux voies ainsi que l'influence du tensioactif sur les caractéristiques des nanoparticules obtenues.

I-2.2.1. Voie micellaire ou vésiculaire

L'influence du CTAB sur la surface spécifique a été rapportée par Laosiripojana *et al.* [51], dont les travaux se basaient sur les études de Terribile *et al.* [52]. La synthèse d'oxyde de cérium à haute surface spécifique [CeO₂ (« HSA » : High Surface Area)] est réalisée à partir d'un mélange de solutions aqueuses de chlorure de cérium et de CTAB, en ratio molaire 1:0,8. Une solution aqueuse ammoniacale est ajoutée afin de maintenir le pH égal à 11,5, puis le mélange réactionnel est maintenu à 90 °C pendant 3 jours. Après lavage et filtration, le précipité ainsi récupéré est séché à 110 °C pendant une nuit et les particules résultantes

sont calcinées à l'air à différentes températures pendant 6h. Des particules de CeO_2 sont également synthétisées sans surfactant dans les mêmes conditions opératoires [« LSA » : Low Surface Area]. L'évolution de la surface spécifique en fonction de la température de calcination est représentée sur la **Figure I-5**. Après séchage, les particules synthétisées avec surfactant développent une très haute surface spécifique de $308 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ tandis que celles synthétisées sans surfactant développent une faible surface spécifique de $55 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Cependant la surface spécifique de CeO_2 (HSA) chute de manière importante lors de la calcination aux hautes températures. Elle reste néanmoins non négligeable (environ $70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) même après une calcination à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

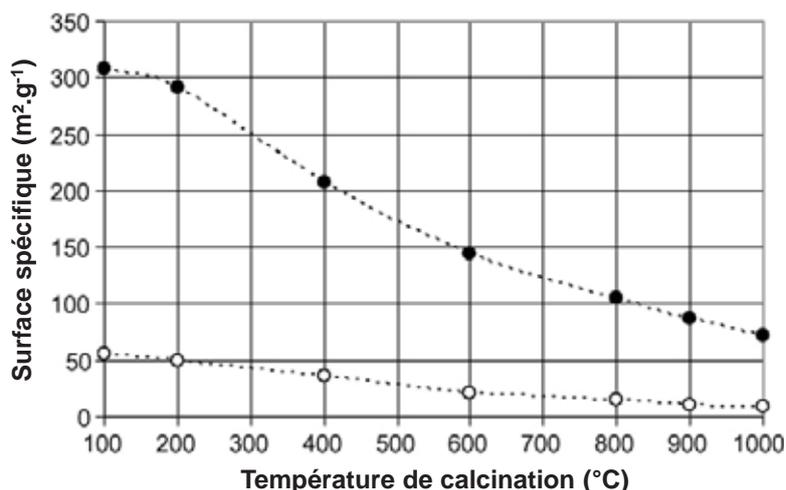


Figure I-5. Surfaces spécifiques des poudres CeO_2 (« HSA ») (●) et CeO_2 (« LSA ») (○) après séchage et calcinations à différentes températures [51].

L'étude de Bumajdad *et al.* démontre également l'influence de deux surfactants de la même famille sur l'évolution surface spécifique [56] : le bromure de didodécyltriméthylammonium (DDAB) ayant deux queues hydrophobes et le bromure de n-dodécyltriméthylammonium (DTAB) ayant une seule queue hydrophobe. Les NPs de CeO_2 préparées avec le DTAB présentent une meilleure surface spécifique ($184 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) que celles obtenues avec le DDAB ($125 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) mais présentent cependant une moins bonne stabilité thermique. En effet, après traitement thermique à $800 \text{ }^\circ\text{C}$, les surfaces spécifiques de l'oxyde de cérium produit chutent à 36 et $55 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ en utilisant respectivement du DTAB et du DDAB. Il est reconnu que le DDAB formera préférentiellement des vésicules plutôt que des micelles en solutions aqueuses, en raison de sa double queue hydrophobe [57]. L'amélioration de la stabilité thermique des particules de CeO_2 semble être liée à la présence de ces vésicules durant la synthèse, mais les raisons de ce phénomène restent, à ce jour, inexpliquées [58].

I-2.2.2. Voie microémulsion

L'utilisation des microémulsions de type eau/huile (water/oil : w/o) a également largement été étudiée pour la synthèse de l'oxyde de cérium, *via* l'utilisation de tensioactifs cationiques (CTAB, DDAB,...) [59, 60, 61, 53], anioniques (AOT : dioctyl sodium sulfosuccinate) [62, 63, 64] ou non ioniques (Triton, TX-10,...) [65, 66, 67]. Les mécanismes mis en jeu restent les mêmes que ceux vus précédemment dans le cas de la précipitation homogène et de la précipitation avec tensioactifs. L'avantage de cette méthode réside dans le confinement de la synthèse dans des microréacteurs, permettant d'assurer une meilleure dispersion des particules de CeO_2 obtenues. Le principe de formation de particules

métalliques ou d'oxydes en microémulsions indirectes (w/o) est représenté sur la **Figure I-6**. Le tensioactif le plus couramment reporté dans la synthèse de particules d'oxydes de métaux en microémulsion reste le CTAB [68, 69, 70, 71]. Ces tensioactifs nécessitent un co-solvant qui est un alcool (butanol, hexanol, butanol par exemple). Il s'agit d'un système w/o où la phase huile est un alcane (hexane, octane, iso-octane, par exemple).

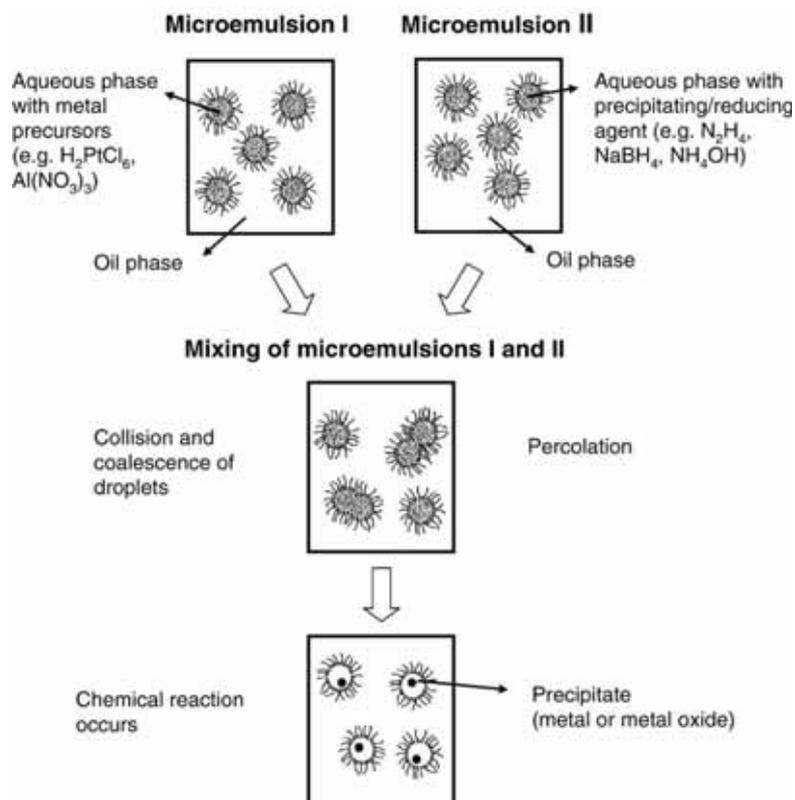


Figure I-6. Formation de particules métalliques ou d'oxydes à partir de microémulsions inverses (eau/huile) [72].

Quelques considérations générales peuvent être tirées des différentes études réalisées sur le sujet. D'après Bumajdad *et al.* [58], l'utilisation de tensioactifs (systèmes micellaires ou microémulsions) permet d'obtenir des surfaces spécifiques plus importantes. Ces surfaces spécifiques seront cependant plus élevées dans le cas des microémulsions que dans le cas des systèmes micellaires ou vésiculaires. Par la suite, ces tensioactifs peuvent être aisément éliminés à l'aide d'étapes de calcination à hautes températures, et ce sans modifier la structure cristalline des particules. Les surfaces spécifiques seront en revanche grandement affectées (diminution) par ces recuits.

L'étude de Masui *et al.* [67], quant à elle, démontre qu'il est possible de contrôler la taille des particules synthétisées en jouant aussi bien sur la taille des microémulsions (ratio eau/tensioactif, $R_w = [H_2O]/[TA]$) que sur la concentration de la solution aqueuse en précurseur de cérium.

Enfin, l'étude de Supakanapitak *et al.* propose une comparaison de trois différentes techniques de synthèse d'oxyde de cérium en émulsion, à partir de la réaction de l'ammonium nitrate de cérium [73]. Les méthodes de micelles inverses (« MI » – émulsions w/o classiques) [74], d'émulsions à membranes liquides (« EML » – double émulsion w/o/w dans laquelle la phase organique joue le rôle de membrane d'échange entre les deux phases aqueuses) [75] et d'émulsions colloïdales « savonneuses » (« ECS » – émulsions w/o micrométriques encapsulées par une « coquille savonneuse » consistant en un assemblage

multi-couches de tensioactifs) [76] sont étudiées puis comparées avec les résultats obtenus par des méthodes plus classiques de la littérature (précipitation homogène avec et sans tensioactifs, procédé de combustion d'un gel, procédé mécano-chimique,...) [51, 61, 77, 78, 79].

Selon cette étude, les trois méthodes de synthèse en émulsions présentées permettent d'obtenir des particules de CeO_2 de tailles nanométriques (< 10 nm), et permettent un contrôle sur la synthèse afin de manipuler la taille des particules, la morphologie ainsi que la distribution en taille (Figure I-7). La méthode ECS reste cependant la plus intéressante en proposant les plus petites tailles (4,7 nm) et la plus grande surface spécifique ($146 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Cette méthode a donc été utilisée afin de déterminer l'influence :

- du précurseur : celui-ci permet d'obtenir un contrôle sur les tailles. Il est proposé que l'augmentation des tailles soit liée à l'augmentation de la tension de surface du précurseur. Comme un précurseur de cérium ayant une faible surface de tension peut être dispersé dans de plus petites gouttes en émulsion, il apparaît logique d'obtenir de plus petites particules,
- du tensioactif : quel que soit le type de tensioactif utilisé (anionique (AOT), cationique (CTAB) ou non-ionique (PE4LE : polyoxyéthylène-4-lauryl éther), les particules ont une dispersion en taille très étroite. La plus faible taille de particules est obtenue lors de l'utilisation du tensioactif anionique. Il a été proposé que, dans le cas de la synthèse de particules d'oxydes métalliques, un tensioactif anionique puisse s'adsorber plus facilement sur le cation métallique positif que le tensioactif cationique. Il existe une certaine répulsion entre le groupement hydrophile du tensioactif cationique et le cation de cérium à la surface, ce qui a tendance à affaiblir la stabilisation du cristal par le TA [80]. Dans le cas de l'utilisation du tensioactif non-ionique, la taille des particules ($4,7 \pm 0,1$ nm) est supérieure à celle obtenue à l'aide du TA anionique ($4,1 \pm 0,2$ nm) et plus faible qu'avec le TA cationique ($5,1 \pm 0,1$ nm). Ceci peut être attribué à la stabilisation des gouttes d'eau et des particules d'oxydes par le TA non-ionique, en raison de ses liaisons hydrogène avec l'eau [81]. Cet effet reste cependant plus faible que l'interaction ionique.

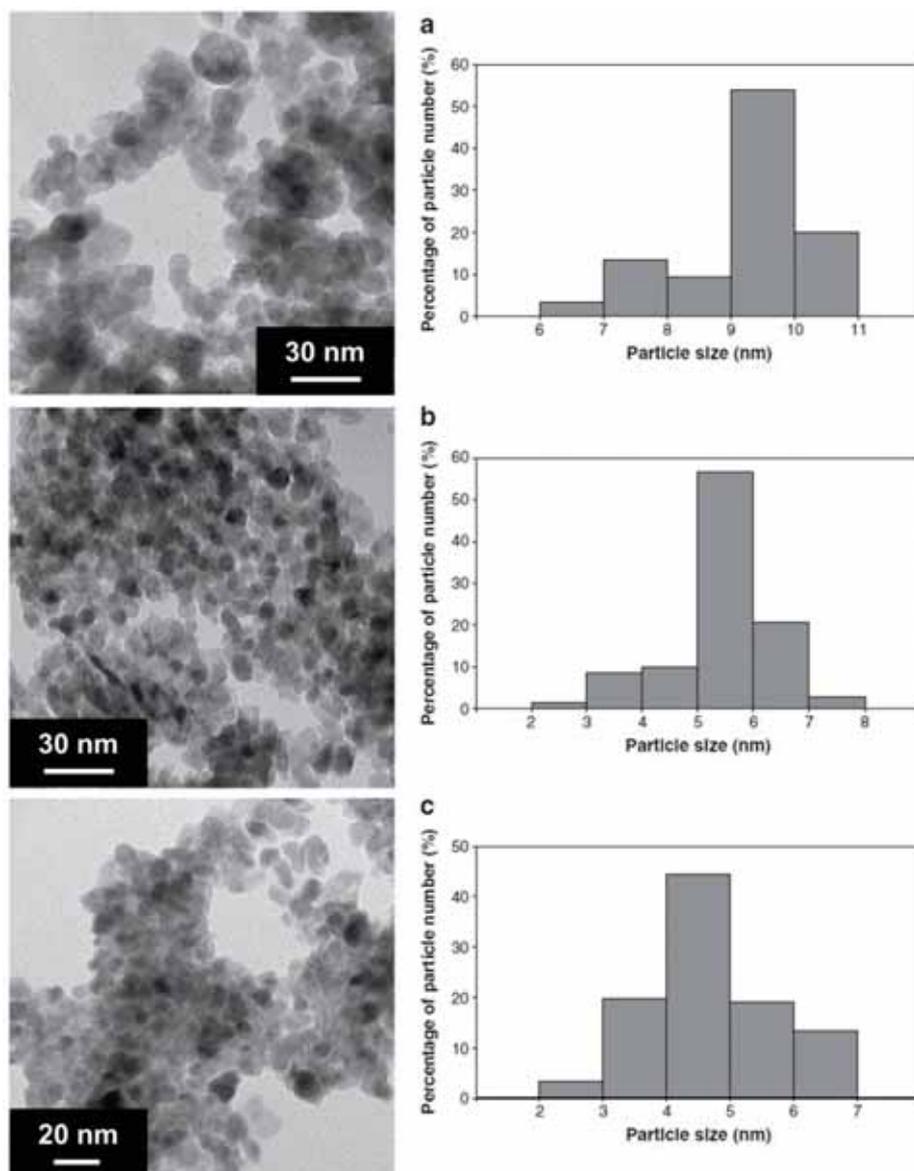


Figure I-7. Clichés MET de CeO₂ préparés par (a) MI, (b) EML, et (c) ECS et histogrammes représentant la distribution en taille de particules [73].

I-2.2.3. Conclusion

Ces études montrent que l'utilisation d'un agent de stabilisation (le tensioactif) permet un contrôle des caractéristiques des NPs d'oxyde de cérium lors de la synthèse par précipitation homogène. De plus, l'utilisation de microémulsions permet un contrôle plus précis de ces caractéristiques par rapport aux systèmes micellaires et favorise une meilleure dispersion des particules.

Les cinétiques de réactions par ces voies de synthèse demeurent toutefois lentes. Une augmentation des températures permettant d'augmenter les cinétiques de réactions (Loi d'Arrhenius), les études se sont portées sur des voies de synthèses alternatives à plus hautes températures. Dans cette optique, deux stratégies ont été envisagées afin de conserver le solvant à l'état liquide :

- l'utilisation de solvants à haut point d'ébullition, qui sera étudiée dans le paragraphe suivant consacré aux méthodes non-hydrolytiques,

- le contrôle du paramètre pression, afin de conserver le solvant eau dans l'état liquide pour des températures supérieures à 100 °C. Cette voie de synthèse dite « hydrothermale » sera, quant à elle, présentée dans le paragraphe [I-2.4](#).

I-2.3. Méthodes non-hydrolytiques

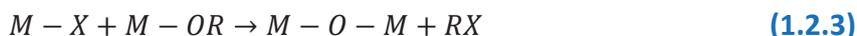
Dans la plupart des cas, les précipités obtenus par les voies de type sol-gel citées précédemment sont amorphes et nécessitent un traitement thermique pour induire la cristallisation. Cette étape supplémentaire présente de nombreux désavantages telles que la croissance des particules (agglomération/fusion), leur agglomération ou encore la destruction des morphologies. A cela s'ajoutent quelques désavantages inhérents aux paramètres réactionnels en systèmes aqueux difficiles (pH, mélange des réactifs, taux d'oxydation, natures et concentrations des anions, ...).

La haute complexité de ces systèmes fait qu'une infime modification dans les conditions expérimentales peut entraîner de lourdes conséquences sur les caractéristiques des particules synthétisées. Pour remédier à ces problèmes, des voies non-aqueuses, ou non-hydrolytiques, ont été développées pour la synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques, et plus particulièrement de CeO₂.

De nombreuses revues ont été publiés sur la synthèse d'oxydes métalliques par des voies non-hydrolytiques aux cours de ces dernières années [82, 83]. Elles témoignent de la diversité des mécanismes réactionnels accessibles par les voies non-hydrolytiques pour la synthèse d'oxydes métalliques, applicable à la synthèse de l'oxyde de cérium.

On dénombre parmi elles :

- les éliminations à partir de précurseurs alkyles et halogénés ([Equation 1.2.3](#)),



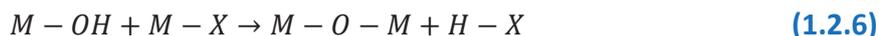
- les éliminations à partir de précurseurs base éther ([Equation 1.2.4](#)),



- les éliminations à partir de précurseurs base ester ([Equation 1.2.5](#)),



- la condensation non-hydrolytique faisant intervenir des groupements hydroxyles (élimination d'halogénures, [Equation 1.2.6](#)),



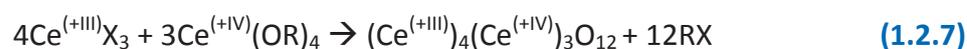
- La décomposition thermique d'un précurseur.

La réaction décrite en [Equation 1.2.3](#) a par exemple été mise à profit par Depner *et al.* pour synthétiser des particules de CeO₂ par hétérocondensation d'un alkoxyde de cérium (+IV) et d'un halogénure de cérium (+III) [84]. Les alkoxydes étant très sensibles à l'humidité, il est nécessaire de ne pas les exposer à l'air et la réaction se déroule par conséquent sous argon. L'alkoxyde et l'halogénure sont mélangés en présence d'oxyde de tri-n-octylphosphine (TOPO). Dans un premier temps, le mélange est maintenu à 60°C sous argon

afin de permettre au TOPO de se dissoudre, puis la température est augmentée à 325 °C pendant 1 h sous agitation. Ensuite, le milieu réactionnel est refroidi à 60 °C, les particules lavées à l'acétone et récupérées par centrifugation. Trois types d'halogénures (chlorure, bromure et iodure) ainsi que deux alkoxydes (tert-butoxyde et isopropoxyde) ont été testés au cours de cette étude. Les réactions menées avec le *tert*-butoxyde permettent de synthétiser des particules monocristallines de CeO_{2-δ} (structure fluorite, **Figure I-8.a**), possédant une forte concentration en lacunes en oxygène du fait du degré d'oxydation +III de l'halogénure de cérium. En présence de l'isopropoxyde, ils n'obtiennent plus la cérine mais CeOCl (structure matlockite, **Figure I-8.a**).

Concernant l'effet de l'halogénure utilisé (R-Cl, R-Br ou R-I), les particules de plus faible taille (1,5 nm, bien dispersées) sont obtenues à partir du chlorure de cérium (+III) et du *tert*-butoxyde de cérium (+IV) (**Figure I-8.b**).

L'obtention de CeO_{2-δ} à partir du *tert*-butoxyde de cérium (+IV) et d'halogénures de cérium (+III) est résumée par l'**Equation 1.2.7**.



Le TOPO passive la surface, ce qui permet d'obtenir des particules très bien dispersées, ce qui facilite leur redispersion dans un solvant non-polaire. Il s'adsorbe préférentiellement sur les faces (110). Cette méthode permet par ailleurs d'obtenir aisément des particules d'oxyde de cérium dopées par d'autres terres rares en remplaçant l'halogénure de cérium par un halogénure d'autres terres rares.

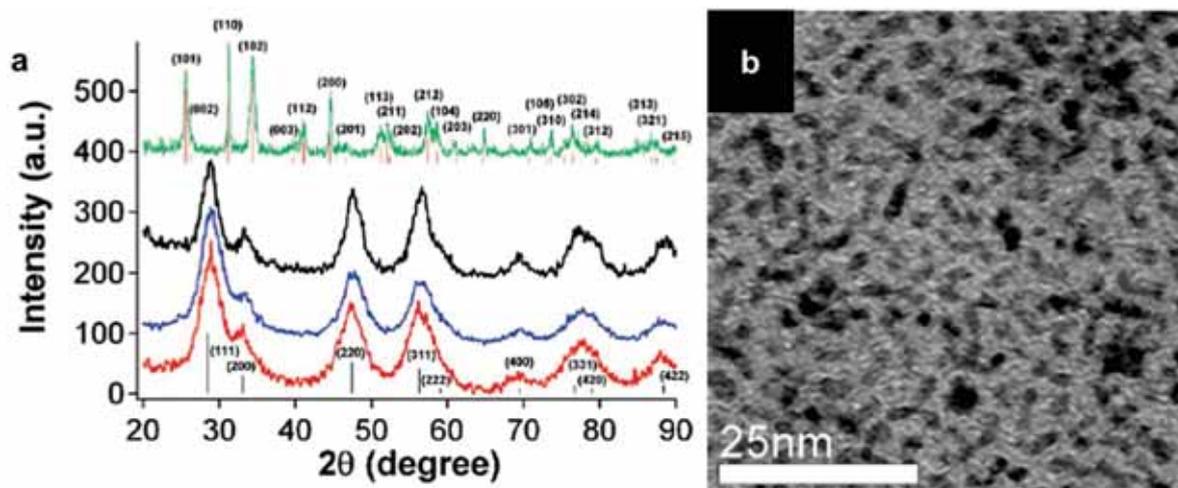


Figure I-8. (a) Diffractogrammes des rayons X des nanocristaux de CeO_{2-δ} obtenus par condensation de Ce(+IV) *tert*-butoxyde avec (de bas en haut) CeCl₃, CeBr₃ et CeI₃. Le diffractogramme du haut (vert) correspond aux nanocristaux de CeOCl obtenus par condensation de Ce(+IV) isopropoxyde avec CeCl₃.

(b) Cliché MET des nanoparticules de CeO_{2-δ} de diamètre moyen 1,5 nm synthétisées à partir de Ce(+IV) *tert*-butoxyde et CeCl₃ [84].

La décomposition thermique d'un précurseur de cérium dans un solvant à haut point d'ébullition en présence d'agents de fonctionnalisation a également été largement étudiée [10, 85, 86, 87, 88]. Pour cette méthode de synthèse, le précurseur de cérium est mis en présence d'un ou plusieurs tensioactifs dans un solvant organique à haut point d'ébullition (diphényléther, octyléther, décaline,...), mais un agent de fonctionnalisation peut aussi jouer le rôle de solvant. L'acide oléique (CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇COOH) est l'agent de fonctionnalisation le plus utilisé car il est liquide dans une large plage de températures et se

greffe facilement à la surface de l'oxyde de cérium. Il est en général mélangé en ratios contrôlés avec de l'oleylamine et/ou du TOPO. Après mélange de la solution, le système est porté en température (200 à 400 °C) pour des durées pouvant aller de 30 min à 2 h. Cette technique permet d'obtenir des particules de tailles nanométriques (de 1,5 à 40 nm), avec une très bonne dispersion en taille, mais surtout peu (voire pas) agrégées. De plus, elle permet d'accéder à un grand nombre de morphologies, tels que des « nano-fleurs » (**Figure I-9.a**), des « têtards » (**Figure I-9.b**), des nanocristaux cubiques (**Figure I-9.c**), sphériques (**Figure I-9.d-e**) ou encore des nanobâtonnets (**Figure I-9.f**). Les « nano-fleurs » et nanocristaux cubiques ont été obtenus à partir de la réaction de l'ammonium nitrate de cérium [88] tandis que les autres morphologies présentées ont été obtenues à partir de chlorure de cérium [10, 87].

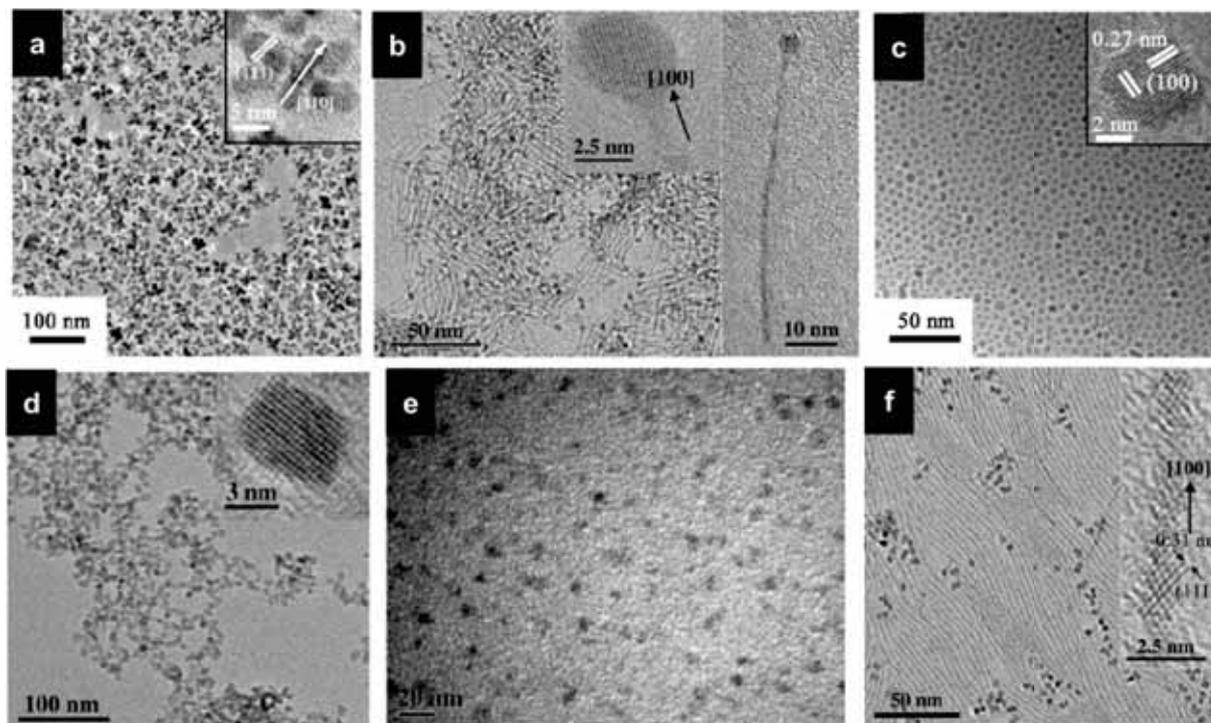


Figure I-9. Clichés MET de nanocristaux de CeO₂ obtenus par décomposition thermique d'un précurseur de cérium (chlorure [10, 87] ou ammonium nitrate [88]) dans un solvant à haut point d'ébullition en présence de surfactants. (a) Nano-fleurs [88], (b) « têtards » [10], (c) nanocristaux cubiques [88], (d et e) nanocristaux sphériques [10, 87] et (f) nanobâtonnets [10].

Cet ensemble de morphologies peut être obtenu de manière très simple en faisant varier les paramètres expérimentaux. La nature du précurseur est bien entendu déterminante pour l'obtention de l'oxyde de cérium, notamment au travers du mécanisme de décomposition de celui-ci. Ainsi, l'ammonium nitrate de cérium permettra d'obtenir des particules monodisperses et bien ordonnées tandis que le nitrate et l'hydroxyde ne permettront pas d'atteindre un tel contrôle. Le type d'agent de stabilisation (tensioactif ou agent de fonctionnalisation) ainsi que sa concentration jouera également un rôle primordial sur la morphologie. L'acide oléique (OA) et l'oleylamine (OM), par exemple, s'adsorbent en surface de l'oxyde de cérium et favoriseront la croissance cristalline de CeO₂ suivant certaines directions [89]. Ainsi, le contrôle du rapport acide oléique/oleylamine ($r_{OA/OM}$) déterminera la morphologie des cristaux (polyèdres pour $r_{OA/OM} \leq 1/6$, nano-fleurs pour $r_{OA/OM} = 1/3$ et nano-fleurs en forme d'étoiles pour $r_{OA/OM} = 2/3$). Le rapport Ce/ $r_{OA/OM}$ ainsi que la température et la durée de réaction influencent également directement la morphologie des nanocristaux (nanocubes obtenus après 4 h à 300 °C, **Figure I-10**) [88].

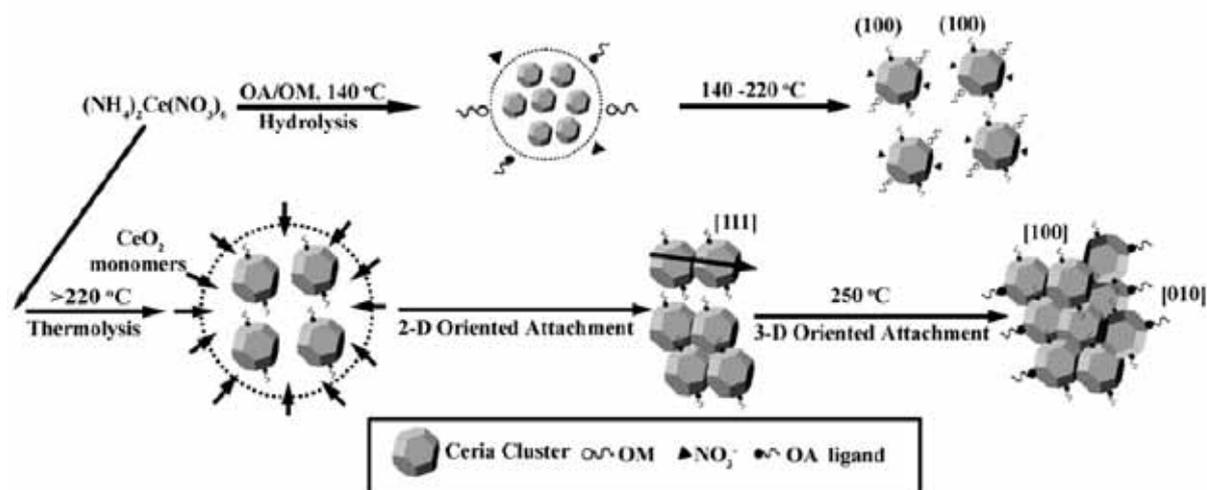


Figure I-10. Schéma illustrant les différentes étapes de la croissance des nano-fleurs de CeO_2 à partir d'ammonium nitrate de cérium et d'un mélange acide oléique/oleylamine [88].

Citons enfin l'utilisation des liquides ioniques, tel que le bromure de 1-hexadécyl-3-méthylimidazolium ($\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{N}_2^+\text{Br}^-$, $\text{C}_{16}\text{MimBr}$), qui peuvent également jouer à la fois le rôle de solvant et de tensioactif [90]. Le nitrate de cérium est d'abord ajouté à une solution contenant un mélange de $\text{C}_{16}\text{MimBr}$ et d'éthanol puis, après 1h d'agitation, la solution subit une étape d'évaporation (40 °C, 50 % d'humidité) pendant deux jours afin de former un gel. Celui-ci est ensuite recuit pendant 2 jours à 100 °C. Après 24h d'extraction dans l'éthanol chaud, le produit récupéré est finalement calciné à 300 °C pendant 3 h. Des nanocristaux de CeO_2 d'environ 3 nm sont agglomérés et forment des sphères de 100-150 nm de diamètre (**Figure I-11**). Les surfaces spécifiques correspondantes sont élevées et vont de 100 à 200 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

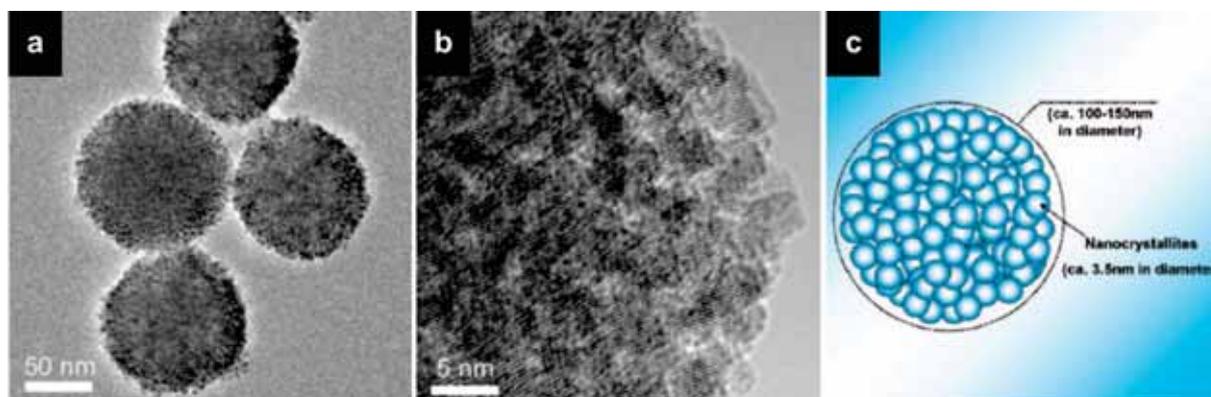


Figure I-11. Clichés MET (a), METHR (b) et illustration de la morphologie et structure des nanosphères de CeO_2 obtenues par synthèse dans un liquide ionique [90].

L'utilisation de ces solvants à haut point d'ébullition a permis la synthèse de nanoparticules de CeO_2 à températures plus élevées que dans le solvant eau, conduisant à une formation plus rapides des matériaux en raison de cinétiques réactionnelles plus rapides.

La seconde stratégie envisagée pour la synthèse à plus hautes températures passe par le contrôle de la pression, permettant de conserver le solvant dans son état liquide pour des températures supérieures à son point d'ébullition. Cette voie dite « hydro/solvothermale » est décrite dans le paragraphe suivant.

I-2.4. Voies hydro/solvothermales conventionnelles

Les voies hydro/solvothermales présentent trois différents domaines en fonction des pressions et températures mises en jeu [91] :

- la **voie hydro/solvothermale classique** correspond à des réactions réalisées pour des températures supérieures au point d'ébullition du solvant mais inférieure à sa température critique ($T_e < T < T_c$) dans un domaine de pression inférieur à la pression critique du solvant ($p < p_c$ et proche de la pression de vapeur saturante (légèrement au-dessus)). Ainsi, les synthèses hydrothermales classiques dans l'eau se déroulent généralement dans les conditions $\{150\text{ °C} < T < 325\text{ °C}$ et $p < 20\text{ MPa}\}$. En règle générale, la pression n'est pas contrôlée avec précision dans ce type de synthèse,
- la **voie hydro/solvothermale souscritique homogène** correspond à des réactions réalisées à des pressions généralement supérieures à la pression critique du solvant ($p > p_c$) mais pour des températures inférieures à la température critique du solvant ($T_e < T < T_c$). Ainsi, les synthèses hydrothermales souscritiques homogènes dans l'eau se déroulent généralement dans les conditions $\{100\text{ °C} < T < 374\text{ °C}$ et $p > 22,1\text{ MPa}\}$,
- La **voie hydro/solvothermale supercritique** correspond à des réactions réalisées à des pressions et températures supérieures aux coordonnées critiques du solvant ($T > T_c$ et $p > p_c$) (soit $T > 22,1\text{ MPa}$ et $T > 374\text{ °C}$, dans le cas de l'eau).

La suite de ce paragraphe propose un bref état de l'art de la synthèse de l'oxyde de cérium par les voies hydro/solvothermales conventionnelles (classique et souscritique homogène).

La synthèse par la voie hydro/solvothermale supercritique sera quant à elle discutée dans le paragraphe I-3.

I-2.4.1. Synthèse de CeO_2 par voie hydro/solvothermale classique

La synthèse de nanoparticules d'oxyde de cérium par voie hydro/solvothermale classique se caractérise généralement par des réactions en autoclave (réacteur fermé) pendant des temps relativement longs sans contrôle précis de la pression. Bien que les mécanismes réactionnels mis en jeu soient généralement les mêmes que ceux présentés précédemment (hydrolyse/condensation, décomposition thermique,...), ces techniques permettent de s'affranchir de certaines limitations, tels que le contrôle précis du pH ou l'obtention de matériau amorphe, tout en permettant un contrôle aisé des tailles, morphologies et état d'agrégation des particules.

Cette voie de synthèse a fait l'objet de nombreuses études au cours des dernières années faisant preuve de l'influence des divers paramètres expérimentaux, tels que le choix du précurseur de cérium [92, 93, 94, 95, 96], le solvant [97, 98, 99], les additifs (tensioactif, agent de fonctionnalisation, agent de réaction,...) [94, 99, 100, 101, 102], le temps de séjour [46, 92, 103, 104] ou encore la température de synthèse [102, 105, 106]. Le contrôle de ces paramètres permet d'accéder à des tailles et morphologies très diverses tels que des nanosphères creuses (« nanoperles », [Figure I-12.a-b](#)), des cubes creux ([Figure I-12.c](#)), des nanocubes ([Figure I-12.d-e](#)), des nanoréseaux filandreux ([Figure I-12.f](#)), des nano-octaèdres ([Figure I-12.g-h](#)), des nanobâtonnets ([Figure I-12.i](#)) ou encore des nano-fleurs formées par l'agrégation de nanobâtonnets ([Figure I-12.j-k](#)).

Ainsi, le choix du contre-ion du précurseur, mais également des agents de fonctionnalisation ou des tensioactifs, permet d'orienter la croissance cristalline suivant

certaines directions et donc de privilégier la formation de nanosphères, nanocubes ou encore de nano-octaèdres (**Figure I-13.a**) [96]. L'obtention de structures creuses, quant à elle, fait appel à l'agrégation contrôlée (assemblage orienté) de nanoparticules en présence d'un template (« nanoperles » [107]) ou non (nanocubes creux [108]). Le schéma du mécanisme de formation des nano-perles formées par agrégation de nanoparticules sur des nanotubes de carbone servant de template est représenté sur la **Figure I-13.b**.

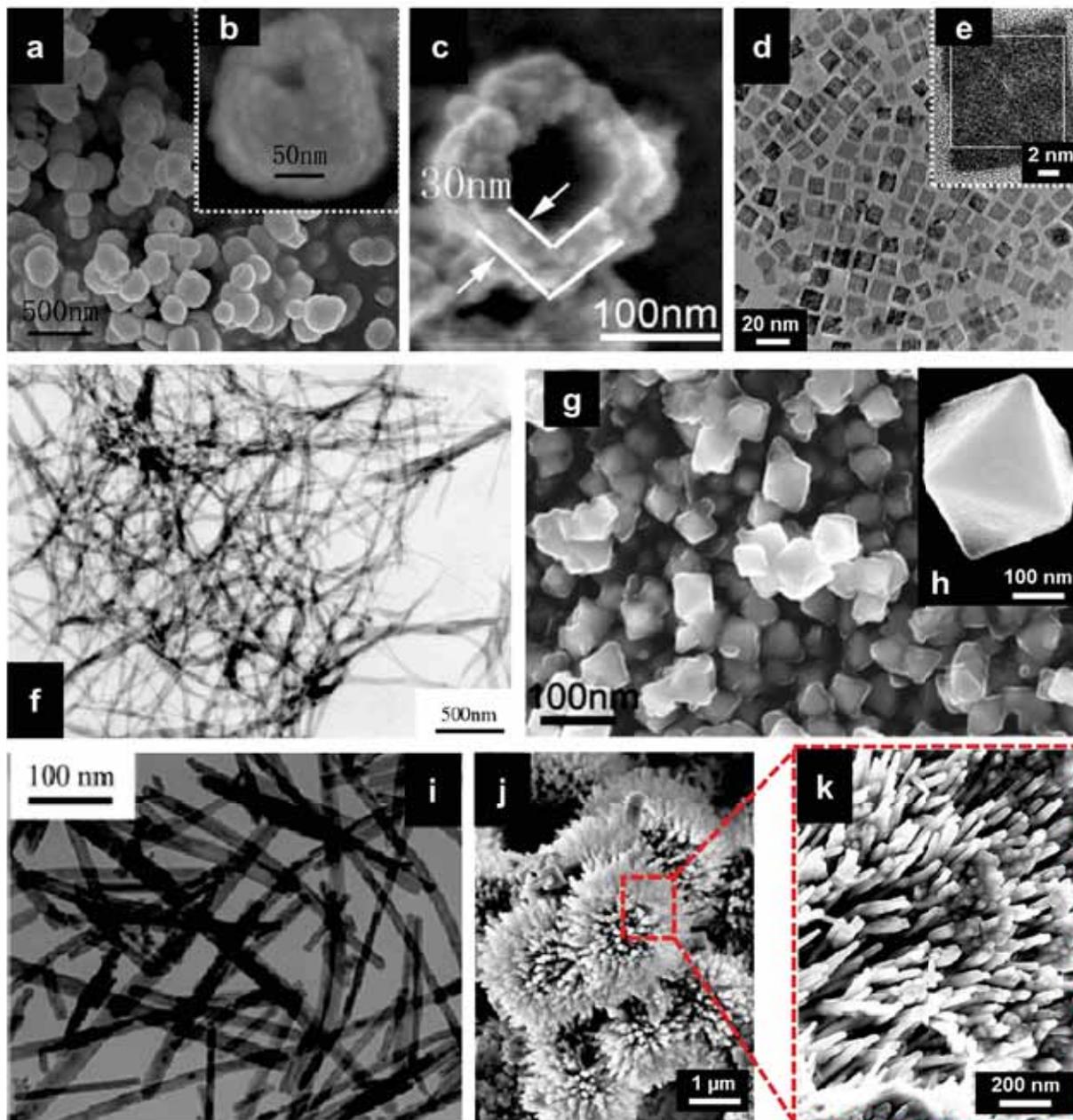


Figure I-12. Clichés MET et MEB (Microscopie Electronique à Balayage) de différentes morphologies obtenues lors de la synthèse hydro/solvothermale de CeO_2 . (a et b) Nanosphères creuses [107], (b) nanocubes creux [108], (d et e) nanocubes [99], (f) nanoréseaux filandreaux [109], (g et h) nano-octaèdres [105], (i) nanobâtonnets [110, 111] et (j et k) « nano-fleurs » obtenues par l'agrégation de nanobâtonnets [106].

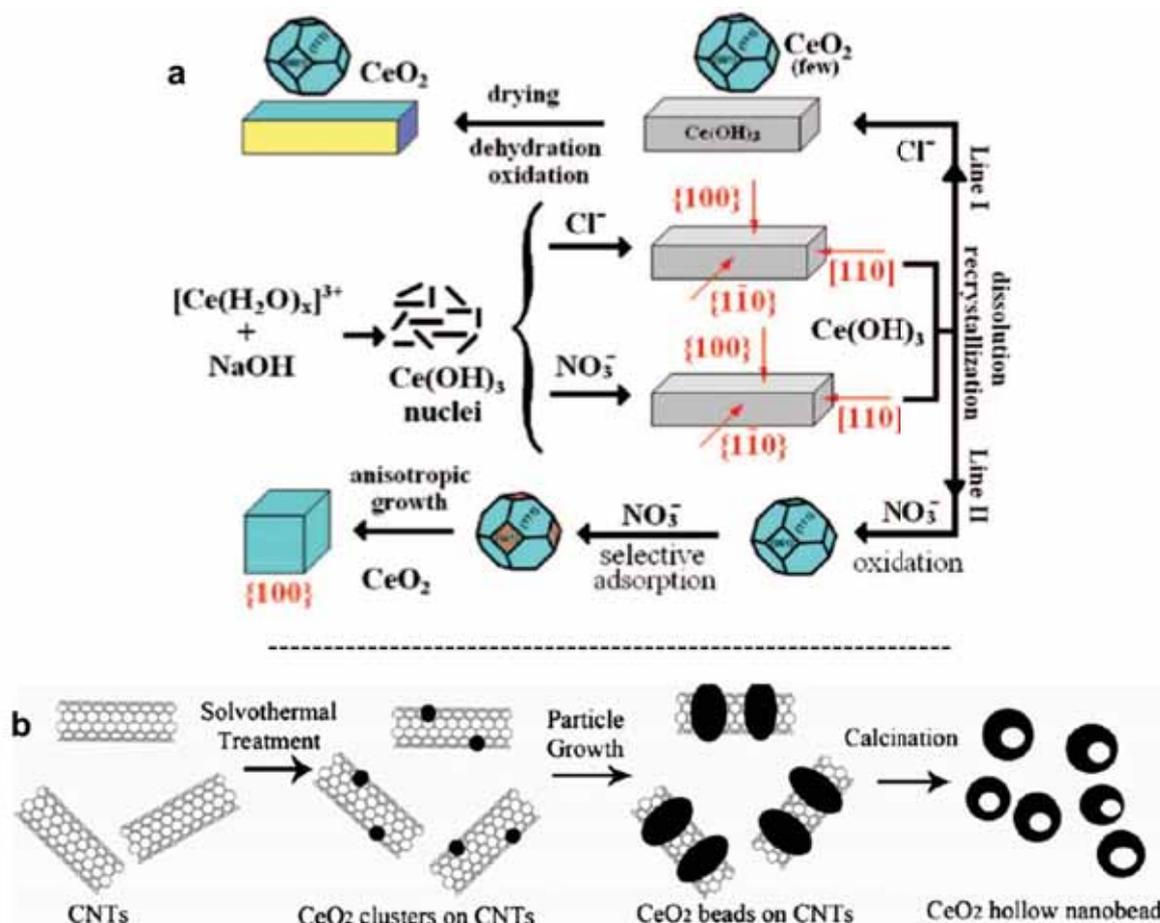


Figure I-13. Mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la synthèse hydrothermale pour l'obtention de nanocubes et nano-octaèdres [96] (a) ou nanosphères creuses à l'aide de nanotubes de carbone en tant que template [107] (b).

Une technique indirecte de contrôle des morphologies de l'oxyde de cérium par voie hydrothermale a également été largement étudiée au cours des dernières années. Cette technique fait appel à la formation d'un intermédiaire réactionnel, l'hydroxycarbonate de cérium CeOHCO₃ synthétisé par voie hydrothermale, qui subit par la suite un traitement thermique afin d'obtenir l'oxyde de cérium cristallin [2, 5, 112, 113, 114]. Dans un premier temps, le précurseur de cérium (nitrate, chlorure,...) est mis en présence d'urée (CO(NH₂)₂) et de tensioactifs (CTAB,...), puis porté en conditions hydro/solvothermales classiques pendant plusieurs heures (60-200 °C, 4-16 h). Durant le traitement hydrothermal, l'urée est hydrolysée en CO₂ et NH₃·H₂O afin d'offrir la source de carbone nécessaire à la synthèse des hydroxycarbonates. La présence de tensioactifs permet d'orienter la croissance des particules de CeOHCO₃ et d'obtenir des morphologies variées tels que des nanotubes, des triangles ou encore des nanobâtonnets, pouvant s'assembler pour former des morphologies de type étoiles ou fleurs. Une étape de recuit de ces particules (quelques heures à 400-650 °C) permet de convertir CeOHCO₃ en CeO₂ cristallin tout en conservant la morphologie d'origine (Figure I-14).

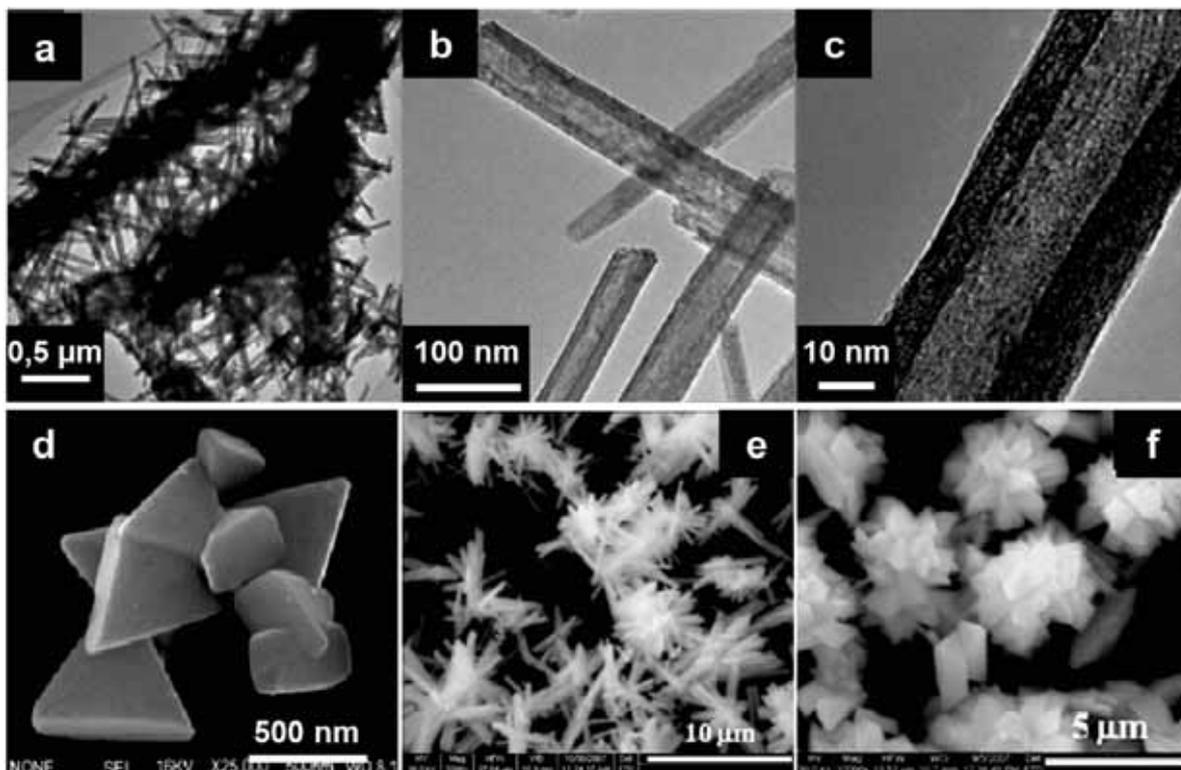


Figure I-14. Clichés MET et MEB de morphologies de CeO_2 obtenues par traitement thermique de cristaux de CeOHCO_3 . (a-c) Nanotubes [2], (d) triangles [112], et nanobâtonnets assemblés en étoiles (e) et fleurs (f) [5].

Les voies d'hydrolyses induites par sonochimie ou par micro-ondes sont également très utilisées dans la littérature [13, 43, 115, 116, 117, 118]. Ces méthodes utilisent une sonde à ultrasons ou un four micro-ondes aussi bien pour initier la réaction hydrothermale que pour assurer la redispersion des particules dans un solvant tierce et ainsi éviter leur agrégation. Ces techniques reprennent les recettes vues précédemment avec l'utilisation de tensioactifs ou d'agents de fonctionnalisation (PolyVinylPyrrolidone (PVP), CTAB,...), par exemple.

Wang *et al.*, en particulier, ont exploré les deux voies en parallèle (sonochimie et micro-ondes) afin de déterminer leurs influences respectives [43]. L'ammonium nitrate de cérium est mis en présence d'hexaméthylènetétramine, en utilisant le polyéthylène glycol (PEG-19000, $\text{MW} = 19000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) en tant qu'agent de dispersion, puis l'hydrolyse est induite soit par la sonde à ultrasons, soit par les micro-ondes. Ces deux méthodes permettent d'obtenir des particules de faibles tailles, avec une dispersion étroite, ainsi que de hautes surfaces spécifiques ($2,8 \text{ nm}$ et $227 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ pour la voie sonochimique, $2,6 \text{ nm}$ et $251 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ par la voie micro-onde). Ces deux méthodes ne permettent toutefois pas d'éviter totalement l'agrégation (Figure I-15).

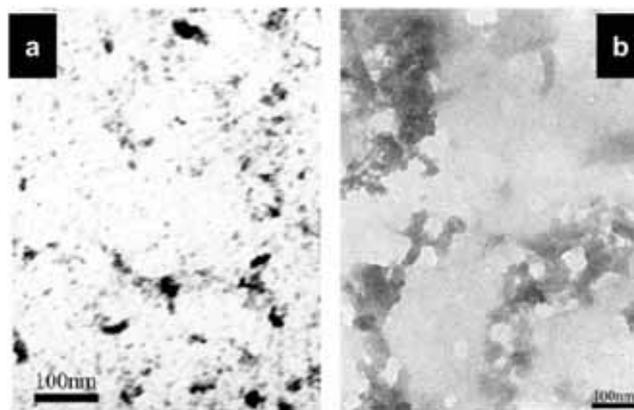
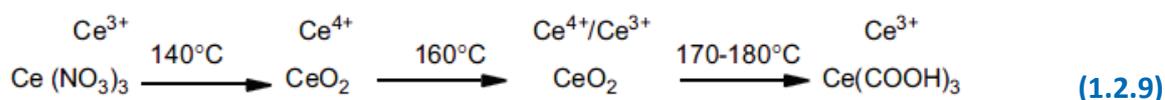


Figure I-15. Clichés MET de NPs de CeO₂ préparées par activations micro-ondes (a) et ultrasonique (b) [43].

L'influence de la température de réaction par la voie micro-onde a été mise en évidence par Mercadelli *et al.* [116]. La synthèse de l'oxyde de cérium a été réalisée, par voie hydrothermale assistée par micro-ondes, à partir du nitrate de cérium dans le diéthylène glycol (DEG), en présence d'un large excès d'eau afin de favoriser la solubilité du précurseur de cérium. Pour des températures inférieures à 160 °C, des nanoparticules d'oxyde de cérium pur sont obtenues tandis qu'au-delà de 160 °C, la phase Ce(COOH)₃ est également détectée par diffraction des rayons X (DRX), se traduisant par des morphologies de type « nano-fleurs ». Un traitement thermique à 400 °C permet d'assurer la conversion de Ce(COOH)₃ en CeO₂ tout en conservant les morphologies.

Cette différence de produits obtenus tient aux espèces chimiques en présence. En dessous de 160 °C, le pouvoir oxydant des ions nitrates favorise l'oxydation totale de Ce (+III). L'eau réagit avec les espèces Ce (+IV) ainsi formées afin d'assurer la formation de CeO₂. Au-delà de 160 °C, les espèces NO₃⁻ toujours présentes induisent l'oxydation du glycol conduisant à la formation d'acide carboxylique et finalement d'acide formique [119, 120]. Des températures supérieures à 160 °C déclenchent la capacité du DEG à être réducteur [115, 121]. Ainsi, pour ces températures élevées, le glycol commence à réduire les espèces Ce (IV) en Ce (III) (en assumant que toutes les espèces nitrates sont éliminées sous forme de NO_x). Ces dernières sont finalement complexées par l'acide formique (sous-produit de l'oxydation du DEG), débouchant à un composé de phases mixtes (CeO₂/Ce(COOH)₃). Ces mécanismes sont résumés par l'**Equation 1.2.9**.



L'autre intérêt des méthodes hydro/solvothermales est de pouvoir travailler à hautes températures, en milieu homogène (par contrôle de la pression – voie hydro/solvothermale sous-critique homogène). Il est alors possible d'utiliser un procédé continu (tube inox SUS 316, $\varnothing_{\text{int}} = 1,8$ mm) autorisant un ajustement précis des temps de séjour.

I-2.4.2. Synthèse de CeO₂ par voie hydro/solvothermale sous-critique homogène

Les différentes caractéristiques des synthèses par voie hydro/solvothermale classiques énumérées précédemment sont conservées lors de l'utilisation de la voie sous-critique homogène. L'intérêt de cette dernière réside dans un contrôle précis des pressions permettant de conserver le solvant dense et à l'état liquide. Ceci autorise

l'utilisation de procédés continus permettant d'accéder à un meilleur contrôle des temps de réaction qui, rappelons-le, ont une influence sur le contrôle des caractéristiques des matériaux synthétisés (la taille notamment).

A titre d'exemple, citons l'étude de Takami *et al.*, qui ont étudié la synthèse continue d'oxyde de cérium à partir de nitrate de cérium dans l'eau souscritique (250-300 °C ; 25 MPa ; $t_s = 1,9$ s) avec ou sans agent de fonctionnalisation (acide hexanedioïque) [122]. Dans le cas de la synthèse sans agent de fonctionnalisation, ils obtiennent des octaèdres d'environ 60 nm (**Figure I-16.b, d et h**), tandis qu'en présence d'acide hexanedioïque, ils obtiennent des cubes de 60 nm composés par l'assemblage d'octaèdres monocristallins de 7 nm (**Figure I-16.a, c et e-h**).

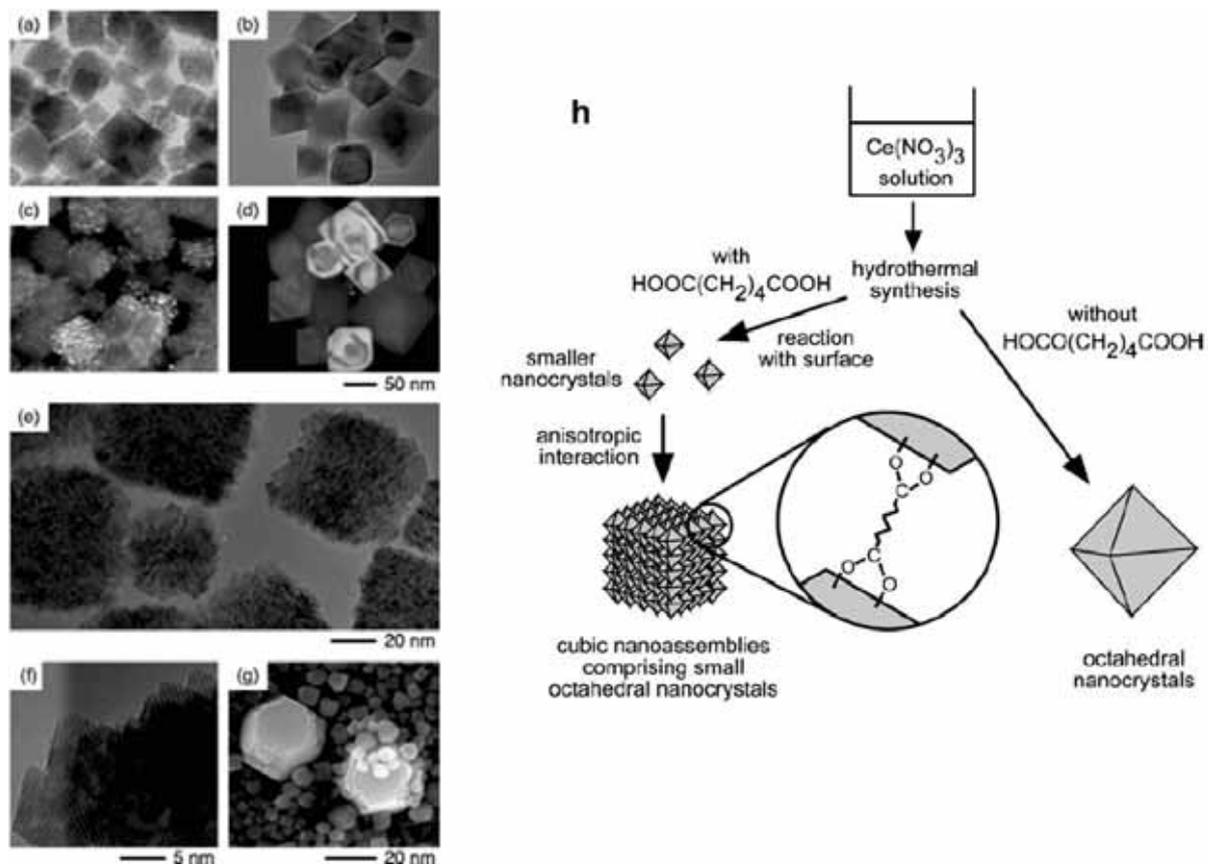


Figure I-16. Clichés MET (champ clair) des cristaux de CeO_2 obtenus avec (a) et sans (b) acide hexanedioïque, (c) et (d) clichés en champ sombre correspondants (c. avec et d. sans acide hexanedioïque). (e) et (f) clichés METHR et (g) cliché MEB des cristaux de cérium obtenus en présence d'acide hexanedioïque. (h) Mécanisme proposé pour la synthèse de nano-assemblages cubiques [122].

Afin de comprendre les mécanismes liés à l'obtention de ces superstructures par assemblage d'octaèdres primaires et l'intérêt de la voie hydrothermale souscritique homogène en procédé continu, il convient de se référer à des méthodes classiques ayant permis d'obtenir ce même type de structure :

- Kuchibhatla *et al.*, ayant opté pour la synthèse de CeO_2 par précipitation homogène du nitrate de cérium dans le mélange eau-PEG, obtiennent des superstructures de forme polyédrale dont la taille dépend du temps de vieillissement de la solution (15 à 20 nm pour 1-3 semaines et plus de 100 nm pour 4-8 semaines) [123]. L'**obtention de ces superstructures** est attribuée à un procédé multi-étapes. Dans un premier temps,

des octaèdres de CeO_2 de 3-5 nm (nanocristaux primaires) s'auto-assemblent pour former des octaèdres secondaires (15-20 nm) puis tertiaires (plus de 100 nm), via un auto-assemblage orienté (Figure I-17.a). Les interventions combinées des forces capillaires (dues au PEG et à l'eau absorbés sur les cristaux) et de Van der Waals, ainsi que du mûrissement d'Ostwald dans la dernière étape, ont été proposées pour expliquer la formation de ces nanostructures.

- Wang et Feng ont, quant à eux, étudié la synthèse d'oxyde de cérium à partir d'ammonium nitrate de cérium par voie hydrothermale classique (sans contrôle de la pression) [124]. Après précipitation par l'ammoniaque, le « slurry » obtenu est chauffé à 300 °C pendant 2-6 h. Les échantillons recueillis comportent un mélange de nanoparticules de 3-10 nm et de plus grosses particules de CeO_2 , à morphologie octaédrale, de plusieurs centaines de nanomètres (Figure I-17.b). La formation de ces plus grosses particules est attribuée à l'agglomération des nanoparticules primaires (3-10 nm, Figure I-17.c) afin de minimiser leur haute énergie de surface (Figure I-17.d).

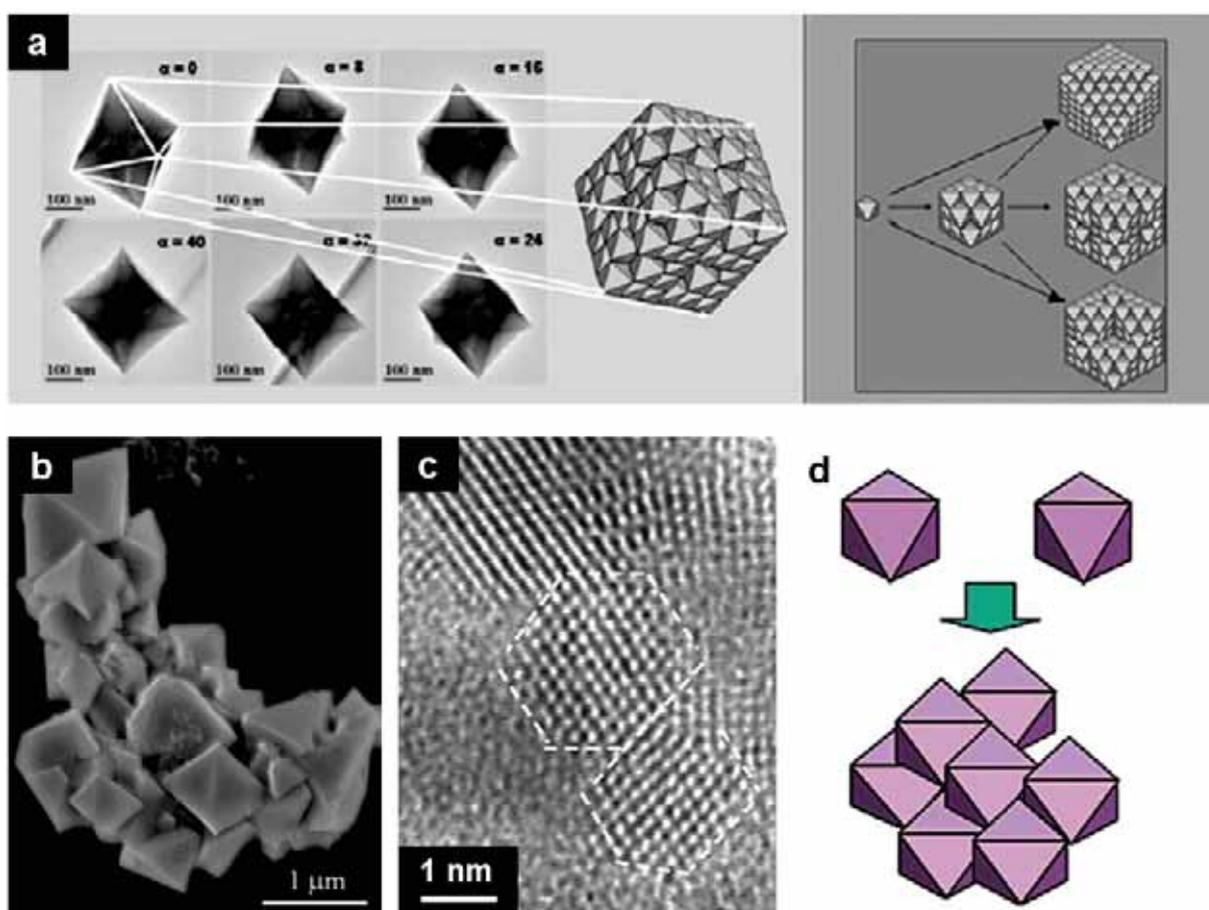


Figure I-17. (a) Clichés MET à différents angles des octaèdres de CeO_2 obtenus par précipitation homogène (gauche) et mécanismes proposés par Kuchibhatla *et al.* pour la formation d'une telle superstructure [123]. (b) Clichés MEB et (c) METHR des particules de CeO_2 obtenues par voie hydrothermale sans contrôle de la pression ; (d) modèle proposé par Wang et Feng montrant la configuration d'assemblage des nanoparticules primaires en superstructures polyédrales [124].

Si l'on en revient à l'étude de Takami *et al.*, mentionnée précédemment, la synthèse en présence d'acide hexanedioïque a abouti à la formation de nanocubes de faibles tailles (60 nm) plutôt qu'aux structures poly- ou octaédrales de plus grandes tailles observées dans les autres études en réacteurs fermés. Ce phénomène est attribué à l'utilisation du **procédé**

continu et aux courts temps de séjour qu'il autorise (1,9 s), permettant d'éviter l'assemblage de nano-octaèdres primaires à l'étape initiale.

I-2.4.3. Discussion sur les voies hydro/solvothermales conventionnelles

Les voies hydro/solvothermales conventionnelles présentent de nombreux avantages vis-à-vis de la synthèse d'oxyde de cérium, comparées aux méthodes plus classiques, énumérées précédemment. Elles permettent d'obtenir des particules de tailles nanométriques et parfaitement cristallisées sans étape de calcination. De plus, ces procédés sont relativement simples et ne nécessitent qu'une seule étape quand les autres méthodes nécessitent un contrôle précis des conditions opératoires (pH, température,...) et de nombreuses étapes (précipitation, vieillissement, recuit,...). Cependant, les techniques hydro/solvothermales classiques à faibles températures ($T < 200\text{ °C}$) requièrent de longs traitements thermiques (plusieurs heures) en raison de cinétiques de réactions lentes.

Pour accélérer la formation des particules, les études se sont donc orientées vers des gammes de températures plus importantes (augmentation des cinétiques). L'utilisation de ces dernières nécessite d'appliquer une pression au système pour conserver le solvant liquide (sous-critique homogène) ou pour utiliser les fluides supercritiques permettant de bénéficier des propriétés physico-chimiques uniques de ces milieux réactionnels. De plus, ceci autorise l'utilisation de procédés continus en raison des cinétiques de réactions plus importantes.

Enfin, des études ont prouvé que ces procédés « fluides supercritiques » permettaient de contrôler la morphologie et la taille des particules *via* l'ajustement des propriétés thermodynamiques du milieu réactionnel, en particulier, *via* la température et la pression [125, 126].

L'étude de la synthèse de CeO_2 en milieux fluides supercritiques est discutée de manière plus approfondie dans le paragraphe suivant (I-3).

I-2.5. Bilan de l'étude bibliographique des voies de synthèse conventionnelles de CeO_2

L'ensemble des études citées précédemment dénotent de l'importance des paramètres expérimentaux mis en jeu lors de la synthèse d'oxyde de cérium :

- la **technique de synthèse** choisie (précipitation homogène, synthèse non-hydrolytique,...) fixe les **conditions expérimentales nécessaires** (domaine de pH, temps de séjour,...), ainsi que les **mécanismes réactionnels** qui en découlent et les morphologies, tailles et cristallinité des matériaux obtenus. Elle doit être choisie en fonction des propriétés recherchées pour le matériau. Ainsi, la précipitation homogène sera parfaitement adaptée à la synthèse de matériaux micrométriques ou submicroniques, tandis que la synthèse par voie hydro/solvothermale à haute pression et haute température sera plus adaptée à la synthèse rapide de nanoparticules cristallines de CeO_2 [127],
- le **choix du précurseur** de cérium aura bien entendu une importance de premier plan. Son contre-ion pourra influencer la **morphologie et la taille des particules** obtenues en interagissant avec la surface du matériau, au même titre qu'un tensio-actif ou un agent de fonctionnalisation [96]. Celui-ci pourra également intervenir dans le processus d'oxydation de $\text{Ce}(+III)$ en $\text{Ce}(+IV)$ [116]. L'état d'oxydation du précurseur est donc

également à prendre en compte puisqu'il influera sur le **chemin réactionnel** vers la formation du matériau (oxydation de Ce(+III) en Ce(+IV) ou non, si le précurseur est déjà Ce(+IV), ou réduction de Ce(+IV) en Ce(+III)).

- le **choix du solvant** déterminera quant à lui le **chemin réactionnel** lors de la synthèse de l'oxyde de cérium (hydrolyse/condensation, décomposition thermique,...) et peut également contribuer à la réaction en fournissant les ions hydroxydes indispensables à l'hydrolyse du précurseur (synthèse hydrothermale notamment) [45, 87],
- l'utilisation **d'agents de fonctionnalisation ou de tensioactifs** permet un contrôle des **morphologies, des tailles, des surfaces spécifiques ou de la chimie de surface des particules** mais peut également intervenir dans la **redispersion** des matériaux synthétisés afin d'éviter leur agrégation.

Ces études soulignent particulièrement l'importance du **paramètre température** sur la cinétique de formation de l'oxyde de cérium. Ainsi, les recherches se sont orientées vers des méthodes de synthèses à plus hautes températures (par rapport à la précipitation homogène, se déroulant à T_{amb} dans l'eau).

Pour se faire, des études se sont dirigées vers l'utilisation de solvants à haut point d'ébullition (méthodes non-hydrolytiques) ou vers le contrôle du paramètre pression (voies hydro/solvothermales homogènes) afin de conserver le solvant à l'état liquide.

A ce titre, les voies hydro/solvothermales se sont montrées particulièrement intéressantes pour la synthèse d'oxyde de cérium, en comparaison avec les techniques classiques. En effet, elles ne nécessitent généralement qu'une étape de synthèse et permettent des cinétiques de réactions rapides, autorisant l'utilisation du procédé continu. De plus, elles permettent d'accéder à un large panel de morphologies et de tailles, *via* le contrôle des conditions de synthèse (température, temps de séjour, agent de fonctionnalisation, ...)

Enfin, l'étude de Hakuta *et al.*, qui explore l'influence de la température et du temps de séjour lors de la synthèse hydrothermale continue de CeO_2 (à partir de nitrate de cérium en conditions sous- et supercritiques à 30 MPa [127]), démontre clairement l'intérêt des milieux fluides supercritiques vis-à-vis de la synthèse de CeO_2 (temps de réaction plus courts, tailles de particules plus petites,... par rapport aux conditions souscritiques).

Le paragraphe suivant est ainsi dédié à l'état de l'art de la synthèse de CeO_2 en conditions hydro/solvothermales supercritiques.

I-3. Synthèse d'oxyde de cérium en milieux fluides supercritiques

Les efforts de recherche sur la synthèse de l'oxyde de cérium en milieux fluides supercritiques (FSCs) ne sont que très récents (première publication en 1998, [127]) car c'est une méthode de synthèse en plein essor.

Dans un premier temps, les milieux fluides supercritiques n'ont été utilisés qu'en tant que milieux de cristallisation des poudres d'oxyde de cérium amorphes obtenues par des techniques classiques telle que la précipitation. En effet, la synthèse d'oxyde de cérium par précipitation homogène nécessite plusieurs heures voire jours de calcination à l'air afin d'obtenir la forme cristalline du matériau, comme nous l'avons vu précédemment. Ainsi, les équipes de Sato ont rapporté la cristallisation d'oxydes mixtes Ce-Zr dans différents solvants supercritiques (méthanol, hexane,...) [128, 129]. Les dispersions d'oxydes mixtes, obtenus

par co-précipitation, sont traités dans ces solvants à différentes températures, ainsi que par calcination à l'air en parallèle, à titre de comparaison, afin d'obtenir un matériau cristallin. La technique de cristallisation dans des solvants supercritiques permet non seulement d'obtenir des matériaux totalement cristallisés en moins de 2 h (300 °C pour l'hexane et le méthanol), mais également d'obtenir des agglomérats de plus petites tailles, là où la calcination ($T > 500$ °C) entraîne la formation de gros agglomérats difficilement redispersables.

Plus récemment, les milieux fluides supercritiques ont été utilisés comme solvant pour la synthèse de nombreux matériaux [130, 131] dont l'oxyde de cérium. Avant de présenter l'état de l'art de ce type de synthèse appliqué à l'oxyde de cérium, il convient dans un premier temps de faire une courte introduction aux milieux fluides supercritiques.

I-3.1. Introduction aux milieux fluides supercritiques et intérêt pour la synthèse de nanomatériaux

Un fluide supercritique est un solvant mis en œuvre dans des conditions de température et de pression supérieures à ses coordonnées critiques ($T > T_c$; $p > p_c$). Il est important de souligner que chaque fluide pur possède un point critique. Dans ce domaine, le fluide présente des propriétés physico-chimiques (masse volumique, viscosité, diffusivité), intermédiaires entre celles d'un liquide et celles d'un gaz. De plus, ces propriétés sont aisément ajustables par de simples variations de pression et/ou de température. On peut ainsi, par exemple, faire varier la masse volumique du milieu fluide supercritique entre celle du liquide et celle du gaz en adaptant la température et la pression, comme on peut le voir sur la **Figure I-18** [132].

On peut noter que l'utilisation des fluides supercritiques dans le domaine de la chimie a, dans un premier temps, fait l'objet d'une attention toute particulière dans le cadre des recherches sur le développement durable et des procédés dits « verts ». Dans cette optique, l'utilisation des fluides supercritiques permet de s'affranchir de l'utilisation de certains solvants très toxiques et polluants, *via* l'utilisation de l'eau ou du CO₂, pour la synthèse de nombreux matériaux [133, 134].

Les domaines supercritiques de quelques fluides usuels dans la synthèse de matériaux, ainsi que leurs caractéristiques, sont rappelés sur la **Figure I-19** [135]. Cette représentation sur le diagramme T-p montre clairement l'étendue des possibilités d'utilisation des milieux fluides supercritiques. En effet, il est possible de trouver un solvant adapté en fonction des conditions expérimentales requises et de la chimie souhaitée. Par exemple, le CO₂ supercritique ($T_c = 31$ °C ; $p_c = 7,38$ MPa) sera un fluide parfaitement adapté à la manipulation et/ou la mise en forme de polymères ou de produits organiques [136, 137, 138, 139, 140, 141], nécessitant des conditions de température douces (généralement inférieures à 100 °C), tandis que l'eau ($T_c = 374,0$ °C ; $p_c = 22,1$ MPa) et les alcools seront plus adaptés à la synthèse de matériaux inorganiques, nécessitant des températures de synthèse plus élevées [142, 143, 126, 130, 144, 145]. Notons également qu'il est possible de modifier et d'ajuster les coordonnées critiques du milieu réactionnel en utilisant des mélanges de solvants, tels que CO₂/alcool ou H₂O/alcool. A ce titre, l'ICMCB a été pionnier dans l'utilisation de ces mélanges de solvants pour l'élaboration de matériaux nanostructurés avancés.

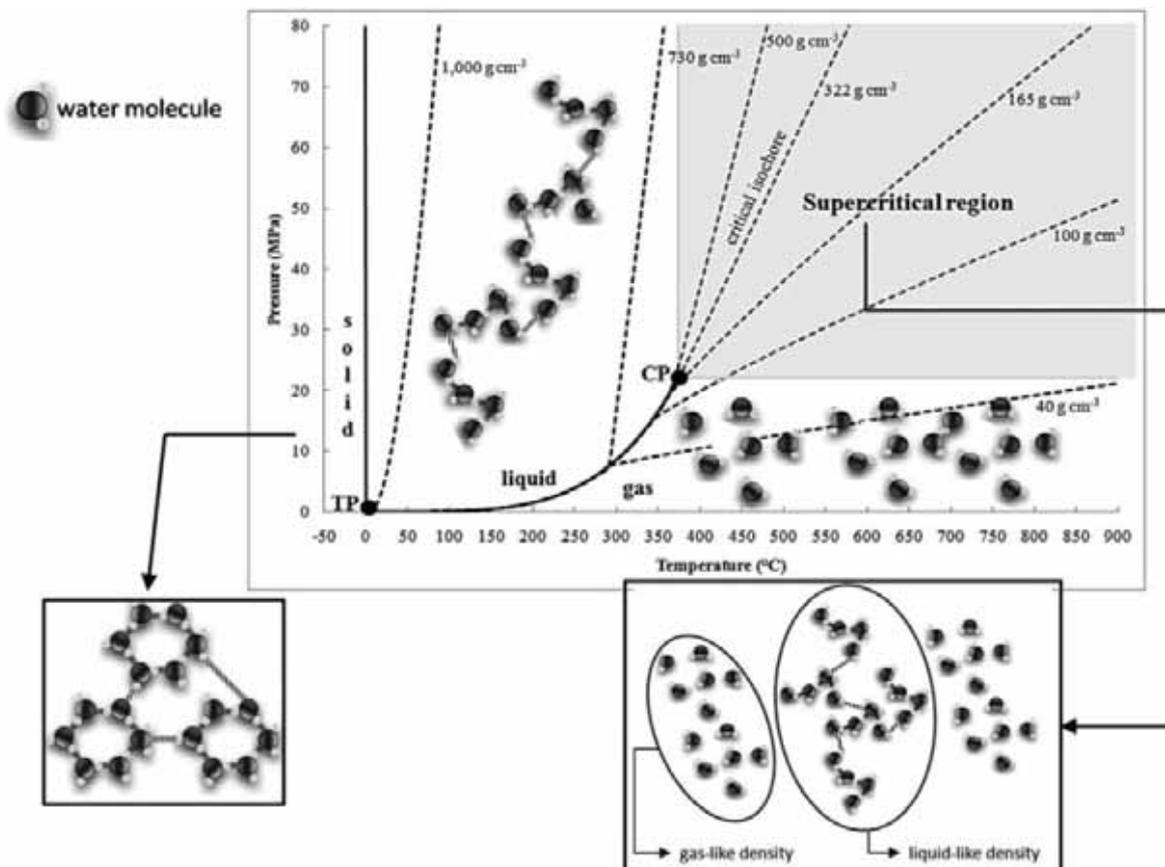


Figure I-18. Diagramme de phases pression-température de l'eau pure. TP est le point triple ($T_{TP} = 0,01 \text{ °C}$, $p_{TP} = 612 \text{ Pa}$) et CP est le point critique ($T_{CP} = 374 \text{ °C}$, $p_{CP} = 22,1 \text{ MPa}$). Quelques courbes isochores sont également représentées (lignes en pointillées). Les molécules d'eau sont représentées (en vue planaire) pour chaque état – solide, liquide et gaz – et dans le cas des conditions supercritiques [132].

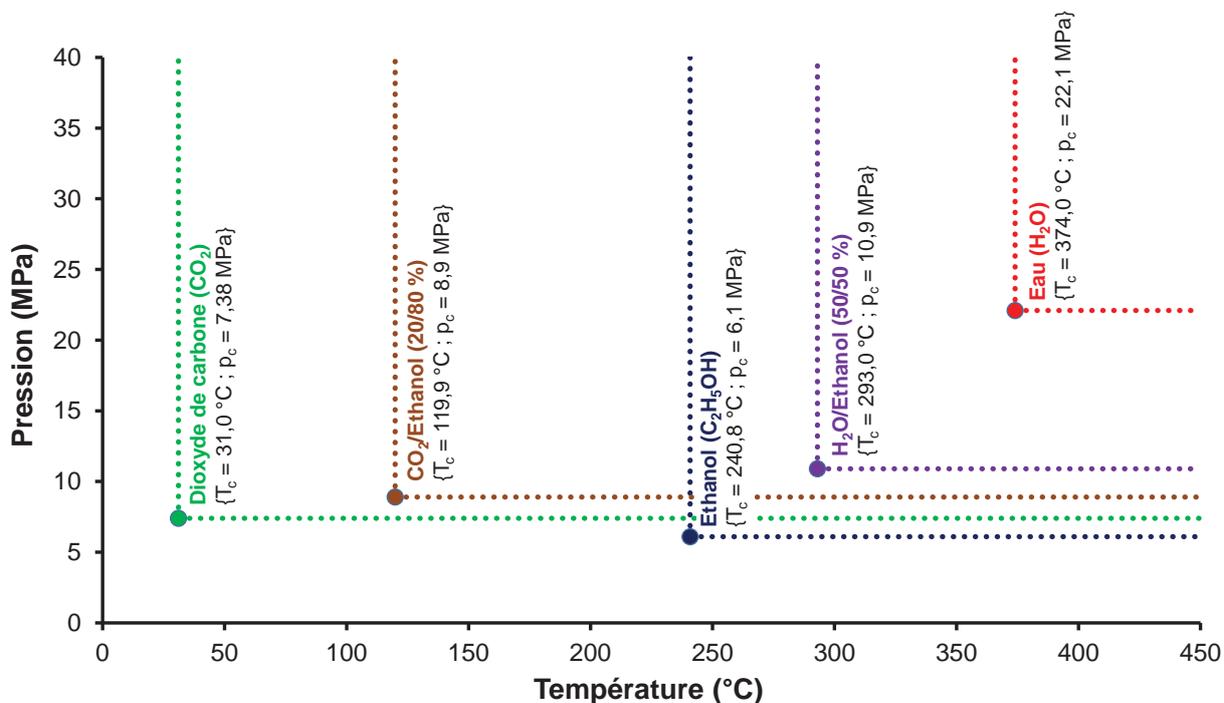


Figure I-19. Représentation des domaines supercritiques, sur le diagramme p-T, de quelques fluides et mélanges couramment utilisés.
(N.B. : Les compositions des mélanges de solvants sont données en pourcentages molaires)

L'influence des propriétés physiques des fluides supercritiques sur la synthèse de matériaux ainsi que la détermination des masses volumiques de quelques alcools seront discutées dans le **Chapitre II** (§ II-3). Le lecteur trouvera également une représentation visuelle du passage dans le domaine supercritique d'un mélange CO₂ gaz/liquide ainsi que quelques données supplémentaires sur les propriétés de l'eau supercritique en **ANNEXE I**.

Notons également que ces travaux de thèse proposent une étude de nouveaux milieux, les alcools, pour la synthèse d'oxyde de cérium par la voie solvothermale supercritique.

Avant de s'intéresser un état de l'art sur la synthèse d'oxyde de cérium en milieux fluides supercritiques, le paragraphe suivant propose une brève introduction au phénomène de sursaturation, régissant les phénomènes de germination/croissance en milieux fluides supercritiques.

1-3.2. Quelques mots sur la sursaturation

L'utilisation des FSCs présente plusieurs avantages pour la synthèse de matériaux. En milieux FSCs, comme dans tout autre milieu, la formation de nanoparticules par germination homogène nécessite la création d'une sursaturation de l'espèce formée. Dans le cas des procédés chimiques, cette sursaturation est généralement générée par la conversion des espèces chimiques très solubles – les précurseurs – en produits moins solubles – le matériau inorganique (oxyde ou hydroxyde métallique par exemple) [146].

Lorsque la concentration d'un soluté excède sa solubilité d'équilibre C_0 , une nouvelle phase apparaît. Dans une solution dont la concentration C du soluté dépasse la concentration d'équilibre, ou à saturation C_0 , l'énergie totale du système hors équilibre sera réduite par la ségrégation du soluté de la solution. La réduction de l'énergie libre de Gibbs correspond à la force motrice des processus de germination et croissance des matériaux. La variation de l'énergie libre de Gibbs par unité de volume d'une phase solide, ΔG_v , est dépendante de la concentration du soluté. Cette ΔG_v est dépendante de la concentration du soluté C et est décrit par l'**Equation 1.3.1**, dans laquelle k_B est la constante de Boltzmann, T la température, Ω le volume atomique et C_0 la concentration ou solubilité d'équilibre du soluté.

$$\Delta G_v = -\frac{k_B T}{\Omega} \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \quad (1.3.1)$$

La définition stricte de la sursaturation s_s est liée à la différence de potentiel chimique du système, $\Delta\mu$, comme décrit par l'**Equation 1.3.2** [147].

$$s_s = \frac{\Delta\mu}{k_B T} = \ln\left(\frac{a \cdot C}{a_0 \cdot C_0}\right) \quad (1.3.2)$$

Dans cette équation, a et a_0 correspondent aux coefficients d'activité des espèces (ou fugacité). Pour les faibles concentrations, la dépendance à la concentration de ces coefficients est négligée et le rapport $a/a_0 = 1$. Ainsi, une définition simplifiée de la sursaturation peut être appliquée, $s_s = \ln(C/C_0)$ et l'**Equation 1.3.1** peut être décrite comme suit (**Equation 1.3.3**) :

$$\Delta G_v = -\frac{k_B T}{\Omega} \cdot s_s \quad (1.3.3)$$

Il se dégage clairement de cette dernière équation que lorsque la sursaturation apparaît ($C > C_0$ et donc $s_s > 0$), la germination se produit naturellement ($\Delta G_v < 0$).

La **Figure I-20** offre une représentation schématique de l'évolution des énergies libres volumique $\Delta\mu_v$, surfacique $\Delta\mu_s$ et totale ΔG (dont les équations sont données sur la figure) en fonction du rayon r des germes formés lors des étapes de germination/croissance.

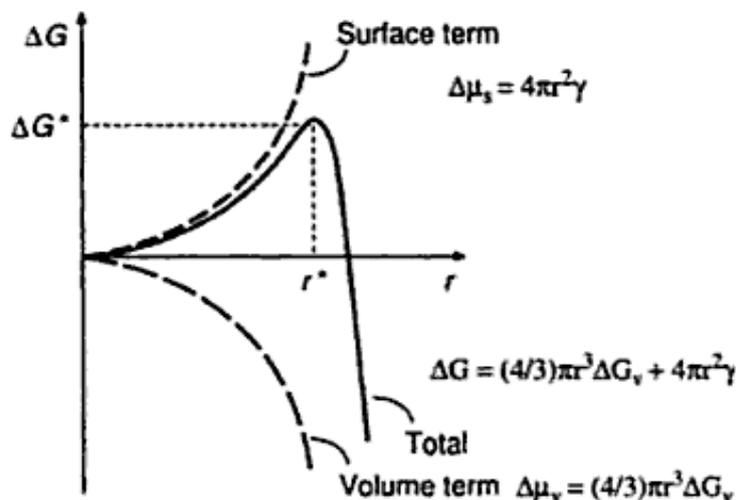


Figure I-20. Illustration schématique des variations des énergies libres volumique $\Delta\mu_v$, surfacique $\Delta\mu_s$ et totale ΔG (dont les équations sont données sur la figure) en fonction du rayon r des germes [146].

Ces considérations énergétiques mettent en lumière deux paramètres physiques mis en jeu lors des étapes de germination et de croissance. Ainsi, il apparaît qu'un germe fraîchement formé ne sera stable seulement si son rayon excède une taille critique r^* (**Equation 1.3.4**). Un germe plus petit que r^* se solubiliserait dans la solution afin de réduire l'énergie totale, tandis qu'un germe plus grand que r^* sera stable et continuera à croître. L'obtention de germes de taille supérieure à r^* nécessite de surpasser une énergie critique ΔG^* (**Equation 1.3.5**).

$$r^* = -2 \frac{\gamma}{\Delta G_v} \quad (1.3.4)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma}{(3\Delta G_v)^2} \quad (1.3.5)$$

ΔG^* représente la barrière énergétique à franchir pour que le processus de germination puisse perdurer pour former des germes sphériques stables et r^* représente la taille minimale de stabilité d'un germe sphérique. Dans des conditions classiques de synthèse de matériaux dans l'eau supercritique ($400^\circ\text{C} \leq T \leq 500^\circ\text{C}$ et $23 \text{ MPa} \leq p \leq 30 \text{ MPa}$), la solubilité C_0 (fonction de p et T) des espèces intermédiaires et finales (oxydes, hydroxydes,...) est beaucoup plus faible qu'en conditions sous-critiques ($200^\circ\text{C} \leq T < 374^\circ\text{C}$ et $23 \text{ MPa} \leq p \leq 30 \text{ MPa}$) [148]. Il en résulte un taux de sursaturation beaucoup plus élevé en conditions supercritiques et donc un ΔG_v négatif avec une valeur de $|\Delta G_v|$ plus grande qu'en sous-critique. En appliquant ces considérations aux **Equations 1.3.4 et 1.3.5**, il est aisé de comprendre que la synthèse en milieux supercritiques permet d'accéder à des tailles de particules plus fines (r^* plus faible, donc des germes de plus faibles tailles pourront être stabilisés) et pour des coûts énergétiques moindres (ΔG^* plus faible) comparés aux conditions sous-critiques.

Il est également possible de quantifier le taux de germination R_N des systèmes selon l'Equation 1.3.6, dans laquelle d représente le diamètre des espèces en croissance et η la viscosité du milieu [149].

$$R_N = \left\{ \frac{c_0 k_B T}{3\pi d^3 \eta} \right\} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (1.3.6)$$

Cette équation indique qu'une sursaturation élevée, une faible viscosité et une faible barrière énergétique favorisent la formation d'un grand nombre de germes. Ces conditions sont réunies dans le cas des milieux supercritiques. Or, pour une concentration donnée de soluté, un plus grand nombre de germes se traduit par des particules de plus petites tailles. En effet, la consommation des espèces au stade de la germination limite le processus de croissance.

Ainsi, les milieux fluides supercritiques favorisent une sursaturation plus élevée qu'en conditions souscritiques, par exemple, et par là même permettent la synthèse rapide de particules de petites tailles. Il est aujourd'hui communément accepté que la voie fluide supercritique permet de favoriser la germination sur la croissance.

1-3.3. La voie supercritique pour la synthèse de l'oxyde de cérium

Les milieux fluides supercritiques utilisés pour la synthèse de CeO_2 sont apparus en 1998 avec les travaux de l'équipe d'Adschiri [127]. Cette étude s'est basée sur leurs précédents travaux sur la synthèse continue hydrothermale supercritique d'oxydes métalliques [125, 126] démontrant l'attrait de cette méthode pour le contrôle des morphologies et des tailles des particules grâce aux propriétés uniques de ces milieux. La synthèse d'oxyde de cérium est ici réalisée à partir d'un précurseur nitrate de cérium solubilisé dans l'eau, dans un procédé supercritique continu à deux voies d'injections. L'eau préchauffée et la solution de précurseur sont injectées et mélangées en amont du réacteur. La pression est fixée à 30 MPa et plusieurs temps de séjour (de 0,7 à plus de 25 s) et températures de synthèse (de 250 à 400 °C) ont été utilisées afin d'étudier l'influence des conditions sous- et supercritiques sur les caractéristiques des nanostructures de CeO_2 . Ces travaux mettent en lumière l'intérêt de se placer en conditions supercritiques, plutôt que souscritiques, lors de la synthèse hydrothermale d'oxyde de cérium (**Tableau I-1**). En effet, des températures supérieures à la température critique de l'eau ($T_c = 374$ °C) permettent d'atteindre une conversion totale du précurseur en CeO_2 pour des temps de séjour inférieurs à la seconde, tandis que plusieurs dizaines de secondes sont nécessaires en conditions souscritiques. De plus, les expériences menées en conditions supercritiques permettent d'atteindre des tailles de particules d'environ 20 nm, sans utilisation de tensioactifs ni agents de fonctionnalisation, alors que les particules obtenues en conditions souscritiques ont des tailles de quelques centaines de nanomètres.

Tableau I-1. Conditions expérimentales et résultats de la synthèse hydrothermale de CeO_2 à partir de nitrate de cérium à différents temps de séjour et températures [127].

Température (°C)	Temps de séjour (s)	Conversion (%)	Taille de particules moyenne (nm)
250	0,8	25,2	
	15,5	79,8	
	27,8	98,5	220 ⁽¹⁾
300	0,7	44,8	120 ⁽¹⁾
	14,1	95,0	
	22,5	99,8	180 ⁽¹⁾
	43,4	99,9	280 ⁽¹⁾
340	0,7	96,7	84 ⁽²⁾
380	0,6	99,8	22 ⁽²⁾
400	0,4	99,9	20 ⁽²⁾
	11,9	99,9	19 ⁽³⁾
	20,4	99,9	21 ⁽³⁾

(1) Taille évaluée par MEB, où le nombre de particules échantillonnées était < 50. (2) Taille évaluée par MET, où le nombre de particules échantillonnées était > 100. (3) Taille évaluée par DRX *via* l'équation de Scherrer.

Il a été proposé que l'observation de telles différences entre la synthèse dans l'eau sous- et supercritique est inhérente aux propriétés physico-chimiques de tels milieux [150, 151]. Le fait que les réactions en conditions eau supercritique soient plus rapides qu'en conditions eau souscritique peut en partie s'expliquer par une constante diélectrique ϵ plus basse (Figure I-21.a). En effet, le taux d'avancement de la réaction k est directement lié à la constante diélectrique ϵ d'après la théorie de Born (Equation 1.3.7, où ω est une constante liée au système réactionnel, k_0 le taux d'avancement de réaction à la constante diélectrique ϵ_0 , R la constante des gaz parfaits et T la température absolue) [150]. Il est important de noter que dans le cas de la formation de l'oxyde de cérium, **la constante ω est négative** [151].

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{\omega}{RT} \left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \quad (1.3.7)$$

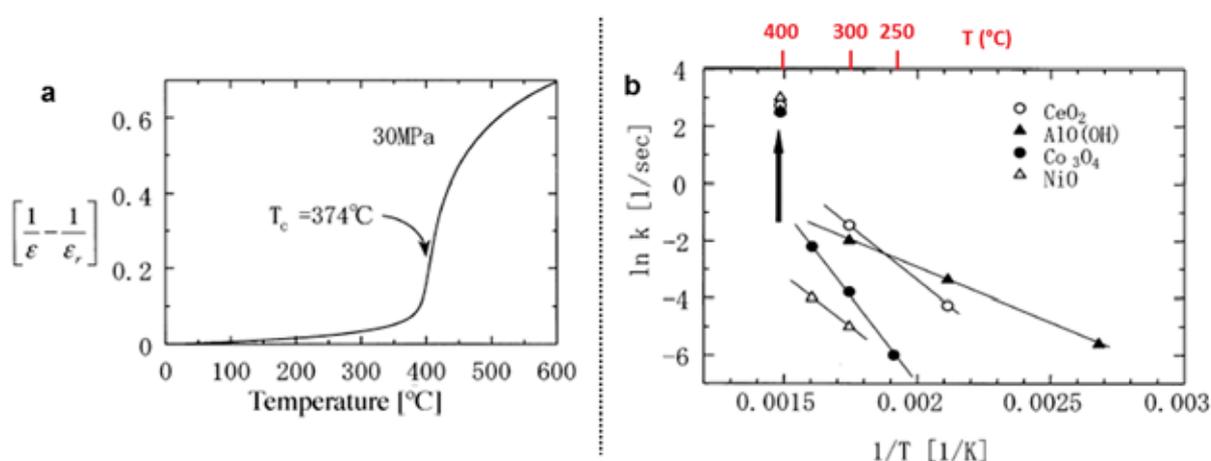


Figure I-21. Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température à 30 MPa. (b) Tracé de la loi d'Arrhenius (constante d'avancement du premier ordre) en fonction de la température pour différents oxydes synthétisés à partir de leur précurseur nitrate [151]. Quelques températures en °C ont été ajoutées en rouge pour une meilleure lisibilité.

Il apparaît que la constante de réaction pour la formation de l'oxyde de cérium évolue selon une ligne droite dans les régions souscritiques, tandis que celui-ci dévie de cette droite pour des valeurs plus élevées au-delà de la température critique de l'eau (**Figure I-21.b**). Dans les régions souscritiques, le facteur diélectrique ($1/\epsilon - 1/\epsilon_0$) reste proche de 0 malgré la décroissance de la constante diélectrique de 78 à environ 20, ce qui implique que l'effet de la constante diélectrique n'est pas significatif dans ce domaine (**Figure I-21.b**). En revanche, ce même facteur diélectrique subit une forte croissance au-delà du point critique (cf. **ANNEXE I**), et la contribution de ce facteur devient significative dans l'**Equation 1.3.7** et donc favorise des taux d'avancement de réactions plus importants (**Figure I-21.b**) [151].

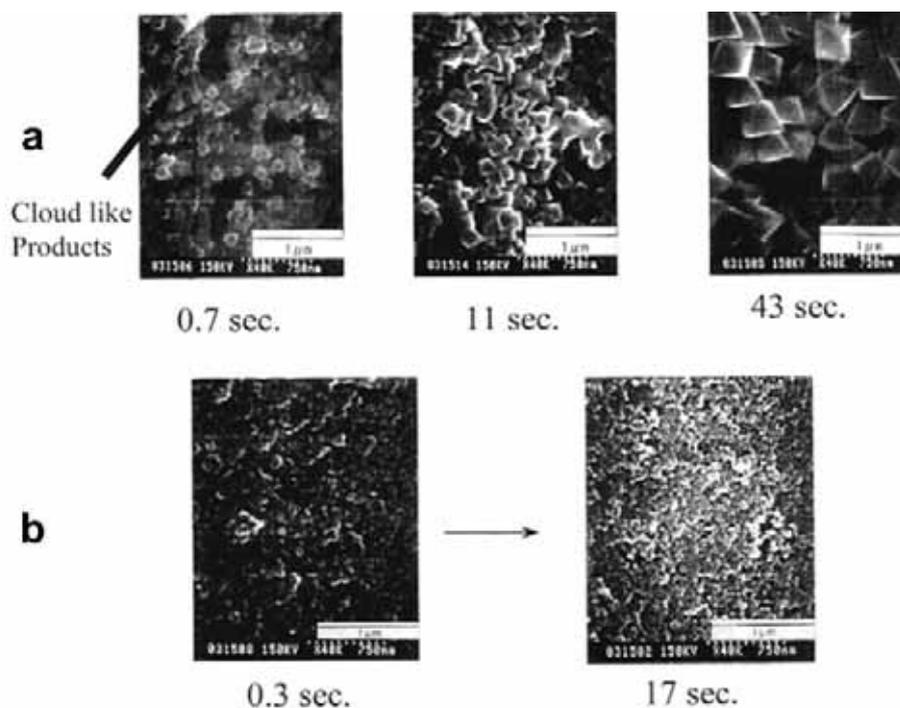


Figure I-22. Clichés MEB de CeO_2 obtenu à partir de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, (a) à 300 °C et 30 MPa et (b) à 400 °C et 30 MPa [150]. (*NB* : Ces clichés MEB ont été réalisés en 1998)

L'influence des conditions sous- et supercritiques a pu être également discutée à partir de l'observation des morphologies obtenues pour l'oxyde de cérium à différents temps de réactions et températures (**Figure I-22**) [150]. Lors de la synthèse de CeO_2 à 300 °C et 30 MPa à partir de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, les clichés MEB révèlent la formation de fines particules cristallines qui adoptent une morphologie en forme de « nuage » (« cloudlike ») pour un temps de séjour de 0,7 s. Avec une augmentation des temps de séjour, cette morphologie tend à disparaître et on obtient des particules plus grosses (**Figure I-22.a** et **Tableau I-1**). Dans le cas des particules synthétisées en supercritique à 400 °C, la morphologie en forme de nuage (« cloudlike ») n'est pas observée et les tailles de particules cristallines (environ 20 nm) n'évoluent que très peu avec le temps de résidence (**Figure I-22.b** et **Tableau I-1**). Ceci confirme qu'en conditions supercritiques, la germination est largement favorisée par rapport à la croissance.

A 300 °C et 400 °C, la germination et la croissance cristalline se produisent au travers de la formation d'intermédiaires réactionnels (hydroxydes). Dans l'eau souscritique, la solubilité de ces espèces est élevée [148, 152] et les morphologies en forme de nuage, observées uniquement dans ces conditions, sont probablement dues à l'agrégation de ces espèces intermédiaires. En revanche, le pouvoir de solvatation de l'eau supercritique est bien plus faible que celui de l'eau souscritique, et la solubilité des intermédiaires réactionnels est donc amoindrie. Il en résulte un haut degré de sursaturation, entraînant une

germination rapide. Les espèces intermédiaires sont consommées à l'étape de germination, et des particules de faibles tailles sont obtenues. La **Figure I-23** résume les mécanismes mis en jeu lors de la synthèse d'oxyde de cérium à 300 et 400 °C.

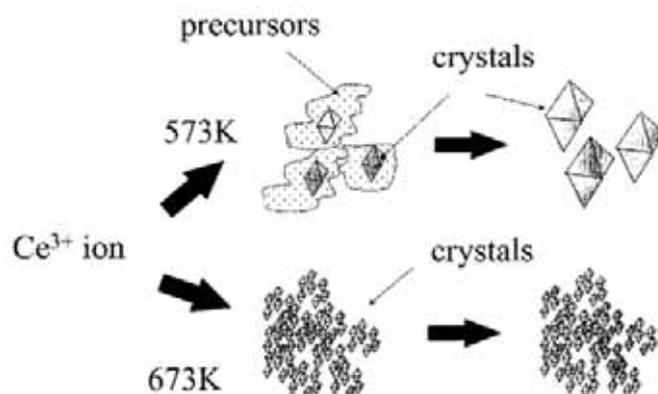


Figure I-23. Schéma de formation de CeO_2 à partir de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ à 30 MPa et différentes températures [150].

La synthèse dans l'eau supercritique d'oxyde de cérium, dopé ou non, a par la suite été régulièrement rapportée par différentes équipes [153, 154, 155]. Ces études se déroulent généralement en procédé continu, à plusieurs voies d'injections. Le flux de la solution aqueuse de précurseur (nitrate ou ammonium nitrate de cérium) est mélangé à un flux d'eau préchauffé à l'entrée du réacteur porté en conditions supercritiques. Ces travaux mènent à des conclusions similaires de celles tirées des études d'Adschiri *et al.*

Récemment, des mesures WAXS (« Wild Angle X-ray Scattering ») *in situ* ont été réalisées en synchrotron pour suivre et appréhender les mécanismes de germination/croissance de nanocristaux de CeO_2 (et $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, avec x variant de 0 à 1) synthétisés dans scH_2O [156]. Pour cela, une solution aqueuse d'ammonium nitrate de cérium (ou un mélange avec l'acétylacétonate de zirconium dans le cas des oxydes mixtes Ce-Zr) est portée en conditions supercritiques (375 °C et 23 MPa). L'évolution du système est suivie *in situ* par WAXS ; les informations recueillies permettent de suivre l'évolution de la taille des cristallites en fonction du temps (**Figure I-24.a**). Cette étude est en accord avec les observations faites par Adschiri, à savoir une germination rapide suivie par une croissance très faible des cristallites (croissance inférieure à 1 nm après 15 min). De plus, la taille des cristallites de CeO_2 , de l'ordre de 7 nm, correspond à la taille des particules observées en MET. Notons que ces tailles sont plus faibles que celles obtenues lors de la synthèse à partir de nitrate de cérium (environ 20 nm) [127, 150], ce qui montre l'influence certaine du précurseur sur la taille des particules de CeO_2 synthétisées. Les diffractogrammes des rayons X *in situ* des poudres après 15 min de synthèse à 375 °C et 23 MPa attestent de la cristallinité des matériaux obtenus (**Figure I-24.b**).

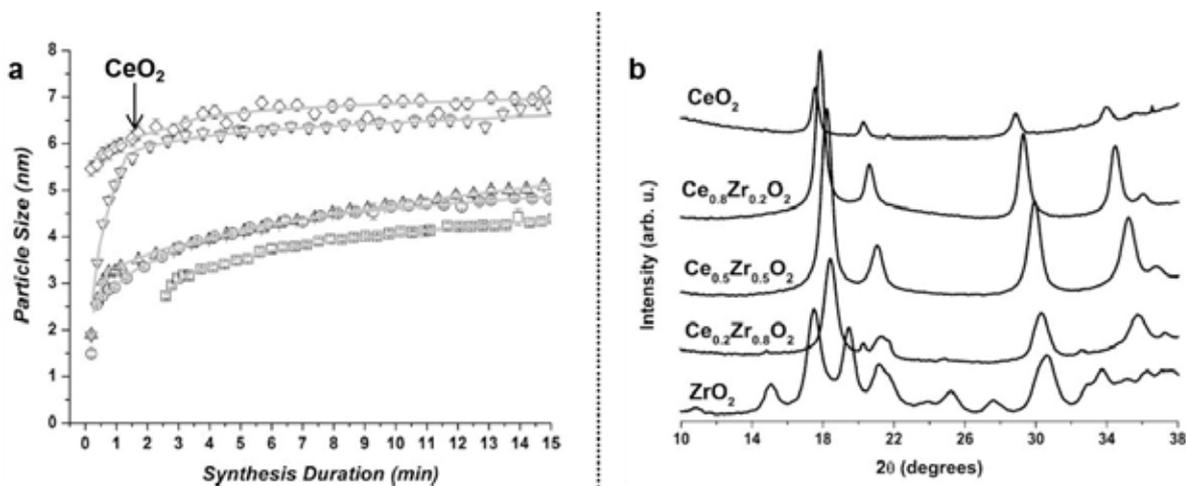


Figure I-24. (a) Croissance selon la direction a,b (paramètres de maille) en fonction du temps pour les poudres $Ce_xZr_{1-x}O_2$: (\square) $x = 0,0$; (\circ) $x = 0,2$; (\triangle) $x = 0,5$; (∇) $x = 0,8$ et (\diamond) $x = 1,0$. La ligne grise correspond à la modélisation suivant le modèle « N-exponent ». (b) Diffractogrammes des rayons X *in situ* des poudres $Ce_xZr_{1-x}O_2$ synthétisées dans l'eau à 375 °C et 23 MPa. Les données ont été collectées pendant 15 min après l'initiation des expériences [156].

Ces premières expériences de synthèse de CeO_2 en conditions supercritiques ont permis de montrer l'intérêt de telles méthodes pour l'obtention de NPs de faibles tailles pour des temps de séjour très courts (< 1 min). Dans une certaine mesure, le passage souscritique \rightarrow supercritique permet également un contrôle des propriétés du matériau (morphologies, tailles,...). Toutefois, aucun contrôle des propriétés de surface n'est réellement possible dans l'eau sous- et supercritique, alors que ces dernières ont une influence très importante, notamment pour les applications en catalyse.

En effet, une étude théorique de Sayle *et al.* a prédit que la surface (100) de l'oxyde de cérium serait plus réactive que les surfaces (110) ou (111) pour les systèmes $CeO_2/YSZ(110)$ (où YSZ correspond à la zircone stabilisée par l'yttrium) [157]. Dès lors, de nouvelles stratégies ont été adoptées pour la synthèse en milieux FSCs afin d'obtenir des nanocristaux colloïdaux de CeO_2 avec des plans cristallins de surface contrôlés [158, 159]. Il a été démontré que l'utilisation d'agents de fonctionnalisation durant la synthèse permet un contrôle supplémentaire sur la morphologie, la taille et/ou la redispersion des nanocristaux de CeO_2 [143, 160]. Typiquement, des acides gras avec des fonctions acides carboxyliques sont utilisés (haute température de décomposition), comme pour les méthodes en phases liquides. Les groupements acides carboxyliques se greffent aisément sur la surface des oxydes métalliques, et *à fortiori* de CeO_2 [159, 161]. L'étude de Zhang *et al.*, portant sur la synthèse d'oxyde de cérium fonctionnalisé par l'acide décanoïque (DA) à partir d'un précurseur de nitrate de cérium dans l'eau supercritique, propose un mécanisme de greffage des acides carboxyliques à la surface des oxydes de cérium [158]. Une analyse infrarouge (FTIR) de la surface de CeO_2 fonctionnalisé révèle la présence de deux bandes à 1532 et 1445 cm^{-1} , correspondant à la fréquence de vibration d'un groupe carboxylate [24, 161, 162, 163]. Cela suggère que la fonction acide carboxylique de l'acide décanoïque, et plus généralement des ligands comportant une fonction carboxylique, se lie chimiquement à la surface des NCs de CeO_2 (fonction carboxylate pontée) et que la partie hydrocarbonée est orientée vers l'extérieur (Figure I-25).

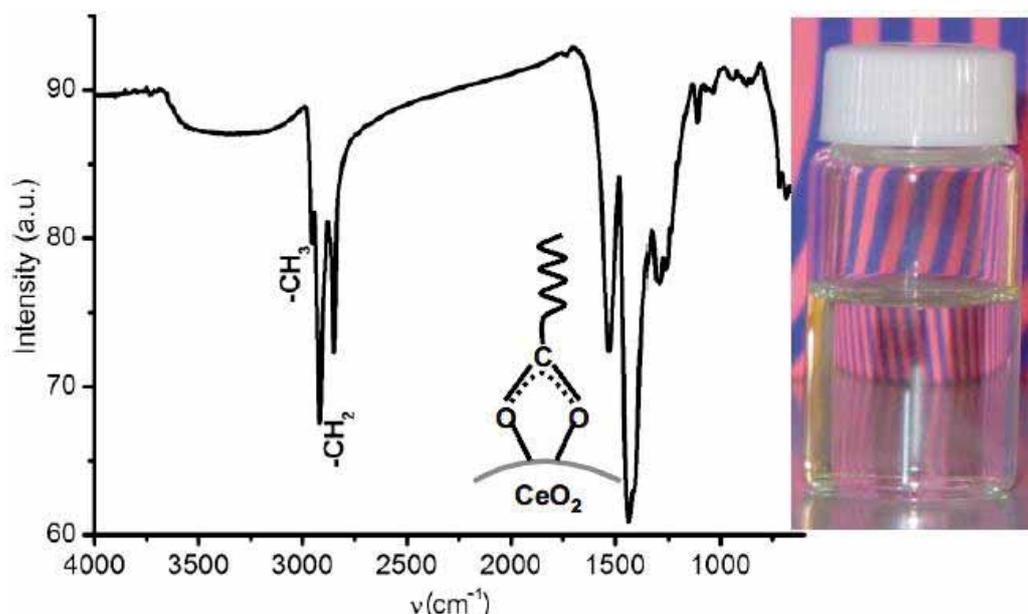


Figure I-25. Gauche : Spectre IR des NCs de CeO_2 formés par synthèse hydrothermale dans sch_2O en présence d'acide décanoïque (ratio $\text{DA}/\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 = 24/1$). Droite : Dispersion de NCs de CeO_2 en THF avec une concentration de 0,5 % massique [158].

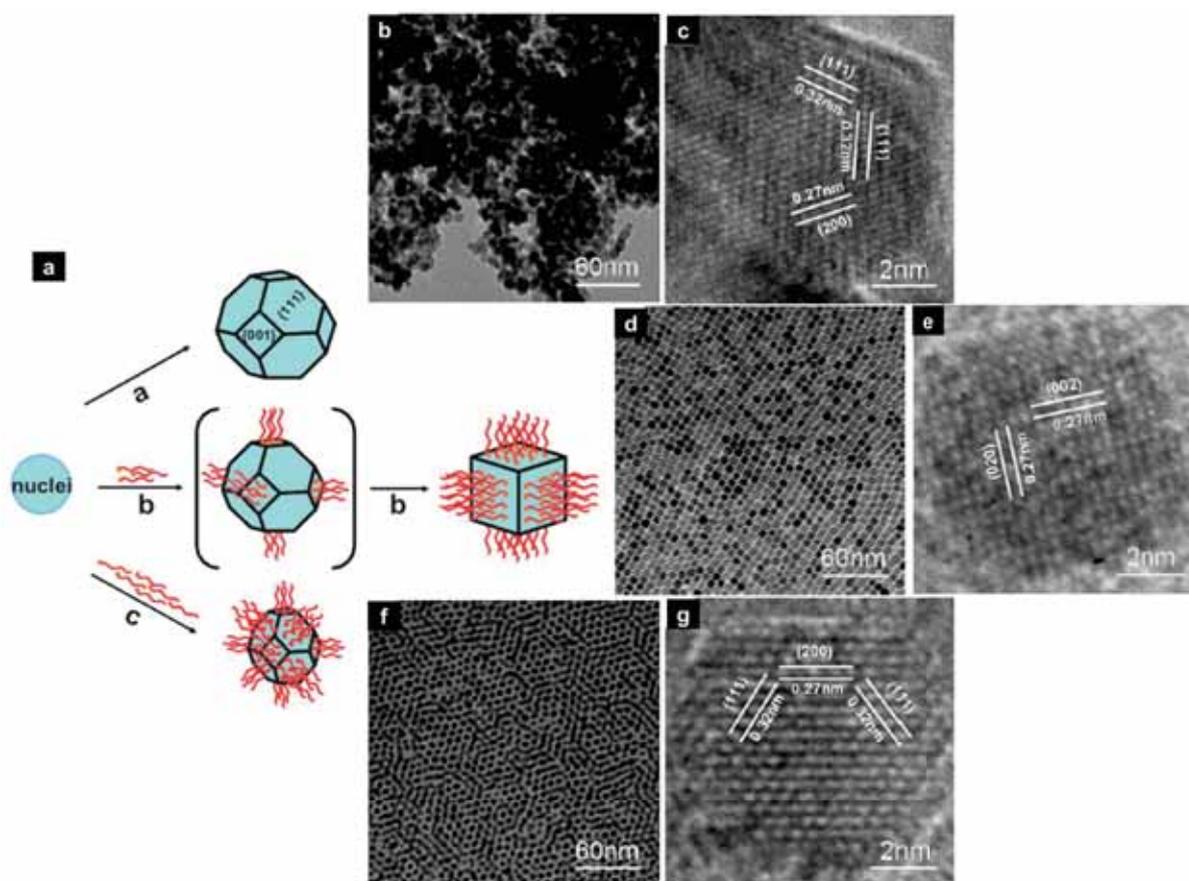


Figure I-26. (a) Schéma de contrôle des morphologies de CeO_2 . **Voie a** : Octaèdre tronqué lorsque aucun ligand organique n'est utilisé (Clichés MET et METHR en (b) et (c), respectivement). **Voie b** : A faible ratio $\text{DA}/\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, l'interaction préférentielle du ligand avec les plans $\{001\}$ de CeO_2 ralentit la croissance des faces $\{001\}$ par rapport aux faces $\{111\}$ conduisant à la formation de nanocubes (Clichés MET et METHR en (d) et (e), respectivement). **Voie c** : A haut ratio $\text{DA}/\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, le ligand bloque la croissance à la fois des faces $\{001\}$ et $\{111\}$, conduisant à la formation d'octaèdres tronqués et de cristaux de plus petites tailles (Clichés MET et METHR en (f) et (g), respectivement) [158].

Ces travaux montrent également que de tels agents de fonctionnalisation se grefferont préférentiellement sur les plans {001}, conduisant à des morphologies de type nanocubes présentant des surfaces (001). Si l'agent de fonctionnalisation est en excès, il se greffera à la fois sur les plans {001} et {111}, conduisant à la formation d'octaèdres tronqués limités par des plans {111} et {200} (**Figure I-26**).

Un grand nombre d'agents de fonctionnalisation comportant des fonctions acides carboxyliques ont été étudiés ces dernières années pour la synthèse d'oxyde de cérium dans l'eau supercritique. Citons notamment l'étude récente de Kim *et al.* portant sur la synthèse de NCs de CeO₂ assistée par des huiles végétales – l'huile de palme et l'huile de soja – qui sont des mélanges de différents acides gras [164]. L'utilisation de ces huiles en tant qu'agents de fonctionnalisation leur permet d'obtenir des NCs de CeO₂ de 7-10 nm très bien dispersés alors que ces cristaux sont extrêmement agglomérés en l'absence de ligands.

Cependant, l'utilisation de tels agents de fonctionnalisation pose problème pour la synthèse continue. En effet, en raison de leur longue chaîne carbonée, les acides gras se révèlent très peu solubles dans l'eau. Afin de résoudre ce problème, trois stratégies ont été adoptées. Dans un premier temps, les synthèses ont été réalisées dans des réacteurs fermés à l'instar des trois études citées précédemment. Grâce à la faible constante diélectrique de scH₂O [165], les ligands organiques deviennent miscibles avec la solution supercritique aqueuse, résultant en une unique phase réactionnelle (cette technique sera exposée plus en détail dans le **Chapitre II**, § II-2.1, **Figure II-3**) [166, 158]. La seconde stratégie a été de choisir un agent de fonctionnalisation soluble dans l'eau, tel que l'acide hexanedioïque (à l'instar de l'étude de Takami dans l'eau souscritique, vue précédemment (**Figure 19**) [122]). Toutefois, cette stratégie a le désavantage d'être limitante vis-à-vis du choix du ligand. Enfin, la dernière stratégie consiste à utiliser d'autres systèmes de solvants, adaptés à l'agent de fonctionnalisation envisagé. Dans cette optique, les alcools – et le méthanol plus particulièrement – ont fait l'objet d'un intérêt grandissant, tel que décrit par Veriansyah *et al.*, qui furent les premiers à étudier ces systèmes en continu en 2008 dans le méthanol [143, 160, 167, 168, 169].

Ces travaux ont adopté le même protocole expérimental. Les expériences sont réalisées dans un procédé continu à deux lignes d'injection. La solution de précurseur, composée de nitrate de cérium solubilisé dans le méthanol en présence d'un agent de fonctionnalisation (plusieurs ratios fonctionnalisant/précurseur ont été envisagés) est injectée *via* la première ligne. Cette solution est mélangée en amont du réacteur avec du méthanol préchauffé, injecté *via* la seconde ligne. Le réacteur est maintenu en conditions supercritiques – 400 °C et 30 MPa – et le temps de séjour est d'environ 40 s. Les agents de fonctionnalisation envisagés dans ces travaux sont l'acide oléique [167], l'acide décanoïque (DA) [160], le methoxypolyéthylène glycol (PEG350, H(OCH₂CH₂)_nOCH₃, MW = 350 g.mol⁻¹) et le α,ω-bis(2-carboxyméthyl)polyéthylène glycol (PEG600, HOOCCH₂(OCH₂CH₂)_nOCH₂COOH, MW = 600 g.mol⁻¹) [143]. Des expériences dans l'eau et dans le méthanol, sans agent de fonctionnalisation, ont également été conduites afin de comparer la voie méthanol supercritique (scMeOH) à la voie eau supercritique (scH₂O) conventionnelle. La **Figure I-27** et le **Tableau I-2** permettent de comparer ces résultats avec ceux obtenus dans scH₂O en réacteur fermé par Zhang *et al.* (**Figure I-26**, [158]).

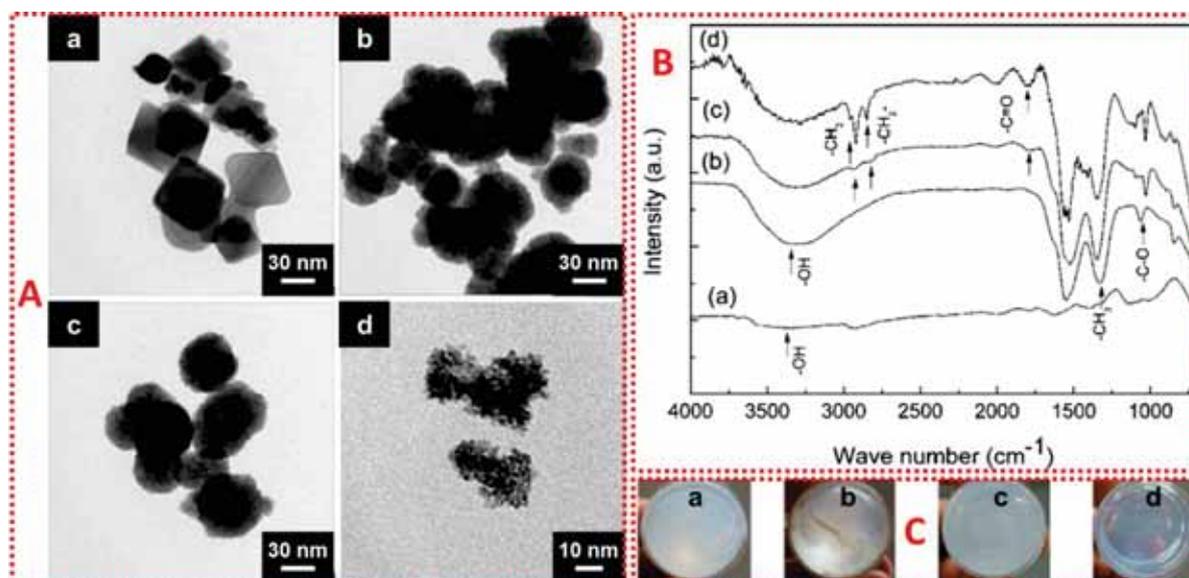


Figure I-27. [A] Clichés MET, [B] spectres IR des particules de CeO₂ et [C] photographies de flacons contenant les nanoparticules de CeO₂ dispersées dans l'éthylène glycol après deux semaines (vue du fond). Les particules de CeO₂ sont synthétisées à 400 °C et 30 MPa pour un temps de séjour de \approx 40 s en (a) scH₂O, (b) scMeOH, ou dans scMeOH en présence d'acide décanoïque en ratio molaire Ce/DA égal à (c) 1:0,6 et (d) 1:6 [160].

Tout d'abord, il est à noter que la synthèse de CeO₂ dans scH₂O donne des particules agglomérées de 20-60 nm de forme polyédrique (Figure I-27.A.a) ce qui est cohérent avec les travaux d'Adschiri *et al.* (Figure I-22) [150]. La synthèse dans scMeOH pur donne, quant à elle, des sphères de 40-80 nm formées par l'agrégation de nanocristaux d'environ 7 nm (Figure I-27.A.b). La différence de tailles de cristallites a été encore une fois attribuée à une différence de constante diélectrique (4,3 au point critique pour le MeOH [170] contre 5,3 pour l'eau [171]), entraînant une plus forte sursaturation dans scMeOH que dans scH₂O. Lorsqu'un faible ratio d'acide décanoïque est utilisé (1:0,6), cette morphologie est conservée bien que la taille des cristallites tombe à environ 6 nm. En revanche, l'utilisation de plus haut ratio de DA entraîne une modification de la morphologie (Figure I-27.A.c). En effet, des nanoparticules primaires de 2-3 nm sont obtenues. Elles sont faiblement agglomérées en amas de 30-40 nm (Figure I-27.A.d) et présentent la plus haute surface spécifique (193 m².g⁻¹, Tableau I-2). Notons également qu'un ratio élevé en DA (1:30) n'apporte pas de modification significative quant à la taille des cristallites ou la surface spécifique. Toutefois, il permet de réduire la taille des particules résultant de l'agrégation des nanocristaux (Tableau I-2) [160].

Tableau I-2. Tailles des cristallites, diamètres des particules, diamètres de sphères équivalentes et surface spécifique BET des particules de CeO₂ synthétisées à 400 °C et 30 MPa [160].

Expérience	Ratio Ce:Fonct.	Taille de cristallites par WAXD (nm)	Diamètre de particules par PSD (nm)	Diamètre de sphères équivalentes par BET (nm)	Surface spécifique BET (m ² .g ⁻¹)
scH ₂ O	-	50 ± 14,1	91,3 ± 26,3	97,8	8,5
scMeOH	-	6,8 ± 2,8	32,5 ± 8,0	11,9	69,8
ScMeOH + acide décanoïque	1:0,6	6,1 ± 1,6	41,8 ± 10,3	10,8	77,2
ScMeOH + acide décanoïque	1:6	5,4 ± 0,9	27,8 ± 6,4	4,3	193,3
ScMeOH + acide décanoïque	1:30	5,1 ± 0,8	11,1 ± 1,0	4,4	190,1

Dans le cas de l'utilisation de l'acide carboxylique, une analyse FTIR de la surface des particules de CeO_2 ainsi obtenue permet de révéler la présence d'espèces carboxylates pontées ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 1533 \text{ cm}^{-1}$, [158]) et de chaînes carbonées ($\nu(\text{CH}_2 \text{ et } \text{CH}_3) = 3000\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$) (Figure I-27.B.c-d), permettant de confirmer la fonctionnalisation. La présence de bandes correspondantes à des fragments $-\text{C}-\text{O}$, $-\text{OH}$ et $-\text{CH}_3$ sur les particules synthétisées dans scMeOH pur (Figure I-27.B.b) a conduit Veriansyah *et al.* à conclure que le méthanol supercritique, en tant que solvant, pouvait également agir en tant qu'agent d'hydroxylation, de méthylation et/ou de méthylation [167].

Une étude de dispersion dans différents solvants (eau, huile modifiée et éthylène glycol) des poudres de CeO_2 ainsi synthétisées a révélé que les particules fonctionnalisées par l'acide décanoïque à des ratios supérieurs ou égaux à 1:6 sont dispersables de manière stable en éthylène glycol sur des périodes supérieures à 2 semaines, tandis que les autres poudres ont tendance à précipiter au cours du temps (Figure I-27.C) [169].

A ce jour, les travaux de Veriansyah *et al.* présentés ci-dessus sont les seuls à proposer la synthèse d'oxyde de cérium en continu dans un alcool supercritique.

Récemment, Pahari *et al.* ont proposé la synthèse d'oxydes de cérium à partir d'acétylacétonate de cérium, en présence d'oleylamine, en réacteur fermé en milieu éthanol supercritique (scEtOH) [172]. Après solubilisation du mélange par agitation continue en température (50-60 °C), la solution est transférée dans un réacteur batch dans lequel une réaction en conditions supercritiques (350 °C) a été réalisée pendant 15 minutes. Lors de l'utilisation d'un ratio précurseur de cérium/oleylamine de 1:15, des nanoparticules sphériques de 5 nm sont obtenues tandis que des nanocubes de 6 nm sont obtenus pour un ratio de 1:6 (Figure I-28).

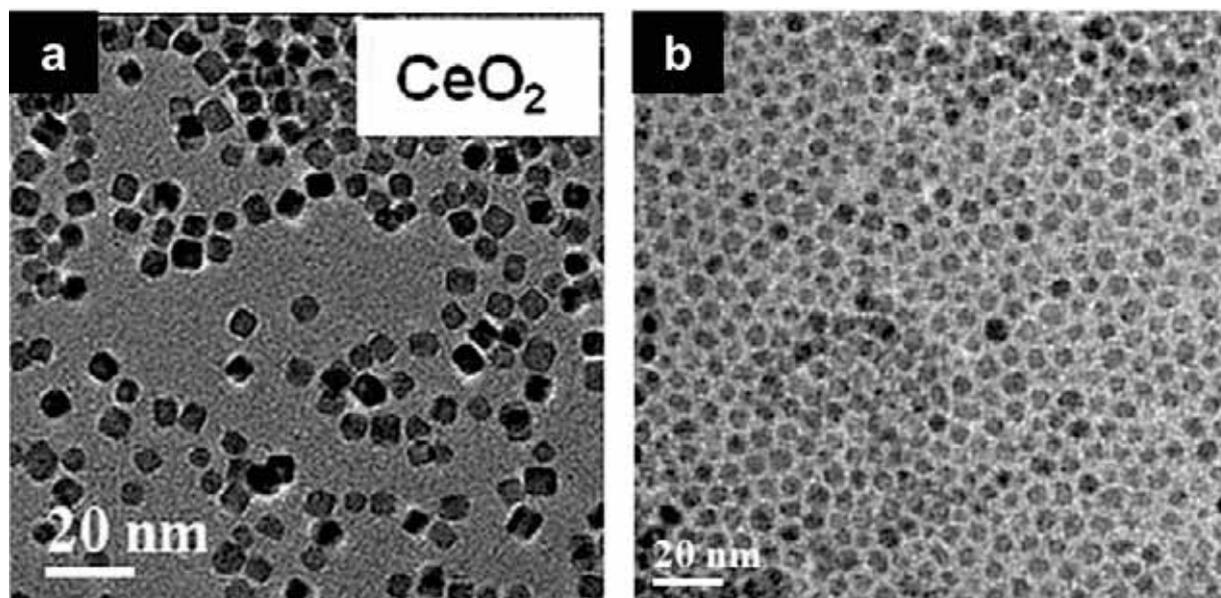


Figure I-28. Clichés de nanoparticules de CeO_2 synthétisées dans scEtOH en présence d'oleylamine en réacteur fermé pour des ratios molaires Ce/oleylamine de (a) 1:6 et (b) 1:15 [172].

Le précurseur acétylacétonate de cérium, solubilisé dans le méthanol, a également été utilisé par Hutchings, pour la synthèse de CeO_2 assistée par le CO_2 supercritique (sc CO_2) [173]. Cependant, cette technique ne peut être considérée comme une méthode de synthèse en fluides supercritiques à part entière. En effet, le sc CO_2 (40 ou 60 °C et 11 ou 15 MPa) est ici uniquement utilisé pour réaliser la précipitation du précurseur par un procédé antisolvant supercritique. Par la suite, un recuit à 400 °C pendant 2 h est nécessaire afin d'obtenir l'oxyde de cérium cristallisé.

Afin de conclure cette étude bibliographique sur la synthèse d'oxyde de cérium en milieux fluides supercritiques, notons dans un premier temps que seuls trois précurseurs d'oxydes de cérium ont été envisagés à ce jour : l'ammonium nitrate, le nitrate et l'acétylacétonate de cérium. L'utilisation des alcools en milieux fluides supercritiques s'est limitée au méthanol en régime continu, et plus anecdotiquement à l'éthanol en réacteur fermé, qui a surtout été sélectionné afin de permettre l'utilisation de l'oleylamine en tant qu'agent de fonctionnalisation. De nombreux agents de fonctionnalisation (possédant des fonctions acide carboxylique) ont été envisagés, mais leur utilisation reste limitée pour les procédés continus en raison de leur faible solubilité dans l'eau (longues chaînes carbonées).

Enfin, les procédés continus étudiés pour la synthèse d'oxyde de cérium en milieux fluides supercritiques sont des procédés comportant plusieurs voies d'injection (solvant préchauffé, solution de précurseur,...). Ainsi, aucune étude ne porte sur la synthèse continue d'oxyde de cérium *via* une seule voie d'injection (solvant + précurseur(s) et éventuellement agents de fonctionnalisation). Or, un tel système permettrait de limiter considérablement les coûts énergétiques et économiques inhérents à l'utilisation d'un préchauffeur et de plusieurs pompes d'injections. De plus, les risques de bouchons liés à la précipitation de matériaux en amont du réacteur, dans la zone de mélange des différentes solutions, serait également réduite. Un procédé possédant une seule voie d'injection nécessite cependant de travailler à partir d'une solution unique dans laquelle la solubilité des différents composés (solvant, précurseur(s), agent(s) de fonctionnalisation,...) est parfaitement contrôlée afin d'assurer une injection homogène.

I-4. Conclusion

La synthèse de nanocristaux d'oxyde de cérium avec des caractéristiques parfaitement contrôlées passe par le développement de méthodes d'élaboration adaptées. Dans ce contexte, il s'agit de maîtriser les paramètres clés dont dépendront les performances des matériaux synthétisés par rapport aux applications visées, notamment la taille, la distribution en taille, le taux de cristallinité et la fonctionnalité de surface. L'objectif de ce chapitre était de dresser un état de l'art des méthodes de synthèse chimique de l'oxyde de cérium. Dans un premier temps, les méthodes classiques de synthèse par voie chimique en liquide ont été décrites avec leurs avantages et leurs limitations :

- **la précipitation homogène**, qui est à ce jour la méthode hydrolytique la plus courante de synthèse de l'oxyde de cérium, car elle est bien maîtrisée et économique. Les nanocristaux d'oxyde de cérium sont obtenus par hydrolyse/condensation puis calcination d'un précurseur à hautes températures (> 500 °C). Bien qu'elle permette l'obtention de particules d'oxyde de cérium nanométriques (par optimisation des conditions opératoires), cette méthode se révèle relativement contraignante du fait de la nécessité d'un contrôle précis du pH ainsi que de temps de maturation très longs ou de recuits à hautes températures afin d'obtenir l'oxyde de cérium cristallin. De plus, elle ne permet d'accéder qu'à un panel restreint de morphologies et les particules obtenues sont généralement très agglomérées,
- **les voies colloïdales en solution aqueuse**, qui se présentent comme une évolution de la méthode de précipitation homogène. Celles-ci introduisent l'utilisation de

tensioactifs permettant de limiter la croissance des particules mais également de contrôler leur agrégation, soit *via* la formation de micelles (« microréacteurs ») ou en s'adsorbant à la surface. Le contrôle des morphologies, tailles et surfaces spécifiques est rendu possible par l'utilisation de ces tensioactifs, soit *via* le confinement de la réaction dans la phase micellaire ou par l'orientation de la croissance *via* l'adsorption des molécules organiques. Divers types de tensioactifs peuvent être utilisés (anioniques, cationiques ou non-ioniques); ceux-ci pouvant influencer sur les caractéristiques des matériaux,

- **les méthodes non-hydrolytiques**, qui sont des méthodes de synthèses non-aqueuses. Elles ont été développées initialement pour outrepasser les désavantages inhérents aux voies aqueuses (taux d'hydrolyse rapides des alkoxydes, contrôle précis du pH, mélange des réactifs,...). Ces méthodes incluent un grand nombre de réactions telles que les éliminations à partir de précurseurs alkyles et halogénés, estérés, la condensation non-hydrolytique faisant intervenir des groupements hydroxyles ou encore la décomposition thermique dans des solvants à haut point d'ébullition (diphényléther, décaline,...). Elles permettent la synthèse d'oxyde de cérium de tailles nanométriques, bien dispersées et peuvent être couplées à l'utilisation de tensio-actifs ou d'agents de fonctionnalisation (contrôle des tailles et des morphologies),
- **les voies hydro/solvothermales conventionnelles**, qui mettent en jeu les mécanismes réactionnels vus précédemment mais à plus haute température (supérieure à 250 °C) et sous pression (> 0,1 MPa afin de rester en milieu liquide). Ces techniques permettent de s'affranchir de certaines limitations des méthodes précédentes, tels que le contrôle précis du pH ou l'obtention de matériaux amorphes, tout en permettant un contrôle aisé des tailles, morphologies et état d'agrégation des particules. Ces méthodes permettent en outre l'obtention de nanoparticules parfaitement cristallisées sans étape de calcination. Cependant, les techniques hydrothermales requièrent de longs traitements thermiques (plusieurs heures) en raison de cinétiques chimiques et cristallisation lentes.

Cet état de l'art a permis de mettre en évidence l'influence du précurseur de cérium (ammonium nitrate, nitrate, oléate, chlorure, citrate,...), du solvant (eau, solvant à eau point d'ébullition), des tensioactifs ou agents de fonctionnalisation (ioniques ou non) ainsi que des conditions expérimentales (température, pression, pH, temps de réaction,...) sur les propriétés des matériaux obtenus (tailles, morphologies,...) ainsi que sur le chemin réactionnel (hydrolyse/condensation, décomposition thermique,...). La plupart des limitations inhérentes à ces méthodes de synthèse « classiques » sont principalement :

- Les faibles cinétiques de transformation des précurseurs,
- La nécessité d'utiliser des étapes de calcination / recuit à hautes températures,
- L'utilisation de solvants parfois toxiques (pour les méthodes non hydrolytiques).

Dans ce contexte, les propriétés spécifiques des fluides supercritiques permettent de développer des méthodes originales et alternatives aux approches conventionnelles pour pallier à certaines limitations de ces méthodes. En effet, comme nous l'avons présenté, les milieux FSCs permettent de jouer sur les propriétés physico-chimiques du milieu réactionnel (η , ϵ , ρ ,...) par simples variations de températures ou de pressions. Ces propriétés ont une influence directe sur la cinétique de réaction ainsi que sur les propriétés des matériaux

obtenus. Ainsi, ces milieux permettent de générer une plus forte sursaturation (cinétique plus rapide) et d'obtenir des particules de tailles nanométriques de manière contrôlée. Ces procédés permettent d'obtenir des particules de CeO_2 bien cristallisées de taille nanométrique (< 10 nm) pour des temps de séjour très courts (< 1 min).

Ainsi, la voie hydro/solvothermale supercritique se présente comme un excellent moyen de répondre aux objectifs fixés pour ces travaux de thèse, à savoir la synthèse de nanoparticules d'oxyde de cérium aux caractéristiques contrôlées.

Enfin, nous avons présenté brièvement un état de l'art sur la synthèse d'oxyde de cérium *via* des méthodes utilisant les fluides supercritiques, qui peut être réalisée soit en réacteur batch ou en mode continu. Les procédés continus permettent cependant un contrôle des temps de séjour plus précis et ainsi de contrôler la taille des cristallites ou de particules obtenues. Ils rendent également possible le passage de cette technologie à l'échelle industrielle.

Par rapport à cet état de l'art, ces travaux de thèse vont apporter de nouvelles connaissances sur :

- l'influence de la nature des milieux réactionnels sur la réactivité chimique et le processus de germination croissance,
- la fonctionnalisation *in situ*,
- le dopage des matériaux en milieux FSCs,
- le développement d'un procédé simple et efficace pour la synthèse de matériaux en milieux FSCs,
- l'étude de la capture réversible du CO_2 à la surface de l'oxyde de cérium.

Les milieux fluides supercritiques ont donc été sélectionnés pour la suite de l'étude sur la synthèse d'oxyde de cérium cristallin. L'intérêt des procédés expérimentaux mettant en jeu les milieux fluides supercritiques sera donc discuté dans le chapitre suivant (**Chapitre II**). Cette étude permettra de sélectionner un procédé optimal pour notre étude puis de proposer un montage expérimental qui sera mis en œuvre pour la suite de l'étude (**Chapitres III et IV**).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] N. Nabih, R. Schiller, I. Lieberwirth, E. Kockrick, R. Frind, S. Kaskel, C. Weiss, K. Landfester. Mesoporous CeO₂ nanoparticles synthesized by an inverse miniemulsion technique and their catalytic properties in methane oxidation. *Nanotechnology* **2011**, *22*, art. no. 135606.
- [2] Z.-R. Tang, Y. Zhang, Y.-J. Xu. A facile and high-yield approach to synthesize one-dimensional CeO₂ nanotubes with well-shaped hollow interior as a photocatalyst for degradation of toxic pollutants. *RSC Adv.* **2011**, *1*, 1772–1777.
- [3] W. Hernandez, O. Laguna, M. Centeno, J. Odriozola. Structural and catalytic properties of lanthanide (La, Eu, Gd) doped ceria. *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 3014–3020.
- [4] S. Chowdhury, K.-S. Lin. Synthesis and characterization of 1D ceria nanomaterials for CO oxidation and steam reforming of methanol. *J. Nanomater.* **2011**, *2011*, art. no. 157690.
- [5] S. Meher, G. Ranga Rao. Tuning, via Counter Anions, the Morphology and Catalytic Activity of CeO₂ Prepared under Mild Conditions. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *373*, 46–56.
- [6] H. Yao, Y. Yao. Ceria in automotive exhaust catalysts. I. Oxygen storage. *J. Catal.* **1984**, *86*, 254–265.
- [7] E. Putna, T. Bunluesin, X. Fan, R. Gorte, J. Vohs, R. Lakis, T. Egami. Ceria films on zirconia substrates: Models for understanding oxygen-storage properties. *Catal. Today* **1999**, *50*, 343–352.
- [8] S. Abdollahzadeh-Ghom, C. Zamani, T. Andreu, M. Epifani, J. Morante. Improvement of oxygen storage capacity using mesoporous ceria-zirconia solid solutions. *Appl. Catal. B Environ.* **2011**, *108-109*, 32–38.
- [9] C. Stanek, A. Tan, S. Owens, R. Grimes. Atomistic simulation of CeO₂ surface hydroxylation: Implications for glass polishing. *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 4157–4162.
- [10] T. Yu, I. Yong, M.-C. Kang, J. Joo, K. Jin, Y. Ho, J. Jae, T. Hyeon. Large-scale synthesis of water dispersible ceria nanocrystals by a simple sol-gel process and their use as a chemical mechanical planarization slurry. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 855–858.
- [11] D. Bouzid, N. Belkhe, T. Aliouane, Optical glass surfaces polishing by cerium oxide particles *National Conference on Materials, MATERIAUX 2010*.
- [12] M.-H. Oh, R. Singh, S. Gupta, S.-B. Cho. Polishing behaviors of single crystalline ceria abrasives on silicon dioxide and silicon nitride CMP. *Microelectron. Eng.* **2010**, *87*, 2633–2637.
- [13] S. Samiee, E. Goharshadi. Effects of different precursors on size and optical properties of ceria nanoparticles prepared by microwave-assisted method. *Mater. Res. Bull.* **2012**, *47*, 1089–1095.
- [14] G. Singh, S. Kaur, P. Kaur, D. Singh. Modification in structural and optical properties of ZnO, CeO₂ doped Al₂O₃PbO₂B₂O₃ glasses. *Physica B* **2012**, *407*, 1250–1255.
- [15] C. Kaittanis, S. Santra, A. Asati, J. Perez. A cerium oxide nanoparticle-based device for the detection of chronic inflammation via optical and magnetic resonance imaging. *Nanoscale* **2012**, *4*, 2117–2123.
- [16] J.-H. Cho, M. Bass, S. Babu, J. Dowding, W. Self, S. Seal. Up conversion luminescence of Yb³⁺+Er³⁺ codoped CeO₂ nanocrystals with imaging applications. *J. Lumin.* **2012**, *132*, 743–749.
- [17] G. Renu, V. Divya Rani, S. Nair, K. Subramanian, V.-K. Lakshmanan. Development of cerium oxide nanoparticles and its cytotoxicity in prostate cancer cells. *Adv. Sci. Lett.* **2012**, *6*, 17–25.
- [18] E. Lopez-Navarrete, A. Caballero, A. Gonzalez-Elipe, M. Ocana. Low-temperature preparation and structural characterization of Pr-doped ceria solid solutions. *J. Mater. Res.* **2002**, *17*, 797–804.
- [19] B. Steele. Appraisal of Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2} electrolytes for IT-SOFC operation at 500 °C. *Solid State Ionics* **2000**, *129*, 95–110.
- [20] D. Mesguich, C. Aymonier, J.-M. Bassat, F. Mauvy, E. You, J. Watkins. Low-temperature deposition of undoped ceria thin films in scCO₂ as improved interlayers for IT-SOFC. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5323–5330.
- [21] S. Hull, S. Norberg, I. Ahmed, S. Eriksson, D. Marrocchelli, P. Madden. Oxygen vacancy ordering within anion-deficient Ceria. *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 2815–2821.
- [22] C. Binet, M. Daturi, J.-C. Lavalley. IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states. *Catal. Today* **1999**, *50*, 207–225.

- [23] C. Binet, A. Badri, M. Boutonnet-Kizling, J. Lavalley. FTIR study of carbon monoxide adsorption on ceria: CO₂²⁻ carbonate dianion adsorbed species. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, *90*, 1023–1028.
- [24] C. Binet, M. Daturi. Methanol as an IR probe to study the reduction process in ceria-zirconia mixed compounds. *Catal. Today* **2001**, *70*, 155–167.
- [25] C. Binet, A. Jadi, J. Lamotte, J. Lavalley. Use of pyrrole as an IR spectroscopic molecular probe in a surface basicity study of metal oxides. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 123–129.
- [26] M. Daturi, C. Binet, J. Lavalley, G. Blanchard. Surface FTIR investigations on Ce_xZr_{1-x}O₂ system. *Surf. Interface Anal.* **2000**, *30*, 273–277.
- [27] M. Daturi, C. Binet, J. Lavalley, H. Vidal, J. Kaspar, M. Graziani, G. Blanchard. Influence of the activation conditions on the elimination of residual impurities on ceria-zirconia mixed oxides. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **1998**, *95*, 2048–2060.
- [28] M. Daturi, C. Binet, J.-C. Lavalley, A. Galtayries, R. Sporcken. Surface investigation on Ce_(x)Zr_(1-x)O₂ compounds. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 5717–5724.
- [29] M. Daturi, E. Finocchio, C. Binet, J. Lavalley, F. Fally, V. Perrichon. Study of bulk and surface reduction by hydrogen of Ce_xZr_{1-x}O₂ mixed oxides followed by FTIR spectroscopy and magnetic balance. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4884–4891.
- [30] M. Daturi, E. Finocchio, C. Binet, J.-C. Lavalley, F. Fally, V. Perrichon, H. Vidai, N. Hickey, J. Kaspar. Reduction of high surface area Ce₂-ZrO₂ mixed oxides. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 9186–9194.
- [31] J. Lavalley. Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules. *Catal. Today* **1996**, *27*, 377–401.
- [32] T. Zhang, J. Ma, L. Kong, P. Hing, Y. Leng, S. Chan, J. Kilner. Sinterability and ionic conductivity of coprecipitated Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ} powders treated via a high-energy ball-milling process. *J. Power Sources* **2003**, *124*, 26–33.
- [33] Z. Khakpour, A. Youzbashi, A. Maghsoudipour, K. Ahmadi. Synthesis of nanosized gadolinium doped ceria solid solution by high energy ball milling. *Powder Technol.* **2011**, *214*, 117–121.
- [34] T. Yadav, O. Srivastava. Synthesis of nanocrystalline cerium oxide by high energy ball milling. *Ceram. Int.* **2012**, *38*, 5783–5789.
- [35] L. Katta, P. Sudarsanam, B. Mallesham, B. Reddy. Preparation of silica supported ceria-lanthana solid solutions useful for synthesis of 4-methylpent-1-ene and dehydroacetic acid. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 995–1004.
- [36] Z. Wang, Y. Xin, Z. Zhang, Q. Li, Y. Zhang, L. Zhou. Synthesis of Fe-doped CeO₂ nanorods by a widely applicable coprecipitation route. *Chem. Eng. J.* **2011**, *178*, 436–442.
- [37] H.-I. Chen, H.-Y. Chang. Homogeneous precipitation of cerium dioxide nanoparticles in alcohol/water mixed solvents. *Colloids Surf., A* **2004**, *242*, 61–69.
- [38] B. Djuricic, S. Pickering. Nanostructured cerium oxide: preparation and properties of weakly-agglomerated powders. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1999**, *19*, 1925–1934.
- [39] P.-L. Chen, I.-W. Chen. Reactive cerium(IV) oxide powders by the homogeneous precipitation method. *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, *76*, 1577–1583.
- [40] X.-D. Zhou, W. Huebner, H. Anderson. Processing of nanometer-scale CeO₂ particles. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 378–382.
- [41] L. Sronek, J. Majimel, Y. Kihn, Y. Montardi, A. Tressaud, M. Feist, C. Legein, J.-Y. Buzare, M. Body, A. Demourgues. New highly divided Ce-Ca-based oxyfluorides with UV-shielding properties: Study of the Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x} and Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x-y/2}F_y series. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5110–5121.
- [42] S. Yabe, T. Sato. Cerium oxide for sunscreen cosmetics. *J. Solid State Chem.* **2003**, *171*, 7–11.
- [43] H. Wang, J.-J. Zhu, J.-M. Zhu, X.-H. Liao, S. Xu, T. Ding, H.-Y. Chen. Preparation of nanocrystalline ceria particles by sonochemical and microwave assisted heating methods. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 3794–3799.
- [44] X.-D. Zhou, W. Huebner, H. Anderson. Room-temperature homogeneous nucleation synthesis and thermal stability of nanometer single crystal CeO₂. *Appl Phys Lett* **2002**, *80*, 3814–3816.
- [45] M. Yamashita, K. Kameyama, S. Yabe, S. Yoshida, Y. Fujishiro, T. Kawai, T. Sato. Synthesis and microstructure of ceria doped ceria as UV filters. *J. Mater. Sci.* **2002**, *37*, 683–687.

- [46] N.-C. Wu, E.-W. Shi, Y.-Q. Zheng, W.-J. Li. Effect of pH of medium on hydrothermal synthesis of nanocrystalline cerium(IV) oxide powders. *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, *85*, 2462–2468.
- [47] A. S. Deshpande, N. Pinna, P. Beato, M. Antonietti, M. Niederberger. Synthesis and Characterization of Stable and Crystalline Ce_{1-x}Zr_xO₂ Nanoparticle Sols. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2599–2604.
- [48] T. Sreeremya, A. Krishnan, S. Iyengar, S. Ghosh. Ultra-thin cerium oxide nanostructures through a facile aqueous synthetic strategy. *Ceram. Int.* **2012**, *38*, 3023–3028.
- [49] N. Renuka. Structural characteristics of quantum-size ceria nano particles synthesized via simple ammonia precipitation. *J. Alloys Compd.* **2012**, *513*, 230–235.
- [50] A. Vantomme, Z.-Y. Yuan, G. Du, B.-L. Su. Surfactant-assisted large-scale preparation of crystalline CeO₂ nanorods. *Langmuir* **2005**, *21*, 1132–1135.
- [51] N. Laosiripojana, W. Sutthisripok, S. Assabumrungrat. Reactivity of high surface area CeO₂ synthesized by surfactant-assisted method to ethanol decomposition with and without steam. *Chem. Eng. J.* **2007**, *127*, 31–38.
- [52] D. Terribile, A. Trovarelli, J. Llorca, C. De Leitenburg, G. Dolcetti. The synthesis and characterization of mesoporous high-surface area ceria prepared using a hybrid organic/inorganic route. *J. Catal.* **1998**, *178*, 299–308.
- [53] Z. Wu, J. Zhang, R. Benfield, Y. Ding, D. Grandjean, Z. Zhang, X. Ju. Structure and chemical transformation in cerium oxide nanoparticles coated by surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB): An X-ray absorption spectroscopic study. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4569–4577.
- [54] M. Brigante, P. Schulz. Cerium(IV) oxide: Synthesis in alkaline and acidic media, characterization and adsorption properties. *Chem. Eng. J.* **2012**, *191*, 563–570.
- [55] O. Tunusoglu, R. Munoz-Espi, R., U. Akbey, M. Demir. Surfactant-assisted formation of organophilic CeO₂ nanoparticles. *Colloids Surf., A* **2012**, *395*, 10–17.
- [56] A. Bumajdad, M. Zaki, J. Eastoe, L. Pasupulety. Microemulsion-based synthesis of CeO₂ powders with high surface area and high-temperature stabilities. *Langmuir* **2004**, *20*, 11223–11233.
- [57] A. Fontana, P. De Maria, G. Siani, B. H. Robinson. Kinetics of breakdown of vesicles from didodecyldimethylammonium bromide induced by single chain surfactants and by osmotic stress in aqueous solution. *Colloids Surf., B* **2003**, *32*, 365–374.
- [58] A. Bumajdad, J. Eastoe, A. Mathew. Cerium oxide nanoparticles prepared in self-assembled systems. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2009**, *147-148*, 56–66.
- [59] S. Sathyamurthy, K. Leonard, R. Dabestani, M. Paranthaman. Reverse micellar synthesis of cerium oxide nanoparticles. *Nanotechnology* **2005**, *16*, 1960–1964.
- [60] Y. Mei, Y. Han, Y. Li, W. Wang, Z. Nie. Measurement of microemulsion zone and preparation of monodispersed cerium oxide nanoparticles by W/O microemulsion method. *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 3068–3072.
- [61] A. Hadi, I. Yaacob. Novel synthesis of nanocrystalline CeO₂ by mechanochemical and water-in-oil microemulsion methods. *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 93–96.
- [62] S. Patil, S. Kuiry, S. Seal, R. Vanfleet. Synthesis of nanocrystalline ceria particles for high temperature oxidation resistant coating. *J. Nanopart. Res.* **2002**, *4*, 433–438.
- [63] Z. Wu, L. Guo, H. Li, R. Benfield, Q. Yang, D. Grandjean, Q. Li, H. Zhu. Cerium oxide nanoparticles coated by surfactant sodium bis(2-ethylhexyl) sulphosuccinate (AOT): Local atomic structures and x-ray absorption spectroscopic studies. *J. Phys. Condens. Matter* **2001**, *13*, 5269–5283.
- [64] Z. Wu, L. Guo, H. Li, Q. Yang, Q. Li, H. Zhu. EXAFS study on the local atomic structures around Ce in CeO₂ nanoparticles. *Mater. Sci. Eng., A* **2000**, *286*, 179–182.
- [65] J. Bai, Z. Xu, Y. Zheng, H. Yin. Shape control of CeO₂ nanostructure materials in microemulsion systems. *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 1287–1290.
- [66] J.-S. Lee, J.-S. Lee, S.-C. Choi. Synthesis of nano-sized ceria powders by two-emulsion method using sodium hydroxide. *Mater. Lett.* **2005**, *59*, 395–398.
- [67] T. Masui, K. Fujiwara, K.-I. Machida, G.-Y. Adachi, T. Sakata, H. Mori. Characterization of Cerium(IV) Oxide Ultrafine Particles Prepared Using Reversed Micelles. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2197–2204.

- [68] A. Giannakas, A. Ladavos, P. Pomonis. Preparation, characterization and investigation of catalytic activity for NO + CO reaction of LaMnO₃ and LaFeO₃ perovskites prepared via microemulsion method. *Appl. Catal. B Environ.* **2004**, *49*, 147–148.
- [69] Y. He, B. Yang, G. Cheng. On the oxidative coupling of methane with carbon dioxide over CeO₂/ZnO nanocatalysts. *Catal. Today* **2004**, *98*, 595–600.
- [70] S. Nassos, E. Svensson, M. Nilsson, M. Boutonnet, S. Jaras. Microemulsion-prepared Ni catalysts supported on cerium-lanthanum oxide for the selective catalytic oxidation of ammonia in gasified biomass. *Appl. Catal. B Environ.* **2006**, *64*, 96–102.
- [71] C. Yeung, F. Meunier, R. Burch, D. Thompsett, S. Tsang. Comparison of new microemulsion prepared "Pt-in-ceria" catalyst with conventional "Pt-on-ceria" catalyst for water-gas shift reaction. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 8540–8543.
- [72] M. Boutonnet, S. Logdberg, E. Elm Svensson. Recent developments in the application of nanoparticles prepared from w/o microemulsions in heterogeneous catalysis. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2008**, *13*, 270–286.
- [73] S. Supakanapitak, V. Boonamnuayvitaya, S. Jarudilokkul. Synthesis of nanocrystalline CeO₂ particles by different emulsion methods. *Mater. Res. Bull.* **2012**, *67*, 83–92.
- [74] K. Nagy, I. Dekany. Preparation of nanosize cerium oxide particles in W/O microemulsions. *Colloids Surf., A* **2009**, *345*, 31–40.
- [75] G. Sahoo, N. Dutta. Studies on emulsion liquid membrane extraction of cephalexin. *J. Membr. Sci.* **1998**, *145*, 15–26.
- [76] T. Deng, Y. Dai, J. Wang. A new kind of dispersion - Colloidal emulsion aphrons. *Colloids Surf., A* **2005**, *266*, 97–105.
- [77] Y. He. Nanostructured CeO₂ microspheres synthesized by a novel surfactant-free emulsion. *Powder Technology* **2005**, *155*, 1–4.
- [78] S. Mukherjee, V. Bedekar, A. Patra, P. Sastry, A. Tyagi. Study of agglomeration behavior of combustion-synthesized nano-crystalline ceria using new fuels. *J. Alloys Compd.* **2008**, *466*, 493–497.
- [79] M. Sujana, K. Chattopadhyay, S. Anand. Characterization and optical properties of nano-ceria synthesized by surfactant-mediated precipitation technique in mixed solvent system. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 7405–7409.
- [80] M. Kishida, T. Hanaoka, W. Kim, H. Nagata, K. Wakabayashi. Size control of rhodium particles of silica-supported catalysts using water-in-oil microemulsion. *Appl Surf Sci* **1997**, *121-122*, 347–350.
- [81] Y. He, B. Yang, G. Cheng. Controlled synthesis of CeO₂ nanoparticles from the coupling route of homogenous precipitation with microemulsion. *Mater. Lett.* **2003**, *57*, 1880–1884.
- [82] P. Mutin, A. Vioux. Nonhydrolytic processing of oxide-based materials: Simple routes to control homogeneity, morphology, and nanostructure. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 582–596.
- [83] M. Niederberger, G. Garnweitner. Organic reaction pathways in the nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7282–7302.
- [84] S. Depner, K. Kort, C. Jaye, D. Fischer, S. Banerjee. Nonhydrolytic synthesis and electronic structure of ligand-capped CeO₂-delta and CeOCl nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14126–14134.
- [85] T. Omata, S. Sasai, Y. Goto, M. Ueda, S. Otsuka-Yao-Matsuo. Synthesis of CeO₂, ZrO₂ nanocrystals, and core-shell-type nanocomposites. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A2269–A2273.
- [86] Z. Wang, Z. Quan, J. Lin. Remarkable changes in the optical properties of CeO₂ nanocrystals induced by lanthanide ions doping. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5237–5242.
- [87] H. Gu, M. D. Soucek. Preparation and Characterization of Monodisperse Cerium Oxide Nanoparticles in Hydrocarbon Solvents. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1103–1110.
- [88] H. Zhou, Y. Zhang, H. Mai, X. Sun, Q. Liu, W. Song, C. Yan. Spontaneous organization of uniform CeO₂ nanoflowers by 3D oriented attachment in hot surfactant solutions monitored with an in situ electrical conductance technique. *Chemistry* **2008**, *14*, 3380–3390.
- [89] R. Si, Y.-W. Zhang, L.-P. You, C.-H. Yan. Rare-Earth Oxide Nanopolyhedra, Nanoplates, and Nanodisks. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3256–3260.
- [90] Z.-X. Li, L.-L. Li, Q. Yuan, W. Feng, J. Xu, L.-D. Sun, W.-G. Song, C.-H. Yan. Sustainable and facile route to nearly monodisperse spherical aggregates of CeO₂ nanocrystals with ionic liquids and their catalytic activities for CO oxidation. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 18405–18411.

- [91] C. Aymonier, P. Beslin, C. Jolival, F. Cansell. Hydrothermal oxidation of a nitrogen-containing compound: The fenuron. *J. Supercrit. Fluids* **2000**, *17*, 45–54.
- [92] M. Hirano, E. Kato. The hydrothermal synthesis of ultrafine cerium(IV) oxide powders. *J. Mater. Sci. Lett.* **1996**, *15*, 1249–1250.
- [93] Y.-W. Zhang, R. Si, C.-S. Liao, C.-H. Yan, C.-X. Xiao, Y. Kou. Facile alcohothermal synthesis, size-dependent ultraviolet absorption, and enhanced CO conversion activity of ceria nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10159–10167.
- [94] C. Sun, H. Li, H. Zhang, Z. Wang, L. Chen. Controlled synthesis of CeO₂ nanorods by a solvothermal method. *Nanotechnology* **2005**, *16*, 1454–1463.
- [95] M. Niederberger, G. Garnweitner, J. Ba, J. Polleux, N. Pinna. Nonaqueous synthesis, assembly and formation mechanisms of metal oxide nanocrystals. *Int. J. Nanotechnol.* **2007**, *4*, 263–281.
- [96] Q. Wu, F. Zhang, P. Xiao, H. Tao, X. Wang, Z. Hu, Y. Lu. Great influence of anions for controllable synthesis of CeO₂ nanostructures: From nanorods to nanocubes. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17076–17080.
- [97] R. Si, Y.-W. Zhang, L.-P. You, C.-H. Yan. Self-organized monolayer of nanosized ceria colloids stabilized by poly(vinylpyrrolidone). *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 5994–6000.
- [98] C. Wang, W. Zhang, Y. Qian. Preparation of nanocrystalline ceria in CCl₄. *Mater. Sci. Eng. B Solid State Mater. Adv. Technol.* **2002**, *94*, 170–175.
- [99] S. Yang, L. Gao. Controlled synthesis and self-assembly of CeO₂ nanocubes. *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, *128*, 9330–9331.
- [100] P. Huang, F. Wu, B. Zhu, X. Gao, H. Zhu, T. Yan, W. Huang, S. Wu, D. Song. CeO₂ nanorods and gold nanocrystals supported on CeO₂ nanorods as catalyst. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19169–19174.
- [101] F. Zhou, X. Zhao, H. Xu, C. Yuan. CeO₂ spherical crystallites: Synthesis, formation mechanism, size control, and electrochemical property study. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1651–1657.
- [102] P. Singh, M. Hegde. Controlled synthesis of nanocrystalline CeO₂ and Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} (M=Zr, Y, Ti, Pr and Fe) solid solutions by the hydrothermal method: Structure and oxygen storage capacity. *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 3248–3256.
- [103] E. Tani, M. Yoshimura, S. Somiya. Crystallization and crystal growth of CeO₂ under hydrothermal conditions. *J. Mater. Sci. Lett.* **1982**, *1*, 461–462.
- [104] C. Pan, D. Zhang, L. Shi. CTAB assisted hydrothermal synthesis, controlled conversion and CO oxidation properties of CeO₂ nanoplates, nanotubes, and nanorods. *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 1298–1306.
- [105] L. Yan, R. Yu, J. Chen, X. Xing. Template-free hydrothermal synthesis of CeO₂ nano-octahedrons and nanorods: Investigation of the morphology evolution. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 1474–1477.
- [106] R. Yu, L. Yan, P. Zheng, J. Chen, X. Xing. Controlled synthesis of CeO₂ flower-like and well-aligned nanorod hierarchical architectures by a phosphate-assisted hydrothermal Route. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19896–19900.
- [107] D. Zhang, T. Yan, C. Pan, L. Shi, J. Zhang. Carbon nanotube-assisted synthesis and high catalytic activity of CeO₂ hollow nanobeads. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *113*, 527–530.
- [108] G. Chen, C. Xu, X. Song, S. Xu, Y. Ding, S. Sun. Template-free synthesis of single-crystalline-like CeO₂ hollow nanocubes. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 4449–4453.
- [109] L. Yan, X. Xing, R. Yu, J. Deng, J. Chen, G. Liu. Facile alcohothermal synthesis of large-scale ceria nanowires with organic surfactant assistance. *Physica B* **2007**, *390*, 59–64.
- [110] H.-X. Mai, L.-D. Sun, Y.-W. Zhang, R. Si, W. Feng, H.-P. Zhang, H.-C. Liu, C.-H. Yan. Shape-selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 24380–24385.
- [111] Z. Ji, X. Wang, H. Zhang, S. Lin, H. Meng, B. Sun, S. George, T. Xia, A. Nel, J. Zink. Designed synthesis of CeO₂ nanorods and nanowires for studying toxicological effects of high aspect ratio nanomaterials. *ACS Nano* **2012**, *6*, 5366–5380.
- [112] Z. Guo, F. Du, G. Li, Z. Cui. Synthesis and characterization of single-crystal Ce(OH)CO₃ and CeO₂ triangular microplates. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4167–4169.

- [113] M. Sun, G. Zou, S. Xu, X. Wang. Nonaqueous synthesis, characterization and catalytic activity of ceria nanorods. *Mater. Chem. Phys.* **2012**, *134*, 912–920.
- [114] G. Chen, C. Xu, X. Song, W. Zhao, Y. Ding, S. Sun. Interface reaction route to two different kinds of CeO₂ nanotubes. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 723–728.
- [115] S. Wang, F. Gu, C. Li, H. Cao. Shape-controlled synthesis of CeOHCO₃ and CeO₂ microstructures. *J. Cryst. Growth* **2007**, *307*, 386–394.
- [116] E. Mercadelli, G. Ghetti, A. Sanson, R. Bonelli, S. Albonetti. Synthesis of CeO₂ nanoaggregates of complex morphology. *Ceram. Int.* **2012**, in press.
- [117] W. Mahmoud, A. Faidah. Microwave assisted hydrothermal synthesis of engineered cerium oxide nanopowders. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2012**, *32*, 3537–3541.
- [118] E. Goharshadi, S. Samiee, P. Nancarrow. Fabrication of cerium oxide nanoparticles: Characterization and optical properties. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *356*, 473–480.
- [119] C. Shen, D. Ruest. Production of diglycolic acid by nitric acid oxidation of diethylene glycol. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1980**, *19*, 401–404.
- [120] C. Ho, J. Yu, T. Kwong, A. Mak, S. Lai. Morphology-controllable synthesis of mesoporous CeO₂ nano- and microstructures. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4514–4522.
- [121] T. Yu, J. Joo, Y. Park, T. Hyeon. Large-scale nonhydrolytic sol-gel synthesis of uniform-sized ceria nanocrystals with spherical, wire, and tadpole shapes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7411–7414.
- [122] S. Takami, S. Ohara, T. Adschiri, Y. Wakayama, T. Chikyow. Continuous synthesis of organic-inorganic hybridized cubic nanoassemblies of octahedral cerium oxide nanocrystals and hexanedioic acid. *Dalton Trans.* **2008**, 5442–5446.
- [123] S. Kuchibhatla, A. Karakoti, S. Seal. Hierarchical assembly of inorganic nanostructure building blocks to octahedral superstructures - A true template-free self-assembly. *Nanotechnology* **2007**, *18*, art. no. 075303.
- [124] Z. Wang, X. Feng. Polyhedral shapes of CeO₂ nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 13563–13566.
- [125] T. Adschiri, K. Kanazawa, K. Arai. Rapid and Continuous Hydrothermal Synthesis of Boehmite Particles in Subcritical and Supercritical Water. *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, *75*, 2615–2618.
- [126] T. Adschiri, K. Kanazawa, K. Arai. Rapid and Continuous Hydrothermal Crystallization of Metal Oxide Particles in Supercritical Water. *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, *75*, 1019–1022.
- [127] Y. Hakuta, S. Onai, H. Terayama, T. Adschiri, K. Arai. Production of ultra-fine ceria particles by hydrothermal synthesis under supercritical conditions. *J. Mater. Sci. Lett.* **1998**, *17*, 1211–1213.
- [128] T. Sato, A. Okuwaki. Preparation of ceramic powders using supercritical nonaqueous solvents. *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.* **1994**, *41*, 1203–1208.
- [129] S. Yin, Y. Fujishiro, T. Sato. Characterisation of ceria and yttria co-doped zirconia crystallised in supercritical methanol. *Br. Ceram. Trans.* **1996**, *95*, 258–262.
- [130] C. Aymonier, A. Loppinet-Serani, H. Reveron, Y. Garrabos, F. Cansell. Review of supercritical fluids in inorganic materials science. *J. Supercrit. Fluids* **2006**, *38*, 242–251.
- [131] F. Cansell, C. Aymonier. Design of functional nanostructured materials using supercritical fluids. *J. Supercrit. Fluids* **2009**, *47*, 508–516.
- [132] A. Loppinet-Serani, C. Aymonier, F. Cansell. Supercritical water for environmental technologies. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2010**, *85*, 583–589.
- [133] C. Aymonier, A. Erriguible, S. Marre, A. Serani, F. Cansell. Processes using supercritical fluids: A sustainable approach for the design of functional nanomaterials. *Int. J. Chem. Reactor Eng.* **2007**, *5*.
- [134] J. Dahl, B. Maddux, J. Hutchison. Toward greener nanosynthesis. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2228–2269.
- [135] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry & Physics, 89th Edition (2008-2009)*, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, **2009**.
- [136] A.-Z. Chen, X.-M. Pu, G.-F. Yin, C. Zhao, S.-B. Wang, Y.-G. Liu, G.-Y. Wang, Y.-Q. Kang. Study of lysozyme-polymer composite microparticles in supercritical CO₂. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *125*, 3175–3183.
- [137] K. Goren, O. Okan, L. Chen, L. Schadler, R. Ozisik. Supercritical carbon dioxide assisted dispersion and distribution of silica nanoparticles in polymers. *J. Supercrit. Fluids* **2012**, *67*, 108–113.

- [138] Z. Guo, A. Burley, K. Koelling, I. Kusaka, L. Lee, D. Tomasko. CO₂ bubble nucleation in polystyrene: Experimental and modeling studies. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *125*, 2170–2186.
- [139] S. Marre, F. Cansell, C. Aymonier. Tailor-made surface properties of particles with a hydrophilic or hydrophobic polymer shell mediated by supercritical CO₂. *Langmuir* **2008**, *24*, 252–258.
- [140] M. Pourasghar, S. Fatemi, A. Vatanara, A. Rouholamini Najafabadi. Production of ultrafine drug particles through rapid expansion of supercritical solution; a statistical approach. *Powder Technol.* **2012**, *225*, 21–26.
- [141] P. Vitoux, M. Majimel, T. Tassaing, J. Letourneau, F. Cansell, C. Aymonier. Application of polymer swelling by scCO₂ to the synthesis of polymer/metal nanocomposites. *Diffus. Def. Data. Pt. B* **2009**, *151*, 24–29.
- [142] M. Devaraju, S. Yin, T. Sato. Eu³⁺:Y₂O₃ microspheres and microcubes: A supercritical synthesis and characterization. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4698–4704.
- [143] A. Nugroho, B. Veriansyah, S. Kim, B. Lee, J. Kim, Y.-W. Lee. Continuous synthesis of surface-modified nanoparticles in supercritical methanol: A facile approach to control dispersibility. *Chem. Eng. J.* **2012**, *193-194*, 146–153.
- [144] Y. Hakuta, K. Sue, Y. Takebayashi, S. Yoda, T. Furuya, H. Takashima. Preparation of rare-earth doped zirconia nanoparticles via supercritical hydrothermal method for luminescence properties. *Key Eng. Mater.* **2012**, *512-515*, 59–64.
- [145] J.-L. Mi, T. Jensen, P. Hald, J. Overgaard, M. Christensen, B. Iversen. Glucose-assisted continuous flow synthesis of Bi₂Te₃ nanoparticles in supercritical/near-critical water. *J. Supercrit. Fluids* **2012**, *67*, 84–88.
- [146] G. Cao, *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*, University of Washington, Imperial College Press, **2004**.
- [147] S. Bristow, T. Shekunov, B. Shekunov, P. York. Analysis of the supersaturation and precipitation process with supercritical CO₂. *J. Supercrit. Fluids* **2001**, *21*, 257–271.
- [148] R. O. Fournier, R. W. Potter II. An equation correlating the solubility of quartz in water from 25 °C to 900 °C at pressures up to 10,000 bars. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1982**, *46*, 1969–1973.
- [149] J. Robson. Modelling the overlap of nucleation, growth and coarsening during precipitation. *Acta Mater.* **2004**, *52*, 4669–4676.
- [150] T. Adschiri, Y. Hakuta, K. Arai. Hydrothermal synthesis of metal oxide fine particles at supercritical conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 4901–4907.
- [151] T. Adschiri, Y. Hakuta, K. Sue, K. Arai. Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles at Supercritical Conditions. *J. Nanopart. Res.* **2001**, *3*, 227–235.
- [152] R. Smith, Z. Fang. Properties and phase equilibria of fluid mixtures as the basis for developing green chemical processes. *Fluid Phase Equilib.* **2011**, *302*, 65–73.
- [153] A. Cabanas, J. Darr, E. Lester, M. Poliakoff. A continuous and clean one-step synthesis of nano-particulate Ce(1-x)Zr(x)O₂ solid solutions in near-critical water. *Chem. Commun.* **2000**, 901–902.
- [154] J.-R. Kim, W.-J. Myeong, S.-K. Ihm. Characteristics in oxygen storage capacity of ceria-zirconia mixed oxides prepared by continuous hydrothermal synthesis in supercritical water. *Appl. Catal. B Environ.* **2007**, *71*, 57–63.
- [155] E. Lester, P. Blood, J. Denyer, D. Giddings, B. Azzopardi, M. Poliakoff. Reaction engineering: The supercritical water hydrothermal synthesis of nano-particles. *J. Supercrit. Fluids* **2006**, *37*, 209–214.
- [156] C. Tyrsted, J. Becker, P. Hald, M. Bremholm, J. Pedersen, J. Chevallier, Y. Cerenius, S. Iversen, B. Iversen. In-Situ Synchrotron Radiation Study of Formation and Growth of Crystalline CexZr_{1-x}O₂ Nanoparticles Synthesized in Supercritical Water. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1814–1820.
- [157] D. Sayle, S. Maicananu, G. Watson. Atomistic models for CeO₂(111), (110), and (100) nanoparticles, supported on yttrium-stabilized zirconia. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11429–11439.
- [158] J. Zhang, S. Ohara, M. Umetsu, T. Naka, Y. Hatakeyama, T. Adschiri. Colloidal ceria nanocrystals: A tailor-made crystal morphology in supercritical water. *Adv. Mater* **2007**, *19*, 203–206.

- [159] K. Kaneko, K. Inoke, B. Freitag, A. Hungria, P. Midgley, T. Hansen, J. Zhang, S. Ohara, T. Adschiri. Structural and morphological characterization of cerium oxide nanocrystals prepared by hydrothermal synthesis. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 421–425.
- [160] J. Kim, Y.-S. Park, B. Veriansyah, J.-D. Kim, Y.-W. Lee. Continuous synthesis of surface-modified metal oxide nanoparticles using supercritical methanol for highly stabilized nanofluids. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6301–6303.
- [161] Y. Aronoff, B. Chen, G. Lu, C. Seto, J. Schwartz, S. Bernasek. Stabilization of self-assembled monolayers of carboxylic acids on native oxides of metals. *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, *119*, 259–262.
- [162] V. Bolis, G. Magnacca, G. Cerrato, C. Morterra. Microcalorimetric and IR-spectroscopic study of the room temperature adsorption of CO₂ on pure and sulphated t-ZrO₂. *Thermochim. Acta.* **2001**, *379*, 147–161.
- [163] J. E. Tackett. FT-IR characterization of metal acetates in aqueous solution. *Appl. Spectrosc.* **1989**, *43*, 483–489.
- [164] M. Kim, H.-S. Lee, Y. Shin, K. Ahn, Y.-S. Youn, J. Kim, Y.-W. Lee. Vegetable oil aided hydrothermal synthesis of cerium oxide nanocrystals. *Korean J. Chem. Eng.* **2012**, 1–3.
- [165] P. Savage. Organic Chemical Reactions in Supercritical Water. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 603–621.
- [166] K. J. Ziegler, R. C. Doty, K. P. Johnston, B. A. Korgel. Synthesis of Organic Monolayer-Stabilized Copper Nanocrystals in Supercritical Water. *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, *123*, 7797–7803.
- [167] B. Veriansyah, H. Park, J.-D. Kim, B. K. Min, Y. H. Shin, Y.-W. Lee, J. Kim. Characterization of surface-modified ceria oxide nanoparticles synthesized continuously in supercritical methanol. *J. Supercrit. Fluids* **2009**, *50*, 283–291.
- [168] B. Veriansyah, J.-D. Kim, B. Min, Y. Shin, Y.-W. Lee, J. Kim. Continuous synthesis of surface-modified zinc oxide nanoparticles in supercritical methanol. *J. Supercrit. Fluids* **2010**, *52*, 76–83.
- [169] B. Veriansyah, M.-S. Chun, J. Kim. Surface-modified cerium oxide nanoparticles synthesized continuously in supercritical methanol: Study of dispersion stability in ethylene glycol medium. *Chem. Eng. J.* **2011**, *168*, 1346–1351.
- [170] Y. Hiejima, Y. Kajihara, H. Kohno, M. Yao. Dielectric relaxation measurements on methanol up to the supercritical region. *J. Phys. Condens. Matter* **2001**, *13*, 10307–10320.
- [171] D. Fernandez, A. Goodwin, E. Lemmon, J. Levelt Sengers, R. Williams. A formulation for the static permittivity of water and steam at temperatures from 238 K to 873 K at pressures up to 1200 MPa, including derivatives and Debye-Huckel coefficients. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1997**, *26*, 1125–1166.
- [172] S. Pahari, T. Adschiri, A. Panda. Synthesis of monodispersed nanocrystalline materials in supercritical ethanol: A generalized approach. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 10377–10383.
- [173] G. Hutchings. Catalyst Synthesis Using Supercritical Carbon Dioxide: A Green Route to High Activity Materials. *Top. Catal.* **2009**, 1–6.



Développement d'un procédé pour la
synthèse continue d'oxyde de cérium en
milieux fluides supercritiques

Sommaire

Chapitre II

II-1. Introduction.....	65
II.2. Procédés de synthèse en milieux fluides supercritiques	65
<i>II-2.1. Synthèse de nanostructures en réacteur fermé</i>	<i>66</i>
<i>II-2.2. Synthèse de nanostructures en réacteur continu.....</i>	<i>68</i>
<i>II-2.3. Bilan – Choix d'un procédé de synthèse d'oxyde de cérium en milieux fluides supercritiques</i>	<i>73</i>
II.3. Paramètres opératoires et propriétés physico-chimiques essentielles pour la synthèse continue d'oxyde de cérium en milieux FSCs	75
<i>II-3.1. Influence des paramètres opératoires sur la synthèse</i>	<i>75</i>
<i>II-3.2. Détermination de la masse volumique en conditions supercritiques.....</i>	<i>76</i>
II.4. Optimisation du montage expérimental pour la synthèse continue d'oxyde de cérium en milieux fluides supercritiques.....	78
<i>II-4.1. Le réacteur – Choix des matériaux.....</i>	<i>79</i>
<i>II-4.2. Montage pour les études préliminaires (Montage A).....</i>	<i>80</i>
<i>II-4.3. Montage optimisé (Montage B)</i>	<i>82</i>
II.5. Techniques de caractérisation	83
<i>II-5.1. Techniques générales d'analyse des poudres de CeO₂.....</i>	<i>84</i>
II-5.1.1. Diffraction des Rayons X sur poudres (DRX)	84
II-5.1.2. Microscopie Electronique à Transmission (MET)	85
II-5.1.3. Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	86
II-5.1.4. Surface spécifique en BET	86
<i>II-5.2. Caractérisation des poudres fonctionnalisées.....</i>	<i>87</i>
<i>II-5.3. Caractérisation des poudres dopées.....</i>	<i>87</i>
II-5.3.1. Spectroscopie d'émission atomique en ICP	87
II-5.3.2. Microsonde chimique	88
II-5.3.3. Spectroscopie X à dispersion d'énergie couplée à la microscopie électronique à balayage par transmission (STEM-EDX).....	88

<i>II-5.4. Caractérisation de l'adsorption du CO₂ sur l'oxyde de cérium</i>	88
II-6. Conclusion	88
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	91

II-1. Introduction

Le chapitre précédent a permis de positionner les milieux fluides supercritiques (FSCs) en tant que systèmes réactionnels pour la synthèse d'oxyde de cérium. L'utilisation de ces milieux impose des conditions opératoires (pression et température) nécessitant des procédés adaptés. Ce chapitre a pour objectifs de définir l'ensemble des paramètres permettant de développer un procédé de synthèse d'oxyde de cérium, puis de présenter le montage expérimental qui a été réalisé dans le cadre de ces travaux de thèse.

Dans une première partie, nous présenterons les procédés de synthèse en milieux fluides supercritiques actuellement utilisés, en se limitant à la description des procédés voués à la synthèse d'oxyde de cérium, et de quelques oxydes métalliques ou de terres rares.

Dans un second temps, l'influence des paramètres opératoires et la détermination des propriétés physico-chimiques des fluides supercritiques seront proposées.

Enfin, l'analyse des spécificités de ces différents procédés aboutira à la présentation de deux montages expérimentaux destinés à la synthèse d'oxyde de cérium en milieux fluides supercritiques, montages développés au cours de ces travaux de thèse. De plus, les techniques de caractérisation sélectionnées pour les matériaux ainsi produits seront présentées pour clore ce chapitre.

II.2. Procédés de synthèse en milieux fluides supercritiques

Depuis le début des années 1990, de nombreux travaux de recherche se sont consacrés aux applications liées à l'utilisation des milieux fluides supercritiques. En effet, de par leurs propriétés uniques énumérées précédemment (**Chapitre I**), les fluides supercritiques sont utilisés pour des applications aussi diverses que la production de biodiesel (dans le méthanol supercritique - scMeOH) [1], la mise en forme et l'encapsulation de médicaments dans des molécules hydrosolubles (dans le CO₂ supercritique – scCO₂) [2] ou encore le recyclage des composites/plastiques (dans l'eau supercritique – scH₂O) [3]. Ces propriétés ont également été mises à profit pour la synthèse de matériaux aussi bien inorganiques qu'organiques, mais également pour la synthèse de matériaux fonctionnels nanostructurés (notamment dans le domaine des matériaux inorganiques ou hybrides) [4, 5]. La **Figure II-1** illustre schématiquement la stratégie développée à l'ICMCB pour l'obtention de matériaux fonctionnels nanostructurés à partir d'un précurseur métallique.

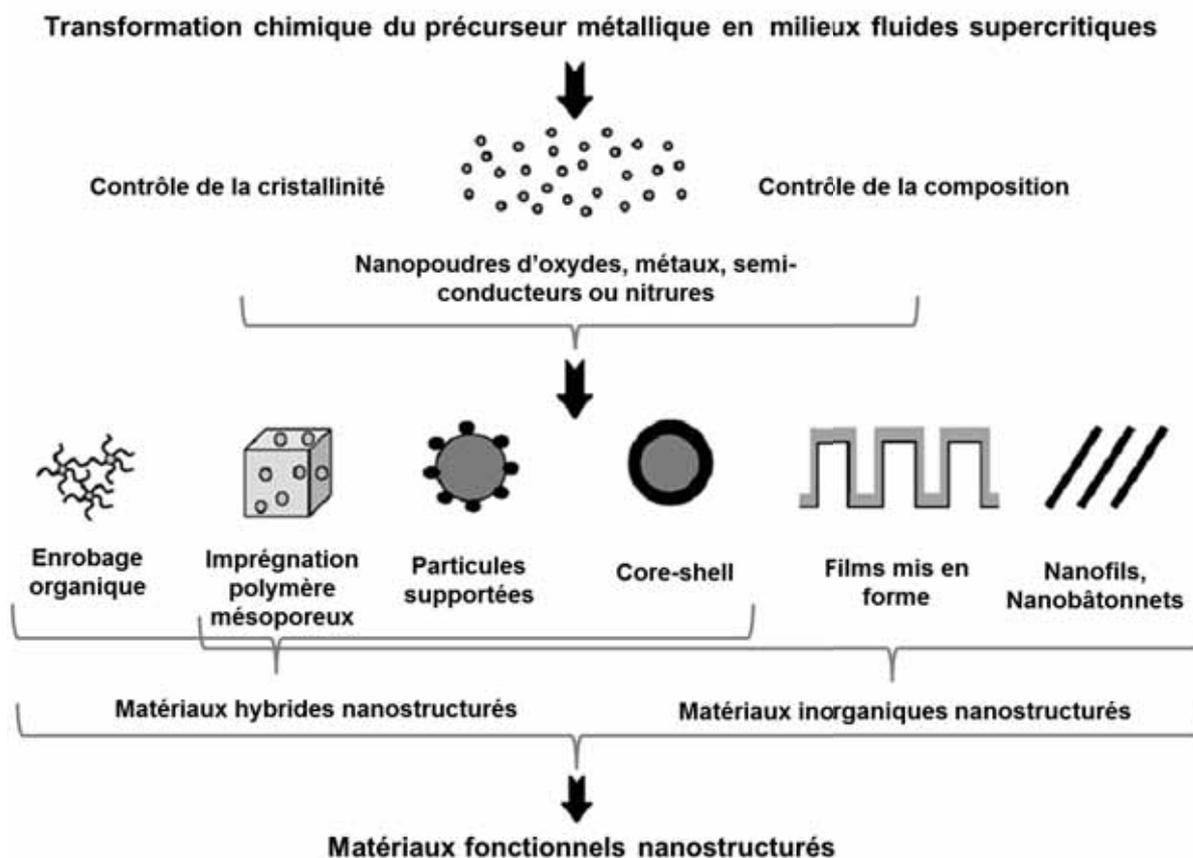


Figure II-1. Stratégies pour la synthèse de matériaux fonctionnels nanostructurés à partir de précurseurs métalliques.

Cette partie est consacrée à la présentation de quelques procédés de synthèse de matériaux en milieux fluides supercritiques. Nous nous intéresserons aux procédés de synthèse en mode fermé et en mode continu. Ceci nous permettra de déterminer le montage expérimental le plus approprié pour ces travaux de thèse sur la synthèse de nanoparticules cristallines d'oxyde de cérium. Dans cette optique, nous concentrerons notre attention sur les procédés permettant la synthèse de matériaux inorganiques par transformation chimique en milieux fluides supercritiques. Les procédés mettant en œuvre une transformation physique pour mettre en forme des matériaux (procédés RESS, SAS, ...) ne seront donc pas abordés [6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13].

II-2.1. Synthèse de nanostructures en réacteur fermé

La synthèse en réacteur fermé (ou « batch ») est une technique de synthèse non-continue. Les précurseurs, solvants et autres composants nécessaires à la réaction sont injectés dans un réacteur porté en pression et température. Les produits de réaction sont récupérés en fin de manipulation après dépressurisation et refroidissement du système.

Le procédé fermé est une technique très utile pour la synthèse de produits bien cristallisés et de monocristaux de tailles élevées nécessitant de longs temps de séjour [4, 14]. Ainsi, Pommier *et al.* ont pu obtenir des cristaux submicroniques de MgO ou CrO₃ par traitement dans le méthanol supercritique ou encore de MgAl₂O₄ dans l'éthanol supercritique (scEtOH), pour des temps de séjour allant de plusieurs minutes à l'heure [15, 16, 17]. Ils ont également synthétisé des membranes en TiO₂ supportées sur de l'alumine dans l'isopropanol supercritique (sciPrOH) en utilisant le schéma représenté en **Figure II-2** [18, 19, 20]. Pour cela, ils introduisent un mélange de tétraisopropoxyde de titane solubilisé

dans de l'isopropanol dans le réacteur où se trouve le support en alumine. Le milieu est porté à 300 °C ($5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$) et 10 MPa pour un temps de réaction de 4 à 6 min avant la dépressurisation et le refroidissement du système sous azote. Ce type de procédé fermé peut être transposé à l'élaboration de matériaux inorganiques en milieux fluides supercritiques : une ou plusieurs lignes d'injection pour les précurseurs et solvants, un réacteur en acier inoxydable avec système de chauffe et un système de refroidissement (bain de glace ou bouteille d'azote).

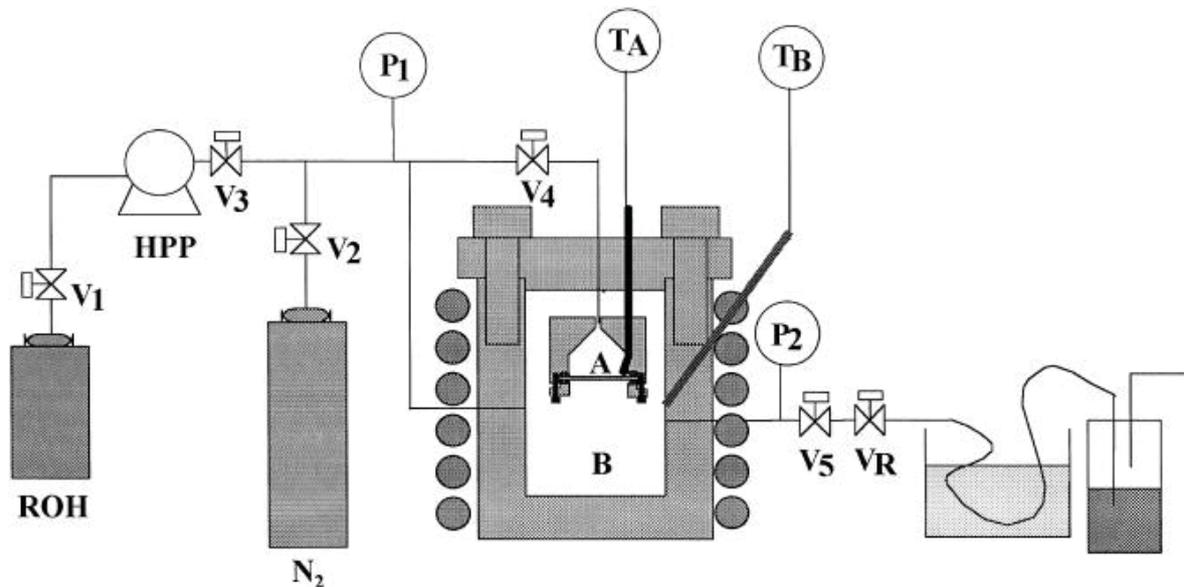


Figure II-2. Schéma expérimental de dépôt sur des membranes en milieux fluides supercritiques. (HPP : pompe haute pression ; V₁-V₅ : vannes ; V_R : vanne de régulation ; P₁, P₂ : manomètres ; T_A, T_B : thermocouples).

On peut également citer la synthèse d'oxydes mixtes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ [21], de ZrO_2 [22], le dépôt de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sur des carbones activés [23] ou encore la synthèse de nanoparticules de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) dopées Eu pour la luminescence [24], dans l'eau supercritique.

Enfin, les réacteurs fermés peuvent être utilisés en cas de non-miscibilité des produits de départ. Adschiri *et al.* exposent ainsi une stratégie de synthèse hydrothermale de nanoparticules d'oxydes métalliques en réacteur fermé [25], tirant profit de la capacité de l'eau à solubiliser les phases organiques en conditions supercritiques (Figure II-3). En effet, alors que la phase organique (agent de fonctionnalisation de type acide gras, par exemple) et la phase aqueuse (solubilisant les précurseurs métalliques) ne sont pas solubles à température ambiante, celles-ci ne forment qu'une seule phase homogène en conditions supercritiques. Ainsi, l'agent de fonctionnalisation peut interagir avec l'oxyde métallique formé en conditions supercritiques afin de modifier sa surface. De retour à température ambiante, une nouvelle séparation de phase a lieu et les particules d'oxydes métalliques fonctionnalisées se trouveront en suspension dans la phase avec laquelle elles auront le plus d'affinité (ici, la phase organique).

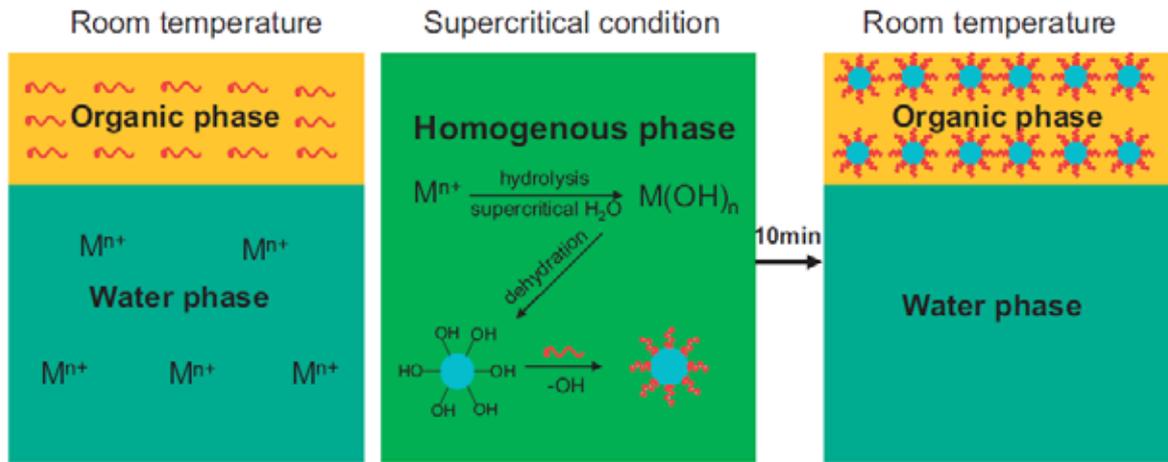


Figure II-3. Stratégie pour la synthèse de nanocristaux d'oxydes métalliques en présence d'agents de fonctionnalisation par un procédé hydrothermal en réacteur fermé [25].

Aujourd'hui, les procédés en mode fermé sont principalement utilisés pour l'enrobage ou l'encapsulation par des matériaux organiques ou inorganiques, ou pour la synthèse de films *via* les procédés dits SCFD (*Supercritical Fluid Chemical Deposition*) [26].

D'une façon générale, en réacteur fermé pour la synthèse de nanostructures, le temps pour atteindre les conditions opératoires (la température principalement) peut atteindre plusieurs minutes, en raison des dimensions des réacteurs. Il en résulte généralement des matériaux de grandes tailles (en raison des temps de réaction élevés) et une grande polydispersité en raison des temps de mise en condition, de la large distribution de temps de réaction et des problèmes de mélange. Les procédés continus, qui permettent de contrôler plus précisément ces paramètres, seront donc plus adaptés à la synthèse de nanomatériaux.

II-2.2. Synthèse de nanostructures en réacteur continu

La synthèse en flux continu, en milieux FSCs, est une technique de production de matériaux permettant d'atteindre des temps de séjour très courts et bien contrôlés ainsi que des mises en conditions expérimentales quasiment instantanées. En effet, il s'agit d'un procédé « ouvert » dans lequel le réacteur est porté aux conditions opératoires avant l'injection du ou des mélanges réactionnels. Ainsi, le mélange réactionnel est porté en pression-température très rapidement et le temps de séjour (de 1 seconde à quelques minutes) peut très facilement être ajusté en jouant sur les débits ou la longueur du réacteur. Ce type de procédé permet donc un meilleur contrôle des propriétés du milieu réactionnel (densité, constante diélectrique, ...) et donc des caractéristiques des matériaux synthétisés (tailles de particules, monodispersité, morphologies...) par rapport à un procédé fermé [24]. De plus, notons que le transfert vers l'industrie de la technologie « fluides supercritiques » en procédés continus est plus aisé.

Les procédés continus sont donc privilégiés pour la synthèse de matériaux en milieux fluides supercritiques, dès lors que les cinétiques de réaction et de cristallisation sont en accord avec les temps de séjour accessibles. Un grand nombre de matériaux inorganiques a pu être produit de la sorte, tels que BaTiO_3 [27], $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) [28], CeO_2 [29], Co_3O_4 [30], La_2CuO_4 [31], LiFePO_4 [32], LiMO_2 (avec $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ou Cu) [33], TiO_2 [34] ou encore ZnO [35].

Un schéma de montage expérimental classiquement utilisé pour la synthèse continue de matériaux en milieux fluides supercritiques est représenté sur la Figure II-4.

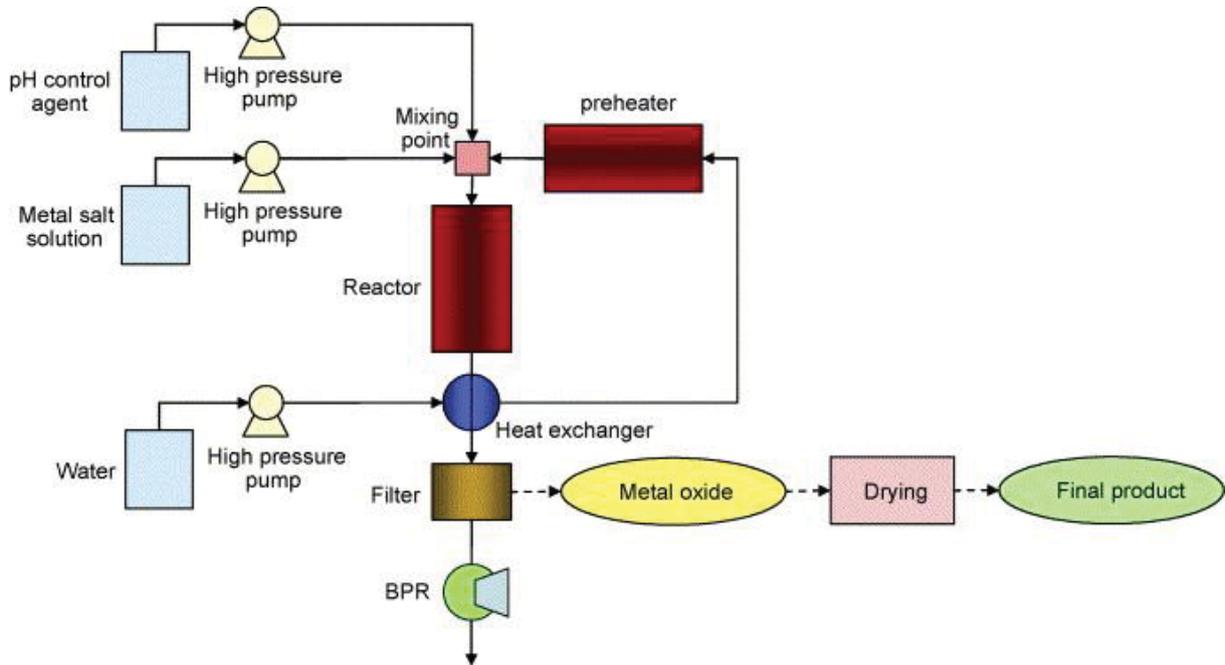


Figure II-4. Représentation schématique d'un procédé à 3 voies d'injection pour la synthèse hydrothermale continue de nanoparticules d'oxydes mixtes $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ dans l'eau supercritique à partir de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ et de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ [29].

Les procédés de synthèse continue en milieux fluides supercritiques sont composés des mêmes éléments principaux :

- **Injection** : dans un premier temps, les composants du mélange réactionnel sont injectés dans le système, à l'aide de pompes hautes pressions, *via* une ou plusieurs voies. En effet, le mélange réactionnel est en général séparé en plusieurs solutions (précurseurs, solvants, contrôle du pH et/ou agents de fonctionnalisation). Ce choix d'utiliser plusieurs voies d'injection s'explique par la prise en compte des propriétés du mélange réactionnel ainsi que du procédé de synthèse continue. Certaines réactions chimiques en milieux fluides supercritiques nécessitent d'être à un pH bien précis, d'où l'utilisation de solutions pour ajuster le pH (acide ou base). Or, si l'on mélange la solution de précurseurs à la solution pour contrôler le pH en amont du système d'injection, une précipitation des précurseurs peut avoir lieu (formation d'hydroxydes par exemple, non-solubles dans le solvant eau). Ainsi, l'injection d'un tel mélange peut entraîner, tout d'abord, des inhomogénéités dans les concentrations de solutions prélevées par la pompe, ou bien encore l'accumulation de précipités dans la pompe haute pression, ce qui peut engendrer un mauvais contrôle du débit d'injection, des inhomogénéités dans les concentrations injectées ou tout simplement un bouchage complet du système. De même, l'utilisation d'agents de fonctionnalisation peut nécessiter l'utilisation d'un solvant autre que celui utilisé pour solubiliser les précurseurs. Si ces deux solvants sont non-miscibles à température ambiante, il sera impossible de contrôler les quantités injectées pour chacun des composants si l'on injecte *via* une seule voie, créant ainsi des inhomogénéités dans le milieu réactionnel et donc pour le produit de synthèse.
- **Mélangeur**: une fois injectées dans le système, ces différentes solutions sont mélangées en une seule voie afin de former le mélange réactionnel qui pénétrera dans le réacteur dans lequel se dérouleront les étapes de réaction et de germination/croissance des matériaux en milieux fluides supercritiques. Plusieurs formes de mélangeurs existent afin d'optimiser le contact entre les réactifs et la montée en température.

L'étude de Lester *et al.*, portant sur le mélange dans un procédé comportant deux lignes d'injection (1 voie pour la solution de sel métallique et 1 voie pour le solvant eau), mérite une attention particulière [36]. Dans ce type de procédé, le mélange des solutions se fait en général *via* un raccord en T (2 flux d'entrée, 1 flux de sortie). Cette étude démontre que lors de l'utilisation d'un préchauffeur sur la ligne du solvant, en amont de la jonction de mélange, le flux résultant du point de mélange est extrêmement turbulent. Cela est dû à la différence de densité entre le solvant en conditions supercritiques ($\rho = 371 \text{ kg.m}^{-3}$) et le mélange de précurseurs à température ambiante ($\rho \approx 998 \text{ kg.m}^{-3}$). Dans ces conditions, les forces d'inertie, dues aux pompes d'injections, sont négligeables face à la poussée d'Archimède exercée sur les fluides en raison de leur différence de masses volumiques. Il en résulte un régime turbulent pour lequel les raccords en T ne sont pas adaptés. En effet, la grande différence de masses volumiques permet à l'eau de remonter à contre-courant dans le flux de sels métalliques ; cela a pour effet de chauffer prématurément le flux d'entrée dans des conditions où la synthèse hydrothermale ne se produit qu'à très faible taux, mais entraîne une forte précipitation des sels métalliques. Dans certains cas, ce phénomène est tellement important qu'il nécessite l'arrêt total du procédé et un nettoyage du système.

Pour limiter ce phénomène, ils ont modélisé et mis en œuvre un système de mélangeur, baptisé « Nozzle Reactor », représenté sur la **Figure II-5**. La conception de la pièce permet d'éviter la remontée à contre-courant de la solution du flux d'eau supercritique dans le flux de sels métalliques, en induisant un tourbillon vers l'entrée du réacteur, permettant un mélange rapide des deux flux. De plus, la présence d'un système de refroidissement sur la partie comportant le flux de sels métalliques permet de maintenir cette solution à moins de 50 °C, évitant ainsi la précipitation des sels, tandis que le chauffage de la seconde partie permet de réaliser un chauffage rapide du mélange, favorisant le processus hydrothermal. Ce procédé leur a permis de réaliser des synthèses d'oxyde de cérium pendant 9 h en observant une accumulation minimale de particules, sans bouchage du système, en conservant une pression stable et contrôlée.

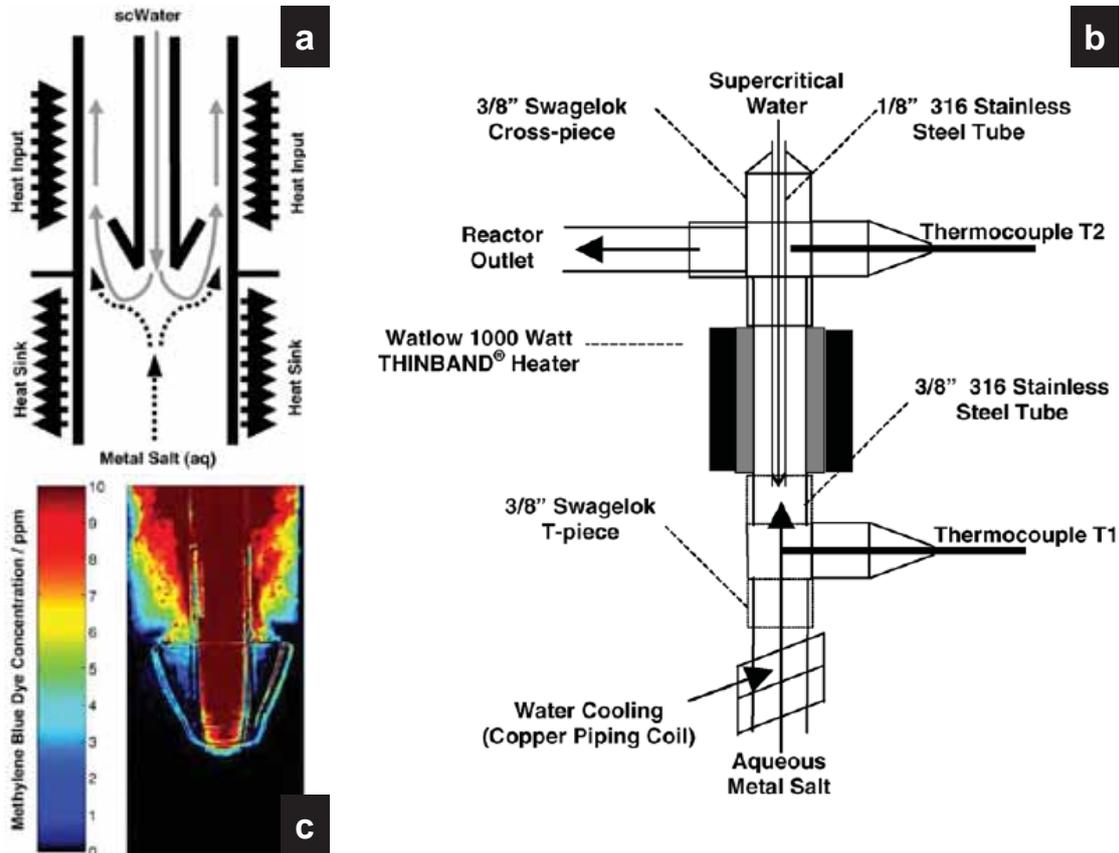


Figure II-5. Représentation schématique du « Nozzle Reactor » avec un profil idéal de chauffage/refroidissement. (b) « Nozzle Reactor » construit pour les tests expérimentaux de production d'oxydes métalliques. (c) Cartographie de concentration dans le « Nozzle Reactor » à flux constant par LAI (Light Absorption Imaging). Le flux d'eau supercritique était de $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et celui de la solution de sels métalliques de $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ [36].

- **Réacteur :** placé après le mélangeur, le réacteur est un tube enroulé, dont la longueur est déterminée par les conditions opératoires choisies, et est porté en température soit par un four soit par un système d'enroulements chauffants. La longueur de réacteur ainsi que le diamètre interne du tube le constituant déterminent le volume du réacteur, qui correspond à la portion du système opératoire dans les conditions de pression et de température choisies. Ce volume de réacteur (V_r) intervient dans la détermination du temps de séjour (t_s), au même titre que le débit d'injection dans le réacteur (Q : débit volumique). Un système de refroidissement du réacteur permet de stopper la réaction chimique et ramène le système à température ambiante.
- **Régulateur de pression :** la pression est contrôlée au sein du procédé à l'aide d'un contrôleur de pression placé en sortie du système. Celui-ci permet de maintenir la pression désirée dans le montage expérimental, et donc dans le réacteur, mais également d'assurer la transition vers la pression ambiante afin de récupérer les produits, solvants et gaz en sortie de procédé. Ce contrôleur de pression peut être soit un système manuel, qui nécessitera un contrôle permanent de la pression et pourra engendrer des instabilités de pression dues à l'opérateur, ou bien un système automatique, plus onéreux, mais permettant un contrôle bien plus précis de la pression en éliminant les instabilités liées à l'opérateur. Le régulateur de pression peut être couplé à des systèmes de séparation afin de récupérer au choix les poudres de synthèse, le solvant ou les gaz.

Les composants cités ci-dessus sont les éléments de base formant un procédé de synthèse continue de matériaux dans l'eau supercritique. On peut citer également quelques modifications notables de ces procédés tels que l'ajout d'un préchauffeur sur la ligne d'injection du solvant, en amont du réacteur, afin d'accélérer le processus de montée en température opératoire, ou encore la mise en ligne d'un filtre en aval du réacteur afin de récupérer les particules et éviter l'accumulation de celles-ci dans le contrôleur de pression.

Les procédés de synthèse en continu de matériaux en milieux fluides supercritiques (dans le solvant eau, majoritairement) recensés dans la littérature font généralement appel à deux voies d'injections, voire plus. Les différentes solutions (précurseur(s), agents de fonctionnalisation, contrôle du pH, ...) sont mélangés en amont du réacteur avec le solvant eau, préalablement porté en conditions supercritiques ($T > T_c$ (utilisation d'un préchauffeur) et $p > p_c$). Ainsi, le mélange réactionnel atteint les conditions de réactions au niveau du mélangeur (ce qui peut entraîner une précipitation précoce des matériaux, comme nous l'avons évoqué précédemment [36]).

Une stratégie différente a été développée à l'ICMCB. Celle-ci propose de s'affranchir de l'utilisation d'une voie d'injection dédiée au solvant en conditions supercritiques. Ainsi, le mélange réactionnel atteint les conditions supercritiques ($T > T_c$) au niveau du réacteur. Notons qu'il est possible d'utiliser un préchauffeur (avec $T < T_c$) afin d'atteindre plus rapidement les conditions supercritiques au niveau du réacteur.

Ces deux stratégies de synthèse continue de matériaux en milieux fluides supercritiques sont présentées sur la **Figure II-6**.

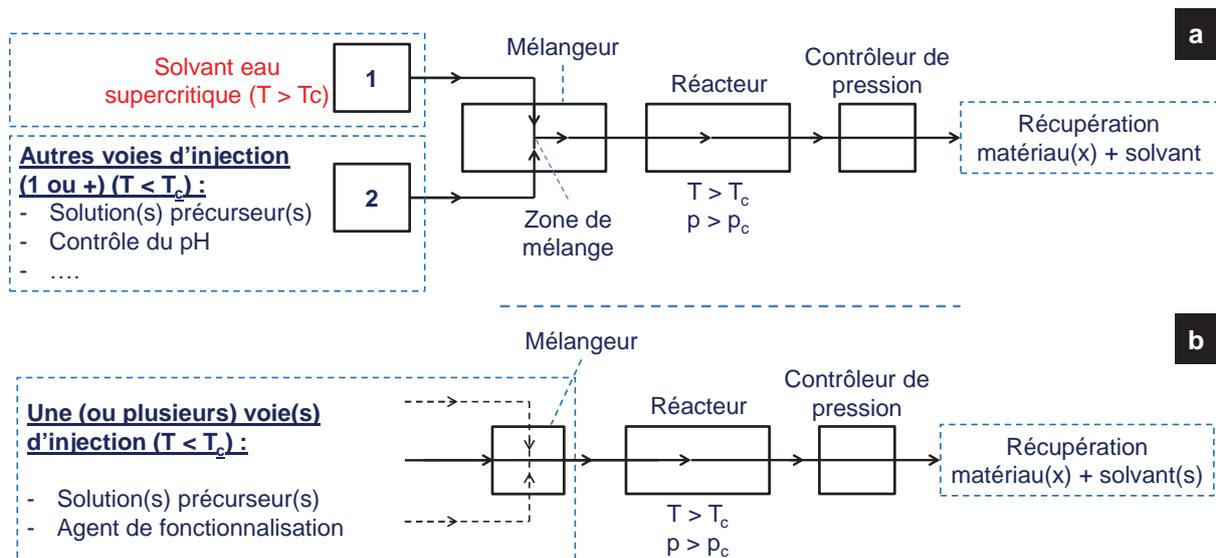


Figure II-6. Schémas de principe des deux stratégies adoptées pour la synthèse continue de matériaux en milieux fluides supercritiques. (a) Procédé à plusieurs voies d'injections (2 ou +), généralement utilisés pour la synthèse dans l'eau et (b) procédé développé à l'ICMCB.

Notons enfin que l'ensemble des procédés continus rapportés dans ce manuscrit se déroule avec des réacteurs de dimension millifluidique ($\varnothing_{interne}$ des tubes > 1 mm). En effet, ces dimensions sont nécessaires à l'obtention de quantités importantes de matériaux (production de poudres, analyses *ex situ*, ...).

Les faibles dimensions des procédés microfluidiques ($\varnothing_{interne}$ des tubes < 750 μm) conduisent donc à la production de faibles quantités de matériaux. En revanche, ceux-ci se présentent comme étant un excellent outil pour la compréhension des mécanismes de synthèse en milieux fluides supercritiques. Le lecteur trouvera de plus amples informations

quant au développement des procédés microfluidiques associés à la synthèse de matériaux en conditions fluides supercritiques en ANNEXE II.

II-2.3. Bilan – Choix d'un procédé de synthèse d'oxyde de cérium en milieux fluides supercritiques

Les procédés fermés ont été à l'origine d'avancées significatives dans le domaine de la chimie de synthèse. Les techniques opératoires ont traditionnellement été développées avec cette technologie et cette approche s'est révélée plutôt efficace. Cependant, les progrès technologiques ont permis l'amélioration et le développement spectaculaire des procédés continus de synthèse chimique, amenant à réévaluer la manière dont sont conduites les transformations chimiques, aussi bien à l'échelle du laboratoire qu'industrielle [4, 24, 37, 38, 39]. En effet, les procédés continus présentent de nombreux avantages économiques sur les procédés fermés en termes de temps de production, de sécurité de l'opérateur ou d'espace de travail [40, 41, 42, 43].

Néanmoins, les procédés continus ne sont pas adaptés à tout type de synthèse chimique et le choix d'un type de procédé doit être réalisé en prenant en compte les différents paramètres expérimentaux. Ainsi, au cours des dernières années, de nombreuses études se sont portées sur l'efficacité des voies continues et fermées vis-à-vis de diverses réactions chimiques. Suite à leur étude, Valera *et al.* ont proposé une hiérarchisation des paramètres expérimentaux à prendre en compte lors du choix d'un type de procédé [44]. Cette méthodologie a été reprise et adaptée aux systèmes microfluidiques par Hartman *et al.* [45]. Elle prend en compte des paramètres divers tels que l'homogénéité des milieux réactifs, les transferts thermiques ou encore les cinétiques de réaction et permet à l'expérimentateur de choisir son procédé de manière raisonnée. Elle prend également en compte le caractère innovant de la chimie mise en jeu. En effet, un procédé fermé sera plus adapté à un système chimique totalement inexploré, bien que les procédés continus puissent être envisagés dans le cas de conditions expérimentales non-conventionnelles. Cette méthodologie a été simplifiée et librement adaptée pour cette étude, à savoir la synthèse de l'oxyde cérium en milieux fluides supercritiques (Figure II-7).

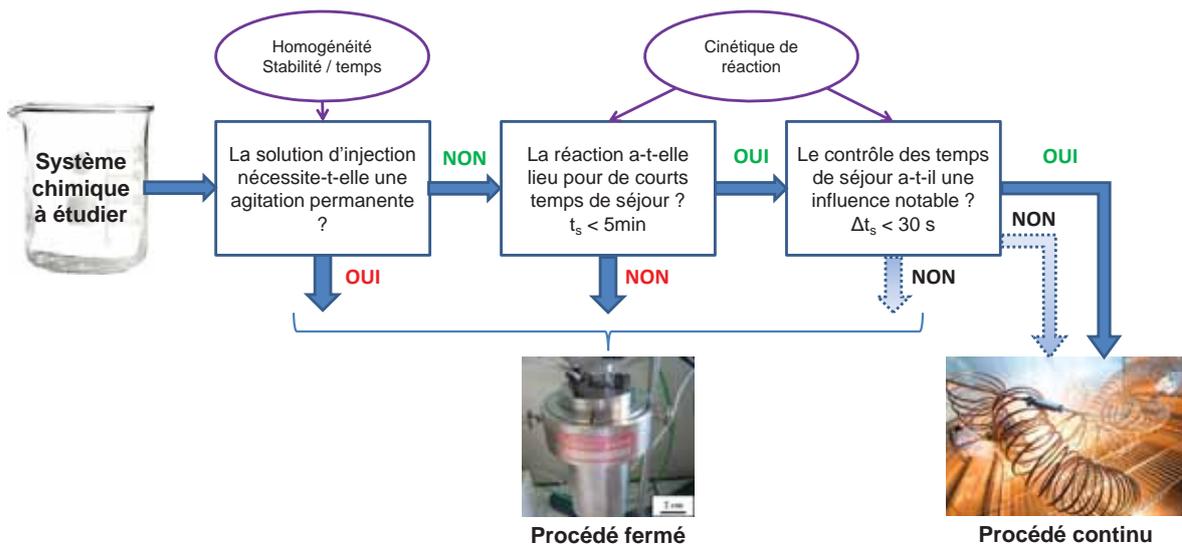


Figure II-7. Diagramme décisionnel pour le choix d'un réacteur continu.

Le premier paramètre à prendre en compte pour l'utilisation d'un procédé continu est bien entendu la stabilité du mélange réactionnel. Les précurseurs doivent être parfaitement solubles dans leur solvant et le mélange doit pouvoir supporter le transport

vers le réacteur sans précipitation ou ségrégation afin d'assurer une homogénéité du milieu réactionnel et donc du produit synthétisé.

La cinétique réactionnelle du système chimique est ensuite très importante. Comme nous l'avons vu précédemment, les procédés continus donnent accès à des temps de séjour très courts alors que certains matériaux nécessitent de longs temps de réactions. Il s'agit donc de définir ces paramètres pour dimensionner le réacteur et choisir les débits de travail. Toutefois, une augmentation du volume de réacteur ou l'utilisation de faibles débits ont de lourdes conséquences sur la production de matériau et le coût du procédé. Il sera donc plus intéressant de choisir un procédé fermé pour des réactions nécessitant des temps de séjour de plus 5 min.

Enfin, la précision du contrôle du temps de séjour doit être considérée. En effet, les caractéristiques des nanopoudres (taille, morphologie, cristallinité) peuvent être modifiées par des variations de temps de séjour de quelques secondes. Dans ce cas, le procédé continu s'impose de lui-même. En effet, grâce au contrôle précis des débits et des volumes de réacteur, le temps de séjour peut être optimisé à la seconde près dans un réacteur continu, tandis qu'il sera plus difficilement appréhendable dans un réacteur fermé ($\Delta t_s > 1$ min). Si la précision du contrôle du temps de séjour n'a pas d'influence notable sur les propriétés du matériau, ou si cette influence n'est pas l'objet de l'étude, le choix du procédé reste à l'appréciation de l'opérateur. En effet, il reste tout à fait possible d'obtenir des temps de séjour inférieurs à 5 min dans un réacteur fermé. Cependant, cela se fera au détriment de la quantité de matière produite, puisqu'il faudra minimiser la taille du réacteur afin d'améliorer l'efficacité des transferts thermiques lors de la chauffe et du refroidissement du réacteur. Notons également que le transfert de la technologie « fluides supercritiques » à l'échelle industrielle est plus facilement envisageable pour des procédés continus, en comparaison avec des procédés fermés.

Dès lors, le choix d'un procédé pour la synthèse d'oxyde de cérium en milieux fluides supercritiques est possible pour la suite de cette étude. Dans un premier temps, la grande variété de précurseurs de cérium et de solvants disponibles commercialement permet de sélectionner aisément des mélanges réactionnels homogènes et stables pour la synthèse continue. Ensuite, des études ont déjà démontré que la synthèse d'oxyde de cérium était possible pour des temps de séjour très faibles ($t_s < 1$ s) [46, 47]. Enfin, l'un des objectifs de notre étude consiste à contrôler les caractéristiques des matériaux obtenus, notamment la surface spécifique, la taille et la morphologie. Le contrôle précis des temps de séjour est l'un des paramètres clés afin de réaliser cet objectif. Un procédé continu de synthèse se révèle donc être le choix le plus judicieux pour la suite de cette étude.

Bien entendu, l'objectif principal de cette étude étant la caractérisation des matériaux obtenus, il sera nécessaire de produire de grandes quantités de poudres afin de réaliser les diverses analyses (Diffraction des Rayons X, Analyse Thermogravimétrique ou encore BET). C'est pourquoi les expériences se dérouleront dans des réacteurs millifluidiques plutôt que microfluidiques. Les montages expérimentaux utilisés dans le cadre de cette étude sur la synthèse d'oxyde de cérium en milieux fluides supercritiques sont décrits dans le paragraphe § II-4.

N.B. : Dans la suite de ce manuscrit, « procédé continu » fera référence à un procédé continu millifluidique.

II.3. Paramètres opératoires et propriétés physico-chimiques essentielles pour la synthèse continue d'oxyde de cérium en milieux FSCs

II-3.1. Influence des paramètres opératoires sur la synthèse

Comme il l'a été précisé précédemment, il est possible de contrôler les paramètres physico-chimiques des milieux fluides supercritiques. Dans ce paragraphe, l'influence de quelques paramètres expérimentaux est exposée, et ce afin de déterminer ceux qui seront primordiaux pour le contrôle de la synthèse de matériaux en milieux fluides supercritiques. Pour ce faire, une représentation simplifiée du procédé de synthèse en milieux fluides supercritiques est présentée **Figure II-8**. Le système est réduit à la solution initiale de précurseur(s) et au réacteur/milieu réactionnel dans lequel se déroule la synthèse. La **Figure II-8** regroupe les paramètres expérimentaux principaux auxquels l'opérateur a accès (P1), ainsi que ceux qui y sont directement liés (P2), c'est-à-dire ceux dont la variation est influencée indirectement par l'opérateur *via* les paramètres P1.

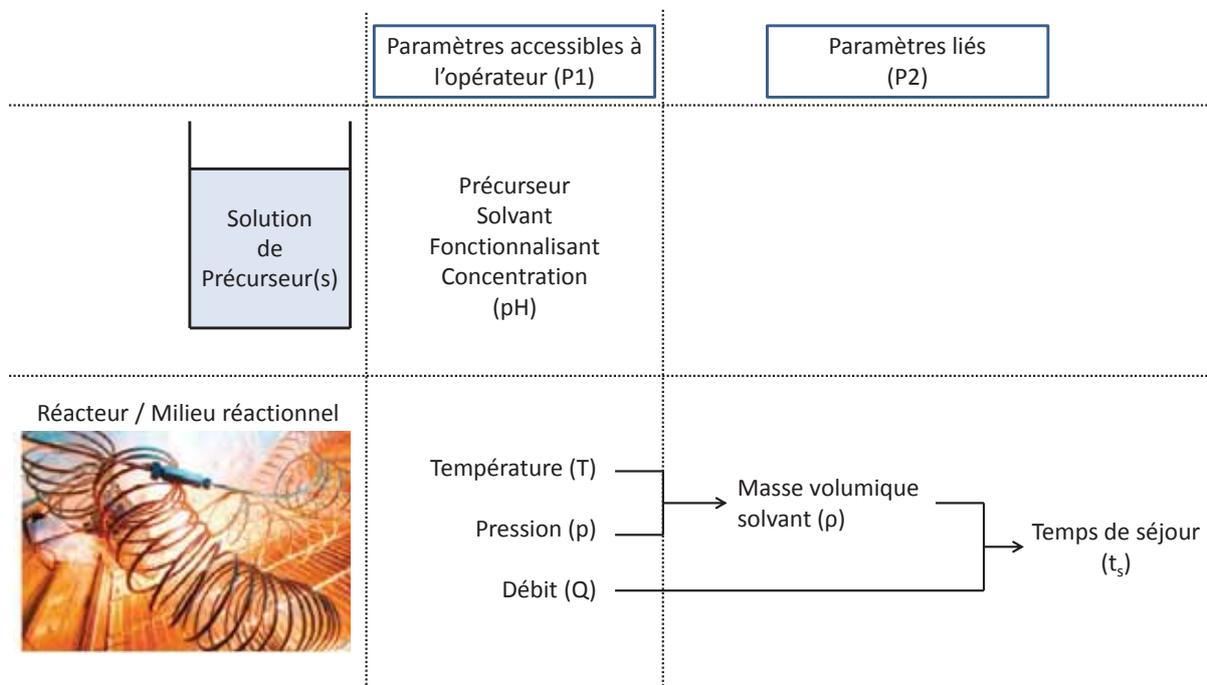


Figure II-8. Paramètres physico-chimiques contrôlables lors de la synthèse de matériaux en milieux fluides supercritiques.

L'opérateur contrôle les paramètres chimiques de la réaction en amont, en jouant sur la composition de la solution de précurseurs, tandis que les paramètres physiques sont ajustés afin d'obtenir les conditions expérimentales choisies dans le réacteur.

La composition de la solution de précurseur est un paramètre important pour le contrôle des caractéristiques du matériau obtenu en sortie de réacteur. En effet, le choix du système solvant-précurseur détermine la chimie du matériau final (oxyde, hydroxyde, carbonate...), sa morphologie (cubes, particules, bâtonnets...), ainsi que le chemin réactionnel (hydrolyse ou décomposition thermique, par exemple). En fonction de sa solubilité, un précurseur peut également imposer un solvant, déterminant ainsi le chemin réactionnel se déroulant dans le réacteur. L'utilisation d'un agent de fonctionnalisation (ou d'un tensioactif) peut lui aussi contrôler la morphologie ou la taille des matériaux obtenus. Il peut également influencer la stabilité de la solution de précurseurs, au même titre que la concentration de précurseur ou le pH de la solution. En effet, dans le cas de la synthèse en

continu, il est important d'avoir une solution stable et un précurseur bien solubilisé afin d'éviter l'accumulation ou les bouchons dans le montage expérimental, limitant la production de matériaux.

Dans un second temps, l'opérateur a accès au contrôle de la température et de la pression dans le milieu réactionnel ainsi qu'au débit du fluide dans le montage expérimental. Comme nous l'avons vu précédemment, la température et la pression influencent la masse volumique du milieu réactionnel.

De même, le contrôle du temps de séjour, permet un contrôle de la taille des particules et des cristallites, en favorisant ou non les mécanismes de croissance dans le réacteur. Le temps de séjour (t_s en min) est lié au débit volumique (Q en $L \cdot \text{min}^{-1}$), au volume du réacteur (V_r en m^3) ainsi qu'à la masse volumique du fluide en entrée du réacteur (ρ_i en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; 25 °C et p_{exp} = pression de travail) et en conditions de réaction (ρ_r en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; T_{exp} et p_{exp}) selon l'équation 2.3.1.

$$Q = \frac{V_r \cdot \rho_r}{t_s \cdot \rho_i} \quad (2.3.1)$$

Enfin, lors de la synthèse dans l'eau supercritique, le pH du milieu ainsi que sa masse volumique peuvent entraîner une corrosion du réacteur pouvant le dégrader mais également polluer les matériaux synthétisés. Ce problème peut être minimisé en adaptant les montages expérimentaux ainsi que les techniques de synthèse. Ce phénomène est rapporté plus en détail en ANNEXE III.

Ainsi, le contrôle des propriétés chimiques des matériaux obtenus en fluides supercritiques passe par le choix de la composition de la solution de précurseurs, qui pourra être optimisé expérimentalement. En revanche, nous avons vu que le contrôle des tailles des cristallites et particules obtenues passe par le contrôle des paramètres physiques. La température, la pression et le débit sont aisément ajustables par l'opérateur et le temps de séjour peut être calculé en fonction de la masse volumique du fluide et des autres paramètres expérimentaux. Il convient donc de connaître parfaitement la masse volumique du fluide en fonction de la température et de la pression afin d'avoir un contrôle optimal sur les paramètres physiques. Cependant, ces données sont très rares dans la littérature et leur détermination expérimentale est très difficile du fait des contraintes existantes dans la mise en œuvre de ces conditions de température et de pression. Le paragraphe suivant est consacré à la détermination des masses volumiques des solvants qui seront étudiés dans la suite de ce manuscrit.

II-3.2. Détermination de la masse volumique en conditions supercritiques

Dans le cadre de cette étude sur la synthèse d'oxyde de cérium en milieux fluides supercritiques, nous serons amenés à utiliser divers solvants tels que l'eau et quelques alcools. Nous avons sélectionné comme solvants l'eau, les 6 premiers alcools primaires – le méthanol, l'éthanol, le propanol, le butanol, le pentanol et l'hexanol – ainsi qu'un alcool secondaire, l'isopropanol. Les coordonnées critiques de ces solvants sont rappelées dans le **Tableau II-1**.

Ce paragraphe est destiné à la détermination de la masse volumique de l'eau et de ces alcools dans les conditions expérimentales choisies. Afin de se placer au-delà des pressions critiques de l'eau et des alcools, notre étude sera réalisée à $p = 24,5$ MPa.

L'eau et le méthanol étant très utilisés pour la synthèse en milieux fluides supercritiques, les données pour leurs masses volumiques sont facilement accessibles dans des bases de données comme le « WebBook of Chemistry » du NIST (**Figure II-9**) [48].

En revanche, les autres alcools sont très peu utilisés dans le cadre de la synthèse en milieux fluides supercritiques et ces données sont rares, et bien souvent limitées à 300 °C. Golubev *et al.* ont déterminé expérimentalement les masses volumiques des 10 premiers alcools primaires et de quelques alcools secondaires à différentes pressions et températures [49, 50, 51, 52, 53].

La température choisie pour les synthèses dans les alcools sera de 300 °C. Dans ces conditions, le méthanol, l'éthanol, le propanol, le butanol et l'isopropanol sont en conditions supercritiques tandis que le pentanol et l'hexanol sont en conditions souscritiques. En ce qui concerne l'eau, nous nous sommes placés à 400 °C afin d'être en conditions supercritiques, ainsi qu'à 300 °C afin de pouvoir comparer les résultats avec ceux obtenus dans les alcools.

Les masses volumiques des solvants aux différentes températures étudiées sont reportées dans le **Tableau II-1**.

Tableau II-1. Masses volumiques de l'eau, de l'isopropanol et des 6 premiers alcools primaires à différentes pressions et températures. Les coordonnées critiques et températures d'ébullition (à 0,1 MPa) sont également données.

Solvant {T _c ; P _c }	ρ (kg.m ⁻³)				T _{ébullition} (°C)
	T = 25 °C p = 0,1 MPa	T = 25 °C p = 24,5 MPa	T = 300 °C p = 24,5 MPa	T = 400 °C p = 24,5 MPa	
Eau {374 °C ; 22,1 MPa}	997,0	1007,8	742,2	157,1	100,0
Méthanol {239,3 °C ; 8,1 MPa}	791,0	807,6	410,6	-	64,6
Ethanol {240,8 °C ; 6,1 MPa}	789,0	805,2	464,0	-	78,3
Propanol {263,6 °C ; 5,2 MPa}	804,0	818,3	503,0	-	97,1
Isopropanol {235,1 °C ; 4,8 MPa}	785,0	801,0	459,4	-	82,3
Butanol {288,8 °C ; 4,5 MPa}	810,0	821,6	546,2	-	117,4
Pentanol {306,8 °C ; 3,9 MPa}	811,0	826,7	589,2	-	138,0
Hexanol {337,3 °C ; 3,4 MPa}	814,0	830,5	609,2	-	157,0

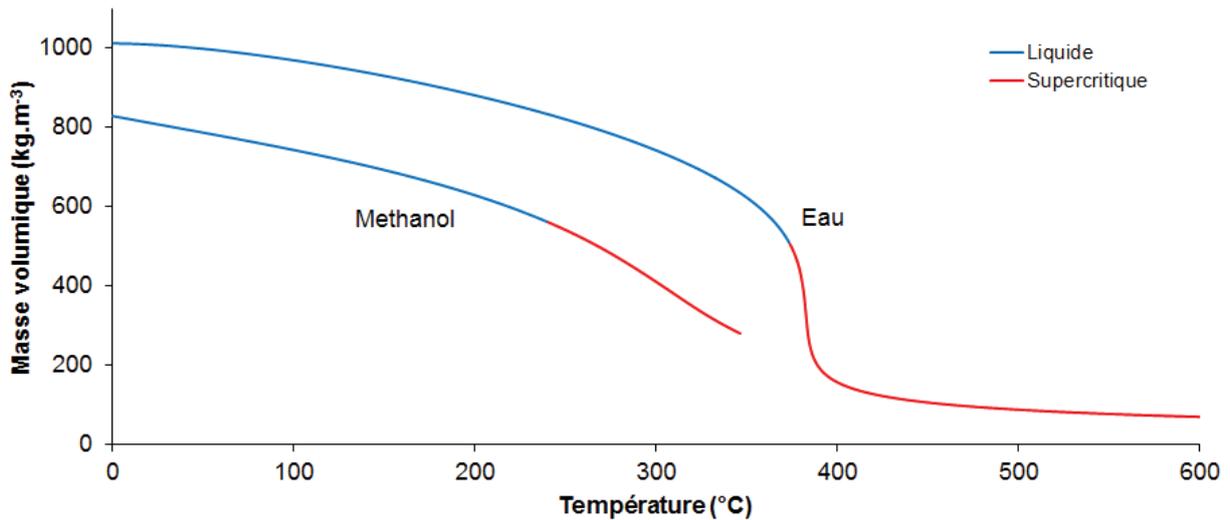


Figure II-9. Evolution de la masse volumique en fonction de la température pour l'eau et le méthanol à $p = 24,5 \text{ MPa}$.

II.4. Optimisation du montage expérimental pour la synthèse continue d'oxyde de cérium en milieux fluides supercritiques

Nous décrivons ici les montages expérimentaux utilisés dans le cadre de cette étude sur la synthèse continue de CeO_2 en milieux fluides supercritiques. Ces procédés sont basés sur ceux développés au sein de l'ICMCB depuis 1997 [54]. Afin de nous démarquer des études actuelles sur la synthèse continue de CeO_2 , et d'oxydes métalliques plus généralement, nous avons fait le choix de la simplicité du procédé. En effet, bien que plusieurs voies d'injections soient communément utilisées pour ce type de procédés, nous avons opté pour une voie unique d'injection. Cette décision permet notamment de s'approcher au plus près des réalités industrielles pour envisager un transfert de technologie.

Deux montages expérimentaux ont été mis au point afin de répondre aux différentes problématiques de l'étude et sont décrits par la suite. Un schéma de principe des montages mis en œuvre est présenté sur la Figure II-10. Enfin, le lecteur trouvera des informations supplémentaires sur les conditions requises pour le bon fonctionnement de ces procédés en ANNEXE III.

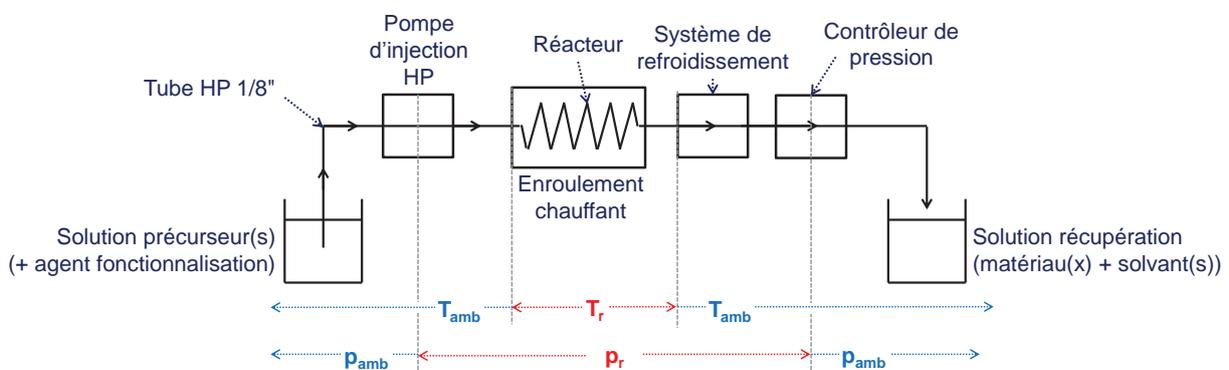


Figure II-10. Schéma de principe des montages expérimentaux de synthèse continue d'oxyde de cérium en milieux fluides supercritiques mis en œuvre à l'ICMCB. T_r et p_r : température et pression choisies pour la synthèse.

L'ensemble du procédé est réalisé en tube HP 1/8", soit un diamètre externe de 3,19 mm et interne de 1,57 mm.

II-4.1. Le réacteur – Choix des matériaux

Le réacteur utilisé pour la synthèse continue de CeO_2 en milieux fluides supercritiques est représenté sur la **Figure II-11**. Il s'agit d'un réacteur tubulaire enroulé sur un support métallique calorifugé et porté en température à l'aide d'un élément chauffant en céramique. La température est contrôlée à l'aide d'un régulateur Eurotherm associé à un thermocouple directement en contact avec le réacteur. Un second thermocouple (de type K) est placé en contact avec le tube en sortie de réacteur. L'ensemble est placé dans une enceinte calorifugée afin de limiter les pertes thermiques.

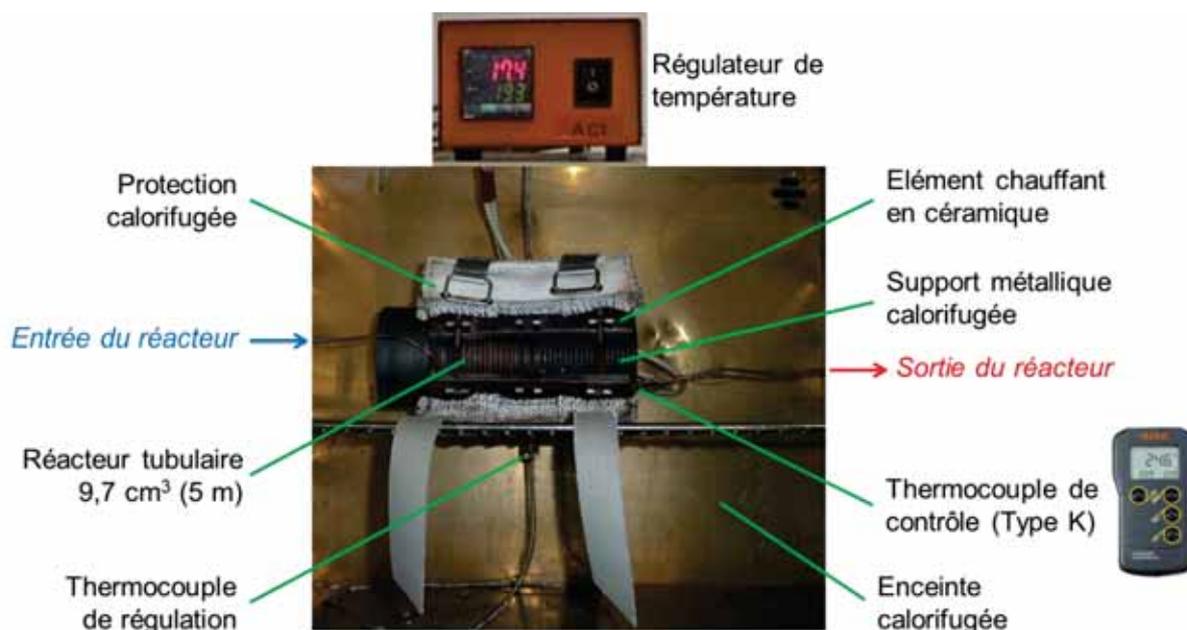


Figure II-11. Photographie du réacteur tubulaire pour la synthèse continue en milieux FSCs.

Le matériau composant le réacteur est choisi en fonction des conditions de température et de pression nécessaires à la synthèse. Pour supporter de telles conditions de température-pression, tout en prenant en considération le coût des matériaux, les réacteurs sont en général construits à partir de tube HP (hautes pressions) d'alliages métalliques, tels que l'acier inoxydable, l'Inconel ou encore l'Hastelloy, qui ont chacun des limitations vis-à-vis des conditions opératoires. Les pressions maximales de travail en fonction de la température pour les deux matériaux généralement utilisés pour la synthèse en milieux fluides supercritiques (acier inoxydable 316 S.S. (pour Stainless Steel) et Inconel 625) sont représentées sur la **Figure II-12** pour des tubes 1/8" (*i.e.* $\phi_{\text{ext}} = 3,19$ mm et $\phi_{\text{int}} = 1,57$ mm).

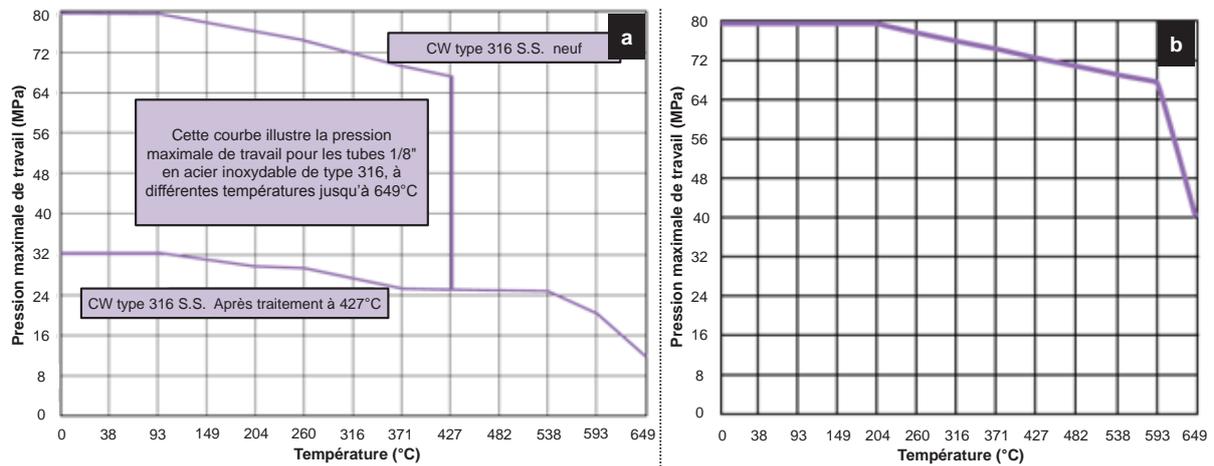


Figure II-12. Représentation des pressions maximales de travail en fonction de la température pour des tubes 1/8" ($\varnothing_{\text{ext}} = 3,19$ mm ; $\varnothing_{\text{int}} = 1,57$ mm) en acier inoxydable 316 (a) et en Inconel 325 (b).

Ces données nous montrent que les tubes en acier inoxydable 316 offrent une tenue en pression idéale pour la synthèse de matériaux en milieux fluides supercritiques jusqu'à 427 °C, ce qui est compatible avec les objectifs de cette étude. Il est intéressant de souligner que l'Inconel ne subit pas de dégradation des propriétés mécaniques irréversible, jusqu'à plus de 627 °C et autorise des pressions maximales de travail jusqu'à 627 °C.

Néanmoins, l'aspect économique doit également être pris en compte dans le choix du matériau du réacteur. En effet, bien que l'Inconel offre des tenues en température-pression supérieures, son prix peut également être nettement supérieur à celui de l'acier inoxydable 316. Ainsi, par mesure de sécurité, on choisira bien sûr l'Inconel pour des températures de manipulation supérieures à 400 °C, tandis que l'acier inoxydable sera préféré pour des températures inférieures. Pour les mêmes raisons, les parties en zone froide seront en acier inoxydable 316.

II-4.2. Montage pour les études préliminaires (Montage A)

Dans un premier temps, un montage préliminaire a été réalisé afin d'étudier la faisabilité de la synthèse de CeO_2 en milieux FSCs *via* une seule voie d'injection. Cette étude porte sur l'influence des paramètres solvant et précurseur de cérium sur les propriétés des matériaux obtenus, afin de sélectionner un système réactionnel optimal pour la suite des travaux. Dans cette optique, plusieurs précautions ont été prises afin de s'assurer du bon déroulement des expériences. Le montage préliminaire est présenté en **Figure II-13**.

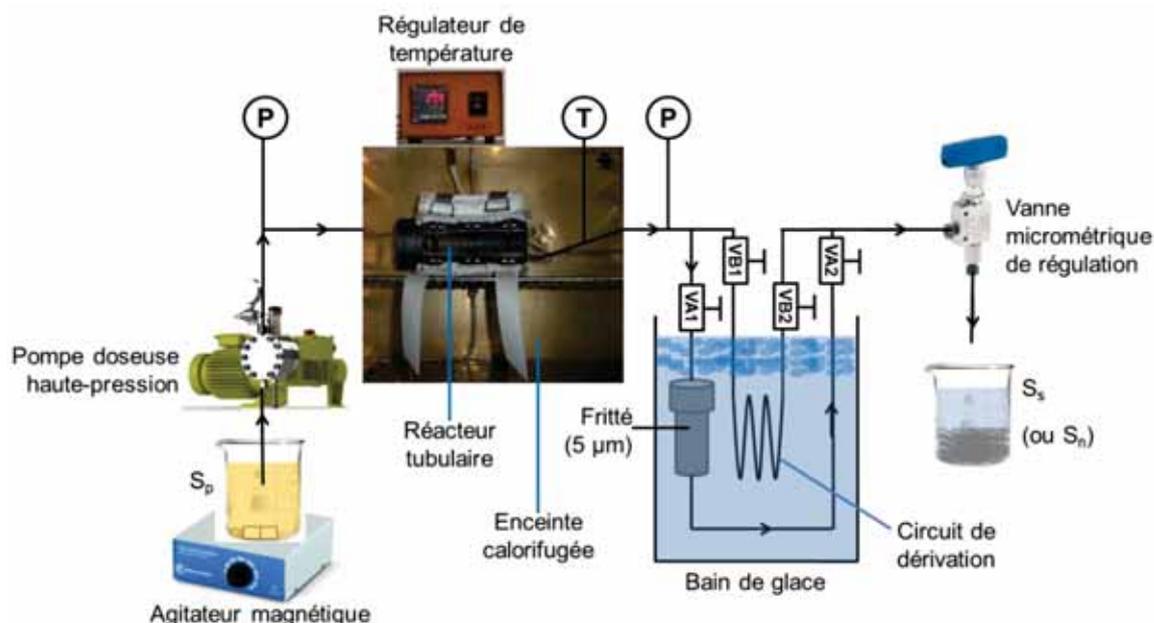


Figure II-13. Montage préliminaire de synthèse de NPs de CeO_2 en milieux FSCs. Ce procédé possède une ligne de synthèse avec rétention des matériaux dans un fritté (Ligne A : Vannes VA1 et VA2 ouvertes, vannes VB1 et VB2 fermées) ainsi qu'une ligne de nettoyage (Ligne B : Vannes VA1 et VA2 fermées, vannes VB1 et VB2 ouvertes). T = Thermocouple ; P = Manomètres ; VA1, VA2, VB1 et VB2 = Vannes ; S_p = Solution de précurseurs ; S_s = Solution de synthèse (Poudre synthétisée + Solvant) et S_n = Solution de nettoyage.

La solution de précurseur est injectée *via* une pompe doseuse haute pression à membrane dans le réacteur tubulaire dans lequel se déroulent les réactions chimiques et les mécanismes de germination/croissance en milieux FSCs. Cette pompe, fournie par Milton-Roy, ne permet pas un contrôle précis des débits et l'influence des temps de séjour ne sera donc pas envisagée lors de l'utilisation de ce montage (estimés proches de 2 min). En sortie de réacteur, les tubes plongent dans un bain de glace, afin de stopper la croissance des particules et d'empêcher leur aggrégation.

Lors du processus de synthèse, le fluide passe par la ligne A en sortie de réacteur (Vannes VA1 et VA2 ouvertes, VB1 et VB2 fermées) qui comporte une enceinte munie d'un filtre afin de récupérer les particules. Une vanne micrométrique est placée en sortie de manipulation, permettant un contrôle de la pression dans le système à $\pm 0,5$ MPa. Le filtre permet de protéger la vanne, qui pourrait subir des dégradations en cas de passage de particules de tailles importantes, mais également d'empêcher l'agglomération des particules en zone froide, source de bouchons.

En fin de synthèse, la ligne A est fermée (afin de protéger de la pollution les poudres produites) tandis que la ligne B et la vanne micrométrique sont ouvertes afin de réaliser un nettoyage du réacteur. Pour cela, du solvant est injecté dans le montage et des à-coups de pression sont réalisés à l'aide de la vanne VB2. La pression et la température sont ensuite ramenées aux conditions ambiantes et l'injection de solvant est stoppée. Les poudres sont enfin récupérées et filtrées sur Büchner puis séchées à l'air libre pendant une nuit.

Ce montage sera utilisé pour des études préliminaires lorsque le système n'est pas connu. En effet, la présence du fritté permet d'éviter le transit de matériaux de tailles trop importantes qui pourrait provoquer la formation de bouchons dans les zones froides en sortie de réacteur ou encore l'usure de la vanne micrométrique. La présence d'une ligne de nettoyage (Ligne B) permet, quant à elle, le nettoyage du procédé tout en protégeant les matériaux présents dans le fritté. La pompe, en dépit de sa faible précision pour le contrôle des débits, permet une injection constante, mais par à-coups (du fait de son fonctionnement

à membrane), d'une large variété de solutions de précurseurs, tolérant la présence d'infimes quantités de précipités.

II-4.3. Montage optimisé (Montage B)

Une fois l'influence des précurseurs et solvants déterminée (voir [Chapitre III](#)), il est possible de sélectionner un ou plusieurs systèmes répondant à notre cahier des charges. Dès lors, un montage optimisé autorisant un contrôle plus précis des paramètres opératoires (T et p) se révèle essentiel pour l'obtention de matériaux aux caractéristiques bien contrôlées. Il est également nécessaire de produire suffisamment de poudres afin de réaliser les différentes analyses de caractérisation (DRX, BET, ATG-CO₂...).

Le montage optimisé (**Montage B**) pour la synthèse de poudres d'oxyde de cérium nanométriques est présenté en [Figure II-14](#).

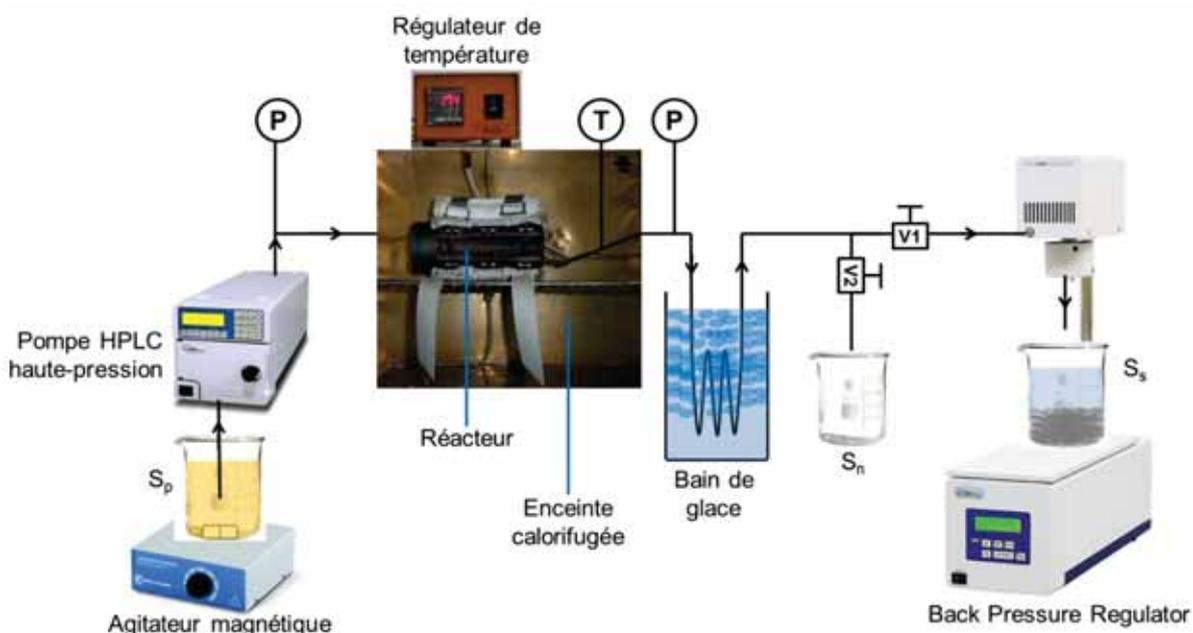


Figure II-14. Montage optimisé de synthèse de NPs de CeO₂ en milieux FSCs. T = Thermocouple ; P = Manomètres ; V1 et V2 = Vannes ; S_p = Solution de précurseurs ; S_s = Solution de synthèse (Poudre synthétisée + Solvant) et S_n = Solution de nettoyage.

Le principe de ce montage est similaire au **Montage A**. La pompe doseuse a été remplacée par une pompe HPLC haute pression (Modèle PU-2080 fournit par Jasco France) permettant un contrôle des débits de 1 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ à 10 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ avec une précision de $\pm 1\%$, sans à-coups de débit. Une telle précision dans les débits rend possible l'étude de l'influence des temps de séjour sur la synthèse d'oxyde de cérium. Connaissant les caractéristiques du réacteur, les débits accessibles et les densités des solvants envisagés, il est possible de déterminer dès maintenant les temps de séjour minimums accessibles ([Equation 2.3.1](#)). Ainsi, avec ce montage, il est possible de descendre à un temps de séjour de 10 s pour les réactions dans l'eau supercritique (400 °C ; 24,5 MPa) tandis qu'il est impossible d'accéder à des temps de séjour inférieurs à 40 s pour les alcools et l'eau à 300 °C et 24,5 MPa, vu que le débit maximal est de 10 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. L'accès à des temps de séjour inférieurs ou supérieurs reste toutefois possible en variant le volume du réacteur. Notons que cette pompe est prévue pour des applications HPLC et est par conséquent très sensible aux particules. Il est donc nécessaire d'avoir une solution de précurseur parfaitement solubilisée.

Le fritté a été supprimé ainsi que la voie de nettoyage. La poudre est ainsi récupérée en continue en sortie de manipulation. La suppression du fritté permet la synthèse de plus

grandes quantités de matériaux puisque le temps de réaction n'est plus tributaire du remplissage de la cellule de récupération des poudres. De plus, la suppression de ces parties permet de réduire la perte de charge en diminuant le volume du procédé.

En sortie de procédé, un régulateur de pression de sortie (BPR : Back Pressure Regulator) (BP-2080 fourni par Jasco France) remplace la vanne micrométrique. Ce BPR permet un contrôle automatique de la pression entre 1 et 50,0 MPa avec une précision de $\pm 0,2$ MPa d'après le fournisseur (d'un point de vue expérimental, ce BPR est capable de contrôler la pression dans le procédé de synthèse d'oxyde de cérium à 24,5 MPa avec une précision de $\pm 0,02$ MPa). Cette précision dans le contrôle de la pression permet l'étude de l'influence d'autres paramètres expérimentaux tout en ayant une reproductibilité dans la valeur du paramètre pression.

Notons enfin que le BPR, tout comme la pompe, est initialement prévu pour des applications HLPC et est donc sensible au passage de particules. Il tolère parfaitement le passage dilué de nanoparticules de faibles tailles mais peut souffrir de l'afflux brutal de particules. Ainsi, une vanne de dérivation a été ajoutée en amont du BPR afin de réaliser les étapes de nettoyage sans passer par le contrôleur de pression.

Les particules sont récupérées en continu avec les solvants en sortie de BPR, permettant une récupération ininterrompue de la poudre.

Ce montage nous permet de produire jusqu'à 1 gramme de nanoparticules d'oxyde de cérium par heure.

II.5. Techniques de caractérisation

Afin de caractériser la structure cristalline, la morphologie, les tailles caractéristiques des NPs, ainsi que la chimie de surface ou la répartition chimique élémentaire des poudres d'oxyde de cérium synthétisées en milieux FSCs, une batterie de techniques d'analyse a été sélectionnée (**Figure II-15**).

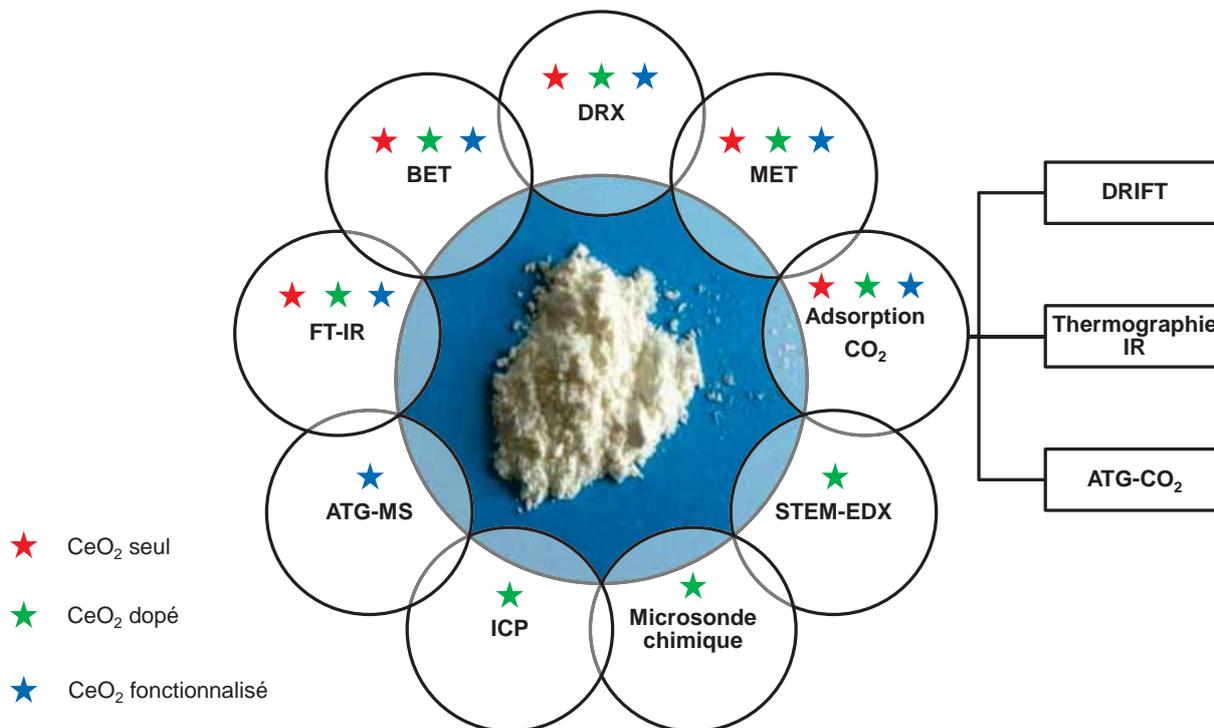


Figure II-15. Techniques d'analyse sélectionnées pour la caractérisation des poudres d'oxyde de cérium obtenues par synthèse en milieux FSCs.

II-5.1. Techniques générales d'analyse des poudres de CeO₂

II-5.1.1. Diffraction des Rayons X sur poudres (DRX)

Afin de déterminer la structure cristalline des poudres obtenues au terme de la synthèse en milieux FSCs, des analyses par Diffraction des Rayons X sur poudres ont été systématiquement réalisées. Ces analyses ont été réalisées à l'ICMCB par E. Lebraud et S. Pechev. Les diffractogrammes des rayons X ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre sur poudres PANalytical X'Pert MPD (géométrie θ - θ Bragg-Brentano utilisant les radiations Cu K _{α 1, α 2} ($\lambda_1 = 1.54060 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1.54441 \text{ \AA}$), équipé d'un monochromateur secondaire et d'un détecteur X'Celerator, dans la gamme 8-120 °, en mode de scan continu à $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ \cdot \text{s}^{-1}$). Les poudres ont été broyées finement puis tamisées à 50 μm avant d'être analysées.

Afin d'identifier les phases cristallines présentes dans les poudres, les diffractogrammes ont été analysés à l'aide du logiciel *DIFFRAC^{plus} EVA* couplé à une base de données JCPDS regroupant l'ensemble des diffractogrammes référencés par l'ICDD (International Centre for Diffraction Data). La suite de logiciel *FullProf* a également pu être utilisée afin de réaliser des « *profiles matchings* » par la méthode de Le Bail ou des modélisations par affinement de Rietveld.

A titre d'exemple la **Figure II-16** représente un diffractogramme des rayons X classique réalisé sur des poudres de CeO₂ ainsi que les positions et les intensités relatives des raies de référence de CeO₂ cristallin (Fiche JCPDS 34-0394 [55]). L'échantillon de CeO₂ utilisé pour la fiche JCPDS de référence a été préparé par D. Dragoo au NBS de Gaithersburg dans le Maryland aux Etats-Unis en 1982. Il provient de la co-précipitation d'oxydes. La poudre a été calcinée à 620 °C puis pressée de manière isostatique pendant 30 min à 1350 °C sous 28 MPa. Le diffractogramme des rayons X présenté en exemple correspond,

quant à lui, à une poudre d'oxyde de cérium synthétisée dans l'eau supercritique (400 °C ; 23 MPa) à partir d'ammonium nitrate de cérium.

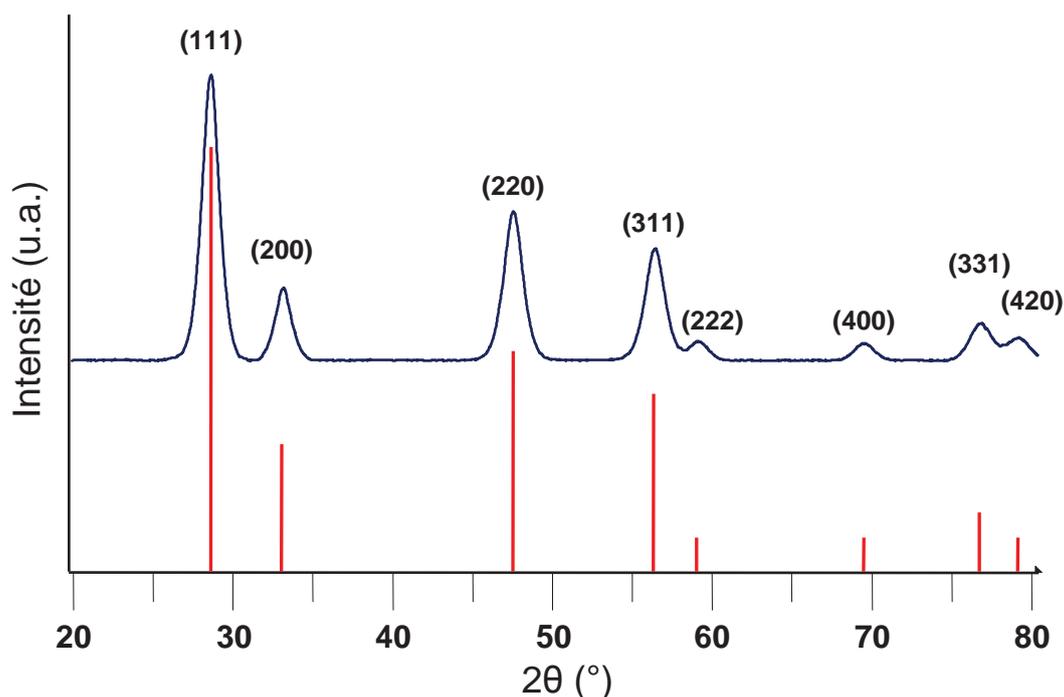


Figure II-16. Exemple d'un diffractogramme des rayons X pour un échantillon cristallin d'oxyde de cérium (en bleu) dont la taille de cristallites est de 6,1 nm. Les positions et intensités relatives de référence sont représentées en rouge (JCPDS 34-0394).

La taille de cristallites (d_{cr}) peut être déduite du diffractogramme en utilisant l'équation de Debye-Scherrer (Equation 2.5.1). Cette équation fait intervenir la longueur du faisceau de rayons X utilisée (en nm), la position θ (en °) ainsi que la largeur à mi-hauteur (FWHM = Full Width Half Maximum, en °) de la raie envisagée pour le calcul. Il est préférable de réaliser cette mesure sur la raie de plus grande intensité.

$$d_{cr} = \frac{0,89\lambda}{FWHM \cdot \cos(\theta)} \quad (2.5.1)$$

II-5.1.2. Microscopie Electronique à Transmission (MET)

La morphologie des poudres a pu être observée par Microscopie Electronique à Transmission. Les échantillons pour le MET ont été réalisés par dépôt d'une solution, obtenue à partir des poudres, sur des supports adaptés. Pour cela, de faibles quantités de poudres (< 2 mg) ont été dispersées dans 1 mL de solvant (l'éthanol systématiquement ainsi que l'hexane pour quelques études complémentaires). Les solutions ont été soumises aux ultrasons durant 5 min avant d'être laissées au repos durant 10 min. Quelques gouttes de ces solutions ont par la suite été déposées sur des grilles de cuivre recouvertes d'une membrane continue de carbone (fournies par la société Delta MICROSCOPIES), puis séchées à l'air libre pendant quelques minutes.

Les analyses en MET présentées dans la première partie du Chapitre III (§ III.2) ont été réalisées au Centre de Ressources En Microscopie Electronique et Microanalyse (CREMEM) de l'Université Bordeaux 1 par S. Gomez. Les clichés ont été obtenus à l'aide d'un microscope électronique à transmission JEOL 2000FX opérant à 100 kV (grandissements de 4000x à 600000x, avec une résolution pratique de 1 nm).

Les analyses MET présentées dans le reste de l'étude ont, quant à elles, été réalisées au Pôle d'Imagerie Electronique (BIC) de l'Université Bordeaux II, en gestion autonome de l'appareil. Les clichés ont été obtenus à l'aide d'un microscope électronique à transmission HITACHI H7650 opérant entre 80 et 100 kV, en mode d'utilisation Haute Résolution (HR – grossissements de 4000x à 600000x pour une résolution pratique de 1 nm). Celui-ci était équipé d'une caméra ORIUS SC1000 11 MPx (GATAN), couplée au logiciel d'acquisition d'image *Digital Micrograph* (GATAN).

II-5.1.3. Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La chimie de surface des poudres de CeO_2 a pu être analysée par spectroscopie FTIR, réalisée à l'ICMCB sous la supervision d'A. Fargues. Les mesures FTIR ont été conduites à l'aide d'un spectrophotomètre Brüker Equinox 55. Les spectres d'absorption ont été enregistrés au cours de 32 scans dans la gamme $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les échantillons ont été réalisés par une technique classique de dilution solide en KBr (3 % massique de poudre dans du KBr).

L'oxyde de cérium ne présente pas de signal caractéristique en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) sur le domaine d'étude usuel (4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1}). En revanche, cette technique est adaptée à la caractérisation de molécules organiques greffées en surface des poudres [56, 57, 25] mais peut également être utile afin de détecter la présence de pollutions surfaciques (solvant, CO_2 ou résidus expérimentaux) [58, 59]. A titre d'exemple, la **Figure II-17** représente les spectres de poudres de CeO_2 synthétisées en milieux FSCs, en présence ou non d'acide décanoïque ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$). Les principales bandes dues aux espèces organiques peuvent être aisément identifiées permettant la validation de la fonctionnalisation de la surface de l'oxyde de cérium.

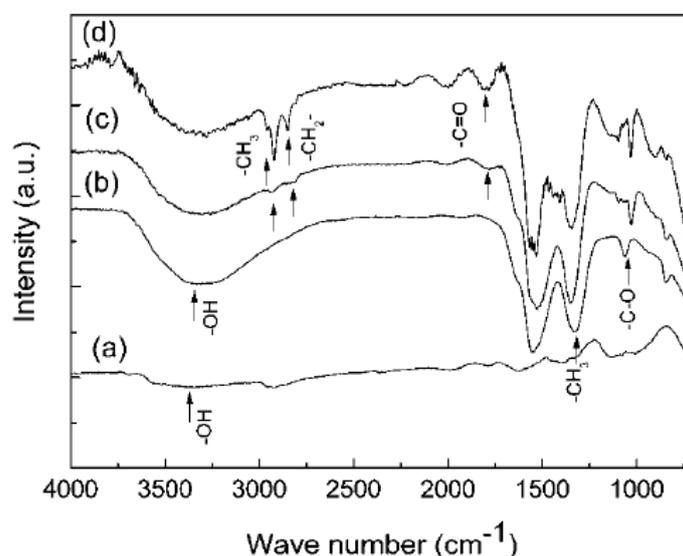


Figure II-17. Spectres IR de nanoparticules de cérium synthétisées en utilisant : (a) scH_2O , (b) scMeOH , (c) scMeOH avec 0,03 M d'acide décanoïque, et (d) scMeOH avec 0,3 M d'acide décanoïque [56].

II-5.1.4. Surface spécifique en BET

La surface spécifique développée par les poudres de CeO_2 a été analysée par mesure de l'adsorption – désorption d'azote en isotherme (77 K). Ces analyses ont été réalisées à l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM – Groupe Chimie Moléculaire et Matériaux) par O.

Babot et T. Toupance. La récupération des données a été réalisée par la méthode volumétrique statique en utilisant un appareil ASAP2010 (Micrometrics). Avant chaque mesure, les échantillons ont été dégazés à 150 °C sous vide durant un intervalle de temps suffisant à l'obtention d'une pression constante ($< 10 \mu\text{mHg}$). L'équation BET (Brauner - Emmett - Teller) a été appliquée entre 0,05 et 0,3 unité de pressions relatives afin de fournir les valeurs des surfaces spécifiques.

II-5.2. Caractérisation des poudres fonctionnalisées

Les techniques d'analyses en DRX et MET demeurent des outils essentiels pour la caractérisation de la cristallinité, de la morphologie et des tailles caractéristiques associées des poudres de CeO_2 fonctionnalisées par des molécules organiques. L'analyse par spectroscopie FTIR permet, quant à elle, de déterminer la présence, la nature et la fonction d'accroche de ces greffons organiques à la surface de CeO_2 .

L'Analyse Thermogravimétrique couplée à un Spectromètre de Masse (ATG-SM) se présente comme un moyen complémentaire de détermination de la nature des greffons organiques et permet de plus de déterminer la stabilité thermique de ceux-ci. Les analyses en ATG-SM ont été réalisées à l'ISM par O. Babot, à l'aide d'un pyrolyseur NETZSCH STA 409 couplé à un spectromètre de masse quadrupolaire « Thermostar Balzers Instruments ». Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées dans le domaine de température de 30 à 1000 °C avec une vitesse de chauffe de $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous flux d'argon.

Comme il le sera discuté dans la suite de ce manuscrit, la détermination du pourcentage de couverture organique se révèle extrêmement hasardeuse du fait de la nature hautement réactive de la surface de l'oxyde de cérium (H_2O , CO_2 , ...).

II-5.3. Caractérisation des poudres dopées

II-5.3.1. Spectroscopie d'émission atomique en ICP

L'analyse par spectroscopie d'émission atomique en ICP (Induced Coupled Plasma) a été systématiquement utilisée afin de doser les éléments présents dans les poudres de CeO_2 dopées. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre d'émission Varian 720-ES par L. Etienne à l'ICMCB. Le gaz utilisé pour la formation du plasma est l'argon.

Cette technique nécessite une solubilisation parfaite des échantillons dans l'eau. Pour cela, une quantité connue de poudres (entre 4 et 6 mg) est mélangée à une solution d'acide nitrique (10 mL) et de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (2 mL) puis soumis aux ultrasons durant 30 min sous hotte ventilée (libération de gaz acides). Les solutions sont par la suite complétées avec de l'eau distillée de manière discontinue (par pas de volume de 10 mL) jusqu'à 100 mL afin d'éliminer les résidus d'acides et d'obtenir une solution diluée parfaitement solubilisée. La solution est par la suite injectée dans l'appareil d'analyse où les éléments à doser sont comparés à une gamme étalon préalablement choisie. Chaque échantillon est analysé trois fois afin d'obtenir une valeur moyenne. Cette technique permet d'atteindre une précision de $2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour le dosage du cérium.

Lorsque différents échantillons d'une même poudre sont analysés (3 solutions d'analyse voire plus), il est possible de déterminer l'écart type σ des concentrations des éléments présents dans cette poudre. Cet écart type est représentatif de la répartition des éléments dans la poudre (homogénéité ($\sigma \leq 0,5$) ou non ($\sigma > 1$) du dopage).

II-5.3.2. Microsonde chimique

L'analyse en microsonde chimique de Castaing a été réalisée par M. Lahaye, à l'ICMCB (Centre de Caractérisation des Matériaux Avancés – CeCaMA), sur quelques échantillons dopés. Ces analyses ont été réalisées à l'aide d'une microsonde électronique à émission de RX (CAMECA SX 100) équipée de 3 spectromètres WDS et un EDS-SDDD (Brüker AXS) sur poudres déposées sur un support carboné puis métallisée avec de l'or. Elles permettent de réaliser une cartographie chimique de la répartition des éléments dans les échantillons *via* la comparaison avec des échantillons étalons.

II-5.3.3. Spectroscopie X à dispersion d'énergie couplée à la microscopie électronique à balayage par transmission (STEM-EDX)

Des analyses en STEM-EDX ont également été réalisées au CREMEM par E. Sellier afin de déterminer la répartition chimique des éléments dans les poudres de CeO₂ dopées. Ces analyses ont été réalisées sur un microscope électronique à transmission JEOL 2200 FX permettant une haute résolution (1,9 Å) et une cartographie X des éléments. Cette technique permet une résolution plus élevée que la microsonde chimique pour la répartition des éléments.

II-5.4. Caractérisation de l'adsorption du CO₂ sur l'oxyde de cérium

Certaines poudres ont également été caractérisées vis-à-vis de leur capacité de capture réversible du CO₂. Pour cela, deux techniques d'analyses qualitatives (la thermographie IR et la spectroscopie DRIFT) ainsi qu'une technique quantitative (l'Analyse ThermoGravimétrique sous flux de CO₂) ont été envisagées.

L'analyse par thermographie IR a été réalisée au LOF-Rodia-CNRS avec l'aide de J. Joly, F. Oukhemanou et A. Perro-Marre tandis que la spectroscopie DRIFT a été réalisée à l'ISM par F. Benevides. Ces deux techniques d'analyses qualitatives, réalisées sur un nombre restreint de poudres, sont détaillées dans le [Chapitre V](#) consacré à l'étude de la capture réversible du CO₂ sur l'oxyde de cérium.

Un montage d'Analyse ThermoGravimétrique sous flux de CO₂ (ATG-CO₂) a, quant à lui, été mis au point à l'ICMCB en collaboration avec P. Dagault. Cette technique, les programmes de traitement thermique et de cycles gazeux (N₂ ou CO₂) ainsi que les résultats quantitatifs d'adsorption du CO₂ sur CeO₂ sont explicités dans le [Chapitre V](#).

II-6. Conclusion

Le chapitre précédent a permis de sélectionner les fluides supercritiques en tant que milieux réactionnels pour la synthèse d'oxyde de cérium aux caractéristiques contrôlées, suite à une comparaison des performances des méthodes chimiques existantes.

L'objectif de ce chapitre était de dresser un état de l'art des procédés applicables à la synthèse de l'oxyde de cérium en milieux FSCs afin de sélectionner le plus adapté pour cette étude. Deux types de procédés ont été identifiés :

- **les procédés fermés**, qui sont une technique de synthèse non-continue. Ce type de procédé est le plus utilisé dans la littérature car il est simple à mettre en œuvre. Ils sont particulièrement adaptés à la synthèse de matériaux nécessitant de longs temps

de maturation. Cependant, ces montages expérimentaux ne permettent pas d'accéder à des temps de séjour faibles ($t_s < 1$ min) ni leur contrôle précis ($\Delta t_s \approx 1$ min), en raison des transferts thermiques. Or le contrôle précis des temps de séjour en milieux FSCs peut se révéler primordiale pour le contrôle des matériaux synthétisés,

- **les procédés continus millifluidiques**, qui sont une méthode de synthèse continue des matériaux prenant place dans des réacteurs tubulaires de faibles dimensions (\emptyset de quelques mm). Ces réacteurs permettent des transferts thermiques plus rapides autorisant un contrôle précis du temps de séjour (t_s contrôlés à partir de la seconde jusqu'à plusieurs min avec $\Delta t_s < 1$ s). Ces réacteurs sont idéaux pour la synthèse de matériaux ne nécessitant pas de longs temps de maturation et le contrôle de leurs caractéristiques *via* les conditions opératoires (T, p, t_s).

Ainsi, cet état de l'art a permis de mettre en évidence l'intérêt et la **nécessité d'utiliser un procédé continu** en milieux fluides supercritiques pour la synthèse d'oxyde de cérium aux propriétés physico-chimiques contrôlées.

En se basant sur ces considérations, les quelques études proposées dans la littérature sur la synthèse continue de CeO_2 en milieux FSCs ainsi que notre expertise, **deux montages expérimentaux ont été développés** pour la suite de l'étude. Le premier permettra de réaliser un « screening » de différents précurseurs et solvants afin de sélectionner des systèmes {solvant + précurseur} optimaux pour la production de poudres. Le second montage sera utilisé pour l'élaboration contrôlée des nanopoudres, en vue de la caractérisation de ces matériaux pour la capture réversible du CO_2 .

Alors que les études actuelles emploient deux voire trois voies d'injections pour la synthèse de CeO_2 , nos procédés proposent l'utilisation d'**une unique voie d'injection**.

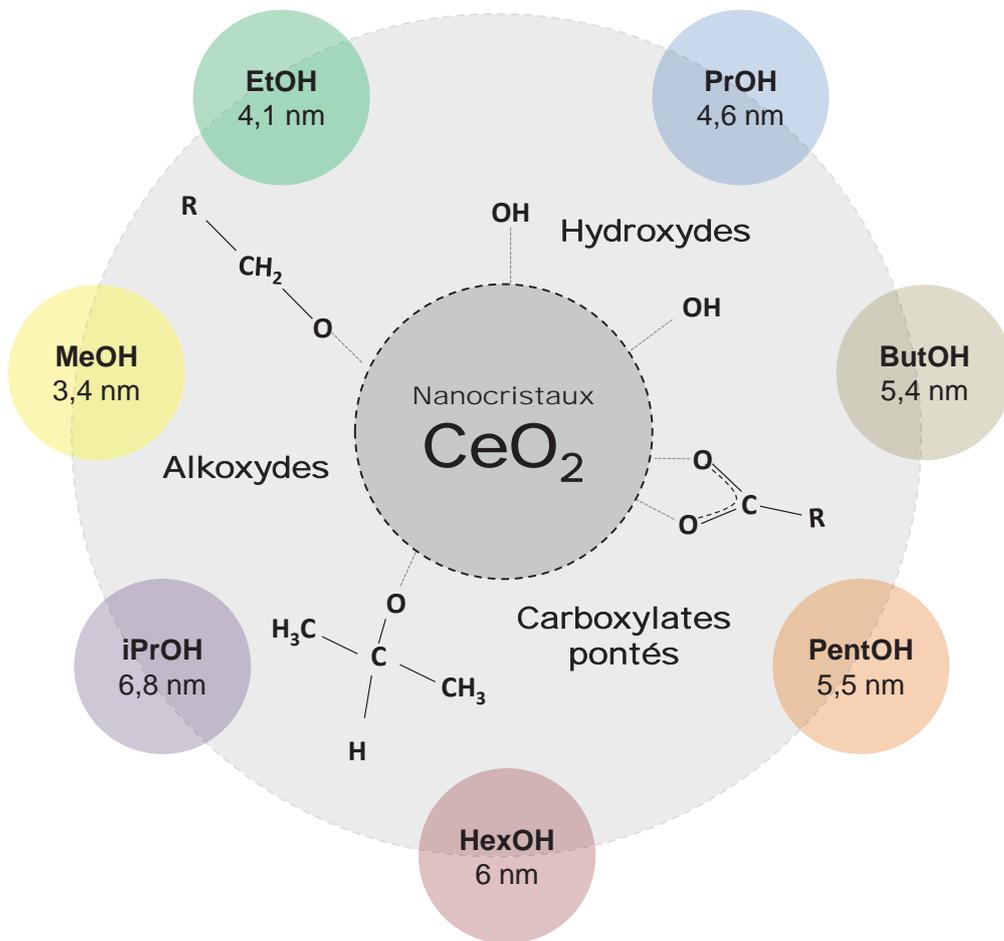
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. Bernal, P. Lozano, E. Garcia-Verdugo, M. Burguete, G. Sanchez-Gomez, G. Lopez-Lopez, M. Pucheault, M. Vaultier, S. Luis. Supercritical synthesis of biodiesel. *Molecules* **2012**, *17*, 8696–8719.
- [2] A. Naylor, A. Lewis, L. Illum. Supercritical fluid-mediated methods to encapsulate drugs: Recent advances and new opportunities. *Ther. Deliv.* **2011**, *2*, 1551–1565.
- [3] A. Loppinet-Serani, C. Aymonier, F. Cansell. Supercritical water for environmental technologies. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2010**, *85*, 583–589.
- [4] C. Aymonier, A. Loppinet-Serani, H. Reveron, Y. Garrabos, F. Cansell. Review of supercritical fluids in inorganic materials science. *J. Supercrit. Fluids* **2006**, *38*, 242–251.
- [5] C. Aymonier, A. Erriguible, S. Marre, A. Serani, F. Cansell. Processes using supercritical fluids: A sustainable approach for the design of functional nanomaterials. *Int. J. Chem. Reactor Eng.* **2007**, *5*.
- [6] T. Sato, A. Okuwaki. Preparation of ceramic powders using supercritical nonaqueous solvents. *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.* **1994**, *41*, 1203–1208.
- [7] D. Dutoit, M. Schneider, A. Baiker. Titania-Silica Mixed Oxides. I. Influence of Sol-Gel and Drying Conditions on Structural Properties. *J. Catal.* **1995**, *153*, 165–176.
- [8] S. Yin, Y. Fujishiro, T. Sato. Characterisation of ceria and yttria co-doped zirconia crystallised in supercritical methanol. *Br. Ceram. Trans.* **1996**, *95*, 258–262.
- [9] J. Fricke, A. Emmerling. Aerogels - Recent Progress in Production Techniques and Novel Applications. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1999**, *13*, 299–303.
- [10] A. Pierre, G. Pajonk. Chemistry of aerogels and their applications. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4243–4265.
- [11] J. Fages, H. Lochard, J.-J. Letourneau, M. Sauceau, E. Rodier. Particle generation for pharmaceutical applications using supercritical fluid technology. *Powder Technol.* **2004**, *141*, 219–226.
- [12] U. Lam, R. Mammucari, K. Suzuki, N. Foster. Processing of iron oxide nanoparticles by supercritical fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 599–614.
- [13] R. Sui, P. Charpentier. Synthesis of metal oxide nanostructures by direct sol-gel chemistry in supercritical fluids. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3057–3082.
- [14] Y. Hakuta, H. Hayashi, K. Arai. Fine particle formation using supercritical fluids. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2003**, *7*, 341–351.
- [15] M. Barj, J. Bocquet, K. Chhor, C. Pommier. Submicronic MgAl₂O₄ powder synthesis in supercritical ethanol. *J. Mater. Sci.* **1992**, *27*, 2187–2192.
- [16] L. Znaidi, K. Chhor, C. Pommier. Batch and semi-continuous synthesis of magnesium oxide powders from hydrolysis and supercritical treatment of Mg(OCH₃)₂. *Mater. Res. Bull.* **1996**, *31*, 1527–1535.
- [17] L. Znaidi, C. Pommier. Synthesis of nanometric chromium (III) oxide powders in supercritical alcohol. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1998**, *35*, 405–417.
- [18] J. Bocquet, K. Chhor, C. Pommier. A new TiO₂ film deposition process in a supercritical fluid. *Surf. Coat. Technol.* **1994**, *70*, 73–78.
- [19] J. Bresseur-Tilmant, K. Chhor, P. Jestin, C. Pommier. Ceramic membrane elaboration using supercritical fluid. *Mater. Res. Bull.* **1999**, *34*, 2013–2025.
- [20] J. Bresseur-Tilmant, C. Pommier, K. Chhor. Synthesis of supported TiO₂ membranes using supercritical alcohol. *Mater. Chem. Phys.* **2000**, *64*, 156–165.
- [21] M. Sorescu, L. Diamandescu, D. Tarabasanu-Mihaila. Alpha-Fe₂O₃-In₂O₃ mixed oxide nanoparticles synthesized under hydrothermal supercritical conditions. *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 1719–1725.
- [22] M. Taguchi, S. Takami, T. Adschiri, T. Nakane, K. Sato, T. Naka. Simple and rapid synthesis of ZrO₂ nanoparticles from Zr(OEt)₄ and Zr(OH)₄ using a hydrothermal method. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 2117–2123.
- [23] C. Xu, A. Teja. Supercritical water synthesis and deposition of iron oxide (alpha-Fe₂O₃) nanoparticles in activated carbon. *J. Supercrit. Fluids* **2006**, *39*, 135–141.

- [24] M.-J. Yoon, Y.-S. Bae, S.-H. Son, J.-W. Lee, C.-H. Lee. Comparison of YAG: Eu phosphors synthesized by supercritical water in batch and continuous reactors. *Korean J. Chem. Eng.* **2007**, *24*, 877–880.
- [25] J. Zhang, S. Ohara, M. Umetsu, T. Naka, Y. Hatakeyama, T. Adschiri. Colloidal ceria nanocrystals: A tailor-made crystal morphology in supercritical water. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 203–206.
- [26] M. Majimel, S. Marre, E. Garrido, C. Aymonier. Supercritical fluid chemical deposition as an alternative process to CVD for the surface modification of materials. *Chem. Vap. Deposition* **2011**, *17*, 342–352.
- [27] C. Elissalde, H. Reveron, C. Aymonier, D. Michau, F. Cansell, M. Maglione. The ferroelectric transition temperature as an intrinsic probe for sintered nanocrystalline BaTiO₃ synthesized under supercritical conditions. *Nanotechnology* **2005**, *16*, 797–802.
- [28] X. Wei, G. Xu, Z. Ren, Y. Wang, G. Shen, G. Han. Composition and shape control of single-crystalline Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ (x=0-1) nanocrystals via a solvothermal route. *J. Cryst. Growth* **2008**, *310*, 4132–4137.
- [29] J.-R. Kim, W.-J. Myeong, S.-K. Ihm. Characteristics in oxygen storage capacity of ceria-zirconia mixed oxides prepared by continuous hydrothermal synthesis in supercritical water. *Appl. Catal. B Environ.* **2007**, *71*, 57–63.
- [30] E. Lester, G. Aksomaityte, J. Li, S. Gomez, J. Gonzalez-Gonzalez, M. Poliakoff. Controlled continuous hydrothermal synthesis of cobalt oxide (Co₃O₄) nanoparticles. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **2012**, *58*, 3–13.
- [31] A. Galkin, B. Kostyuk, V. Lunin, M. Poliakoff. Continuous reactions in supercritical water: A new route to La₂CuO₄ with a high surface area and enhanced oxygen mobility. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2738–2740.
- [32] S.-A. Hong, A. Nugroho, S. Kim, J. Kim, K. Chung, B.-W. Cho, J. Kang. Continuous supercritical hydrothermal synthesis: Lithium secondary ion battery applications. *Res. Chem. Intermed.* **2011**, *37*, 429–440.
- [33] V. Anikeev. Hydrothermal synthesis of metal oxide nano- and microparticles in supercritical water. *Russ. J. Phys. Chem. A* **2011**, *85*, 377–382.
- [34] V. Gourinchas Courtecuisse, J. Bocquet, K. Chhor, C. Pommier. Modeling of a continuous reactor for TiO₂ powder synthesis in a supercritical fluid - Experimental validation. *J. Supercrit. Fluids* **1996**, *9*, 222–226.
- [35] F. Demoisson, M. Ariane, R. Piolet, F. Bernard. Original supercritical water device for continuous production of nanopowders. *Adv. Eng. Mater.* **2011**, *13*, 487–493.
- [36] E. Lester, P. Blood, J. Denyer, D. Giddings, B. Azzopardi, M. Poliakoff. Reaction engineering: The supercritical water hydrothermal synthesis of nano-particles. *J. Supercrit. Fluids* **2006**, *37*, 209–214.
- [37] I. Baxendale, S. Ley, A. Mansfield, C. Smith. Multistep synthesis using modular flow reactors: Bestmann-ohira reagent for the formation of alkynes and triazoles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4017–4021.
- [38] A. Kirschning, W. Solodenko, K. Mennecke. Combining enabling techniques in organic synthesis: Continuous flow processes with heterogenized catalysts. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5972–5990.
- [39] P. Watts, C. Wiles. Recent advances in synthetic micro reaction technology. *Chem. Commun.* **2007**, 443–467.
- [40] D. Roberge, N. Bieler, M. Mathier, M. Eyholzer, B. Zimmermann, P. Barthe, C. Guermeur, O. Lobet, M. Moreno, P. Woehl. Development of an industrial multi-injection microreactor for fast and exothermic reactions - Part II. *Chem. Eng. Technol.* **2008**, *31*, 1155–1161.
- [41] N. Kockmann, M. Gottspöner, B. Zimmermann, D. Roberge. Enabling continuous-flow chemistry in microstructured devices for pharmaceutical and fine-chemical production. *Chemistry* **2008**, *14*, 7470–7477.
- [42] D. Roberge, L. Ducry, N. Bieler, P. Cretton, B. Zimmermann. Microreactor technology: A revolution for the fine chemical and pharmaceutical industries? *Chem. Eng. Technol.* **2005**, *28*, 318–323.

- [43] D. Roberge, B. Zimmermann, F. Rainone, M. Gottsponer, M. Eyholzer, N. Kockmann. Microreactor technology and continuous processes in the fine chemical and pharmaceutical industry: Is the revolution underway? *Org. Proc. Res. Dev.* **2008**, *12*, 905–910.
- [44] F. E. Valera, M. Quaranta, A. Moran, J. Blacker, A. Armstrong, J. T. Cabral, D. G. Blackmond. The Flow's the Thing...Or Is It? Assessing the Merits of Homogeneous Reactions in Flask and Flow. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2478–2485.
- [45] R. Hartman, J. McMullen, K. Jensen. Deciding whether to go with the flow: Evaluating the merits of flow reactors for synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7502–7519.
- [46] T. Adschiri, Y. Hakuta, K. Sue, K. Arai. Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles at Supercritical Conditions. *J. Nanopart. Res.* **2001**, *3*, 227–235.
- [47] T. Adschiri, Y. Hakuta, K. Arai. Hydrothermal synthesis of metal oxide fine particles at supercritical conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 4901–4907.
- [48] E. Lemmon, M. McLinden, D. Friend, *Thermophysical Properties of Fluid Systems*, P. Linstrom, W. Mallard (), National Institute of Standards and Technology, **2011**.
- [49] I. F. Golubev, T. N. Vasil'kovskaya, V. S. Zolin. Density of propyl and isopropyl alcohols at various temperatures and pressures. *Trudy GIAP* **1979**, *54*, 5–15.
- [50] T. N. Vasil'kovskaya, I. F. Golubev, V. S. Zolin. Density of butyl and isobutyl alcohols at various temperatures and pressures. *Trudy GIAP* **1979**, *54*, 15–22.
- [51] V. S. Zolin, I. F. Golubev, T. N. Vasil'kovskaya. Density of n-amyl alcohol at various temperatures and pressures. *Trudy GIAP* **1979**, *54*, 22–25.
- [52] I. F. Golubev, A. E. Shelkovenko, V. S. Zolin, T. N. Vasil'kovskaya. Density of n-hexyl and optically active amyl alcohols in a broad range of temperatures and pressures. *Khim. Promst.* **1980**, *5*, 1–4.
- [53] I. F. Golubev, T. N. Vasil'kovskaya, V. S. Zolin. Experimental study of the density of aliphatic alcohols at various temperatures and pressures. *J. Eng. Phys. Thermophys.* **1980**, *38*, 399–401.
- [54] F. Cansell, B. Chevalier, A. Demourgues, J. Etourneau, C. Even, Y. Garrabos, V. Pessey, S. Petit, A. Tressaud, F. Weill. Supercritical fluid processing: A new route for materials synthesis. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 67–75.
- [55] *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 20, page 38 (1984)*.
- [56] J. Kim, Y.-S. Park, B. Veriansyah, J.-D. Kim, Y.-W. Lee. Continuous synthesis of surface-modified metal oxide nanoparticles using supercritical methanol for highly stabilized nanofluids. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6301–6303.
- [57] S. Takami, S. Ohara, T. Adschiri, Y. Wakayama, T. Chikyow. Continuous synthesis of organic-inorganic hybridized cubic nanoassemblies of octahedral cerium oxide nanocrystals and hexanedioic acid. *Dalton Trans.* **2008**, 5442–5446.
- [58] J. Lavalley. Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules. *Catal. Today* **1996**, *27*, 377–401.
- [59] C. Binet, M. Daturi, J.-C. Lavalley. IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states. *Catal. Today* **1999**, *50*, 207–225.

Chapitre III



Synthèse d'oxyde de cérium

Influence des paramètres expérimentaux sur les propriétés des nanostructures

Sommaire

Chapitre III

III-1. Introduction	99
III-2. Synthèse de poudres d'oxyde de cérium en milieux fluides supercritiques – Etude de l'influence du précurseur de cérium	99
<i>III-2.1. Choix des solvants</i>	100
<i>III-2.2. Choix et réactivité des précurseurs de cérium.....</i>	100
<i>III-2.3. Choix des conditions expérimentales</i>	102
<i>III-2.4. Résultats.....</i>	104
III-2.4.1. Structure cristalline des poudres par analyse DRX	104
III-2.4.2. Morphologies et surfaces spécifiques des poudres.....	106
III-2.4.3. Analyse par synchrotron <i>in situ</i> en WAXS	107
III-2.4.4. Influence des temps de séjour et de la température lors de la synthèse de CeO ₂ cristallin dans l'eau sous- et supercritique à partir d'ammonium nitrate de cérium	108
<i>III-2.5. Bilan de l'étude – Choix d'un précurseur de cérium.....</i>	110
<i>III-2.6. Proposition de mécanismes pour la synthèse continue en milieux supercritiques.....</i>	112
III-2.6.1. Mécanisme de type hydrothermal.....	112
III-2.6.2. Mécanisme de type décomposition thermique.....	113
III-3. Synthèse d'oxyde de cérium dans les alcools sous- et supercritiques.....	114
<i>III-3.1. Comparaison des propriétés des poudres obtenues dans l'eau et dans l'éthanol.....</i>	114
<i>III-3.2. Synthèse dans les alcools supercritiques – Influence de la longueur de chaîne carbonée du solvant.....</i>	117
III-4. Discussions sur la synthèse d'oxyde de cérium dans les alcools sous- et supercritiques.....	121
<i>III-4.1. Mécanismes de greffage des alcools lors de la synthèse de l'oxyde de cérium à 300 °C et 24,5 MPa</i>	122
<i>III-4.2. Influence de l'alcool sur la taille des cristallites de CeO₂.....</i>	125
<i>III-4.3. Evolution des propriétés des nano-pelotes de CeO₂ par traitement thermique à 500 °C.</i>	127
III-5. Conclusion.....	130

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....134

III-1. Introduction

Les études bibliographiques rapportées dans les deux chapitres précédents ont démontré l'intérêt des milieux fluides supercritiques appliqués à la synthèse d'oxydes inorganiques, et plus particulièrement, de l'oxyde de cérium. Les procédés continus, combinés aux propriétés physico-chimiques uniques de ces milieux, se révèlent être une solution simple et rapide pour la synthèse et la production d'oxyde de cérium.

Dans ce contexte, ce chapitre propose dans un premier temps une étude visant à déterminer l'influence de différents paramètres intervenant lors de la synthèse de CeO_2 en mode continu en milieux FSCs :

- le solvant, permettant d'orienter le chemin réactionnel de la synthèse. Ainsi, le choix de l'eau et de l'éthanol permettra d'étudier des mécanismes de type hydrothermal et de type décomposition thermique,
- le précurseur, dont le degré d'oxydation et la nature des ligands ou contre-ions peuvent influencer les caractéristiques des poudres obtenues,
- le temps de séjour et la température, pouvant intervenir sur les cinétiques réactionnelles.

Cette première partie de l'étude, nous permettra de sélectionner un précurseur, parmi l'acétate de cérium, le nitrate de cérium et l'ammonium nitrate de cérium, afin de poursuivre de manière optimale ces travaux. Ces premiers résultats nous permettront également de proposer des mécanismes réactionnels, liés à la nature du précurseur et du solvant, mis en jeu lors de la synthèse de l'oxyde de cérium en milieux fluides supercritiques.

Dans une seconde partie, nous nous intéresserons plus en détail à l'influence du solvant alcool à 300 °C et 24,5 MPa lors de la synthèse de nanopoudres de CeO_2 à partir du précurseur retenu.

Nous nous intéresserons plus particulièrement à l'influence de la longueur de chaîne de l'alcool (linéaire ou ramifiée) sur les caractéristiques des nanocristaux obtenus (tailles de cristallites et surfaces spécifiques, notamment). Pour cela, 6 alcools primaires et 1 alcool secondaire ont été sélectionnés en tant que solvant pour la synthèse d'oxyde de cérium.

Enfin, la dernière partie propose une étude des mécanismes impliqués dans la modification de surface des nanocristaux de CeO_2 lors de la synthèse dans les alcools à 300 °C et 24,5 MPa.

Cette partie propose également une étude de la stabilité thermique des poudres de CeO_2 synthétisées dans ces 7 alcools. Ainsi, l'influence d'un traitement thermique sous N_2 à 500 °C sur les caractéristiques des poudres de CeO_2 sera discutée en vue de l'étude de la capture réversible du CO_2 sur ces matériaux, qui sera elle proposée dans le [Chapitre V](#).

III-2. Synthèse de poudres d'oxyde de cérium en milieux fluides supercritiques – Etude de l'influence du précurseur de cérium

Cette partie propose de déterminer l'influence de deux solvants (l'eau et l'éthanol) de trois précurseurs (acétate de cérium, nitrate de cérium et ammonium nitrate de cérium) sur les caractéristiques des matériaux obtenus par synthèse continue en milieux fluides

supercritiques. **L'objectif principal** de cette partie est de **sélectionner un précurseur de cérium** permettant d'obtenir **en continu** des poudres de CeO_2 **de tailles nanométriques et de surfaces spécifiques élevées** pour mener à bien la suite de l'étude.

Ainsi, le choix des conditions expérimentales de cette première étude (solvant, précurseur, température et pression) sera décrit dans un premier temps.

Dans une seconde partie, les résultats des analyses réalisées sur les matériaux obtenus seront présentés permettant de démontrer de l'influence des paramètres expérimentaux sur les caractéristiques des poudres obtenues (structure cristalline, tailles, morphologies,...).

Enfin, sur la base des observations réalisées au cours de ces analyses, nous proposerons des mécanismes réactionnels (de types hydrothermal et décomposition thermique) afin de démontrer l'influence du milieu réactionnel (nature des solvants et précurseurs) sur les caractéristiques des matériaux obtenus.

III-2.1. Choix des solvants

A partir de l'étude bibliographique réalisée dans le **Chapitre I**, deux solvants ont été sélectionnés pour cette étude :

- **l'eau**, largement rapportée dans la littérature, qui nous permettra d'étudier la synthèse par voie hydrothermale,
- **un alcool, l'éthanol**, qui nous permettra d'étudier les mécanismes de type décomposition thermique.

L'éthanol a été préféré au méthanol car l'éthanol présente une toxicité plus faible et a été très peu étudié. De plus, les travaux de thèse de D. Mesguich sur la synthèse $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ont permis de démontrer l'intérêt de ce solvant pour la synthèse en conditions supercritiques [1].

III-2.2. Choix et réactivité des précurseurs de cérium

Le **nitrate de cérium (III) hexahydraté**, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, et l'**ammonium nitrate de cérium (IV)**, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, ont été dans un premier temps sélectionnés en tant que précurseurs d'étude à partir de l'étude bibliographique (cf. **Chapitre I**). De plus, ces deux précurseurs de cérium sont des sels dont le degré d'oxydation diffère (+III pour le nitrate et +IV pour l'ammonium nitrate), ce qui nous permettra d'étudier l'influence du degré d'oxydation du cérium sur la synthèse.

Dans un second temps, un précurseur à ligand organique a été choisi. Il s'agit de l'**acétate de cérium (III) hydraté**, de formule chimique $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Ce} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Son degré d'oxydation est +III et ce précurseur nous permettra d'étudier l'influence d'un ligand organique sur les mécanismes de synthèse par rapport aux sels.

L'ammonium nitrate et le nitrate de cérium sont tous deux indifféremment solubles dans l'eau et dans l'éthanol, tandis que l'acétate de cérium est insoluble dans l'éthanol mais soluble dans l'eau.

Les mécanismes de décomposition des précurseurs (et, en particulier, les espèces intermédiaires formées) peuvent différer et influencer fortement la morphologie des matériaux obtenus. Des informations sur la décomposition thermique de ces précurseurs ont été trouvées dans la littérature et les courbes ATG correspondantes sont représentées sur la **Figure III-1**.

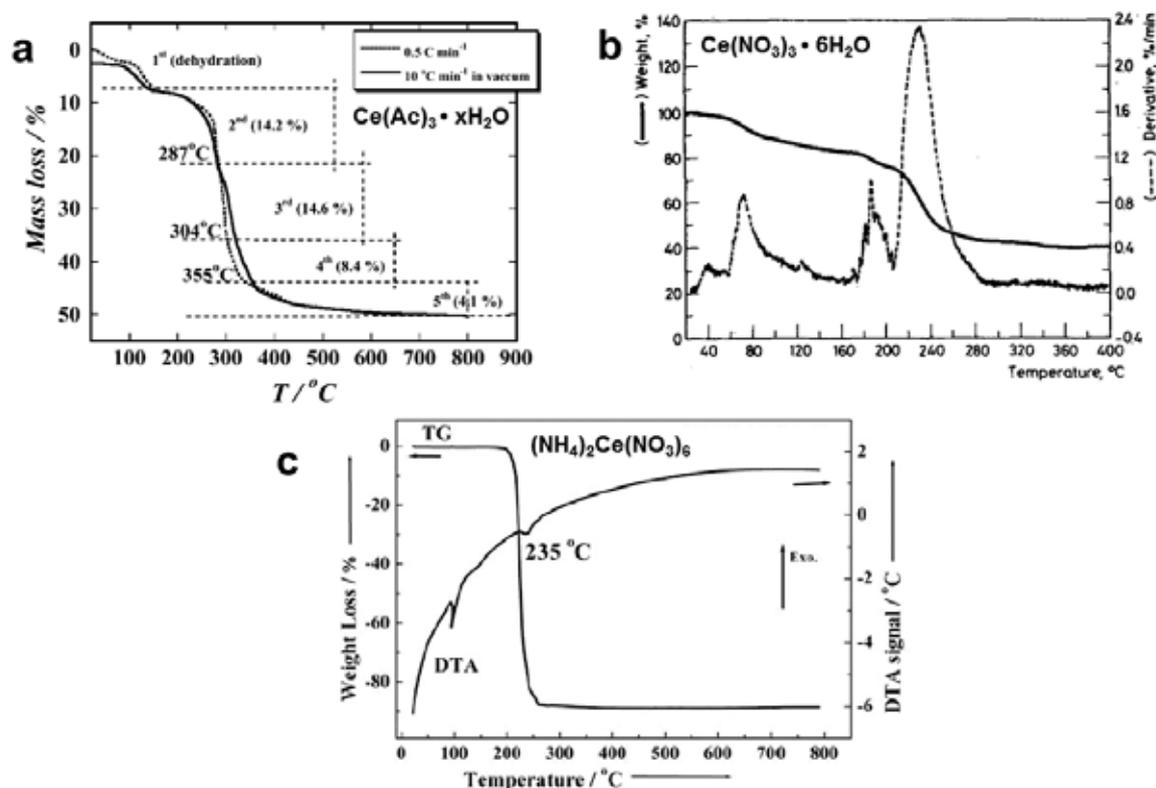


Figure III-1. ATG des précurseurs de cérium étudiés. (a) Acétate de cérium, ATG sous He ($0,5 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$) et sous vide ($10 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$) [2]. (b) Nitrate de cérium, ATG sous Ar ($3 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$) [3]. (c) Ammonium nitrate de cérium, ATG/ATD sous air ($5 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$) [4].

La décomposition thermique de l'acétate de cérium ($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Ce} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$) en CeO_2 passe par la formation de 3 produits intermédiaires : $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_4$, $\text{Ce}_2\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ et $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ de manière quasi-simultanée entre 155 et 355 °C (**Figure III-1.a**). La dernière espèce est progressivement décomposée en CeO_2 entre 400 et 600 °C. Le degré d'oxydation du cérium est +III dans toutes ses espèces intermédiaires, l'oxydation en Ce^{4+} ne se produisant uniquement que lors de la dernière étape de décomposition de l'oxycarbonate en oxyde entre 355 et 600 °C (la valence du Ce augmente progressivement à partir de 300 °C jusqu'à 540 °C où Ce^{4+} est largement majoritaire) [2].

Le nitrate de cérium $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se décompose en CeO_2 autour de 240 °C sans autre espèce intermédiaire que son homologue anhydre (**Figure III-1.b**) [3].

La décomposition de l'ammonium nitrate de cérium $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ peut, quant à elle, apparaître légèrement plus complexe (**Figure III-1.c**). En effet, lors d'analyses réalisées à des vitesses de montée en température faibles ($10 \text{ °C} \cdot \text{h}^{-1}$) de nombreuses espèces intermédiaires ont pu être détectées dans la gamme de température 150-200 °C, pouvant se traduire par des composés de degré d'oxydation +III [5, 6, 7]. Ces espèces intermédiaires sont dues à l'adsorption des gaz de décomposition à la surface, entraînant des réactions parasites. Cependant, lors de montées en température rapides ($5 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$), $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ se décompose de manière abrupte en CeO_2 dans la gamme de température 210-260 °C, *via* un intermédiaire $(\text{NH}_4)\text{HCe}(\text{NO}_3)_6$ à 216 °C [4].

Enfin, l'environnement du cation Ce (+III ou +IV) a également une influence sur la morphologie des poudres obtenues [8] ou peut intervenir dans l'oxydation du précurseur [9]. Ainsi, les nitrates offrent un environnement beaucoup plus oxydant que les acétates, par exemple [10]. De plus, les nitrates se décomposent dans l'eau supercritique en espèces oxydantes tels que NO_2 et/ou en radicaux OH^\bullet ou NH_2^\bullet [11]. Les ions ammonium NH_4^+ , quant à eux, sont réducteurs et n'interviennent donc en rien dans les procédés d'oxydation [12]. En revanche, une étude d'Hussein et Ismail sur la décomposition thermique de l'ammonium oxalate de cérium $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a démontré que les ions NH_4^+ contribuent activement à la cohérence et à la stabilité thermique du précurseur oxalate $\text{Ce}(\text{CO}_3)_3$, auquel ils sont fortement liés [13, 14].

III-2.3. Choix des conditions expérimentales

Pour cette étude, le **Montage A** (décrit au **Chapitre II**, § **II-4.2**) a été utilisé. Les différents précurseurs sont fournis par Sigma-Aldrich France et sont utilisés sans traitement préalable. Leur concentration dans chacune des solutions étudiées est fixée à 10^{-2} M.

Typiquement, pour des temps de séjour estimés inférieurs à 2 min, les expériences dans l'eau supercritique se dérouleront à 400 °C et 23 MPa, tandis que celles dans l'éthanol supercritique auront lieu à 300 °C et 23 MPa. L'acétate n'étant pas soluble dans l'éthanol, un mélange eau/éthanol (10/90 % molaire) a été utilisé afin de réaliser une synthèse à 300 °C et 23 MPa.

Les poudres synthétisées sont filtrées sur Büchner et rincées à l'aide du solvant de la réaction. Aucun traitement thermique n'est effectué (sauf indication contraire) et les poudres sont simplement séchées à l'air (température de la pièce) avant d'être caractérisées.

La synthèse à partir de nitrate de cérium dans l'eau supercritique n'a pas permis de récupérer de poudre en continu. Des gros cristaux ont été récupérés lors de l'étape de nettoyage, témoignant de la précipitation des poudres de CeO_2 dans le réacteur durant la synthèse. L'utilisation de ce précurseur dans l'eau n'a donc pas été étudiée de manière plus approfondie. Notons que l'utilisation d'un tensioactif ou d'un agent de fonctionnalisation lors de la synthèse pourrait permettre d'éviter la précipitation des cristaux de CeO_2 .

Les conditions expérimentales des synthèses menées durant cette étude sont données dans le **Tableau III-1**.

Tableau III-1. Conditions expérimentales de la synthèse d'oxyde de cérium en milieux fluides supercritiques ($p = 23$ MPa et $t_s < 2$ min).

Solvant	Précurseur	T (°C)	Morphologie	Tailles caractéristiques	S_{sp} ($m^2.g^{-1}$)
Eau	Acétate de cérium	400	Bâtonnets	\varnothing : 100-400 nm L : 0,5-6 μm	40
	Ammonium nitrate de cérium		Nanocristaux	7 nm	180
Eau/Ethanol (10/90 % molaire)	Acétate de cérium	300	Nanocristaux	7 nm	140
Ethanol	Nitrate de cérium	300	Nanocristaux agrégés en nano-pelotes	20 – 100 nm	100
	Ammonium nitrate de cérium				

Enfin, des expériences au synchrotron *in situ* ont été réalisées à la « Division of Synchrotron Radiation Research » (SLF – Université de Lund, Suède) en collaboration avec le Pr. Bo Iversen (Université d'Aarhus, Danemark) afin de suivre l'évolution des caractéristiques des nanostructures en fonction du temps (**Tableau III-2**).

Les expériences ont été faites sur la ligne MAXlab II du site dont l'énergie du faisceau est d'environ 12,3 keV ($\lambda = 1,01228$ Å). Afin d'obtenir un signal suffisant pour la détection, les études ont été conduites avec une concentration en précurseur de 10^{-1} M. Les réactions sont menées en conditions « batch » dans des capillaires en saphir (car transparents aux rayons X) de diamètre interne 0,7 mm et 10 cm de longueur.

 Tableau III-2. Conditions expérimentales des analyses synchrotron *in situ*.

Solvant	Température (°C)	Pression (MPa)	Précurseur
Eau	300	23-25	Nitrate de cérium Ammonium nitrate de cérium
	400	23-25	Acétate de cérium Nitrate de cérium Ammonium nitrate de cérium
Ethanol	300	23-25	Ammonium nitrate de cérium

Le schéma du procédé expérimental est présenté sur la **Figure III-2**. Dans un premier temps, le réacteur est chargé avec la solution de précurseur à l'aide d'une seringue puis est positionné sous le faisceau synchrotron à une distance d'environ 9 cm d'un détecteur CCD de 16,5 cm. La pression dans le réacteur est ensuite portée au-delà du point critique du solvant ($23 < p$ (MPa) < 25) à l'aide d'une pompe haute pression (HP) et l'acquisition des clichés de diffraction commence (les clichés de diffraction sont pris toutes les 5 secondes afin d'avoir un suivi quasi-continu de l'évolution de la réaction). Enfin, le milieu est chauffé avec un flux d'air comprimé chaud focalisé sur une longueur de capillaire de 5 mm. La température de consigne est atteinte en 3 secondes (encart **Figure III-2**). Une expérience prend 20 minutes afin de s'assurer que la réaction est terminée et que le maximum d'information soit collecté.

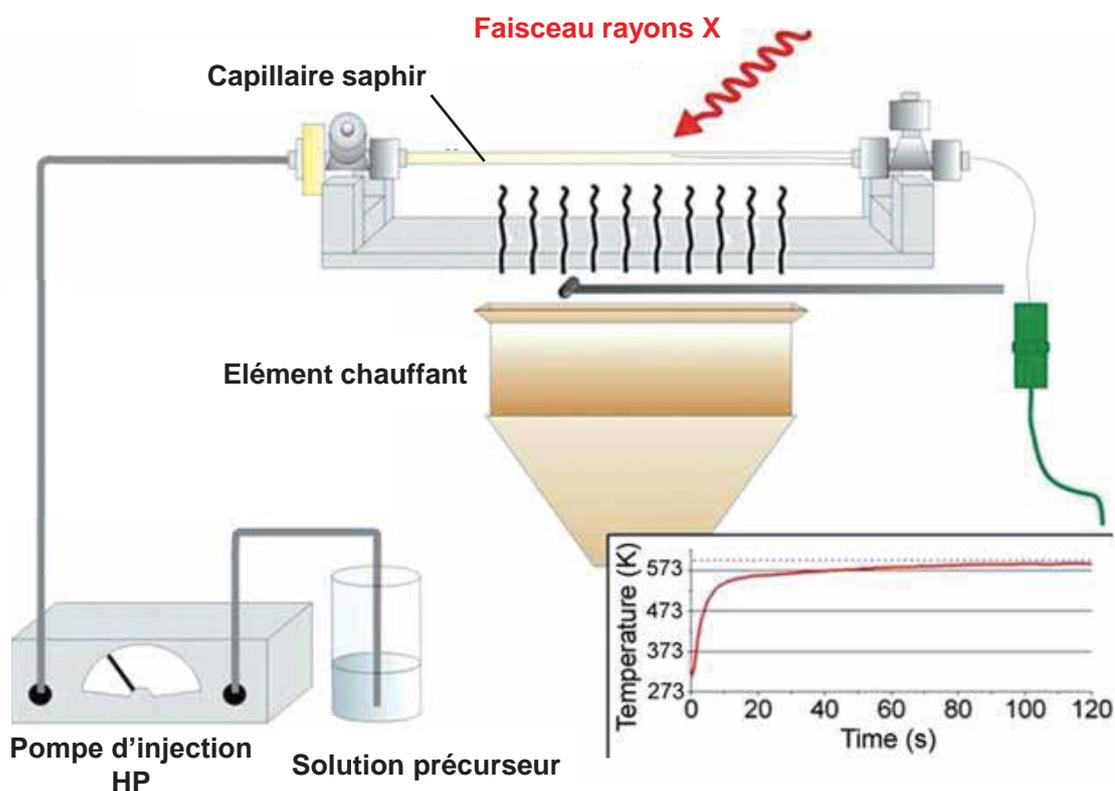


Figure III-2. Schéma du procédé expérimental d'analyse par synchrotron *in situ* [15].
Encart : Courbe représentant le temps nécessaire pour chauffer le système à 300 °C.

Des affinements Rietveld sont par la suite réalisés sur l'ensemble de ces clichés de diffraction à l'aide du logiciel FullProf, ce qui permet ensuite d'évaluer les variations de certaines caractéristiques du matériau durant sa synthèse comme la taille des cristallites, les paramètres de maille ou encore le degré d'ordre dans la maille.

III-2.4. Résultats

III-2.4.1. Structure cristalline des poudres par analyse DRX

Les matériaux récupérés lors des synthèses continues en milieux supercritiques ont été analysés en diffraction des rayons X sur poudre afin d'identifier les espèces obtenues ainsi que leur cristallinité.

La synthèse à partir d'acétate de cérium dans l'eau supercritique (400 °C, 23 MPa et $t_s < 2$ min) ne permet pas d'obtenir du CeO_2 pur mais un mélange de CeO_2 (cubique face centré, $Fm\bar{3}m$) et d'hydroxyde de cérium $\text{Ce}(\text{OH})_3$ (hexagonal, $P6_3/m$). Cette synthèse a fait l'objet d'une étude approfondie lors de la thèse de D. Mesguich, durant laquelle des synthèses à 250 °C et 500 °C ont également été menées à 23 MPa [1]. A ce titre, les diffractogrammes des rayons X correspondant à ces synthèses sont disponibles en **ANNEXE IV**. Il a été démontré au cours de cette étude que :

- une température de 250 °C renforce la présence de la phase hydroxyde dans le matériau,
- à 500 °C, la phase oxyde de cérium est largement majoritaire,
- un court recuit à 225 °C pendant 3 h permet d'assurer la conversion totale de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ en CeO_2 .

La taille des cristallites de CeO_2 obtenues à 400 °C, après recuit, a été estimée à environ 50 nm. Le paramètre de maille a est ici en accord avec la théorie ($5,41 \pm 0,03 \text{ \AA}$).

En revanche, les autres synthèses menées en milieux FSCs ont toutes permis d'obtenir uniquement de l'oxyde de cérium très bien cristallisé (Figure III-3). Les tailles des cristallites des échantillons de CeO_2 ont été calculées en utilisant la relation de Scherrer pour la raie de diffraction de plus grande intensité (Raie (111)).

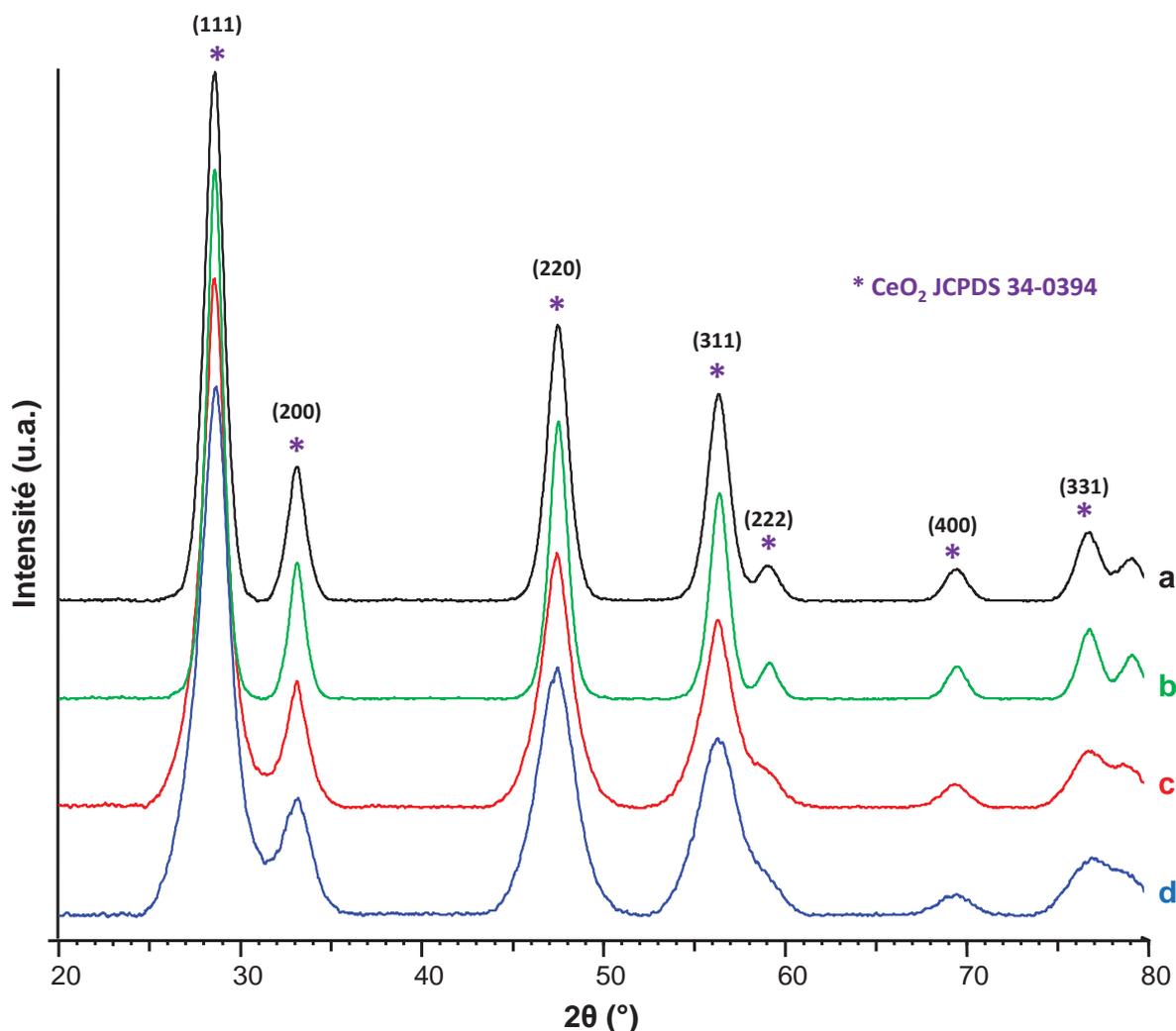


Figure III-3. Diffractogrammes des rayons X des poudres obtenues lors de la synthèse : dans scH_2O à partir d'ammonium nitrate de cérium (a), dans le mélange eau/éthanol (10/90 %) à partir d'acétate de cérium (b) et dans scEtOH à partir de nitrate de cérium (c) et à partir d'ammonium nitrate de cérium (d).

Les synthèses menées dans l'eau à partir de l'ammonium nitrate de cérium et dans le mélange eau/éthanol à partir de l'acétate de cérium permettent d'obtenir des tailles de cristallites d'environ 7 nm. Les synthèses menées dans l'éthanol à partir d'ammonium nitrate de cérium et de nitrate de cérium conduisent toutes deux à des tailles de cristallites estimées à 5 nm.

Le paramètre de maille a est également en accord avec la théorie ($5,41 \pm 0,03 \text{ \AA}$).

III-2.4.2. Morphologies et surfaces spécifiques des poudres

La morphologie des poudres ainsi obtenues par synthèse en milieux fluides supercritiques a été étudiée en microscopie électronique à transmission (MET) (**Figure III-4**). Leurs surfaces spécifiques (S_{sp}) ont, quant à elles, été déterminées par analyse BET.

Trois morphologies distinctes ont pu être observées :

- des nanoparticules légèrement agrégées de 5 ± 2 nm, dans le cas de la synthèse à partir de l'ammonium nitrate de cérium dans scH₂O ($S_{sp} = 180 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et de l'acétate de cérium dans le mélange eau/éthanol (90/10 %) à 300 °C et 23 MPa ($S_{sp} = 140 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) (**Figure III-4.a et b**). La taille des particules déduite des clichés MET étant similaire à la taille des cristallites évaluée à partir des DRX, on peut parler de **nanocristaux d'oxyde de cérium**,
- des **micro-bâtonnets de 100-400 nm de diamètre et 0,5 à 6 µm de longueur** en moyenne sont obtenus pour la synthèse dans l'eau à partir de l'acétate de cérium (**Figure III-4.a**). Cette morphologie, typique des hydroxydes de cérium, est observée avant recuit et est conservée après recuit et obtention de la phase CeO₂ pure. Ces poudres présentent une surface spécifique estimée à $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,
- des nano-pelotes de 20 à 100 nm agrégées sont obtenues lors de la synthèse dans scEtOH à partir du nitrate de cérium et de l'ammonium nitrate de cérium (**Figure III-4.d et e**). Ces nano-pelotes sont formées par l'agrégation de nanoparticules primaires de petites tailles (2-5 nm) (**Figure III-4.f**). La taille de ces particules primaires étant identique à la taille de cristallites estimée par DRX, on peut donc parler de **nanocristaux primaires de CeO₂ agrégés en nano-pelotes**. Pour rappel, ce type de morphologie avait également été observé par Veriansyah *et al.* lors de la synthèse d'oxyde de cérium en méthanol supercritique (400 °C, 30 MPa et $t_s = 40$ s) à partir de nitrate de cérium [16]. Les poudres de CeO₂ ainsi synthétisées développent des surfaces spécifiques intéressantes de l'ordre de $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

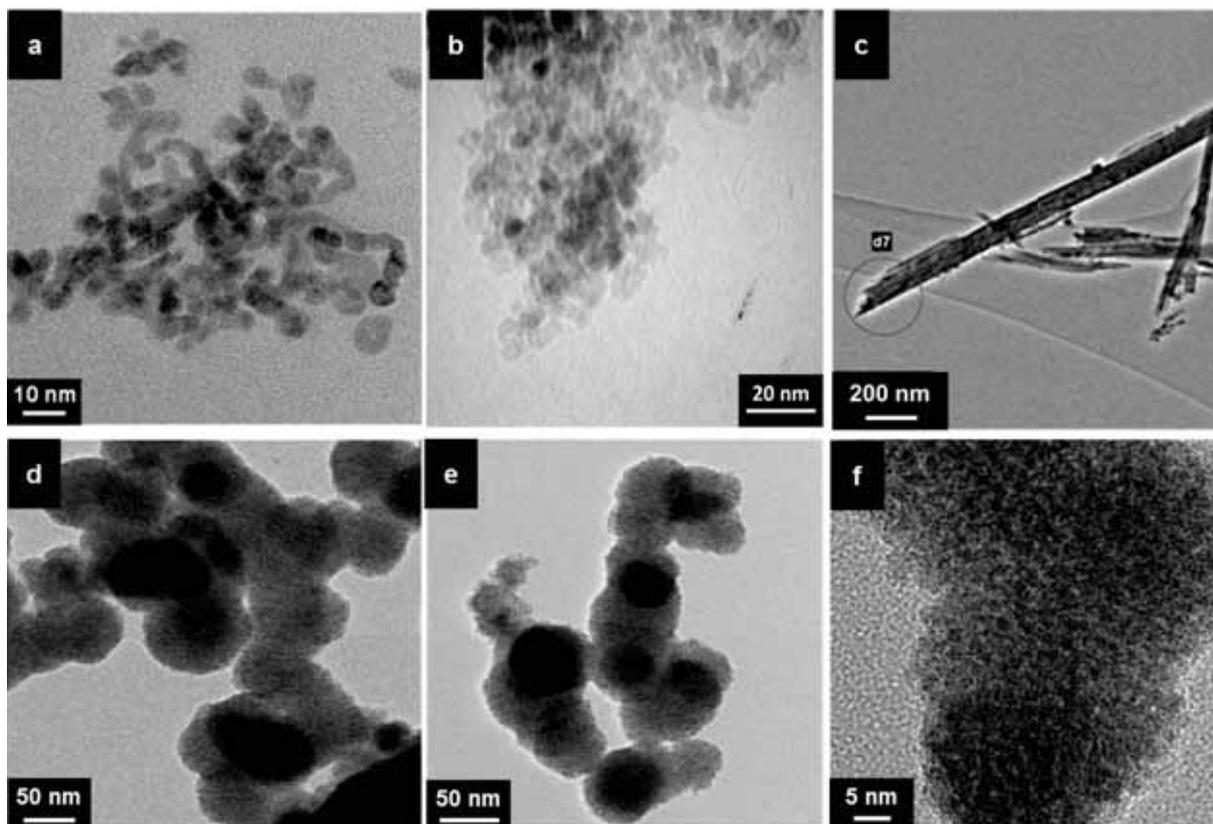


Figure III-4. Clichés MET des poudres de CeO_2 synthétisées dans scH_2O à 400 °C à partir d'ammonium nitrate de cérium (a), dans le mélange eau/éthanol à 300 °C à partir de l'acétate de cérium (b) et dans scH_2O à 400 °C à partir de l'acétate de cérium (après recuit à 225 °C pendant 3h) (c). Clichés MET des poudres de CeO_2 synthétisées dans scEtOH à 300 °C à partir de nitrate de cérium (d) et à partir d'ammonium nitrate de cérium (e et f). Pour toutes les synthèses : $p = 23\text{ MPa}$ et $t_s < 2\text{ min}$.

III-2.4.3. Analyse par synchrotron *in situ* en WAXS

Les évolutions en fonction du temps des tailles des cristallites pour les expériences menées en synchrotron *in situ* en WAXS (Wide Angle X-ray Scattering, **Tableau III-2**) sont reportées sur la **Figure III-5**.

Les synthèses ont permis d'obtenir de l'oxyde de cérium cristallin de manière très rapide (quelques secondes) lorsque l'ammonium nitrate et le nitrate de cérium sont utilisés, quels que soient la température (300 °C ou 400 °C) ou le solvant (eau ou éthanol). En revanche, l'expérience menée à partir du précurseur acétate de cérium n'a conduit qu'à l'obtention d'hydroxyde de cérium cristallin (en quelques secondes) ; la phase CeO_2 n'est alors pas détectée.

La tendance observée lors des expériences menées en réacteur supercritique est confirmée, par l'analyse synchrotron. En effet, des cristallites de tailles plus faibles sont obtenues dans le cas de l'utilisation du précurseur ammonium nitrate de cérium (de $5,5$ à 10 nm en fonction du temps) en comparaison avec l'acétate ou le nitrate de cérium. Ces valeurs de tailles de cristallites diffèrent bien entendues de celles observées en procédé continu, mettant en avant à la fois l'influence de la concentration initiale (qui intervient dans l'équation de la sursaturation et du taux de germination) mais probablement aussi du procédé en lui-même (« batch » ou continu).

Enfin, ces expériences montrent **l'importance du contrôle du temps de séjour**. En effet, la valeur de la taille des cristallites peut varier de manière significative au cours des deux premières minutes de la réaction.

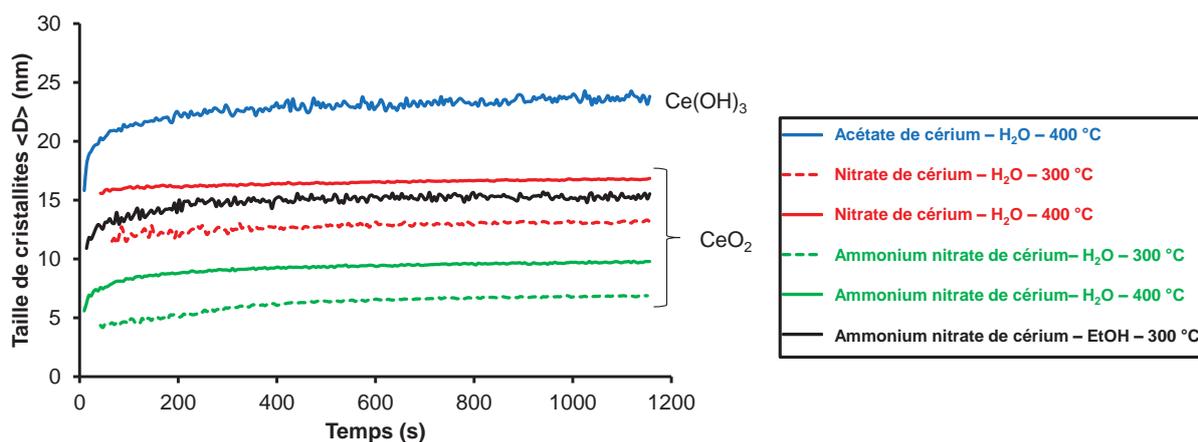


Figure III-5. Evolution en fonction du temps de la taille des cristallites lors de la synthèse en H_2O à partir de différents précurseurs : (**Bleu**) acétate de cérium, (**Rouge**) nitrate de cérium et (**Vert**) ammonium nitrate de cérium. Les traits pleins correspondent aux synthèses en supercritique (400 °C) tandis que les pointillés correspondent aux synthèses en souscritique (300 °C). L'évolution en fonction du temps de la taille des cristallites lors de la synthèse dans l'éthanol à partir de l'ammonium nitrate de cérium à 300 °C est également représentée (**Noir**).

L'influence de la température a également été étudiée par analyse *in situ* au synchrotron dans le cas de la synthèse en nitrate et en ammonium nitrate de cérium (**Figure III-5**). Dans le cas des expériences menées à 300 °C, l'oxyde de cérium cristallin est détecté pour des temps de séjour de l'ordre de la minute, là où l'obtention de cristaux de CeO_2 était quasiment instantanée à 400 °C (quelques secondes). Cette différence de réactivité est en accord avec la théorie de Born (**Chapitre I**, § **I-3.3**, **Equation 1.3.7**), qui prévoit une vitesse de réaction plus élevée en supercritique qu'en souscritique. Par ailleurs, on retrouve un comportement classique d'accélération des cinétiques avec la température (loi d'Arrhenius). En effet, des cristallites de tailles plus fines sont obtenues à 300 °C pour les deux précurseurs comparés à la synthèse à 400 °C. Ces observations sont en accord avec les travaux d'Adschiri *et al.* sur la synthèse d'oxyde de cérium à partir de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans l'eau sous- et supercritique [17].

Afin de confirmer ces observations, trois expériences supplémentaires ont été menées et sont décrites dans le paragraphe suivant.

III-2.4.4. Influence des temps de séjour et de la température lors de la synthèse de CeO_2 cristallin dans l'eau sous- et supercritique à partir d'ammonium nitrate de cérium

L'étude de Hakuta *et al.* portant sur la synthèse de CeO_2 dans l'eau à partir de nitrate de cérium démontre un effet de l'influence de la température, T , et des temps de séjour, t_s , sur les propriétés physiques du matériau [18]. En effet, comme il l'a été rapporté au **Chapitre I** (§ **I-3.3**), la synthèse à 400 °C conduit à la formation de NCs de CeO_2 de petites tailles pour des temps de séjour très courts (< 1 s) tandis qu'à 300 °C, des NPs de CeO_2 de plus grandes tailles sont obtenues pour des temps de séjours plus élevés (≈ 30 s).

Ce paragraphe propose de vérifier l'influence du temps de séjour et de la température sur les propriétés physico-chimiques des oxydes de cérium synthétisés en continu dans l'eau sous- et supercritique à partir de l'ammonium nitrate de cérium.

Dans cette optique, le montage expérimental optimisé (**Montage B**, décrit au **Chapitre II**, § II-3.3) sera utilisé afin d'assurer un contrôle précis des débits d'injection et ainsi, des temps de séjour. La concentration du précurseur dans la solution initiale reste de 10^{-2} M et la pression expérimentale est fixée à $24,5 \pm 0,2$ MPa.

Afin d'étudier l'influence de la température et du temps de séjour, des synthèses ont été menées dans un premier temps à 300 °C pour un temps de séjour de 45 s (échantillon W-300-45) puis à 400 °C, pour des temps de séjour de 10 et 45 s (échantillons W-400-10 et W-400-45, respectivement). Ces trois conditions expérimentales ont permis d'aboutir à la synthèse d'oxyde de cérium bien cristallisé, sans nécessité de recuit, comme le montre l'analyse DRX réalisée sur les poudres de sortie, présentée en **Figure III-6**.

N.B. : Chaque échantillon est nommé suivant la nomenclature X-YYY-ZZ où X correspond au solvant (« W = Water » : eau), YYY correspond à la température de réaction (en °C) et ZZ au temps de séjour (en s).

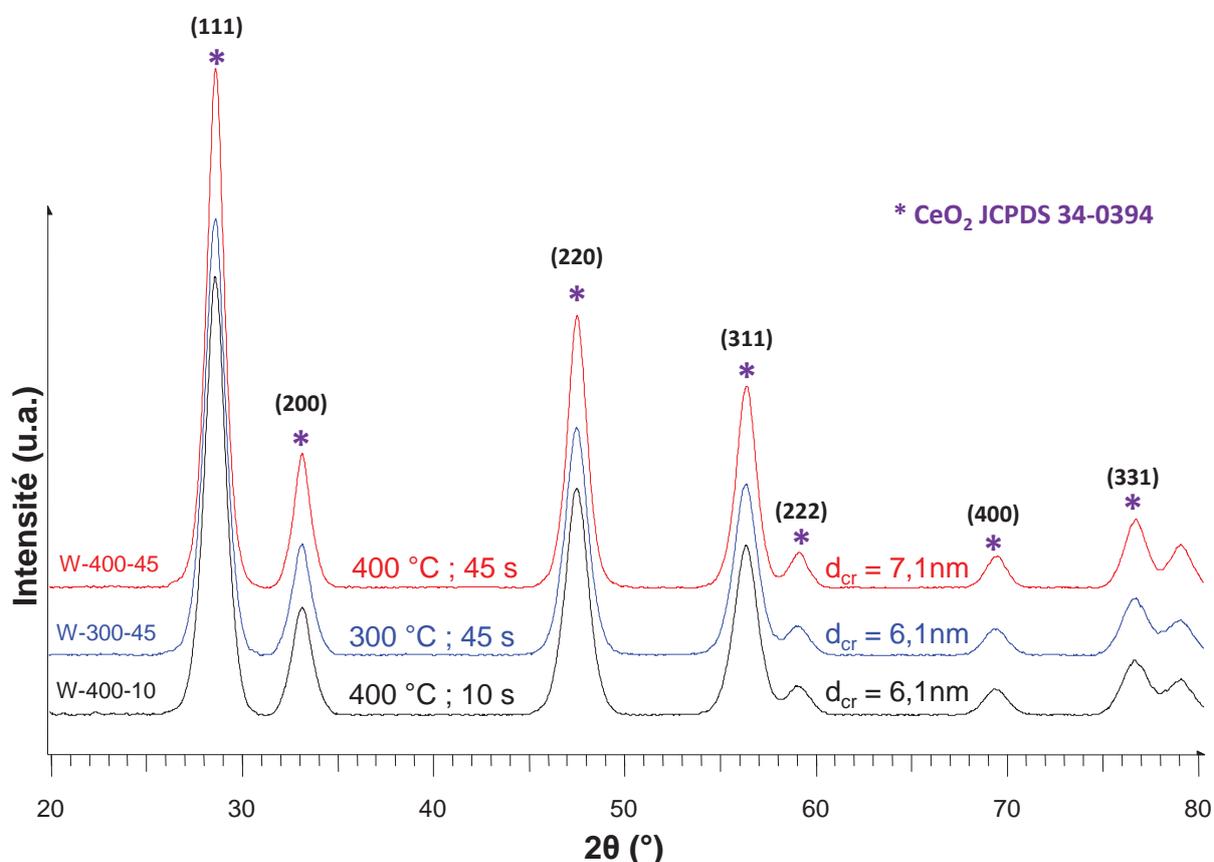


Figure III-6. Diffractogrammes des rayons X des poudres de CeO₂ synthétisées dans l'eau à partir d'ammonium nitrate de cérium à 24,5 MPa pour différentes températures et temps de séjour.

Ces premières analyses démontrent d'ores et déjà l'influence de la température et du temps de séjour sur la taille des cristallites, d_{cr} . En effet, les synthèses menées à 400 °C montrent l'influence du temps de séjour sur la taille des cristallites ($d_{cr} = 6,1$ et $7,1$ nm pour $t_s = 10$ et 45 s, respectivement). De même, pour des temps de séjour fixés ($t_s = 45$ s), une température plus faible permettra d'obtenir des tailles de cristallites plus faibles ($d_{cr} = 6,1$ et $7,1$ nm pour $T = 300$ et 400 °C, respectivement). L'analyse des poudres réalisées en microscopie électronique à transmission (MET) révèle dans chacun des cas que les oxydes de cérium cristallins synthétisés ainsi adoptent une morphologie de type nanoparticules (**Figure III-7**). Leurs tailles moyennes ont été calculées par analyse d'image sur 100 particules à l'aide

du logiciel *ImageJ*. Les nanoparticules (NPs) de CeO₂ synthétisées à 300 °C ont une taille moyenne de 21 ± 4 nm alors que la taille de cristallites était de 6,1 nm. En revanche, la taille des particules obtenues à 400 °C est équivalente à la taille de cristallites calculée à partir des DRX, pour les deux temps de séjour ($d_{NP} \approx d_{cr} \approx 6$ et 7 nm pour $t_s = 10$ et 45 s, respectivement).

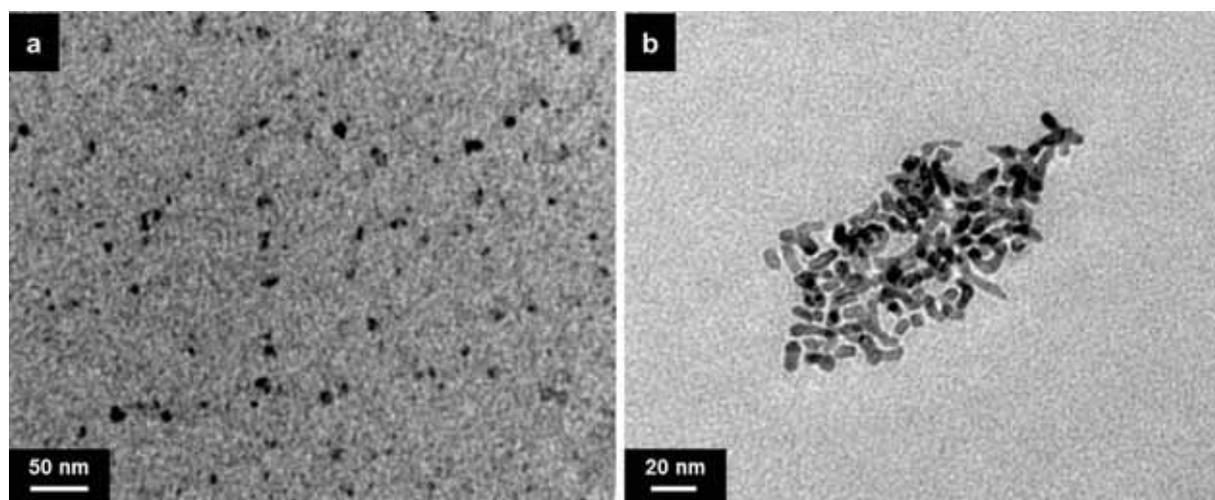


Figure III-7. Clichés MET des poudres de CeO₂ obtenues à partir de la réaction de l'ammonium nitrate de cérium à 24,5 MPa et (a) 300 °C ($t_s = 45$ s) et (b) 400 °C ($t_s = 10$ s). Les poudres ont été dispersées dans l'éthanol pour la préparation des échantillons de microscopie.

Les principales caractéristiques des échantillons synthétisés dans l'eau sont rappelées dans le **Tableau III-3**.

Tableau III-3. Propriétés des poudres d'oxyde de cérium obtenues par réaction de l'ammonium nitrate de cérium dans l'eau à 24,5 MPa et différentes températures et temps de séjour.

Nom de l'échantillon	T _{exp} (°C)	t _s (s)	Morphologie	d _{cr} (nm)	S _{sp} (m ² .g ⁻¹)
W-300-45	300	45	NPs de 21 nm	7,1 ± 0,3	129,9 ± 0,9
W-400-10	400	10	NCs de 6 nm	6,1 ± 0,3	156,6 ± 2,6
W-400-45	400	45	NCs de 7 nm	7,1 ± 0,3	116,2 ± 0,8

Ces résultats sont donc cohérents avec les observations réalisées par Hakuta *et al.* lors de la synthèse de CeO₂ à partir de la réaction du nitrate de cérium dans l'eau sous et supercritique [18].

III-2.5. Bilan de l'étude – Choix d'un précurseur de cérium

Les propriétés des poudres synthétisées en continu à partir des trois précurseurs étudiés dans l'eau et l'éthanol supercritiques sont résumées dans le **Tableau III-4**. A titre de comparaison, les propriétés des poudres obtenues dans le mélange eau/éthanol (10/90 % molaire) ainsi que les caractéristiques des poudres de récupération (précipitées dans le réacteur) lors de la réaction dans scH₂O à partir de nitrate de cérium sont également données.

Ces données permettent de faire aisément un choix de précurseur pour la poursuite de l'étude. En effet, l'acétate présente deux limitations majeures : (i) il est non soluble dans les alcools et (ii) dans l'eau supercritique, il ne permet pas d'obtenir l'oxyde de cérium pur sans recuit, ce qui peut être problématique notamment si l'on souhaite réaliser des étapes de fonctionnalisation. Tout cela limite fortement son intérêt pour la suite de l'étude, bien qu'il permette d'atteindre des surfaces spécifiques intéressantes dans les mélanges eau/alcool.

Le nitrate et l'ammonium nitrate de cérium permettent, quant à eux, d'obtenir de l'oxyde de cérium cristallin pur, et proposent des morphologies qui varient en fonction du solvant.

Cependant, le nitrate de cérium conduit à la précipitation de l'oxyde de cérium dans le réacteur lors de la synthèse dans l'eau supercritique, ne permettant pas la récupération du matériau en continu.

Tableau III-4. Propriétés des poudres d'oxyde de cérium synthétisées en milieux fluides supercritiques à partir d'acétate, de nitrate et d'ammonium nitrate de cérium.

Précurseur	Solvant	Eau supercritique (400 °C ; 23 MPa)	Ethanol supercritique (300 °C ; 23 MPa)
	Acétate de cérium (+III) $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Ce}\cdot x\text{H}_2\text{O}$		Bâtonnets 1,5 μm x 250 nm $S_{\text{sp}} = 40 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ Ce(OH)₃ : nécessité de recuit
Nitrate de cérium (+III) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$		Précipitation dans le réacteur Polyèdres réguliers 200-400 nm $S_{\text{sp}} = 7 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ CeO₂ pur	Nanocristaux (< 5 nm) agrégés en nano-pelotes (50-100 nm) $S_{\text{sp}} = 100 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ CeO₂ pur
Ammonium nitrate de cérium (+IV) $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$		Nanocristaux < 10 nm $S_{\text{sp}} = 180 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ CeO₂ pur	Nanocristaux (< 5 nm) agrégés en nano-pelotes (20-100 nm) $S_{\text{sp}} = 100 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ CeO₂ pur

A contrario, l'ammonium nitrate de cérium permet de récupérer en continu des poudres de CeO₂ bien cristallisées, quel que soit le solvant. De plus les NCs de CeO₂ synthétisés à partir de l'ammonium nitrate de cérium développent des surfaces spécifiques élevées avec les deux solvants (> 100 m².g⁻¹). Sachant que l'adsorption du CO₂ sur l'oxyde de cérium est un phénomène principalement surfacique (et donc favorisé par de hautes surfaces spécifiques), **le choix de l'ammonium nitrate de cérium pour le reste de l'étude se**

fait naturellement. De plus, l'ammonium nitrate de cérium permet une production importante de matériau (de l'ordre du gramme par heure) quel que soit le solvant envisagé, ce qui sera un atout pour réaliser les différentes caractérisations nécessitant de grandes quantités de poudres (ATG-CO₂, ATG-SM,...).

III-2.6. Proposition de mécanismes pour la synthèse continue en milieux supercritiques

Les résultats précédents montrent la flexibilité du procédé de synthèse en continu en milieux fluides supercritiques. Ce procédé, appliqué à la synthèse d'oxyde de cérium permet d'obtenir des nanoparticules cristallisées de taille et morphologie contrôlées par le choix du solvant et du précurseur de cérium, pour des températures relativement modérées (300-500 °C) et des temps de réaction courts (inférieurs à 2 min). Cette étude préliminaire nous a permis d'obtenir 4 types de morphologies différentes (nanocristaux, nano-pelotes, micro-bâtonnets et polyèdres réguliers) sans utilisation de tensioactifs ou agents de fonctionnalisation.

A ce jour, les mécanismes d'obtention de l'oxyde de cérium dans les milieux supercritiques sont partiellement élucidés : la synthèse dans l'eau supercritique passe par un mécanisme de type hydrothermal, tandis que la synthèse dans un alcool supercritique met plutôt en jeu un mécanisme de type décomposition thermique du précurseur. Cependant, ces mécanismes à eux seuls ne permettent pas d'expliquer la variété de tailles et morphologies obtenues en fonction du solvant et du précurseur.

III-2.6.1. Mécanisme de type hydrothermal

Les mécanismes mis en jeu lors de la synthèse dans l'eau supercritique semblent être complexes et influencés par la nature des ligands du précurseur. En effet, trois types de morphologies (bâtonnets, polyèdres et nanoparticules) ont pu être obtenus par simple variation de la nature du précurseur (**Figure III-4**).

L'influence de ligand peut être dans un premier temps déduite des résultats obtenus pour la synthèse à partir du nitrate et de l'acétate de cérium dans scH₂O. Les mécanismes réactionnels mis en jeu en synthèse hydrothermale, et *a fortiori* dans l'eau supercritique, nécessitent la formation d'un hydroxyde de cérium (+III ou +IV) qui sera oxydé, ou pas, et déshydraté afin d'obtenir l'oxyde de cérium (+IV), comme nous l'avons décrit dans le **Chapitre I**.

Ainsi, pour oxyder le Ce³⁺ en Ce⁴⁺, il est nécessaire d'avoir dans le milieu réactionnel une espèce oxydante, ce qui n'est pas le cas de l'acétate. Cela explique l'obtention majoritaire d'hydroxyde de cérium Ce(OH)₃ lors de la synthèse à partir d'acétate dans l'eau supercritique, les faibles quantités de CeO₂ présentes étant probablement dues à l'oxydation de Ce(OH)₃ par l'oxygène atmosphérique présent initialement dans la solution. Les cristaux de Ce(OH)₃ formés dans un premier temps par l'hydrolyse du précurseur de cérium ont une structure anisotrope du fait de la structure hexagonale de l'hydroxyde. Ainsi leur croissance va entraîner la formation des bâtonnets observés. De plus, cette morphologie est conservée lors des étapes de déshydratation et d'oxydation intervenant lors du recuit afin d'obtenir l'oxyde [19, 20]. La morphologie bâtonnet est donc due à la croissance anisotrope des espèces intermédiaires Ce(OH)₃.

Lors de la synthèse dans scH_2O à partir d'ammonium nitrate de cérium, des nanoparticules sont obtenues. Cette observation a également été réalisée lors d'une expérience en synthèse solvothermale classique (précipitation homogène puis traitement hydrothermal) à partir de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ par Mai *et al.* [20]. Le degré d'oxydation (+IV) du précurseur de cérium avait alors été proposé comme unique facteur régissant la morphologie. En effet, les ions Ce^{4+} du précurseur permettent d'obtenir rapidement des germes de CeO_2 moins solubles et moins anisotropes, au lieu des intermédiaires $\text{Ce}(\text{OH})_3$ anisotropes, résultant en la formation des nanoparticules à la place des nanocubes. Bien que le degré d'oxydation du précurseur joue un rôle sur le chemin réactionnel et probablement la morphologie, l'influence des cations NH_4^+ ne peut pas non plus être écartée. Afin de vérifier son importance, une synthèse dans l'eau supercritique a été réalisée en utilisant un mélange équimolaire de nitrate de cérium et d'ammonium nitrate de cérium. Les poudres d'oxyde de cérium ainsi synthétisées adoptent une morphologie de type nanoparticules (< 10 nm), semblable à ce qui est observé pour l'ammonium nitrate de cérium seul, aucun nanocube ni polyèdre n'étant observé, morphologies obtenues avec le nitrate de cérium [16, 17]. Le mélange des deux précurseurs induit une présence équimolaire d'ions Ce^{3+} et Ce^{4+} dans la solution de départ (l'oxydation de Ce^{3+} en Ce^{4+} est réalisée par les anions NO_3^-). Or, le fait que l'on obtienne seulement des nanoparticules et non pas un mélange nanoparticules/nanocubes prouve que le degré d'oxydation n'a pas d'impact sur la morphologie, au contraire des cations NH_4^+ . **Il est donc probable que les ions NH_4^+ agissent comme des stabilisants électrostatiques à la surface des NCs de CeO_2 .**

III-2.6.2. Mécanisme de type décomposition thermique

La morphologie des oxydes de cérium obtenus à partir de l'ammonium nitrate et du nitrate de cérium dans l'éthanol supercritique s'explique aisément. En effet, des nanocristaux primaires agrégés en nano-pelotes de tailles identiques sont observés dans les deux cas de figures. Les principales différences entre ces deux précurseurs résident dans la présence des ions NH_4^+ , dans le cas de l'ammonium nitrate, et le degré d'oxydation du cérium. La réaction dans scEtOH de chacun des précurseurs aboutissant à la même morphologie, l'influence de ces deux paramètres peut donc être minimisée. Bien que l'influence des anions NO_3^- ne puisse être totalement discréditée, il semblerait que le solvant soit un facteur primordial dans l'obtention de ces nanocristaux agrégés en nano-pelotes. En effet, Veriansyah *et al.* ont pu observer cette morphologie lors de la synthèse d'oxyde de cérium à partir de nitrate de cérium en méthanol supercritique (400 °C et 30 MPa, [16]). Une observation de la surface des poudres de CeO_2 en FTIR leur avait permis de détecter alors la présence de groupements $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$ et $-\text{C}-\text{O}$. Ils avaient dès lors émis l'hypothèse que le méthanol supercritique pouvait intervenir comme agent d'hydroxylation, de méthylation et/ou de méthoxylation de l'oxyde de cérium, sans pousser plus loin le raisonnement.

Cette influence de l'alcool lors de la synthèse d'oxyde de cérium en milieux fluides supercritiques fera l'objet d'un intérêt tout particulier dans le paragraphe suivant. Forts d'une analyse complète (FTIR, DRX, TEM et ATG-SM) des matériaux ainsi synthétisés, des mécanismes d'interactions de l'alcool avec l'oxyde de cérium seront proposés. Ainsi, comme nous le verrons par la suite, lors de la synthèse d'oxyde de cérium à partir d'ammonium nitrate ou nitrate de cérium, l'éthanol supercritique intervient en tant qu'agent de fonctionnalisation des particules, limitant la croissance des particules et permettant ainsi d'obtenir des nanocristaux de faibles tailles (< 5 nm). La taille des greffons de surface étant faible (éthoxydes, $-\text{OCH}_3$), elle ne permet pas d'assurer une bonne dispersion des cristaux primaires, résultant en une agrégation de ceux-ci sous forme de nano-pelotes de plus

grandes tailles afin de minimiser les énergies de surface. Par ailleurs, le fait que les nano-pelotes aient des tailles relativement comparables (20-100 nm) pourrait indiquer une taille critique correspondante à un mécanisme de stabilisation thermodynamique.

En résumé, l'ammonium nitrate de cérium permet de synthétiser des nanocristaux d'oxyde de cérium nanométriques développant des surfaces spécifiques intéressantes (de 100 à 180 m².g⁻¹), et ce quel que soit le solvant étudié. De plus, la synthèse d'oxyde de cérium à partir de ce précurseur est simple et applicable à la production de grandes quantités de poudres. Il a donc été naturellement sélectionné pour la suite de ces travaux de thèse.

Le paragraphe suivant propose une étude de l'influence des alcools en tant que solvants pour la synthèse d'oxyde de cérium à partir d'ammonium nitrate de cérium

III-3. Synthèse d'oxyde de cérium dans les alcools sous- et supercritiques

L'étude précédente a permis de démontrer l'originalité de la synthèse d'oxyde de cérium dans l'éthanol supercritique (§ III-2.6.2). En effet, des nanocristaux de faibles tailles (< 5 nm) agrégés en nano-pelotes sont obtenus indifféremment à partir de l'ammonium nitrate et du nitrate de cérium. En se basant sur les résultats de Veriansyah *et al.*, nous avons fait l'hypothèse que l'éthanol supercritique pouvait également agir comme agent de fonctionnalisation de l'oxyde de cérium.

Afin de valider cette hypothèse, nous proposons dans un premier temps une comparaison des caractéristiques des NCs de CeO₂ synthétisés dans l'eau et dans les alcools à 300 °C et 24,5 MPa, afin de déterminer la nature de l'interaction de l'alcool avec l'oxyde de cérium lors de la synthèse solvothermale supercritique.

Dans un second temps, nous proposons d'exploiter cette interaction afin de synthétiser des nanocristaux de CeO₂ aux caractéristiques contrôlées via l'utilisation de différents alcools en tant que solvants pour la transformation de l'ammonium nitrate de cérium à 300 °C et 24,5 MPa.

III-3.1. Comparaison des propriétés des poudres obtenues dans l'eau et dans l'éthanol

En parallèle de la synthèse réalisée dans l'eau souscritique citée précédemment (*W-300-45*), une expérience a été menée dans l'éthanol supercritique à 24,5 MPa et 300 °C pour un temps de séjour de 55 s (Echantillon *Et-300-55*). L'analyse DRX de ces poudres révèle des poudres d'oxyde de cérium bien cristallisées, dont les tailles de cristallites, calculées à l'aide de la relation de Scherrer, sont de 4,1 nm (**Figure III-8.a**). L'analyse MET permet, à nouveau, d'observer des nanocristaux primaires ($d_{NC} \approx d_{cr} \approx 4$ nm) agrégés en nano-pelotes de 50 à 100 nm (**Figure III-8.b**). Ces poudres développent une surface spécifique de $106,4 \pm 1,0$ m².g⁻¹, déterminée par BET.

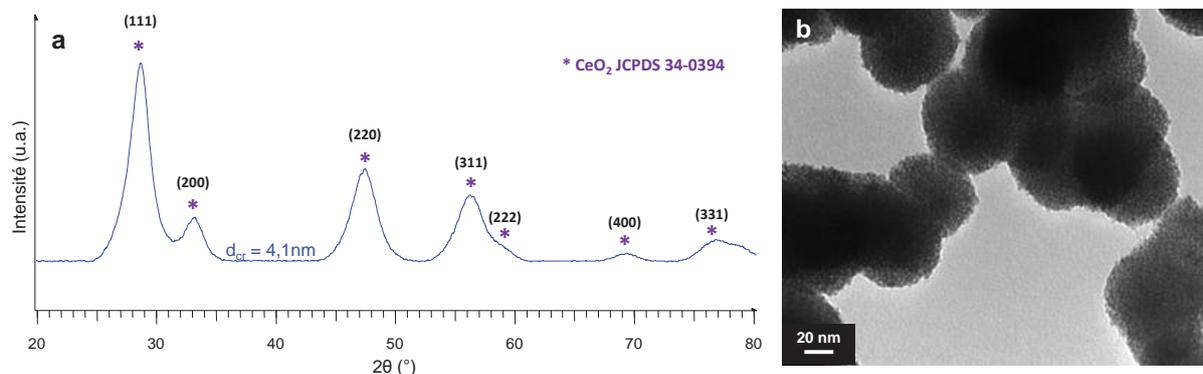


Figure III-8. Diffractogramme des rayons X (a) et cliché MET (b) des poudres d'oxyde de cérium obtenues par la transformation de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ dans scEtOH (300 °C ; 24,5 MPa) pour $t_s = 55$ s.

Afin de vérifier les hypothèses formulées par Veriansyah *et al.* [16], la surface de ces poudres a été étudiée par spectroscopie FTIR. A titre de comparaison, l'analyse FTIR de l'échantillon *W-300-45* a également été réalisée. La présence de groupements $-\text{OH}$ (de 3800 à 3000 cm^{-1}) a bien évidemment été détectée à la surface des deux poudres d'oxyde de cérium. De plus, tout comme dans le cas de l'étude de Veriansyah *et al.*, la technique FTIR ne permet pas de définir avec précision la présence de groupements méthyles ou éthyles (de 3000 à 2800 cm^{-1}) à la surface, du fait du faible nombre d'atomes de carbone. L'intérêt se porte donc sur la zone 1800-800 cm^{-1} fournissant des informations beaucoup plus intéressantes et exploitables (**Figure III-9**). En effet, à l'instar de Veriansyah *et al.*, la bande d'élongation du groupement $-\text{C}-\text{O}$ (fragment de l'alcool) est détectée à 1053 cm^{-1} dans le cas des poudres synthétisées dans l'éthanol (**Figure III-9.c**), alors qu'elle est absente pour les poudres obtenues dans l'eau (**Figure III-9.a**). De plus, deux bandes supplémentaires sont détectées à 1558 et 1456 cm^{-1} pour les poudres issues de la synthèse dans scEtOH. Ces bandes correspondent aux fréquences d'élongation de la fonction carboxylate et peuvent être attribuées au mécanisme de liaison chimique d'un acide carboxylique à la surface de l'oxyde de cérium [21]. Sachant que l'éthanol ne propose pas de tels groupements carboxylates, nous pouvons présumer qu'une réaction a lieu, modifiant les alcools.

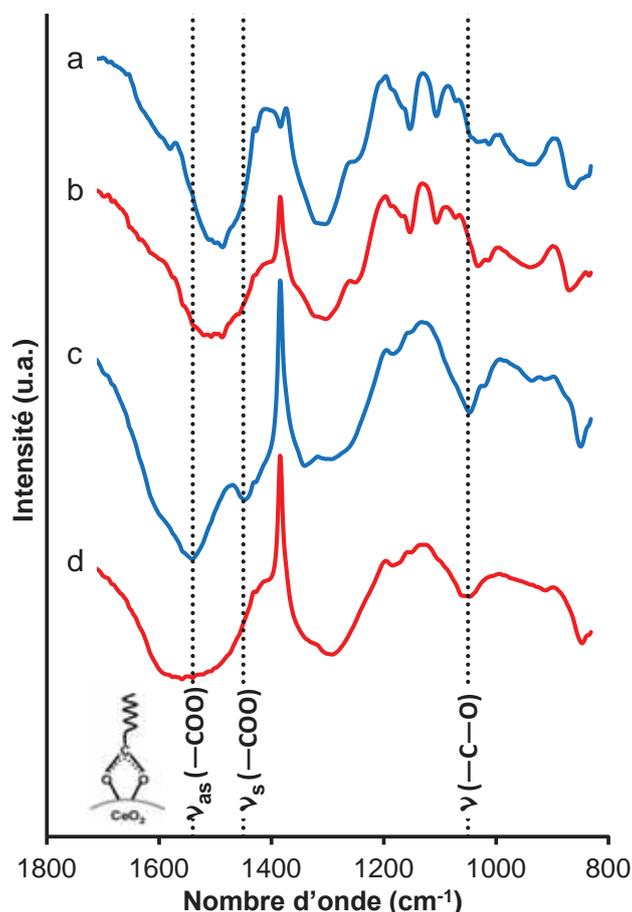


Figure III-9. Spectres IR des échantillons *W-300-45* (a et b) et *Et-300-55* (c et d). Les spectres ont été réalisés sur les poudres telles que synthétisées (a et c) puis après traitement thermique à 500 °C et passage sous flux de CO₂ à T_{amb} (b et d).

Cependant, afin de confirmer que les bandes correspondantes aux groupements carboxylates sont bien dues à l'interaction de l'éthanol avec la surface du CeO₂ et non à une pollution du CO₂ atmosphérique, une seconde série d'analyse a été conduite. En effet, le dioxyde de carbone peut facilement se greffer à la surface de CeO₂ à température ambiante, résultant en la formation d'espèces carbonates et hydrogénocarbonates à la surface [22, 23]. De telles espèces sont responsables de l'observation de bandes IR dans la région 1700-1300 cm⁻¹ et peuvent, par conséquent, être confondues avec les espèces carboxylates. Binet *et al.* ont démontré que la plupart du CO₂ présent peut être éliminé de la surface de CeO₂ par traitement thermique à 500 °C [23]. Par conséquent, les poudres synthétisées ont été traitées thermiquement à 500 °C sous flux d'azote pendant 4 h, puis exposées à un flux de CO₂ à température ambiante pendant 4h, avant d'être laissées au repos sous atmosphère ambiante pendant une nuit. Les spectres IR, dans la région 1800-800 cm⁻¹, des poudres ainsi traitées sont donnés en **Figure III-9.b** et **d**.

Les spectres des NPs obtenues dans nCH₂O sont relativement similaires avant et après traitement thermique, confirmant que le CO₂ est la seule espèce carbonée présente à la surface (**Figure III-9.a-b**). En revanche, pour les NCs synthétisés dans l'éthanol, un affaiblissement de la bande d'élongation de -C-O (1053 cm⁻¹) ainsi que la disparition des bandes d'élongation des carboxylates sont observés après le traitement thermique/CO₂ (**Figure III-9.d**). Cela indique clairement que ces bandes ne sont pas dues à l'interaction du CO₂ avec la surface de l'oxyde de cérium mais bien à l'interaction de l'alcool avec la surface des poudres.

Dès lors, il convient de s'interroger sur la reproductibilité de tels résultats pour des alcools de plus longues chaînes carbonées et de leur influence sur les propriétés des matériaux synthétisés. De plus, les mécanismes responsables de l'obtention d'espèces carboxylates ainsi que leur stabilité restent à explorer. La compréhension et la maîtrise de tels phénomènes peuvent conduire à une nouvelle voie, encore non-explorée, de fonctionnalisation en milieux alcools supercritiques, où l'alcool jouerait le rôle du solvant et de l'agent de fonctionnalisation.

III-3.2. Synthèse dans les alcools supercritiques – Influence de la longueur de chaîne carbonée du solvant.

Afin d'étudier la germination/croissance dans les alcools supercritiques, six alcools primaires (méthanol, éthanol, propanol, butanol, pentanol et hexanol) ainsi qu'un alcool secondaire (l'isopropanol) ont été sélectionnés. La synthèse continue de matériaux à partir de l'ammonium nitrate de cérium (10^{-2} M) a été conduite dans ces 7 alcools, pour une température de 300 °C, une pression de 24,5 MPa et un temps de séjour de 55 s. Dans ces conditions de température-pression, le méthanol (MeOH), l'éthanol (EtOH), le propanol (PrOH), l'isopropanol (iPrOH) et le butanol (ButOH) sont supercritiques, tandis que le pentanol (PentOH) et l'hexanol (HexOH) sont souscritiques. Les propriétés de ces alcools déterminées dans le [Chapitre II](#) sont rappelées dans le **Tableau III-5**.

Tableau III-5. Masses volumiques des alcools de l'étude à 24,5 MPa, à 25 °C et 300 °C. Les débits volumiques utilisés afin d'obtenir un temps de séjour de 55 s sont également donnés. Les noms des échantillons de CeO₂ obtenus dans ces conditions opératoires sont indiqués entre parenthèse dans la colonne « Solvant ».

Solvant (Echantillon)	Formule topologique	Coordonnées critiques (T _c et p _c)	Masse volumique ρ (kg.m ⁻³)		Débit pour t _s = 55 s (mL.min ⁻¹)
			@ 25 °C et 24,5 MPa	@ 300 °C et 24,5 MPa	
Méthanol (Me-300-55)		239,3 °C 8,1 MPa	807,6	410,6	5,37
Ethanol (Et-300-55)		240,8 °C 6,1 MPa	805,2	464,0	6,08
Propanol (Pr-300-55)		263,6 °C 5,2 MPa	818,3	503,0	6,49
Butanol (But-300-55)		288,8 °C 4,5 MPa	821,6	546,2	7,02
Pentanol (Pent-300-55)		306,8 °C 3,9 MPa	826,7	589,2	7,53
Hexanol (Hex-300-55)		337,3 °C 3,4 MPa	830,5	609,2	7,75
Isopropanol (iPr-300-55)		235,1 °C 4,8 MPa	801,0	459,4	6,06

Les expériences menées dans les alcools ont toutes conduit à l'obtention de résultats similaires à ce qui a été observé dans le cas de l'éthanol. A ce titre, seuls quelques résultats représentatifs seront donnés ici afin d'assurer une meilleure lisibilité des figures. Des poudres d'oxyde de cérium bien cristallisé sont obtenues pour tous les alcools ([Figure III-10.a](#)). L'analyse MET révèle des nanoparticules primaires de faibles tailles agrégées en nanopelotes de 20 à 100 nm. La taille des cristallites, calculée à partir des DRX, étant équivalente

à la taille des particules primaires, on peut encore une fois parler de nanocristaux (NCs) agrégés en nano-pelotes. La taille des cristallites semble être liée à l'alcool utilisé et, plus particulièrement, à la longueur de chaîne carbonée (alcools primaires) ainsi qu'à sa structure (linéaire ou ramifiée). Une représentation graphique de l'évolution de la taille des cristallites des poudres en fonction de la longueur de chaîne carbonée de l'alcool (nombre de carbones : n_c) est donnée sur la **Figure III-10.b**.

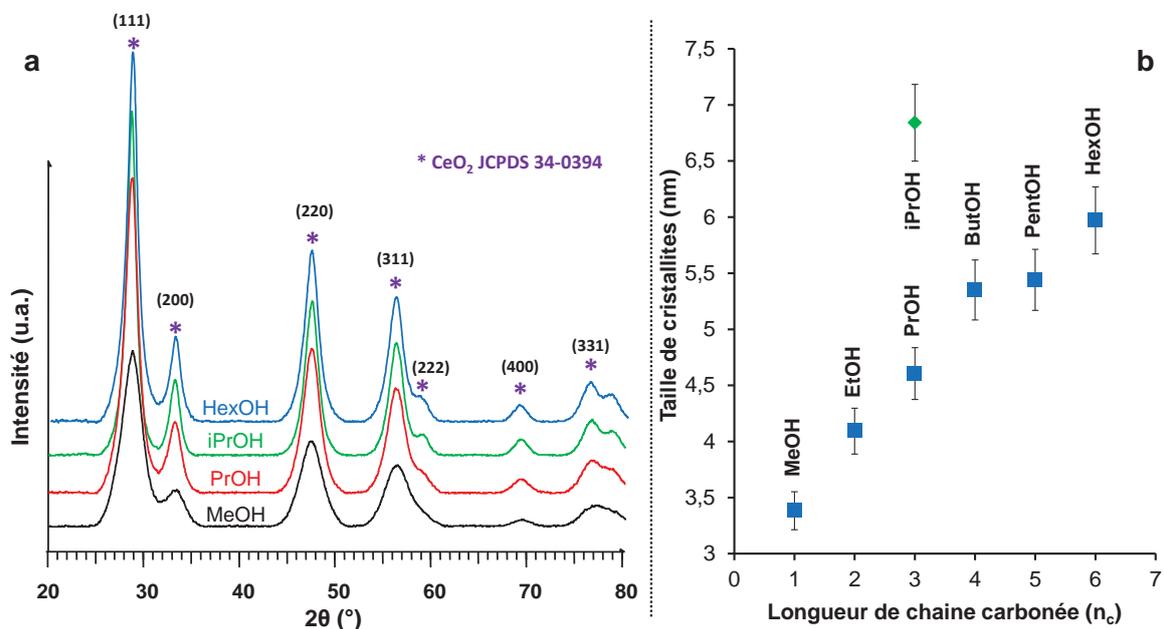


Figure III-10. (a) Diffractogrammes des rayons X de quelques poudres de CeO₂ synthétisées dans les alcools à 300 °C et 24,5 MPa. (b) Tailles de cristallites des poudres en fonction de la longueur de chaîne de l'alcool. Les poudres ont toutes été synthétisées à 300 °C, 24,5 MPa et $t_s = 55$ s.

La surface des poudres d'oxyde de cérium ainsi synthétisées a été caractérisée par spectroscopie FTIR. Afin d'assurer une meilleure lecture des résultats, les spectres représentatifs de chacune des catégories d'alcools ont été sélectionnés. Ainsi, les spectres des poudres obtenues dans l'eau et dans l'éthanol (échantillons *W-300-45* et *Et-300-55*) sont présentés sur la **Figure III-11**, à titre de comparaison, avec ceux d'un alcool primaire en conditions supercritiques (le méthanol, *Me-300-55*), un alcool primaire en conditions souscritiques (l'hexanol, *Hex-300-55*) et de l'alcool secondaire (l'isopropanol, *iPr-300-55*).

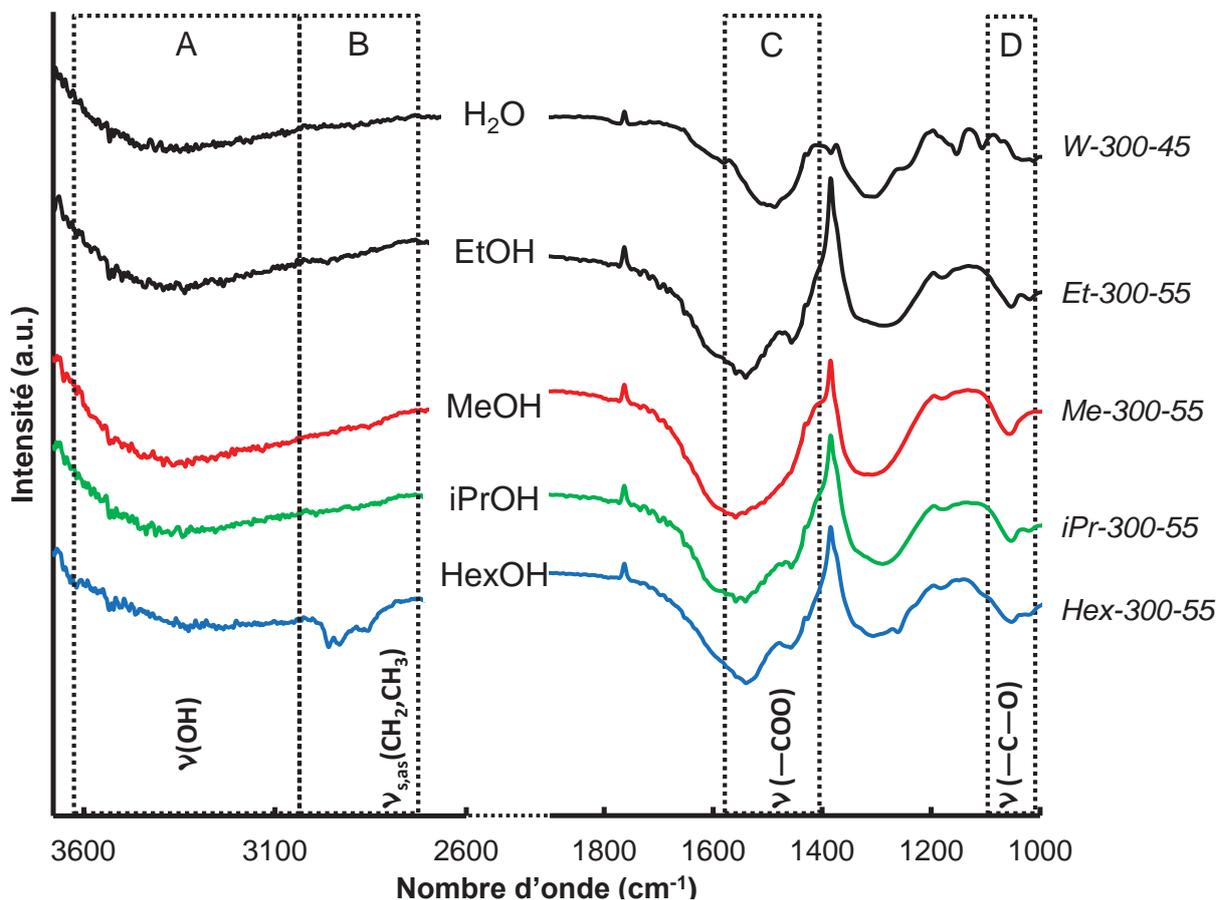


Figure III-11. Spectres IR des poudres de CeO_2 (après synthèse) obtenues par synthèse dans l'eau et dans 4 alcools différents à 300 °C et 24,5 MPa.

Les analyses FTIR révèlent des propriétés de surface similaires pour toutes les poudres synthétisées dans l'alcool à 300 °C, 24,5 MPa et $t_s = 55$ s, qu'il s'agisse d'un alcool primaire ou secondaire. Pour les poudres synthétisées dans l'eau, une large bande est observée dans la région 3750-3000 cm^{-1} correspondant à la bande d'élongation des groupements hydroxydes ($-\text{OH}$). Cette bande est également présente dans le cas des particules synthétisées dans les alcools (**Zone A** de la **Figure III-11**). De plus, une série de bandes, absente pour les poudres synthétisées dans l'eau, apparaît dans la zone 3000-2800 cm^{-1} (**Zone B**). Ces bandes ont tendance à devenir plus intenses lorsque le nombre de carbones de la chaîne alkyle de l'alcool utilisé pour la synthèse augmente (étant à peine visible pour le méthanol et l'éthanol mais s'intensifiant à partir du propanol pour devenir bien visible pour l'hexanol). Elles sont attribuées aux bandes de vibrations symétriques et antisymétriques des groupements méthylènes ($-\text{CH}_2-$) et méthyles ($-\text{CH}_3$). La bande d'élongation de $-\text{C}-\text{O}$ (fragment caractéristique de l'alcool) apparaît également autour de 1050 cm^{-1} pour toutes les poudres synthétisées dans l'alcool alors qu'elle est absente dans le cas des poudres obtenues dans l'eau (**Zone D**). Les trois régions précédentes démontrent que les surfaces des poudres synthétisées dans les alcools sont modifiées par des groupements $-\text{OH}$ et/ou $-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$.

Les bandes d'élongation des groupements carboxylates ont également été détectées autour de 1453 et 1540 cm^{-1} (**Zone C**) pour les poudres synthétisées dans l'alcool. Ces deux bandes sont parfaitement démarquées pour tous les alcools, sauf dans le cas du méthanol où ces bandes semblent être cachées par les bandes dues à la présence de CO_2 . L'observation de ces bandes nous conduit naturellement à envisager la modification des surfaces de l'oxyde de cérium, synthétisé dans l'alcool sous- ou supercritique, par des groupements carboxylates.

A ce point de l'étude, la modification de la surface de l'oxyde de cérium obtenu par synthèse dans l'alcool sous- ou supercritique est indéniable. L'analyse FTIR a permis de déterminer la présence de groupements hydroxydes, alkoxydes et carboxylates (**Figure III-11**) à la surface des nanocristaux. De plus, un traitement thermique à 500 °C, puis un passage sous flux de CO₂ à 25 °C démontrent clairement que la présence de ces groupements ne peut être imputée à l'adsorption de CO₂ à la surface de l'oxyde de cérium mais bien au solvant alcool (**Figure III-9**).

Cependant, l'analyse spectroscopique FTIR réalisée lors de cette étude n'est pas quantitative et ne permet donc pas de connaître avec certitude la longueur de chaîne des greffons organiques de surface. En effet, il reste tout à fait possible que l'alcool apporte une modification de surface sur l'oxyde de cérium sans conserver sa taille originelle (*i.e.* rupture de liaisons C-C).

Afin de faire la lumière sur cette hypothèse, une analyse ATG-SM a été réalisée sur les poudres d'oxyde de cérium obtenues par synthèse dans les alcools sous- ou supercritiques (300 °C ; 24,5 MPa ; t_s = 55 s). Les échantillons ont été soumis à une rampe de température de 5 °C.min⁻¹ et la spectroscopie de masse a été utilisée afin de déterminer la nature des espèces désorbées.

L'intérêt s'est ici porté sur la détection des signaux des groupes caractéristiques de l'alcool à m/z = 45 (fragments C₂H₅O⁺) et d'un fragment lourd à m/z = 55 (fragment berylène, C₄H₇⁺) :

- dans le cas des **alcools de faible masse moléculaire** (éthanol (**Figure III-12.a**), propanol et isopropanol), la plupart des fragments organiques est désorbée à faible température (< 400 °C), et les groupes caractéristiques de l'alcool sont détectés pour m/z = 45 tandis qu'aucune espèce lourde n'est détectée (m/z = 55),
- pour **les plus longs alcools** (butanol, pentanol et hexanol (**Figure III-12.b**)), des fragments lourds sont en revanche détectés à m/z = 55, attribués à des espèces berylène (C₄H₇⁺) couplés à des fragments C₂H₅O⁺ (m/z = 45) pouvant provenir de la dégradation d'espèces plus lourdes. En effet, ces fragments organiques nécessitent de plus hautes températures afin d'être totalement désorbés (**jusqu'à 600 °C**), ce qui **confirme la présence d'espèces organiques de masses molaires plus importantes** que dans le cas des alcools à faible nombre de carbone.

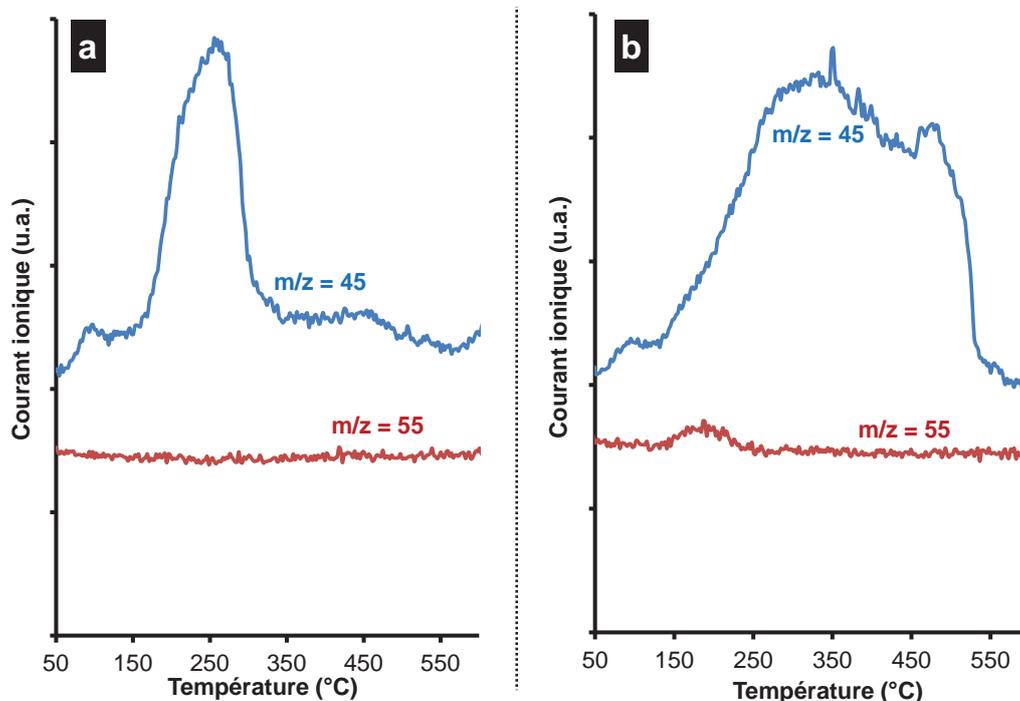


Figure III-12. Spectres de masse des poudres d'oxyde de cérium synthétisées à 300 °C et 24,5 MPa dans (a) scEtOH et (b) nCHexOH.

Le lecteur trouvera une étude (ATG-SM) plus détaillée sur la stabilité thermique des espèces greffées à la surface de l'oxyde de cérium lors de la synthèse dans les alcools sous- et supercritiques en ANNEXE V.

III-4. Discussions sur la synthèse d'oxyde de cérium dans les alcools sous- et supercritiques

Binet et Daturi ont rapporté l'utilisation du méthanol en tant que sonde IR pour l'étude des propriétés de surface de l'oxyde de cérium [24]. A température ambiante, l'alcool peut se dissocier, *via* la rupture de ses liaisons O–H, lorsqu'il est adsorbé sur l'oxyde de cérium pur, conduisant à l'adsorption de composés alkoxydes (méthoxyde dans leur étude) et hydroxyde à la surface. Les études de Veriansyah *et al.* avaient également conduit à l'hypothèse que le méthanol supercritique pouvait agir comme agent d'hydroxylation et/ou de méthylation de la surface des NCs de CeO₂ [16].

Ces études couplées à nos observations permettent de confirmer la modification de surface de l'oxyde de cérium obtenu à partir de la réaction de l'ammonium nitrate de cérium dans les alcools à 300 °C et 24,5 MPa. Cependant, les mécanismes de greffage de l'alcool en milieux sous- et supercritiques, et *a fortiori* sa modification afin de donner des groupements carboxylates, n'a jamais été reporté dans la littérature.

Dans les paragraphes suivants, nous proposons des mécanismes de modification des surfaces de CeO₂ par les alcools sous- et supercritiques, à partir des observations faites au cours de ces travaux de thèse. Une discussion sur les mécanismes de formation des cristaux de CeO₂ dans ces milieux uniques puis une étude de leur stabilité thermique est proposée.

III-4.1. Mécanismes de greffage des alcools lors de la synthèse de l'oxyde de cérium à 300 °C et 24,5 MPa

Afin de comprendre les mécanismes de greffage des groupements hydroxydes, alkoxydes et carboxylates à la surface des NCs d'oxyde de cérium lors de la synthèse en milieu alcools sous- et supercritiques, nos résultats ont été comparés avec des études traitant des interactions d'alcools primaires et secondaires avec CeO_2 à hautes températures. Tandis qu'Idriss *et al.* se sont intéressés à l'étude de l'interaction de l'éthanol avec des oxydes métalliques dont le cérium, Zaki *et al.* ont concentré leurs recherches sur les réactions de l'isopropanol à la surface de l'oxyde de cérium [25, 26, 27, 28, 29]. Ces mécanismes ont été adaptés aux réactions en milieu supercritiques réalisées dans cette étude dans les **Tableau III-6** et **Tableau III-7**. Les espèces de surface identifiées et leurs bandes IR caractéristiques sont également décrites dans le **Tableau III-8**.

Dans une première étape, l'alcool s'adsorbe à la surface de l'oxyde de cérium. L'atome d'hydrogène de la fonction alcool, qui possède des propriétés acides, interagit avec les sites O^{2-} de l'oxyde de cérium, possédant une forte basicité de Lewis. Pendant ce temps, les ions Ce^{4+} (acide de Lewis) interagissent avec l'orbitale (2p) de l'atome d'oxygène du groupement hydroxydes de l'alcool. Cette étape peut se conclure soit par (i) la dissociation de la liaison O–H de l'alcool ou bien par (ii) la désorption de l'alcool de la surface. Lorsque la rupture de la liaison O–H se produit, les espèces alkoxydes et hydroxydes sont créées à la surface de l'oxyde de cérium (**Tableau III-6**).

Tableau III-6. Mécanisme d'adsorption des alcools sur l'oxyde de cérium conduisant à la formation d'alkoxydes et de d'hydroxydes de surface, lors de la synthèse de CeO_2 dans les alcools sous- ou supercritiques (300 °C ; 24,5 MPa).

Mécanisme	Alcools primaires	Alcool secondaire (Isopropanol)
Absorption de l'alcool	<p>R correspond à $\text{C}_2\text{H}_{2n+1}$ ou H</p>	

Cet alkoxyde peut adopter deux configurations différentes, en fonction de la structure de surface de CeO_2 , comme décrit par Idriss *et al.*. La configuration bidentate est la plus favorisée à la surface de nanocristaux sphériques, en raison de la présence de marches cristallines à la surface (**Figure III-13**).

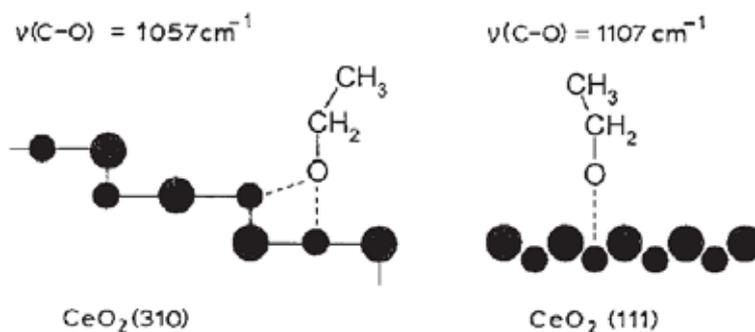


Figure III-13. Représentation schématique des configurations d'adsorption des espèces éthoxydes à la surface de CeO_2 . La présence de marches (telles que les 310) à la surface de CeO_2 rendent la configuration bidendate possible.

En augmentant la température de 150 à 250 °C (dans les études de Zaki et Idriss), les espèces alkoxydes de surface peuvent subir deux processus consécutifs de déshydrogénation, se concluant par la formation d'espèces carboxylates pontées à la surface de l'oxyde de cérium (**Tableau III-7**).

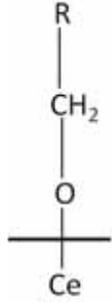
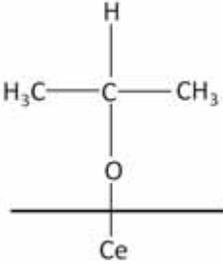
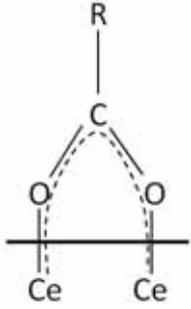
Tableau III-7. Mécanisme de « déshydrogénation » des alkoxydes adsorbés à la surface de l'oxyde de cérium conduisant à la formation d'espèces carboxylates. (a) Espèces adsorbées, (g) phase gaz et (s) atomes de surface de CeO_2 .

Mécanisme	Alcools primaires	Alcool secondaire (Isopropanol)
Première déshydrogénation	$\text{RCH}_2\text{O} (\text{a}) \rightarrow \text{RCHO} (\text{a}) + \text{H} (\text{a})$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHO} (\text{a}) \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO} (\text{a}) + \text{H} (\text{a})$
Seconde déshydrogénation (Formation du carboxylate)	$\text{RCHO} (\text{a}) + \text{O} (\text{s}) \rightarrow \text{RCOO} (\text{a}) + \text{H} (\text{a})$	$(\text{CH}_3)_2\text{CO} (\text{a}) + \text{O} (\text{s}) + \text{H} (\text{a}) \rightarrow \text{H}_3\text{C-COO} (\text{a}) + \text{CH}_4 (\text{g})$

La formation de telles espèces a été observée par Idriss *et al.* et Zaki *et al.* dans le cas de l'interaction, induite par la température, de l'éthanol et l'isopropanol, respectivement, avec la surface de CeO_2 . Que l'alcool soit primaire ou secondaire, la première déshydrogénation conduit à la formation d'espèces hydroxydes de surface, que nous avons pu détecter lors de nos analyses FTIR. Il en va de même pour la deuxième déshydrogénation des alcools primaires, tandis que celle-ci conduit à la déméthylation de l'alcool dans le cas de l'isopropanol. Ce dernier mécanisme a été validé par Zaki *et al.* *via* la détection de la formation de méthane durant l'interaction.

L'ensemble des espèces de surface probables est résumé dans le **Tableau III-8**.

Tableau III-8. Espèces de surface probables formées lors de la synthèse d'oxyde de cérium dans les alcools sous- et supercritiques. Les attributions de leurs bandes IR caractéristiques sont également données.

Espèces de surface	 <p>Alkoxyde primaire (Alcools primaires)</p>	 <p>Isopropoxyde (Isopropanol)</p>	 <p>Hydroxyde</p>	 <p>Carboxylate ponté</p>
Bandes IR caractéristiques	$\nu(\text{C-O}) = 1057 \text{ cm}^{-1}$ (bidentate) $\nu(\text{C-O}) = 1107 \text{ cm}^{-1}$ (monodentate)		$\nu(\text{OH}) = 3700 \text{ to } 3300 \text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{COO}) = 1540 \text{ and } 1450 \text{ cm}^{-1}$

La déméthylation étant plus énergivore qu'une simple déshydrogénation, il est fort probable que la formation d'une liaison carboxylate pontée soit moins favorisée dans le cas de l'isopropanol que dans le cas des alcools primaires. Or, la formation des espèces alkoxydes est réversible, même à température ambiante, cette espèce pouvant facilement se désorber sous sa forme alcool. Les espèces carboxylates, plus stables, semblent être plus à même de rester adsorbées/greffées à la surface de CeO_2 lors de sa formation dans les alcools sous- ou supercritiques et ainsi contrôler la croissance des NCs.

La stabilité thermique des greffons à la surface des poudres d'oxyde de cérium synthétisées dans les alcools à 300 °C et 24,5 MPa a également été étudiée en ATG-SM. Le lecteur trouvera les résultats de cette étude en [ANNEXE V](#).

L'étude bibliographique, ainsi que les analyses réalisées sur les poudres de CeO_2 synthétisées dans les alcools, démontrent la grande complexité des phénomènes impliqués dans l'adsorption et la désorption des alcools à la surface de l'oxyde de cérium.

Il a également été démontré que la surface des poudres de CeO_2 se révèle être particulièrement réactive conduisant à l'adsorption de l'eau et du CO_2 atmosphérique. Or, la désorption de l'eau et du CO_2 de la surface des poudres de CeO_2 peut intervenir entre 25 et 500 °C, soit en parallèle de la désorption des alcools. De plus, la libération d'eau ou du CO_2 peut être due à une réaction de transformation ou de décomposition des alcools (formation d'alcène ou décomposition des carboxylates, par exemple).

Dès lors, il apparaît difficile et hasardeux d'estimer précisément la quantité d'alcool adsorbée à la surface de l'oxyde de cérium synthétisé dans les alcools à 300 °C et 24,5 MPa et donc de calculer un taux de couverture.

Les mécanismes impliqués dans le greffage des alcools à la surface de l'oxyde de cérium lors de la synthèse dans les alcools sous- et supercritiques ayant été élucidés, la partie suivante propose une étude de l'influence de l'alcool sur les caractéristiques des NCs de CeO_2 obtenus.

III-4.2. Influence de l'alcool sur la taille des cristallites de CeO₂

Les tailles des NCs de CeO₂ synthétisés dans les alcools à 300 °C, 24,5 MPa et t_s = 55 s, ainsi que quelques propriétés importantes de ces solvants, sont données pour rappel dans le **Tableau III-9**.

Tableau III-9. Taille des NCs de CeO₂ synthétisés dans les alcools à 300 °C, 24,5 MPa et t_s = 55 s. Le nombre de carbone correspondant à la longueur de chaîne (n_c), les viscosités (η) et les constantes diélectriques (ε_r) des alcools sont également donnés.

Solvant	Echantillon	Taille de cristallites par DRX ^(a) (nm)	Propriétés importantes des solvants		
			n _c	ε _r ^(b)	η ^(c) (mPa.s)
Méthanol	<i>Me-300-55</i>	3,4 ± 0,2	1	33,0	0,544
Ethanol	<i>Et-300-55</i>	4,1 ± 0,2	2	25,3	1,074
Propanol	<i>Pr-300-55</i>	4,6 ± 0,2	3	20,8	1,945
Butanol	<i>But-300-55</i>	5,4 ± 0,3	4	17,8	2,544
Pentanol	<i>Pent-300-55</i>	5,4 ± 0,3	5	15,1	3,619
Hexanol	<i>Hex-300-55</i>	6,0 ± 0,3	6	13,0	4,578
Isopropanol	<i>iPr-300-55</i>	6,8 ± 0,3	3	20,2	2,038

(a) Calculées à partir des diffractogrammes des rayons X à l'aide de l'équation de Scherrer, appliquée à la raie de plus grande intensité (Raie de diffraction (111)). (b) Constantes diélectriques à 25 °C, obtenues de Lide [30]. (c) Viscosités à 20 °C, excepté pour le pentanol à 25 °C, obtenues de Lide [30].

Nous avons mentionné précédemment l'hypothèse selon laquelle la taille des cristallites des NCs de CeO₂ synthétisés dans les alcools à 300 °C, 24,5 MPa et t_s = 55 s serait liée à la longueur de la chaîne carbonée (n_c) et à la structure (linéaire ou ramifiée) du solvant alcool. En fait, la longueur de chaîne carbonée de l'alcool a une influence directe sur de nombreuses propriétés du solvant. En effet, une augmentation de la longueur de chaîne de l'alcool primaire conduira non seulement à une augmentation de la masse volumique (ρ) du solvant (comme il a pu être observé à partir des données dans le **Tableau III-5**), mais entraînera également une augmentation de sa viscosité et une baisse de sa constante diélectrique (ε_r) (**Tableau III-9**). Il est difficile de trouver les valeurs de ces deux derniers paramètres dans la littérature. Toutefois, il est possible de prédire leur comportement général à partir des données disponibles pour l'eau et le méthanol [31, 32, 33, 34]. Il est donc possible d'émettre l'hypothèse que ces valeurs auront pour tous les alcools un comportement similaire, à savoir une décroissance avec la température qui sera plus marquée au voisinage du point critique et que leur hiérarchie sera conservée, *i.e.* de plus faibles ε_r et des η plus élevées pour les plus longues chaînes carbonées.

L'effet de la longueur de chaîne de l'alcool sur la croissance de particules de silice dans différents mélanges d'alcools *via* le procédé Stöber a été étudié par Park *et al.* [35]. Cette étude démontre que la constante diélectrique du solvant est un paramètre clé pour le contrôle de la taille des particules. En effet, à mesure que la polarité de la solution (*i.e.* sa constante diélectrique) diminue, la germination se produit plus tôt et de plus grandes particules sont formées. Ce phénomène a été attribué à la solubilité des espèces de silices qui décroît avec la polarité du solvant (décrit également en **ANNEXE I**), conduisant à la germination, dès lors que la concentration critique de silice est atteinte. L'agrégation des

particules a également été attribuée à la baisse de la polarité, dans le but d'atteindre la stabilité colloïdale. Un tel lien entre la taille de particules et la constante diélectrique du milieu réactionnel a également été mis en évidence par Adschiri *et al.* pour la synthèse d'oxyde de cérium à partir de nitrate de cérium dans l'eau sous- et supercritique [17].

De plus, la viscosité du solvant est directement liée au taux de germination des espèces comme il l'a été décrit dans le [Chapitre I, § I-3.2](#). En effet, une haute viscosité du mélange réactionnel conduit à un plus faible taux de germination, ce qui favorise le processus de croissance par rapport à la germination, conduisant donc de plus grandes tailles de particules [36].

A partir de ces considérations, il est possible de faire l'hypothèse qu'une plus faible polarité, induite par une plus longue chaîne carbonée de l'alcool, conduit à une plus faible solubilité des espèces d'oxyde de cérium synthétisées par décomposition thermique du précurseur, et donc à un plus haut degré de sursaturation. Il en résulte une étape de germination précoce suivie par une croissance des cristaux en raison d'une plus grande viscosité. De cette manière, de plus gros NCs de CeO₂ peuvent être obtenus lors de la synthèse dans les alcools à longues chaînes carbonées.

De plus, la constante diélectrique des alcools étant faible à 300 °C et 24,5 MPa (par exemple, $\epsilon_r \approx 7,2$ pour le méthanol à 252 °C et 20 MPa [31]), les cristaux de tailles nanométriques auront tendance à s'agglomérer afin d'atteindre la stabilité colloïdale dans ces solvants à faible polarité, conduisant à la formation des nano-pelotes de plus grandes tailles (20-100 nm) de forme sphérique permettant de diminuer les hautes énergies de surfaces.

Néanmoins, une autre influence de la longueur de chaîne carbonée, **la gêne stérique**, ne peut être écartée. Il semble fort raisonnable de penser que le greffage de l'alcool à la surface de l'oxyde de cérium permet de stopper la croissance des particules. Un tel processus semble être rendu plus difficile par la gêne stérique générée par les plus longues chaînes carbonées, retardant l'arrêt de la croissance et conduisant à de plus grosses tailles de cristallites. A titre d'exemple, Veriansyah *et al.* ont obtenu des tailles de cristallites plus élevées pour les NPs de CeO₂ synthétisées à partir de nitrate de cérium dans scMeOH en présence de l'acide oléique ($n_c = 18$) qu'en présence de l'acide décanoïque ($n_c = 10$) [16].

Une telle hypothèse tend à être validée par les résultats obtenus pour les NCs de CeO₂ synthétisés dans sciPrOH (Echantillon *iPr-300-55*). En effet, l'isopropanol possède des valeurs de ϵ_r et η similaires au propanol mais conduit pourtant à la synthèse de nanocristaux de tailles plus élevées. Une des différences entre ces deux alcools réside dans leur structure. En effet, l'isopropanol possède une chaîne carbonée ramifiée (alcool secondaire) tandis que le propanol est linéaire (alcool primaire), conduisant à une gêne stérique plus élevée pour l'alcool secondaire. De tels résultats indiquent clairement que la gêne stérique, pouvant être due à la structure ou la longueur de chaîne carbonée, influence également la taille de cristallite.

La formation de NCs de CeO₂ agrégés en nano-pelotes dans les alcools sous- et supercritiques semble donc être fortement influencée par divers paramètres régis par l'alcool lui-même (longueur de chaîne linéaire et chaîne ramifiée).

Le choix de l'alcool en tant que solvant déterminera tout d'abord le chemin réactionnel, à savoir la décomposition thermique du précurseur de cérium en oxyde de cérium. Par la suite, les propriétés du milieu réactionnel (ϵ_r et η), influencées par la longueur de chaîne carbonée, seront déterminantes pour les taux et vitesses de

germination/croissance des cristaux d'oxyde de cérium. La gêne stérique quant à elle influera sur la facilité de greffage de l'alcool à la surface des particules en formation, responsable de l'arrêt de la croissance cristalline et donc de l'obtention de cristaux de tailles nanométriques.

N.B. : Afin d'avoir une meilleure vision de l'effet de la gêne stérique engendrée par les alcools secondaires, il aurait été souhaitable de réaliser des synthèses dans d'autres alcools secondaires. Cependant, comme il l'a été précisé précédemment, la solubilité des précurseurs de cérium est limitée dans ces alcools et n'a pas permis de réaliser ces expériences.

III-4.3. Evolution des propriétés des nano-pelotes de CeO₂ par traitement thermique à 500 °C

Les études de Lavalley *et al.* [22, 23] ainsi que les analyses des poudres de CeO₂ réalisées au cours de cette étude ont permis de démontrer que la surface de l'oxyde de cérium est particulièrement réactive et permet l'adsorption de l'eau et du CO₂ atmosphérique à température ambiante lorsqu'elles sont exposées à l'air. Or, la désorption de ces espèces peut nécessiter des traitements thermiques allant jusqu'à 500 °C. Comme il le sera démontré dans le **Chapitre V**, dédié à l'analyse de la capture réversible du CO₂ par l'oxyde de cérium, ce traitement à 500 °C s'avère nécessaire et optimal pour l'activation des poudres de CeO₂. De plus, la capture du CO₂ sur l'oxyde de cérium est un procédé surfacique qui sera donc, entre autre, influencé par la surface spécifique des matériaux. Afin de quantifier l'adsorption du CO₂ par le CeO₂ dans les meilleures conditions possibles, il convient donc de s'assurer au préalable de la disponibilité des sites d'adsorption et donc de désorber les espèces polluantes (CO₂, H₂O,...) à l'aide d'un traitement thermique.

Comme il l'a été évoqué au paragraphe **III-3.1.**, les poudres brutes d'oxyde de cérium synthétisées dans les alcools à 300 °C, 24,5 MPa et $t_s = 55$ s présentent des surfaces spécifiques intéressantes allant de 60 à 140 m².g⁻¹. Cependant ces surfaces spécifiques ne semblent obéir à aucune logique hiérarchique (évolution en fonction de la longueur de chaîne carbonée, par exemple). Il a néanmoins été démontré qu'un traitement thermique à 500 °C entraînait une modification de ces surfaces spécifiques.

Le frittage de l'oxyde de cérium pouvant intervenir à partir de 450 °C [37], il convient donc de s'intéresser à l'influence d'un traitement thermique à 500 °C sur les caractéristiques des poudres synthétisées dans les alcools à 300 °C et 24,5 MPa. Pour ce faire, les poudres de CeO₂ ont subi un traitement thermique à 500 °C pendant 4 h sous flux d'azote (rampe : 5 °C.min⁻¹), afin de désorber les pollutions de surface ainsi que la plupart des greffons organiques dus aux alcools, puis ont été soumises à un flux de CO₂ à température ambiante pendant 4 h afin de saturer leur surface. Les poudres ainsi traitées ont par la suite été analysées par DRX et BET, afin de déterminer les tailles de cristallites et les surfaces spécifiques associées, ainsi qu'en MET afin de déterminer leurs morphologies.

Les tailles de cristallites, déterminées d'après les diffractogrammes RX à l'aide de l'équation de Scherrer, ainsi que les surfaces spécifiques (BET) des poudres avant et après ce traitement thermique sont données dans le **Tableau III-10**.

Tableau III-10. Propriétés des poudres de CeO₂ synthétisées dans les alcools à 300 °C, 24,5 MPa et t_s = 55 s avant et après traitement thermique. Les surfaces spécifiques ont été déterminées par BET.

Echantillon	Propriétés poudres après synthèse		Propriétés poudres après traitement thermique ^(a)	
	Taille de cristallite XRD ^(b) (nm)	S _{sp} (m ² .g ⁻¹)	Taille de cristallite XRD ^(b) (nm)	S _{sp} (m ² .g ⁻¹)
<i>Me-300-55</i>	3,4 ± 0,2	60,5 ± 0,6	9,9 ± 0,5	12,2 ± 0,2
<i>Et-300-55</i>	4,1 ± 0,2	106,4 ± 1,0	6,6 ± 0,3	63,9 ± 1,0
<i>Pr-300-55</i>	4,6 ± 0,2	94,2 ± 1,2	5,5 ± 0,3	95,9 ± 1,4
<i>But-300-55</i>	5,4 ± 0,3	121,5 ± 1,3	5,3 ± 0,3	131,5 ± 1,7
<i>Pent-300-55</i>	5,4 ± 0,3	90,1 ± 1,1	5,5 ± 0,3	189,6 ± 1,9
<i>Hex-300-55</i>	6,0 ± 0,3	97,3 ± 0,9	6,0 ± 0,3	182,7 ± 2,1
<i>iPr-300-55</i>	6,8 ± 0,3	139,1 ± 2,3	7,3 ± 0,4	115,0 ± 2,0

(a) Traitement à 500 °C pendant 4 h sous N₂ (5 °C.min⁻¹). (b) Calculées à partir des diffractogrammes RX à l'aide de l'équation de Scherrer, appliquée à la raie de plus grande intensité (Raie de diffraction (111)).

Ces données permettent de voir clairement que la surface spécifique totale des poudres subit une modification à la suite du traitement thermique à 500 °C. Alors qu'aucune hiérarchie ne semble régir la surface spécifique des poudres brutes, celle des poudres traitées thermiquement semble être liée à la longueur de chaîne carbonée pour les alcools primaires, à l'instar de ce qui avait été observé précédemment pour les tailles de cristallites. Ainsi, les poudres synthétisées dans le méthanol et l'éthanol voient leurs surfaces spécifiques diminuées par ce traitement thermique tandis que celles synthétisées dans les plus longs alcools primaires atteignent des surfaces spécifiques plus élevées (jusqu'à 190 m².g⁻¹ pour *Pent-300-55*). On remarque toutefois une saturation quant à l'évolution de S_{sp} en fonction de la longueur de chaîne à partir du pentanol.

Cette évolution de la surface spécifique semble être due à l'intervention de deux phénomènes liés au traitement thermique :

- l'**élimination des greffons de surface** permettant d'augmenter la surface spécifique des nano-pelotes,
- le **frittage des nano-pelotes**, entraînant une chute de la surface spécifique.

Le traitement thermique à 500 °C permet d'éliminer la plupart des greffons organiques présents à la surface des NCs de CeO₂ agrégés en nano-pelotes. Au sens de la BET, les poudres de CeO₂ synthétisées dans les alcools doivent être perçues comme des particules de 20-100 nm (les nano-pelotes). Or, ces nano-pelotes sont formées par l'assemblage de « nano-sphères » (les nanocristaux). Ainsi, la présence de greffons organiques à la surface des NCs de CeO₂, non traités thermiquement, peut limiter l'accès du gaz d'analyse par BET (l'azote) au sein des nano-pelotes (**Figure III-14.a**). La désorption de ces greffons organiques, sous l'effet du traitement thermique à 500 °C, permet en revanche au gaz d'analyse d'accéder plus facilement aux sites d'adsorptions (CeO₂) situés au sein de la nano-pelote (**Figure III-14.b**). Ceci permet d'expliquer l'**augmentation de la surface spécifique, après traitement thermique, des NCs de CeO₂** obtenus par synthèse dans les alcools à longue chaîne carbonée (*But-300-55*, *Pent-300-55* et *Hex-300-55*).

Le traitement thermique tend également à engendrer une croissance cristalline des poudres, par frittage, qui sera plus marquée pour les NCs de CeO_2 synthétisés dans les alcools à petite chaîne carbonée (Figure III-14.c). En effet, la taille de cristallites de Me-300-55 va tripler (de 3,4 à 9,9 nm) alors qu'elle restera identique après traitement thermique pour Hex-300-55 (6,0 nm). Cette croissance cristalline va influencer directement la surface spécifique des échantillons. Ainsi, les particules synthétisées dans des alcools longs subiront une faible croissance cristalline et la désorption des greffons organiques permettra d'augmenter la surface spécifique, comme nous l'avons décrit précédemment. En revanche, les NCs de CeO_2 synthétisés dans des alcools plus courts subiront une forte croissance cristalline entraînant une chute de la surface spécifique totale.

Les répercussions morphologiques de ces évolutions de tailles de cristallites et de surfaces spécifiques des poudres ont été étudiées en MET (Figure III-15). L'augmentation de la taille des cristallites ainsi que la forte diminution de la surface spécifique de Me-300-55 se traduit par l'atténuation de la morphologie initiale (Figure III-15.a-b). En effet, les nanocristaux semblent avoir fusionné, laissant la place à des sphères plus compactes de tailles similaires aux nano-pelotes initiales (20-100 nm). Ainsi, le traitement thermique de Me-300-55 semble avoir initié le frittage des poudres de CeO_2 .

En revanche, la morphologie initiale (NCs agrégés en nano-pelotes) est conservée pour les autres alcools (Figure III-15.c-d). Les tailles de nanoparticules primaires restent équivalentes aux tailles de cristallites et les nano-pelotes ont une taille de 20-100 nm. Cependant, les poudres dont la surface spécifique a augmenté (But-300-55, Pent-300-55 et Hex-300-55) présentent une structure plus aérée. En effet, les nano-pelotes des échantillons traités thermiquement (Figure III-15.d) apparaissent moins compactes qu'avant traitement thermique.

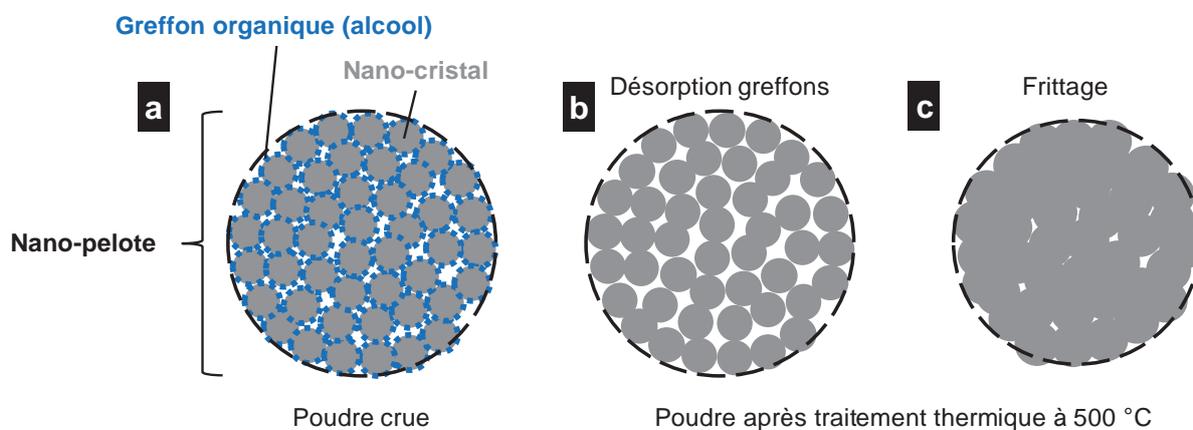


Figure III-14. Représentation schématique d'une nano-pelote constituée par l'agrégation de nanocristaux de CeO_2 . (a) Poudre crue, sans traitement thermique. (b et c) Poudres après un traitement thermique à 500 °C : ayant entraîné la désorption des greffons organiques de la surface des NCs de CeO_2 (b), puis le frittage des NCs de CeO_2 (c).

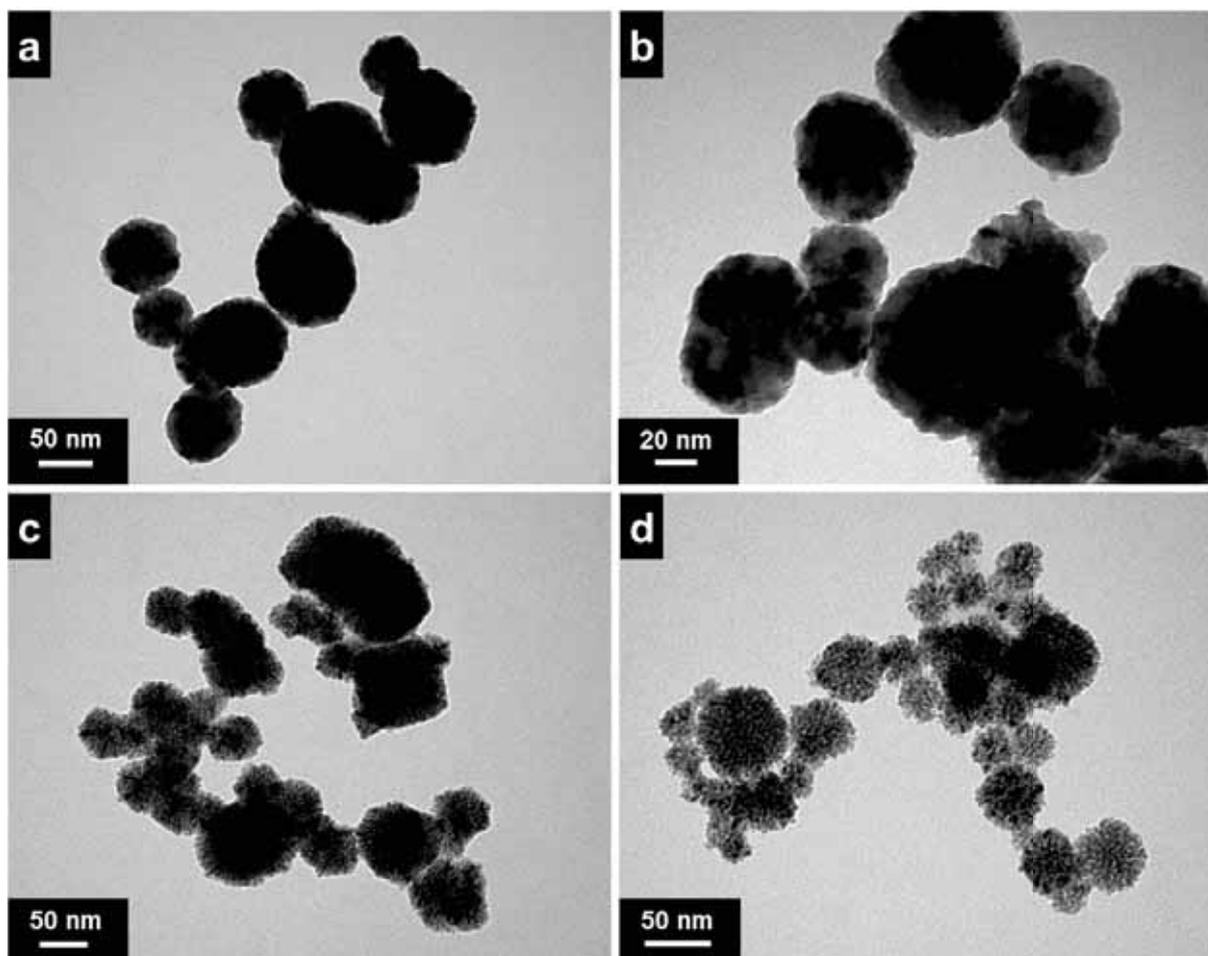


Figure III-15. Clichés MET des poudres de CeO_2 après traitement thermique sous N_2 à 500°C pendant 4 h. (a et b) *Me-300-55*, (c) *iPr-300-55* et (d) *Hex-300-55*. La préparation des échantillons MET s'est faite par dispersion des poudres dans l'éthanol. Un voltage de 100 kV a été utilisé pour l'ensemble de ces clichés.

Ainsi, il paraît évident que la stabilité thermique des NCs de CeO_2 synthétisés dans les alcools sous- ou supercritiques est accrue à mesure que la longueur de chaîne de l'alcool croît. Ce phénomène peut être attribué à une taille de cristallite plus élevée, plus résistante au frittage, ou encore à la plus haute stabilité thermique des greffons organiques empêchant la croissance cristalline et le frittage.

III-5. Conclusion

Suite à l'étude bibliographique menée au cours des deux premiers chapitres, nous avons utilisé un procédé continu pour la synthèse d'oxyde de cérium en milieux FSCs.

Dans une première partie, trois précurseurs de cérium et deux solvants ont été envisagés et testés pour la synthèse d'oxyde de cérium. Ainsi les transformations de l'acétate, du nitrate et de l'ammonium nitrate de cérium dans l'eau et dans l'éthanol ont été étudiées pour la synthèse de CeO_2 , voire même dans un mélange eau/éthanol.

Cette étude préliminaire a permis tout d'abord de démontrer la faisabilité d'une telle synthèse *via* un procédé ne possédant qu'une seule voie d'injection. De plus, elle nous a permis d'obtenir différentes morphologies de CeO_2 (NPs, NCs agrégés en nano-pelotes, et bâtonnets) développant une grande variété de tailles (de quelques nanomètres à $1\ \mu\text{m}$) et

de surfaces spécifiques (de 10 à 180 m².g⁻¹). Des propositions de mécanismes réactionnels à l'origine de la formation de ces objets variés ont été discutées démontrant l'impact du précurseur, du solvant ainsi que des conditions opératoires (T et p) sur les propriétés du matériau final.

L'acétate de cérium présente le désavantage de ne pas être soluble dans les alcools, limitant fortement les possibilités expérimentales et ne permet pas l'obtention d'oxyde de cérium cristallin pur en sortie de procédé lorsque l'eau est utilisée comme solvant (mélange Ce(OH)₃ et CeO₂), nécessitant un recuit afin d'obtenir le matériau recherché. En revanche, le nitrate et l'ammonium nitrate de cérium permettent d'obtenir l'oxyde de cérium pur bien cristallisé sans besoin de recuit et sont parfaitement solubles dans l'eau et dans l'éthanol. Toutefois, contrairement au nitrate de cérium, l'ammonium nitrate de cérium permet d'obtenir des objets de tailles nanométriques (< 10 nm), des surfaces spécifiques intéressantes (de 100 à 180 m².g⁻¹), en continu et ce quel que soit le solvant. Il s'est donc présenté comme le précurseur idéal pour la production de poudres d'oxyde de cérium et la poursuite de l'étude.

L'étude menée sur la synthèse de CeO₂ à partir de la réaction de l'ammonium nitrate de cérium a permis de mettre en évidence l'influence de différents paramètres expérimentaux sur les propriétés des matériaux synthétisés (**Tableau III-11**).

Tableau III-11. Propriétés des poudres d'oxyde de cérium synthétisées à partir d'ammonium nitrate de cérium à 24,5 MPa.

Solvant	T (°C)	Morphologies et tailles	S _{sp} (m ² .g ⁻¹)	Remarques
Eau	300	NPs de 21 nm (d _{cr} = 7,1 nm)	130	Influence de T et t _s sur d _{cr} et S _{sp}
	400	NCs de 6 ou 7 nm	115 ou 160	
Alcools	300	NCs (3,4 à 6,8 nm) agrégés en nano-pelotes (20-100 nm)	De 12 à 190, après traitement thermique à 500 °C	- Greffage de l'alcool sur CeO ₂ - Influence de la nature de l'alcool sur d _{cr} , S _{sp} et stabilité thermique

Ainsi l'influence de la température et du temps de séjour sur la taille des cristallites ainsi que sur la surface spécifique du matériau obtenu a pu être confirmée *via* la synthèse dans l'eau sous- et supercritique à partir d'ammonium nitrate de cérium. Ces données sont cohérentes avec les observations faites dans la littérature. Les conditions expérimentales jouant un rôle sur les propriétés physico-chimiques du milieu réactionnel, le processus de germination/croissance mis en jeu lors de la synthèse hydrothermale sera directement affecté par T et t_s, conduisant à des tailles de particules et surfaces spécifiques variées.

Dans une seconde partie, l'influence de l'alcool lors de la synthèse d'oxyde de cérium en conditions sous- ou supercritiques a été largement étudiée. Pour cela, 6 alcools primaires (le méthanol, l'éthanol, le propanol, le butanol, le pentanol et l'hexanol) ainsi qu'un alcool secondaire (l'isopropanol) ont été utilisés en tant que solvants pour la synthèse de

nanocristaux d'oxyde de cérium à partir de l'ammonium nitrate de cérium à 300 °C, 24,5 MPa et $t_s = 55$ s.

Cette étude nous a permis de démontrer que le solvant alcool intervient en tant qu'agent de fonctionnalisation de l'oxyde de cérium lors de la synthèse à 300 °C et 24,5 MPa. A ce titre, plusieurs types de greffons organiques ont pu être identifiés à la surface des NCs de CeO_2 synthétisés dans ces conditions :

- l'**hydroxyde** ($-\text{OH}$),
- l'**alkoxyde** ($-\text{C}-\text{O}-$),
- l'espèce **carboxylate pontée** ($-\text{COO}$) formée suite à la déshydratation d'une espèce alkoxyde à la surface de CeO_2 .

A ce titre, l'alcool peut être qualifié d'agent d'hydroxylation, d'alkoxylation et de carboxylation de la surface de l'oxyde de cérium.

De plus, les analyses menées ont prouvé que la nature de l'alcool (longueur de chaîne carbonée linéaire ou ramifiée) influe sur les caractéristiques des NCs de CeO_2 . Ainsi, la variation de l'**alcool utilisé en tant que solvant nous a permis de contrôler la taille des cristallites des NCs de CeO_2 de 3,4 nm (dans le méthanol) à 6,8 nm (dans l'isopropanol)**.

Il a également été démontré que la taille de cristallites, dans le cas de la synthèse dans les alcools linéaires augmente avec la longueur de chaîne de l'alcool.

Dans une troisième partie, des mécanismes d'accroche des alcools ainsi que de formation des particules de CeO_2 en milieux alcools sous- et supercritiques ont été proposés et discutés sur la base d'analyses diverses (DRX, MET, FTIR, AT-SM et BET) et d'une étude bibliographique. Ces mécanismes démontrent la complexité des processus mis en jeu lors de la synthèse d'oxyde de cérium en milieux alcools supercritiques :

- **formation des hydroxydes et des alkoxydes suite à l'adsorption de l'alcool à la surface de l'oxyde de cérium.** La rupture de la liaison $\text{O}-\text{H}$ de l'alcool ainsi adsorbé entraîne la formation de ces deux espèces à la surface de l'oxyde de cérium,
- **formation des carboxylates pontés suite à deux déshydratations successives des espèces alkoxydes de surface.** Les oxygènes de surface de CeO_2 interviennent dans la déshydratation, engendrant la formation d'espèces hydroxydes de surface supplémentaires.

Cette étude tend à invalider la théorie émise par Veriansyah *et al.*, qui avait émis l'hypothèse que l'alcool pouvait intervenir en tant qu'agent d'alkylation ($-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$).

Nous avons proposé au cours de cette étude que **le greffage de l'alcool interrompt la croissance des cristaux de CeO_2 permettant d'obtenir des tailles nanométriques**. Or, la **taille de cristallite augmente avec la longueur de chaîne carbonée de l'alcool**. Cette hypothèse a permis de valider l'influence du greffage de l'alcool à la surface de l'oxyde de cérium pour stopper sa croissance. En effet, la **gêne stérique engendrée par des longues chaînes carbonées** limite le greffage de l'alcool à la surface de CeO_2 , ce qui a pour conséquence de retarder l'arrêt de la croissance des cristaux en comparaison avec les alcools à chaînes carbonées courtes.

Enfin, la stabilité thermique des NCs de CeO₂ synthétisés dans les alcools sous- et supercritiques a été étudiée. Suite à un traitement thermique à 500 °C sous N₂, nécessaire à la désorption de l'eau, du CO₂ et la quasi-totalité des greffons organiques, nous avons pu observer que la surface spécifique des poudres synthétisées dans les alcools primaires est modifiée par rapport aux poudres crues.

Cette modification a été attribuée à deux phénomènes en compétition lors du traitement thermique :

- la **désorption des greffons organiques**, qui libère l'accès aux sites réactifs pour l'adsorption des gaz dans les nano-pelotes de CeO₂,
- le **frittage des NCs de CeO₂**, confirmé par une augmentation des tailles des cristallites, qui engendre une diminution de la surface spécifique.

Cette étude a permis de démontrer que les poudres d'oxyde de cérium synthétisées dans les alcools longs sont plus stables thermiquement (pas de frittage et augmentation des surfaces spécifiques) par rapport à celles synthétisées dans les alcools courts (frittage et diminution de la surface spécifique).

Notons également que **ces poudres proposent une large gamme de surfaces spécifiques – de 12 à 190 m².g⁻¹** – qui permettront de déterminer l'influence de ce paramètre vis-à-vis de la capture réversible du CO₂ par l'oxyde de cérium ([Chapitre V](#)).

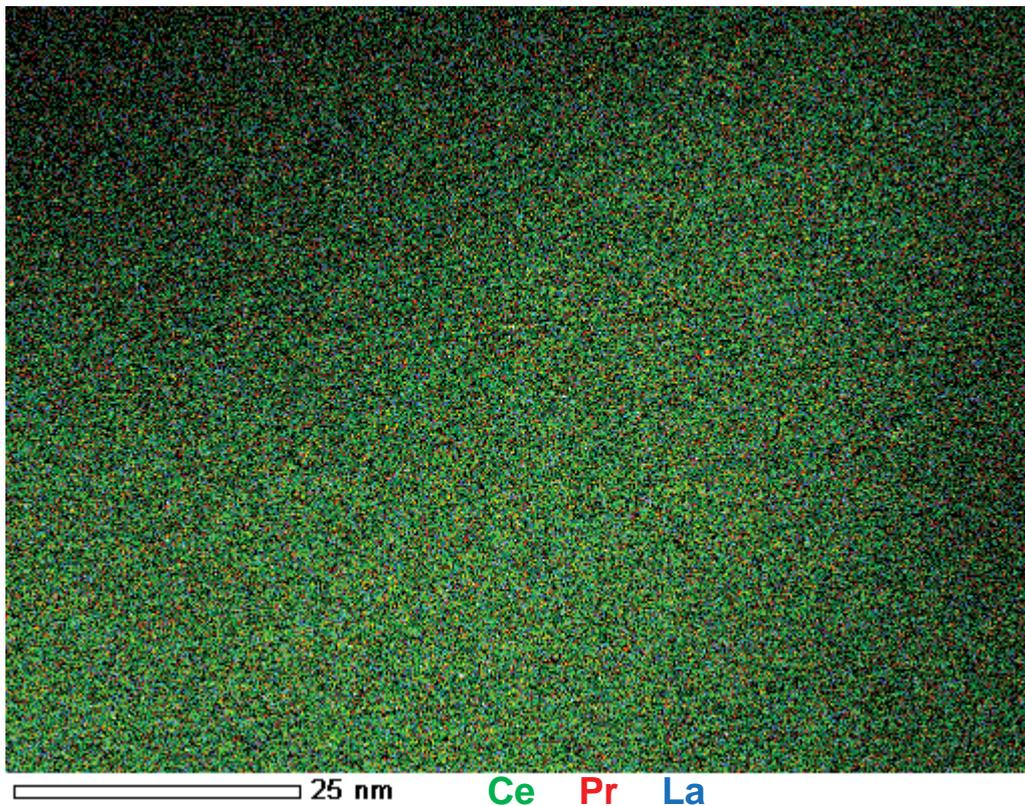
Cette étude ouvre sur la perspective d'une voie encore inexplorée, la fonctionnalisation de l'oxyde de cérium en continu par les alcools et leurs dérivés. A ce titre, le chapitre suivant propose une étude comparative de la fonctionnalisation de l'oxyde de cérium par des alcools, et leurs dérivés aminés, et par les acides carboxyliques, utilisés classiquement pour la modification de l'oxyde de cérium en milieux supercritiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] D. Mesguich, *Elaboration de matériaux nanostructurés pour piles à combustible SOFC: application à Nd₂NiO₄+d et Ce_{1-x}AxO₂-y*, Université Bordeaux 1, **2010**.
- [2] T. Arii, T. Taguchi, A. Kishi, M. Ogawa, Y. Sawada. Thermal decomposition of cerium (III) acetate studied with sample-controlled thermogravimetric-mass spectrometry (SCTG-MS). *J. Eur. Ceram. Soc.* **2002**, *22*, 2283–2289.
- [3] C. Strydom, C. van Vuuren. The thermal decomposition of cerium(III) nitrate. *J. Therm. Anal.* **1987**, *32*, 157–160.
- [4] H. Zhou, Y. Zhang, H. Mai, X. Sun, Q. Liu, W. Song, C. Yan. Spontaneous organization of uniform CeO₂ nanoflowers by 3D oriented attachment in hot surfactant solutions monitored with an in situ electrical conductance technique. *Chemistry* **2008**, *14*, 3380–3390.
- [5] M. Zaki, T. Baird. Structural and physicochemical changes occurring during the thermal genesis of cerium(IV) oxide catalyst from diammonium hexanitratocerate(IV) precursor. *React. Solid.* **1986**, *2*, 107–123.
- [6] N. Guillou, N. Audebrand, M. Louer, J. Auffredic, D. Louer. The thermal decomposition of CeMI₂(NO₃)₆ (MI = K, NH₄, Rb) studied by temperature-dependent X-ray powder diffraction. *Mater. Sci. Forum.* **1996**, *228-231*, 335–340.
- [7] N. Audebrand, N. Guillou, J. Auffredic, D. Louer. The thermal behaviour of ceric ammonium nitrate studied by temperature-dependent X-ray powder diffraction. *Thermochim. Acta* **1996**, *286*, 83–87.
- [8] D. Zhang, T. Yan, C. Pan, L. Shi, J. Zhang. Carbon nanotube-assisted synthesis and high catalytic activity of CeO₂ hollow nanobeads. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *113*, 527–530.
- [9] P.-L. Chen, I.-W. Chen. Reactive cerium(IV) oxide powders by the homogeneous precipitation method. *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, *76*, 1577–1583.
- [10] S. Jiang, W. Wang. Fabrication and performance of GDC-impregnated (La,Sr)MnO₃ cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A1398–A1408.
- [11] P. Proesmans, L. Luan, S. Buelow. Hydrothermal Oxidation of Organic Wastes Using Ammonium Nitrate. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 1559–1566.
- [12] C.-C. Hwang, T.-H. Huang, J.-S. Tsai, C.-S. Lin, C.-H. Peng. Combustion synthesis of nanocrystalline ceria (CeO₂) powders by a dry route. *Mater. Sci. Eng., B* **2006**, *132*, 229–238.
- [13] G. Hussein, H. Ismail. Physicochemical characterization of ceria as a final decomposition product of ammonium cerium (III) oxalate hydrate. *Colloids Surf., A* **1995**, *95*, 53–62.
- [14] G. A. Hussein. Rare earth metal oxides: formation, characterization and catalytic activity Thermoanalytical and applied pyrolysis review. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1996**, *37*, 111–149.
- [15] J. Becker, M. Bremholm, C. Tyrsted, B. Pauw, K. Jensen, J. Eltzholt, M. Christensen, B. Iversen. Experimental setup for in situ X-ray SAXS/WAXS/PDF studies of the formation and growth of nanoparticles in near-and supercritical fluids. *J. Appl. Crystallog.* **2010**, *43*, 729–736.
- [16] B. Veriansyah, H. Park, J.-D. Kim, B. K. Min, Y. H. Shin, Y.-W. Lee, J. Kim. Characterization of surface-modified ceria oxide nanoparticles synthesized continuously in supercritical methanol. *J. Supercrit. Fluids* **2009**, *50*, 283–291.
- [17] T. Adschiri, Y. Hakuta, K. Arai. Hydrothermal synthesis of metal oxide fine particles at supercritical conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 4901–4907.
- [18] Y. Hakuta, S. Onai, H. Terayama, T. Adschiri, K. Arai. Production of ultra-fine ceria particles by hydrothermal synthesis under supercritical conditions. *J. Mater. Sci. Lett.* **1998**, *17*, 1211–1213.
- [19] Q. Wu, F. Zhang, P. Xiao, H. Tao, X. Wang, Z. Hu, Y. Lu. Great influence of anions for controllable synthesis of CeO₂ nanostructures: From nanorods to nanocubes. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17076–17080.
- [20] H.-X. Mai, L.-D. Sun, Y.-W. Zhang, R. Si, W. Feng, H.-P. Zhang, H.-C. Liu, C.-H. Yan. Shape-selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 24380–24385.
- [21] J. Zhang, S. Ohara, M. Umetsu, T. Naka, Y. Hatakeyama, T. Adschiri. Colloidal ceria nanocrystals: A tailor-made crystal morphology in supercritical water. *Adv. Mater* **2007**, *19*, 203–206.

- [22] J. Lavalley. Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules. *Catal. Today* **1996**, *27*, 377–401.
- [23] C. Binet, M. Daturi, J.-C. Lavalley. IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states. *Catal. Today* **1999**, *50*, 207–225.
- [24] C. Binet, M. Daturi. Methanol as an IR probe to study the reduction process in ceria-zirconia mixed compounds. *Catal. Today* **2001**, *70*, 155–167.
- [25] M. Zaki, N. Sheppard. An infrared spectroscopic study of the adsorption and mechanism of surface reactions of 2-propanol on ceria. *J. Catal.* **1983**, *80*, 114–122.
- [26] A. Yee, S. Morrison, H. Idriss. A study of the reactions of ethanol on CeO₂ and Pd/CeO₂ by steady state reactions, temperature programmed desorption, and in situ FT-IR. *J. Catal.* **1999**, *186*, 279–295.
- [27] H. Idriss, E. Seebauer. Reactions of ethanol over metal oxides. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2000**, *152*, 201–212.
- [28] M. Hasan, M. Zaki, L. Pasupulety. A spectroscopic investigation of isopropanol and methylbutynol as infrared reactive probes for base sites on polycrystalline metal oxide surfaces. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2002**, *178*, 125–137.
- [29] H. Idriss. Ethanol reactions over the surfaces of noble metal/cerium oxide catalysts. *Platinum Met. Rev.* **2004**, *48*, 105–115.
- [30] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry & Physics, 89th Edition (2008-2009)*, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, **2009**.
- [31] E. Franck, R. Deul. Dielectric behaviour of methanol and related polar fluids at high pressures and temperatures. *Farday Spec. Discuss. Chem. Soc.* **1978**, *66*, 191–198.
- [32] M. Uematsu, E. U. Franck. Static Dielectric Constant of Water and Steam. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1980**, *9*, 1291–1306.
- [33] D. P. Fernandez, Y. Mulev, A. R. H. Goodwin, J. M. H. L. Sengers. A Database for the Static Dielectric Constant of Water and Steam. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1995**, *24*, 33–70.
- [34] D. Fernandez, A. Goodwin, E. Lemmon, J. Levelt Sengers, R. Williams. A formulation for the static permittivity of water and steam at temperatures from 238 K to 873 K at pressures up to 1200 MPa, including derivatives and Debye-Huckel coefficients. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1997**, *26*, 1125–1166.
- [35] J. S. Park, H. J. Hah, S. M. Koo, Y. S. Lee. Effect of Alcohol Chain Length on Particle Growth in a Mixed Solvent System. *J. Ceram. Process. Res.* **2006**, *7*, 83–89.
- [36] G. Cao, *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*, U. University of Washington, Imperial College Press, **2004**.
- [37] J. M. Heintz, J. C. Bernier. Synthesis and sintering properties of cerium oxide powders prepared from oxalate precursors. *J. Mater. Sci.* **1986**, *21*, 1569–1573.

Chapitre IV



Fonctionnalisation et dopage de l'oxyde de
cérium en milieux FSCs

Sommaire

Chapitre IV

IV-1. Introduction	141
IV-2. Elaboration de CeO₂ fonctionnalisé en milieux fluides supercritiques	141
<i>IV-2.1. Introduction à la fonctionnalisation de CeO₂ en milieux FSCs.....</i>	141
IV-2.1.1. Principe de la fonctionnalisation en milieux FSCs.....	142
IV-2.1.2. Stabilité des acides carboxyliques en milieux FSCs.....	144
<i>IV-2.2. Caractérisations de NPs de CeO₂ fonctionnalisées par les alcools, acides carboxyliques et leurs dérivés aminés</i>	147
IV-2.2.1. Choix des agents de fonctionnalisation et conditions expérimentales	147
IV-2.2.2. Caractérisation des propriétés des matériaux obtenus.....	149
IV-2.2.3. Caractérisation de la chimie de surface des matériaux.....	152
<i>IV-2.3. Discussions sur la fonctionnalisation in situ de l'oxyde de cérium.....</i>	156
IV-2.3.1. Fonctionnalisation par les acides amino-carboxyliques lors de la synthèse dans l'eau	156
IV-2.3.2. Fonctionnalisation par les mélanges d'alcools	157
IV-2.3.3. Comparaison des agents de fonctionnalisation acides carboxyliques et alcools pour la synthèse de CeO ₂	157
IV-2.3.4. Influence du groupement amine –NH ₂	158
<i>IV-2.4. Conclusion</i>	159
IV-3. Elaboration de CeO₂ dopé en milieux fluides supercritiques	160
<i>IV-3.1. Introduction au dopage de l'oxyde de cérium</i>	160
IV-3.1.1. Intérêt et choix des éléments dopants	160
IV-3.1.2. Etat de l'art sur le dopage de CeO ₂ par Ca, Pr, La et/ou Zr.....	161
<i>IV-3.2. Dopage de l'oxyde de cérium par des terres rares et métaux de transitions</i>	162
IV-3.2.1. Stabilité thermique des précurseurs d'agents dopants.....	162
IV-3.2.2. Influence de la température et des temps de séjour sur la réactivité des précurseurs	163
IV-3.2.3. Production et caractérisation de poudres de CeO ₂ dopées Pr, La et/ou Zr pour la capture réversible du CO ₂	165
IV-3.2.4. Remarques et discussion	167
<i>IV-3.3. Dopage de l'oxyde de cérium par le calcium</i>	168
IV-3.3.1. Etude de l'éthanol et des mélanges eau/éthanol en tant que solvant pour le dopage de l'oxyde de cérium par le calcium en milieux FSCs.....	169

IV-3.3.2. Optimisation et perspectives d'étude	172
IV-4. Conclusion	174
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	177

IV-1. Introduction

Les études bibliographiques rapportées au cours des deux premiers chapitres ont permis de démontrer l'intérêt combiné des milieux FSCs et des procédés continus pour la synthèse d'oxyde de cérium aux caractéristiques contrôlées. Les études expérimentales décrites au Chapitre III ont, quant à elles, permis de déterminer l'influence des paramètres opératoires (solvant, précurseur, T , p et t_s) sur les propriétés physico-chimiques des poudres obtenues (morphologies, tailles, chimie de surface,...).

Cependant, le contrôle des propriétés des matériaux peut être également atteint *via* deux autres méthodes :

- la **fonctionnalisation** des matériaux, qui par le greffage ou l'interaction avec des agents de fonctionnalisation, peut donner accès à d'autres types de nanocristaux en orientant la croissance des matériaux et en autorisant ainsi un contrôle des tailles, morphologies, plans cristallins de surface...,
- le **dopage**, qui par l'incorporation d'ions dans la maille cristalline de l'oxyde de cérium, peut permettre de modifier ses propriétés (renfort mécanique, mobilité des ions oxygène,...).

Dans le cas de l'oxyde de cérium, la fonctionnalisation et le dopage peuvent apporter des modifications aux caractéristiques physico-chimiques de l'oxyde de cérium pouvant se révéler intéressantes vis-à-vis de la capture réversible du CO_2 . En effet, la fonctionnalisation permet par exemple de modifier la chimie de surface de CeO_2 afin de présenter des groupements aptes à réaliser la capture réversible du CO_2 (telles que les amines) ou servant de point d'ancrage pour le greffage ultérieur de molécules organiques réactives. Le dopage, quant à lui, permet de modifier les caractéristiques mécaniques de CeO_2 (renfort mécanique et stabilité thermique accrus par dopage au zirconium par exemple [1]) ou physico-chimiques (mobilité de l'oxygène et basicité de l'oxyde – liées aux propriétés de capture réversible du CO_2 – modifiées par le praséodyme ou le lanthane, par exemple [2]).

Ainsi, ce chapitre propose de déterminer la faisabilité de la fonctionnalisation et du dopage de l'oxyde de cérium *via* notre procédé de synthèse continue en milieux FSCs. Il existe très peu de travaux dans la littérature sur ces deux aspects en milieux FSCs. L'influence de ces modifications sur les caractéristiques des poudres sera également analysée. La fonctionnalisation par les alcools et leurs dérivés, proposée au **Chapitre III**, sera notamment comparée à la fonctionnalisation par leurs équivalents acides carboxyliques. Concernant la partie dopage, le choix des ions dopants sera fait sur la base des intérêts communs pour l'étude fondamentale du dopage et la capture réversible du CO_2 (échanges avec Rhodia).

IV-2. Elaboration de CeO_2 fonctionnalisé en milieux fluides supercritiques

IV-2.1. Introduction à la fonctionnalisation de CeO_2 en milieux FSCs

Afin de contrôler les propriétés physico-chimiques de l'oxyde de cérium (taille, morphologie, état d'agrégation, chimie de surface), une autre voie concerne l'utilisation de tensioactifs ou agents de fonctionnalisation qui a largement été étudiée par les voies

conventionnelles, comme nous l'avons mentionné dans le **Chapitre I**. Ces systèmes réactionnels font généralement appel à des molécules organiques (AOB, CTAB, PE4LE, acide oléique,...) parfaitement adaptées à des conditions réactionnelles douces (températures inférieures à 150 °C). *A contrario*, la fonctionnalisation en milieux fluides supercritiques implique quelques challenges puisque l'agent de fonctionnalisation doit être stable, thermiquement et chimiquement, et rester soluble dans de larges plages de température et de pression (typiquement $1 < p < 25$ MPa et $20 < T < 400$ °C). Cette question de solubilité ne se pose pas dans le cas de l'utilisation de réacteurs fermés, mais devient primordiale dans le cas des procédés continus.

IV-2.1.1. Principe de la fonctionnalisation en milieux FSCs

Les acides carboxyliques sont connus pour leur grande affinité avec les surfaces des oxydes métalliques [3, 4, 5, 6], et s'avèrent être des ligands de choix pour la fonctionnalisation de l'oxyde de cérium. Afin de supporter les conditions de pression-température propres aux procédés supercritiques, les acides gras à longues chaînes carbonées possédant la fonction acide carboxylique ont été dans un premier temps envisagés. Cependant, du fait de la longueur de leur chaîne carbonée, ces acides se révèlent être insolubles dans l'eau dans les conditions normales de température et pression, ce qui pose un problème pour leur injection en procédé continu. Toutefois, puisque la solubilité des organiques est grandement améliorée dans l'eau supercritique, comme il l'a été démontré au **Chapitre I**, il est possible d'obtenir une phase réactionnelle unique où le solvant, le précurseur et l'agent de fonctionnalisation sont en contact en conditions supercritiques, à partir d'un mélange diphasique précurseur/eau + agent de fonctionnalisation. Cette propriété a été largement exploitée par Adschiri *et al.* en mode « batch » afin de fonctionnaliser l'oxyde de cérium à l'aide de nombreuses molécules, tels que les acides oléique, décanoïque, polyacrylique, adipique ou encore dodécanedioïque [7, 8, 9, 10].

Les études de fonctionnalisation en procédés continus sont, quant à elles, beaucoup plus rares. Le **Tableau IV-1** regroupe l'ensemble des travaux publiés à ce jour concernant la fonctionnalisation en continu de l'oxyde de cérium. Deux stratégies sont adoptées : **(i)** l'utilisation de chaînes carbonées plus courtes et donc solubles dans l'eau a été envisagée. Afin de conserver l'intégrité de la molécule, de plus faibles températures réactionnelles (≈ 300 °C) ainsi que des temps de séjour relativement courts (< 2 s) ont été imposés, et **(ii)** l'utilisation d'alcools (méthanol notamment) a été envisagée afin de permettre la solubilisation des acides gras et assurer l'homogénéité de la solution injectée.

Tableau IV-1. Conditions opératoires des travaux menés pour la synthèse continue d'oxyde de cérium fonctionnalisé en conditions solvothermales.

Précurseur de cérium	Agent de fonctionnalisation	Solvant	T ; p ; t _s	Réf.
Ce(NO ₃) ₃	Acide hexanedioïque HOOC(CH ₂) ₄ COOH	ncH ₂ O	≈ 300 °C 25 MPa ≈ 1,9 s	[11]
Ce(NO ₃) ₃	Acide décanoïque H ₃ C(CH ₂) ₈ COOH	scMeOH	400 °C 30 MPa ≈ 40 s	[12, 13, 14]
Ce(NO ₃) ₃	Acide oléique CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	scMeOH	400 °C 30 MPa ≈ 40 s	[13, 14]
Ce(NO ₃) ₃	PEG-350 H(OCH ₂ CH ₂) _n OCH ₃	scMeOH	400 °C 30 MPa ≈ 40 s	[15]
Ce(NO ₃) ₃	PEG-600 HOOCCH ₂ (OCH ₂ CH ₂) _n OCH ₂ COOH	scMeOH	400 °C 30 MPa ≈ 40 s	[15]

Ces deux techniques ont permis d'aboutir à la formation de nanocristaux de faibles tailles (de 2 à 7 nm en fonction de l'agent de fonctionnalisation, de sa concentration et du temps de séjour). Ces NCs peuvent être agrégés sous forme de nanocubes, nano-pelotes ou bien dispersés selon la concentration et la nature de l'agent de fonctionnalisation (**Figure IV-1**). De plus, l'étude de Veriansyah *et al.*, dans laquelle la fonctionnalisation de l'oxyde de cérium est réalisée à différents ratios molaires Ce:fonctionnalisant (1:0,6, 1:6 et 1:30), permet de déterminer l'influence de ce ratio sur les propriétés des poudres obtenues [13]. Ainsi, un faible ratio (1:0,6) ne permet pas d'influencer notablement ces propriétés, tandis qu'un ratio de 1:6 est suffisant pour assurer un contrôle optimal des tailles de cristallites et des surfaces spécifiques. En effet, un ratio élevé (1:30) n'aura que très peu, voire pas du tout, d'influence sur les propriétés des cristallites et permettra simplement d'assurer une meilleure dispersion des particules *via* la disparition des nano-pelotes naturellement formées lors de la synthèse en méthanol.

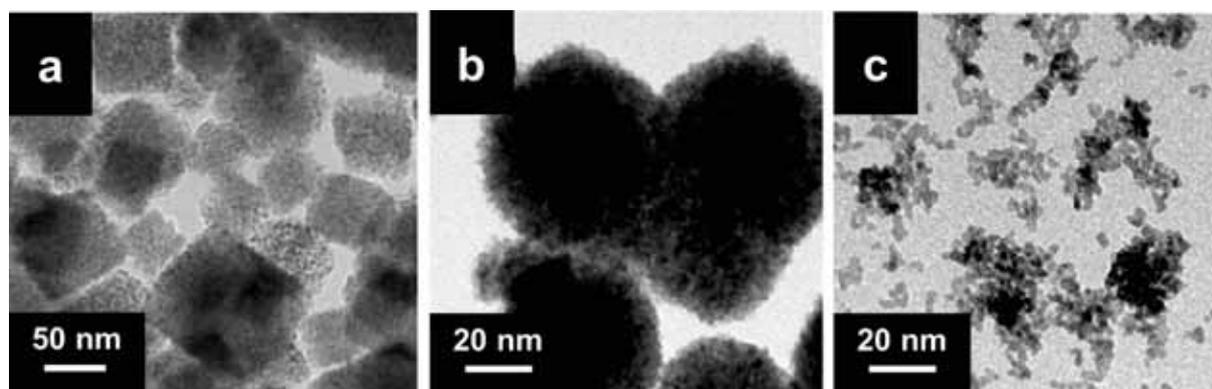


Figure IV-1. Clichés MET de poudres de CeO₂ fonctionnalisées par (a) l'acide hexanedioïque (ratio 1:5 ; nanocubes), (b) le PEG-600 (1:0,6 ; nano-pelotes) et (c) le PEG-600 (1:30 ; bien dispersé) [11, 15].

Notons enfin, que l'utilisation d'une molécule aminée, l'oleylamine, a été envisagée par Pahari *et al.* en tant qu'agent de stabilisation lors de la synthèse d'oxyde de cérium dans l'éthanol supercritique (réacteur fermé) [16]. Cette amine interagit avec les surfaces (001)

des particules (à la manière d'un tensioactif), limitant leur croissance et permettant la formation de cubes de 6 nm exposant des faces (001). Cette étude propose une analyse en spectroscopie FTIR sur un matériau modèle synthétisé dans les mêmes conditions, le sulfure de zinc (ZnS). Cette analyse suggère une liaison chimique entre la fonction amine de l'oleylamine et la surface de ZnS (déplacement de la bande de vibration de N-H). Cependant, aucune information n'est donnée quant à l'interaction de la fonction amine avec la surface de l'oxyde de cérium. A ce jour, aucune étude ne rapporte le greffage de fonctions amines à la surface de CeO₂.

IV-2.1.2. Stabilité des acides carboxyliques en milieux FSCs

Avant même de s'intéresser plus en détails à la fonctionnalisation de l'oxyde de cérium en continu en milieux fluides supercritiques, il convient de s'intéresser à la stabilité de la fonction carboxylique dans ces milieux. En effet, un acide carboxylique mis en présence d'un alcool en température peut subir une estérification [17]. Or cette fonction carboxylique est essentielle au greffage de la molécule à la surface de l'oxyde de cérium et une modification de celle-ci pourrait nuire à la fonctionnalisation.

Pour vérifier la stabilité des fonctions acides carboxyliques dans nos conditions expérimentales, une solution d'acide oléique (AO) dans l'éthanol (0,24 M, correspondant à un ratio Ce:AO = 1:24 lorsque la concentration en ammonium nitrate de cérium est de 10⁻² M) a subi un traitement dans notre montage expérimental dans les conditions correspondantes à la synthèse d'oxyde de cérium dans l'éthanol supercritique (300 °C, 23 MPa et t_s ≈ 2 min). Les solutions liquides **(i)** d'acide oléique pur, **(ii)** d'acide oléique solubilisées dans l'éthanol à température ambiante puis **(iii)** après traitement en FSCs ont été analysées par spectroscopie FTIR (**Figure IV-2**). Les échantillons ont été préparés par dépôt de quelques gouttes de solution sur une pastille de KBr.

L'analyse des spectres IR montre une modification partielle des bandes caractéristiques de l'acide oléique suite au traitement dans l'éthanol supercritique. En effet, un zoom sur la région 1800-1600 cm⁻¹ permet d'observer une modification de la bande d'élongation du C=O de l'acide carboxylique non ionisé à 1711 cm⁻¹. Cette bande est intense et unique dans le cas de l'acide oléique pur et solubilisé dans l'éthanol à température ambiante. En revanche, après traitement thermique en FSCs, cette bande devient moins intense et l'apparition d'une seconde bande à 1740 cm⁻¹ est observée. Cette bande correspond à la vibration d'élongation de la fonction C=O de l'ester. Ainsi la formation d'éthyle oléate par traitement de l'acide oléique dans l'éthanol supercritique peut être déduite de ces observations. Toutefois cette analyse FTIR ne nous permet pas d'avoir des informations quantitatives sur la formation de l'ester. Notons que ce problème de formation d'ester n'a jamais été mis en évidence par nos collègues coréens travaillant avec cet agent de fonctionnalisation dans scMeOH [13, 14].

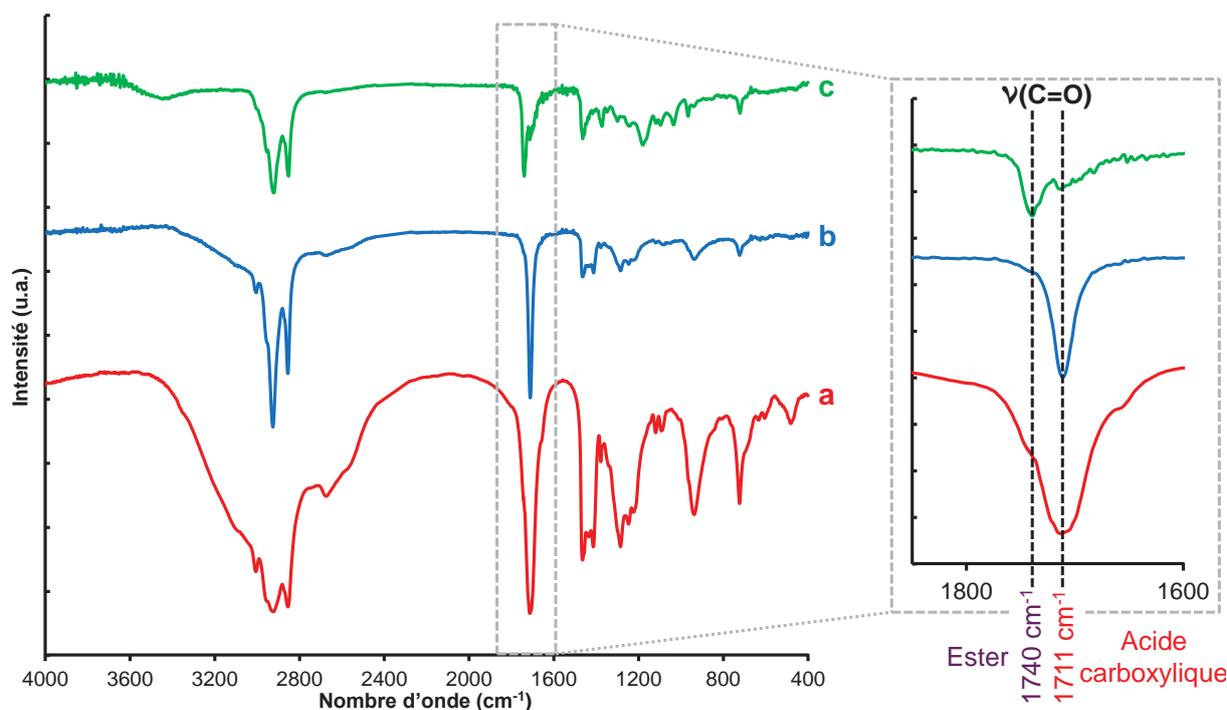


Figure IV-2. Spectres IR de l'acide oléique pur (a), d'une solution d'acide oléique dans de l'éthanol (0,24 M) à T_{amb} (b) et de la solution d'acide oléique dans l'éthanol après traitement en milieux fluides supercritiques (300 °C, 23 MPa et $t_s < 2$ min) (c). L'encart de droite correspond à un zoom de la région 1850-1600 cm^{-1} . Chaque échantillon a été préparé par dépôt de deux gouttes du produit liquide sur une pastille de KBr.

Afin de déterminer l'influence de cette estérification sur la fonctionnalisation de l'oxyde de cérium dans l'éthanol supercritique, une expérience de synthèse de CeO_2 en présence d'AO a été menée dans les mêmes conditions expérimentales, précédemment décrites. La littérature regorgeant d'exemples de fonctionnalisation de l'oxyde de cérium par l'acide oléique dans l'eau ou le méthanol supercritique à partir du nitrate de cérium, ce précurseur a donc été choisi pour conduire l'expérience dans l'éthanol supercritique. Les tests effectués pour des ratios de 1:6 et 1:24 ont permis d'obtenir des nanoparticules bien dispersées et cristallines au sens de la DRX. Leur surface a été analysée par spectroscopie FTIR (**Figure IV-3**). Ces analyses permettent d'observer les bandes de vibration d'élongation des groupements méthyle et méthylène (Zone **B**) ainsi que celles de la double liaison (Zone **D**, $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1420 \text{ cm}^{-1}$), confirmant la présence de l'acide oléique. De plus, la présence des bandes de vibration d'élongation caractéristiques de la liaison carboxylate pontée (Zone **C**, $\nu(-\text{COO}) = 1462$ et 1540 cm^{-1}) est clairement visible tandis qu'aucun signal n'est observé entre 1750 et 1700 cm^{-1} (fonction carboxylique libre ou ester). Ces données indiquent que l'acide oléique est bien greffé à la surface de l'oxyde de cérium. Ceci est confirmé par une perte de masse de 22 % en analyse thermogravimétrique.

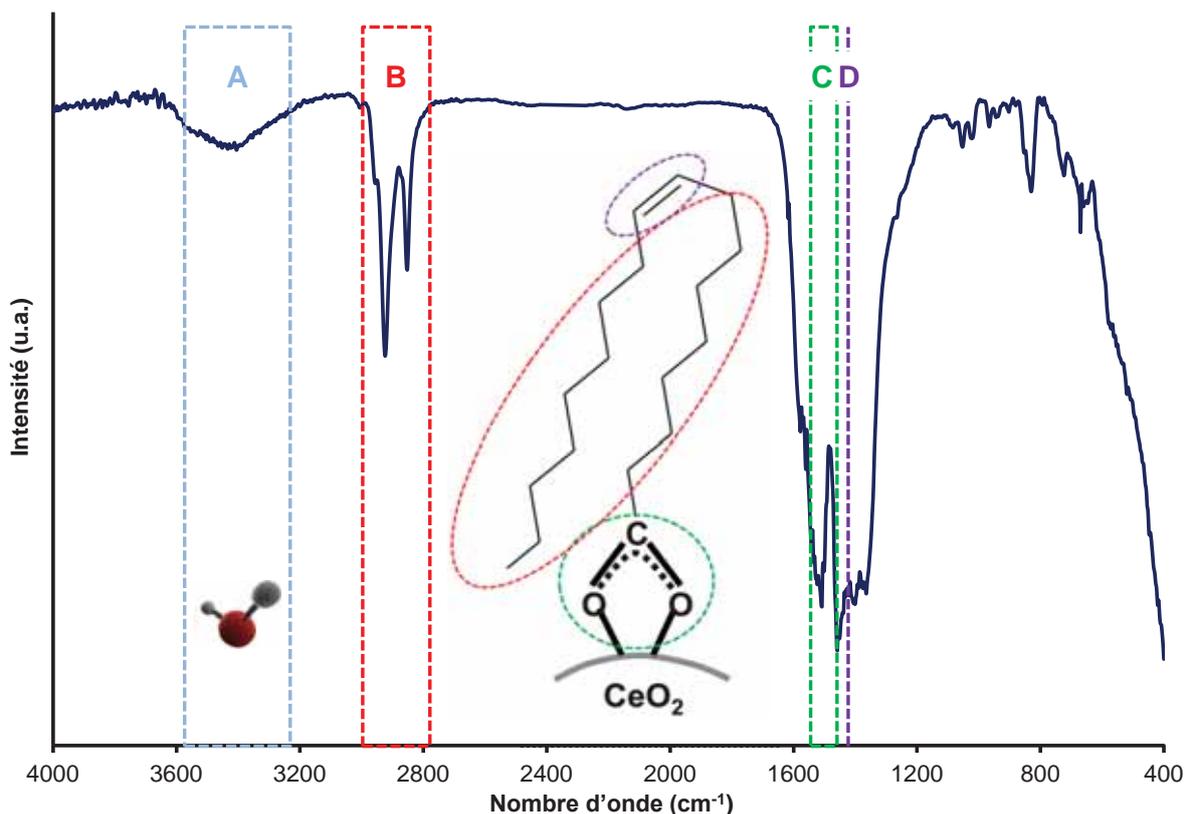


Figure IV-3. Spectre IR d'une poudre d'oxyde de cérium synthétisée dans scEtOH (300 °C ; 23 MPa) en présence d'acide oléique (rapport Ce:AO = 1:24). Quelques zones ou bandes caractéristiques sont représentées sur le spectre : (A) $\nu(\text{OH})$, (B) $\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$, (C) $\nu(-\text{COO})$ et (D) $\nu(\text{C}=\text{C})$.

(N.B. : La conformation de la molécule d'AO décrite ici n'est pas représentative de la molécule étudiée qui est, elle, linéaire)

Ainsi, la fonctionnalisation de CeO_2 par l'acide oléique dans l'éthanol supercritique est réalisable au même titre que dans l'eau supercritique. La formation et la fonctionnalisation de l'oxyde de cérium en milieux fluides supercritiques se produit pour des temps de réactions très courts (de l'ordre de la seconde). Or, l'estérification de l'acide oléique par l'éthanol est une réaction lente dont le rendement n'est pas total [17]. Dès lors, il est possible d'émettre l'hypothèse que la fonctionnalisation intervient pour des temps de réaction plus courts que ceux nécessaires à l'estérification.

Afin d'ouvrir de nouvelles possibilités de fonctionnalisation de l'oxyde de cérium par d'autres types de molécules, nous nous sommes intéressés aux molécules aminées afin de déterminer l'influence de la présence des fonctions $-\text{NH}_2$ sur la synthèse de CeO_2 . En plus de ces aspects, le greffage de molécules aminées permettra également de créer des fonctions réactives en vue de la création ultérieure de matériaux hybrides (système oxyde de cérium-polyéthylèneimine, par exemple).

Le chapitre précédent ayant ouvert la voie vers une fonctionnalisation par les alcools encore inexplorée, notre intérêt s'est donc porté sur l'utilisation d'alcools fonctionnels – les amino-alcools – pour la synthèse de CeO_2 fonctionnalisé et la comparaison avec leurs équivalents amino-carboxyliques.

IV-2.2. Caractérisations de NPs de CeO₂ fonctionnalisées par les alcools, acides carboxyliques et leurs dérivés aminés

Il a été démontré dans le **Chapitre III** que l'alcool pouvait modifier la surface de l'oxyde de cérium lors de la synthèse en milieu alcool supercritique. Cette observation laisse donc supposer des voies de fonctionnalisation par des dérivés de l'alcool.

Ce paragraphe propose donc une caractérisation des propriétés physico-chimiques de NPs de CeO₂ fonctionnalisées *in situ* et en continu à 300 °C et 24,5 MPa, par des alcools, des acides carboxyliques et leurs dérivés aminés. Les conclusions et hypothèses pouvant être tirées de ces résultats seront, quant à elles, discutées dans le paragraphe suivant (§ **IV-2.3**).

IV-2.2.1. Choix des agents de fonctionnalisation et conditions expérimentales

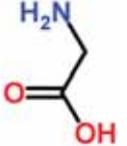
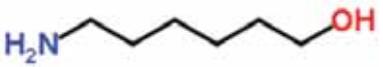
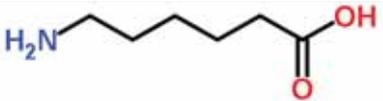
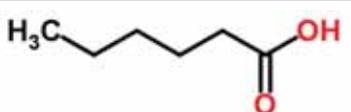
Sept molécules ont été sélectionnées afin d'étudier la fonctionnalisation de l'oxyde de cérium par des alcools, des acides carboxyliques et leurs dérivés aminés. Ces 7 molécules sont introduites dans le **Tableau IV-2** ainsi que leurs températures de fusion et d'ébullition.

La glycine et l'acide 6-amino-1-hexanoïque et leurs équivalents alcools (éthanolamine et 6-amino-1-hexanol) ont été sélectionnés, ainsi qu'un troisième amino-alcool, le 3-amino-1-propanol. Enfin, l'acide hexanoïque et l'hexanol ont également été étudiés afin d'élaborer des références sans fonction amine.

L'ammonium nitrate de cérium est utilisé en tant que précurseur de cérium pour l'ensemble des expériences et sa concentration est fixée à 10⁻² M quel que soit le solvant.

Au vu des solubilités des agents de fonctionnalisation étudiés, un ratio précurseur:agent de fonctionnalisation de 1:6 est utilisé afin d'éviter tout problème de précipitation dans la solution initiale ou de formation de bouchons. Notons que l'étude de Veriansyah *et al.* a démontré qu'un ratio Ce:fonctionnalisant supérieur à 1:6 n'influence pas significativement les propriétés de la poudre (à part la dispersion).

Tableau IV-2. Structures des agents de fonctionnalisation choisis et leurs températures de fusion et d'ébullition.

Nom	Structure	T caractéristiques (°C)	
		T _{fusion}	T _{ébullition}
<i>Ethanolamine</i>		10	170
<i>Glycine</i>		232-236	-
<i>3-amino-1-propanol</i>		10	188
<i>6-amino-1-hexanol</i>		55	227
<i>Acide 6-amino-1-hexanoïque</i>		204-206 (décomp°)	-
<i>Hexanol</i>		-50	155
<i>Acide hexanoïque</i>		-3	205

Afin d'étudier les influences respectives des molécules choisies, les systèmes solvant/agent de fonctionnalisation suivant ont été choisis :

- les fonctionnalisations par les **amino-alcools** (éthanolamine, 3-amino-1-propanol et 6-amino-1-hexanol) ont été menées dans le **solvant éthanol**. Ceux-ci sont indifféremment solubles dans l'eau et éthanol. Cependant, l'éthanol est choisi afin de vérifier la faisabilité et l'influence du **greffage d'un amino-alcool, en compétition avec le solvant alcool** (greffage de l'éthanol à la surface de l'oxyde de cérium durant la synthèse en milieux FSCs – [Chapitre III](#)),
- les fonctionnalisations par les **acides aminocarboxyliques** (glycine et acide 6-amino-1-hexanoïque) ont été menées dans le **solvant eau**, en raison de la très faible solubilité de ceux-ci dans l'éthanol,
- Les fonctionnalisations références sans fonction amine par **l'hexanol et l'acide hexanoïque** ont toutes deux été menées dans le **solvant éthanol** afin de déterminer **l'influence de la fonction de greffage** (alcool ou acide carboxylique) sur les propriétés des particules de CeO₂ obtenues.

Les conditions expérimentales sélectionnées sont résumées dans le **Tableau IV-3**.

Tableau IV-3. Caractéristiques des poudres d'oxyde de cérium fonctionnalisées synthétisées à 300 °C et 24,5 MPa. Les propriétés de quelques poudres obtenues sans fonctionnalisant sont également données à titre de comparaison. Les temps de résidence sont de 45 s lorsque l'eau est utilisée comme solvant et 55 s lorsqu'il s'agit d'éthanol.

Nom échantillon	Agent de fonctionnalisation	Solvant	d_{cr}^a (nm)	d_{TEM}^b (nm)	Perte de masse ^c (%)
W-300-45	-	H ₂ O	7,1	21,0 ± 4,1	8,7
Et-300-55	-	EtOH	4,1	NCs ^d	9,3
Hex-300-55	-	HexOH	6,1	NCs ^d	5,5
C₂N	Ethanolamine	EtOH	3,7	NCs^d	20,2
Ac-C₂N	Glycine	H₂O	12,1	15,8 ± 3,9	9,2
C₃N	3-amino-1-propanol	EtOH	3,5	NCs^d	18,5
C₆	Hexanol	EtOH	4,6	NCs^d	12,3
Ac-C₆	Acide hexanoïque	EtOH	8,0	NCs^d	8,6
C₆N	6-amino-1-hexanol	EtOH	3,1	NCs^d	17,8
Ac-C₆N	Acide 6-amino-1-hexanoïque	H₂O	9,6	13,0 ± 2,5	7,5

^a Les tailles de cristallites sont calculées à partir des diffractogrammes des rayons X à l'aide de l'équation de Scherrer (Raie de diffraction de plus grande intensité (111)).

^b Les tailles de particules sont analysées à l'aide du logiciel ImageJ par comptage sur plus de 100 particules.

^c Les pertes de masses ont été obtenues en ATG à 1000 °C avec une vitesse de montée en température de 10 °C.min⁻¹.

^d Nanocristaux (NCs) de CeO₂ agrégés en nano-pelotes. La tailles de particules est équivalente à la taille de cristallites ($d_{TEM} = d_{cr}$).

N.B. : Les noms des échantillons donnés dans le **Tableau IV-3** sont structurés afin de permettre au lecteur de déterminer aisément l'agent de fonctionnalisation dans la suite du manuscrit. Ainsi, le suffixe « Ac » correspond à une molécule possédant la fonction acide carboxylique

–COOH ; l'absence de ce suffixe correspond à une molécule possédant la fonction alcool –OH. Le corps « C_x » correspond à la longueur de chaîne carbonée où x donne le nombre de carbones. Enfin, la terminaison « N » indique si une fonction terminale amine –NH₂ est présente ou non.

IV-2.2.2. Caractérisation des propriétés des matériaux obtenus

Les poudres obtenues lors de la fonctionnalisation de l'oxyde de cérium ont été soumises à des analyses en diffraction des rayons X, ATG-SM et observation en microscopie électronique à transmission. Les tailles de cristallites calculées à partir des DRX, les tailles de

particules obtenues par analyse d'image et la perte de masse à 1000 °C ont été reportées dans le **Tableau IV-3**.

L'ensemble des expériences de fonctionnalisation menées a permis d'obtenir de l'oxyde de cérium pur et bien cristallisé au sens de la DRX dont les tailles de cristallites sont comprises entre 3 et 12 nm en fonction de l'agent de fonctionnalisation et du solvant utilisé.

Pour un ratio 1:6 utilisé ici, l'influence du solvant semble être prépondérante sur la morphologie des poudres obtenues. En effet, l'ensemble des poudres fonctionnalisées dans l'eau présente la même morphologie que celles obtenues dans les mêmes conditions sans agent de fonctionnalisation, à savoir des nanoparticules légèrement agrégées (**Figure IV-4.a-b**). La taille des particules est légèrement supérieure à celle des cristallites à l'instar de ce qui avait été observé lors de la synthèse sans agent de fonctionnalisation (**Chapitre III**). La dispersion de taille est relativement faible et monomodale dans tous les cas (encart **Figure IV-4.b**).

Dans le cas de la fonctionnalisation dans l'éthanol, des nanoparticules primaires agrégées sont à nouveau observées dans tous les cas (**Figure IV-4.c-h**). Les agrégats adoptent à nouveau une forme de nano-pelotes de 20 à 100 nm (**Figure IV-4.c et g**) sauf dans le cas de la fonctionnalisation par l'acide hexanoïque où les nanoparticules primaires semblent se disperser très légèrement (**Figure IV-4.e-f**). La taille des nanoparticules primaires correspondant à la taille des cristallites, on peut parler de nanocristaux primaires. Ainsi, la taille de particules d_{TEM} est notée NCs (pour NanoCristaux) dans le **Tableau IV-3** et est estimée comme étant égale à la taille de cristallites d_{cr} .

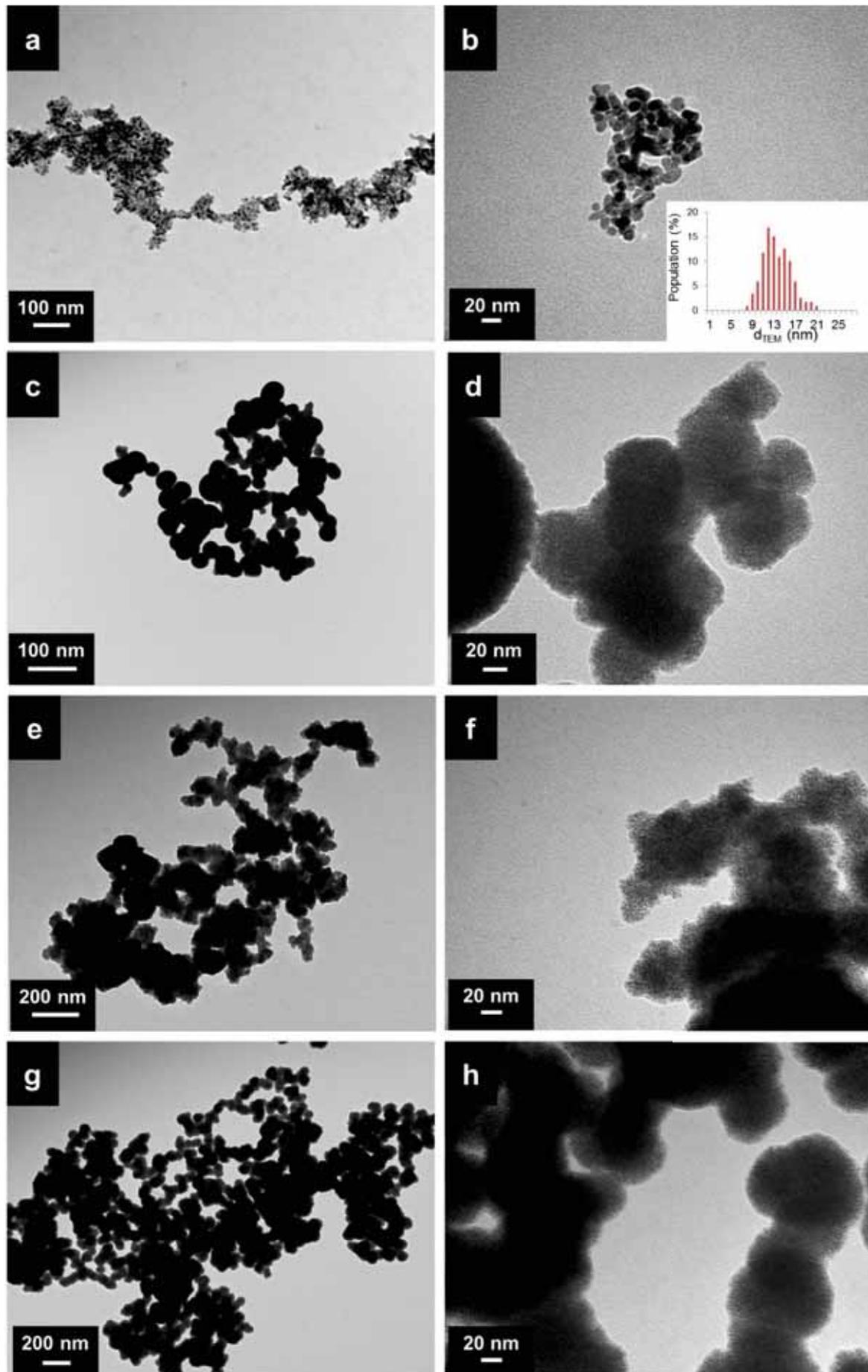


Figure IV-4. Clichés MET des échantillons (a et b) $Ac-C_6N$, (c et d) C_6N , (e et f) $Ac-C_6$ et (g et h) C_6 . La préparation des échantillons MET s'est faite par dispersion des poudres dans l'éthanol.

IV-2.2.3. Caractérisation de la chimie de surface des matériaux

Les surfaces des poudres de CeO_2 fonctionnalisées ont été caractérisées par spectroscopie FTIR. De manière générale sur tous les échantillons, les vibrations des groupements amines et CH_2/CH_3 ne sont pas facilement visibles. L'intérêt s'est donc porté sur la région $1800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ afin de caractériser la méthode d'accroche sur les particules, comme cela avait été le cas pour l'étude sur les alcools ([Chapitre III](#)). A ce titre, la [Figure IV-5](#) présente les spectres des poudres de CeO_2 fonctionnalisées dans la région $1800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$. Les spectres des poudres synthétisées dans l'eau et l'éthanol sans agent de fonctionnalisation sont également rappelés à titre de référence.

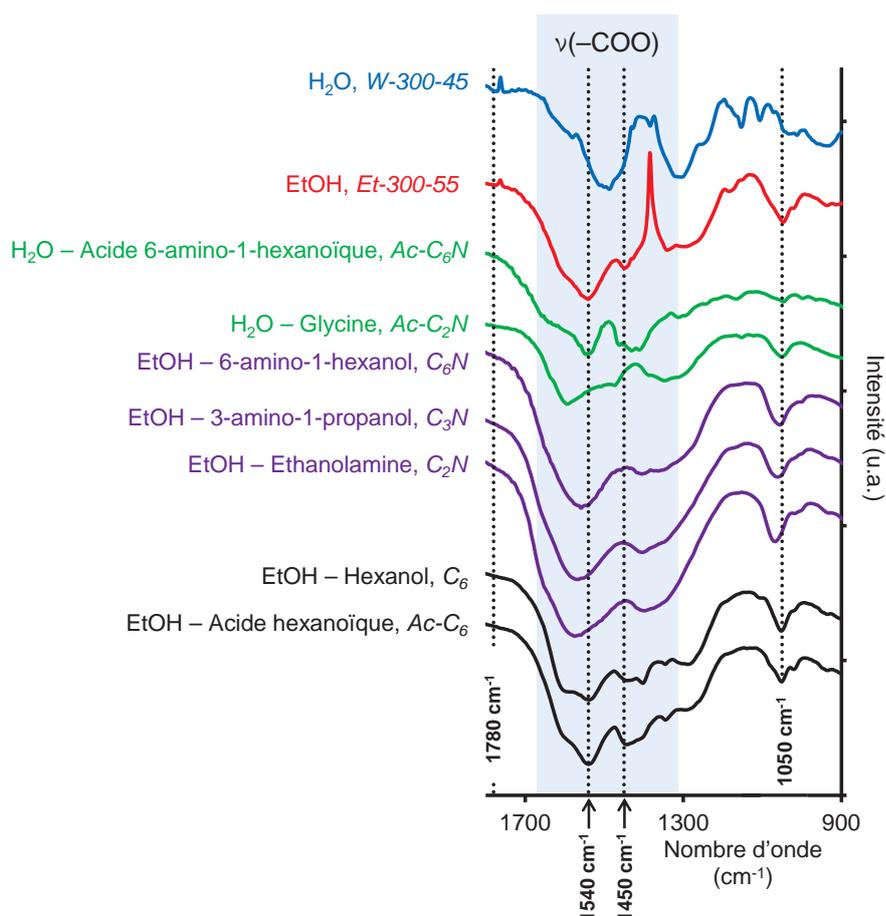


Figure IV-5. Spectres IR des poudres fonctionnalisées ainsi que des poudres obtenues lors de la synthèse dans l'eau et l'éthanol à 300 °C et $24,5\text{ MPa}$.

Ces spectres mettent en évidence pour toutes les poudres fonctionnalisées la présence de la bande de vibration d'élongation de la liaison -C-O autour de 1050 cm^{-1} . Par ailleurs, l'absence de la bande de vibration d'élongation de la liaison C=O montre l'absence de fonctions acides carboxyliques libres (formation de liaisons carboxylates). Ces deux observations permettent de confirmer le greffage de molécules organiques à la surface de l'oxyde de cérium.

La présence des bandes de vibration d'élongation (symétrique et antisymétrique) de la liaison -COO est également détectée pour les poudres de CeO_2 fonctionnalisées, bien qu'il reste difficile de conclure avec certitude pour l'échantillon fonctionnalisé par la glycine ($\text{Ac-C}_2\text{N}$). Cependant, une différence notable est visible pour les échantillons fonctionnalisés par les amino-alcools :

- pour les échantillons fonctionnalisés par l'acide hexanoïque et l'hexanol (échantillons $Ac-C_6$ et C_6) ainsi que par l'acide 6-amino-1-hexanoïque ($Ac-C_6N$), ces deux bandes sont attribuées autour de 1540 cm^{-1} ($\nu_{as}(-COO)$) et 1450 cm^{-1} ($\nu_s(-COO)$), à l'instar de ce qui avait été observé pour la fonctionnalisation par les alcools (échantillon $Et-300-55$ – Chapitre III),
- l'intensité relative des bandes pour l'échantillon $Ac-C_6N$ (de même que pour $Ac-C_2M$) est cependant plus faible que pour les échantillons $Ac-C_6$ et C_6 ,
- l'attribution de ces deux bandes de vibration d'élongation de la liaison $-COO$ est déplacée dans le cas des échantillons fonctionnalisés par les amino-alcools (C_2N , C_3N et C_6N).

La Figure IV-6 représente les trois différentes configurations d'interactions possibles entre la liaison carboxylate et la surface d'un oxyde métallique, tandis que les attributions des ν_{as} et ν_s de la liaison $-COO$ pour les échantillons fonctionnalisés par les amino-alcools sont données dans le Tableau IV-4. L'écart entre les nombres d'onde attribués à ν_{as} et ν_s (Δ) permet de distinguer chacune de ces configurations [8, 18]. Ainsi les poudres fonctionnalisées par les amino-alcools présentent un Δ allant de 140 à 168 cm^{-1} , caractéristique d'une liaison carboxylate pontée (« bridging », $140 < \Delta < 190$), tandis que les autres poudres présentent un Δ d'environ 90 , caractéristique d'une liaison carboxylate bidentate chélatée (« chelating bidentate », $\Delta < 110$).

Ainsi, les analyses FTIR confirment la présence de greffons organiques à la surface de l'oxyde de cérium lors de la fonctionnalisation par les alcools, acides carboxyliques ainsi que leurs dérivés aminés.

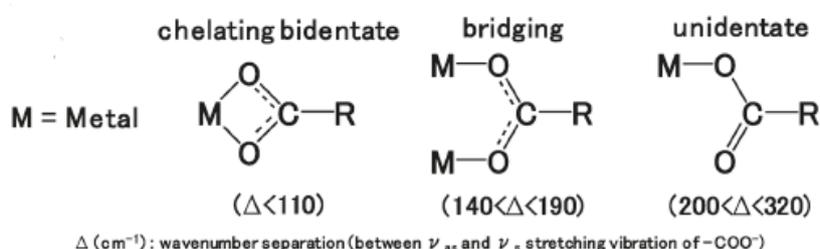


Figure IV-6. Illustration schématique des groupements carboxylates coordonnés à un atome métallique [8].

Tableau IV-4. Attributions des bandes de vibration d'élongation de la fonction carboxylate pour les échantillons C_2N , C_3N et C_6N synthétisés dans l'éthanol à 300 °C et $24,5\text{ MPa}$ ($t_s = 55\text{ s}$) à partir d'ammonium nitrate de cérium.

Agent de fonctionnalisation	$\nu_{as}(-COO)$	$\nu_s(-COO)$	Δ
Ethanolamine	1585 cm^{-1}	1417 cm^{-1}	168 cm^{-1}
3-amino-1-propanol	1579 cm^{-1}	1417 cm^{-1}	162 cm^{-1}
6-amino-1-hexanol	1567 cm^{-1}	1417 cm^{-1}	140 cm^{-1}

Afin de caractériser la nature des greffons à la surface de l'oxyde de cérium, des analyses par ATG-SM ont été réalisées sur les échantillons. Nous nous sommes tout d'abord intéressés aux agents de fonctionnalisation possédant les plus longues chaînes carbonées (échantillons C_6 , $Ac-C_6$, C_6N et $Ac-C_6N$). La désorption de fragments lourds a été suivie à

$m/z = 55$ (fragment alcène $C_4H_7^+$), $m/z = 58$ (fragment aminé $C_2H_5CHNH_2^+$) et $m/z = 67$ (fragment alcyne $C_5H_7^+$). Le **Tableau IV-5** regroupe ces spectres de masse pour les 4 échantillons C_6 considérés.

L'attribution des espèces désorbées permet de confirmer la présence des molécules organiques utilisées dans les poudres de CeO_2 obtenues :

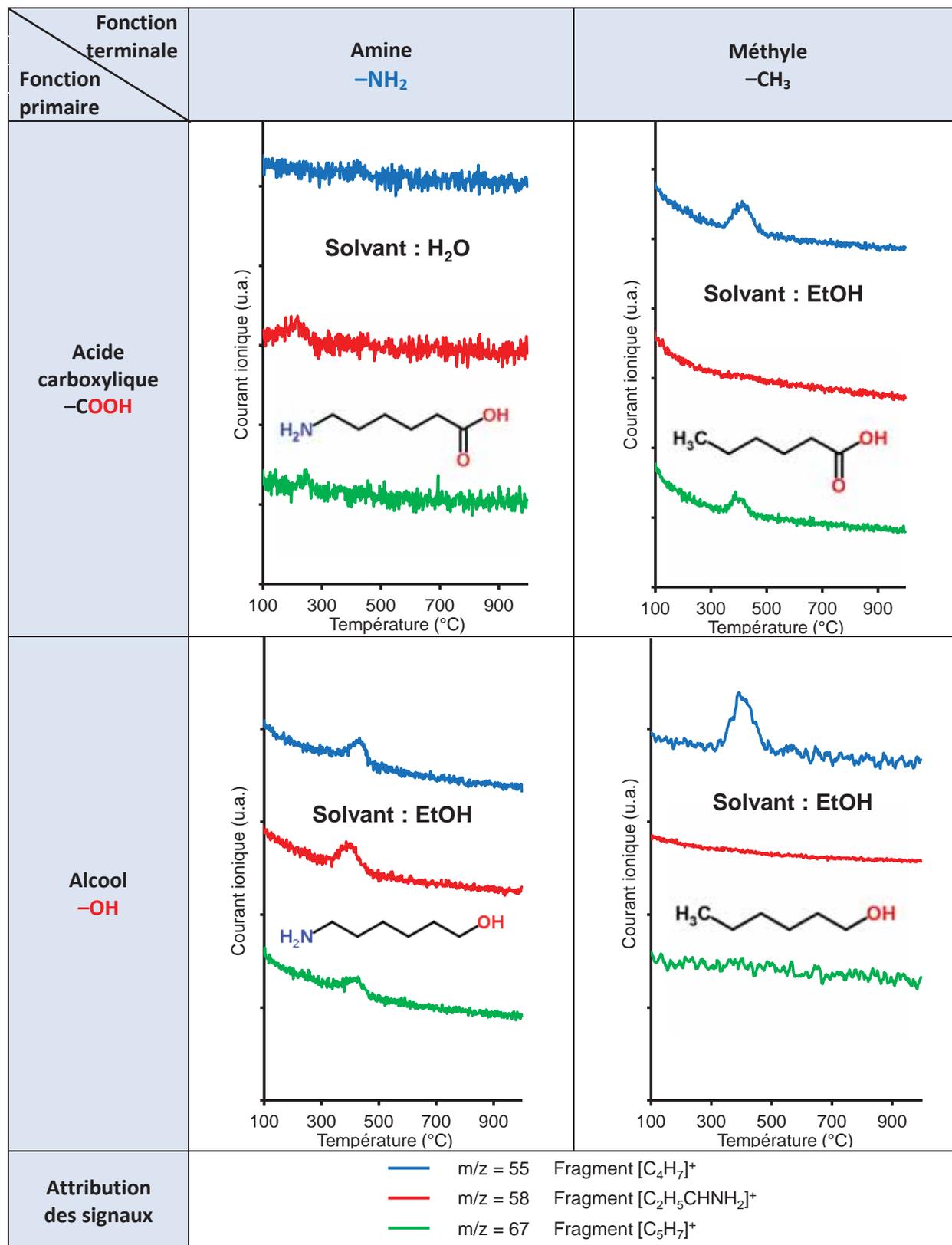
- Des fragments alcènes et/ou alcynes lourds ($m/z = 55$ et 67) sont détectés pour les 4 échantillons.
- Des fragments aminés lourds ($m/z = 58$) sont observés pour les échantillons C_6N et $Ac-C_6N$ alors que ceux-ci sont absents à la surface des échantillons C_6 et $Ac-C_6$.

Les molécules organiques utilisées en tant qu'agents de fonctionnalisation sont donc bien présentes dans les échantillons de poudres de CeO_2 obtenues et l'intégrité de la molécule semble être conservée durant la synthèse, puisque les fonctions terminales amines sont détectées ($m/z = 58$) dans le cas de la fonctionnalisation par l'acide 6-amino-1-carboxylique et le 6-amino-1-hexanol.

La formation d'une liaison chimique, et donc du greffage, entre les molécules organiques et la surface de l'oxyde de cérium peut, quant à elle, être déduite à partir des températures de désorption des fragments lourds :

- Le départ de ces fragments lourds intervient entre 300 et 470 °C dans le cas des échantillons C_6 , $Ac-C_6$ et C_6N . Ces températures sont bien au-delà des températures d'ébullition des agents de fonctionnalisation utilisés (**Tableau IV-2**), ce qui exclut la présence de fonctionnalisant adsorbé à la surface et **valide la fonctionnalisation de l'oxyde de cérium par l'hexanol, l'acide hexanoïque et le 6-amino-hexanol dans scEtOH à 300 °C et 24,5 MPa ($t_s = 55$ s).**
- Le départ des fragments lourds ($m/z = 58$ et 67) pour l'échantillon $Ac-C_6N$ est, quant à lui, observé autour de 200 °C, soit la température de décomposition de l'acide 6-amino-1-hexanoïque (**Tableau IV-2**). De plus, l'intensité de ces signaux est relativement faible, ce qui, couplé aux analyses FTIR et aux faibles pertes de masse en ATG, **ne permet pas de conclure de manière indiscutable en faveur de la fonctionnalisation de l'oxyde de cérium par l'acide 6-amino-1-hexanoïque en ncH₂O à 300 °C et 24,5 MPa ($t_s = 45$ s).**

Ces analyses réalisées en ATG-SM (**Tableau IV-5**) couplées aux observations présentées précédemment à partir des spectres IR des poudres de CeO_2 (**Figure IV-5**) permettent de valider de manière indiscutable la fonctionnalisation de l'oxyde de cérium par l'hexanol, l'acide hexanoïque et le 6-amino-1-hexanol (ratio Ce:fonctionnalisant de 1:6) dans le scEtOH à 300 °C et $24,5$ MPa. En revanche, la fonctionnalisation par l'acide 6-amino-1-hexanoïque dans l'eau à 300 °C et $24,5$ MPa ($t_s = 45$ s) semble plus discutable et la présence de molécules organiques dans les poudres de CeO_2 pourrait être attribuée à des résidus de lavage, non greffés mais adsorbés à la surface de l'oxyde de cérium.

Tableau IV-5. Spectres de masse des poudres de CeO₂ synthétisées à 300 °C et 24,5 MPa en présence d'agents de fonctionnalisation possédant une chaîne carbonée C₆.


La détection de fragments organiques pour les agents de fonctionnalisation à courtes chaînes carbonées (échantillons C₂N, Ac-C₂N et C₃N) est en revanche plus difficile. La désorption de fragments caractéristiques a été suivie à m/z = 15 (fragment alcane CH₃⁺), m/z = 30 (fragment aminé CH₄N⁺) et m/z = 44 (fragment aminé C₂H₆N⁺).

Aucun de ces fragments n'a pu être détecté pour l'échantillon $Ac-C_2N$ (glycine en nCH_2O) sur le domaine de température 25-1000 °C. En revanche, les ATG-SM réalisées sur les échantillons C_2N et C_3N (éthanolamine et 3-amino-1-propanol, respectivement, dans $scEtOH$) révèlent quelques informations :

- le fragment aminé CH_4N^+ ($m/z = 30$) n'a pas été observé pour les échantillons C_2N et C_3N ,
- un signal est clairement observé à la masse $m/z = 15$ (fragment CH_3^+) dans la **région 340-500 °C** pour ces deux échantillons,
- il est donc possible qu'une désorption de fragments $C_2H_6N^+$ ($m/z = 44$) soit liée à la désorption des fragments CH_3^+ ($m/z = 15$) dans la région 340-500 °C, bien que les spectres de masse ne permettent pas de distinguer clairement ce phénomène. En effet, le spectre de masse $m/z = 44$ étant également attribuable à la libération de fragment CO_2^+ , il est particulièrement dense dans la région 25-500 °C liée à la désorption du CO_2 .

L'attribution des espèces désorbées se révèle donc problématique pour ces échantillons. Cependant, la température de désorption de ces fragments (CH_3^+ et probablement $C_2H_6N^+$) coïncide avec la température de désorption des fragments lourds pour les échantillons C_6 , $Ac-C_6$ et C_6N . Ces considérations couplées aux observations faites à partir des spectres IR (**Figure IV-5**) tendent donc à confirmer la présence de greffons organiques aminés à la **surface de l'oxyde de cérium fonctionnalisé par l'éthanolamine et le 3-amino-1-propanol dans $scEtOH$ à 300 °C et 24,5 MPa ($t_s = 55$ s)**.

En revanche, la fonctionnalisation par la glycine dans l'eau à 300 °C et 24,5 MPa ($t_s = 45$ s) ne peut être validée, et semble confirmer l'hypothèse émise quant à la fonctionnalisation par l'acide 6-amino-1-hexanoïque dans les mêmes conditions, à savoir une présence d'organiques adsorbés en surface, résultant d'un lavage insuffisant.

IV-2.3. Discussions sur la fonctionnalisation in situ de l'oxyde de cérium

IV-2.3.1. Fonctionnalisation par les acides amino-carboxyliques lors de la synthèse dans l'eau

L'ensemble des résultats présentés précédemment démontre la faible influence des acides amino-carboxyliques (échantillons $Ac-C_2N$ et $Ac-C_6N$), pour un ratio Ce:fonctionnalisant 1:6, lors de la synthèse de CeO_2 dans l'eau à 300 °C et 24,5 MPa. En effet :

- l'influence sur les tailles et morphologie des NPs de CeO_2 est négligeable (**Tableau IV-3** et **Figure IV-4.a-b**),
- les pertes de masse à 1000 °C sont comparables à celles obtenues sans agent de fonctionnalisation,
- l'analyse FTIR et la spectroscopie de masse semblent indiquer de très faibles quantités de molécules organiques en surface.

Au vu des faibles températures de décomposition de ces molécules organiques (< 210 °C), il paraît probable que celles-ci subissent une dégradation au cours de la synthèse dans l'eau à 300 °C et 24,5 MPa ($t_s = 45$ s). Ainsi, le greffage de fonctions amines à la surface

de l'oxyde de cérium par les acides amino-carboxyliques à chaînes carbonées courtes ne semble pas envisageable dans ces conditions.

Ce phénomène est à mettre en relation avec la formation de NCs de CeO₂ dans l'eau supercritique décrite dans le [Chapitre III](#). En effet, nous avons émis l'hypothèse que lors de cette synthèse les particules de CeO₂ sont stabilisées en partie par les ions NH₄⁺. Dès lors, il paraît probable que cette interaction soit prioritaire lors de la fonctionnalisation dans l'eau, résultant en une faible modification des propriétés des NPs de CeO₂ synthétisées dans l'eau à partir de l'ammonium nitrate de cérium et d'un agent de fonctionnalisation.

IV-2.3.2. Fonctionnalisation par les mélanges d'alcools

Pour la synthèse de l'échantillon C₆, l'hexanol a été utilisé en tant qu'agent de fonctionnalisation dans le solvant éthanol. Pour cet échantillon, la taille des cristallites ($d_{cr} = 4,6$ nm) est intermédiaire entre celles obtenues lors de la synthèse sans agent de fonctionnalisation dans l'éthanol (échantillon *Et-300-55*, $d_{cr} = 4,1$ nm) et dans l'hexanol (échantillon *Hex-300-55*, $d_{cr} = 6,1$ nm) (**Tableau IV-3**). Par ailleurs, la morphologie des NCs agrégés en nano-pelotes est conservée ([Figure IV-4](#)) et la présence de fragments organiques lourds ($m/z = 55$), traduisant le greffage de l'hexanol, est confirmée par l'ATG-SM (**Tableau IV-5**).

Il paraît probable que dans le cas d'un mélange d'alcools, il existe une compétition entre les 2 alcools qui interviennent chacun en tant que solvant et agent de fonctionnalisation. Ainsi, il semble envisageable d'accéder à un contrôle très fin des caractéristiques physiques (taille des cristallites et surfaces spécifiques) des NCs de CeO₂ *via* le choix d'un mélange d'alcools appropriés (proportions et nature des alcools en présence), permettant d'accéder à des tailles non-accessibles *via* l'utilisation d'un alcool unique.

IV-2.3.3. Comparaison des agents de fonctionnalisation acides carboxyliques et alcools pour la synthèse de CeO₂

Les poudres issues de la fonctionnalisation dans le solvant éthanol par l'acide hexanoïque présentent une perte de masse en ATG plus faible ainsi qu'une taille de cristallites plus élevée que celle obtenue *via* la fonctionnalisation par son homologue alcool, l'hexanol ($d_{cr} = 8,0$ nm contre 4,6 nm pour l'acide hexanoïque et l'hexanol respectivement - **Tableau IV-3**).

La même observation peut être réalisée pour les autres couples acides carboxyliques/alcools (à savoir glycine/éthanolamine et acide 6-amino-1-hexanoïque/6-amino-1-hexanol). Les tailles de cristallites sont plus faibles lorsque les amino-alcools sont utilisés en tant qu'agents de fonctionnalisation en comparaison de leurs équivalents acides amino-carboxyliques. Cependant, le solvant utilisé étant différent, il convient de conserver en tête l'influence de celui-ci sur les propriétés du matériau (comme c'est le cas pour la morphologie des poudres, [Figure IV-4](#)). La comparaison doit donc prendre en compte l'influence du système solvant/fonctionnalisant et non pas celle du fonctionnalisant seul.

Il paraît probable que la différence de tailles observées, dans le cas de la fonctionnalisation dans scEtOH par l'acide hexanoïque et par l'hexanol, soit due à la gêne stérique engendrée par la fonction de greffage à la surface de l'oxyde de cérium. En effet, la fonction acide carboxylique présente une plus grande gêne stérique que la fonction alcool. Il est donc possible qu'une plus faible quantité d'acide carboxylique se greffe à la surface des germes de CeO₂ par rapport à l'alcool. Ainsi, un plus haut taux de greffage d'alcool va

permettre de stopper plus efficacement la croissance des cristaux et donc d'obtenir des tailles de NCs de CeO₂ plus petites que dans le cas de l'acide carboxylique lors de la synthèse dans l'éthanol.

Ceci tend à être validé par une perte de masse en ATG à 1000 °C plus importante dans le cas des NCs de CeO₂ fonctionnalisés par l'hexanol (12,3 %) par rapport à l'acide hexanoïque (8,6 %) (**Tableau IV-3**).

IV-2.3.4. Influence du groupement amine –NH₂

Les résultats des analyses de caractérisation des poudres de CeO₂ fonctionnalisées dans scEtOH à 300 °C et 24,5 MPa (t_s = 55 s) par les amino-alcools et l'hexanol (ratio Ce:fonctionnalisant de 1:6) permettent de déterminer l'influence d'un groupement amine dans ces conditions de synthèse :

- **diminution de la taille des cristallites** de CeO₂ avec la **longueur de chaîne** lors de l'utilisation des **amino-alcools** en tant qu'agent de fonctionnalisation (d_{cr} = 3,7 nm, 3,5 nm et 3,1 nm pour les échantillons C₂N, C₃N et C₆N, respectivement),
- **diminution des pertes de masses en ATG** des poudres avec la **longueur de chaîne** lors de l'utilisation des **amino-alcools** en tant qu'agent de fonctionnalisation (% Δm_(ATG) = 20,2 %, 18,5 % et 17,8 % pour les échantillons C₂N, C₃N et C₆N, respectivement),
- obtention de **tailles de cristallites plus faibles** lors de l'utilisation d'un **amino-alcool** (6-amino-1-hexanol – échantillon C₆N – d_{cr} = 3,1 nm) par rapport à un alcool non aminé (hexanol – échantillon C₆ – d_{cr} = 4,6 nm).

Il a été proposé dans le **Chapitre III** que l'adsorption de l'alcool soit suivie de deux déshydrogénations de celui-ci afin de former une liaison carboxylate à la surface de l'oxyde de cérium. Or, cette liaison carboxylate est plus stable que l'adsorption de l'alcool (liaison alkoxyde réversible, même à température ambiante) et donc plus à même de stopper la croissance des particules.

Le groupement amine possédant un doublet non liant libre, il est donc particulièrement enclin à capter les protons H⁺. Dès lors, il paraît probable que les fonctions amines des amino-alcools interviennent lors des étapes de déshydrogénation des alcools, favorisant la formation de liaisons carboxylates. Cette déshydrogénation pourrait être plus efficace que la déshydrogénation *via* la surface de l'oxyde de cérium (Ce-O-Ce + R-O-H → Ce-O-R + Ce-O-H, etc.), permettant une formation plus rapide des liaisons carboxylates qu'en l'absence des fonctions amines et donc favorisant la stabilisation de l'amino-alcool à la surface de l'oxyde de cérium, qui inhibe par la suite la croissance des particules.

Cette hypothèse tend à être validée par les observations réalisées en FTIR (**Figure IV-5**). En effet, la fonctionnalisation par les amino-alcools se traduit par la formation d'une liaison carboxylate pontée mettant en jeu 2 atomes surfaciques de Ce, tandis que la fonctionnalisation par des molécules non-aminées se traduit par une liaison carboxylate bidentate chélatée sur un unique Ce surfacique. Il paraît probable que la déshydrogénation *via* la surface de CeO₂ engendre une gêne stérique en raison de la formation de liaisons hydroxydes de surface voisines empêchant la formation de carboxylate pontée. En revanche, la capture du proton H⁺ par l'amine lors de la déshydrogénation limite la formation d'hydroxydes de surface permettant la formation de carboxylate pontée.

Une perte de masse en ATG plus importante dans le cas des NCs de CeO₂ fonctionnalisés par les amino-alcools (17 à 20 %) par rapport à la synthèse dans l'éthanol seul (10 %) témoigne d'une plus forte présence de greffons organiques à la surface. Cette observation permet de confirmer la présence de l' amino-alcool en surface de l'oxyde de cérium.

IV-2.4. Conclusion

Les études sur la synthèse de CeO₂ en milieux alcools sous- et supercritiques menées au **Chapitre III** ont permis de démontrer l'intervention de l'alcool en tant qu'agent de fonctionnalisation de la surface de l'oxyde au cours de la synthèse. Ces observations ouvrent la voie à une technique de fonctionnalisation de CeO₂ encore inexplorée à ce jour : la fonctionnalisation de CeO₂ par les alcools et leurs dérivés en milieux fluides supercritiques.

Cette partie de l'étude a donc permis de démontrer la faisabilité de la fonctionnalisation de l'oxyde de cérium par les alcools et leurs dérivés aminés lors de la synthèse dans l'éthanol à 300 °C et 24,5 MPa ($t_s = 55$ s) à partir d'ammonium nitrate de cérium (ratio Ce:fonctionnalisant de 1:6). Cette méthode offre donc une alternative à la méthode classique de fonctionnalisation par des molécules organiques possédant des fonctions acides carboxyliques et présente de nombreux intérêts :

- **obtention de nanocristaux de plus faibles tailles** lorsqu'un alcool est utilisé en tant qu'agent de fonctionnalisation (hexanol, $d_{cr} = 4,6$ nm) en comparaison de son équivalent acide carboxylique (acide hexanoïque, $d_{cr} = 8,0$ nm). Ceci est attribué à une plus faible gêne stérique dans le cas du greffage des alcools que dans le cas des acides carboxyliques, permettant un plus haut taux de greffage et donc un arrêt plus rapide de la croissance des cristaux de CeO₂.
- optimisation des caractéristiques du milieu réactionnel *via* l'utilisation de mélanges d'alcools. L'étude menée dans le mélange éthanol-hexanol semble indiquer qu'il est possible de **contrôler finement les caractéristiques des poudres de CeO₂ obtenues via l'utilisation de mélanges d'alcools** (choix des alcools et des proportions) et non-accessibles dans un alcool unique.
- **influence de la fonction amine sur la taille de cristallites** de CeO₂ lors de la fonctionnalisation par les amino-alcools. Des tailles de cristallites plus faibles sont obtenues lors de la fonctionnalisation par un amino-alcool (6-amino-1-hexanol, $d_{cr} = 3,1$ nm) en comparaison avec son équivalent alcool non aminé (hexanol, $d_{cr} = 4,6$ nm). Les fonctions amines pourraient donc participer à la formation de la liaison carboxylate pontée lors de l'adsorption des alcools (solvant et fonctionnalisant). Cette liaison plus stable est plus à même de stopper la croissance des particules.
- **influence de la longueur de chaîne des amino-alcools sur la taille des cristallites** de CeO₂. Celle-ci pourrait intervenir dans le processus de déshydrogénation des alkoxydes de surface par les amines, une plus longue chaîne permettant un accès plus aisé aux liaisons alkoxydes voisines et donc un arrêt de la croissance plus rapide (**d_{cr} augmente lorsque n_c augmente**).

Enfin, les particules d'oxyde de cérium fonctionnalisées par les amino-alcools proposent des points « d'ancrages chimiques » à leur surface, les amines $-NH_2$, offrant la possibilité de réaliser une fonctionnalisation organique ultérieure.

Un autre moyen pour apporter une modification des propriétés physico-chimiques des poudres de CeO_2 est le dopage qui fait l'objet de la fin de ce chapitre.

IV-3. Elaboration de CeO_2 dopé en milieux fluides supercritiques

L'oxyde de cérium est un matériau particulièrement étudié pour ses propriétés catalytiques. Son dopage s'est révélé être un excellent moyen d'augmenter la mobilité des atomes d'oxygène, permettant d'étendre les propriétés catalytiques du matériau de la surface vers le « bulk » [19]. Bellière-Baca *et al.* ont montré l'intérêt de l'oxyde de cérium pour une application en capture réversible du CO_2 à faibles coûts énergétiques [2]. Le dopage se présente comme un excellent moyen de contrôler les propriétés de basicité et de mobilité en oxygène de ces matériaux. Or, ces deux propriétés sont cruciales pour la capture réversible du CO_2 . En effet, la basicité représente la capacité de l'oxyde à capturer le CO_2 , tandis que la mobilité en oxygène est responsable de l'affaiblissement de la liaison oxyde- CO_2 et donc permet une amélioration du relargage du CO_2 .

La synthèse de matériaux dopés en milieux fluides supercritiques *via* l'utilisation de procédés continus n'a été que très peu abordée jusqu'à présent.

A ce titre, cette thèse propose une étude concernant le dopage de l'oxyde de cérium en milieux supercritiques *via* des procédés continus avec divers éléments sélectionnés.

IV-3.1. Introduction au dopage de l'oxyde de cérium

IV-3.1.1. Intérêt et choix des éléments dopants

Par rapport aux considérations mentionnées plus haut, le choix des éléments dopants va avoir une influence directe sur l'efficacité de l'oxyde de cérium dopé suivant les applications visées. A ce titre, un brevet déposé par Rhodia s'intéresse plus particulièrement au dopage de l'oxyde de cérium par le lanthane, le praséodyme et/ou le zirconium pour des pourcentages atomiques de 10 à 20 % en éléments dopants [20]. Ces matériaux dopés permettent de réduire la plage de température pour le relargage du CO_2 (entre 50 et 250 °C) par rapport à d'autres composés « standards » comme Al_2O_3/BaO (80/20 % - de 80 à 630 °C).

Ainsi, le dopage de l'oxyde de cérium par le lanthane, le praséodyme et/ou le zirconium sera envisagé afin de pouvoir comparer les performances des matériaux synthétisés par voie « fluides supercritiques » avec les poudres Rhodia, obtenues par un dérivé de la méthode par co-précipitation.

L'oxyde de calcium est également l'un des matériaux étudiés pour la capture réversible du CO_2 sur solide [21, 22, 23]. Cependant, celui-ci est généralement utilisé pour la capture du CO_2 à températures élevées (de 500 à 900 °C) [24, 25, 26]. Ce domaine de température paraît incompatible avec le domaine stabilité thermique de l'oxyde de cérium dont le frittage peut intervenir dès 450 °C, pouvant réduire considérablement les surfaces spécifiques du matériau.

Toutefois, nous avons également sélectionné le calcium comme élément dopant pour l'oxyde de cérium synthétisé en milieux FSCs afin d'étudier une possible synergie des éléments vis-à-vis de la capture réversible du CO₂.

Concernant le choix des précurseurs, l'ammonium nitrate de cérium ayant été sélectionné au cours du **Chapitre III**, l'idéal aurait été pour le reste de l'étude d'utiliser des précurseurs ammonium nitrate de dopant(s), afin de limiter l'influence des ligands sur les caractéristiques des poudres. Toutefois, ces précurseurs ne sont pas disponibles commercialement. Aussi, des précurseurs nitrates ont été sélectionnés pour les précurseurs des agents dopants (sauf pour le zirconium pour lequel seul l'oxynitrate de zirconium était disponible).

Enfin, nous avons montré que l'utilisation des solvants alcools entraîne la formation de greffons de surface (**Chapitre III**). Dans ce chapitre, nous avons donc choisi le solvant eau afin de s'affranchir de possibles interactions avec le solvant lors du dopage et d'étudier uniquement le processus de dopage.

IV-3.1.2. Etat de l'art sur le dopage de CeO₂ par Ca, Pr, La et/ou Zr

Le dopage de l'oxyde de cérium a été largement étudié dans la littérature par les voies conventionnelles. Ainsi, un grand nombre d'éléments a été étudié, tels que les alcalins, les terres rares ou encore les métaux [27, 28, 29, 30, 31, 32]. Bien que quelques techniques moins conventionnelles aient été étudiées, la méthode de co-précipitation reste la plus rapportée dans la littérature car elle est bien connue et simple d'application. Il s'agit d'un dérivé de la méthode de précipitation homogène. Les précurseurs de cérium et de dopant(s) sont mélangés en présence d'une base, afin de former un hydroxyde mixte ayant la composition Ce/dopant de l'oxyde recherché. Cet hydroxyde est par la suite vieilli ou recuit à haute température afin d'obtenir l'oxyde de cérium dopé (ou oxyde mixte).

A ce jour, très peu de publications traitent du dopage de l'oxyde de cérium en procédés supercritiques continus. Parmi les 4 éléments sélectionnés pour cette étude, seul le zirconium a été envisagé pour le dopage de l'oxyde de cérium en milieux FSCs. Ainsi, les travaux de Kim *et al.* rapportent la synthèse continue d'oxydes mixtes CeO₂-ZrO₂ dans l'eau supercritique (400 °C, $p > p_c$) à partir de nitrate de cérium et d'oxynitrate de zirconium [33, 34, 35]. Afin d'obtenir leurs oxydes mixtes, ils utilisent un procédé à trois voies d'injection et le pH est contrôlé *via* l'injection d'une solution d'ammoniaque. L'acétylacétonate de zirconium (couplé à l'ammonium nitrate de cérium) a été utilisé par Tyrsted *et al.* pour l'étude en synchrotron de la formation des oxydes mixtes Ce_xZr_{1-x}O₂ dans l'eau supercritique (375 °C et 23 MPa – réacteur batch) [36]. Cependant, ces études ne proposent pas de quantification de la teneur en éléments dopants des poudres synthétisées et ne permettent donc pas de s'assurer de l'efficacité de ces méthodes.

En revanche, l'étude de Cabanas *et al.*, portant sur la synthèse continue de ces oxydes mixtes à partir de l'acétylacétonate de zirconium et de l'ammonium nitrate de cérium dans l'eau sous-critique (300 °C et 25 MPa), propose une quantification par fluorescence à rayon X (XRF) dévoilant un léger écart entre le rapport initial en précurseurs et le ratio Ce:Zr final [37, 38].

IV-3.2. Dopage de l'oxyde de cérium par des terres rares et métaux de transitions

Les nitrates de praséodyme et de lanthane, l'oxynitrate de zirconium et l'ammonium nitrate de cérium ont été précédemment sélectionnés pour cette étude sur le dopage de l'oxyde de cérium en procédés FSCs continus. L'eau a été sélectionnée en tant que solvant (afin d'éviter la formation de greffons organiques de surface) pour ces synthèses. La pression est fixée à 24,5 MPa tandis que deux températures (300 et 400 °C) seront étudiées. La concentration totale des précurseurs est, quant à elle, fixée à 10^{-2} M pour la première partie de l'étude (IV-3.3.2), mais subira un ajustement dans la deuxième partie (IV-3.3.3).

IV-3.2.1. Stabilité thermique des précurseurs d'agents dopants

La décomposition thermique des précurseurs sélectionnés pour cette étude sur le dopage a été étudiée par ATG sous atmosphère N_2 jusqu'à 800 °C ($2\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$). Les courbes ATG/ATD correspondantes sont données en **Figure IV-7**.

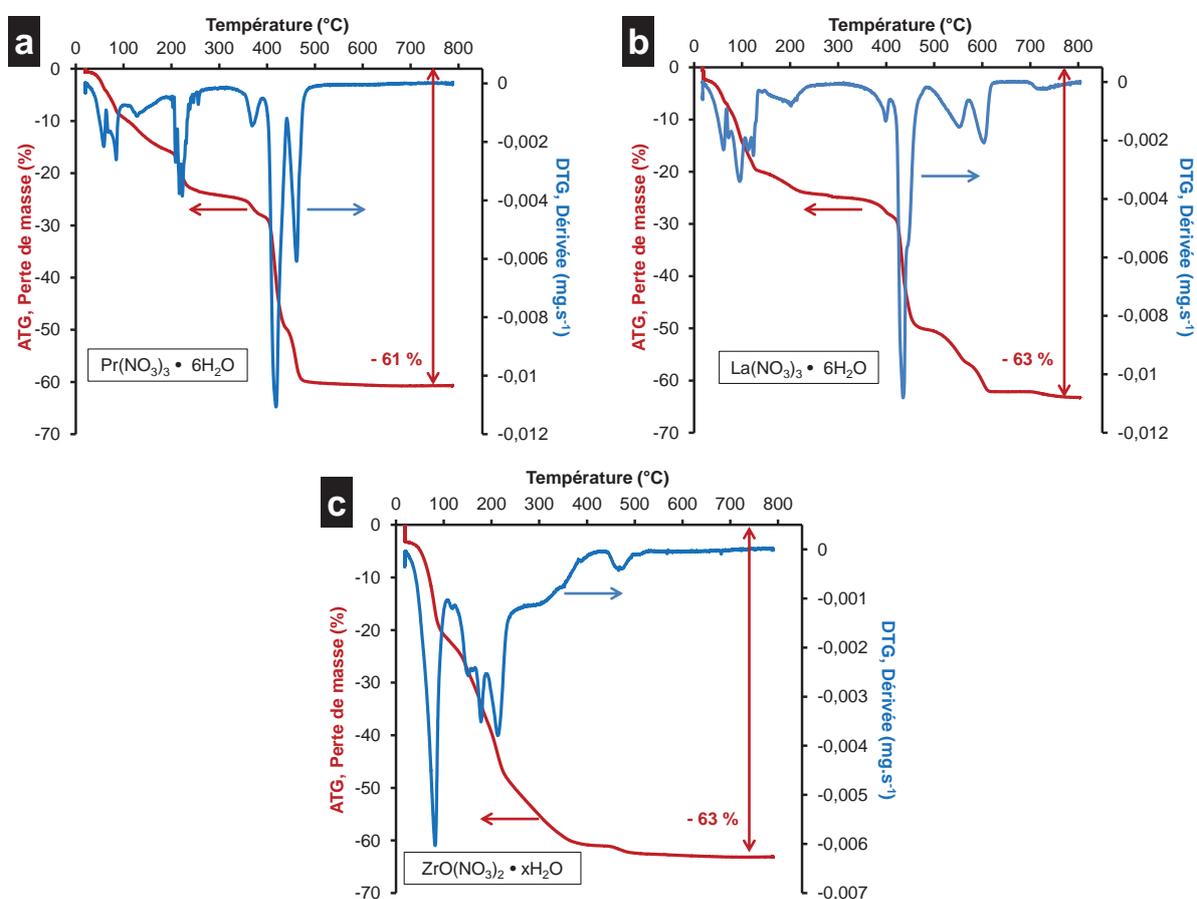


Figure IV-7. ATG/ATD des précurseurs de dopants étudiés. (a) Nitrate de praséodyme [$Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$], (b) nitrate de lanthane [$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$] et (c) oxynitrate de zirconium [$ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$]. Les ATG ont été réalisées sous flux N_2 avec une rampe de montée en température de $2\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Alors que la décomposition complète de l'ammonium nitrate de cérium est réalisée à 260 °C (cf. **Chapitre III**, § **III-1.1**, **Figure III-1.c**), celle des précurseurs de dopants envisagés est atteinte pour des températures plus élevées.

Celle de l'oxynitrate de zirconium est achevée autour de 350-400 °C (**Figure IV-7.c** – la perte de masse au-delà de 400 °C étant attribuée à une perte d'eau intramoléculaire) et

est donc cohérente avec une utilisation dans l'eau supercritique à 400 °C comme rapportée par Kim *et al.* [33, 34, 35].

En revanche, la décomposition thermique complète du nitrate de praséodyme est atteinte au-delà de 450 °C (**Figure IV-7.a**) et celle du nitrate de lanthane au-delà de 630 °C (**Figure IV-7.b**). Ces décompositions thermiques sont cohérentes avec des températures supérieures à 500 °C généralement reportées pour la synthèse de CeO₂ dopé par Pr ou La par des méthodes classiques [39, 40, 41, 42].

IV-3.2.2. Influence de la température et des temps de séjour sur la réactivité des précurseurs

Afin de déterminer la faisabilité du dopage de l'oxyde de cérium par le praséodyme, le lanthane et/ou le zirconium dans l'eau à l'aide de notre procédé de synthèse continu, des expériences de « screening » ont été réalisées. Celles-ci visent à étudier l'influence de deux températures (300 et 400 °C) et de différents temps de séjour sur la composition chimique des poudres ainsi synthétisées. Quatre temps de séjour (10, 30, 45 et 60 s) ont été étudiés à 400 °C tandis que seulement deux t_s (45 et 60 s) ont été expérimentés à 300 °C en raison des limitations techniques imposées par la pompe d'injection. Ainsi, six expériences ont été menées pour chacun des éléments dopants.

Les expériences ont été conduites pour une concentration totale de précurseurs (cérium + dopant) de 10⁻² M. Le ratio molaire Ce:dopant dans cette solution de précurseur est fixée à 9:1 (soit 10 % molaire de dopant par rapport au cérium).

N.B. : Chaque échantillon est nommé suivant la nomenclature Xx-YYY-ZZ où Xx correspond à l'élément dopant (Pr, La ou Zr), YYY correspond à la température de réaction (en °C) et ZZ au temps de séjour (en s).

La conservation de la structure cristalline de l'oxyde de cérium a été vérifiée par DRX, sans apparition de phases secondaires (Pr₂O₃/Pr₆O₁₁, La₂O₃ ou ZrO₂) (**Figure IV-8**). La composition atomique des poudres récupérées a été systématiquement analysée par ICP afin de déterminer l'influence de la température et du temps de séjour sur l'efficacité du dopage. Les résultats de ces analyses sont présentés dans le **Tableau IV-6**.

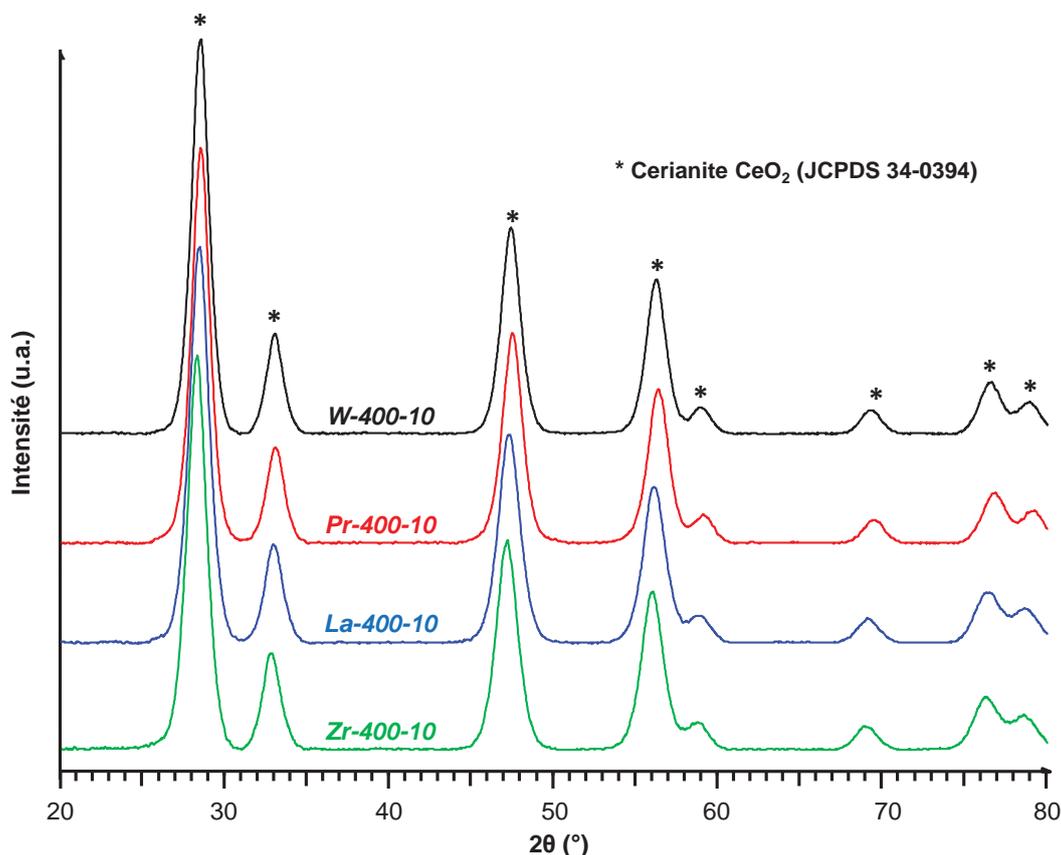


Figure IV-8. Diffractogrammes des rayons X des poudres *Pr-400-10*, *La-400-10* et *Zr-400-10*. Le diffractogramme de la poudre *W-400-10* synthétisée dans l'eau à partir d'ammonium nitrate de cérium (400 °C, 24,5 MPa et $t_s = 10$ s) est donné à titre de comparaison.

Ces expériences permettent d'affirmer que la variation du temps de séjour (pour $t_s \leq 60$ s) n'a pas d'influence significative sur le dopage dans l'eau de l'oxyde de cérium par le praséodyme, le lanthane et le zirconium, et ce, quelle que soit la température envisagée (300 ou 400 °C). En revanche, elles indiquent clairement que la température a une influence notable sur la réactivité du nitrate de praséodyme et du nitrate de lanthane. En effet, une température de 400 °C permet, pour ces deux précurseurs, d'obtenir un taux final de dopage plus élevé qu'à 300 °C. Cette observation est à relier à la décomposition thermique des précurseurs qui intervient au-delà de 400 °C (§ V-3.2.1.). Cette influence de la température sur le taux de dopage n'est par contre pas observée dans le cas de l'utilisation de l'oxynitrate de zirconium, dont la décomposition thermique est initiée en dessous de 300 °C.

Tableau IV-6. Pourcentage molaire en dopant (par rapport au cérium) déterminé par analyse ICP pour les poudres obtenues lors des différentes expériences du « screening » pour le dopage de l'oxyde de cérium dans l'eau à 24,5 MPa.

Nom échantillon	% dopant initial	% dopant final (ICP)		
		Pr	La	Zr
Pr-400-10	10,07	5,19		
Pr-400-30	10,08	4,20		
Pr-400-45	10,08	4,27		
Pr-400-60	10,08	4,84		
Pr-300-45	10,23	2,43		
Pr-300-60	10,23	2,52		
La-400-10	9,98		2,77	
La-400-30	9,97		2,40	
La-400-45	9,97		2,60	
La-400-60	9,97		2,52	
La-300-45	9,94		0,93	
La-300-60	9,94		0,96	
Zr-400-10	10,00			7,04
Zr-400-30	10,06			7,23
Zr-400-45	10,06			7,26
Zr-400-60	10,06			7,24
Zr-300-45	10,06			7,28
Zr-300-60	10,06			7,34

Ainsi, un dopage parfaitement contrôlé de l'oxyde de cérium par ces trois précurseurs dans l'eau semble compromis pour des températures inférieures à 400 °C, en raison des différences de cinétiques de réaction. Dès lors, des températures supérieures à 500 °C pourraient être nécessaires afin d'obtenir une efficacité totale de la réaction de dopage, à l'instar des procédés classiques (*co-précipitation*, *flux method*, etc.). Or, la mise en œuvre de telles températures nécessite le développement d'un réacteur en Inconel, ce qui n'a pas été réalisé dans le cadre de cette étude par souci de temps.

Afin de caractériser l'influence du dopant sur les propriétés de capture réversible du CO₂ par l'oxyde de cérium dopé, quelques poudres supplémentaires ont toutefois été produites. Les conditions opératoires et caractéristiques des poudres sélectionnées sont exposées dans le paragraphe suivant.

IV-3.2.3. Production et caractérisation de poudres de CeO₂ dopées Pr, La et/ou Zr pour la capture réversible du CO₂

Le temps de séjour ne semblant pas avoir d'influence sur l'efficacité du dopage, un temps de séjour de 10 secondes a été choisi afin de permettre une production rapide de poudres, tandis qu'une température expérimentale de 400 °C a été choisie (au vu des résultats précédents et en tant que température maximale accessible par notre réacteur).

Afin de compenser la faible réactivité des précurseurs dans ces conditions, des concentrations initiales plus élevées en précurseurs de dopants ont été utilisées. Pour cela, la concentration initiale en oxyde de cérium reste de $0,9 \cdot 10^{-2}$ M tandis que des concentrations supérieures à $0,1 \cdot 10^{-2}$ M en précurseur dopant ont été employées. Les compositions des poudres de CeO₂ dopées ainsi que les ratios molaires initiaux sont donnés dans le **Tableau IV-7**. Trois poudres dopées de références fournies par Rhodia ont également

été caractérisées vis-à-vis de la capture réversible du CO₂. A ce titre, leur composition a également été analysée par ICP et reportée dans le **Tableau IV-7**.

Tableau IV-7. Composition et tailles de particules (d_{TEM}) des poudres de CeO₂ dopées sélectionnées pour la caractérisation vis-à-vis de la capture réversible du CO₂. Les pourcentages initiaux en précurseurs pour la synthèse sont également donnés à titre indicatif. L'indice δ dans le nom des poudres témoigne de lacunes en oxygène induites par la présence de l'agent dopant.

% dopant(s) initial			% dopant(s) final (ICP)			Nom échantillon	d_{TEM} (nm)*
Pr	La	Zr	Pr	La	Zr		
10,07			5,19			Ce _{0,95} Pr _{0,05} O _{2-δ}	6,9 ± 1,4
30,77			8,20			Ce _{0,92} Pr _{0,08} O _{2-δ}	6,8 ± 1,2
	30,77			3,96		Ce _{0,96} La _{0,04} O _{2-δ}	6,0 ± 0,9
		14,29			9,47	Ce _{0,91} Zr _{0,09} O ₂	7,7 ± 2,0
8,33	16,67		3,73	1,73		Ce _{0,94} La _{0,02} Pr _{0,04} O _{2-δ}	6,6 ± 1,1
9,30		6,98	4,55		5,05	Ce _{0,90} Zr _{0,05} Pr _{0,05} O _{2-δ}	7,5 ± 1,3
Echantillons RHODIA			10,43			Rh-Ce _{0,9} Pr _{0,1} O _{2-δ}	
			5,18	4,74		Rh-Ce _{0,9} La _{0,05} Pr _{0,05} O _{2-δ}	
			5,11		5,30	Rh-Ce _{0,9} Zr _{0,05} Pr _{0,05} O _{2-δ}	

*Les tailles de particules sont analysées à l'aide du logiciel ImageJ par comptage sur plus de 100 particules.

Les analyses conduites en MET et DRX montrent que ces poudres dopées conservent la morphologie obtenues lors de la synthèse de CeO₂ pur à 400 °C et 24,5 MPa pour un temps de séjour de 10 s. Il s'agit de nanocristaux de faibles tailles avec une dispersion étroite. Les tailles moyennes des nanocristaux, calculées par comptage à partir des clichés MET, sont reportées dans le **Tableau IV-7**. La morphologie des poudres est présentée en **Figure IV-9**, correspondant aux clichés MET des échantillons Ce_{0,96}La_{0,04}O_{2- δ} et Ce_{0,90}Zr_{0,05}Pr_{0,05}O_{2- δ} .

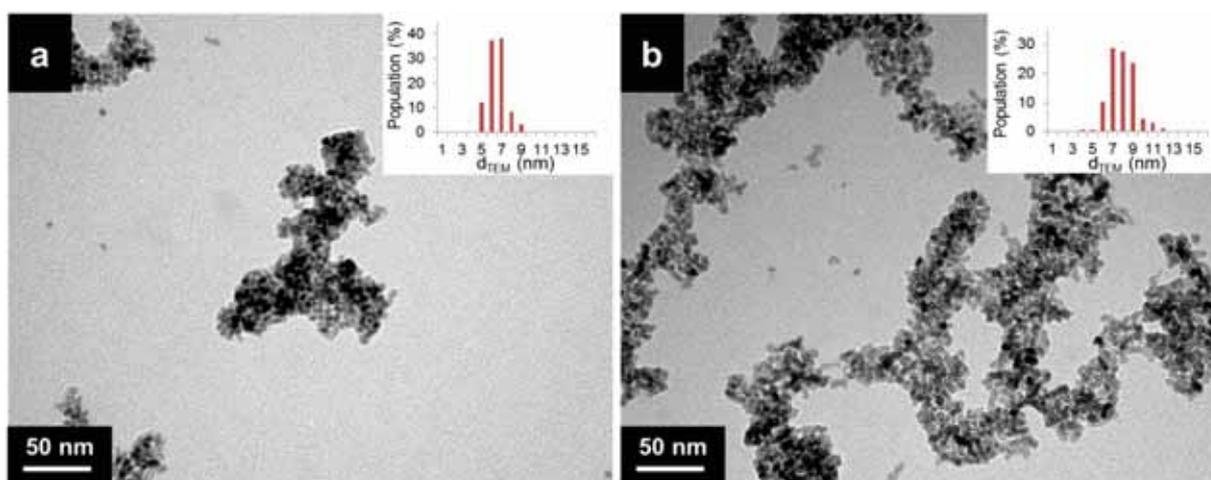


Figure IV-9. Clichés MET des échantillons (a) Ce_{0,96}La_{0,04}O_{2- δ} et (b) Ce_{0,90}Zr_{0,05}Pr_{0,05}O_{2- δ} . La préparation des échantillons MET s'est faite par dispersion des poudres dans l'éthanol.

Enfin, l'homogénéité des poudres a été étudiée par STEM-EDX. La cartographie chimique réalisée sur chacune des six poudres montre une répartition homogène des éléments (dopants et cérium). Les superpositions des cartographies chimiques des éléments

constitutifs des échantillons $Ce_{0,95}Pr_{0,05}O_{2-\delta}$ et $Ce_{0,91}Zr_{0,09}O_2$ sont données en **Figure IV-10**. Les clichés correspondants aux zones cartographiées sont également représentés. Il est à noter que ceux-ci sont de mauvaises qualités, en raison du fort voltage appliqué (200 kV) entraînant la fusion des particules sous l'effet de la chaleur, mais également d'une dérive importante des échantillons à forts grossissement (x 1,5 M). Pour une meilleure appréciation de la morphologie des particules, le lecteur pourra se référer à la **Figure IV-9**.

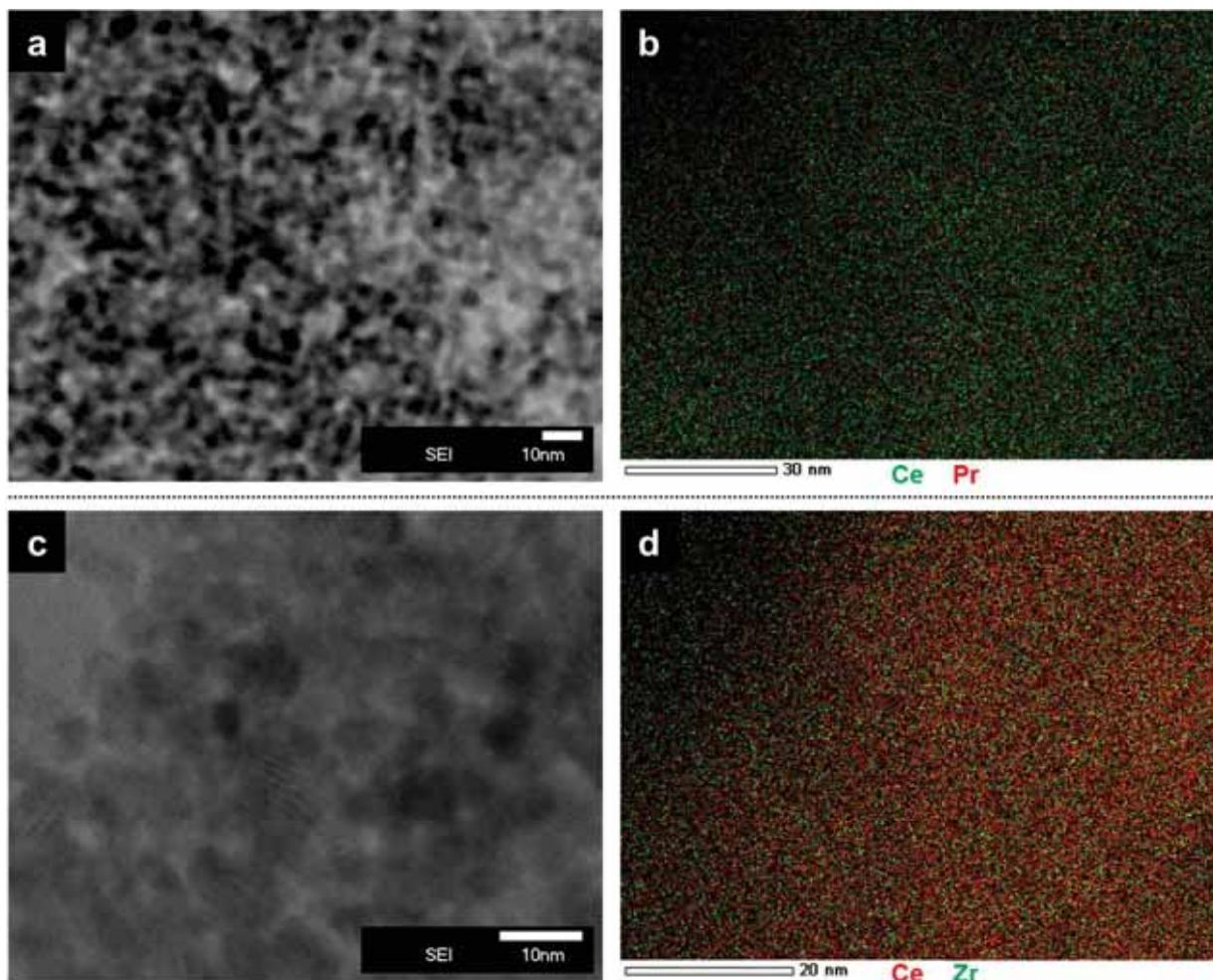


Figure IV-10. Clichés MET (électron secondaire - SEI) des échantillons $Ce_{0,95}Pr_{0,05}O_{2-\delta}$ (a) et $Ce_{0,91}Zr_{0,09}O_2$ (c) et cartographie chimique sur cette zone (b) et (d) respectivement.

IV-3.2.4. Remarques et discussion

A ce jour, cette étude est la première à proposer des travaux sur le dopage de l'oxyde de cérium par le praséodyme et le lanthane en milieux FSCs. Le dopage par le zirconium a, quant à lui, déjà été étudié en milieux FSCs continus et « batch ». Ces études ne proposaient cependant pas d'analyse quantitative des éléments et ne permettaient donc pas de conclure quant à l'efficacité de ces procédés pour le dopage de l'oxyde de cérium en milieux FSCs. De plus, le précurseur utilisé pour ces expérimentations est l'acétylacétonate de zirconium, qui peut générer des pollutions de surface (greffons organiques) pouvant se révéler handicapantes pour des applications telles que la catalyse ou la capture réversible du CO_2 , pour lesquelles la chimie de surface a une importance particulière.

Cette étude nous a permis d'identifier les points principaux pour l'optimisation du dopage par le lanthane, le praséodyme et le zirconium dans l'eau supercritique :

- **influence de la température** lors du dopage par le **lanthane et le praséodyme**. Une plus grande réactivité a pu être observée à 400 °C par rapport à 300 °C, engendrant un taux de dopage plus élevé. Des températures de synthèse plus élevées ($T > 500$ °C, au-delà des températures de décompositions des précurseurs) pourraient permettre d'atteindre une réactivité totale des nitrates de lanthane et de praséodyme. Notons toutefois que de telles conditions peuvent nuire aux caractéristiques de l'oxyde de cérium (frittage).
- **absence d'influence notable de la température** lors de l'utilisation de l'oxynitrate de **zirconium**. Il semble que la réactivité maximale de ce précurseur soit quasiment atteinte dès 300 °C.
- **absence d'influence notable des temps de séjour au-delà de 10 secondes**. L'obtention de matériaux dopés pour des temps de séjour inférieurs à 10 secondes est possible.

Enfin, cette étude nous a permis de produire quelques poudres dopées afin d'analyser leur propriétés vis-à-vis de la capture réversible du CO_2 .

Le dopage de CeO_2 par Ca^{2+} a également été étudié pour la préparation de matériaux pour la capture réversible du CO_2 . Le dopage de CeO_2 par Ca^{2+} fait l'objet du paragraphe suivant.

IV-3.3. Dopage de l'oxyde de cérium par le calcium

L'ammonium nitrate de cérium et le nitrate de calcium ont été précédemment sélectionnés pour cette étude sur le dopage de l'oxyde de cérium par le calcium en procédés FSCs continus. La concentration totale des précurseurs reste fixée à 10^{-2} M.

Tout comme pour le dopage par le lanthane, le praséodyme et/ou le zirconium présenté précédemment, l'eau a dans un premier temps été privilégiée en tant que solvant pour les essais de dopage de l'oxyde de cérium par le calcium.

Six essais préliminaires ont été menés dans l'eau à 300 puis 400 °C (23 MPa et $t_s < 2$ min – **Montage A**) pour trois concentrations initiales en précurseur de calcium (10, 15 et 20 % par rapport au précurseur de cérium).

Les analyses réalisées sur les poudres de synthèse (non présentées ici, par souci de concision) révèlent dans tous les cas :

- De très **faibles quantités de calcium** (< 3 % par analyse ICP). Cette présence de calcium n'est **pas attribuée à du dopage** mais plutôt à une pollution des échantillons (méthode de lavage). Le calcium se retrouve dans les solutions de récupération des poudres (d'après les analyses ICP).
- Les poudres présentent les raies caractéristiques de la **structure cristalline de l'oxyde de cérium** (CeO_2 , par diffraction des rayons X sur poudre). **Aucune phase secondaire** (CaO , CaCO_3 ou $\text{Ca}(\text{OH})_3$ par exemple) n'a été détectée.

Des essais de synthèse dans l'eau dans les mêmes conditions $\{T ; p ; t_s\}$ ont été menés à partir de nitrate de calcium seul (10^{-2} M) et n'ont pas permis de récupérer de poudres en

sortie de réacteur, le calcium se retrouvant dans la solution de sortie du procédé, analysée par ICP. Il semble donc logique que le solvant eau ne permette pas le dopage de l'oxyde de cérium par le calcium dans les conditions opératoires accessibles à l'aide de notre procédé FSCs continu.

Ainsi, l'utilisation des alcools et mélange eau/alcool en tant que solvant pour le dopage de CeO₂ par le calcium a été envisagée pour la suite de ces travaux de thèse.

IV-3.3.1. Etude de l'éthanol et des mélanges eau/éthanol en tant que solvant pour le dopage de l'oxyde de cérium par le calcium en milieux FSCs

En raison de l'incompatibilité du système de précurseurs de cérium et de calcium choisi dans le solvant eau pour le dopage de l'oxyde de cérium par le calcium en milieux FSCs, l'utilisation du solvant éthanol a été envisagée.

Les expériences menées dans l'éthanol pur à 300 °C et 23 MPa ($t_s < 2$ min), pour un pourcentage molaire initial en précurseur de calcium de 15 %, ont conduit à la précipitation des produits de synthèse dans le réacteur et n'ont donc pas permis la récupération de poudres en continu. Toutefois, les poudres récupérées lors du nettoyage du procédé présentent un taux de calcium relativement élevé (en comparaison avec les poudres obtenues dans l'eau) proche du ratio initial en précurseur (17 ± 3 %, d'après les analyses ICP). De plus, l'analyse DRX réalisée sur ces poudres montre la phase CeO₂ cristalline sans phase secondaire (**Figure IV-11.a.**).

Ainsi, l'utilisation des mélanges EtOH/H₂O a été envisagée afin de conserver la réactivité des précurseurs en milieux EtOH tout en évitant la précipitation des produits de synthèse grâce à la présence de l'eau. Différents mélanges EtOH/H₂O et pourcentages initiaux en nitrate de calcium (par rapport à l'ammonium nitrate de cérium) ont été étudiés pour la synthèse d'oxyde de cérium dopé par le calcium à 300 °C et 23 MPa. L'ensemble des conditions opératoires explorées est donné dans le **Tableau IV-8**.

Tableau IV-8. Conditions opératoires envisagées pour la synthèse de CeO₂ dopé par Ca dans des mélanges EtOH/H₂O à 300 °C et 23 MPa ($t_s < 2$ min). Chacun des pourcentages initiaux en précurseur nitrate de calcium a été étudié pour chacun des mélanges de solvant.

T (°C)	P (MPa)	t_s (min)	Pourcentage molaire précurseur Ca (%)	Mélange EtOH/H ₂ O (% molaire)
300	23	< 2 *	15	90/10
				75/25
				50/50
				25/75
				10/90

* Montage A

Ces essais ont permis d'obtenir des poudres en sortie de réacteur, sans précipitation notable dans le réacteur, démontrant de l'intérêt d'un mélange eau/alcool. De plus, les analyses ICP révèlent une présence non négligeable de calcium dans ces échantillons.

Les résultats des analyses sur ces poudres suivent une même tendance quel que soit le mélange de solvant étudié, seules les données représentatives sont exposées par la suite.

(i) Analyses DRX sur les poudres

La phase CeO_2 cristalline est détectée pour l'ensemble des poudres synthétisées à partir de l'ammonium nitrate de cérium et du nitrate de calcium dans les mélanges EtOH/ H_2O ($t_s < 2$ min, **Figure IV-11.b-d**), ainsi que pour les poudres récupérées dans le réacteur (processus de nettoyage) lors de la synthèse dans l'éthanol pur ($t_s \approx 30$ min, **Figure IV-11.a**). Cette phase est associée dans tous les cas à des tailles de cristallites inférieures à 9 nm.

La formation d'une seconde phase cristalline, la vaterite CaCO_3 , est observée lorsque le pourcentage en précurseur de calcium est de 30 % (**Figure IV-11.d**). Afin d'identifier l'origine de ce phénomène, une synthèse dans l'éthanol pur à 300 °C et 23 MPa à partir du nitrate de cérium seul a été réalisée. L'analyse DRX des poudres obtenues (**Figure IV-11.e**) révèle la formation de trois phases cristallines différentes : la vaterite et la calcite qui sont deux carbonates de calcium (CaCO_3) et un hydroxyde de calcium, la portlandite (Ca(OH)_2). De plus, le diffractogramme des rayons X montre un caractère amorphe de ces poudres (région 10 à 20 °, **Figure IV-11.e**).

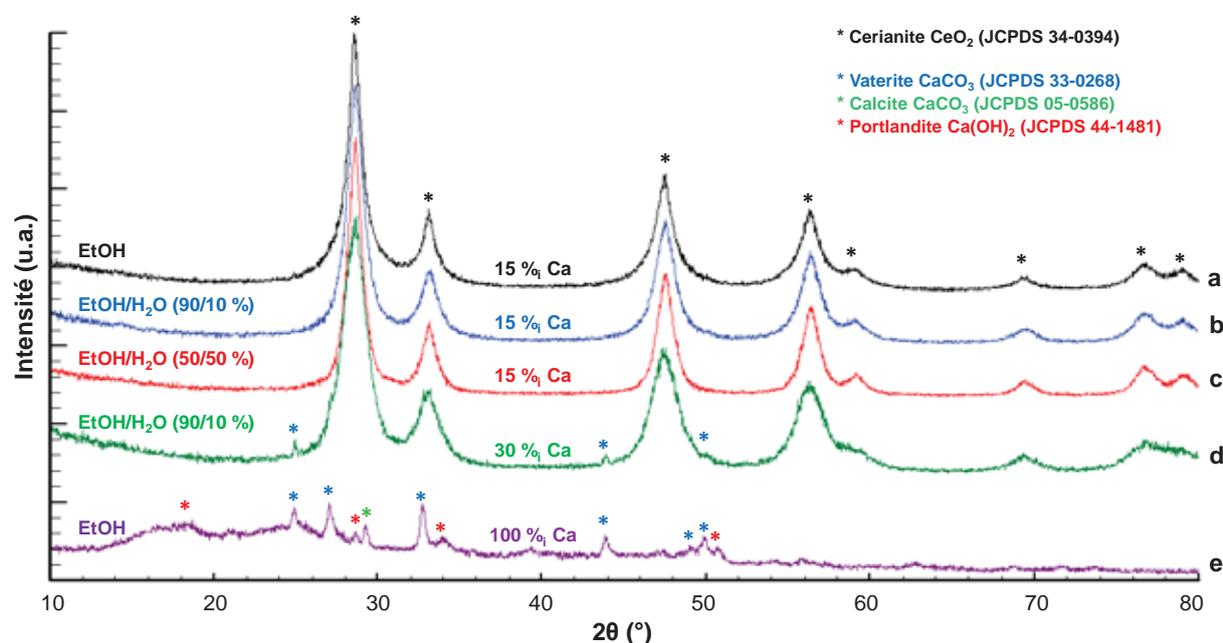


Figure IV-11. Diffractogrammes des rayons X des poudres obtenues lors de la synthèse à 300 °C et 23 MPa à partir de mélanges ammonium nitrate de cérium et nitrate de calcium dans l'EtOH ou un mélange EtOH/ H_2O . Les pourcentages initiaux de précurseur de calcium (par rapport au cérium) ainsi que la composition des mélanges de solvants sont donnés sur la figure. Les échantillons (b-e) ont été récupérés en sortie de procédé et leur temps de séjour est donc estimé inférieur à 2 min, tandis que la récupération de l'échantillon (a) s'est faite lors du processus de nettoyage et donc son t_s est estimé à 30 min.

Ainsi, afin de vérifier la nature des espèces calcium présentes dans les échantillons, les poudres ont été lavées par une solution d'acide acétique/eau (20/80 %) dans le but d'éliminer les carbonates de calcium présents. La quantité de calcium présente dans les échantillons après ce lavage a été déterminée par analyse ICP.

(ii) Analyses ICP des poudres avant et après traitement à l'acide acétique

Les analyses ICP réalisées sur les poudres synthétisées dans les mélanges EtOH/H₂O, ainsi que dans l'éthanol pur, révèlent toute la présence de calcium dans les échantillons.

Quel que soit le pourcentage initial en précurseur calcium (15 ou 30 %), les valeurs des pourcentages ICP de calcium dans les poudres non traitées présentent un fort écart type (**Tableau IV-9**), révélant une inhomogénéité de la répartition en calcium dans les échantillons. Lorsque qu'un pourcentage initial de 15 % en précurseur de calcium est utilisé, le pourcentage dans les poudres de synthèse est relativement proche (de 13 à 17 %, sans influence notable du mélange de solvant). En revanche, lorsque 30 % initiaux sont utilisés, les valeurs finales s'éloignent pour atteindre entre 19 et 23 % en calcium dans l'échantillon. Le surplus de calcium se retrouve dans les solutions de récupération des poudres.

Lorsque les poudres sont traitées par la solution d'acide acétique/eau (20/80 %), le pourcentage de calcium dans ces échantillons diminue considérablement et atteint des valeurs de pourcentage en calcium de l'ordre de 5 à 7 % (d'après l'ICP, **Tableau IV-9**) quel que soit le pourcentage initial en précurseur calcium (15 ou 30 %). De plus, l'écart type associé à ces taux de calcium diminue, indiquant une meilleure homogénéité de la répartition des éléments dans les échantillons

Tableau IV-9. Résultats des analyses ICP réalisées avant et après traitement par une solution acide acétique/eau de poudres synthétisées à partir d'ammonium nitrate de cérium et de nitrate de calcium dans un mélange EtOH/H₂O à 300 °C et 23 MPa (t_s < 2 min).

Mélange solvant EtOH/H ₂ O (% molaire)	% Ca initial	Lavage acide acétique-eau ?	% Ca final	Ecart type σ	
75/25	15	Non	13,3	3,2	
		Oui	5,3	0,3	
90/10		Non	16,8	1,7	
		Oui	6,4	0,3	
		30	Non	19,3	2,4
			Oui	7,3	0,5

Ainsi, il semble que la majeure partie du calcium qui a réagi forme un carbonate, tandis que seule une faible fraction permette de réaliser le dopage de l'oxyde de cérium. La précipitation non contrôlée de ce carbonate de calcium entraîne les homogénéités perçues en ICP. Une analyse en microsonde de Castaing a permis de confirmer ces résultats.

(iii) Morphologies des poudres

Enfin, la morphologie des poudres a été observée en microscopie électronique en transmission. Les clichés MET révèlent des particules, très agrégées, dont les tailles sont équivalentes à leurs tailles de cristallites, calculées en DRX, ce qui permet de parler de nanocristaux.

L'état d'agrégation de ces NCs est similaire à ce qui avait pu être observé au **Chapitre III** lors de la synthèse d'oxyde de cérium à partir d'ammonium nitrate dans l'eau et l'éthanol. En effet, lorsque l'éthanol est utilisé comme seul solvant, ces NCs adoptent une morphologie « nano-pelote » bien définie (**Figure IV-12.a**). En revanche, lorsque les mélanges EtOH/H₂O

sont utilisés (dès 10 % d'eau), la morphologie « nano-pelote » se perd et les agrégats ne présentent pas d'organisation particulière (Figure IV-12.b).

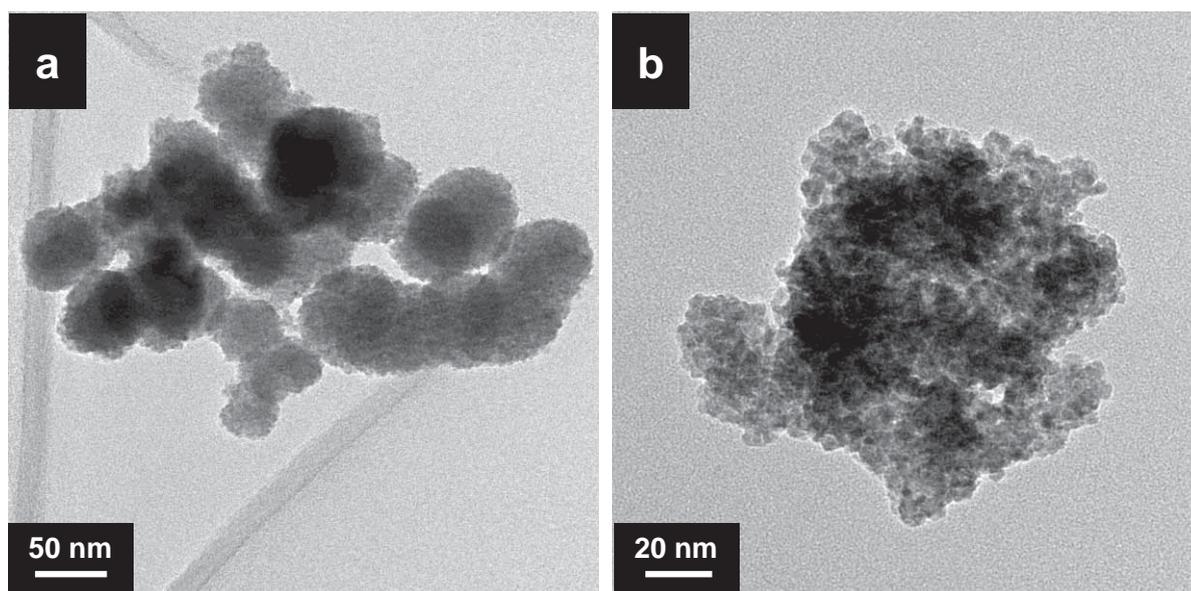


Figure IV-12. Clichés MET des poudres synthétisées à partir d'ammonium nitrate de cérium et de nitrate de calcium (85/15 %) à 300 °C et 23 MPa. (a) Dans l'éthanol ($t_s \approx 30$ min) et (b) Dans le mélange EtOH/H₂O (90/10 %) ($t_s < 2$ min)

IV-3.3.2. Optimisation et perspectives d'étude

Les résultats présentés ont permis de démontrer la faisabilité du dopage de l'oxyde de cérium par le calcium dans des mélanges EtOH/H₂O à 300 °C et 23 MPa ($t_s < 2$ min).

Toutefois, nous avons pu identifier dans ces conditions expérimentales que le dopage de l'oxyde de cérium par le calcium est en compétition avec la formation de carbonate de calcium à partir du précurseur de calcium. La répartition aléatoire de ces deux phases dans les poudres de synthèse a tendance à générer une inhomogénéité de la répartition du calcium dans les échantillons.

Il est cependant possible d'obtenir des échantillons homogènes d'oxyde de cérium dopé par le calcium (jusqu'à 7 %) par simple traitement des poudres avec un mélange acétique/eau (20/80 %), engendrant l'élimination de la phase carbonate de calcium.

Afin d'optimiser le procédé d'obtention de poudres de CeO₂ dopées par le calcium, d'autres mélanges eau/alcool et températures ont été envisagés. Pour cela, nous avons réalisé de nombreuses synthèses et nous nous sommes basés sur la caractérisation des poudres en analyses ICP et DRX afin d'identifier un système solvant(s)/température optimisé.

En effet, comme nous l'avons vu précédemment, l'analyse ICP permet de déterminer la teneur de l'échantillon en calcium. L'analyse DRX, quant à elle, permet d'identifier la formation d'une phase carbonate de calcium (pour de hauts pourcentages initiaux en nitrate de calcium), caractéristique d'un dopage incomplet de l'oxyde de cérium par le calcium.

Parmi les systèmes envisagés, le mélange de **solvant isopropanol/eau (90/10 %) à 250 °C** et 23 MPa ($t_s < 2$ min) a permis d'obtenir des résultats intéressants dans l'optique d'un dopage optimisé de l'oxyde de cérium par le calcium en voie solvothermale continue.

Les résultats des analyses ICP et DRX pour des poudres (sans traitement à l'acide acétique) synthétisées à partir de hauts pourcentages en nitrate de calcium (30 et 50 %) sont présentés dans le **Tableau IV-10** et sur la **Figure IV-13**.

Yamashita *et al.* ont suggéré que la limite de solubilité de CaO dans CeO₂ est inférieure ou égale à 30 % [43]. Or, les analyses ICP réalisées sur les poudres synthétisées à partir de 30 % et 50 % de nitrate de calcium révèlent un taux final en calcium d'environ 30 % (le surplus de calcium se trouvant dans la solution de récupération). Le faible écart type associé à ces valeurs (< 1) et l'absence de formation de la phase carbonate de calcium (d'après les DRX) semble **valider le dopage de l'oxyde de cérium par le calcium (jusqu'à 30 %) lors de l'utilisation du mélange iPrOH/H₂O (90/10 %) à 250 °C et 23 MPa.**

Ceci semble indiquer que la cinétique de formation du carbonate est défavorisée lors de l'utilisation de ce système solvant/température. Dès lors, pour des concentrations initiales en nitrate de calcium inférieures ou égales à 30 %, le dopage n'est plus en compétition avec la carbonatation permettant d'obtenir uniquement l'oxyde de cérium dopé par le calcium.

Tableau IV-10. Résultats des analyses ICP de poudres synthétisées à partir d'ammonium nitrate de cérium et de nitrate de calcium dans un mélange iPrOH/H₂O (90/10 %) à 250 °C et 23 MPa (t_s < 2 min).

% Ca initial	% Ca final (ICP)	Ecart type (ICP)
30	27,9	0,3
50	31,5	0,1

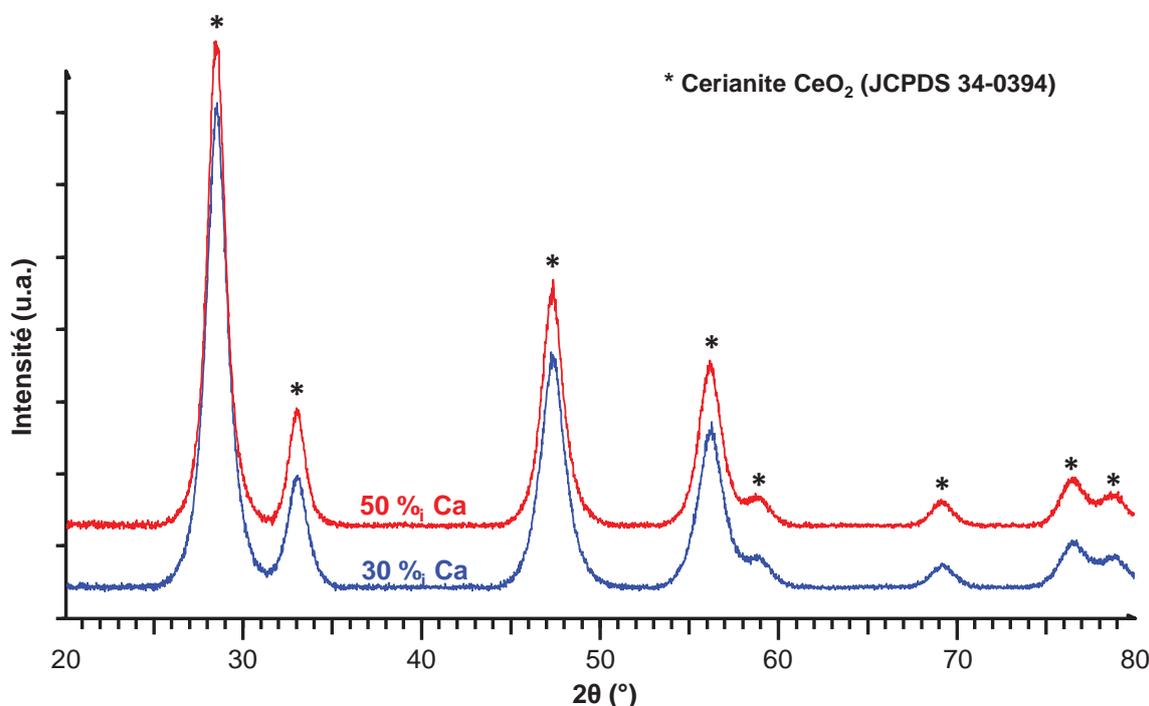


Figure IV-13. Diffractogrammes des rayons X des poudres obtenues à partir d'un mélange ammonium nitrate de cérium et nitrate de calcium (30 et 50 % précurseur Ca) dans le mélange iPrOH/H₂O (90/10 %) à 250 °C et 23 MPa.

Bien que les mécanismes et cinétiques liés à ces synthèses n'aient pas pu être élucidés et que de plus amples analyses soient nécessaires à la validation du protocole, le

mélange iPrOH/H₂O (90/10 %) à 250 °C et 23 MPa ($t_s < 2$ min) se montre propice au dopage optimisé de l'oxyde de cérium par le calcium, à partir de l'ammonium nitrate de cérium et du nitrate de calcium.

A ce titre, ce procédé pourrait permettre d'accéder à un panel de poudres Ce_{1-x}Ca_xO_{2-δ} ($0,1 \leq x \leq 0,3$) cristallisées à relativement basse température pour de faibles temps de réaction.

IV-4. Conclusion

Le **Chapitre III** a permis de démontrer que le contrôle des caractéristiques physico-chimiques de l'oxyde de cérium en milieux FSCs peut être atteint en jouant sur les conditions opératoires (T , p et t_s) mais également par le choix judicieux du solvant et du précurseur. Le dopage et la fonctionnalisation des matériaux se présentent également comme des moyens efficaces de contrôler ces propriétés.

L'objectif de ce chapitre était d'étudier la fonctionnalisation et le dopage de l'oxyde de cérium à l'aide de notre procédé de synthèse continue en milieux FSCs avec une voie unique d'injection. Il était également question de déterminer l'intérêt de la fonctionnalisation par les alcools proposés au **Chapitre III**, en comparaison avec des acides carboxyliques, agents de fonctionnalisation classiques en milieux FSCs.

A ce titre, la fonctionnalisation de l'oxyde de cérium par les alcools, leurs dérivés aminés ainsi que leurs équivalents acides carboxyliques a été réalisée avec succès et a permis de montrer quelques intérêts des alcools :

- Des **nanocristaux de plus faibles tailles** sont obtenus lorsqu'un alcool est utilisé en tant qu'agent de fonctionnalisation en comparaison avec son équivalent acide carboxylique. Une cinétique de greffage favorisée dans le cas des alcools semble permettre un **arrêt plus rapide de la croissance des cristaux**.
- Les **mélanges d'alcools** semblent avoir une influence par rapport aux alcools purs sur la synthèse de CeO₂, permettant ainsi d'optimiser les caractéristiques du milieu réactionnel pour un **contrôle plus fin des propriétés des matériaux synthétisés**.
- **Sur le greffage des alcools, l'amine favorise la fonctionnalisation** *via* l'intervention des -NH₂ dans le processus de déshydrogénation des alcools. Ce greffage plus rapide et plus efficace permet d'obtenir des **cristaux de plus petites tailles**.

Cette première étude a permis de synthétiser quelques poudres de CeO₂ présentant des fonctions amines de surface.

La création de « points d'ancrages chimiques » (-NH₂) à la surface de l'oxyde de cérium, *via* la fonctionnalisation d'oxyde de cérium par les amino-alcools, offre la possibilité de réaliser une fonctionnalisation organique ultérieure, pour l'élaboration de matériaux CeO₂/PolyÉthylèneimine, par exemple.

Le dopage de l'oxyde de cérium a, quant à lui, été étudié dans la deuxième partie de ce chapitre. A ce titre, ces travaux sont les premiers à démontrer la faisabilité du dopage de l'oxyde de cérium par le lanthane, le praséodyme et le calcium dans les milieux FSCs.

Cette étude nous a permis d'élaborer quelques poudres de CeO_2 dopées :

- Par le **lanthane, le praséodyme et/ou le zirconium** par voie hydrothermale supercritique **dans l'eau à 400 °C et 24,5 MPa**, pour des temps de séjour relativement courts de **10 secondes**.
- **Par le calcium** par voie solvothermale homogène souscritique, *via* l'utilisation d'un mélange de solvants **iPrOH/H₂O (90/10 % molaire) à 250 °C et 23 MPa ($t_s < 2$ min)**. Cette étude nous a permis d'élaborer des poudres à base d'oxyde de cérium contenant jusqu'à 30 % de Ca^{2+} .

De plus, cette étude nous a permis d'identifier les influences de la température et du temps de séjour lors du dopage de l'oxyde de cérium par le lanthane, le praséodyme et le zirconium dans l'eau sous- et supercritique. Celles-ci permettent de proposer des perspectives d'étude pour l'optimisation du dopage de l'oxyde de cérium par ces trois éléments en voie hydrothermale :

(i) Influence de la température :

- Une plus grande réactivité des nitrates de **lanthane et de praséodyme** a pu être observée à 400 °C par rapport à 300 °C. La conversion de ces précurseurs n'est cependant pas totale à 400 °C. Ainsi, des **températures de synthèse supérieures à 500 °C** pourraient permettre la réactivité totale des précurseurs afin d'obtenir des conditions optimales pour le dopage de l'oxyde de cérium par le lanthane et le praséodyme par voie hydrothermale supercritique.
- La réactivité maximale de l'oxynitrate de **zirconium** semble être quasiment atteinte à 300 °C. Ainsi, le dopage de l'oxyde de cérium par le zirconium pourrait être réalisé dans des conditions plus douces (**hydrothermale souscritique homogène**).

(ii) Influence du temps de séjour :

- Aucune influence notable des temps de séjour sur la réactivité des précurseurs des agents dopants n'a pu être observée au-delà de 10 secondes. Ceci laisse envisager la possibilité d'**obtenir des matériaux dopés pour des temps de séjour courts (< 10 s – production rapide de poudres)**.

Ainsi, cette étude pose les bases de la synthèse d'oxyde de cérium dopé par des métaux (calcium et zirconium) ou d'autres terres rares (lanthane et praséodyme). Il reste encore à étudier les mécanismes réactionnels liés à ces synthèses mais également à réaliser des synthèses à plus hautes températures afin d'optimiser la synthèse d'oxyde de cérium par d'autres terres rares.

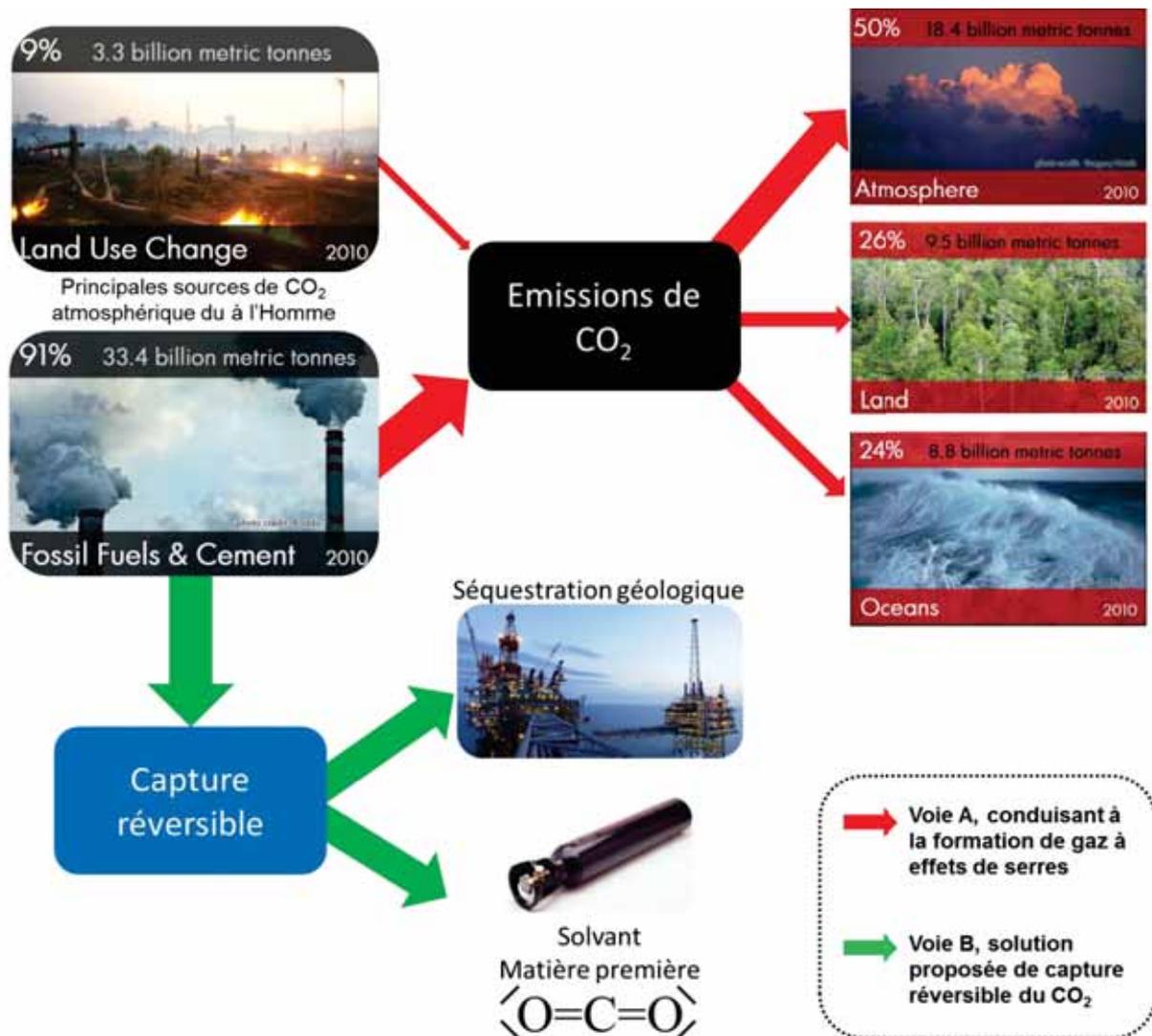
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] N. Guillen-Hurtado, A. Bueno-Lopez, A. Garcia-Garcia. Surface and structural characterisation of coprecipitated $CexZr1-xO2$ ($0 < x < 1$) mixed oxides. *J. Mater. Sci.* **2012**, *47*, 3204–3213.
- [2] V. Belliere-Baca, V. Harle, J. Jolly, J.-L. Lescuyer, G. Mignani, F. Oukhemanou, B. Pavageau, Capture of localized source of CO₂: Inorganic material design for solid state capture for energy cost-effective process *11th International Conference on Carbon Dioxide Utilization (Dijon)*.
- [3] D. Allara, R. Nuzzo. Spontaneously organized molecular assemblies. 1. Formation, dynamics, and physical properties of n-alkanoic acids adsorbed from solution on an oxidized aluminum surface. *Langmuir* **1985**, *1*, 45–52.
- [4] P. Laibinis, J. Hickman, M. Wrighton, G. Whitesides. Orthogonal self-assembled monolayers: Alkanethiols on gold and alkane carboxylic acids on alumina. *Science* **1989**, *245*, 845–847.
- [5] M. E. Napier, H. Thorp. Modification of electrodes with dicarboxylate self-assembled monolayers for attachment and detection of nucleic acids. *Langmuir* **1997**, *13*, 6342–6344.
- [6] S. Pawsey, K. Yach, J. Halla, L. Reven. Self-assembled monolayers of alkanolic acids: A solid-state NMR study. *Langmuir* **2000**, *16*, 3294–3303.
- [7] J. Zhang, S. Ohara, M. Umetsu, T. Naka, Y. Hatakeyama, T. Adschiri. Colloidal ceria nanocrystals: A tailor-made crystal morphology in supercritical water. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 203–206.
- [8] M. Taguchi, S. Takami, T. Naka, T. Adschiri. Growth mechanism and surface chemical characteristics of dicarboxylic acid-modified CeO₂ nanocrystals produced in supercritical water: Tailor-made water-soluble CeO₂ nanocrystals. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 5297–5303.
- [9] T. Arita, Y. Ueda, K. Minami, T. Naka, T. Adschiri. Dispersion of fatty acid surface modified ceria nanocrystals in various organic solvents. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 1947–1952.
- [10] M. Taguchi, S. Takami, T. Adschiri, T. Nakane, K. Sato, T. Naka. Supercritical hydrothermal synthesis of hydrophilic polymer-modified water-dispersible CeO₂ nanoparticles. *Crystengcomm* **2011**, *13*, 2841–2848.
- [11] S. Takami, S. Ohara, T. Adschiri, Y. Wakayama, T. Chikyow. Continuous synthesis of organic-inorganic hybridized cubic nanoassemblies of octahedral cerium oxide nanocrystals and hexanedioic acid. *Dalton Trans.* **2008**, 5442–5446.
- [12] J. Kim, Y.-S. Park, B. Veriansyah, J.-D. Kim, Y.-W. Lee. Continuous synthesis of surface-modified metal oxide nanoparticles using supercritical methanol for highly stabilized nanofluids. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6301–6303.
- [13] B. Veriansyah, H. Park, J.-D. Kim, B. Min, Y. Shin, Y.-W. Lee, J. Kim. Characterization of surface-modified ceria oxide nanoparticles synthesized continuously in supercritical methanol. *J. Supercritical Fluids* **2009**, *50*, 283–291.
- [14] B. Veriansyah, M.-S. Chun, J. Kim. Surface-modified cerium oxide nanoparticles synthesized continuously in supercritical methanol: Study of dispersion stability in ethylene glycol medium. *Chem. Eng. J.* **2011**, *168*, 1346–1351.
- [15] A. Nugroho, B. Veriansyah, S. Kim, B. Lee, J. Kim, Y.-W. Lee. Continuous synthesis of surface-modified nanoparticles in supercritical methanol: A facile approach to control dispersibility. *Chem. Eng. J.* **2012**, *193-194*, 146–153.
- [16] S. Pahari, T. Adschiri, A. Panda. Synthesis of monodispersed nanocrystalline materials in supercritical ethanol: A generalized approach. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 10377–10383.

- [17] L. Yang, H. Guo, Y.-D. Huang. Synthesis of ethyl oleate catalyzed by solid superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$. *Chem. Res. Chin. Univ.* **2010**, *26*, 92–97.
- [18] H. Günzler, H.-U. Gremlich, *IR Spectroscopy - An introduction*, J. Wiley (Weinheim), **2002**.
- [19] Q. Wang, B. Zhao, G. Li, R. Zhou. Application of rare earth modified Zr-based ceria-zirconia solid solution in three-way catalyst for automotive emission control. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 3870–3875.
- [20] V. Harle, G. Mignani, *FRMethod For Processing A Gas For Reducing The Carbon Dioxide Content Thereof*, **2009**.
- [21] M. Back, M. Bauer, H. Stanjek, S. Peiffer. Sequestration of CO_2 after reaction with alkaline earth metal oxides CaO and MgO . *Appl. Geochem.* **2011**, *26*, 1097–1107.
- [22] Y. Yu, W. Liu, H. An, F. Yang, G. Wang, B. Feng, Z. Zhang, V. Rudolph. Modeling of the carbonation behavior of a calcium based sorbent for CO_2 capture. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2012**, *10*, 510–519.
- [23] R. Cucciniello, A. Proto, D. Alfano, O. Motta. Synthesis, characterization and field evaluation of a new calcium-based CO_2 absorbent for radial diffusive sampler. *Atmos. Environ.* **2012**, *60*, 82–87.
- [24] G. Elzinga, H. Reijers, P. Cobden, W. Haije, R. Van Den Brink. CaO sorbent stabilisation for CO_2 capture applications. *Energy Procedia* **2011**, *4*, 844–851.
- [25] S. Lin, T. Kiga, Y. Wang, K. Nakayama. Energy analysis of CaCO_3 calcination with CO_2 capture. *Energy Procedia* **2011**, *4*, 356–361.
- [26] L. Vieille, A. Govin, P. Grosseau. Improvements of calcium oxide based sorbents for multiple CO_2 capture cycles. *Powder Technol.* **2012**, *228*, 319–323.
- [27] B. Reddy, A. Khan, Y. Yamada, T. Kobayashi, S. Loidant, J.-C. Volta. Structural characterization of $\text{CeO}_2\text{-MO}_2$ ($M = \text{Si}^{4+}$, Ti^{4+} , and Zr^{4+}) mixed oxides by Raman spectroscopy, x-ray photoelectron spectroscopy, and other techniques. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11475–11484.
- [28] L. Sronek, J. Majimel, Y. Kihn, Y. Montardi, A. Tressaud, M. Feist, C. Legein, J.-Y. Buzare, M. Body, A. Demourgues. New highly divided Ce-Ca-based oxyfluorides with UV-shielding properties: Study of the $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$ and $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x-y/2}\text{F}_y$ series. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5110–5121.
- [29] N. Machin, C. Karakaya, A. Celepci. Catalytic combustion of methane on La-, Ce-, and Co-based mixed oxides. *Energy Fuels* **2008**, *22*, 2166–2171.
- [30] T.-N. Lin, M.-C. Lee, R.-J. Yang, J.-C. Chang, W.-X. Kao, L.-S. Lee. Chemical state identification of $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ in the $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ electrolyte for an anode-supported solid oxide fuel cell after long-term operation. *Mater. Lett.* **2012**, *81*, 185–188.
- [31] S. Bishop, T. Stefanik, H. Tuller. Defects and transport in $\text{Pr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$: Composition trends. *J. Mater. Res.* **2012**, *27*, 2009–2016.
- [32] I. Uslu, A. Aytimur, M. Ozturk, S. Kocyigit. Synthesis and characterization of neodymium doped ceria nanocrystalline ceramic structures. *Ceram. Int.* **2012**, *38*, 4943–4951.
- [33] J.-R. Kim, W.-J. Myeong, S.-K. Ihm. Characteristics in oxygen storage capacity of ceria-zirconia mixed oxides prepared by continuous hydrothermal synthesis in supercritical water. *Appl. Catal., B* **2007**, *71*, 57–63.
- [34] J.-R. Kim, W.-J. Myeong, S.-K. Ihm. Characteristics of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxide prepared by continuous hydrothermal synthesis in supercritical water as support of Rh catalyst for catalytic reduction of NO by CO. *J. Catal.* **2009**, *263*, 123–133.

- [35] J.-R. Kim, K.-Y. Lee, M.-J. Suh, S.-K. Ihm. Ceria-zirconia mixed oxide prepared by continuous hydrothermal synthesis in supercritical water as catalyst support. *Catal. Today* **2012**, *185*, 25–34.
- [36] C. Tyrsted, J. Becker, P. Hald, M. Bremholm, J. Pedersen, J. Chevallier, Y. Cerenius, S. Iversen, B. Iversen. In-Situ Synchrotron Radiation Study of Formation and Growth of Crystalline $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ Nanoparticles Synthesized in Supercritical Water. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1814–1820.
- [37] A. Cabanas, J. Darr, E. Lester, M. Poliakoff. A continuous and clean one-step synthesis of nano-particulate $Ce_{(1-x)}Zr_xO_2$ solid solutions in near-critical water. *Chem. Commun.* **2000**, 901–902.
- [38] A. Cabanas, J. Darr, E. Lester, M. Poliakoff. Continuous hydrothermal synthesis of inorganic materials in a near-critical water flow reactor; the one-step synthesis of nano-particulate $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ($x=0-1$) solid solutions. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 561–568.
- [39] B. Zhang, D. Li, X. Wang. Catalytic performance of La-Ce-O mixed oxide for combustion of methane. *Catal. Today* **2010**, *158*, 348–353.
- [40] V. Sharma, K. Eberhardt, R. Sharma, J. Adams, P. Crozier. A spray drying system for synthesis of rare-earth doped cerium oxide nanoparticles. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *495*, 280–286.
- [41] S. Somacescu, V. Parvulescu, J. Calderon-Moreno, S.-H. Suh, P. Osiceanu, B.-L. Su. Uniform nanoparticles building $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ -delta mesoarchitectures: Structure, morphology, surface chemistry, and catalytic performance. *J. Nanopart. Res.* **2012**, *14*.
- [42] L. Katta, P. Sudarsanam, B. Malleshham, B. Reddy. Preparation of silica supported ceria-lanthana solid solutions useful for synthesis of 4-methylpent-1-ene and dehydroacetic acid. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 995–1004.
- [43] M. Yamashita, K. Kameyama, S. Yabe, S. Yoshida, Y. Fujishiro, T. Kawai, T. Sato. Synthesis and microstructure of calcia doped ceria as UV filters. *J. Mater. Sci.* **2002**, *37*, 683–687.

Chapitre V



Capture réversible du dioxyde de carbone à la surface de l'oxyde de cérium

Mécanismes et quantifications des adsorptions sur CeO₂ pur, dopé ou fonctionnalisé

Sommaire

Chapitre V

V.1. Introduction.....	185
V-2. Mécanismes d'adsorption du CO₂ sur l'oxyde de cérium.....	186
V-3. Méthodes d'analyse pour l'étude de la capture réversible du CO₂ sur l'oxyde de cérium	189
<i>V-3.1. Techniques expérimentales d'analyse qualitative.....</i>	190
V-3.1.1. Thermographie infrarouge.....	190
V-3.1.2. Spectroscopie DRIFT	192
V-3.1.3. Discussion/Conclusion sur les techniques d'analyses qualitatives.....	193
<i>V-3.2. Méthode quantitative pour la capture réversible du CO₂ sur poudres à base d'oxyde de cérium.....</i>	194
V-3.2.1. L'Analyse ThermoGravimétrique sous flux de CO ₂	194
V-3.2.2. Caractérisation de carbones activés par ATG-CO ₂	197
V-3.2.3. Caractérisation préliminaire en ATG-CO ₂ des poudres de CeO ₂ industrielles	198
V-3.2.4. Discussion sur la capture réversible du CO ₂ par l'oxyde de cérium.....	199
V-3.2.5. Effet de l'activation thermique à 500 °C sur la capture du CO ₂ par l'oxyde de cérium.	201
<i>V-3.3. Conclusion</i>	201
V-4. Caractérisation de la capture réversible du CO₂ sur les poudres de CeO₂ synthétisées par voie solvothermale sous- et supercritique	202
<i>V-4.1. Validation par spectroscopie DRIFT de la température de prétraitement thermique sous N₂ sur poudres de CeO₂ synthétisées en milieux FSCs</i>	202
V-4.1.1. Déshydratation et élimination des greffons organiques de la surface des poudres	202
V-4.1.2. Décarbonatation des poudres	203
V-4.1.3. Perspective et poursuite de l'étude.....	204
<i>V-4.2. Oxyde de cérium pur – Influence de la surface spécifique.....</i>	205
V-4.2.1. Caractérisation des poudres synthétisées dans les alcools.....	205
V-4.2.2. Caractérisation des poudres synthétisées dans l'eau.....	207
V-4.2.3. Quelques mots sur le cas des poudres synthétisées avec des mélanges d'alcools.....	208
V-4.2.4. Discussion sur la réversibilité de capture du CO ₂ à 25 °C basée sur l'utilisation de la thermographie IR	209

V-4.2.5. Conclusion – Influence de la surface spécifique pour la capture du CO₂ par l'oxyde de cérium pur 211

V-5. Conclusion211

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....215

V.I. Introduction

La capture du CO₂, pour la dépollution de l'air, est l'un des enjeux majeurs des sociétés industrielles modernes. Afin de répondre à ce challenge, de nombreuses études se sont portées sur l'élaboration de méthodes permettant l'adsorption du CO₂ sur les points d'émissions (industries) puis sa désorption ultérieure en vue de son stockage (CCS : Carbon Capture and Storage).

Ainsi deux voies d'études peuvent être distinguées quant aux méthodes actuelles de capture réversible du CO₂ :

- **la capture en voie liquide**, qui fait intervenir la capture chimique du CO₂ dans des solutions d'adsorbants (en général : la monoéthanolamine formant un sel avec le CO₂, réversible en température (25 °C – 120 °C)). Cette voie est actuellement utilisée dans la plupart des procédés industriels de capture réversible du CO₂,
- **la capture sur solides**, qui fait intervenir la capture chimique ou physique du CO₂ sur des matériaux adsorbants solides. Cette voie est actuellement en cours d'étude afin de remplacer la capture en voie liquide.

Bien que la capture en voie liquide soit actuellement très répandue pour la capture du CO₂ en milieux industriels (hautes capacités de capture, faible ΔT de régénération et procédé bien maîtrisé), celle-ci présente quelques désavantages :

- **corrosion des procédés industriels** par les solvants aminés, nécessitant une forte dilution des solutions d'adsorbants (baisse de la rentabilité) [1, 2],
- **dégradation temporelle et thermique des adsorbants aminés** nécessitant un remplacement régulier des solutions d'adsorbants (augmentation des coûts d'utilisation) [3].

Ainsi, au cours de ces dernières années, la communauté scientifique s'est tournée vers l'étude d'adsorbants solides pour la capture et la séparation du CO₂ (CCS), afin d'apporter une solution aux problèmes liés à l'utilisation de la capture en voie liquide.

Dans un premier temps, les études se sont tournées vers l'imprégnation de substrats solides (tamis moléculaires à base de carbones activés ou de silices, zéolithes,...) par des molécules organiques aminées (PolyÉthylèneImine (PEI), TriÉthylPentAmine (TEPA),...).

Cependant, ces matériaux nécessitent toujours la présence de molécules organiques aminées qui ne sont pas stables à hautes températures (sachant que les substances organiques à la surface commencent à se décomposer vers 200 °C [4]). Ce facteur peut être limitant pour la durée de vie du matériau ou encore son comportement vis-à-vis des étapes de régénération qui peuvent nécessiter de hautes températures.

Dans cette optique de nouvelles études se sont dirigées vers la modification des matériaux en y apportant une charge d'oxydes (Cs, Ge, La,...) à la surface [5, 6, 7], ou encore l'utilisation de ces oxydes seuls [8, 9, 10, 11]. En effet, le dioxyde de carbone possède la capacité d'interagir fortement à la surface de ces oxydes [12].

A titre de comparaison, les capacités d'adsorption du CO₂ par quelques matériaux étudiés pour la capture sur solide, ainsi que leurs domaines d'activité, sont donnés dans le **Tableau V-1**.

Tableau V-1. Capacités d'adsorption du CO₂ et domaines d'activités de 4 matériaux envisagés pour la capture réversible du CO₂ sur solide.

Matériau	Capacité d'adsorption (mg/g)	T (°C) adsorption	T (°C) désorption	Réf.
Carbones activés imprégnés PEI	150	25	75	[13]
SiO ₂ imprégnée PEI	180	25	75	[14]
Zéolithe imprégnée (PEI + TEPA)	260	25	75	[15]
CaO/CaCO ₃	580	700	800	[16]

L'oxyde de cérium présente lui aussi des **propriétés acido-basiques de Lewis** très intéressantes [17, 18]. Bien que l'interaction de celui-ci avec le CO₂ ait été décrite et utilisée dans de nombreuses réactions catalytiques [19, 20], sa capacité d'adsorption du CO₂ n'a pas encore été quantifiée à ce jour. Nous proposons donc, dans la suite de ce manuscrit, de réaliser une étude qualitative et quantitative des propriétés de l'oxyde de cérium en tant que matériau pour la capture réversible du CO₂.

Les études précédentes présentées dans les **Chapitres III** et **IV** ont permis de développer un procédé permettant un contrôle avancé des propriétés des nanoparticules de CeO₂ (contrôle des tailles, dopage et fonctionnalisation).

Dans l'optique d'étudier l'application de ces poudres à la capture réversible du CO₂, ce chapitre présente dans un premier temps un état de l'art sur les mécanismes d'adsorption du CO₂ sur l'oxyde de cérium.

Dans un second temps, les techniques mises en œuvre pour quantifier l'efficacité d'adsorption du CO₂ sur l'oxyde de cérium seront présentées, en particulier une nouvelle méthode développée au cours de ces travaux de thèse et basée sur l'analyse thermogravimétrique.

Enfin, nous présenterons les premiers résultats de quantification de l'adsorption du CO₂ sur les NCs de CeO₂ obtenus par synthèse solvothermale supercritique en continu. En particulier, nous parlerons de l'influence de la surface spécifique.

*N.B. : Le lecteur trouvera en **ANNEXE VI** de plus amples informations quant aux procédés industriels de capture du CO₂, la capture en voie liquide et sur matériaux imprégnés.*

V-2. Mécanismes d'adsorption du CO₂ sur l'oxyde de cérium

La possibilité d'utiliser l'oxyde de cérium comme un matériau pour la capture réversible du CO₂ a ouvert quelques études sur les mécanismes mis en jeu lors de l'interaction entre les poudres à base d'oxyde de cérium et le dioxyde de carbone. Ce paragraphe propose un bref état de l'art sur l'étude des mécanismes d'adsorption/désorption du CO₂ sur CeO₂.

A ce jour, les mécanismes d'interaction entre l'oxyde de cérium et le dioxyde de carbone restent encore très peu étudiés dans la littérature et donc grandement méconnus. Les équipes de Lavalley ont cependant intensivement étudié les propriétés acido-basiques des surfaces de divers oxydes métalliques [17, 21], et de l'oxyde de cérium pur ou dopé [22, 23, 24, 25, 26, 27, 28]. Pour cela, ils utilisent des sondes chimiques, dont le dioxyde de carbone, qui est un accepteur d'électron (acide de Lewis) et qui leur permet donc de qualifier la basicité de Lewis de CeO_2 [18]. En effet, l'oxyde de cérium possède un caractère acido-basique, les anions O^{2-} correspondants à des sites « base de Lewis » et les cations Ce^{4+} correspondants à des sites « acide de Lewis ». Sur la base d'études spectroscopiques FTIR *in situ*, plusieurs configurations d'interaction entre le CO_2 et l'oxyde de cérium ont été proposées. Le CO_2 interagit avec les ions de surface O^{2-} (base de Lewis) ou encore les espèces basiques $-\text{OH}$ résiduelles de surface pour former un carbonate ou un hydrogénocarbonate. La formation de carboxylate, *via* l'interaction du CO_2 avec les cations Ce^{4+} de surface a également été envisagée. Les représentations schématiques de ces trois espèces sont données en **Figure V-1**.

En ce qui concerne la forme carbonate, qui semble être majoritaire lors de l'interaction entre le CO_2 et la surface de CeO_2 , quatre méthodes d'ancrage ont été proposées et sont également reportées en **Figure V-1**. Afin de vérifier les hypothèses formulées quant aux configurations d'accroche du CO_2 sur la surface de CeO_2 , une étude spectroscopique *in situ* a été menée lors d'un cycle d'adsorption/désorption en température sous flux gazeux. Dans ce but, l'oxyde de cérium est prétraité à $500\text{ }^\circ\text{C}$ sous atmosphère O_2 afin d'obtenir une poudre parfaitement stœchiométrique. Le matériau est par la suite soumis à un flux de CO_2 à température ambiante, afin de réaliser la capture du CO_2 par la surface de CeO_2 , puis des désorptions de gaz sont réalisées sous différentes températures. Le suivi *in situ* de l'état de surface de l'oxyde de cérium par FTIR permet de déterminer les espèces mises en jeu ainsi que leur stabilité thermique (**Figure V-2**).

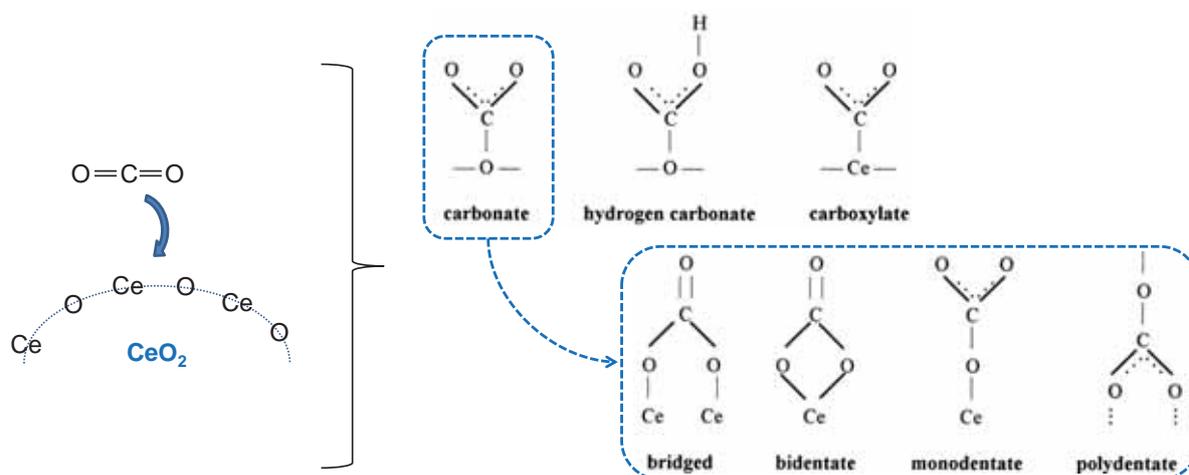


Figure V-1. (Haut) Représentation schématique des carbonates, hydrogénocarbonates et carboxylates envisagés pour l'interaction entre le CO_2 et la surface de CeO_2 . (Bas) Configurations d'ancrage proposées pour la formation d'un carbonate.

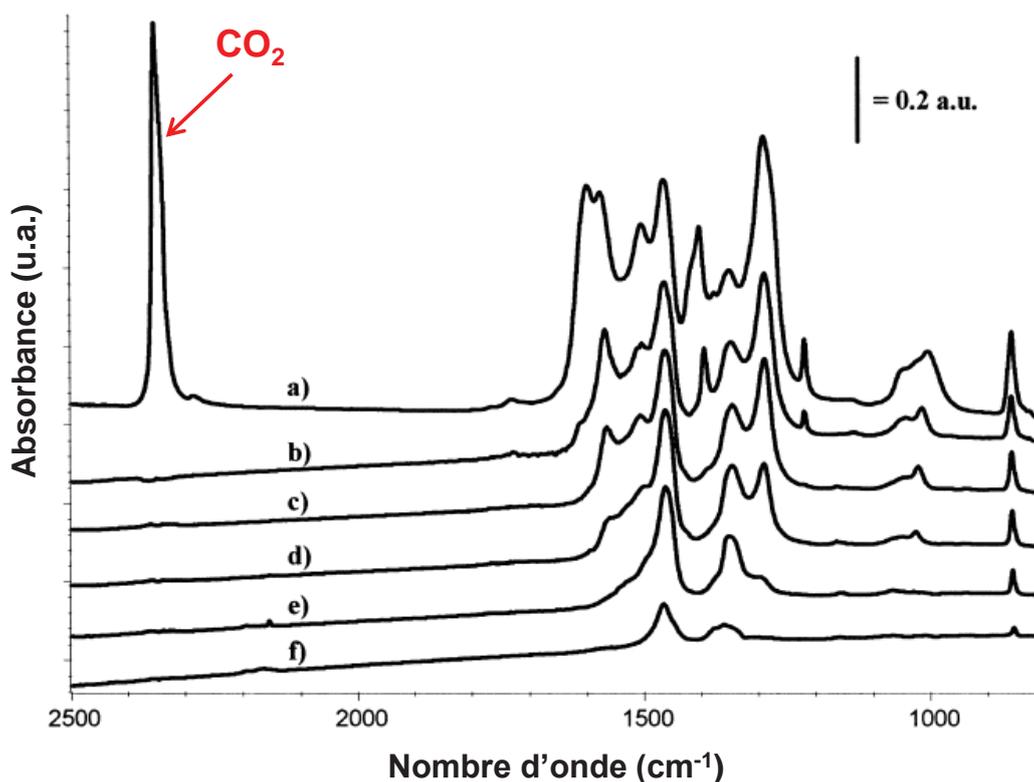


Figure V-2. Spectres IR de l'adsorption du CO_2 à la surface de CeO_2 activé (a) à T_{amb} sous flux de CO_2 puis après évacuation des gaz à (b) T_{amb} , (c) $100\text{ }^\circ\text{C}$, (d) $150\text{ }^\circ\text{C}$, (e) $200\text{ }^\circ\text{C}$ et (f) $300\text{ }^\circ\text{C}$.

Il est à noter que dans le cas de ces études, l'adsorption du CO_2 à la surface de l'oxyde de cérium n'est pas instantanée et nécessite 10 min avant d'atteindre un état d'équilibre. Les différentes espèces liées à l'interaction entre le CO_2 et CeO_2 sont responsables de plusieurs massifs de bandes dans la région $1800\text{-}800\text{ cm}^{-1}$.

Lors de la désorption, deux espèces d'hydrogénocarbonates ont pu être observées, bien que leur configuration n'ait pu être identifiée. L'espèce (I) se désorbe lors de l'évacuation des gaz à température ambiante, en même temps que les carbonates pontés (« bridged »), tandis l'espèce (II) nécessite une température de $100\text{ }^\circ\text{C}$ afin de se désorber. Les autres espèces de carbonates, quant à elles, nécessitent des températures supérieures à $100\text{ }^\circ\text{C}$ afin de se désorber.

Pour une meilleure lisibilité, les températures de désorption des espèces, ainsi que les positions de leurs bandes caractéristiques en spectroscopie FTIR, sont reportées dans le **Tableau V-2**.

La formation de l'espèce carboxylate n'a quant à elle pas pu être mise en évidence de manière certaine.

L'étude démontre enfin que la totalité des espèces liées à l'adsorption du CO_2 à la surface de l'oxyde de cérium sont éliminées à $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Tableau V-2. Températures de désorption des espèces carbonées à la surface de l'oxyde de cérium et leurs bandes caractéristiques.

Espèces	Température de désorption	Nombres d'onde FTIR (cm ⁻¹)			
		$\nu(\text{CO}_3)$	$\pi(\text{CO}_3)$	$\delta(\text{OH})$	$\nu(\text{OH})$
<i>Hydrogénocarbonates</i>					
(I)	T _{amb}	1599, 1413, 1025	823	1218	3617
(II)	100 °C	1613, 1391, 1045	836	1218	3617
<i>Carbonates</i>					
Ponté (ou « bridged »)	T _{amb}	1736, 1135, -	-		
Bidentate	150 °C	1567, 1289, 1014	856		
Monodentate ^a	200 °C	1504, 1351, -	-		
Polydentate ^b	300 °C et au-delà	1462, 1353 ^c , 1066	854		

^aSeul le plus grand nombre d'onde est facilement identifiable sur le spectre ; il peut être également attribué aux espèces carboxylates.

^bCes bandes peuvent être également attribuées aux espèces monodentates.

^cQuand seulement une faible quantité de carbonates polydentates reste à la surface, de nombreuses bandes peuvent être trouvées entre 1395 et 1350 cm⁻¹.

Bien que cette étude date de la fin des années 1990, elle fait toujours office de référence pour la compréhension des mécanismes d'interaction entre le dioxyde de carbone et la surface de l'oxyde de cérium. Quelques études ont cependant proposé de nouvelles configurations d'adsorption plus complexes avec un affinement des attributions de leurs bandes caractéristiques et la prise en compte de l'état d'oxydation de l'oxyde de cérium [29, 30, 31, 32, 33, 34]. Citons notamment l'étude récente de Vayssilov *et al.* qui propose plus d'une quinzaine de configurations d'adsorption, basée sur une simulation numérique et une observation en spectroscopie FTIR *in situ* [35]. Les détails de cette étude ne présentent cependant que très peu d'intérêt (par rapport aux travaux de Lavalley) dans le cadre des travaux présentés dans ce manuscrit, consacrés à la quantification de l'adsorption du CO₂ sur CeO₂. Notons seulement qu'elle apporte la confirmation de la désorption totale du CO₂ et de l'eau à la surface de l'oxyde de cérium à 500 °C. Cette observation reste cohérente avec le mécanisme de décomposition du carbonate de cérium (CeCO₃) en oxyde de cérium (CeO₂) qui intervient entre 200 et 400 °C [36]. Ces études montrent donc qu'il est possible de régénérer le matériau à 500 °C en conservant les propriétés physiques de l'oxyde de cérium, dont le frittage n'intervient généralement pas avant 550 °C [37].

A ce jour, aucune publication ne semble mentionner de données quantitatives de capture réversible du CO₂ par l'oxyde de cérium. Nous avons donc développé une technique basée sur l'analyse thermogravimétrique afin de quantifier les adsorptions et désorptions du CO₂ sur l'oxyde de cérium.

V-3. Méthodes d'analyse pour l'étude de la capture réversible du CO₂ sur l'oxyde de cérium

La caractérisation de matériaux pour la capture réversible du CO₂ passe aussi bien par l'étude des mécanismes d'adsorption/désorption du CO₂ sur le substrat (l'oxyde de cérium dans le cas présent) que par la quantification des capacités d'adsorption/désorption.

Une étude qualitative et quantitative étant nécessaire afin de caractériser au mieux la capture réversible du CO₂ sur les matériaux à base d'oxyde de cérium, une collaboration a été mise en place avec le LOF-CNRS-Rhodia et F. Benevides (ISM) dont les travaux de thèse (Université Bordeaux 1, 2010-2013) portent sur la mise en œuvre de méthodes thermiques et spectroscopiques pour la caractérisation de catalyseurs pour le stockage du CO₂.

L'un des objectifs principaux des travaux de thèse présentés dans ce manuscrit est la quantification des capacités d'adsorption/désorption de matériaux à base d'oxyde de cérium. Dans cette optique, une technique d'Analyse Thermogravimétrique sous flux de CO₂ a été développée à l'ICMCB et est présentée dans le paragraphe **V-3.2**.

N.B. : Il est important de rappeler au lecteur que l'analyse des mécanismes chimiques et thermiques liés à la capture du CO₂ par l'oxyde de cérium ne fait pas partie des objectifs de ces travaux de thèse. En effet, les objectifs de cette thèse concernent la mise au point d'une technique de caractérisation quantitative de l'adsorption du CO₂ sur CeO₂ (ATG-CO₂) et son application aux poudres de CeO₂ synthétisées par voie solvothermale sous- et supercritique. Cependant, afin de proposer au lecteur une vision globale des techniques d'analyses actuellement disponibles pour la caractérisation de la capture réversible du CO₂ par l'oxyde de cérium, il paraît nécessaire ici de présenter ces deux techniques d'analyses qualitatives : thermographie IR et spectroscopie DRIFT sur des poudres industrielles (Rhodia) entièrement réalisées dans le cadre des travaux de thèse de F. Benevides (ISM) avec qui a été entreprise une collaboration mutuelle pour la qualification et la quantification (ATG-CO₂ réalisée à l'ICMCB) de la capture réversible du CO₂ sur l'oxyde de cérium. Ainsi, seuls quelques résultats marquants seront présentés ici.

*Toutefois, notons que des analyses en thermographie IR et spectroscopie DRIFT ont été réalisées sur quelques poudres de CeO₂ synthétisées par voie solvothermale supercritique, afin de valider des mécanismes observés lors de l'analyse quantitative via l'ATG sous flux de CO₂. Ceux-ci seront présentés dans le paragraphe **V-4**.*

V-3.1. Techniques expérimentales d'analyse qualitative.

Ce paragraphe présente deux techniques d'analyses qualitatives de la capture réversible du CO₂ par des poudres de CeO₂. Dans un premier temps, la thermographie infrarouge permet d'évaluer les cinétiques d'adsorption/désorption du CO₂ sur l'oxyde de cérium ainsi que les mécanismes thermiques qui lui sont associés. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier par réflexion diffuse permet, quant à elle, de suivre *in situ* l'évolution des espèces mises en jeu à la surface de l'oxyde de cérium lorsqu'il est soumis à des flux gazeux de CO₂ ou de N₂. A ce titre, cette technique s'apparente aux études réalisées par Lavalley *et al.* présentées au paragraphe précédent [17, 18].

Sur la base des capacités d'analyse de ces deux techniques, des observations générales sur les mécanismes d'adsorption/désorption du CO₂ par les matériaux à base d'oxyde de cérium seront discutées au paragraphe V-3.1.3.

V-3.1.1. Thermographie infrarouge

La thermographie infra-rouge sur poudre est une technique d'analyse développée au LOF-CNRS-Rhodia [38, 39] et basée sur l'observation de la variation de température de surface d'un solide.

Le dispositif expérimental est représenté sur la **Figure V-3**. Les matériaux solides à analyser sont disposés dans des portes-échantillons (« puits », cartouches SPE PP (Solid Phase Extraction PolyPropylene)) permettant de soumettre la poudre à un flux gazeux continu (**Figure V-3.b**). La caméra infrarouge, couplée à un logiciel d'analyse d'image, enregistre un signal IR témoignant des phénomènes thermiques liés à l'interaction du gaz avec la poudre (exothermicité de l'adsorption du CO_2 et endothermicité de la désorption). Le logiciel d'analyse d'image permet quant à lui de convertir le signal IR en données de variation de la température de la surface de l'échantillon (**Figure V-3.c**). Un échantillon témoin, non soumis au flux gazeux, est également utilisé afin de normaliser la variation de température.

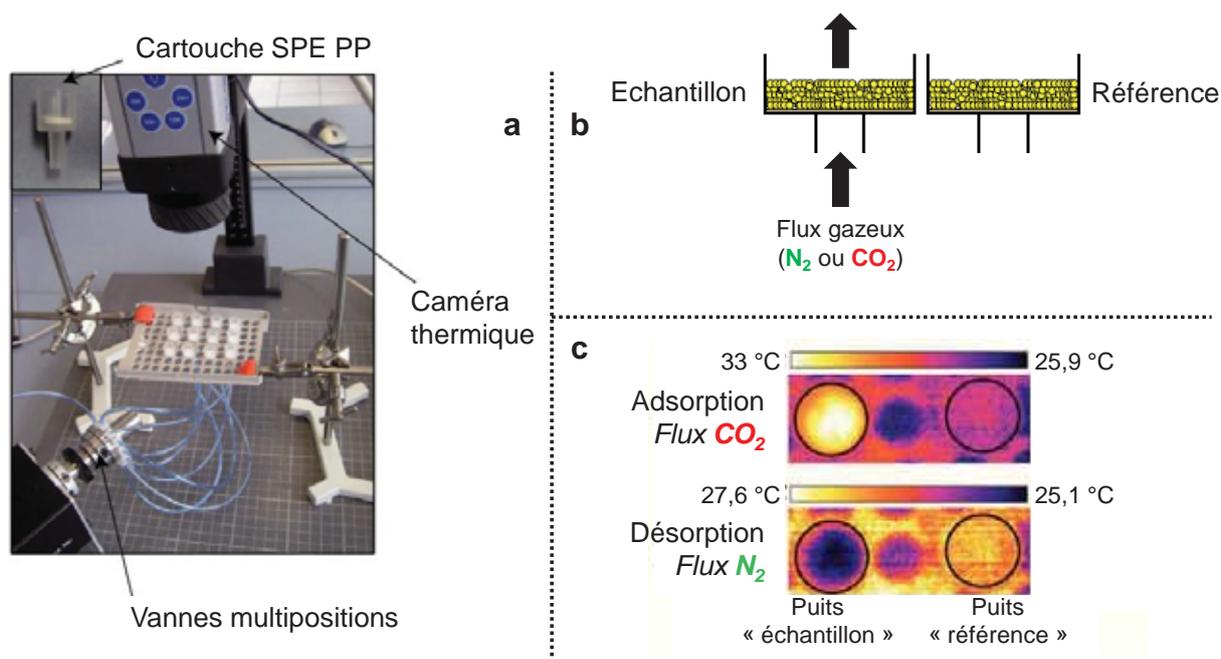


Figure V-3. (a) Dispositif expérimental de thermographie infra-rouge sur poudres. (b) Représentation d'un échantillon soumis à un flux gazeux. (c) Images analysées correspondant à la thermographie IR réalisée lors d'un cycle d'adsorption/désorption d'un gaz sur une poudre. Adapté de [38, 39].

Afin d'étudier l'adsorption du CO_2 sur les échantillons, différents flux gazeux sont appliqués. Dans un premier temps, on réalise un dégazage sous azote afin d'éliminer l'eau de surface. Par la suite, on applique un flux de CO_2 afin d'analyser l'adsorption ; puis un flux de N_2 est à nouveau appliqué pour analyser la désorption. Plusieurs cycles (CO_2 puis N_2) de ce type sont réalisés afin de vérifier la reproductibilité.

Cette analyse permet d'avoir une idée qualitative des cinétiques d'adsorption/désorption du CO_2 sur l'oxyde de cérium mais également de quantifier les échanges thermiques mis en jeu lors de ce phénomène. Il est donc potentiellement possible de remonter aux enthalpies d'adsorption/désorption *via* cette technique.

On remarque notamment à l'aide de cette technique d'analyse que la variation de température associée au premier cycle CO_2/N_2 est dans tous les cas supérieure à la variation de température observée pour les cycles suivants. Ce phénomène peut être attribué à une désorption non complète (sous N_2 à 25 °C) des espèces créées à la surface de l'oxyde lors du premier cycle sous CO_2 , engendrant une absorption plus faible lors du second cycle.

Les résultats des analyses réalisées sur les poudres industrielles Rhodia sont discutés au paragraphe V-3.1.3.

V-3.1.2. Spectroscopie DRIFT

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier par réflexion diffuse (DRIFT : Diffusive Reflective InfraRed Fourier Transform) est une technique d'analyse des poudres permettant d'observer l'évolution de la chimie de surface des matériaux (signal infrarouge) sous l'influence de différents flux gazeux. Cette technique est développée à l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM), afin notamment de caractériser *in situ* la capture réversible du CO₂ par l'oxyde de cérium soumis à plusieurs cycles N₂/CO₂ (Thèse F. Benevides, Université Bordeaux 1 (2010-2013)).

Le schéma de principe de la technique de spectroscopie DRIFT est représenté en **Figure V-4**. Le matériau à analyser est dilué dans du KBr et broyé finement afin de former une dispersion solide (poudre) homogène. Ce mélange est placé sur un porte-échantillon dans une enceinte surmontée d'un dôme muni de fenêtres en KBr, transparentes aux IR. Il est possible de contrôler la température du porte échantillon *via* un système de chauffage régulé par thermocouple. Cette enceinte est elle-même placée dans un spectromètre IR. Le miroir convergent permet de concentrer le rayonnement IR émis par la source vers le cœur de l'échantillon, où il se produit un phénomène de réflexion diffuse. Il permet également de récupérer la plus grande partie du rayonnement diffus afin de l'acheminer vers le détecteur. Les données récupérées sont traitées par le logiciel d'acquisition grâce à la relation de Kubelka-Munk considérant que le faisceau IR ne se propage que verticalement à l'intérieur de l'échantillon [40].

Les fenêtres en KBr situées sur le dôme permettent le passage du faisceau IR tout en évitant que l'échantillon ne soit en contact avec l'atmosphère, source de pollution. Le système de refroidissement par eau (cryostat), quant à lui, permet d'éviter la diffusion de la chaleur émanant du système de chauffage vers le reste du système expérimental afin d'empêcher la dégradation du dispositif expérimental.

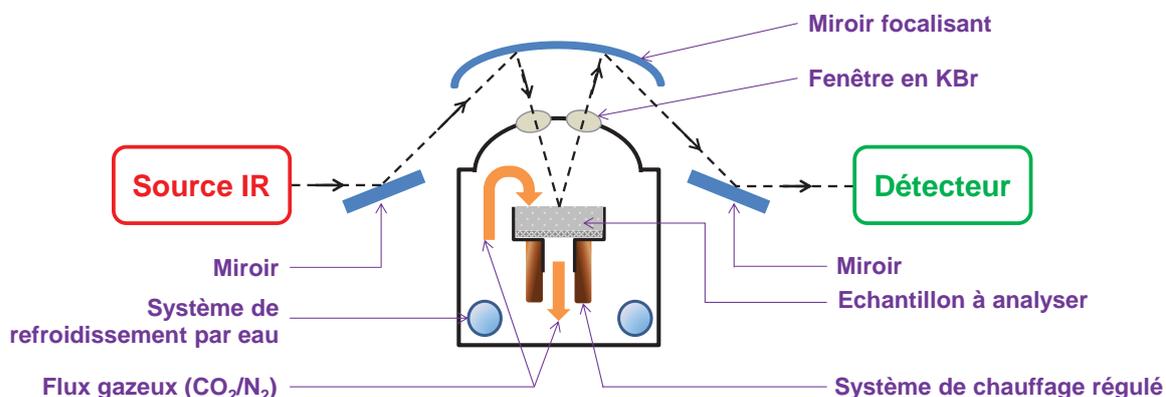


Figure V-4. Schéma de la technique de spectroscopie DRIFT, utilisée à l'ISM, pour le suivi *in situ* des mécanismes d'adsorption/désorption de gaz sur matériaux solides.

Cette technique fait actuellement l'objet des travaux de thèse de F. Benevides (ISM) concernant les méthodes thermiques et spectroscopiques pour la caractérisation de catalyseurs pour le captage/stockage du CO₂. Ainsi, plusieurs poudres modèles d'oxyde de cérium, dopé ou non, fournies par Rhodia ont été caractérisées à l'aide de cette technique au cours de ses travaux de thèse. Les poudres ont été soumises à plusieurs cycles sous flux de N₂ puis sous flux de CO₂ à 25 °C, afin de suivre l'évolution des espèces en surface de l'oxyde de cérium par spectroscopie DRIFT.

A titre d'exemple, la **Figure V-5** montre des spectres obtenus par spectroscopie DRIFT d'une poudre d'oxyde de cérium Rhodia ($S_{sp} = 149 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) soumise à un cycle sous flux de CO_2 puis de N_2 à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Dans un premier temps, la poudre est prétraitée à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ sous N_2 afin d'éliminer le plus d'espèces possibles adsorbées à la surface (eau et CO_2). Ensuite, la poudre est soumise à un flux de CO_2 à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, résultant en l'augmentation de l'intensité du massif des carbonates et traduisant la présence d'espèces liées à l'adsorption du CO_2 à la surface de CeO_2 (carbonates bidentés, hydrogénocarbonates,...). Le passage sous flux de N_2 entraîne la diminution de l'intensité de ce massif, mais ne permet pas un retour à l'intensité d'origine (après le prétraitement N_2) traduisant la formation d'espèces non désorbables à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ lors du premier cycle sous N_2 (carbonates polydentates, par exemple). Le comportement au cours d'autres cycles CO_2/N_2 est similaire.

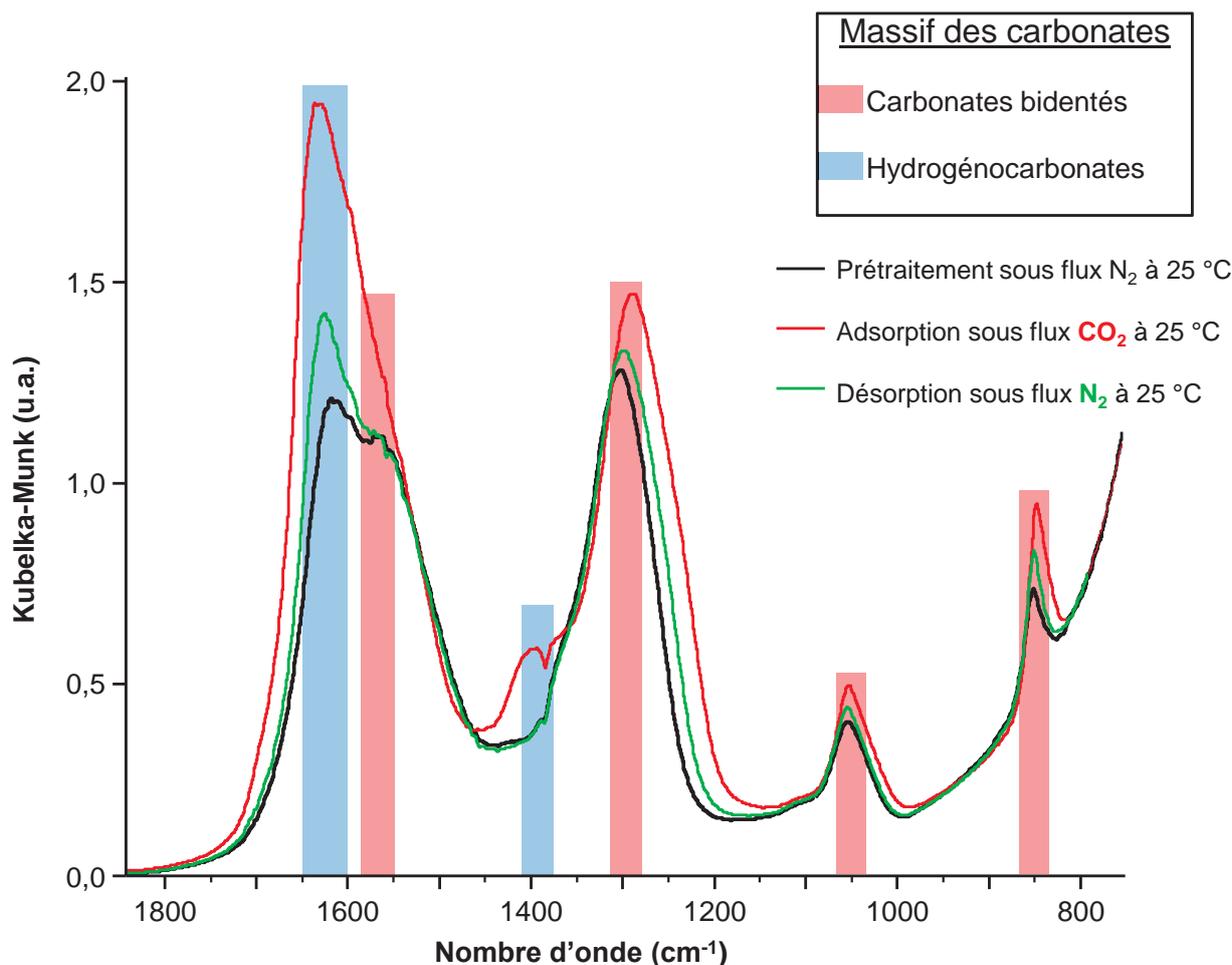


Figure V-5. Evolution des spectres DRIFT d'une poudre de CeO_2 (Rhodia – $S_{sp} = 149 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) soumise à un cycle sous flux de CO_2 puis de N_2 à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ après prétraitement sous flux de N_2 .
 (Collaboration F. Benevides (ISM))

Les résultats des analyses réalisées sur les poudres industrielles Rhodia sont discutés dans le paragraphe suivant.

V-3.1.3. Discussion/Conclusion sur les techniques d'analyses qualitatives

Les deux techniques présentées précédemment permettent de faire des analyses qualitatives des phénomènes d'adsorption/désorption du CO_2 sur l'oxyde de cérium. La caractérisation complète de poudres industrielles (Rhodia) de CeO_2 a été réalisée en

collaboration avec F. Benevides (ISM), afin d'avoir une référence pour l'étude des poudres de CeO₂ synthétisées en milieux FSCs.

L'analyse qualitative des phénomènes d'adsorption du CO₂ sur CeO₂ ne faisant pas l'objet de ces travaux de thèse, l'ensemble des résultats en thermographie IR et spectroscopie DRIFT ne sont pas présentés ici.

Cependant, les travaux menés par F. Benevides sur les poudres de CeO₂ industrielles nous permettent d'émettre quelques remarques générales qui serviront de point de comparaison pour la caractérisation quantitative par ATG-CO₂ :

- la quantité de chaleur dégagée lors de la capture du CO₂ à T_{amb} sur des poudres de CeO₂ pur augmente lorsque la surface spécifique de l'échantillon augmente (thermographie IR). Cela tend à confirmer que **l'adsorption du CO₂ sur le CeO₂ est un phénomène surfacique**,
- la quantité de chaleur dégagée lors d'un second cycle CO₂/N₂ à T_{amb} sur des poudres de CeO₂ est inférieure à celle dégagée lors de la première adsorption sous flux de CO₂ (thermographie IR). Il paraît probable que **l'adsorption du CO₂ sur le CeO₂ ne soit pas totalement réversible à 25 °C**.

Ainsi ces techniques montrent l'influence de la surface spécifique sur la capture du CO₂ par l'oxyde de cérium. De plus, elles permettent de vérifier que l'adsorption du CO₂ sur ces matériaux est réalisable à 25 °C. Cependant, cette température n'est pas suffisante pour désorber totalement les espèces polluantes présentes à la surface de l'oxyde de cérium avant capture (eau et CO₂) ni celles formées au cours de la capture du CO₂ à 25 °C (spectroscopie DRIFT).

Un traitement thermique semble donc nécessaire afin d'activer la surface des matériaux en vue de la quantification de la capture réversible du CO₂ par des matériaux à base de CeO₂ par ATG-CO₂.

V-3.2. Méthode quantitative pour la capture réversible du CO₂ sur poudres à base d'oxyde de cérium

Afin de réaliser des analyses quantitatives de la capture du CO₂ sur les poudres à base d'oxyde de cérium, nous avons adapté la méthode ATG à cette problématique. La suite de ce paragraphe propose donc une description de la technique ATG sous flux de CO₂ que nous avons développé à l'ICMCB, ainsi qu'une caractérisation des poudres industrielles par cette méthode, afin d'en déterminer les conditions opératoires optimales.

V-3.2.1. L'Analyse ThermoGravimétrique sous flux de CO₂

L'Analyse ThermoGravimétrique sous flux de CO₂ (ATG-CO₂) a été choisie afin de quantifier la capture réversible du CO₂ par l'oxyde de cérium. Cette méthode a été développée à l'ICMCB, en collaboration avec P. Dagault.

La **Figure V-6** présente un schéma de principe de la technique ATG-CO₂ que nous avons développé. Les caractéristiques de cette méthode sont les suivantes :

- L'échantillon de poudre à analyser est placé dans un creuset en platine (Pt) lui-même positionné dans une microbalance SETARAM *mtb 10-8*.

- Le flux gazeux (N_2 ou CO_2) auquel est soumis l'échantillon peut être modifié en cours d'analyse à l'aide d'une vanne 2 positions permettant de sélectionner l'entrée de gaz.
- Le débit de gaz est contrôlé à l'aide d'un débitmètre massique Brooks gamme Sho-Rate (Modèle GT1355, tube R-2-15-A), équipé d'un flotteur en saphir. Le débit du flux de N_2 est ainsi fixé à $16,2 \text{ L.h}^{-1}$ et celui de CO_2 à $13,5 \text{ L.h}^{-1}$. La pression des gaz est égale à la pression atmosphérique (1 atm).
- Le CO_2 utilisé est fourni en bouteille par Air Liquide. Il s'agit de CO_2 qualité TP (pureté $\geq 99,5 \%$). Un piège à eau (dessiccateur – billes de silices) est placé en aval de la bouteille de CO_2 afin d'éliminer le maximum de pollution H_2O sur le flux de CO_2 .
- Un four placé autour de la microbalance permet de faire varier la température de l'échantillon au cours de l'analyse (de 25 à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$).

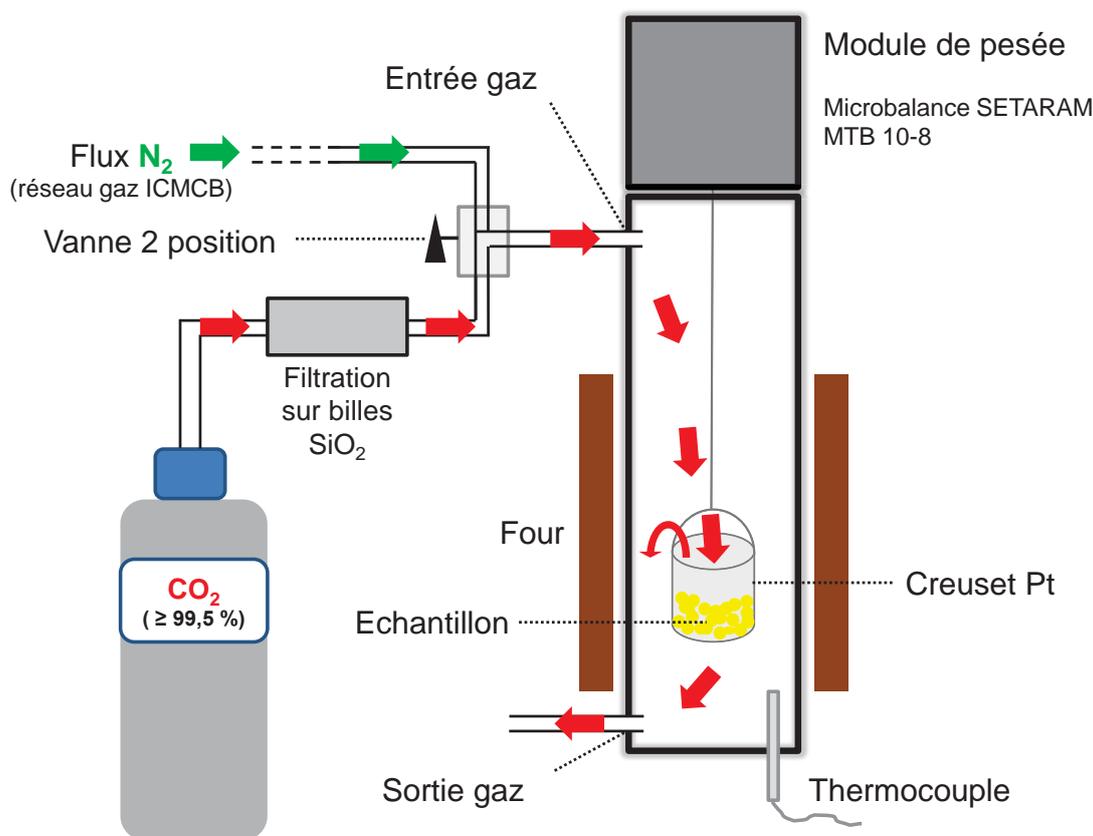


Figure V-6. Schéma de la technique ATG- CO_2 développée à l'ICMCB.
(Représentation lors de l'application d'un flux de CO_2)

Ainsi cette méthode permet, dans un premier temps, de soumettre les échantillons de poudres à un flux de N_2 à différentes températures pendant 5 à 9 h (prétraitement thermique) afin d'assurer l'activation des matériaux (désorption du CO_2 et de l'eau en température). Suite au retour à température ambiante, l'échantillon est soumis à un flux de CO_2 pendant 3 h afin d'observer l'adsorption du CO_2 par le matériau, puis à un flux de N_2 pendant 4 h (désorption du CO_2). La Figure V-7 présente l'évolution de la variation de masse de l'échantillon ainsi que le programme en température lors de la caractérisation typique d'un échantillon par ATG- CO_2 .

L'ensemble des analyses de l'adsorption sous flux de CO_2 et désorption sous flux de N_2 de cette étude par ATG- CO_2 se font à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Seule la température de prétraitement sous

N_2 (intervenant avant le cycle CO_2/N_2 à $25^\circ C$) peut changer et sa valeur sera donc précisée dès que nécessaire.

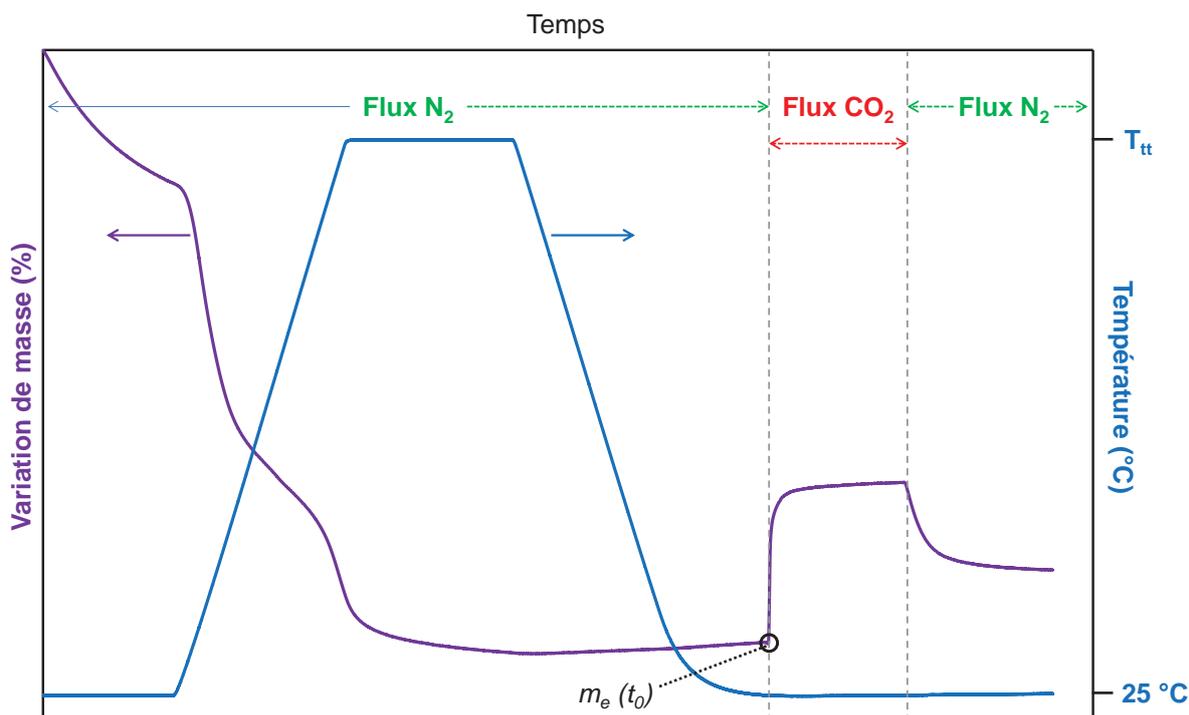


Figure V-7. Allure d'une courbe de variation de masse obtenue en ATG- CO_2 . L'échantillon est traité sous N_2 à T_{amb} pendant 1 h puis à plus haute température (T_{tt} : Température traitement thermique sous N_2) pendant 5 à 9 h ($2^\circ C \cdot min^{-1}$). Suite au retour à T_{amb} , l'échantillon est soumis pendant 3 h à un flux de CO_2 puis pendant 4 h à un flux de N_2 . $m_e(t_0)$: masse de l'échantillon lors du début du passage sous flux de CO_2 .

La capacité d'adsorption du CO_2 par l'échantillon en fonction du temps ($Ads_{CO_2}(t)$, en mg de CO_2/g de matériau) peut être calculée à partir des résultats obtenus en ATG- CO_2 .

Pour ce faire, la masse de l'échantillon au début de l'application du flux de CO_2 ($m_e(t_0)$, en mg) sert de référence (**Figure V-7**). La masse de CO_2 adsorbé par le matériau en fonction du temps ($m_{CO_2-ads}(t)$, en mg) correspond donc à la différence de masse entre l'échantillon à l'instant t ($m_e(t)$, en mg) et la masse initiale $m_e(t_0)$, comme décrit par l'**Equation 5.3.1**.

Ainsi, la capacité d'adsorption du CO_2 de l'échantillon en fonction du temps est aisément calculée comme étant le rapport de la masse de CO_2 adsorbé par la masse de l'échantillon à t_0 (**Equation 5.3.2**).

$$m_{CO_2-ads}(t) = m_e(t) - m_e(t_0) \quad (5.3.1)$$

$$Ads_{CO_2}(t) = \frac{1000 \cdot m_{CO_2-ads}(t)}{m_e(t_0)} \quad (5.3.2)$$

La suite de ce paragraphe propose la caractérisation de l'adsorption du CO_2 sur des poudres modèles (carbones activés et oxydes de cérium industriels) *via* la technique ATG- CO_2 présentée précédemment. Ces analyses visent à différencier les informations accessibles *via* l'ATG- CO_2 (capacités d'adsorption du CO_2 maximales, fortes et faibles) mais également à optimiser le prétraitement thermique en vue de la caractérisation des poudres à base de

CeO₂ synthétisées en voie solvothermale sous- et supercritique, qui sera présentée dans les paragraphes V-3 et V-4.

V-3.2.2. Caractérisation de carbones activés par ATG-CO₂

L'ATG-CO₂ a dans un premier temps été utilisée afin de caractériser un matériau usuellement étudié pour la capture réversible du CO₂ : les carbones activés. Des poudres de carbones activés, de surface spécifique supérieure à 1000 m².g⁻¹, ont été broyées finement puis caractérisées à l'aide de l'ATG-CO₂. Dans un premier temps, ces poudres sont soumises à un flux de N₂ à 150 °C pendant 9 h afin de s'assurer de leur déshydratation. Celles-ci sont par la suite soumises à un flux de CO₂ à température ambiante pendant 3h, afin de quantifier la capture du CO₂, puis à nouveau à un flux de N₂ (Figure V-8).

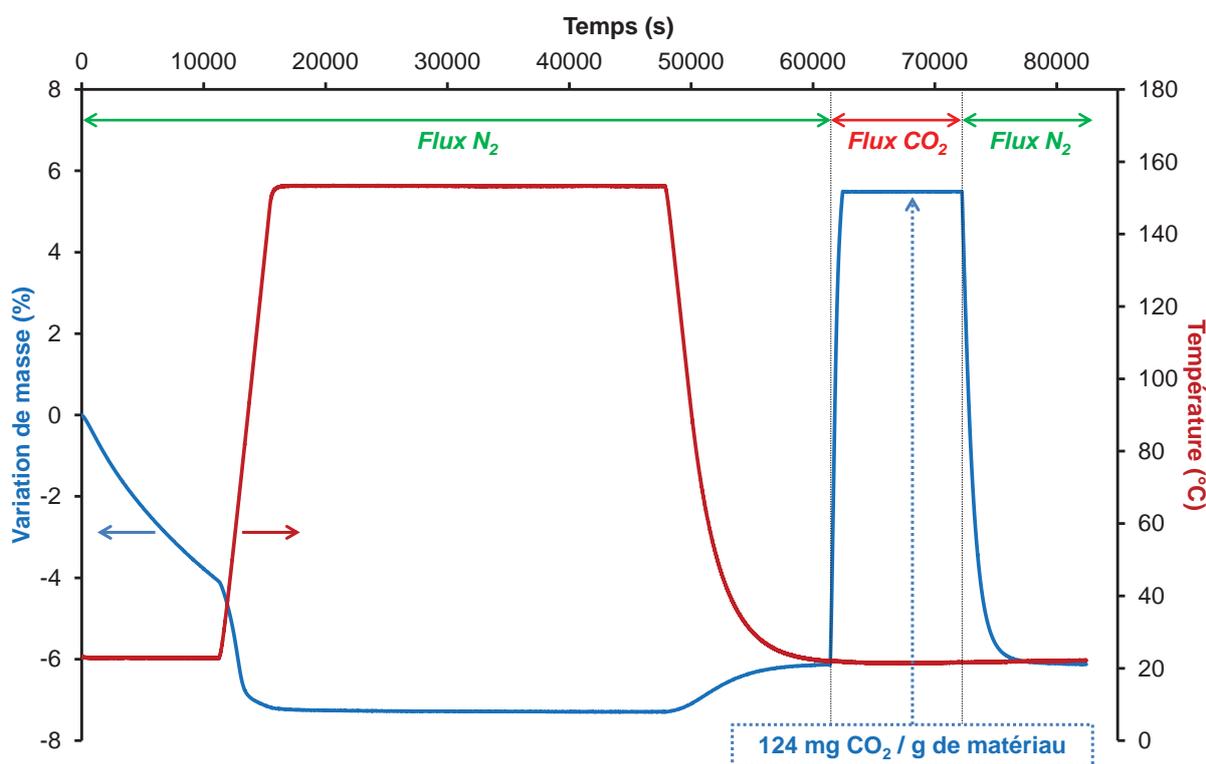


Figure V-8. ATG-CO₂ d'une poudre de carbones activés ($S_{sp} > 1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$)

Lors de la capture du CO₂ par ce type de matériaux, aucune liaison chimique n'est impliquée, les carbones activés ne possédant pas de fonctions nécessaires à la capture chimique du CO₂. Dès lors, la capture par ce type de matériaux est strictement physique et est due à la haute surface spécifique et à la porosité du matériau (diffusion des gaz à l'intérieur des pores) [41, 42, 43, 44].

La courbe ATG de ce composé montre une perte de masse lors du flux sous N₂ en température (150 °C), signe d'une désorption des impuretés, telles que l'eau ou le CO₂ piégés dans les pores. Lors de la descente en température sous N₂, un léger gain de masse est observé, traduisant une physisorption de l'azote par le matériau, ce processus étant régi par la cinétique de diffusion du gaz dans les pores [45]. Par la suite, le matériau soumis à un flux de CO₂ atteint un seuil maximum d'adsorption de 124 mg de CO₂ par gramme de matériau. Cette adsorption étant toujours régi par la cinétique de diffusion du CO₂, 90 % de l'adsorption est atteinte dans les 12 premières minutes tandis que les 10 derniers pourcents nécessitent 5 minutes supplémentaires avant d'être atteints.

V-3.2.3. Caractérisation préliminaire en ATG-CO₂ des poudres de CeO₂ industrielles

A titre d'étude préliminaire, la quantification de la capture réversible du CO₂ par des poudres de CeO₂ (poudres industrielles Rhodia), a été réalisée. Quatre poudres de CeO₂ présentant des surfaces spécifiques allant de 32 à 149 m².g⁻¹ ont été testées. Celles-ci ont été soumises à un traitement thermique à 150 °C sous N₂ pendant 9 h avant d'être exposées à un cycle CO₂/N₂ à température ambiante. Les courbes d'adsorption du CO₂ en fonction du temps ont été calculées à partir des données de l'ATG-CO₂ et sont données en **Figure V-9**.

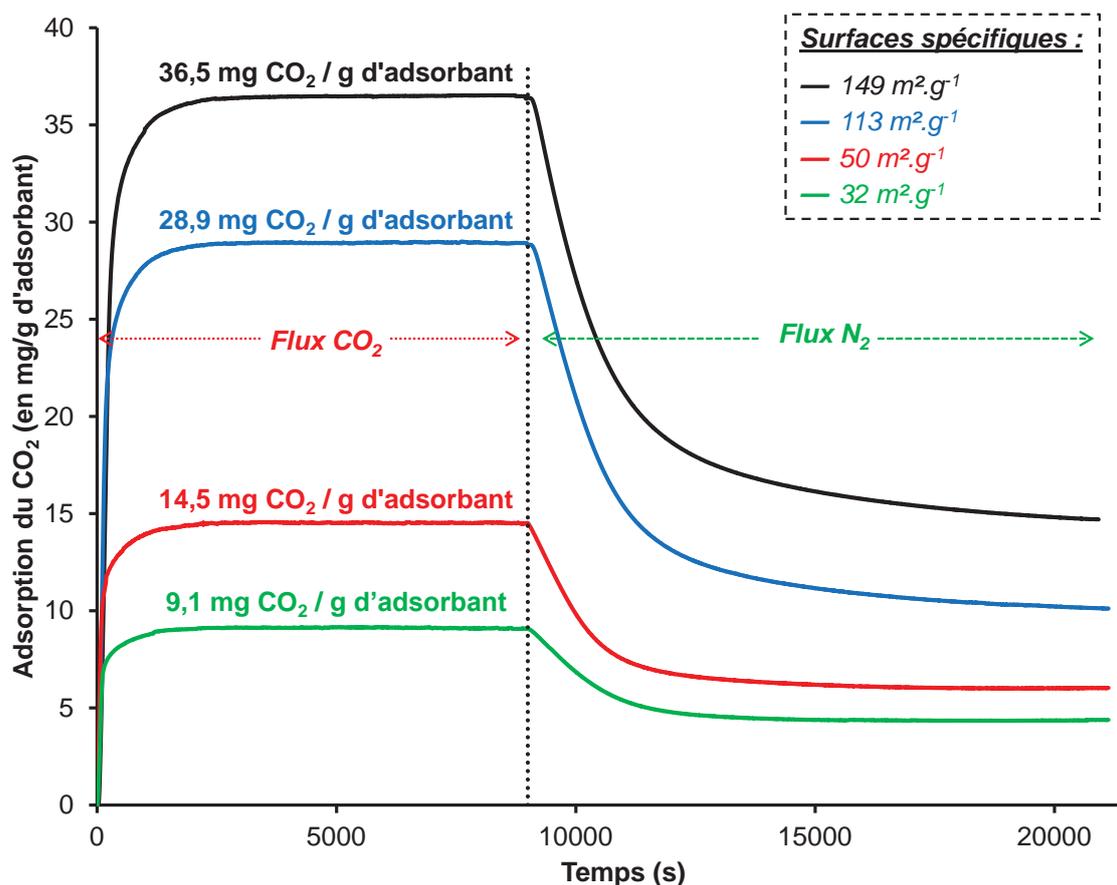


Figure V-9. Adsorption/désorption du CO₂ sur des poudres industrielles (Rhodia) de surfaces spécifiques différentes (32 à 149 m².g⁻¹) lors d'un cycle CO₂/N₂ à température ambiante, à la suite d'un traitement thermique de 9 h sous N₂ à 150 °C.

Ces courbes d'adsorption/désorption du CO₂ par le CeO₂ montrent clairement qu'un flux de N₂ à T_{amb} n'est pas suffisant pour désorber la totalité du CO₂ adsorbé. Cette observation est à relier aux résultats de thermographie IR d'une poudre d'oxyde de cérium soumise à plusieurs cycles CO₂/N₂ à T_{amb} (V-3.1.3). En effet, après un premier cycle CO₂/N₂, une variation de température plus faible avait été observée pour la deuxième adsorption sous flux de CO₂. Ce phénomène est attribué à une désorption (sous N₂) non complète des espèces CO₂ créées à la surface de CeO₂ au cours du premier cycle. Cette hypothèse se voit ici confirmée par l'ATG-CO₂. Les espèces de surface non désorbées monopolisent des sites d'accroche du CO₂, réduisant la quantité d'espèces adsorbées ultérieurement.

Par ailleurs, on peut remarquer que suite à la désorption sous flux de N₂, les valeurs de retour à la « ligne de base » diffèrent suivant la surface spécifique du matériau.

Notons enfin que la quantité de CO₂ adsorbé par l'oxyde de cérium augmente avec la surface spécifique dans le cas de ces quatre échantillons.

V-3.2.4. Discussion sur la capture réversible du CO₂ par l'oxyde de cérium

Les travaux de Lavalley *et al.* ont permis de montrer que le dioxyde de carbone s'adsorbe à la surface du CeO₂ *via* la formation de diverses espèces [17, 18]. Les hydrogénocarbonates et carbonates pontés se désorbent sous simple flux d'azote à T_{amb}, tandis que les carbonates monodentates, bidentates et polydentates nécessitent une activation thermique afin de se désorber. De plus, la porosité artificielle du matériau, due à l'état d'agrégation des nanoparticules, peut apporter une contribution à la capacité d'adsorption du matériau *via* la diffusion et la rétention des molécules gazeuses au sein du matériau, à l'instar de ce qui a pu être observé pour les carbones activés. Cette adsorption du CO₂ par sa diffusion dans le matériau (porosité) sans formation de liaison chimique sera qualifiée de « physisorption », en opposition à la « chimisorption » faisant intervenir la formation d'espèces carbonates à la surface de l'oxyde de cérium.

Ainsi, si l'on s'intéresse aux résultats d'ATG-CO₂ obtenus pour les quatre poudres modèles industrielles (Rhodia), il est possible de discerner les phénomènes liés à la capture du CO₂ par CeO₂. Lors du passage sous un flux de CO₂, une quantité maximale de gaz est adsorbée par la poudre de CeO₂ (Figure V-9). Cette adsorption peut être attribuée à la formation de carbonates à la surface de CeO₂ (chimisorption) ainsi qu'à une probable diffusion du CO₂ gazeux dans le matériau (physisorption). Le passage sous flux N₂ à T_{amb} entraîne la désorption des espèces carbonates instables (hydrogénocarbonates et carbonates pontés majoritairement) ne laissant en surface que les espèces carbonates stables (monodentates, bidentates et polydentates).

Ainsi, trois appellations différentes sont proposées pour la suite de ce manuscrit afin de différencier l'adsorption du CO₂ sur l'oxyde de cérium :

- **l'adsorption maximale du CO₂** (Ads_{max}) : Elle correspond au maximum de CO₂ adsorbé sur l'oxyde de cérium (à T_{amb}) sous flux continu de CO₂ et prend donc en compte toutes les contributions (physisorption et toutes les espèces de carbonates),
- **l'adsorption faible du CO₂** (Ads_{faible}) : Elle correspond à la quantité de CO₂ désorbé de la surface de l'oxyde de cérium lors du dégazage sous azote à température ambiante. Cette adsorption ne prend donc en compte que la physisorption ainsi que la chimisorption « faible » du CO₂ (espèces carbonates non stables à T_{amb}) à la surface de l'oxyde de cérium (hydrogénocarbonates et carbonates pontés, majoritairement),
- **l'adsorption forte du CO₂** (Ads_{forte}) : Elle correspond à la quantité de CO₂ restant à la surface de l'oxyde de cérium après dégazage sous azote à température ambiante. Cette adsorption ne prend donc en compte que la chimisorption « forte » du CO₂ (espèces carbonates stables à T_{amb}) à la surface de l'oxyde de cérium (monodentates, bidentates et polydentates, principalement).

Les notions définies ci-dessus sont résumées par l'Equation 5.3.3 et la Figure V-10.

$$[\text{Physisorption} + \text{Chimisorption}_{\text{faible}}] + \text{Chimisorption}_{\text{forte}} = \text{Ads}_{\text{faible}} + \text{Ads}_{\text{forte}} = \text{Ads}_{\text{max}} \quad (5.3.3)$$

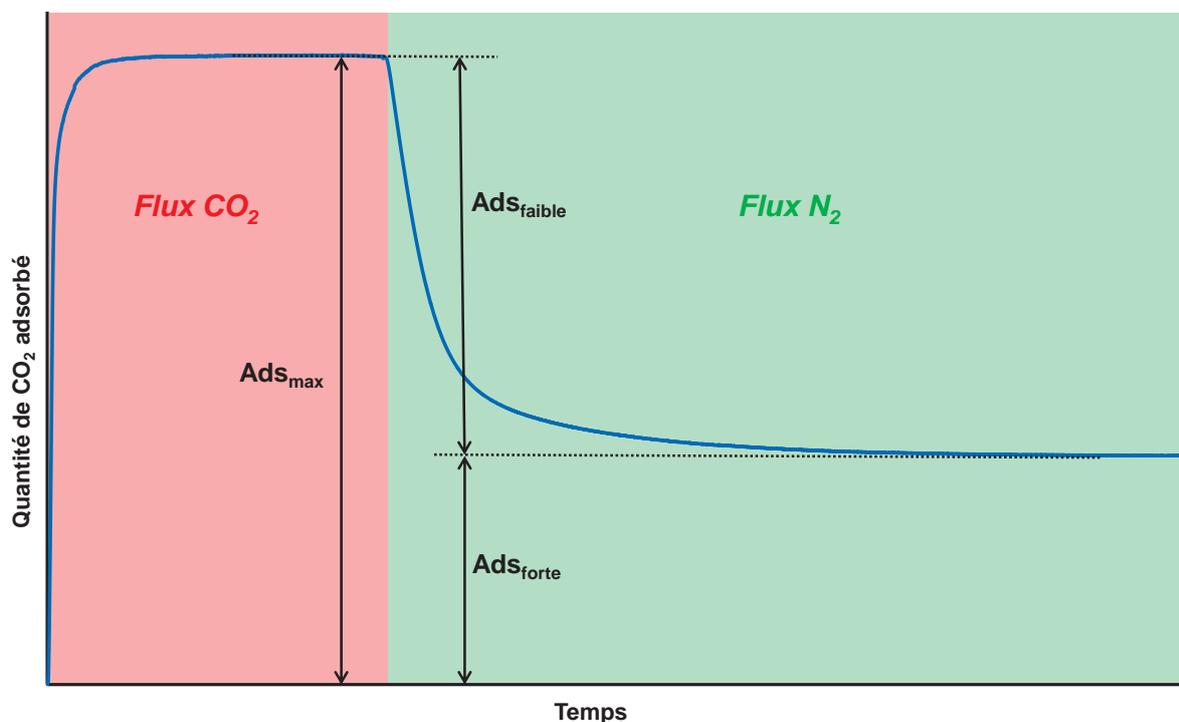


Figure V-10. Représentation schématique des différentes nomenclatures d'adsorption du CO_2 par CeO_2 .

La différenciation des adsorptions peut être importante pour comparer les matériaux étudiés pour la capture du CO_2 . En effet, l'adsorption sur des matériaux tels que les carbones activés ou encore les tamis moléculaires à base de silice et zéolithes, présentés en introduction de ce chapitre, est purement physique (adsorption faible). Dans ce cas, le matériau nécessite d'être constamment sous pression ou sous flux de CO_2 afin de maintenir cette capacité d'adsorption (on dit dans ce cas que l'adsorption est virtuellement nulle). De fait, ces matériaux sont uniquement utilisés en tant que support (du fait de leurs grandes surfaces spécifiques et porosité) pour un autre matériau qui fournira les sites pour l'adsorption chimique. Il s'agit le plus souvent d'une imprégnation par des amines tel que le polyéthylèneimine [46, 47, 48].

Les matériaux présentant au contraire une adsorption forte (chimisorption « forte ») permettent un stockage du CO_2 même sans apport continu de CO_2 . Cela peut s'avérer avantageux pour une utilisation industrielle de dépollution des fumées. En effet, une fois le CO_2 adsorbé sur le matériau, celui-ci peut être transporté afin d'être acheminé sur les sites de stockage. Il s'agit là d'un gain d'énergie et d'argent puisque le stockage sous pression de CO_2 nécessite des containers adaptés.

Enfin, la présence d'espèces carbonates stables thermiquement à la surface de l'oxyde de cérium montre l'importance de la température du traitement thermique réalisé initialement sous azote. En effet, le CeO_2 possède une surface particulièrement réactive et une grande basicité. Dès lors, les poudres de CeO_2 soumises à l'air auront tendance à adsorber l'eau et le CO_2 atmosphérique. Or, nous avons mentionné que l'adsorption du CO_2 à T_{amb} sur le CeO_2 se fait *via* la création de nombreuses espèces carboxylates, pouvant nécessiter un traitement thermique (jusqu'à $500\text{ }^\circ\text{C}$) pour se désorber [17]. Ainsi, il paraît probable qu'une augmentation de la température du traitement thermique sous N_2 favorise l'activation des poudres (par désorption des espèces polluantes) et donc la capture du CO_2 .

Nous avons donc étudié l'effet d'une activation thermique de l'oxyde de cérium à plus haute température sur la capture du CO_2 .

V-3.2.5. Effet de l'activation thermique à 500 °C sur la capture du CO₂ par l'oxyde de cérium

Les quatre poudres Rhodia ont à nouveau été étudiées en ATG-CO₂ en augmentant la température du traitement thermique sous N₂ à 500 °C (pendant 5 h). Les résultats de ces analyses ATG-CO₂, après traitement à 150 et 500 °C sous N₂, sont présentés dans le **Tableau V-3**.

Tableau V-3. Résultats des analyses ATG-CO₂ réalisées sur les 4 poudres industrielles Rhodia (32 ≤ S_{sp} (m².g⁻¹) ≤ 149) après traitement thermique sous N₂ à 150 et 500 °C.

S _{sp} (m ² .g ⁻¹)	Température traitement N ₂ (°C)	Perte de masse* (%)	Ads _{max} (mg CO ₂ /g)	Ads _{faible} (mg CO ₂ /g)	Ads _{forte} (mg CO ₂ /g)	% Ads _{forte}
32	150	0,8	9,1	4,7	4,4	48,4
	500	1,5	10,7	7	3,7	34,6
50	150	2,2	14,5	8,5	6,0	41,4
	500	2,3	16,1	11	5,1	31,7
113	150	5,2	28,9	19	9,9	34,3
	500	5,0	33,5	23,1	10,4	31,0
149	150	7,3	36,5	21,8	14,7	40,3
	500	7,6	45	30,6	14,4	32,0

* Perte de masse observée à l'issu du traitement thermique sous azote, avant passage sous flux de CO₂.

Les pertes de masse observées à l'issu d'un traitement thermique à 500 °C sont plus importantes que lors d'un traitement thermique à 150 °C. Il paraît donc probable que la surface des poudres de CeO₂ soumises à l'air favorise l'adsorption de l'eau atmosphérique ou encore la formation d'espèces carbonates désorbables à faible température (carbonates hydrogénés, carbonates pontés et/ou bidentates).

Ce gain d'adsorption maximale est principalement dû à une augmentation de l'adsorption faible qui devient prépondérante par rapport à l'adsorption forte (diminution du % Ads_{forte}). La valeur de l'Ads_{forte} après traitement à 500 °C reste en revanche équivalente à sa valeur après traitement à 150 °C.

V-3.3. Conclusion

L'ATG-CO₂ s'est montrée particulièrement efficace pour la quantification des capacités d'adsorption du CO₂ pour les poudres de CeO₂. L'application de cette technique à quatre poudres industrielles de surfaces spécifiques différentes permet de confirmer l'influence des S_{sp} sur l'adsorption des poudres, démontrant que l'adsorption du CO₂ est un phénomène principalement surfacique.

Enfin, cette adsorption à 25 °C a pu être décomposée en trois termes distincts (Ads_{max} = Ads_{forte} + Ads_{faible}) permettant d'appréhender au mieux les performances des poudres de CeO₂ vis-à-vis de la capture réversible du CO₂.

Ainsi, la suite de ce chapitre propose une quantification, *via* la technique ATG-CO₂, de la capacité de capture réversible du CO₂ sur les poudres à base d'oxyde de cérium synthétisées au cours de ces travaux de thèse.

V-4. Caractérisation de la capture réversible du CO₂ sur les poudres de CeO₂ synthétisées par voie solvothermale sous- et supercritique

Dans la partie précédente, nous avons pu vérifier l'efficacité de la méthode ATG-CO₂ et de la spectroscopie DRIFT pour étudier quantitativement et qualitativement la capture réversible du CO₂ à 25 °C sur quatre poudres modèles (Rhodia). Ces deux méthodes ont été appliquées à la caractérisation des diverses poudres de CeO₂ pur, fonctionnalisé et dopé synthétisées par voie solvothermale sous- et supercritique (**Chapitres III et IV**).

Ainsi, cette partie propose dans un premier temps une brève étude de poudres de CeO₂ synthétisées dans l'eau et l'éthanol, *via* la spectroscopie DRIFT, afin de valider l'importance de la température du traitement thermique pour l'activation de la surface des matériaux en vue de la quantification de la capture du CO₂ par l'oxyde de cérium.

Dans un second temps, la méthode ATG-CO₂ est appliquée à nos poudres d'oxyde de cérium afin de déterminer leurs capacités d'adsorption du CO₂.

En particulier, nous nous sommes intéressés à l'influence de la surface spécifique des poudres d'oxyde de cérium pur qui sera étudiée plus en détail dans ce paragraphe, grâce à l'ATG-CO₂ appliquée à des poudres synthétisées dans les alcools, développant une large gamme de surfaces spécifiques (de 12 à 190 m².g⁻¹).

V-4.1. Validation par spectroscopie DRIFT de la température de prétraitement thermique sous N₂ sur poudres de CeO₂ synthétisées en milieux FSCs

Afin de confirmer l'importance du traitement thermique sous N₂ à 500 °C, des analyses en spectroscopie DRIFT ont été réalisées sur les échantillons *W-300-45* et *Et-300-55* synthétisés à partir d'ammonium nitrate de cérium à 300 °C et 24,5 MPa dans nCH₂O (t_s = 45 s) et scEtOH (t_s = 55 s), respectivement. Dans un souci de concision, seuls les spectres représentatifs sont présentés.

Cette première partie a pour objectif de valider l'importance du **prétraitement sous N₂ à 500 °C** pour l'activation des poudres d'oxyde de cérium synthétisées en voie hydro/solvothermale sous- et supercritique (désorption des espèces de surface – eau, CO₂ et greffons organiques – en fonction de la température).

V-4.1.1. Déshydratation et élimination des greffons organiques de la surface des poudres

L'échantillon *Et-300-55* a été soumis à un flux de N₂ de 25 à 500 °C (10 °C.min⁻¹). Le **Figure V-11.a** présente l'évolution du massif des hydroxydes (-OH, région 3200-3600 cm⁻¹) et des alcanes (-CH₂ et -CH₃, région 2800-3000 cm⁻¹) en fonction de la température. Cette analyse montre qu'une température supérieure à 400 °C est nécessaire afin d'éliminer totalement les espèces hydroxydes de surface (principalement dues à l'eau atmosphérique).

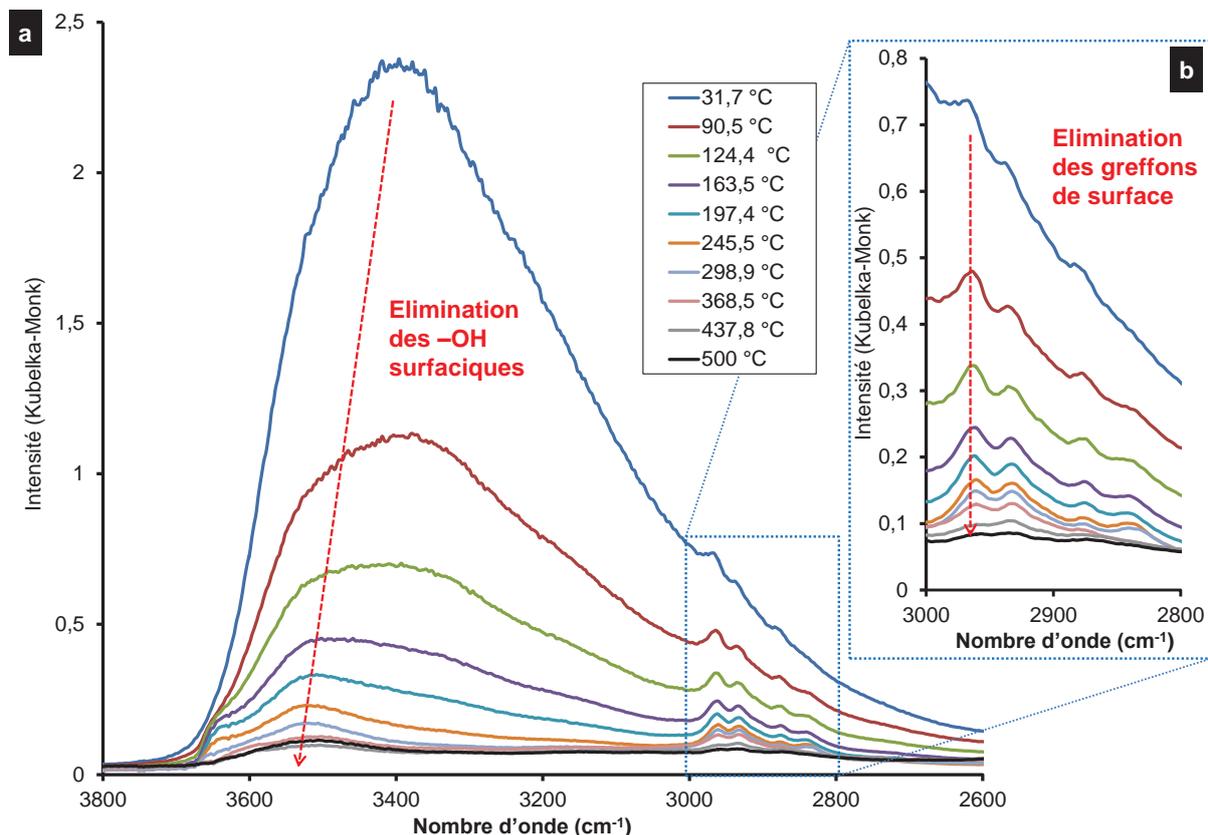


Figure V-11. Suivi de la désorption des espèces de surface pour l'échantillon *Et-300-55* en fonction de la température lors d'un traitement thermique sous flux de N_2 de 30 à 500 °C ($10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$). (a) Région 3800-2600 cm^{-1} . (b) Zoom sur la région 3000-2800 cm^{-1} , caractéristique des alcanes.

De plus, un zoom sur la région 2800-3000 cm^{-1} (**Figure V-11.b**) révèle la présence de groupements alcanes ($-CH_3$ et $-CH_2$). Ceux-ci sont dus au greffage de l'alcool à la surface de l'oxyde de cérium lors du processus de synthèse à 300 °C et 24,5 MPa, comme il l'a été démontré au **Chapitre III**. La présence de ces groupements avait été difficilement identifiable par spectroscopie FTIR classique, et cette analyse apporte donc une confirmation supplémentaire du greffage des alcools à la surface de l'oxyde de cérium lors de la synthèse en conditions supercritiques. La désorption de ces espèces nécessite également une température de traitement supérieure à 400 °C.

Un comportement similaire a été observé lors du traitement thermique de l'échantillon *W-300-45* sous flux N_2 , confirmant la déshydratation totale de la poudre à 500 °C.

V-4.1.2. Décarbonatation des poudres

Suite à ces premiers résultats, les poudres *W-300-45* et *Et-300-55* ont également été soumises à un second cycle thermique incluant : (i) un prétraitement sous N_2 de 25 à 500 °C ($10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$), suivi (ii) d'un traitement sous flux de CO_2 après retour à T_{amb} puis (iii) une nouvelle montée en température sous azote de 25 à 300 °C ($10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$). L'évolution des espèces présentes en surface a été observée en spectroscopie DRIFT.

La **Figure V-12** présente l'évolution au cours de ce traitement de l'aire du massif des carbonates, de 1800 à 1150 cm^{-1} , pour l'échantillon *W-300-45*. Il apparaît clairement lors de la première montée en température qu'un traitement sous N_2 à 500 °C est suffisant pour éliminer la quasi-totalité des carbonates présents à la surface comme le suggérait l'étude de

Lavalley *et al.* [17]. Cependant, lors de la descente en température, l'aire de ce massif réaugmente bien que le flux gazeux soit toujours sous azote.

Ce phénomène est attribuable au fonctionnement propre du procédé expérimental. En effet, alors que l'échantillon est porté en température, le reste du dispositif (parois et fenêtres en KBr) est maintenu à basse température ($\approx T_{amb}$). Dès lors, les espèces adsorbées en surface se libérant sous forme gazeuse (CO_2 et vapeur d'eau) sous l'effet de la température peuvent se condenser sur les parois sous l'effet de la différence thermique, rendant difficile leur élimination du dispositif. Ainsi, ces espèces condensées peuvent se réadsorber à la surface de l'échantillon lors de la descente en température.

Par la suite, l'aire du massif connaît une forte augmentation lors du passage sous flux de CO_2 , traduisant l'adsorption de carbonates à la surface de l'oxyde de cérium. Cette intensité décroît lors du passage sous flux de N_2 , entraînant la désorption d'une partie des carbonates formés. L'évolution de l'aire du massif de carbonates au cours de ce processus est semblable à ce qui avait pu être observé lors d'un même traitement, thermique et gazeux, suivi par ATG- CO_2 (Figure V-9). Notons enfin que la désorption n'est pas totale à 25 °C sous N_2 et nécessite un traitement thermique supérieur à 300 °C afin de régénérer totalement les performances de l'oxyde de cérium vis-à-vis de la capture du CO_2 .

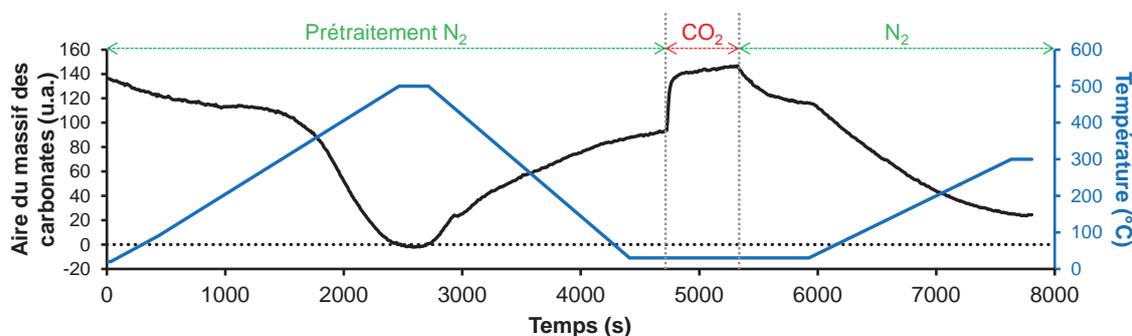


Figure V-12. Evolution de l'aire du massif des carbonates ($1800\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$) lors d'un cycle CO_2/N_2 précédé d'un prétraitement à 500 °C sous flux de N_2 ($10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$)

Une évolution similaire est observée pour l'échantillon *Et-300-55*.

La spectroscopie DRIFT est donc un outil particulièrement adaptée pour l'analyse des processus d'adsorption/désorption à faible température ($T < 50\text{ °C}$). Cependant, elle reste difficilement applicable à ces travaux. En effet, nous avons démontré précédemment que « l'activation » de la surface de CeO_2 nécessite un traitement préliminaire sous N_2 à 500 °C. Or, la réadsorption des espèces carbonates et eau pendant la descente en température rend impossible l'observation précise des espèces formées à la surface d'un oxyde de cérium « propre » sous flux de CO_2 à 25 °C, des espèces carbonates se formant au préalable.

V-4.1.3. Perspective et poursuite de l'étude

Cette étude préliminaire a permis de confirmer la nécessité d'un traitement thermique sous N_2 à 500 °C afin d'activer au mieux la surface des poudres d'oxyde de cérium synthétisées par voie solvothermale sous- et supercritique (élimination du CO_2 , de l'eau et des greffons organiques dus aux alcools). Cette température est donc choisie pour le prétraitement thermique sous N_2 dans le cadre de la quantification d'adsorption sur nos poudres à base d'oxyde de cérium *via* la méthode ATG- CO_2 que nous avons développée.

En revanche, la méthode de spectroscopie DRIFT paraît peu adaptée à la caractérisation des mécanismes d'adsorption du CO_2 sur nos poudres à base de CeO_2 ayant

subi un prétraitement thermique à 500 °C, en raison du fonctionnement propre au procédé. En effet, ce procédé nécessiterait une optimisation (évacuation sous vide à haute température, par exemple) afin d'être applicable aux enjeux de notre étude.

V-4.2. Oxyde de cérium pur – Influence de la surface spécifique

V-4.2.1. Caractérisation des poudres synthétisées dans les alcools

Les poudres d'oxyde de cérium synthétisées à partir d'ammonium nitrate de cérium dans les alcools sous- et supercritiques (300 °C, 24,5 MPa et 55 s) ont été caractérisées par ATG-CO₂. Afin d'activer ces poudres pour la capture du CO₂, la température du traitement thermique sous N₂ a été fixée à 500 °C (pendant 5 h). Cette température est nécessaire à la désorption de la majorité des greffons de surface (CO₂, H₂O et alcools) et résidus de solvants, d'après les études en ATG-SM du **Chapitre III** et la spectroscopie DRIFT. Les résultats des ATG-CO₂ réalisées sur ces poudres sont donnés dans le **Tableau V-4**.

Tableau V-4. Résultats des analyses ATG-CO₂ réalisées sur les poudres synthétisées dans les alcools à partir d'ammonium nitrate de cérium à 300 °C et 24,5 MPa (t_s = 55 s). Le traitement thermique sous N₂ a été réalisé à 500 °C, pendant 5 h.

Echantillon	S _{sp} * (m ² .g ⁻¹)	Ads _{max} (mg CO ₂ /g)	Ads _{faible} (mg CO ₂ /g)	Ads _{forte} (mg CO ₂ /g)	% Ads _{forte}
Me-300-55	12,2	5,6	3,1	2,5	44,6
Et-300-55	63,9	24,6	13,4	11,2	45,5
Pr-300-55	95,9	31,2	16,7	14,5	46,5
iPr-300-55	115,0	38,7	24,3	14,4	37,2
But-300-55	131,5	45	23,3	21,7	48,2
Pent-300-55	189,6	46,9	26,3	20,6	43,9
Hex-300-55	182,7	47,9	27,3	20,6	43,0

* S_{sp} mesurées après l'ATG-CO₂.

Les poudres synthétisées dans les alcools permettent d'atteindre des capacités d'adsorption maximale du CO₂ allant jusqu'à 48 mg de CO₂ par g de poudre avec jusqu'à 22 mg/g d'adsorption forte, pour les échantillons de CeO₂ développant de hautes surfaces spécifiques. De plus, ces poudres présentent un pourcentage d'adsorption forte (45 % en moyenne) plus élevé que les poudres industrielles (33 % en moyenne, cf. **Tableau V-3**) après traitement thermique à 500 °C.

A l'instar de ce qui avait été observé pour les poudres industrielles, l'Ads_{max} des poudres semble être liée à la surface spécifique de celles-ci. La **Figure V-13** propose une représentation graphique de l'évolution des capacités d'adsorption maximale du CO₂ par l'oxyde de cérium en fonction de la surface spécifique.

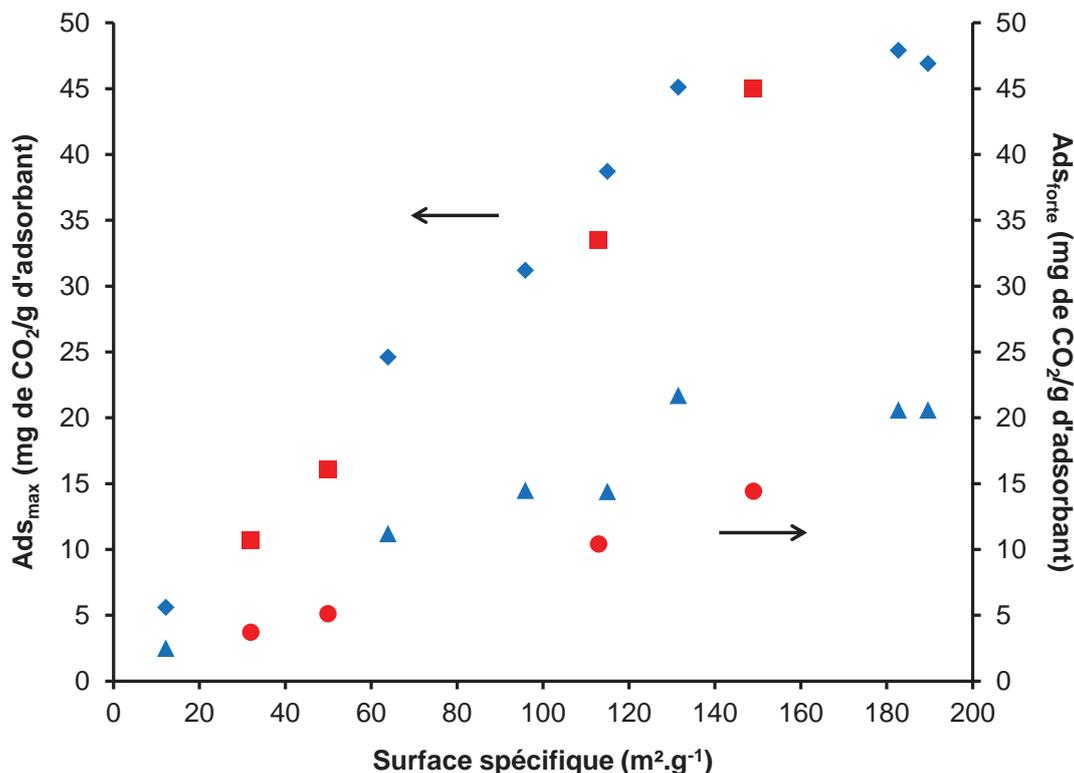


Figure V-13. Evolution des capacités d'adsorption maximale (◆ et ■) et forte (▲ et ●) du CO_2 en fonction de la surface spécifique pour les poudres de CeO_2 industrielles Rhodia et synthétisées dans les alcools à 300 °C et 24,5 MPa ($t_s = 55$ s).

Cette représentation graphique met clairement en évidence l'influence de la surface spécifique sur la capacité d'adsorption maximale des poudres d'oxyde de cérium. Ce phénomène paraît logique puisque le CO_2 interagit avec les atomes de surface de l'oxyde de cérium pour former des espèces carboxylates. Une surface spécifique plus élevée permet d'augmenter la quantité de sites d'interactions entre l'oxyde de cérium et le CO_2 et donc la capacité d'adsorption du matériau.

Notons toutefois que la capacité d'adsorption maximale du CO_2 semble saturer à partir d'environ 50 mg/g, même pour de hautes surfaces spécifiques. Afin d'augmenter la capacité d'adsorption maximale, il s'agit donc de désorber tous les greffons de surface.

Comme nous l'avons démontré, un traitement thermique à 500 °C permet de désorber la majorité des greffons organiques. Toutefois, dans le cas des alcools à longue chaîne, cette température n'est pas suffisante.

Ainsi, l'échantillon *Hex-300-55* a été soumis à une ATG- CO_2 avec un traitement thermique à 540 °C pendant 8 h. Sous ces conditions, la capacité d'adsorption maximale du CO_2 par cette poudre de CeO_2 passe à 49,2 mg/g au lieu de 47,2 mg/g, et sa surface spécifique après traitement à 540 °C est de 199 $m^2 \cdot g^{-1}$ au lieu de 182 $m^2 \cdot g^{-1}$ à 500 °C, prouvant que la désorption des organiques n'est pas totale à 500 °C.

En revanche un traitement thermique à 600 °C engendre une chute de l' Ads_{max} à 36,7 mg/g et de la S_{sp} à 185 $m^2 \cdot g^{-1}$, résultant d'un début de frittage du matériau. En effet, bien que la morphologie des NCs agrégés en nano-pelotes soit conservée jusqu'à 600 °C, on note une légère augmentation de la taille de cristallites après traitement à cette température ($d_{cr} = 6,3 \pm 0,3$) alors que celle-ci est la même après traitement à 500 et 540 °C ($d_{cr} = 6,0 \pm 0,3$ nm).

V-4.2.2. Caractérisation des poudres synthétisées dans l'eau

Les poudres d'oxyde de cérium synthétisées à partir d'ammonium nitrate de cérium dans l'eau sous- et supercritique (*W-300-45*, *W-400-10* et *W-400-45*) ont été également caractérisées par ATG-CO₂. Le protocole expérimental reste le même que celui présenté précédemment pour la caractérisation des poudres synthétisées dans les alcools sous- et supercritiques. Les résultats des ATG-CO₂ réalisées sur ces poudres, ainsi que leurs tailles de cristallites et surfaces spécifiques après ces analyses sont regroupés dans le **Tableau V-5**.

Tableau V-5. Résultats des analyses ATG-CO₂ réalisées sur les poudres synthétisées dans l'eau à partir d'ammonium nitrate de cérium. Le traitement thermique sous N₂ a été réalisé à 500 °C (5 h). Les caractéristiques des poudres après analyses sont également données.

Echantillon	Après traitement à 500 °C pendant 5 h sous N ₂ (5 °C.min ⁻¹) puis 4 h sous CO ₂ à T _{amb}					
	Taille de cristallite DRX* (nm)	S _{sp} (m ² .g ⁻¹)	Ads _{max} (mg CO ₂ /g)	Ads _{faible} (mg CO ₂ /g)	Ads _{forte} (mg CO ₂ /g)	% Ads _{forte}
<i>W-300-45</i>	6,0 ± 0,3	120,5	36,6	22,4	14,2	38,8
<i>W-400-10</i>	6,0 ± 0,3	115,9	37,5	22,9	14,6	38,9
<i>W-400-45</i>	7,0 ± 0,3	111,9	28,6	17	11,6	40,6

*Calculées à partir des diffractogrammes des rayons X à l'aide de l'équation de Scherrer, appliquée à la raie de plus grande intensité (Raie de diffraction (111)).

Ces données montrent tout d'abord que les poudres conservent leurs tailles de cristallites après traitement thermique et exhibent toutes des surfaces spécifiques équivalentes (110-120 m².g⁻¹). Une analyse MET des poudres après ATG-CO₂ a permis d'observer une conservation des morphologies.

Les capacités d'adsorption du CO₂ de ces poudres restent cohérentes avec les observations faites précédemment liant l'Ads_{max} à la surface spécifique.

On note également que ces poudres présentent un pourcentage d'Ads_{forte} (≈ 40 %) intermédiaire entre les poudres industrielles Rhodia (≈ 33 %) et les poudres synthétisées dans les alcools primaires (≈ 45 %).

L'étude de Binet *et al.* démontre que l'adsorption du CO₂ à la surface de l'oxyde de cérium réduit sous un flux de H₂ entraîne la formation majoritaire d'espèces carbonates bidentates (stables jusqu'à 150 °C), alors qu'aucune espèce spécifique ne semble favorisée lors de l'adsorption à la surface de CeO₂ oxydé sous O₂ [18].

Nous supposons que la désorption des espèces carboxylates (formées par interaction avec un oxygène de surface de CeO₂) de la surface des poudres synthétisées dans les alcools pourrait entraîner la « perte » d'oxygènes de surface de CeO₂ générant une réduction partielle de la surface des nanocristaux (augmentation de la basicité de surface). Ceci pourrait expliquer un meilleur pourcentage d'adsorption forte (45 %) dans le cas des poudres de CeO₂ synthétisées dans les alcools sous- et supercritiques (*via* la formation d'espèces carbonates plus stables thermiquement) en comparaison avec les poudres industrielles ou synthétisées dans l'eau.

V-4.2.3. Quelques mots sur le cas des poudres synthétisées avec des mélanges d'alcools

Lors de l'étude de la fonctionnalisation de l'oxyde de cérium par l'hexanol dans le solvant éthanol à 300 °C et 24,5 MPa ($t_s = 55$ s) présentée au **Chapitre IV**, il avait été supposé que l'utilisation d'un mélange d'alcools pourrait permettre d'optimiser le contrôle des caractéristiques physiques des NCs de CeO₂, permettant d'accéder à des tailles non-accessibles *via* l'utilisation d'un alcool unique (§ IV-3.2.). Ainsi, l'utilisation d'un ratio molaire ammonium nitrate de cérium:hexanol de 1:6 dans le solvant éthanol, des NCs de CeO₂ agrégés en nano-pelotes avaient été obtenus et la taille de cristallites était de $4,6 \pm 0,2$ nm (échantillon C₆). Cette taille est intermédiaire entre celles obtenues dans l'éthanol et l'hexanol ($4,1 \pm 0,2$ et $6,0 \pm 0,3$ nm respectivement). En revanche, cette taille de cristallites correspond à celle obtenue lors de la synthèse en PrOH pur à 300 °C et 24,5 MPa ($t_s = 55$ s – échantillon Pr-300-55).

Ainsi, l'échantillon C₆ a été soumis à l'ATG-CO₂ après prétraitement sous N₂ à 500 °C et ses caractéristiques sont reportées dans le **Tableau V-6**, conjointement avec celles de l'échantillon Pr-300-55.

Tableau V-6. Tailles de cristallites et résultats des analyses ATG-CO₂ réalisées sur les poudres synthétisées à partir d'ammonium nitrate de cérium à 300 °C et 24,5 MPa ($t_s = 55$ s) dans scPrOH et dans un mélange EtOH-HexOH (ratio Ce:HexOH = 1:6). Les caractéristiques de l'échantillon Ac-C₆ (solvant EtOH, 300 °C, 24,5 MPa, $t_s = 55$ s et ratio Ce:acide hexanoïque = 1:6) sont également données. Le traitement thermique sous N₂ a été réalisé à 500 °C.

Echantillon	d_{cr}^a poudre brute ^b nm	d_{cr}^a poudre traitée ^c (nm)	Ads _{max} (mg CO ₂ /g)	% Ads _{forte}
Pr-300-45	$4,6 \pm 0,2$	$5,5 \pm 0,3$	31,2	46,5
C ₆	$4,6 \pm 0,2$	$5,5 \pm 0,3$	30,5	45,9
Ac-C ₆	$8,0 \pm 0,4$	$8,0 \pm 0,4$	40,6	42,0

^a Calculées à partir des diffractogrammes des rayons X à l'aide de l'équation de Scherrer, appliquée à la raie de plus grande intensité (Raie de diffraction (111)).

^b Poudre obtenues après synthèse.

^c Poudre après ATG-CO₂ avec prétraitement à 500 °C sous N₂.

Il apparaît clairement de ces données que les poudres Pr-300-55 et C₆ possèdent les mêmes caractéristiques physiques. En effet, leurs tailles de cristallites sont semblables après synthèse ($4,6 \pm 0,2$ nm) et subissent la même augmentation après traitement thermique sous N₂ à 500 °C ($5,5 \pm 0,3$ nm). De plus, leur capacité d'adsorption maximale du CO₂ à 25 °C est équivalente, de même que le pourcentage d'adsorption forte mis en jeu dans cette interaction CeO₂-CO₂. La surface spécifique de l'échantillon C₆ n'a pas pu être mesurée au cours de cette étude, il semble cependant probable que celle-ci soit similaire à celle de l'échantillon Pr-300-45 (environ 96 m².g⁻¹).

Bien que des synthèses à partir d'autres mélanges d'alcools soient nécessaires afin de s'en assurer, ces résultats tendent à valider l'hypothèse selon laquelle il serait possible d'optimiser le domaine de contrôle des propriétés physiques des NCs de CeO₂ agrégés en nano-pelotes par l'utilisation de mélanges d'alcools (différents alcools et/ou différents ratios). Il semble ainsi possible d'atteindre de hautes capacités d'adsorption *via* l'utilisation

de mélanges d'alcools (par exemple éthanol et alcool à longue chaîne carbonée ($n_c > 10$) en faible quantité).

Notons toutefois que la poudre $AC-C_6$, pour laquelle l'hexanol était remplacé par l'acide hexanoïque dans le procédé de synthèse (**Chapitre IV**, § **IV-2.2.**), présente une Ads_{max} (40,6 mg/g) supérieure à la poudre C_6 et un % Ads_{forte} équivalent (42,0 %). Ceci pourrait être dû à une plus grande stabilité thermique des poudres ainsi fonctionnalisées (absence de frittage), permettant un meilleur accès du CO_2 aux sites d'adsorption.

V-4.2.4. Discussion sur la réversibilité de capture du CO_2 à 25 °C basée sur l'utilisation de la thermographie IR

Afin d'avoir une vision globale de la réversibilité de la capture du CO_2 à 25 °C, un échantillon d'oxyde de cérium obtenu par synthèse dans l'eau supercritique (400 °C, 24,5 MPa et $t_s = 45$ s – *W-400-45*) à partir d'ammonium nitrate de cérium a été caractérisé par thermographie IR. Cette technique a été choisie par rapport à l'ATG- CO_2 car elle permet de réaliser rapidement plusieurs cycles sous flux CO_2/N_2 à température ambiante. Les résultats sont représentés sur la **Figure V-14**.

Le thermographe permet de clairement distinguer les phénomènes d'adsorption et de désorption du CO_2 sur l'oxyde de cérium. Dans un premier temps, le prétraitement sous flux de N_2 (**A**) produit une réaction endothermique correspondante à une dépollution de la surface de l'oxyde de cérium (désorption partielle de l'eau et du CO_2 de surface). Lorsque l'oxyde de cérium est soumis à un flux de CO_2 à T_{amb} , on observe au contraire une réaction exothermique correspondante à l'adsorption du CO_2 sur CeO_2 . Le pic de variation de température atteint rapidement un maximum (**B**) traduisant une adsorption rapide du CO_2 sur l'oxyde de cérium. Puis, la variation de température diminue lentement avec le temps (**C**), signe d'une adsorption plus lente qui atteint son maximum lorsque la variation de température revient à son niveau de base (**D**). Une fois ce maximum d'adsorption en CO_2 atteint, l'oxyde de cérium est soumis à un flux d'azote afin de désorber le CO_2 . Ici encore, la désorption est endothermique. Comme pour l'adsorption, la désorption est tout d'abord rapide (**E**) puis ralentit (**F**) avant d'atteindre un palier de désorption (**G**). D'autres cycles CO_2-N_2 sont ensuite réalisés afin d'analyser la reproductibilité du phénomène.

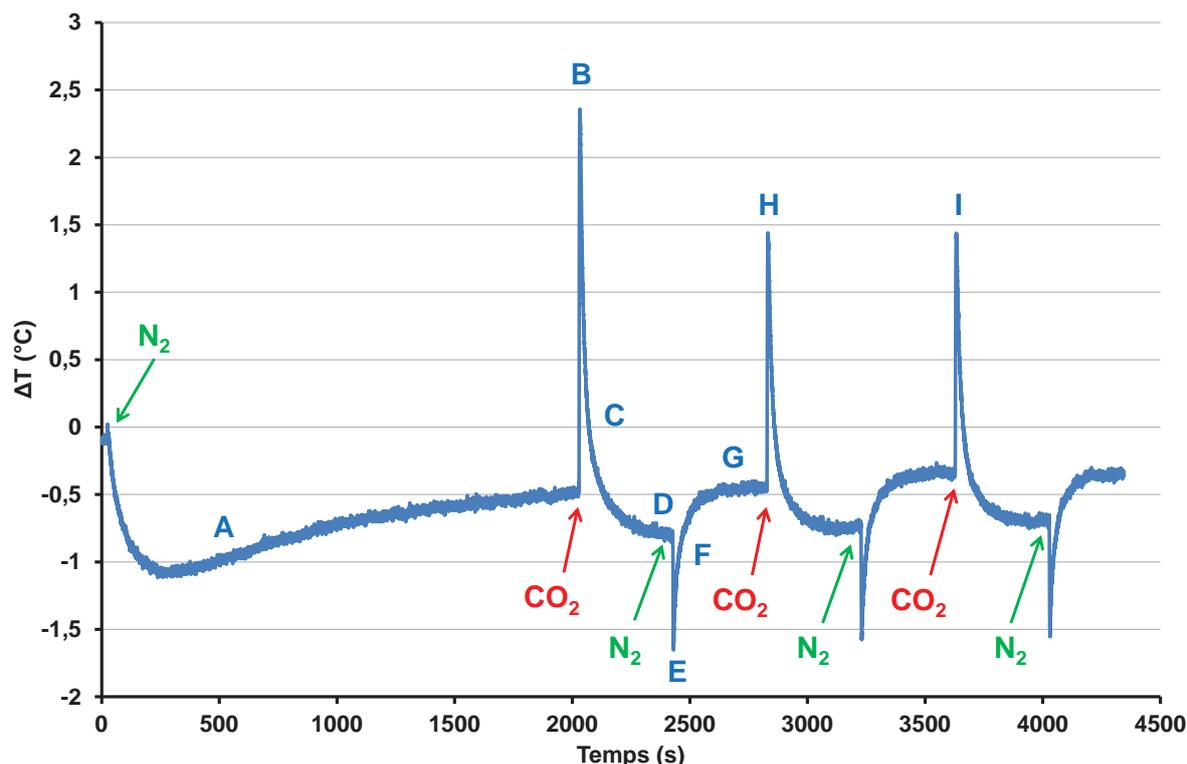


Figure V-14. Variation de température d'un échantillon d'oxyde de cérium (synthétisé dans scH_2O à partir d'ammonium nitrate de cérium) soumis à plusieurs cycles N_2/CO_2 à 25 °C.

L'analyse du thermographe nous permet de remarquer que la variation de température correspondant à la désorption (E) est inférieure à celle correspondant à l'adsorption (B). Cette différence peut être liée à une désorption incomplète du CO_2 adsorbé sur CeO_2 lors du flux de N_2 , comme nous avons pu l'observer en ATG- CO_2 (Tableau V-5). En se basant sur les études de Lavalley *et al.*, il semble logique que le flux sous N_2 à 25 °C entraîne la désorption des espèces de carbonates peu stables (hydrogénocarbonates et carbonates pontés), laissant en surface les espèces plus stables thermiquement (carbonates monodentés, bidentés et polydentés) [17, 18].

Lors du second cycle d'adsorption sous flux de CO_2 , la variation de température (H) est inférieure à celle de la première adsorption (B). Cette observation tend à montrer que la capture du CO_2 lors d'un second cycle sous CO_2 est limitée par la présence des espèces carbonates déjà présentes.

En revanche, lors d'un troisième cycle sous flux de CO_2 , la variation de température (I) est équivalente à celle de la seconde adsorption (H). Il paraît donc probable que les espèces de carbonates mises en jeu lors du second et troisième cycle CO_2/N_2 soient les mêmes, à savoir des hydrogénocarbonates et carbonates pontés. La surface de l'oxyde de cérium serait donc saturée en carbonates monodentates, bidentates et polydentates formées lors du premier flux sous CO_2 .

En généralisant, cette étude semble indiquer que les espèces mises en jeu lors de la capture du CO_2 par CeO_2 sont prédéterminées par les caractéristiques du matériau (basicité, chimie de surface,...).

V-4.2.5. Conclusion – Influence de la surface spécifique pour la capture du CO₂ par l'oxyde de cérium pur

Ces caractérisations par ATG-CO₂ à 25 °C après traitement sous flux de N₂ à 500 °C des poudres de CeO₂ industrielles et synthétisées en milieux fluides supercritiques démontrent clairement de l'impact de la **surface spécifique** des poudres d'oxyde de cérium pur sur la capacité d'adsorption maximale du CO₂ (**Ads_{max}**). A ce titre, la synthèse continue d'oxyde de cérium en milieux fluides supercritiques à partir d'ammonium nitrate de cérium prouve sa grande efficacité pour l'obtention de poudres aux caractéristiques contrôlées.

La basicité et la mobilité en oxygène du matériau sont directement liées à la capacité d'adsorption du matériau [49]. Dès lors, il semble logique que l'état d'oxydation ou de réduction du matériau (lacunes en oxygènes) puisse avoir un impact sur la capture du CO₂ (rapport Ads_{forte}/Ads_{faible}).

Il a été évoqué précédemment que le dopage de l'oxyde de cérium pourrait se révéler un excellent moyen de jouer sur la basicité du matériau, et donc influencer sur les mécanismes de capture du CO₂ [49].

En ce sens, un début d'étude a été réalisé sur l'utilisation des poudres de CeO₂ dopées (ainsi que fonctionnalisées) pour la capture réversible du CO₂. Cependant, cette étude nécessite des analyses complémentaires afin de déterminer l'influence des paramètres de dopage et de fonctionnalisation vis-à-vis de la capture réversible du CO₂ sur ces poudres à base de CeO₂. Les résultats de cette étude ne sont donc pas décrits dans ce manuscrit.

V-5. Conclusion

Comme il l'a été discuté au cours de l'introduction bibliographique, les matériaux à base d'oxyde de cérium se sont montrés potentiellement attractifs du fait de leurs propriétés basiques et leur capacité à générer une grande mobilité en oxygène *via* un contrôle de leurs caractéristiques (composition, tailles, surfaces spécifiques,...). Ces deux propriétés sont essentielles pour la capture réversible du CO₂, la basicité représentant la capacité de l'oxyde à capter le CO₂ et la mobilité en oxygène permettant d'affaiblir le lien oxyde-CO₂, pour améliorer le relargage de celui-ci.

Bien que l'oxyde de cérium soit aujourd'hui un matériau particulièrement étudié, pour des applications en catalyse par exemple, sa caractérisation vis-à-vis de la capture réversible du CO₂ reste limitée. Ainsi, l'objectif de ce chapitre était de proposer une caractérisation des poudres à base d'oxyde de cérium, industrielles et synthétisées en voie fluides supercritiques, afin d'en déterminer l'intérêt vis-à-vis de la capture réversible du CO₂.

Dans un premier temps, une étude qualitative a présenté l'intérêt de deux techniques d'analyses, la thermographie infrarouge et de la spectroscopie DRIFT, pour la caractérisation des phénomènes thermiques et chimiques mis en jeu lors de l'adsorption/désorption du CO₂ sur des poudres à base d'oxyde de cérium. Les résultats de cette étude, issue d'une collaboration avec le LOF-CNRS-Rhodia et F. Benevides (ISM), nous ont permis de mettre en évidence l'influence des caractéristiques de poudres modèles sur la capture du CO₂ et d'identifier la nécessité d'une méthode d'analyse quantitative :

- **influence de la surface spécifique** sur l'exothermicité liée à l'adsorption du CO₂ à la surface de l'oxyde de cérium. La capture du CO₂ par l'oxyde de cérium est donc un phénomène de surface. *Nécessité de quantifier la capacité d'adsorption du CO₂ par l'oxyde de cérium afin de valider l'influence de la surface spécifique,*
- lors de l'application de plusieurs cycles CO₂/N₂, la quantité de chaleur dégagée lors de la première adsorption sous flux de CO₂ est supérieure à celle dégagée au cours des cycles suivants. La **capture du CO₂ par les poudres à base de CeO₂ n'est donc pas totalement réversible à 25 °C**. *Nécessité de quantifier la capacité de désorption du CO₂ par l'oxyde de cérium,*
- **influence de la composition des poudres** à base de CeO₂ (dopage) sur les phénomènes thermiques, cinétiques et chimiques liés à l'adsorption du CO₂. Le dopage des poudres à base de CeO₂ peut influencer sur leur basicité et la mobilité en oxygène, qui sont des propriétés intimement liées à la capture réversible du CO₂. *Il subsiste la nécessité de quantifier le phénomène de capture réversible du CO₂ sur des CeO₂ dopés afin de valider l'influence de la composition,*
- **présence de polluants atmosphériques (eau et CO₂) à la surface des poudres à base de CeO₂, non désorbables à température ambiante**. *Nécessité de réaliser un traitement thermique des poudres à base d'oxyde de cérium afin d'activer leurs surfaces en vue de la quantification de la capture du CO₂.*

Les observations émises à l'aide de ces techniques qualitatives, nous ont donc permis d'orienter au mieux notre étude de la quantification de l'adsorption/désorption du CO₂ sur nos poudres à bases d'oxyde de cérium, constituant l'un des objectifs de ces travaux de thèse.

Dans un second temps, nous avons développé à l'ICMCB une technique d'analyse quantitative de l'adsorption/désorption du CO₂ par les poudres à base d'oxyde de cérium, afin de répondre aux objectifs de ces travaux de thèse. L'analyse thermogravimétrique sous flux de CO₂ (ATG-CO₂) nous permet ainsi de :

- réaliser un **prétraitement en température (25 à 500 °C)** des poudres à base de CeO₂ sous flux d'azote, afin d'activer la surface des matériaux en vue de l'adsorption du CO₂,
- **soumettre l'échantillon à un flux de CO₂ à température ambiante** afin de déterminer la quantité de CO₂ adsorbé par des poudres à base de CeO₂,
- **soumettre l'échantillon ainsi traité à un flux de N₂ à température ambiante** afin de déterminer la quantité de CO₂ désorbé.

Les premières caractérisations par ATG-CO₂ sur des poudres modèles (Rhodia) ont permis de confirmer l'absence de réversibilité totale de l'adsorption du CO₂ à température ambiante (sous flux de N₂). Cette observation nous a conduits à proposer trois grandeurs liées à la capture du CO₂ par des poudres à base de CeO₂ :

- la **capacité maximale d'adsorption** du CO₂ (Ads_{max}) correspondant à la quantité maximale de CO₂ adsorbé par le matériau sous flux de CO₂,

- la **capacité d'adsorption faible** du CO₂ (Ads_{faible}) correspondant à la partie réversible de l'adsorption du CO₂ à température ambiante : attribuée à la formation d'espèces hydrogénocarbonates et carbonates pontés lors de la capture du CO₂,
- la **capacité d'adsorption forte** du CO₂ (Ads_{faible}) correspondant à la partie réversible de l'adsorption du CO₂ à température ambiante : attribuée à la formation d'espèces carbonates monodentates, bidentates et polydentates lors de la capture du CO₂.

Dans une dernière partie, l'ATG-CO₂ a été appliquée à la quantification de l'adsorption/désorption du CO₂ sur les poudres à bases d'oxyde de cérium synthétisées par voie solvothermale sous- et supercritique.

Une brève étude en spectroscopie DRIFT sur des poudres de CeO₂ synthétisées dans l'eau et les alcools sous- et supercritiques a permis de valider la **nécessité d'un prétraitement thermique sous N₂ à 500 °C afin d'activer la surface des échantillons** (désorption de la quasi-totalité de l'eau, du CO₂ et des greffons organiques dus à l'alcool). Cette température a donc été choisie pour le prétraitement thermique sous N₂ lors de la caractérisation des poudres à base de CeO₂ synthétisées en voie solvothermale sous- et supercritique par ATG-CO₂.

Cette étude par ATG-CO₂ a permis de confirmer que la **capture du CO₂ sur l'oxyde de cérium pur** est avant tout un phénomène surfacique : **la capacité d'adsorption maximale du CO₂ à T_{amb} augmente avec la surface spécifique du matériau.**

A ce titre, les poudres de CeO₂ synthétisées dans les alcools à partir d'ammonium nitrate de cérium à 300 °C et 24,5 MPa ($t_s = 55$ s) permettent d'atteindre des capacités d'adsorption maximales du CO₂ à 25 °C avoisinant les 50 mg de CO₂ par g de poudre.

Ainsi, cette étude a permis de proposer pour la première fois une technique simple de quantification de la capture du CO₂ par les poudres à base d'oxyde de cérium : l'ATG-CO₂. Cette technique a permis de démontrer l'influence des surfaces des poudres de CeO₂ vis-à-vis de leur performance pour la capture du CO₂.

Ces travaux ouvrent donc la voie à la formulation de matériaux à base d'oxyde de cérium optimisés pour la capture du CO₂ (oxyde de cérium dopé ou hybrides à base d'oxyde de cérium et polyéthylèimine, par exemple).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] C. Leci. Development requirements for absorption processes for effective CO₂ capture from power plants. *Energy Convers. Manage.* **1997**, *38*, S45–S50.
- [2] H. Herzog, *An introduction to CO₂ separation and capture technologies*, **1999**, récupéré le 6 juin 2012. http://sequestration.mit.edu/pdf/introduction_to_capture.pdf.
- [3] R. Barchas, R. Davis. The Kerr-McGee/ABB Lummus Crest technology for the recovery of CO₂ from stack gases. *Energy Convers. Manage.* **1992**, *33*, 333–340.
- [4] S. Shen, X. Chen, S. Kawi. CO₂ adsorption over Si-MCM-41 materials having basic sites created by postmodification with La₂O₃. *Langmuir* **2004**, *20*, 9130–9137.
- [5] J. Chang Kim, H.-X. Li, C.-Y. Chen, M. Davis. Base catalysis by intrazeolitic cesium oxides. *Microporous Mater.* **1994**, *2*, 413–423.
- [6] P. Hathaway, M. Davis. Base catalysis by alkali-modified zeolites. I. Catalytic activity. *J. Catal.* **1989**, *116*, 263–278.
- [7] R. Roque-Malherbe, R. Polanco-Estrella, F. Marquez-Linares. Study of the interaction between silica surfaces and the carbon dioxide molecule. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 17773–17787.
- [8] F. Garcia-Labiano, A. Abad, L. de Diego, P. Gayan, J. Adanez. Calcination of calcium-based sorbents at pressure in a broad range of CO₂ concentrations. *Chem. Eng. Sci.* **2002**, *57*, 2381–2393.
- [9] Y. Lin, Q. Yang, J. Ida. High temperature sorption of carbon dioxide on perovskite-type metal oxides. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2009**, *40*, 276–280.
- [10] W. Liu, N. Low, B. Feng, G. Wang, J. Diniz Da Costa. Calcium precursors for the production of CaO sorbents for multicycle CO₂ capture. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 841–847.
- [11] C.-H. Huang, K.-P. Chang, C.-T. Yu, P.-C. Chiang, C.-F. Wang. Development of high-temperature CO₂ sorbents made of CaO-based mesoporous silica. *Chem. Eng. J.* **2010**, *161*, 129–135.
- [12] R. Bal, B. Tope, T. Das, S. Hegde, S. Sivasanker. Alkali-loaded silica, a solid base: Investigation by FTIR spectroscopy of adsorbed CO₂ and its catalytic activity. *J. Catal.* **2001**, *204*, 358–363.
- [13] D. Wang, X. Ma, C. Sentorun-Shalaby, C. Song. Development of carbon-based "molecular basket" sorbent for CO₂ capture. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 3048–3057.
- [14] X. Wang, X. Ma, V. Schwartz, J. Clark, S. Overbury, S. Zhao, X. Xu, C. Song. A solid molecular basket sorbent for CO₂ capture from gas streams with low CO₂ concentration under ambient conditions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 1485–1492.
- [15] C. Chen, S.-T. Yang, W.-S. Ahn, R. Ryoo. Amine-impregnated silica monolith with a hierarchical pore structure: Enhancement of CO₂ capture capacity. *Chem. Commun.* **2009**, 3627–3629.
- [16] E. Santos, C. Alfonsin, A. Chambel, A. Fernandes, A. Soares Dias, C. Pinheiro, M. Ribeiro. Investigation of a stable synthetic sol-gel CaO sorbent for CO₂ capture. *Fuel* **2012**, *94*, 624–628.
- [17] J. Lavalley. Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules. *Catal. Today* **1996**, *27*, 377–401.
- [18] C. Binet, M. Daturi, J.-C. Lavalley. IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states. *Catal. Today* **1999**, *50*, 207–225.
- [19] R. Juarez, P. Concepcion, A. Corma, H. Garcia. Ceria nanoparticles as heterogeneous catalyst for CO₂ fixation by omega-aminoalcohols. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4181–4183.
- [20] K. Rao, B. Reddy, S.-E. Park. Novel CeO₂ promoted TiO₂-ZrO₂ nano-oxide catalysts for oxidative dehydrogenation of p-diethylbenzene utilizing CO₂ as soft oxidant. *Appl. Catal., B* **2010**, *100*, 472–480.
- [21] C. Binet, A. Jadi, J. Lamotte, J. Lavalley. Use of pyrrole as an IR spectroscopic molecular probe in a surface basicity study of metal oxides. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 123–129.
- [22] C. Binet, A. Badri, M. Boutonnet-Kizling, J. Lavalley. FTIR study of carbon monoxide adsorption on ceria: CO₂-carbonite dianion adsorbed species. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, *90*, 1023–1028.
- [23] M. Daturi, C. Binet, J. Lavalley, H. Vidal, J. Kaspar, M. Graziani, G. Blanchard. Influence of the activation conditions on the elimination of residual impurities on ceria-zirconia mixed oxides. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **1998**, *95*, 2048–2060.

- [24] M. Daturi, C. Binet, J.-C. Lavalley, A. Galtayries, R. Sporcken. Surface investigation on Ce(x)Zr(1-x)O₂ compounds. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 5717–5724.
- [25] M. Daturi, E. Finocchio, C. Binet, J. Lavalley, F. Fally, V. Perrichon. Study of bulk and surface reduction by hydrogen of Ce_xZr_{1-x}O₂ mixed oxides followed by FTIR spectroscopy and magnetic balance. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4884–4891.
- [26] M. Daturi, C. Binet, J. Lavalley, G. Blanchard. Surface FTIR investigations on Ce_xZr_{1-x}O₂ system. *Surf. Interface Anal.* **2000**, *30*, 273–277.
- [27] M. Daturi, E. Finocchio, C. Binet, J.-C. Lavalley, F. Fally, V. Perrichon, H. Vidai, N. Hickey, J. Kaspar. Reduction of high surface area Ce₂-ZrO₂ mixed oxides. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 9186–9194.
- [28] C. Binet, M. Daturi. Methanol as an IR probe to study the reduction process in ceria-zirconia mixed compounds. *Catal. Today* **2001**, *70*, 155–167.
- [29] J. Stubenrauch, E. Broscha, J. Vohs. Reaction of carboxylic acids on CeO₂(111) and CeO₂(100). *Catal. Today* **1996**, *28*, 431–441.
- [30] K. Hadjiivanov, G. Vayssilov. Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule. *Adv. Catal.* **2002**, *47*, 307–511.
- [31] G. Jacobs, L. Williams, U. Graham, G. Thomas, D. Sparks, B. Davis. Low temperature water-gas shift: In situ DRIFTS-reaction study of ceria surface area on the evolution of formates on Pt/CeO₂ fuel processing catalysts for fuel cell applications. *Appl. Catal., A* **2003**, *252*, 107–118.
- [32] M. Swanson, V. Pushkarev, V. Kovalchuk, J. D'itri. The dynamic surface chemistry during the interaction of CO with ceria captured by Raman spectroscopy. *Catal. Lett.* **2007**, *116*, 41–45.
- [33] W. Gordon, Y. Xu, D. Mullins, S. Overbury. Temperature evolution of structure and bonding of formic acid and formate on fully oxidized and highly reduced CeO₂(111). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 11171–11183.
- [34] Y. Lykhach, T. Staudt, R. Streber, M. Lorenz, A. Bayer, H.-P. Steinruck, J. Libuda. CO₂ activation on single crystal based ceria and magnesia/ceria model catalysts. *Eur. Phys. J. B* **2010**, *75*, 89–100.
- [35] G. Vayssilov, M. Mihaylov, P. Petkov, K. Hadjiivanov, K. Neyman. Reassignment of the vibrational spectra of carbonates, formates, and related surface species on ceria: A combined density functional and infrared spectroscopy investigation. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 23435–23454.
- [36] Y. Zhai, S. Zhang, H. Pang. Preparation, characterization and photocatalytic activity of CeO₂ nanocrystalline using ammonium bicarbonate as precipitant. *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 1863–1866.
- [37] J. Heintz, J. Bernier. Synthesis and sintering properties of cerium oxide powders prepared from oxalate precursors. *J. Mater. Sci.* **1986**, *21*, 1569–1573.
- [38] J. Jolly, *Préparation et caractérisation haut débit de catalyseurs nanostructurés*, Université de Poitiers, **2010**.
- [39] J. Jolly, B. Pavageau, J. Tatibouet, High throughput characterization of gas/solid systems using infrared thermography *10th International Conference on Quantitative InfraRed Thermography*.
- [40] L. Tolvaj, K. Mitsui, D. Varga. Validity limits of Kubelka-Munk theory for DRIFT spectra of photodegraded solid wood. *Wood Sci. Technol.* **2011**, *45*, 135–146.
- [41] G. Step, M. Petrovichev. Pressure swing adsorption for air separation and purification. *Chem. Pet. Eng.* **2002**, *38*, 154–158.
- [42] F. Lopes, C. Grande, A. Ribeiro, E. Oliveira, J. Loureiro, A. Rodrigues. Enhancing capacity of activated carbons for hydrogen purification. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 3978–3990.
- [43] C. Grande, R. Blom. Dual pressure swing adsorption units for gas separation and purification. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 8695–8699.
- [44] J. Meerman, E. Hamborg, T. van Keulen, A. Ramirez, W. Turkenburg, A. Faaij. Techno-economic assessment of CO₂ capture at steam methane reforming facilities using commercially available technology. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2012**, *9*, 160–171.
- [45] X. Xu, C. Song, J. Andresen, B. Miller, A. Scaroni. Novel polyethylenimine-modified mesoporous molecular sieve of MCM-41 type as high-capacity adsorbent for CO₂ capture. *Energy Fuels* **2002**, *16*, 1463–1469.

- [46] X. Xu, C. Song, J. Andresen, B. Miller, A. Scaroni. Preparation and characterization of novel CO₂ "molecular basket" adsorbents based on polymer-modified mesoporous molecular sieve MCM-41. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *62*, 29–45.
- [47] P. Kumar, S. Kim, J. Ida, V. Gulians. Polyethyleneimine-modified MCM-48 membranes: Effect of water vapor and feed concentration on N₂/CO₂ selectivity. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 201–208.
- [48] G. Chandrasekar, W.-J. Son, W.-S. Ahn. Synthesis of mesoporous materials SBA-15 and CMK-3 from fly ash and their application for CO₂ adsorption. *J. Porous Mater.* **2009**, *16*, 545–551.
- [49] V. Belliere-Baca, V. Harle, J. Jolly, J.-L. Lescuyer, G. Mignani, F. Oukhemanou, B. Pavageau, Capture of localized source of CO₂: Inorganic material design for solid state capture for energy cost-effective process *11th International Conference on Carbon Dioxide Utilization (Dijon)*.

Conclusion générale

L'utilisation des milieux fluides supercritiques pour la synthèse de matériaux est une voie en plein essor permettant d'atteindre un contrôle des caractéristiques des matériaux tout en offrant une technologie transférable à l'échelle industrielle. Cette technologie n'en est cependant encore qu'à ses balbutiements, et de nombreuses études restent à réaliser afin de maîtriser totalement ces milieux de synthèse aux propriétés uniques et les procédés qui leur sont associés.

Dans ce contexte, ces travaux de thèse ont proposé l'étude de paramètres clés pour accompagner le développement de la technologie « fluides supercritiques » mis à profit pour la synthèse de nanomatériaux aux caractéristiques contrôlées. Afin de mener à bien ces objectifs, l'oxyde de cérium a été choisi en tant que matériau modèle pour :

- l'étude de l'influence des milieux réactionnels (solvants et précurseurs), et notamment les milieux alcools encore très peu étudiés pour ces applications,
- l'étude de la fonctionnalisation *in situ* des matériaux *via* des procédés continus,
- l'étude du dopage des matériaux à base d'oxyde de cérium en milieux fluides supercritiques, dont l'état actuel des études se limite au dopage par le zirconium.

Nous avons ainsi proposé un montage simple et efficace pour la synthèse continue d'oxyde de cérium en milieux fluides supercritiques, se positionnant en marge des procédés continus actuels. Les propriétés de ce montage de synthèse continue sont :

- l'utilisation d'une voie unique d'injection, permettant la synthèse de CeO_2 à partir d'une large gamme de solvants (eau et 7 alcools) et de précurseurs (acétate de cérium, nitrate de cérium et ammonium nitrate de cérium),
- l'absence de préchauffeur : les solutions de réactifs sont injectées à température ambiante dans le réacteur où se déroulent les étapes de germination/croissance.

Notre procédé permet de produire jusqu'à 1 g de poudre par heure, et serait transférable à l'échelle préindustrielle, ce qui permet de répondre à l'objectif technologique fixé pour ces travaux de thèse.

L'influence des milieux réactionnels sur la réactivité chimique et le processus de germination/croissance a été étudiée.

Une première étude a permis d'identifier les mécanismes réactionnels liés au choix des solvants :

- **le mécanisme de type hydrothermal dans l'eau** et impliquant une hydrolyse du précurseur (formation de l'hydroxyde de cérium) puis de sa déshydratation afin de former l'oxyde de cérium. Ce mécanisme laisse met en évidence **l'influence du précurseur**. En effet, les ligands de ces derniers vont intervenir aussi bien dans le contrôle de la morphologie que dans la stabilisation des particules de CeO_2 formées afin de limiter leur croissance,
- **le mécanisme de type décomposition thermique dans les alcools**. Lors de ce mécanisme, **le solvant semble être le seul à intervenir pour le contrôle des caractéristiques des NCs de CeO_2 obtenus**, l'influence du précurseur n'ayant pas pu

être observé quant au contrôle de la taille des cristallites, la morphologie ou encore la surface spécifique des matériaux.

Ainsi, les milieux alcools sous- et supercritiques, dont l'utilisation n'avait été que très peu rapportée dans la littérature au début de ces travaux de thèse, offrent un milieu de synthèse unique dans lequel le solvant (l'alcool) intervient également en tant qu'agent de fonctionnalisation de la surface des nanocristaux de CeO_2 synthétisés.

De plus, ils offrent la possibilité de contrôler les caractéristiques des NCs de CeO_2 obtenus (taille de cristallites, surfaces spécifiques et stabilité thermique) par simple variation de la nature de l'alcool (longueur de chaîne carbonée linéaire ou ramifiée).

Cette étude a permis d'élaborer des NCs présentant une gamme de tailles de cristallites (de 3,4 à 6,8 nm), mais également de surfaces spécifiques intéressantes (de 12 à 190 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). Enfin, la synthèse dans les alcools longs permet d'atteindre une stabilité thermique des NCs au-delà de 500 °C sans phénomène de frittage notable.

Les observations tirées de la synthèse dans les alcools a permis d'ouvrir une nouvelle voie de fonctionnalisation *in situ* en milieux fluides supercritiques encore inexploree à ce jour : **la fonctionnalisation de l'oxyde de cérium en continu par les alcools et leurs dérivés en milieux fluides supercritiques**. Ainsi, une étude de la fonctionnalisation des NCs de CeO_2 par les amino-alcools dans l'éthanol supercritique a été présentée dans le [Chapitre IV](#).

Ces travaux ont permis de mener à bien le greffage *in situ* de trois amino-alcools à la surface de l'oxyde de cérium lors de la synthèse continue dans l'éthanol supercritique. Ces NCs ont des tailles de cristallites inférieures à 4 nm et proposent des fonctions amines à leur surface. Ils se présentent donc comme des matériaux de choix pour réaliser une chimie ultérieure à la surface de l'oxyde de cérium pour former des matériaux hybrides, par exemple.

Le dopage *in situ* de l'oxyde de cérium par synthèse solvothermale a également été envisagé au cours de ce chapitre. Notre étude a permis de déterminer des conditions opératoires propices à la synthèse de poudres dopées à base d'oxyde de cérium :

- le **mélange eau/isopropanol à 250 °C, 23 MPa et $t_s < 2$ min**, permet de synthétiser des poudres d'**oxyde de cérium dopées par le calcium**, avec des taux d'insertion de calcium dans la maille cristalline de CeO_2 allant de **5 à 30 %**.
- le solvant **eau à 400 °C et 24,5 MPa** permet de synthétiser des poudres de CeO_2 dopées par le **zirconium, le lanthane et/ou le praséodyme jusqu'à 10 %** d'élément dopant. Ces matériaux peuvent être obtenus pour des temps de réaction très courts (**inférieurs à 10 s**)

Des études complémentaires restent cependant à réaliser afin de comprendre les mécanismes liés au dopage de l'oxyde de cérium dans ces milieux et afin d'optimiser les paramètres opératoires du dopage dans l'eau supercritique (augmentation de la température, diminution des temps de séjour, ...).

Enfin, un cinquième objectif avait été fixé pour ces travaux de thèse : l'étude de la capture réversible du CO_2 à la surface de l'oxyde de cérium. A ce titre, le [Chapitre V](#) présente pour la première fois une méthode de quantification de l'adsorption et de la désorption du CO_2 à la surface de nanoparticules de CeO_2 , basée sur la technique ATG : **l'ATG- CO_2** .

En effet, nous avons développé à l'ICMCB une technique de la quantification réversible du CO₂ permettant de soumettre l'échantillon à :

- **un traitement thermique (jusqu'à 500 °C) sous flux de N₂** permettant d'activer la surface du matériau (eau, CO₂ et greffons organiques) en vue de l'adsorption du CO₂,
- **un flux de CO₂ à température ambiante**, afin de quantifier l'adsorption du CO₂ par l'échantillon,
- **un flux de N₂ à température ambiante**, afin de quantifier la désorption du CO₂ adsorbé par l'échantillon.

Les caractérisations réalisées à l'aide de l'ATG-CO₂ sur des poudres modèles industrielles et synthétisées par voie hydro/solvothermale, ont permis de déterminer les points clés de la capture du CO₂ par CeO₂ :

- **un traitement thermique à 500 °C est nécessaire afin d'activer de manière optimale la surface de CeO₂ en vue de la capture réversible du CO₂** (désorption des espèces « polluantes » de surface permettant de libérer des sites d'adsorption pour l'interaction entre l'oxyde et le CO₂),
- **augmentation de la capacité d'adsorption du CO₂ avec la surface spécifique du matériau**, prouvant que la capture du CO₂ est un phénomène essentiellement surfacique. A ce titre, les NCs de CeO₂ synthétisés dans les alcools à longue chaîne carbonée, développant de hautes surfaces spécifiques (S_{sp} jusqu'à 190 m².g⁻¹), permettent d'atteindre des **capacités d'adsorption de 50 mg de CO₂ par g d'adsorbant**,
- **réversibilité de la capture du CO₂ non-totale à 25 °C sous flux de N₂**. Ce phénomène indique la présence d'espèces carbonates stables à la surface de l'oxyde de cérium nécessitant d'imposer une température au système afin de désorber totalement le CO₂ de la surface de CeO₂ (probablement supérieure à 100 °C). A ce titre, les poudres synthétisées dans les alcools à chaînes longues permettent de **stabiliser jusqu'à 22 mg de CO₂ par g de CeO₂** suite à l'application d'un flux de CO₂ à 25 °C.

En perspective, cette étude a ouvert la voie à une nouvelle technique de fonctionnalisation de l'oxyde de cérium *in situ* par voie solvothermale *via* l'utilisation des alcools sous- et supercritiques et de leurs dérivés. Cette méthode permet d'envisager le greffage de fonctions diverses à la surface de l'oxyde de cérium permettant de réaliser une chimie ultérieure pour l'élaboration de matériaux hybrides à base de CeO₂, par exemple.

ANNEXES

Sommaire

ANNEXES

ANNEXE I. Caractéristiques et propriétés physico-chimiques des milieux fluides supercritiques...	227
ANNEXE II. La microfluidique supercritique – Un outil de synthèse et de caractérisation pour les milieux fluides supercritiques	231
ANNEXE III. Corrosion des réacteurs dans l'eau – Stratégie opératoire	234
ANNEXE IV. Diffractogrammes RX des poudres synthétisées dans l'eau à partir de l'acétate de cérium à 23 MPa et différentes températures	237
ANNEXE V. Stabilité thermique des surfaces de l'oxyde de cérium modifiées par les alcools sous- ou supercritiques	238
ANNEXE VI. Capture du CO ₂ : Procédés industriels (voie liquide) et capture sur solides.....	243
A.VI-1. Les procédés industriels de capture du CO ₂	243
A.VI-1.1. <i>Le procédé post-combustion</i>	243
A.VI-1.2. <i>Le procédé pré-combustion</i>	243
A.VI-1.3. <i>Le procédé d'oxy-combustion</i>	244
A.VI-1.4. <i>Comparaison des procédés</i>	245
A.VI-2. La capture réversible du CO ₂ par des adsorbants solides	246
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	249

ANNEXE I. Caractéristiques et propriétés physico-chimiques des milieux fluides supercritiques

Transition supercritique

La **Figure A-1** permet d'avoir une représentation visuelle de la transition d'un fluide en équilibre gaz-liquide vers le domaine supercritique. Ces images correspondent à la transition d'un mélange diphasique CO₂ gazeux/CO₂ liquide vers le CO₂ supercritique. Cette expérience a été réalisée par Poliakoff en utilisant un procédé mis au point par Guenoun *et al.* [1, 2]. Le dioxyde de carbone est placé dans une enceinte en acier inoxydable munie de deux fenêtres en saphir. La cellule est montée avec un thermostat de haute précision en cuivre qui peut être chauffé et refroidi rapidement à l'aide d'un élément Peltier. Les images sont enregistrées à l'aide d'une caméra vidéo CCD.

Dans un premier temps, l'enceinte du réacteur est remplie de CO₂ de manière à se trouver sur la courbe d'équilibre liquide-vapeur. On observe ainsi les phases gaz et liquide à l'équilibre dans la cellule (**Figure A-1.1**). Tandis que la température augmente, on observe une expansion du liquide (**Figure A-1.2**) rendant les deux phases moins distinctes (**Figure A-1.3**) jusqu'à former une seule phase supercritique (**Figure A-1.4**). On observe ensuite le processus inverse lors du refroidissement du système jusqu'à la séparation de phase, en liquide et gaz (**Figure A-1.5 et 6**).

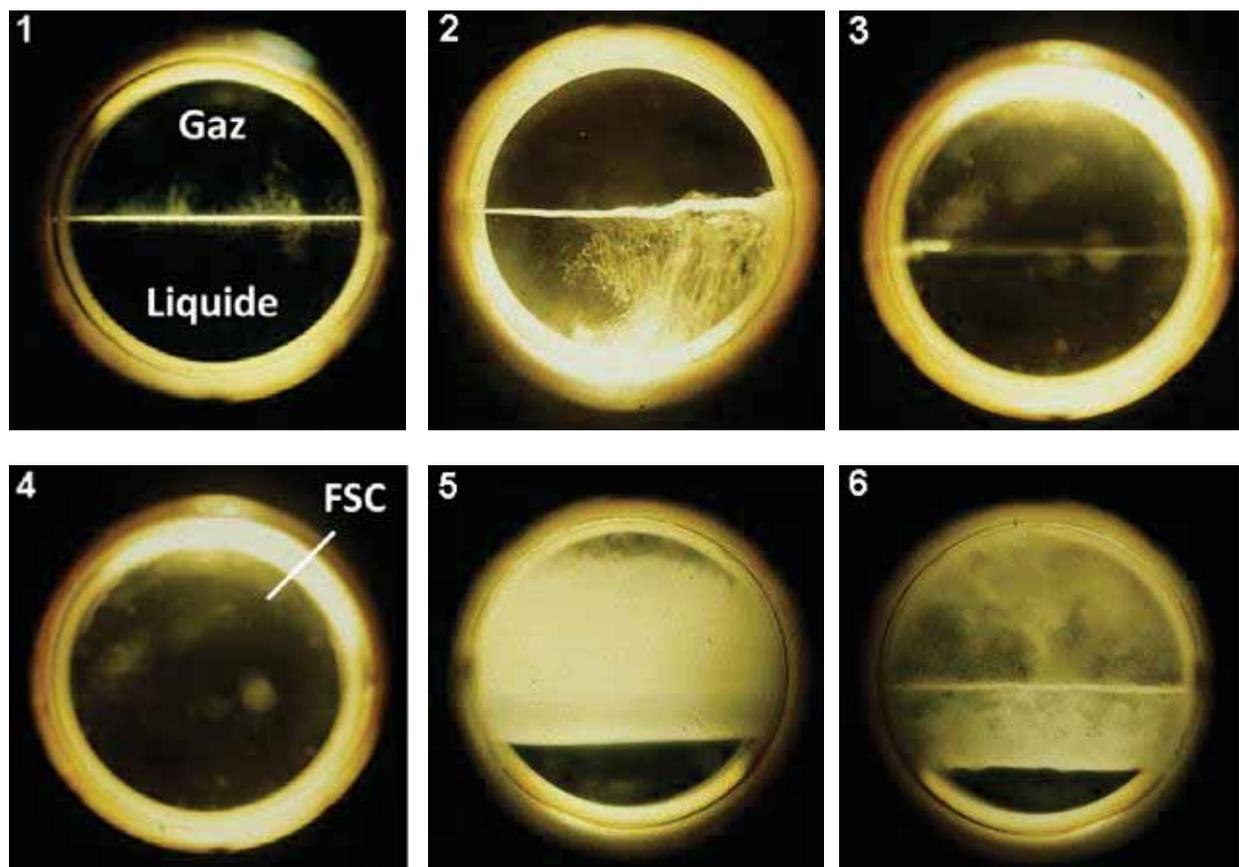


Figure A-1. Observation de l'évolution d'un système diphasique CO₂ liquide/gaz en fonction de la température. Images 1 à 3 : $T < T_c$ (augmentation de la température) ; image 4 : $T > T_c$ (domaine supercritique) ; Image 5 à 6 : $T < T_c$ (diminution de la température). FSC : Fluide SuperCritique.

Propriétés dans le cas particulier de l'eau supercritique

Nous présentons ici le cas particulier de l'eau en tant que solvant en conditions sous-critiques et supercritiques. La masse volumique du solvant en conditions supercritiques peut être ajustée continuellement depuis des valeurs comparables à celles des liquides jusqu'à celles des gaz sans transition de phase en faisant varier la pression et la température. D'autres propriétés physico-chimiques importantes de l'eau peuvent être également être ajustées en fonction de la pression et de la température, comme l'indiquent les données du **Tableau A-1** [3]. Ces propriétés uniques peuvent être mises à profit dans un large éventail de réactions chimiques mais doivent également être prises en compte lors de l'élaboration de procédés en milieux fluides supercritiques.

Tableau A-1. Propriétés physico-chimiques de l'eau en fonction de la pression et de la température.

	Eau dans les CNTP	Eau sous-critique	Eau supercritique		Vapeur surchauffée
T (°C)	25	250	400	400	400
p (MPa)	0,1	5	25	50	0,1
ρ (g.cm ⁻³)	0,997	0,80	0,17	0,58	0,0003
ϵ	78,5	27,1	5,9	10,5	1
pK_w	14,0	11,2	19,4	11,9	-
c_p (kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	4,22	4,86	13	6,8	2,1
η (mPa.s)	0,89	0,11	0,03	0,07	0,02

La constante diélectrique élevée de l'eau (ϵ) à température ambiante (78,5 à 25 °C) en fait un bon solvant pour les solides à liaisons ioniques (tels que KCl, Na₂SO₄ ou NaOH) tandis que les substances organiques (cyclohexane par exemple) et gaz (O₂ par exemple) – apolaires - sont très faiblement solubles. En revanche, la valeur de ϵ chute drastiquement en conditions supercritiques ($\epsilon = 6$ à 400 °C et 25 MPa) permettant à l'eau supercritique de se comporter presque comme un solvant non-aqueux. L'eau supercritique permet ainsi de solubiliser des molécules organiques insolubles à température ambiante. Cette propriété a été exploitée notamment pour réaliser la fonctionnalisation de matériaux inorganiques en milieux fluides supercritiques [4]. La solution aqueuse initiale de précurseur métallique peut alors solubiliser en conditions supercritique des ligands organiques bien souvent insolubles à température ambiante. La solubilité de certains matériaux inorganiques dans l'eau supercritique est également améliorée à haute pression, comme dans le cas du quartz (SiO₂) dont la solubilité a été étudiée en fonction de la pression et de la température (**Figure A-2**) [5]. Notons cependant que cette augmentation de la solubilité des matériaux inorganiques est généralement très dépendante la pression. En effet, pour des pressions proches de la pression critique de l'eau ($p_c < p < 30$ MPa), la solubilité des matériaux inorganiques atteint un maximum en domaine sous-critique ($T < T_c$) avant de chuter en domaine supercritique ($T > T_c$). Ce phénomène est responsable de la forte sursaturation observée lors de la synthèse de matériaux inorganiques en milieux supercritiques, comparée à la synthèse en milieux sous-critiques, comme il l'a été démontré dans le **Chapitre I**.

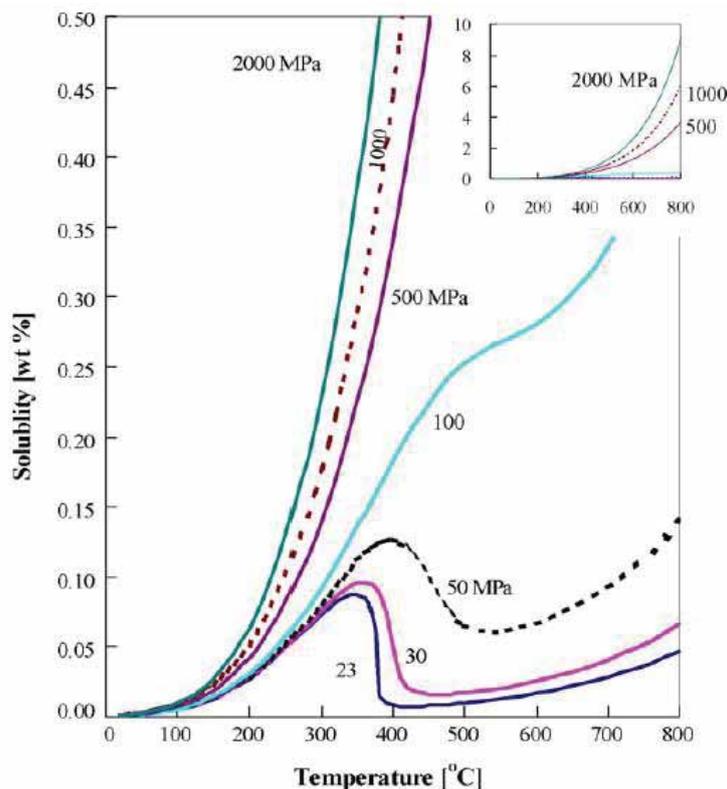


Figure A-2. Solubilité du quartz (SiO_2) dans l'eau en fonction de la température et de la pression.

Dans son domaine supercritique, l'eau présente de très hautes capacités thermiques massiques c_p ($29,2 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 400 °C et 29 MPa), et des variations de pression et de température permettent d'ajuster continuellement sa capacité calorifique sur un large domaine. Cette propriété pourrait, par exemple, diminuer les problèmes de « points chauds » dans le cas des réactions hautement exothermiques, telles que les oxydations partielles dans l'eau supercritique.

La viscosité dynamique η de l'eau, quant à elle, chute à un dixième de sa valeur « normale » pour des conditions supercritiques modérées ($\eta = 0,07 \text{ mPa.s}$ à 400 °C et 50 MPa). Le coefficient d'autodiffusion de la matière (soluté non dissous dans le solvant eau) étant inversement proportionnel à la viscosité du solvant [6], il est donc possible de tirer avantage d'une plus basse viscosité pour des réactions telles que l'hétérocatalyse, dans laquelle le rendement est souvent limité par le transfert de masse vers et à partir des centres actifs.

Enfin, le produit ionique K_w de l'eau est l'une des propriétés les plus importantes. Celui-ci est décrit l'autoprotolyse de l'eau ($\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HO}^-$) et est régi par l'Equation A.1, où a correspond à l'activité des espèces [6]. Pour plus de clarté, le produit ionique est souvent représenté par son pK_w (avec $pK_w = -\log(K_w)$).

$$K_w = a(\text{H}^+) a(\text{HO}^-) \quad (\text{A.1})$$

Comme le produit ionique de l'eau est grandement dépendant de la température et de la masse volumique, cette propriété peut être utilisée pour optimiser des réactions acido-basiques. A $pK_w \leq 14$, l'eau sera un milieu réactionnel convenable pour des réactions hétérolytiques, tandis qu'à $pK_w \geq 14$, elle conviendra mieux pour des réactions homolytiques [7]. La transition d'hétérolytique à homolytique est toutefois atténuée et n'est pas brutalement démarquée.

Cependant, bien que cette propriété soit avantageuse lorsqu'utilisée pour une réaction acido-basique préméditée, elle peut également être à l'origine de la corrosion des réacteurs. En effet, le produit ionique peut subir une augmentation de 10^{-14} à température ambiante à 10^{-11} en conditions sous critiques ($K_w = 10^{-11,4}$ à 320 °C et 25 MPa) ou supercritiques à hautes pressions ($K_w = 10^{-11,9}$ à 400 °C et 50 MPa), comme représenté en [Figure A-3](#) [8]. Dans ces conditions, la dissociation des espèces acides ou basiques est facilitée, conduisant à des concentrations beaucoup plus importantes de H^+ ou OH^- , respectivement. Cela a pour conséquence de favoriser la dissolution des oxydes de protection des réacteurs (couche passivante), et accélère la corrosion [9]. Afin d'éviter la dégradation des réacteurs pour les procédés en milieu eau supercritique, mais également la pollution des produits de synthèse, il est indispensable de prendre en considération ce phénomène (cf. [ANNEXE III](#) pour plus d'informations).

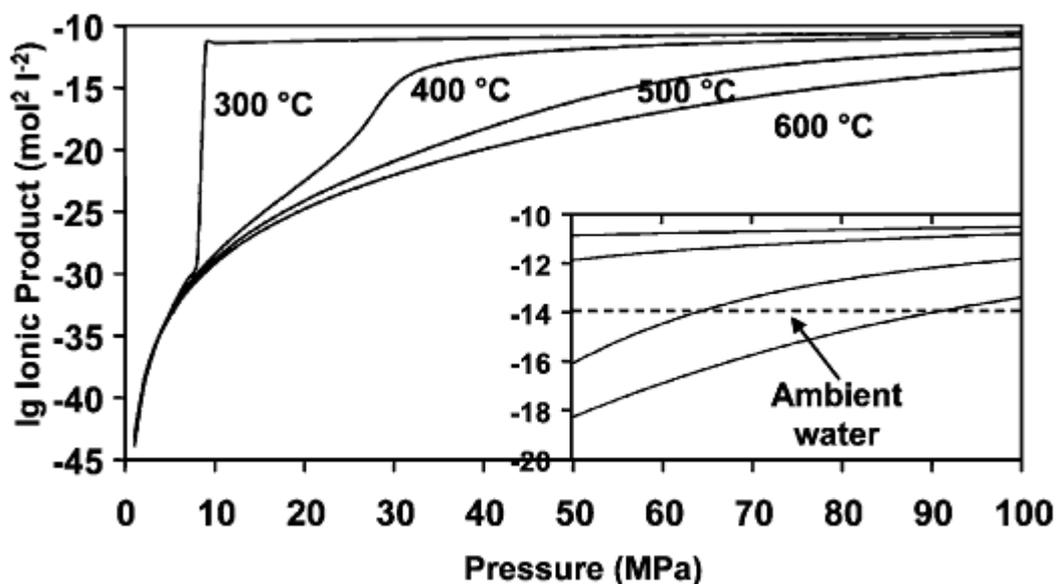


Figure A-3. Produit ionique de l'eau à différentes température en fonction de la pression. A basses pressions, l'eau se comporte comme un solvant apolaire avec une faible auto-dissociation. Des hautes pressions peuvent augmenter le produit ionique à des valeurs supérieures à celle de l'eau aux conditions ambiantes. Ici le produit ionique est représenté sous sa forme logarithmique ($Ig = \log(K_w)$).

ANNEXE II. La microfluidique supercritique – Un outil de synthèse et de caractérisation pour les milieux fluides supercritiques

A ce jour, les procédés continus ou batch se déroulant en milieux fluides supercritiques font pour la plupart appel à des réacteurs en acier, de l'échelle du millilitre au litre. Ces montages sont parfaitement appropriés pour l'étude des réactions chimiques, la synthèse de nanostructures ou le développement de procédé, mais ne permettent pas de faire de caractérisation *in-situ*. Il existe tout de même quelques exemples dans la littérature d'utilisation d'analyse synchrotron en diffraction des rayons X couplée à des réacteurs millifluidiques pour l'étude de la formation de différents oxydes en milieux fluides supercritiques [10, 11, 12, 13]. Cependant, l'implémentation de techniques de caractérisations conventionnelles ou encore les études de *screening* et l'optimisation des conditions de synthèse restent difficiles à mettre en œuvre dans ces procédés. Afin d'outrepasser ces limitations, l'outil microfluidique connaît une émergence réelle dans l'étude des procédés en milieux FSCs.

La microfluidique a permis de nombreuses avancées dans la recherche biologique et chimique, notamment *via* l'intégration de système analytiques [14] pour de la manipulation de cellules [15], des essais biochimiques, des synthèses chimiques [16, 17] et la synthèse de nano et microstructures [18, 19, 20, 21]. Cependant, les réacteurs microfluidiques et leur outils associés n'ont été que très récemment rendu compatible avec les hautes pressions et les hautes températures [22, 23, 24].

Dans un premier temps, le développement de microsystèmes compatibles avec les milieux fluides supercritiques s'est fait *via* l'utilisation de tubes capillaires (acier inoxydable ou silice) afin d'accéder le plus simplement possible à des écoulements dont la taille caractéristique est de l'ordre de 10 à 300 μm . Les montages expérimentaux ont été basés sur ceux utilisés en millifluidique, n'apportant généralement qu'une diminution des dimensions caractéristiques (volume de réacteur, diamètre des tubes) du procédé (Figure A-4). Ils proposent néanmoins une solution économique et une approche simple pour la réalisation de procédés continus en haute pression ainsi qu'un contrôle des paramètres expérimentaux (temps de résidence, etc.) [25]. De plus, il est possible de combiner les systèmes capillaires en silice afin de générer des structures *co-flow* pour le mélange des réactifs, la création de microstructures hydrodynamiques [26, 27, 28] et la synthèse de nanomatériaux (Figure A-4) [29, 30]. Cependant, ces procédés conservent les désavantages de la millifluidique avec notamment le manque de flexibilité pour le design des montages ou encore une intégration difficile des techniques courantes de caractérisation quand des tubes en inox sont utilisés.

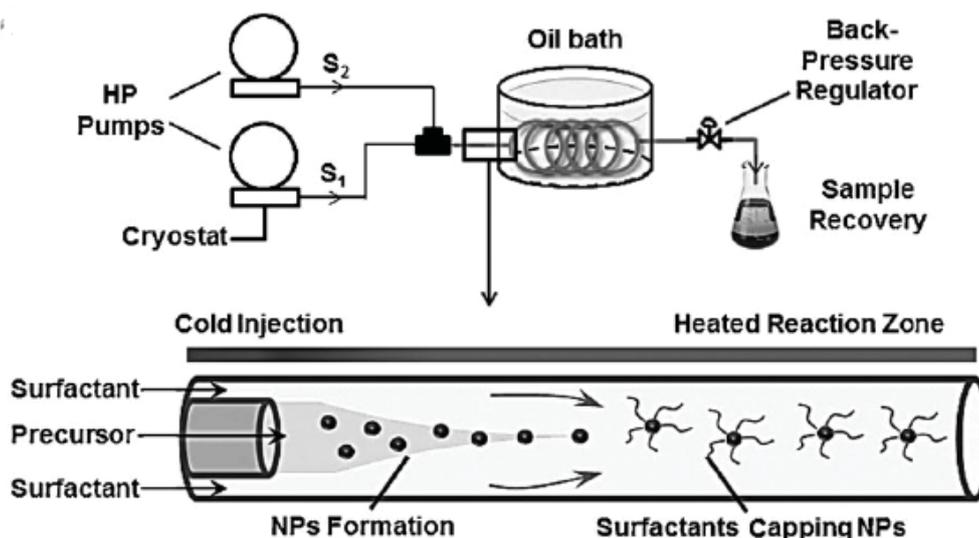


Figure A-4. Haut : Montage expérimental en microfluidique supercritique. Bas : Représentation de la méthode d'injection *co-flow*. HP = Haute Pression, S_1 = Solution de précurseurs, et S_2 = Solution de ligands [29].

Les microréacteurs sur puce (« on chip ») permettent, quant à eux, de surmonter ces limitations, en proposant un large choix de designs, avec des structures en deux ou trois dimensions. Les microsystèmes classiques sont fait en polymères, tel que le PDMS, et ne sont donc pas adaptés aux procédés FSC en raison de leur faible résistance à la pression et à la température. De nombreuses stratégies alternatives ont été développées par les chercheurs afin d'adapter les microréacteurs aux conditions supercritiques, nécessitant des matériaux de fabrication plus robustes.

Dans un premier temps, des microréacteurs en métaux ont été développés et leur efficacité a été démontrée pour de nombreuses applications en synthèse chimique (**Figure A-5.a.**) [31, 32]. Ces microréacteurs permettent d'atteindre des conditions de température-pression allant jusqu'à 650 °C et 25 MPa [33, 34]. Cependant, les techniques de fabrication (micro-usinage) limitent les tailles de canaux à plusieurs dizaines voire centaines de micromètres. De plus, à l'instar des réacteurs millifluidiques en acier, l'intégration des techniques de caractérisation *in situ* reste difficile.

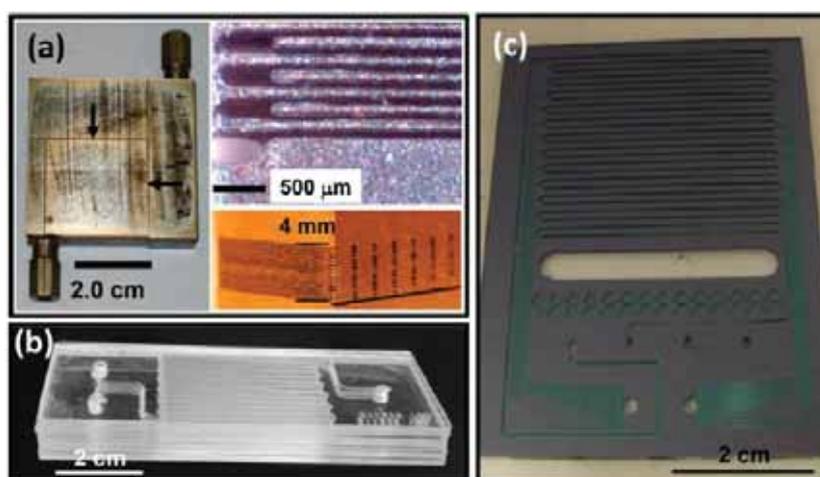


Figure A-5. Exemples de microréacteurs (a) métalliques, (b) verre/verre [35], et (c) silice/Pyrex [36].

Les microréacteurs verre/verre ont également été étudiés pour l'application aux milieux fluides supercritiques (**Figure A-5.b.**) [35]. Il présente l'avantage de fournir un accès optique facile, autorisant de nombreuses techniques de caractérisation *in situ*. Cependant,

bien que ces réacteurs puissent supporter de haute pression [37], la faible conductivité thermique du verre limite les applications nécessitant un bon transfert de chaleur. De fait, ce type de microsystèmes est surtout utilisé pour des applications en CO₂ supercritique, dans un faible domaine de températures (20 – 100 °C).

Les microréacteurs fabriqués en silicium et Pyrex (gravure des canaux dans le silicium suivi par un collage anodique avec du Pyrex), présentent de bonnes propriétés thermiques, chimiques et de tenue en pression (Figure A-5.c.) [38]. De plus, la face en Pyrex propose un accès optique direct pour l'analyse *in situ*. Ces microsystèmes proposent donc un excellent compromis entre les réacteurs métalliques et verre/verre. Enfin, ces réacteurs à base de Pyrex et de silicium offrent l'opportunité de modifier les propriétés de mouillabilité des microcanaux, grâce aux larges possibilités de chimie du silane pour la modification des surfaces [39, 40].

La Figure A-6 présente un montage typique de microfluidique supercritique disponible à l'ICMCB avec les diverses possibilités d'analyses *in situ* (Raman, microscopie optique, etc.) et en ligne (spectroscopie UV/Visible, DLS, etc.) offertes par l'utilisation des microréacteurs FSCs.

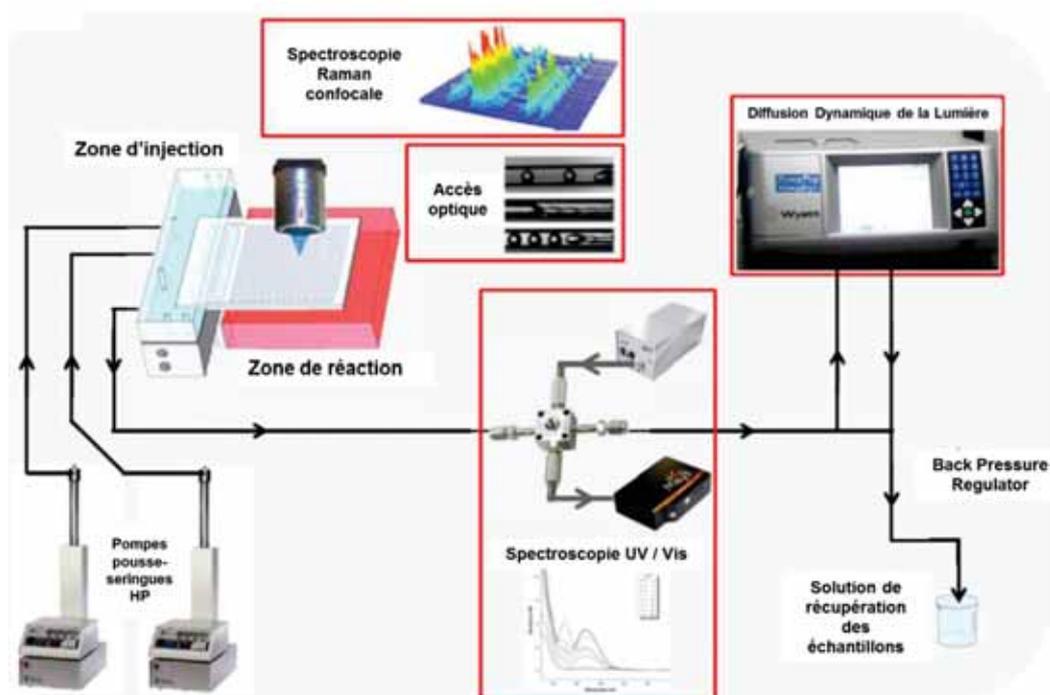


Figure A-6. Montage expérimental en microfluidique supercritique développé à l'ICMCB. Microréacteurs HP/HT (Si-Pyrex) couplés avec techniques de caractérisation *in situ* et en ligne [41].

Du fait des faibles quantités produites *via* ces méthodes, l'utilisation de la microfluidique supercritique pour la synthèse de nanocristaux inorganiques a très peu été étudiée et se limite pour l'instant à la compréhension et à l'optimisation des processus et procédés FSCs. Ces procédés ont seulement été utilisés pour la synthèse de quantum dots de CdSe [36], de nanocristaux de InP [42], et dernièrement, pour la séparation des étapes de nucléation/croissance et de fonctionnalisation pour la synthèse de nanocristaux de ZnO aux propriétés optiques avancées [29] et pour l'élaboration de nanocatalyseurs [30].

Les systèmes microfluidiques peuvent donc être perçus comme des outils de caractérisation rapide et « ouverts » des réactions chimiques en milieux fluides supercritiques. Cependant, en raison de leur faible volume de réacteur, ils ne sont pas adaptés pour la production importante de poudre, nécessaire pour la caractérisation complète des matériaux synthétisés (ATG, DRX,...).

ANNEXE III. Corrosion des réacteurs dans l'eau – Stratégie opératoire

Comme il l'a été précisé dans le **paragraphe II-3.1.**, le choix des matériaux utilisés dans les procédés de synthèse en milieux FSCs doivent non seulement tenir compte de la sécurité de l'opérateur (tenue du matériau à pressions et températures élevées) mais également des réalités économiques. En effet, ces matériaux peuvent se révéler très onéreux, et il convient donc d'adapter leur choix en prenant en compte leur tenue mécanique et chimique aussi bien que leur coût.

Dans cette optique, de nombreuses études ont vu le jour au cours des dernières années concernant la corrosion des réacteurs dans l'eau sous- et supercritique. Elles font suite à la dégradation des procédés continus (réacteurs et zones de transition) observée lors de leur utilisation pour l'oxydation hydrothermale dans l'eau supercritique (SCWO). Cette corrosion impose une durée de vie limitée aux matériaux, pouvant se révéler onéreuse et donc limiter ainsi l'intérêt industriel. Il est à noter que les réactions SCWO imposent des températures élevées de l'eau (500 à 700 °C) et nécessite donc l'utilisation de matériaux plus résistants que l'acier inoxydable, de type Inconel ou Hastelloy (composés majoritairement de nickel et de chrome).

Si l'on extrapole ces résultats à la synthèse de matériaux inorganiques, il paraît évident que ce phénomène doit être pris en considération. En effet, la corrosion peut non seulement causer la dégradation du procédé de synthèse mais surtout la pollution des produits de synthèse.

Néanmoins, ces études ont permis de déterminer les paramètres majeurs causant la corrosion et ont donc proposé des solutions afin d'éviter ou minimiser ces phénomènes. Ces facteurs et leurs interdépendances ont été résumés par Kritzer *et al.* comme représenté en **Figure A-7** [9].

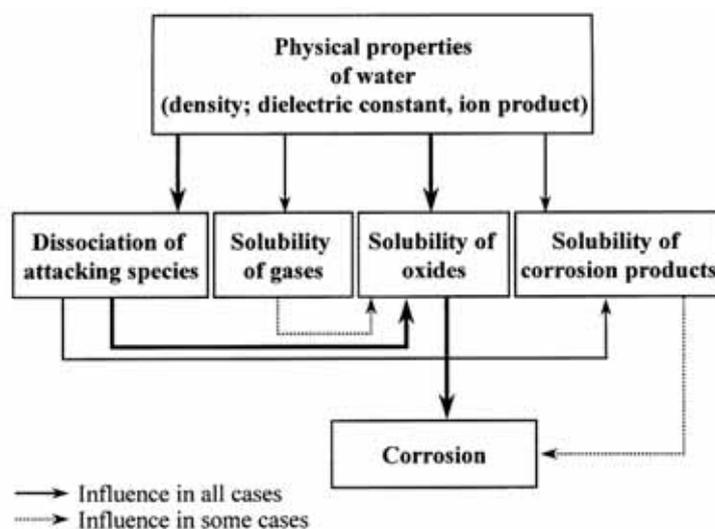


Figure A-7. Interdépendances des facteurs contrôlant la corrosion en solutions aqueuses à haute température

Les propriétés physiques de l'eau, dépendantes de la température et de la pression, jouent un rôle majeur dans les processus de corrosion. En effet, le produit ionique de l'eau, dont la variation avec la température et la pression a été décrite en **ANNEXE I**, demeure un paramètre clé. En effet, autour du point critique, celui-ci augmente drastiquement ($K_w = 10^{-11,4}$ à 320 °C et 25 MPa au lieu de 10^{-14} aux conditions ambiantes) favorisant non seulement la dissociation des espèces attaquant acides ou basiques mais également la dissolution des oxydes de passivation des matériaux du réacteur (majoritairement Cr_2O_3 et

NiO pour l'Inconel, par exemple). En s'appuyant sur l'évolution du produit ionique en fonction de la température et de la pression (Figure A-3), Kritzer a proposé une représentation des domaines de masses volumiques pour lesquels l'eau présente un caractère corrodant (Figure A-8) [8]. Il s'avère que la corrosion générale est relativement faible à des masses volumiques inférieures à 200-300 kg.m⁻³. Ainsi, à 300 °C, une pression de seulement 10 MPa mène déjà à de forts taux de corrosion tandis qu'une pression de 50 MPa est nécessaire à 500 °C afin d'atteindre une forte corrosion.

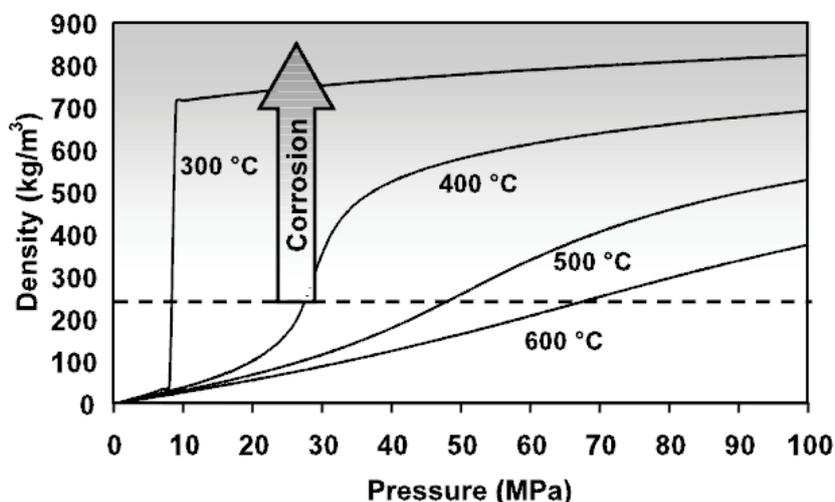


Figure A-8. Domaines de masses volumiques de forte corrosion à différentes températures.

Dès lors, il paraît nécessaire d'adapter les méthodes opératoires afin de minimiser la corrosion des réacteurs lors de la synthèse de matériaux inorganiques dans l'eau.

Les procédés de synthèse continue en milieux fluides supercritiques peuvent être décomposés schématiquement en 4 étapes :

- La mise en conditions expérimentales, durant laquelle le réacteur est porté aux conditions expérimentales de température et de pression.
- La synthèse, durant laquelle les conditions expérimentales dans le réacteur sont fixes. Les réactifs sont injectés dans le réacteur dans lequel il se déroule les étapes de germination et de croissance des matériaux.
- Le nettoyage du système. Dans cette étape, l'injection des réactifs est stoppée et du solvant pur est injecté afin d'éliminer toutes traces de réactifs restants et de produits ayant précipité dans le système (réacteur ou zone froide). Cette phase peut nécessiter des à-coups de pression (montées-descentes en pression brusques) afin de déloger les précipitats.
- L'arrêt du système, durant lequel la température et la pression sont ramenés aux conditions atmosphériques (25 °C ; 0,1 MPa) avant que le flux de solvant soit stoppé.

La synthèse de matériaux inorganiques se déroule dans l'eau supercritique, généralement à 400 °C, entre 23 et 30 MPa. Dans ces conditions, le milieu est faiblement corrosif et les manipulations peuvent se dérouler sans dégradation des réacteurs de type Inconel. En revanche, dans l'eau souscritique (300 °C) le milieu est très corrosif dans le cas des réacteurs à base de Ni et de Cr pour des pressions supérieures à 10 MPa. La synthèse dans ces conditions doit être évitée autant que possible. Dans ce cas, l'utilisation d'un réacteur en acier inoxydable est préférée. Il est non seulement plus économique que l'Inconel mais permet également une pollution plus faible des solutions traitées, le chrome étant l'élément le plus facilement corrodé [43].

La mise en conditions expérimentales et l'arrêt du système, quant à eux, doivent suivre un processus bien défini (Figure A-9). En effet, si le milieu est en pression tandis que sa température varie entre 200 et 400 °C, celui-ci passera par la zone de forte corrosion (Voie A). Il est donc préférable de rester en phase vapeur (faible densité) lors de la montée en température puis de monter en pression une fois la température de travail atteinte. De même, lors de l'arrêt du système, il est préférable de diminuer la température avant de descendre en pression afin d'éviter la zone de corrosion (Voie B).

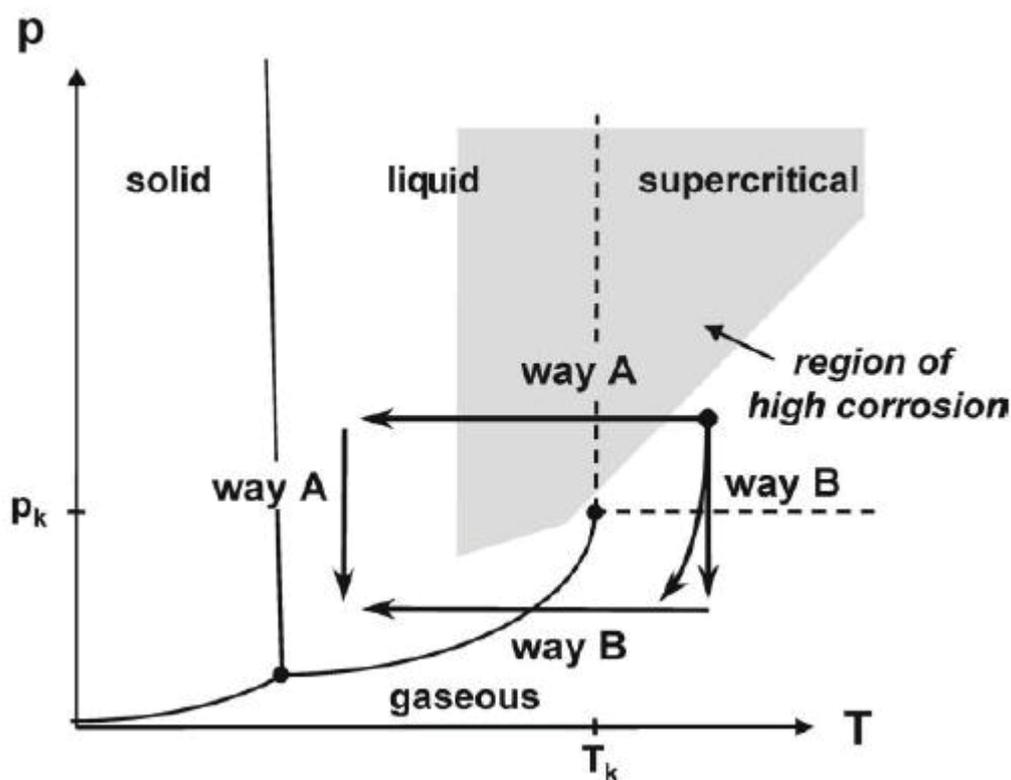


Figure A-9. Stratégie de refroidissement d'un procédé supercritique. La voie A (refroidissement puis expansion) croise le domaine p-T dans lequel a lieu une forte corrosion. La voie B correspond dans premier à l'expansion de la solution supercritique, menant à une phase vapeur de faible densité, moins corrosive. La seconde étape est le refroidissement de cette vapeur à température ambiante. La stratégie de mise en condition peut être obtenue en inversant le sens des flèches pour chacune des voies.

Enfin, la phase de nettoyage reste la plus problématique. En effet, lors de ce processus, il est en général nécessaire de réaliser des à-coups de pression, en température. La vitesse des fluides s'accroissant lors du relâchement de la pression, le milieu aura plus de mal à atteindre la température de travail résultant en des températures situées dans la zone de corrosion. Il est donc préférable de réaliser les lavages avec un autre solvant (type alcool par exemple) plutôt que dans l'eau, afin d'éviter le phénomène.

ANNEXE IV. Diffractogrammes RX des poudres synthétisées dans l'eau à partir de l'acétate de cérium à 23 MPa et différentes températures

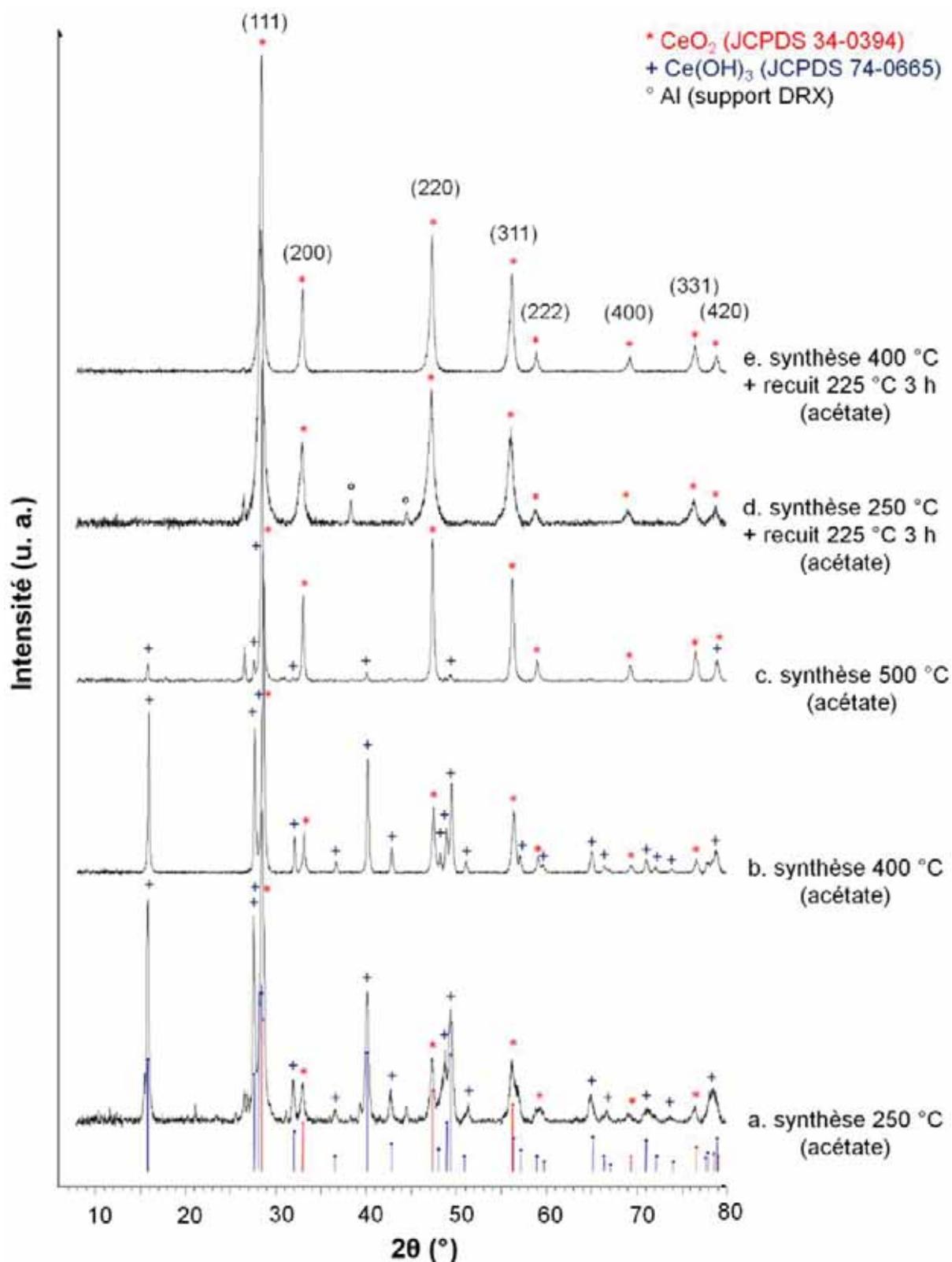


Figure A-10. Diffractogrammes RX des poudres synthétisées dans l'eau à partir de l'acétate de cérium à 23 MPa ($t_s < 2$ min) et différentes températures : (a) 250 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C, (d) recuit de la poudre a et (e) recuit de la poudre b

Adapté à partir de la thèse de D. Mesgisch, Université de Bordeaux, 2010

ANNEXE V. Stabilité thermique des surfaces de l'oxyde de cérium modifiées par les alcools sous- ou supercritiques

La stabilité thermique des greffons à la surface des poudres d'oxyde de cérium synthétisées dans les alcools à 300 °C et 24,5 MPa a été étudiée en ATG-MS.

Dans un premier temps, l'étude s'est portée sur la stabilité thermique des espèces greffées sur les NCs de CeO₂ synthétisés dans les alcools primaires. Les phénomènes impliqués dans l'adsorption et la désorption de l'éthanol sur la surface de l'oxyde de cérium lors d'un traitement thermique ont été rapportés par Idriss *et al.* [44]. De multiples schémas réactionnels ont été identifiés durant la désorption de l'éthanol (après adsorption des éthoxydes de surface). Ces mécanismes ont été adaptés à nos NCs de CeO₂ afin de déterminer les espèces dont l'apparition durant le traitement thermique était la plus probable. Les analyses FT-IR ont permis de prouver que les NCs de CeO₂ synthétisés dans les alcools sous- et supercritiques sont fonctionnalisés par des espèces alkoxydes et carboxylates. Selon les mécanismes identifiés par Idriss *et al.*, les espèces alkoxydes peuvent soit se protoner afin de relâcher de l'éthanol ou subir une déshydrogénation conduisant à la formation d'acétaldéhyde ou d'espèces carboxylates adsorbées à la surface. De plus, deux espèces carboxylates peuvent réagir (kétonisation) afin de relâcher de l'acétone. Ces mécanismes peuvent être extrapolés aux autres alcools primaires envisagés dans notre étude.

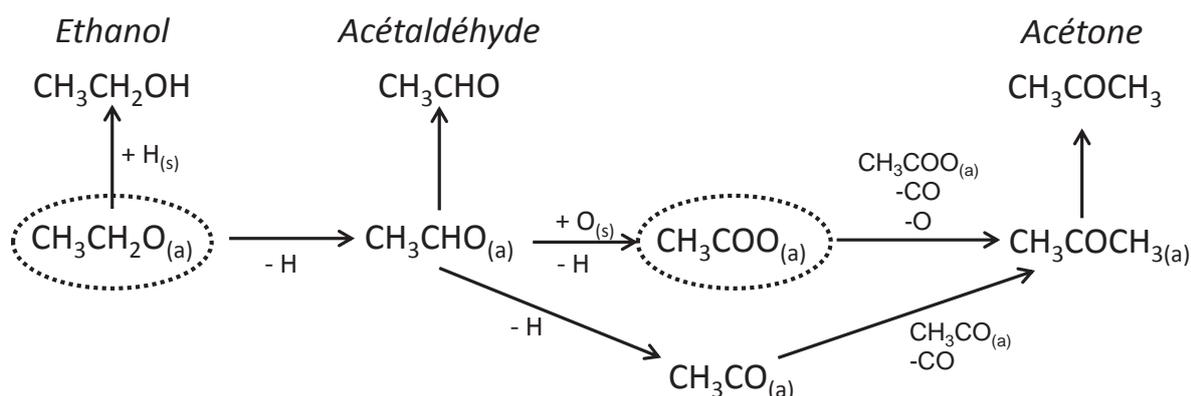


Figure A-11. Mécanismes simplifiés impliqués dans la désorption thermique des espèces éthoxydes et carboxylates (cercles pointillés) greffées à la surface de l'oxyde de cérium. (a) espèces adsorbées et (s) atomes à la surface de CeO₂. Mécanismes adaptés d'Idriss *et al.*[44].

La stabilité thermique des espèces greffées à la surface des NCs de CeO₂ synthétisés dans les alcools primaires semble être dépendante de la longueur de leur chaîne carbonée, ainsi que de la température d'ébullition du solvant. Dans le cas du plus petit alcool – le méthanol – la spectroscopie de masse n'a pas permis de détecter la formation de formaldéhyde (contrôlé à m/z = 29). Il paraît fort probable que les espèces méthoxydes ainsi que le méthanol adsorbés à la surface soient désorbés lors de l'étape de séchage des poudres à température ambiante, du fait de la faible température d'ébullition du méthanol. De fait, seules les espèces carboxylates restent à la surface, et la formation de formaldéhyde ne peut être accomplie durant le traitement thermique puisqu'aucune espèce méthoxyde n'est présente. Ceci est confirmé par l'observation de signaux de masse pour m/z = 43, 45 et 46 (respectivement attribués aux fragments CH₃CO⁺, COOH⁺ et HCOOH⁺) dans la région 50-375 °C, avec deux pics à 100 °C et 240 °C (Figure A-12.a). Ces résultats ont été attribués à

la désorption simultanée de l'acide formique provenant des espèces carboxylates et de l'acétaldéhyde obtenu par la réaction de kétonisation de deux espèces carboxylates de surface (*via* le même mécanisme permettant la formation d'acétone à partir des espèces éthanoates, [Figure A-11](#)).

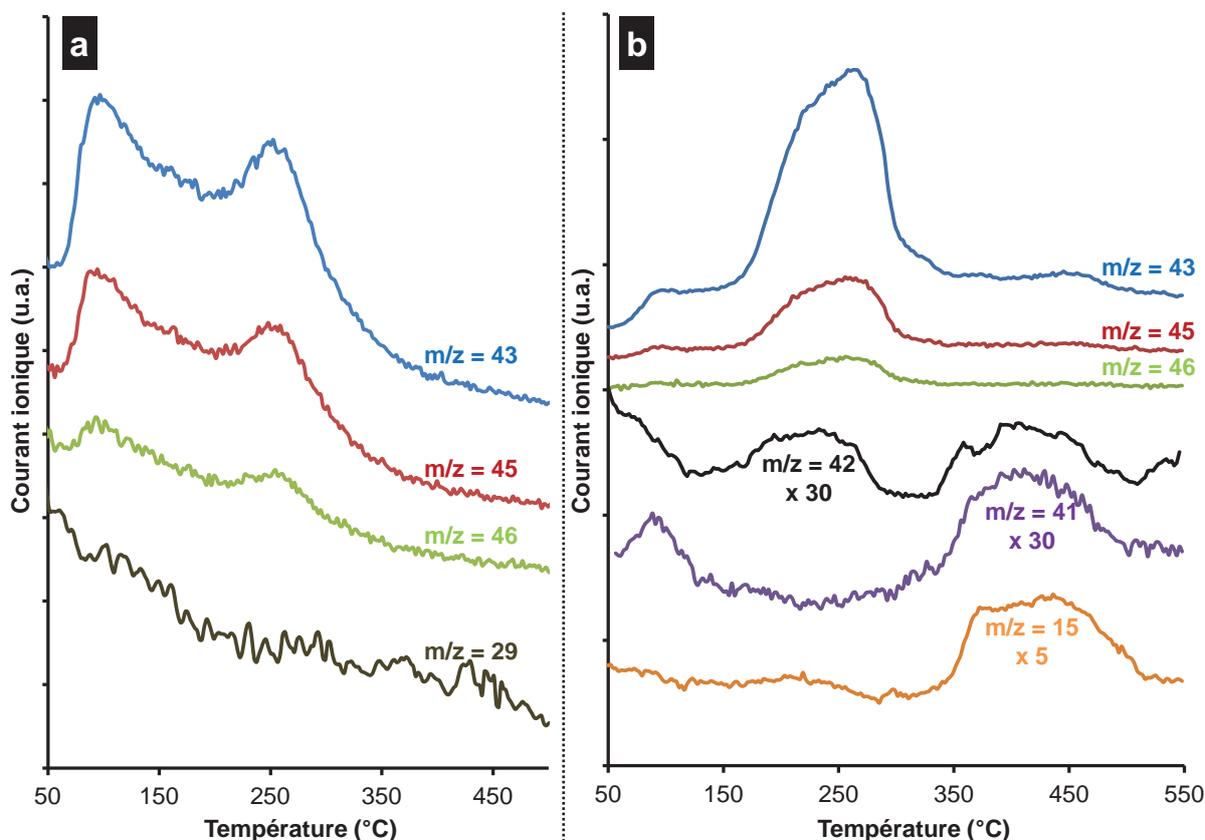


Figure A-12. Spectres de masse représentatifs obtenus pour des poudres de CeO_2 synthétisées à 300 °C et 24,5 MPa dans (a) le méthanol (*Me-300-55*) et (b) l'éthanol (*Et-300-55*).

En ce qui concerne les NCs de CeO_2 synthétisés dans l'éthanol, les mécanismes de désorption en température sont plus aisés à différencier ([Figure A-12.b](#)). Deux domaines distincts apparaissent sur les spectres, suggérant l'implication de différents mécanismes. Dans un premier domaine de température (de 150 à 300 °C), des pics sont détectés pour $m/z = 42$ et 43 , attribués respectivement aux fragments $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^+$ et CH_3CO^+ , tandis que les signaux pour $m/z = 31$ sont très faibles (non représentés sur la figure), ne montrant aucune réelle contribution dans ce domaine de température. Ce premier domaine de température a été attribué à la déshydrogénation des espèces éthoxydes de surface conduisant à la relâche d'acétaldéhyde. Contrairement à Idriss *et al.* aucune désorption significative d'éthanol n'a pu être observée ($m/z = 31$). Tout comme dans le cas du méthanol, il est possible que quelques espèces éthoxydes de surface puissent subir une protonation durant la synthèse ou les étapes de récupération des poudres, conduisant à la libération d'éthanol à température et pression ambiante. De ce fait, les espèces alkoxydes de surface restantes devraient être plus stables et ainsi subir une déshydrogénation conduisant à la libération de l'acétaldéhyde observée durant le traitement thermique. De plus, la présence de fragments de COOH^+ et HCOOH^+ ($m/z = 45$ et 46) met en évidence la désorption de quelques espèces carboxylates, simultanément avec les aldéhydes, dans ce domaine de températures.

De 300 à 500 °C, de nombreux fragments sont détectés : $[\text{CH}_3^+]$, $[\text{C}_3\text{H}_5^+]$, $[\text{C}_3\text{H}_6^+]$ et/ou $[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^+]$ et $[\text{C}_3\text{H}_7^+]$ et/ou $[\text{CH}_3\text{CO}^+]$, pour $m/z = 15$, 41 , 42 et 43 respectivement. La présence de

fragments C_3 couplée à $C_2H_2O^+$ et CH_3CO^+ confirme la formation et la libération d'acétone dans ce domaine de température.

Concernant les alcools primaires de plus longue chaîne carbonée (du propanol à l'hexanol), la formation de cétones n'a pas pu être mise en évidence. En fait, une telle kétonisation requiert la stabilisation de deux espèces carboxylate proches par les cations de surface. Or, cette configuration semble difficile pour les plus longues chaînes carbonées en raison de la gêne stérique. Néanmoins, trois différents domaines de température ont pu être observés, témoignant du comportement des espèces de l'alcool à la surface des poudres de CeO_2 . Dans un premier domaine de température, de 25 à 150-200 °C (en fonction du point d'ébullition du solvant), les espèces alkoxydes se désorbent de la surface sous forme d'alcools. Il est à noter que cette désorption peut également correspondre à l'évaporation de solvant restant après les étapes de récupération des poudres. A titre d'exemple, des spectres de masse représentatifs sont donnés pour le pentanol en [Figure A-13.a](#).

Dans un second domaine allant de 200 °C jusqu'à 600 °C, en fonction de l'alcool, la désorption des espèces aldéhydes et carboxylates sont observées aux $m/z = 43, 45$ et 46 , correspondant aux fragments CH_3CO^+ , $COOH^+$ et $HCOOH^+$. De plus, d'autres fragments sont détectés autour de 450 °C : $[CH_3^+]$ and $[C_3H_7^+]$ and/or CH_3CO^+ , pour $m/z = 15$ et 43 respectivement. La présence de fragments $C_4H_7^+$ ($m/z = 55$) est également observée pour les alcools plus longs à la même température, bien qu'ils soient difficilement détectés dans le cas du propanol et du butanol. Cette température correspond à la libération d'eau, détectée à $m/z = 18$ (fragments H_2O^+ - *non représenté sur la figure*). Elle peut être attribuée à la dilatation des pores accompagnée par la libération d'eau intramoléculaire et, par là même, à la libération d'alcool piégé dans les pores lors de la synthèse.

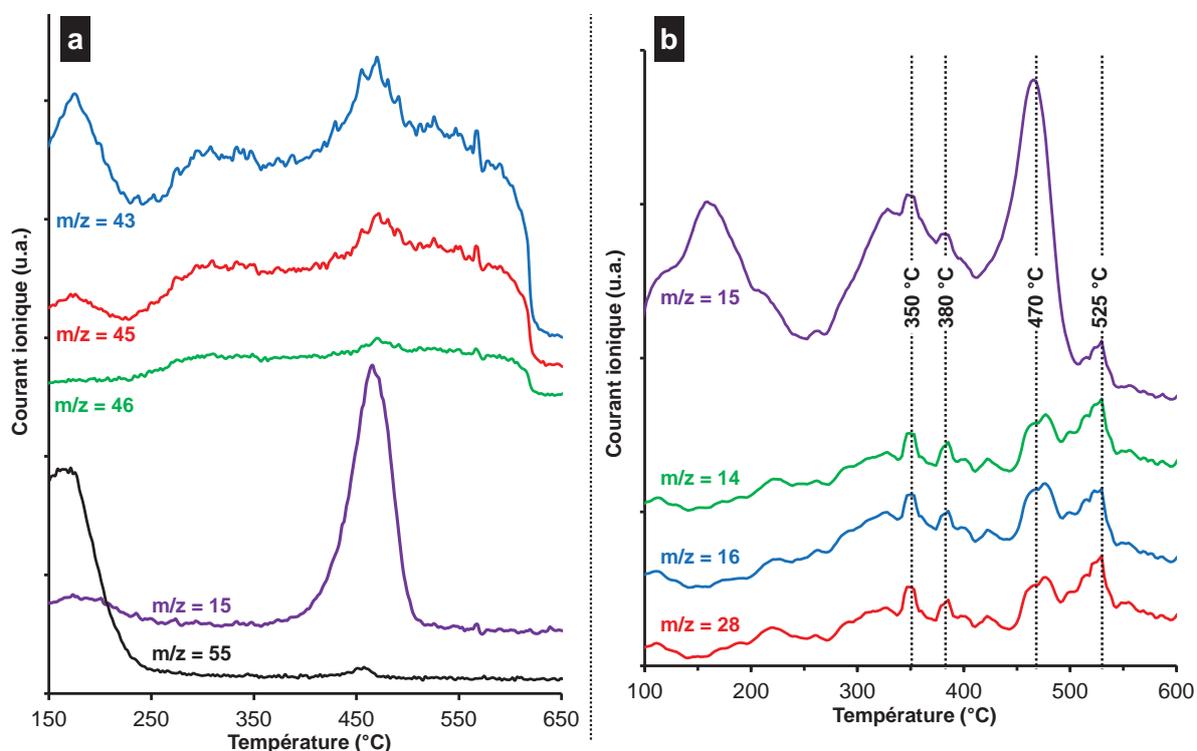


Figure A-13. Spectres de masse représentatifs obtenus pour des poudres de CeO_2 synthétisées à 300 °C et 24,5 MPa en (a) pentanol (*Pent-300-55*) et (b) hexanol (*Hex-300-55*). Les courbes de l'échantillon *Hex-300-55* (b) ont été lissées par la méthode de la moyenne mobile d'ordre 5 afin d'éliminer les signaux parasites.

A titre anecdotique, notons qu'Idriss et Seebauer ont identifié la décomposition des espèces carboxylates en méthane et dioxyde de carbone en tant réaction parasite de la désorption des carboxylates [45]. En effet, alors que la plupart des carboxylates subissent une kétonisation conduisant à la libération d'acétone, une faible quantité peut également se décomposer, sous l'influence catalytique de CeO_2 . Comme la kétonisation devient plus difficile en raison de la gêne stérique induite par alcools de longues chaînes carbonées, la décomposition thermique des espèces carboxylates pourrait devenir plus importante. Afin de confirmer cette hypothèse, la formation d'alcène a été suivie à $m/z = 14$ et 28 (fragments CH_2^+ et C_2H_4^+), de même que celle de méthane à $m/z = 15$ et 16 (fragments CH_3^+ et CH_4^+). Les résultats pour les poudres de CeO_2 synthétisées dans l'hexanol sont représentés en **Figure A-13.b**. Des pics sont observés autour de 350, 380, 470 et 525 °C et ont été attribués à la formation de méthane et d'alcènes. De telles espèces n'ont pas été observées pour les autres alcools primaires étudiés. De tels résultats confirment que la décomposition thermique catalysée par CeO_2 semble être en compétition avec la kétonisation lors de la désorption des espèces carboxylates, dans le cas des alcools à longues chaînes carbonées, tel que l'hexanol.

En ce qui concerne les NCs de CeO_2 synthétisés dans l'isopropanol, Zaki et Sheppard [46] ont démontré que l'alcool se décompose sur l'oxyde de cérium pour donner de l'acétone (de 150 à 400 °C). Cette acétone va être impliquée dans un schéma réactionnel afin de libérer de l'isobutène (250-400 °C), *via* l'interaction avec d'autres espèces de surface. De manière similaire aux alcools primaires, les espèces carboxyliques peuvent réagir afin de libérer de l'acétone. Un schéma simplifié des différents mécanismes réactionnels pouvant intervenir lors du traitement thermique de l'oxyde de cérium synthétisé en sc-iPrOH a été adapté des travaux de Zaki et Sheppard, et est donné en **Figure A-14**.

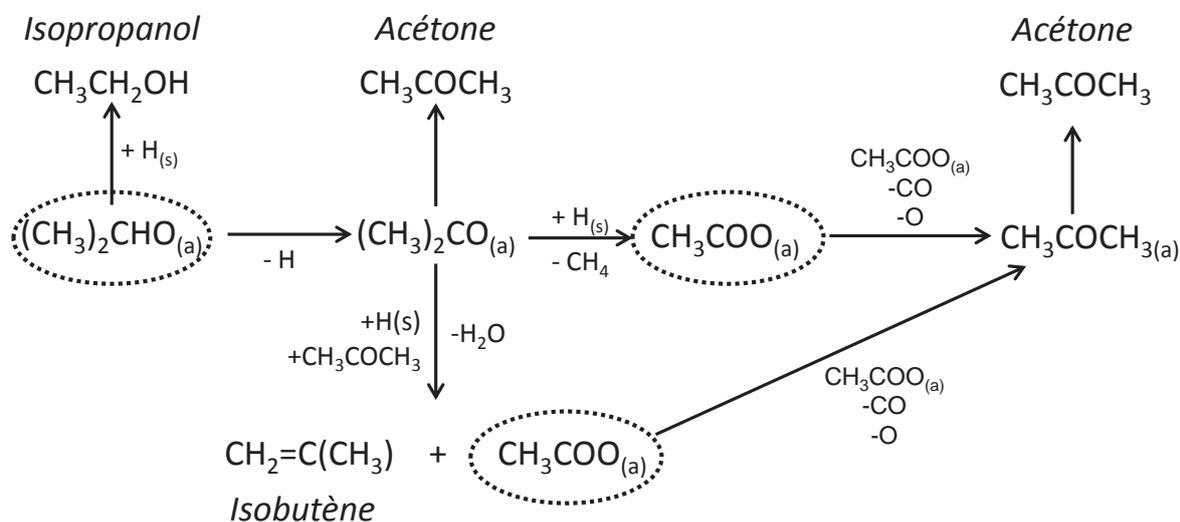


Figure A-14. Mécanismes simplifiés impliqués dans la désorption thermique des espèces alkoxydes et carboxylates (cercles pointillés) greffées à la surface de l'oxyde de cérium synthétisé en sc-iPrOH.

(a) = espèces adsorbées et (s) = atomes à la surface de CeO_2 . Mécanismes adaptés de Zaki et Sheppard [46].

La formation d'acétone, qui semble être le produit majoritaire de la désorption des espèces alkoxydes et carboxylates, a été suivie à $m/z = 43$ (fragment CH_3CO^+). La désorption de l'isobutène a également été surveillée aux masses 15, 27, 39 et 41 (pour les fragments CH_3^+ , C_2H_3^+ , C_3H_3^+ et C_3H_5^+ respectivement) ainsi que celle de l'eau à $m/z = 18$, puisqu'il s'agit

d'un sous-produit de la transformation de l'alkoxyde déshydrogéné en isobutène et carboxylate. Ces spectres de masse sont représentés en [Figure A-15](#).

L'acétone ($m/z = 43$) est détectée dans trois différents domaines : de 150 à 380 °C, de 380 à 420 °C (pic à 400 °C) puis de 420 à 550 °C. La désorption d'isobutène et d'eau est observée dans le second domaine avec un pic à 400 °C.

Le premier domaine de température, de 150 à 380 °C, peut être attribué à la désorption d'acétone provenant des espèces alkoxydes et carboxylates de surface. Par la suite, lorsque la désorption d'acétone atteint une concentration suffisante, l'acétone réagit avec les alkoxydes déshydrogénés de surface afin de former et de relâcher de l'isobutène et de l'eau, avec un maximum à 400 °C, formant par la même des espèces carboxylates de surface. Enfin, les espèces carboxylates ainsi formées réagissent afin de relâcher de l'acétone à plus haute température (de 420 à 550 °C).

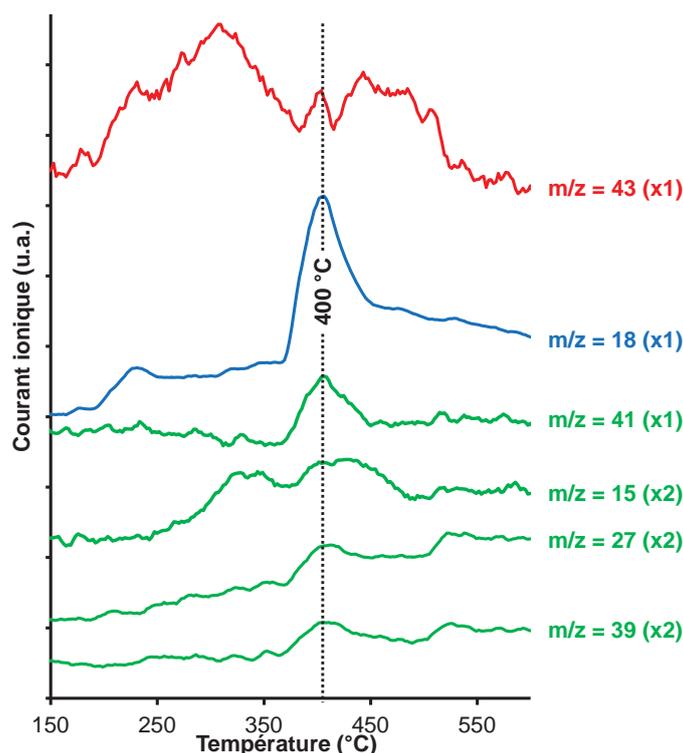


Figure A-15. Spectres de masse représentatifs obtenus pour des poudres de CeO_2 synthétisées à 300 °C et 24,5 MPa dans l'isopropanol (*iPrOH-300-55*). Un facteur multiplicatif (indiqué entre parenthèses) a été appliqué à certaines courbes afin de permettre une meilleure lecture. Les courbes ont été lissées par la méthode de la moyenne mobile d'ordre 5 afin d'éliminer les signaux parasites.

L'étude bibliographique ainsi que les analyses réalisées sur les poudres de CeO_2 synthétisées dans les alcools démontre de la grande complexité des phénomènes impliqués dans l'adsorption et la désorption des alcools adsorbés à la surface de l'oxyde de cérium.

Il a également été démontré que la surface des poudres de CeO_2 se révèle être particulièrement hydrophile et « CO_2 -phile » et que la désorption de l'eau et du CO_2 des poudres de CeO_2 peut intervenir entre 25 et 500 °C, soit en parallèle de la désorption des alcools. De plus, la libération d'eau ou de CO_2 peut être due à une réaction de transformation ou de décomposition des alcools (formation d'alcène ou décomposition des carboxylates par exemple).

Dès lors, il apparaît difficile et hasardeux d'estimer précisément la quantité d'alcool adsorbé à la surface de l'oxyde de cérium synthétisé dans les alcools à 300 °C et 24,5 MPa et donc de calculer un taux de couverture.

ANNEXE VI. Capture du CO₂ : Procédés industriels (voie liquide) et capture sur solides

A.VI-1. Les procédés industriels de capture du CO₂

A.VI-1.1. Le procédé post-combustion

Comme son nom l'indique, ce procédé procède à la capture du CO₂ dans les flux gazeux produits après que les combustibles fossiles, ou tout autre matériau carboné (telle que la biomasse), aient été brûlés [47, 48, 49, 50]. Cette combustion pouvant impliquer la formation de polluants (particulièrement SO₂), il est souvent requis de procéder à une séparation des gaz afin d'obtenir un flux gazeux de CO₂ suffisamment pur pour la capture.

A ce jour, la méthode la plus efficace de capture du CO₂, dans les usines utilisant les procédés post-combustion, reste la réaction chimique avec un solvant organique telle que la monoéthanolamine (MEA). Le flux gazeux est dans un premier temps mélangé avec une solution aminée (procédé de « scrubbing ») dans une cuve appelée l'absorbeur. L'amine réagit à froid (25 °C) avec le CO₂ entraînant la formation d'un sel et permettant ainsi de capturer typiquement de 85 à 90 % du CO₂. La solution chargée en CO₂ est ensuite transférée dans une seconde cuve, le régénérateur, dans laquelle elle est chauffée (120 °C) afin de relâcher le CO₂ et régénérer le solvant. La vapeur de CO₂ concentré ainsi formée est comprimée et transférée vers le site de stockage. La [Figure A-16](#) propose une vision schématique d'un procédé typique de post combustion et de l'interaction entre le CO₂ et la MEA mise en jeu.

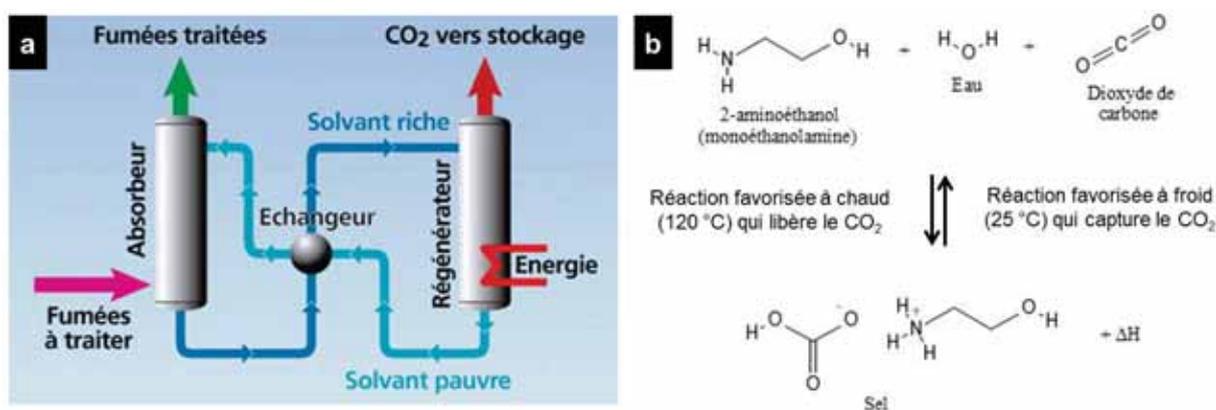


Figure A-16. (a) Schéma d'un procédé post-combustion de capture du CO₂. (b) Capture réversible du CO₂ par la monoéthanolamine (MEA).

A.VI-1.2. Le procédé pré-combustion

Le procédé de captage pré-combustion, quant à lui, vise à extraire le carbone à la source en transformant le combustible fossile avant usage [51, 52, 53]. Pour cela, le combustible doit être converti en une forme carbonée qu'il est possible de capturer (généralement le CO₂). Afin d'y parvenir, la source de carbone est amenée à réagir avec de la vapeur d'eau et de l'oxygène à hautes température et pression, dont un procédé appelé oxydation partielle ou gazéification. Le combustible gazeux résultant (appelé gaz de synthèse ou communément, syngas) est constitué principalement de monoxyde de carbone et d'hydrogène. Ce dernier peut être brûlé pour générer de l'électricité. Après élimination des

impuretés du syngas, celui-ci passe dans un réacteur Shift en deux étapes dans lequel le monoxyde de carbone est converti en CO_2 *via* une réaction avec l'eau (Réaction Water-Gas Shift, Equation 4.1.1). Il en résulte mélange gazeux de CO_2 et d'hydrogène. Le dioxyde de carbone est par la suite capturé par un solvant chimique, tel que le Selexol (solvant à base de glycol), laissant un flux d'hydrogène quasi pur qui est par la suite soumis à une combustion afin de générer de l'électricité. La Figure A-17 propose une vision schématique du procédé de capture du CO_2 en pré-combustion.

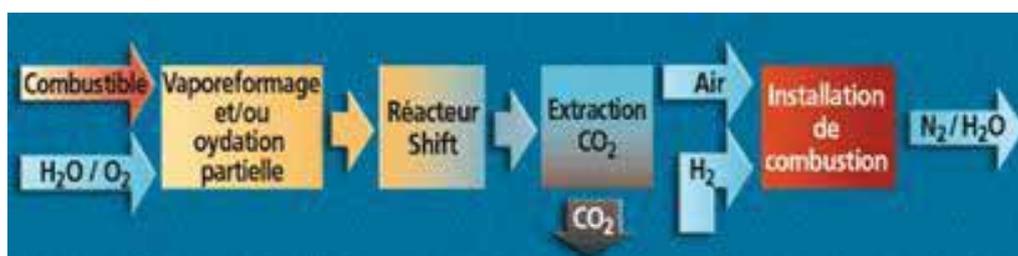
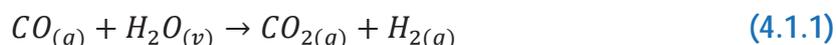


Figure A-17. Schéma d'un procédé pré-combustion de capture du CO_2

A.VI-1.3. Le procédé d'oxy-combustion

Enfin, les procédés d'oxy-combustion sont aujourd'hui développés en tant qu'alternative à la capture du CO_2 en post-combustion [54]. Dans ce cas, de l'oxygène pur, obtenu par distillation cryogénique de l'air, est utilisé à la place de l'air atmosphérique pour la combustion. Ceci a pour effet d'éliminer une majeure partie de l'azote dans les flux gazeux. Après élimination des particules de synthèse (fly ash), le flux gazeux de combustion consiste essentiellement en de la vapeur d'eau et du CO_2 , avec de faibles quantités de polluants tels que le dioxyde de soufre (SO_2) et des NO_x . La vapeur d'eau est aisément éliminée par refroidissement et compression des gaz. Après une étape supplémentaire d'élimination des polluants de l'air, un flux gazeux quasi pur de CO_2 est obtenu et peut être directement envoyé au stockage. La Figure A-18 propose une vision schématique du procédé de capture du CO_2 en pré-combustion.

Le principal attrait de l'oxy-combustion réside dans le fait qu'elle permet de faire l'impasse sur un procédé coûteux de capture du CO_2 post combustion. Elle nécessite cependant une unité de séparation de l'air afin de générer l'oxygène relativement pur (95-99 %) nécessaire à la combustion.



Figure A-18. Schéma simplifié de la technologie d'oxy-combustion.

A.VI-1.4. Comparaison des procédés

Ces trois différents procédés se présentent aujourd'hui comme les méthodes les plus efficaces de capture du CO₂ sur les sites industriels, et chacun d'entre eux trouvera sa place en fonction du site concerné. Cependant, le fonctionnement de telles technologies nécessite un apport énergétique que ce soit pour le traitement thermique des solvants aminés pour leur régénération (post-combustion), pour la réaction Water-Gas Shift (pré-combustion) ou encore la production d'oxygène (oxy-combustion). Cet apport énergétique est estimé à environ 60 % de l'énergie nécessaire pour réaliser la capture du CO₂. A cela s'ajoute l'apport énergétique pour la compression du CO₂ (environ 30 %) et l'électricité pour les pompes, refroidisseur, etc. (environ 10 %).

Ce besoin énergétique, ou « pénalité énergétique », a tendance à réduire la production nette d'énergie des centrales électriques et doit donc être prise en compte. A ce titre, les nouveaux procédés de capture du CO₂ en post-combustion offrent la plus faible perte énergétique nette, et sont donc préférés par les industries [55].

Les procédés de capture du CO₂ en post combustion présentent néanmoins un sérieux désavantage : l'utilisation de solvants aminés et, plus particulièrement, la monoéthanolamine. L'un des inconvénients majeurs liés à l'utilisation des MEA pour l'absorption chimique est la dégradation du solvant aux travers de réactions parasites irréversibles avec le CO₂ et les autres composants des flux gazeux [56, 57, 58], ce qui conduit à de nombreux problèmes.

Dans un premier temps, la dégradation de la MEA résulte en une perte de solvant qui requiert un remplacement d'environ 2,2 kg de MEA par tonne de CO₂ capturé [59]. Ce phénomène est aussi responsable du moussage, de l'encrassement et de l'accroissement de la viscosité de l'amine [60, 61, 62]. Ainsi, l'utilisation de MEA dans les installations de capture du CO₂ nécessite la séparation de ces produits de dégradation *via* un procédé d'évaporation ainsi que leur retraitement en tant que déchets chimiques dangereux, conduisant à une augmentation des coûts d'utilisation [63].

De plus, ces produits de dégradation de la MEA engendrent une forte corrosion des procédés industriels [60, 64]. Ainsi, afin de conserver les taux de corrosion de la machinerie à un niveau acceptable, la concentration de MEA doit être basse (typiquement en dessous de 20 %, et jusqu'à 30 % si des inhibiteurs de corrosion sont utilisés). Or, de faibles concentrations en MEA réduisent indubitablement l'efficacité du solvant, ce qui nécessite donc des équipements de taille plus importante et des vitesses de circulation des fluides plus élevées. Il en découle une demande en énergie supérieure dans le régénérateur afin de maintenir la température nécessaire à la régénération de l'amine [65]. En plus d'être coûteuse, la production de cette énergie supplémentaire conduit à des émissions accrues en CO₂ et amenuise donc l'intérêt apporté par la séquestration [66].

Afin d'apporter une solution aux problèmes engendrés par l'utilisation de solvants aminés, la communauté scientifique s'est donc tournée au cours des dernières années vers l'étude d'adsorbants solides en tant que matériaux pour la capture et le stockage du CO₂ (CCS : Carbon Capture and Storage).

A.VI-2. La capture réversible du CO₂ par des adsorbants solides

Au cours de ces 20 dernières années, de nombreuses études se sont portées sur l'adsorption sur matériaux nano-poreux qui s'est révélée être un procédé particulièrement intéressant vis-à-vis de la séparation et la récupération des gaz, et notamment du dioxyde de carbone. A ce titre, divers systèmes ont été envisagés et étudiés pour la capture réversible du CO₂.

Dans un premier temps, l'utilisation des tamis moléculaires a grandement été étudiée (« molecular basket »). Les *carbon molecular baskets* (CMB) ont en particulier reçu un vif intérêt [67, 68, 69]. En effet, ces matériaux se basent sur la structure particulière des carbones activés (AC) [70]. En effet, ceux-ci ont une morphologie de type graphite dont les feuillets s'arrangent de manière aléatoire lors du traitement, développant de hautes surfaces spécifiques (plus de 1000 m².g⁻¹) et une forte porosité. De plus, ceux-ci sont obtenus par traitement de charbons avec des gaz oxydants ou encore par carbonisation de matériaux carbonés (huile de palme, résidus de l'industrie agro-alimentaire,...) imprégnés par des réactifs déshydratants [71, 72]. De fait, leur production est très répandue (notamment en Asie) et permet d'obtenir des CMB de hautes surfaces spécifiques avec d'excellentes porosités à moindre coût. Bien qu'il ait longtemps été admis que la porosité et la surface spécifique soient les seuls paramètres définissant la qualité des AC, les études ont prouvés que la chimie de surface joue un rôle important dans la capacité d'adsorption du matériau. En effet, un CMB dont la surface n'aurait pas été activée permet de réaliser la capture physique du CO₂ via la méthode de Pression Swing Adsorption (PSA, adsorption par variation de pression [73, 74, 75, 76]). Cependant, cette capture n'est due qu'à la diffusion des espèces gazeuses dans les pores du matériau et ne permet pas d'obtenir une adsorption chimiquement stable à pression et température ambiante. L'activation de la surface des CMB via divers réactifs permet, quant à elle, d'obtenir des AC dont la surface peut lier des molécules d'une phase liquide ou gazeuse par des forces de Van der Waals. Cependant, la modification des surfaces de ces matériaux par imprégnation d'un polymère aminé (le polyéthylène imine (PEI), en général) a très vite été prise en considération, permettant d'atteindre des capacités d'adsorptions grandement supérieures aux carbones activés seuls. Dans ce cas, le tamis moléculaire n'intervient qu'en tant que matériau support pour le polymère aminé, sur lequel se déroulera l'adsorption du CO₂. A ce titre, les matériaux support doivent présenter une grande surface spécifique, afin de permettre une meilleure imprégnation du polymère (charge) et présenter un grand nombre de sites actifs. La porosité a également son importance, puisqu'elle contrôlera la diffusion des gaz au travers du matériau imprégné et donc le contact avec les sites actifs. Ces considérations ont mené vers l'étude des tamis moléculaire à base de silice (« silica based molecular basket ») [77, 78, 79]. Ceux-ci développent une surface spécifique plus élevée que les CMB ainsi qu'une porosité mieux contrôlée. De plus, la surface des silices présentent des fonctions hydroxyles contribuant également à l'adsorption du CO₂.

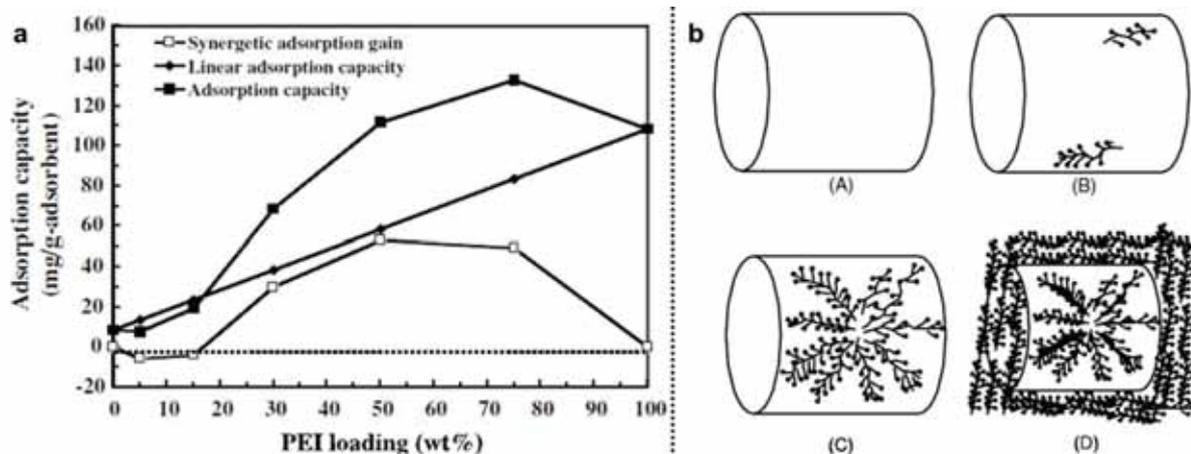


Figure A-19. (a) Capacité d'adsorption du CO₂ et effet synergétique pour les molecular basket MCM-41 à différents taux de charge en PEI. (b) Représentation schématique de la répartition de la charge en PEI dans le MCM-41 : (A) support MCM-41 seul, (B) faible charge (< 25 %_m), (C) haute charge (environ 50 %_m) et (D) charge extrêmement haute (> 75 %_m)

L'influence du taux de charge massique du polymère a également une influence sur la capacité du matériau imprégné. En effet, au-delà d'une certaine charge, la porosité du matériau peut se trouver réduite et la diffusion des gaz vers les sites actifs s'en trouve ainsi affaiblit. Il existe de plus une synergie entre la chimisorption des gaz due aux amines et l'adsorption due à la silice. Ainsi, Xu *et al.* ont déterminé qu'une charge de 50 %_m en PEI dans un tamis moléculaire à base de silicium (MCM-41) permet d'obtenir une synergie maximale entre ces deux contributions à l'adsorption du CO₂ (Figure A-19.a) [80]. Cela tient au fait du concept même des « molecular basket », qui favorise le contact entre le gaz et les sites actifs. Or en dessous de 50 %_m ils ont démontré que la surface intérieure du matériau n'était pas totalement imprégnée par le PEI ; la charge maximale pour imprégner totalement la surface intérieure étant de 50 %_m. En dessous de cette valeur, la contribution de la silice est importante et a donc tendance à réduire la capacité d'adsorption du matériau. Au-delà de 50 %_m, la capacité d'adsorption totale du matériau continue d'augmenter jusqu'à 75 %_m où elle atteint son maximum (133 mg/g d'adsorbant), avant de chuter pour des charges massiques supérieures. Cependant, l'effet synergétique est plus faible à 75 %_m qu'à 50 %_m de PEI. Ce phénomène a été attribué à l'imprégnation de la surface extérieure de MCM-41 par le PEI au-delà de 50 %_m (Figure A-19.b). Or, ce PEI présent sur la surface extérieure du matériau a une capacité d'adsorption plus faible que celle à l'intérieur du matériau, bénéficiant des avantages du substrat molecular basket.

L'influence de la présence de fonctions hydroxyles - en plus des fonctions amines - a également été étudiée [77]. En effet, il a été démontré que pour un même taux de charge en PEI (30 %_m), l'ajout de polyéthylène glycol (PEG, 20 %_m) permet d'améliorer la capacité d'adsorption du CO₂. Ceci tient au mécanisme même d'adsorption du CO₂ sur les amines. En effet, en l'absence d'eau ou de groupements hydroxyles, deux amines sont généralement nécessaires pour la capture d'une molécule de CO₂ (capture en voie sèche) [81, 82]. En revanche, la présence d'eau ou de groupement hydroxyles, permet de stabiliser la formation d'un ion carbamate sur l'amine, et ne fait donc intervenir qu'un seul groupe amine pour capturer une molécule de CO₂ (capture en voie humide) [83]. Les mécanismes relatifs aux adsorptions en voie sèche ou humide ont fait l'objet de quelques études spectroscopiques (FT-IR) [82, 84]. Les représentations schématiques des configurations adoptées lors de la capture du CO₂ par l'amine ont été résumées sur la Figure A-20.

A titre de comparaison, les CMB permettent aujourd'hui des capacités d'adsorption allant jusqu'à 150 mg CO₂ par g d'adsorbant (CMB imprégné à 65 %_m de PEI, [85]) tandis que

les silica based molecular basket permettent d'atteindre des capacités de 180 mg CO₂ par g d'adsorbant (SBA-15 imprégné de 50 %m de PEI, [79])

La porosité jouant un rôle important dans la capture de CO₂ sur les matériaux imprégnés, d'autres structures permettant un meilleur contrôle de la porosité ont été envisagés [86, 87, 88, 89, 90, 91], tels que les monolithe de silice ou les zéolithes par exemple, qui permettent d'obtenir à la porosité hiérarchisé. Ces matériaux imprégnés par des polymères aminés permettent d'obtenir des quantités de CO₂ capturé largement supérieures à ce qui est observé pour les CMB ou les tamis moléculaires à base de silice. Un monolithe de silice modifié avec 65 %m de TEPA (TriEthylPentAmine) permet ainsi d'atteindre des capacités d'adsorption du CO₂ de 260 mg/g d'adsorbant [92].

Ces voies de recherches sont aujourd'hui particulièrement fleurissantes et permettent d'obtenir des capacités d'adsorption très intéressantes. Cependant, elles nécessitent toujours la présence de polymères aminés qui ne sont pas stables à haute températures, sachant que les substances organiques à la surface commencent à se décomposer vers 200 °C [93]. Ce facteur peut être limitant pour la durée de vie du matériau ou encore son comportement vis-à-vis des étapes de régénérations qui peuvent nécessiter de hautes températures et a donc conduit à considérer la capture sur les nanomatériaux à base d'oxydes.

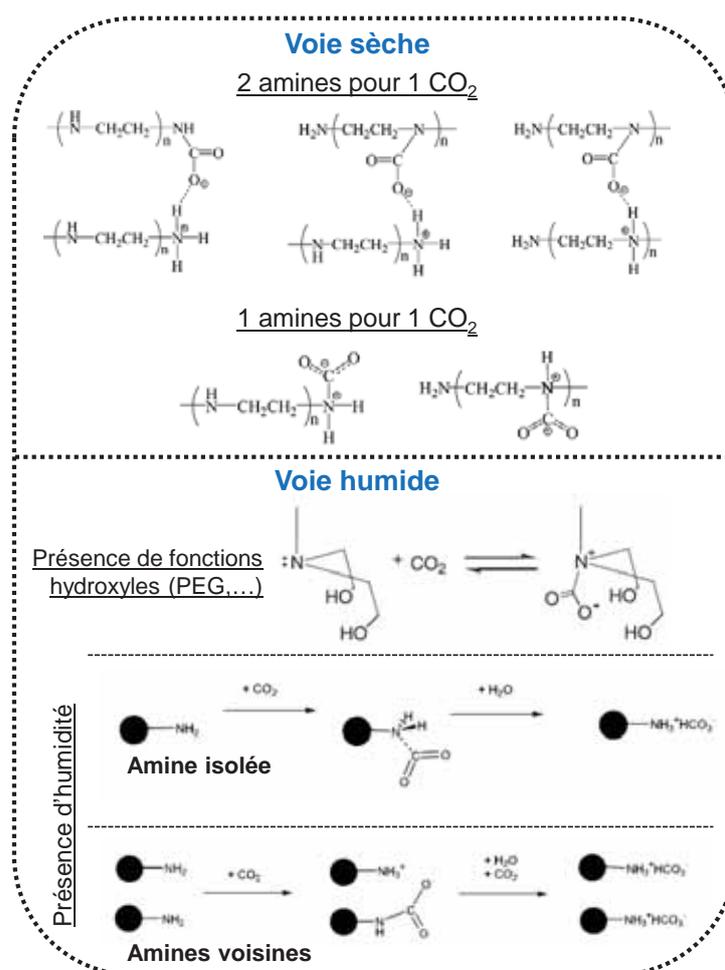


Figure A-20. Représentations schématiques des adsorptions du CO₂ par les amines en voie sèche ou humide.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. Poliakoff, *Introduction to Supercritical Fluids*, récupéré le 7 janvier 2012. <http://www.nottingham.ac.uk/supercritical/beta/introduction.html>.
- [2] P. Guenoun, B. Khalil, D. Beysens, Y. Garrabos, F. Kammoun, B. Le Neindre, B. Zappoli. Thermal cycle around the critical point of carbon dioxide under reduced gravity. *Phys. Rev. E* **1993**, *47*, 1531–1540.
- [3] D. Broll, C. Kaul, A. Kamer, P. Krammer, T. Richter, M. Jung, H. Vogel, P. Zehner. Chemistry in supercritical water. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2998–3014.
- [4] J. Zhang, S. Ohara, M. Umetsu, T. Naka, Y. Hatakeyama, T. Adschiri. Colloidal ceria nanocrystals: A tailor-made crystal morphology in supercritical water. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 203–206.
- [5] R. Smith, Z. Fang. Properties and phase equilibria of fluid mixtures as the basis for developing green chemical processes. *Fluid Phase Equilib.* **2011**, *302*, 65–73.
- [6] H. Weingartner, E. Franck. Supercritical water as a solvent. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2672–2692.
- [7] X. Xu, C. D. Almeida, M. J. Antal Jr. Mechanism and kinetics of the acid-catalyzed dehydration of ethanol in supercritical water. *J. Supercrit. Fluids* **1990**, *3*, 228–232.
- [8] P. Kritzer. Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: A review. *J. Supercrit. Fluids* **2004**, *29*, 1–29.
- [9] P. Kritzer, E. Dinjus. An assessment of supercritical water oxidation (SCWO): Existing problems, possible solutions and new reactor concepts. *Chem. Eng. J.* **2001**, *83*, 207–214.
- [10] N. Lock, M. Christensen, K. Jensen, B. Iversen. Rapid one-step low-temperature synthesis of nanocrystalline Al₂O₃. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7045–7047.
- [11] M. Bremholm, M. Felicissimo, B. Iversen. Time-resolved in situ synchrotron X-ray study and large-scale production of magnetite nanoparticles in supercritical water. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4788–4791.
- [12] M. Bremholm, J. Becker-Christensen, B. Iversen. High-pressure, high-temperature formation of phase-pure monoclinic zirconia nanocrystals studied by time-resolved in situ synchrotron X-ray diffraction. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3572–3575.
- [13] H. Jensen, M. Bremholm, R. Nielsen, K. Joensen, J. Pedersen, H. Birkedal, Y.-S. Chen, J. Almer, E. Sogaard, S. Iversen, B. Iversen. In situ high-energy synchrotron radiation study of sol-gel nanoparticle formation in supercritical fluids. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1113–1116.
- [14] A. DeMello. Control and detection of chemical reactions in microfluidic systems. *Nature* **2006**, *442*, 394–402.
- [15] J. El-Ali, P. Sorger, K. Jensen. Cells on chips. *Nature* **2006**, *442*, 403–411.
- [16] R. Hartman, K. Jensen. Microchemical systems for continuous-flow synthesis. *Lab Chip* **2009**, *9*, 2495–2507.
- [17] R. Hartman, J. McMullen, K. Jensen. Deciding whether to go with the flow: Evaluating the merits of flow reactors for synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7502–7519.
- [18] J. Park, A. Saffari, S. Kumar, A. Gunther, E. Kumacheva. Microfluidic synthesis of polymer and inorganic particulate materials. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2010**, *40*, 415–443.
- [19] A. Abou-Hassan, O. Sandre, V. Cabuil. Microfluidics in inorganic chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6268–6286.
- [20] A. Nightingale, J. De Mello. Microscale synthesis of quantum dots. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 8454–8463.
- [21] S. Marre, K. Jensen. Synthesis of micro and nanostructures in microfluidic systems. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1183–1202.
- [22] F. Trachsel, C. Hutter, P. von Rohr. Transparent silicon/glass microreactor for high-pressure and high-temperature reactions. *Chem. Eng. J.* **2007**, *135*, S309–S316.
- [23] S. Marre, A. Adamo, S. Basak, C. Aymonier, K. Jensen. Design and packaging of microreactors for high pressure and high temperature applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 11310–11320.

- [24] R. Oosterbroek, D. Hermes, M. Kakuta, F. Benito-Lopez, J. Gardeniers, W. Verboom, D. Reinhoudt, A. Van Den Berg. Fabrication and mechanical testing of glass chips for high-pressure synthetic or analytical chemistry. *Microsyst. Technol.* **2006**, *12*, 450–454.
- [25] H. Nakamura, Y. Yamaguchi, M. Miyazaki, H. Maeda, M. Uehara, P. Mulvaney. Preparation of CdSe nanocrystals in a micro-flow-reactor. *Chem. Commun.* **2002**, 2844–2845.
- [26] S. Marre, C. Aymonier, P. Subra, E. Mignard. Dripping to jetting transitions observed from supercritical fluid in liquid microflows. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 134105.
- [27] A. Perro, C. Nicolet, J. Angly, S. Lecommandoux, J.-F. Le Meins, A. Colin. Mastering a double emulsion in a simple co-flow microfluidic to generate complex polymersomes. *Langmuir* **2011**, *27*, 9034–9042.
- [28] N. Lorber, F. Sarrazin, P. Guillot, P. Panizza, A. Colin, B. Pavageau, C. Hany, P. Maestro, S. Marre, T. Delclos, C. Aymonier, P. Subra, L. Prat, C. Gourdon, E. Mignard. Some recent advances in the design and the use of miniaturized droplet-based continuous process: Applications in chemistry and high-pressure microflows. *Lab Chip* **2011**, *11*, 779–787.
- [29] Y. Roig, S. Marre, T. Cardinal, C. Aymonier. Synthesis of exciton luminescent ZnO nanocrystals using continuous supercritical microfluidics. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12071–12074.
- [30] T. Gendrineau, S. Marre, M. Vaultier, M. Pucheault, C. Aymonier. Microfluidic synthesis of palladium nanocrystals assisted by supercritical CO₂: Tailored surface properties for applications in boron chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8525–8528.
- [31] O. de la Iglesia, V. Sebastian, R. Mallada, G. Nikolaidis, J. Coronas, G. Kolb, R. Zapf, V. Hessel, J. Santamaria. Preparation of Pt/ZSM-5 films on stainless steel microreactors. *Catal. Today* **2007**, *125*, 2–10.
- [32] K. Jahnisch, V. Hessel, H. Lowe, M. Baerns. Chemistry in Microstructured Reactors. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 406–446.
- [33] A. Goodwin, G. Rorrer. Conversion of xylose and xylose-phenol mixtures to hydrogen-rich gas by supercritical water in an isothermal microtube flow reactor. *Energy Fuels* **2009**, *23*, 3818–3825.
- [34] A. Goodwin, G. Rorrer. Conversion of glucose to hydrogen-rich gas by supercritical water in a microchannel reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 4106–4114.
- [35] Y. Kikutani, A. Hibara, K. Uchiyama, H. Hisamoto, M. Tokeshi, T. Kitamori. Pile-up glass microreactor. *Lab Chip* **2002**, *2*, 193–196.
- [36] S. Marre, J. Park, J. Rempel, J. Guan, M. Bawendi, K. Jensen. Supercritical continuous-microflow synthesis of narrow size distribution quantum dots. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4830–4834.
- [37] R. Tiggelaar, F. Benito-Lopez, D. Hermes, H. Rathgen, R. Egberink, F. Mugele, D. Reinhoudt, A. van den Berg, W. Verboom, H. Gardeniers. Fabrication, mechanical testing and application of high-pressure glass microreactor chips. *Chem. Eng. J.* **2007**, *131*, 163–170.
- [38] K. Jensen. Silicon-based microchemical systems: Characteristics and applications. *MRS Bull.* **2006**, *31*, 101–107.
- [39] U. Srinivasan, M. Houston, R. Howe, R. Maboudian. Alkyltrichlorosilane-based self-assembled monolayer films for stiction reduction in silicon micromachines. *J. Microelectromech. Syst.* **1998**, *7*, 252–259.
- [40] D. Appelhans, D. Ferse, H.-J. Adler, W. Plieth, A. Fikus, K. Grundke, F.-J. Schmitt, T. Bayer, B. Adolphi. Self-assembled monolayers prepared from thiophene-functionalized n-alkyltrichlorosilane on silicon substrates. *Colloids Surf., A* **2000**, *161*, 203–212.
- [41] S. Marre, Y. Roig, C. Aymonier. Supercritical microfluidics: Opportunities in flow-through chemistry and materials science. *J. Supercrit. Fluids* **2012**, *66*, 251–264.
- [42] J. Baek, P. Allen, M. Bawendi, K. Jensen. Investigation of indium phosphide nanocrystal synthesis using a high-temperature and high-pressure continuous flow microreactor. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 627–630.
- [43] T. M. Hayward, I. M. Svishchev, R. C. Makhija. Stainless steel flow reactor for supercritical water oxidation: corrosion tests. *J. Supercrit. Fluids* **2003**, *27*, 275–281.
- [44] H. Idriss. Ethanol reactions over the surfaces of noble metal/cerium oxide catalysts. *Platinum Met. Rev.* **2004**, *48*, 105–115.
- [45] H. Idriss, E. Seebauer. Reactions of ethanol over metal oxides. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2000**, *152*, 201–212.

- [46] M. Zaki, N. Sheppard. An infrared spectroscopic study of the adsorption and mechanism of surface reactions of 2-propanol on ceria. *J. Catal.* **1983**, *80*, 114–122.
- [47] A. Rao, E. Rubin. A technical, economic, and environmental assessment of amine-based CO₂ capture technology for power plant greenhouse gas control. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 4467–4475.
- [48] Z. Justin, Design challenges for combined cycles with post-combustion CO₂ capture *2009 ASME Turbo Expo*, Orlando, FL, 881–890.
- [49] T. Merkel, H. Lin, X. Wei, R. Baker. Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes. *J. Membr. Sci.* **2010**, *359*, 126–139.
- [50] A. Galloy, J. Strohle, B. Epple. Post-combustion CO₂ capture experiments in a 1 MWth carbonate looping pilot. *VGB PowerTech* **2012**, *92*, 33–37.
- [51] L. Nord, O. Bolland, Plant flexibility of a pre-combustion CO₂ capture cycle *10th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, Amsterdam, 2556–2563.
- [52] J. Dijkstra, J. Pieterse, H. Li, J. Boon, Y. Van Delft, G. Raju, G. Peppink, R. Van Den Brink, D. Jansen, Development of membrane reactor technology for power production with pre-combustion CO₂ capture *10th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, Amsterdam, 715–722.
- [53] A. Padurean, C.-C. Cormos, P.-S. Agachi. Pre-combustion carbon dioxide capture by gas-liquid absorption for Integrated Gasification Combined Cycle power plants. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2012**, *7*, 1–11.
- [54] I. Pfaff, A. Kather, Comparative thermodynamic analysis and integration issues of CCS steam power plants based on oxy-combustion with cryogenic or membrane based air separation *9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, GHGT-9*, Washington DC, 495–502.
- [55] E. S. Rubin, H. Mantripragada, A. Marks, P. Versteeg, J. Kitchin. The outlook for improved carbon capture technology. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2012**, *38*, 630–671.
- [56] P. Rooney, M. DuPart, T. Bacon. Oxygen's role in alkanolamine degradation. *Hydrocarbon Process.* **1998**, *77*, 109–113.
- [57] B. Strazisar, R. Anderson, C. White. Degradation pathways for monoethanolamine in a CO₂ capture facility. *Energy Fuels* **2003**, *17*, 1034–1039.
- [58] S. Zhou, S. Wang, C. Chen. Thermal degradation of monoethanolamine in CO₂ capture with acidic impurities in flue gas. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 2539–2547.
- [59] D. Arnold, D. Barrett, R. Isom. CO can be produced from flue gas. *Oil Gas J.* **1982**, *80*, 130–136.
- [60] L. Polderman, C. Dillon, A. Steele. Why monoethanolamine solution breaks down in gas-treating service. *Oil Gas J.* **1955**, *54*, 180–183.
- [61] A. Chakma, A. Meisen. Degradation of aqueous DEA solutions in a heat transfert tube. *Can. J. Chem. Eng.* **1987**, *65*, 264–273.
- [62] T. Yagi, H. Shibuya, T. Sasaki. Application of chemical absorption process to CO₂ recovery from flue gas generated in power plants. *Energy Conversion and Management* **1992**, *33*, 349–355.
- [63] R. Barchas, R. Davis. The Kerr-McGee/ABB Lummus Crest technology for the recovery of CO₂ from stack gases. *Energy Conversion and Management* **1992**, *33*, 333–340.
- [64] T. DeHart, D. Hansen, C. Mariz, J. McCullough, Solving corrosion problems at the NEA Bellingham Massachusetts carbon dioxide recovery plant *NACE International Conference Corrosion '99*.
- [65] C. Leci. Development requirements for absorption processes for effective CO₂ capture from power plants. *Energy Conversion and Management* **1997**, *38*, S45–S50.
- [66] H. Herzog, An introduction to CO₂ separation and capture technologies, **1999**, récupéré le 6 juin 2012. http://sequestration.mit.edu/pdf/introduction_to_capture.pdf.
- [67] X. Xu, B. Graeffe, C. Song, Effect of type of polymers loaded in mesoporous carbon dioxide "molecular basket" adsorbent on carbon dioxide separation from gas mixtures *ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints*, Anaheim, CA.

- [68] M. Aroua, W. Daud, C. Yin, D. Adinata. Adsorption capacities of carbon dioxide, oxygen, nitrogen and methane on carbon molecular basket derived from polyethyleneimine impregnation on microporous palm shell activated carbon. *Sep. Purif. Technol.* **2008**, *62*, 609–613.
- [69] G. Rodriguez-Blanco, L. Giraldo, J. Moreno-Pirajan. Carbon molecular sieves from carbon cloth: Influence of the chemical impregnant on gas separation properties. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256*, 5221–5225.
- [70] F. Rodríguez-Reinoso, Activated Carbon and Adsorption Encyclopedia of Materials: Science and Technology, K. H. J. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. I. (print), E. J. Kramer, S. Mahajan, P. V. (updates), Elsevier, Oxford, **2001**, 22–34.
- [71] Z. Hu, E. Vansant. Carbon molecular sieves produced from walnut shell. *Carbon* **1995**, *33*, 561–567.
- [72] J. Tan, F. Ani. Carbon molecular sieves produced from oil palm shell for air separation. *Sep. Purif. Technol.* **2004**, *35*, 47–54.
- [73] G. Step, M. Petrovichev. Pressure swing adsorption for air separation and purification. *Chem. Pet. Eng.* **2002**, *38*, 154–158.
- [74] F. Lopes, C. Grande, A. Ribeiro, E. Oliveira, J. Loureiro, A. Rodrigues. Enhancing capacity of activated carbons for hydrogen purification. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 3978–3990.
- [75] C. Grande, R. Blom. Dual pressure swing adsorption units for gas separation and purification. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 8695–8699.
- [76] J. Meerman, E. Hamborg, T. van Keulen, A. Ramirez, W. Turkenburg, A. Faaij. Techno-economic assessment of CO₂ capture at steam methane reforming facilities using commercially available technology. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2012**, *9*, 160–171.
- [77] X. Xu, C. Song, J. Andresen, B. Miller, A. Scaroni. Preparation and characterization of novel CO₂ "molecular basket" adsorbents based on polymer-modified mesoporous molecular sieve MCM-41. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *62*, 29–45.
- [78] X. Xu, C. Song, J. Andresen, B. Miller, A. Scaroni. Adsorption separation of CO₂ from simulated flue gas mixtures by novel CO₂ 'molecular basket' adsorbents. *Int. J. Environ. Technol. Manage.* **2004**, *4*, 32–52.
- [79] X. Wang, X. Ma, V. Schwartz, J. Clark, S. Overbury, S. Zhao, X. Xu, C. Song. A solid molecular basket sorbent for CO₂ capture from gas streams with low CO₂ concentration under ambient conditions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 1485–1492.
- [80] X. Xu, C. Song, J. Andresen, B. Miller, A. Scaroni. Novel polyethyleneimine-modified mesoporous molecular sieve of MCM-41 type as high-capacity adsorbent for CO₂ capture. *Energy Fuels* **2002**, *16*, 1463–1469.
- [81] T. Drage, K. Smith, A. Arenillas, C. Snape, Developing strategies for the regeneration of polyethyleneimine based CO₂ adsorbents *9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, GHGT-9*, Washington DC, 875–880.
- [82] X. Wang, V. Schwartz, J. Clark, X. Ma, S. Overbury, X. Xu, C. Song. Infrared study of CO₂ sorption over "molecular basket" sorbent consisting of polyethyleneimine-modified mesoporous molecular sieve. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7260–7268.
- [83] S. Delaney, G. Knowles, A. Chaffee, Hybrid mesoporous materials for carbon dioxide separation *224th ACS National Meeting*, Orlando, FL, 65–66.
- [84] B. Arstad, H. Fjellvag, K. Kongshaug, O. Swang, R. Blom. Amine functionalised metal organic frameworks (MOFs) as adsorbents for carbon dioxide. *Adsorption* **2008**, *14*, 755–762.
- [85] D. Wang, X. Ma, C. Sentorun-Shalaby, C. Song. Development of carbon-based "molecular basket" sorbent for CO₂ capture. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 3048–3057.
- [86] J. Wen, F. Gu, F. Wei, Y. Zhou, W. Lin, J. Yang, J. Yang, Y. Wang, Z. Zou, J. Zhu. One-pot synthesis of the amine-modified meso-structured monolith CO₂ adsorbent. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2840–2846.
- [87] A. Goeppert, S. Meth, G. Prakash, G. Olah. Nanostructured silica as a support for regenerable high-capacity organoamine-based CO₂ sorbents. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1949–1960.
- [88] M. Palomino, A. Corma, F. Rey, S. Valencia. New insights on CO₂-methane separation using LTA zeolites with different Si/Al ratios and a first comparison with MOFs. *Langmuir* **2010**, *26*, 1910–1917.

- [89] T. Witoon, M. Chareonpanich. Synthesis of hierarchical meso-macroporous silica monolith using chitosan as biotemplate and its application as polyethyleneimine support for CO₂ capture. *Mater. Lett.* **2012**, *81*, 181–184.
- [90] A. Larin, A. Mace, A. Rybakov, A. Laaksonen. Carbonate "door" in the NaKA zeolite as the reason of higher CO₂ uptake relative to N₂. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *162*, 98–104.
- [91] J. Lara-Medina, M. Torres-Rodriguez, M. Gutierrez-Arzaluz, V. Mugica-Alvarez. Separation of CO₂ and N₂ with a lithium-modified silicalite-1 zeolite membrane. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2012**, *10*, 494–500.
- [92] C. Chen, S.-T. Yang, W.-S. Ahn, R. Ryoo. Amine-impregnated silica monolith with a hierarchical pore structure: Enhancement of CO₂ capture capacity. *Chem. Commun.* **2009**, 3627–3629.
- [93] S. Shen, X. Chen, S. Kawi. CO₂ adsorption over Si-MCM-41 materials having basic sites created by postmodification with La₂O₃. *Langmuir* **2004**, *20*, 9130–9137.

Résumé :

La synthèse contrôlée de nanoparticules constitue toujours un enjeu majeur en science des matériaux (pour des applications telles que la catalyse par exemple) et la voie «fluides supercritiques» permet de répondre en partie à ce challenge. Dans ce contexte, ce travail de thèse a été consacré à l'élaboration de nanostructures d'oxyde de cérium aux caractéristiques contrôlées (tailles, morphologies, propriétés de surface,...) par synthèse solvothermale supercritique. A partir de l'étude de l'influence des paramètres opératoires du procédé sur les caractéristiques physico-chimiques des nanomatériaux obtenus, des mécanismes de formation et de fonctionnalisation de surface ont été proposés. D'un point de vue applicatif, ces poudres ont été caractérisées qualitativement et quantitativement vis-à-vis de la capture réversible du CO₂.

Mots clés :

- Fluides supercritiques
 - Oxyde de cérium
 - Dopage
 - Fonctionnalisation
 - Capture réversible du CO₂
-

Title : Supercritical solvothermal synthesis of cerium oxide nanostructures

Abstract :

The controlled synthesis of nanoparticles remains of key importance in materials science (for applications such as catalysis for instance) and “supercritical fluids” processes allow partially addressing this challenge. In this context, this PhD work has been dedicated to the synthesis of cerium oxide nanostructures with controlled characteristics (size, morphology, surface property,...) by supercritical solvothermal approaches. Through the study of the influence of process operating parameters on physicochemical characteristics of the synthesized materials, formation and surface modification mechanisms have been proposed. From an applicative point of view, powders have been submitted to qualitative and quantitative characterization towards CO₂ capture.

Keywords :

- Supercritical fluids
- Cerium oxide
- Doped materials
- Surface modification
- CO₂ capture