



HAL
open science

Contribution à l'étude des systèmes nanostructurés CeO₂, Au et Au/CeO₂

Uli Castanet

► **To cite this version:**

Uli Castanet. Contribution à l'étude des systèmes nanostructurés CeO₂, Au et Au/CeO₂. Matériaux. Université de Bordeaux, 2017. Français. NNT : 2017BORD0600 . tel-02181990

HAL Id: tel-02181990

<https://theses.hal.science/tel-02181990>

Submitted on 12 Jul 2019

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
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Par Uli CASTANET

**CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES SYSTÈMES
NANOSTRUCTURÉS CeO₂, Au ET Au/CeO₂**

Sous la direction de : Jérôme MAJIMEL

Soutenue le 1^{er} Juin 2017

Membres du jury :

M. MAGLIONE Mario	Directeur de Recherche	ICMCB	Président
Mme LOUIS Catherine	Directrice de Recherche	UPMC-LRS	Rapporteuse
Mme TESTARD Fabienne	Chercheuse-Experte CEA	CEA LIONS	Rapporteuse
M. RICOLLEAU Christian	Professeur des Universités	LMPQ	Examineur
M. JOLLY Julien	Ingénieur de Recherche	LoF SOLVAY	Examineur
M. MAJIMEL Jérôme	Chargé de Recherche	ICMCB	Directeur de thèse
M. LEROUX Olivier	Ingénieur	ANTON-PAAR	Invité

« C'est après m'être mis tout ça dans la tête que j'ai fait de la
dépression nerveuse. »
Pierre Dac, *Le Biglotron*

Table des matières

Lexique et abréviations.....	5
Introduction générale.....	6
Chapitre 1. Etat de l'art.....	9
I. L'oxyde de cérium sous toutes ses formes.....	9
1. L'oxyde de Cérium : généralités et utilisations.....	9
2. : Mécanismes de germination/croissance de nanoparticules	10
3. : Les cubes, une morphologie versatile.....	19
II. : Dépôt de nanoparticules métalliques et interfaces.....	22
1. : Caractérisation de l'interface Au/CeO ₂	23
2. : Etude <i>in-situ</i> du comportement des systèmes Au/CeO ₂	26
Conclusion.....	31
Chapitre 2. : Apports à la compréhension des mécanismes de germination/croissance de nanoparticules de morphologies contrôlées : cas de l'oxyde de cérium.....	32
Introduction	32
I. : Synthèse de nanoparticules de CeO ₂	34
I. : Ro(a)d to cubes : étude des processus de germination/croissance	37
3. : Etude MET <i>in-situ</i> de l'évolution des bâtonnets en température	37
4. : Déformations et mise en évidence de zones de fragilité des bâtonnets sous faisceau électronique	42
5. : Discussions « à bâtons rompus »	46
II. : Etude des nanoparticules cuboïdales de CeO ₂	48
6. : Vers la maîtrise de la taille des cubes d'oxyde de cérium	48
7. : Nature cristallographique des arrêtes des particules cubiques	55
8. : Stabilité des plans de surface des particules de morphologie cubique .	58
9. : Chanfreins et pans coupés : ceci n'est pas un cube.....	60
III. Première observation <i>in-situ</i> des phases de germination/croissance de nanoparticules de CeO ₂	65
Conclusions	68
Chapitre 3. : Nanoparticules de métaux nobles supportées : étude de la plasticité aux interfaces.....	70
Introduction	70

I. Protocole de synthèse	71
II. Complément sur la caractérisation microstructurale des interfaces Au/CeO ₂	74
III. Etude du comportement en température d'îlots d'or supportés	76
Conclusions	88
Conclusion générale	90
Annexes	92
I. Référence des produits utilisés	92
II. Fours micro-ondes utilisés.....	93
III. Spectres Raman.....	98
IV. Microscopes utilisés	98
Listes des figures.....	104
Listes des tableaux.....	108
Références.....	109

Lexique et abréviations

CFC	Cubique Faces Centrées (maille)
DRX	Diffraction des rayons X
Front d'absorption	Se dit d'un accident sur un spectre au-delà duquel toute (ou quasi) l'énergie est absorbée par l'échantillon. C'est notamment le cas des oxydes semis-conducteurs, par exemple comme TiO ₂ , raison pour laquelle ils sont utilisés comme absorbeurs d'UV dans les écrans solaires.
HR	Haute Résolution
<i>In-operando</i>	Se dit d'une technique d'observation où l'échantillon est mis dans des conditions particulières, comme par exemple un porte-échantillon voie liquide ou gazeuse en microscopie électronique
<i>In-situ</i>	Se dit d'une technique d'observation où l'échantillon est perturbé/modifié lors de l'observation, comme par exemple le chauffage ou le refroidissement, etc.
MEB (<i>SEM</i>)	Microscopie Electronique à Balayage (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
MET (<i>TEM</i>)	Microscopie Electronique en Transmission (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)
Micro-structure	Se dit de la granulométrie et des propriétés morphologiques de particules et nanoparticules.
NP	NanoParticule
<i>Post-mortem</i>	Se dit d'une observation qui s'effectue <i>a posteriori</i> , une fois que la perturbation/la modification sur l'échantillon n'ait été réalisée, comme par exemple l'observation en DRX d'un échantillon qui a au préalable subi un recuit à haute température.
Structure	Se dit de la structure cristallographique d'un composé.
TF	Transformée de Fourier
WGS	Water Gas Shift (réaction)

Introduction générale

L'intérêt croissant porté aux systèmes nanostructurés associant oxyde et métal précieux ne se dément pas les années passant. En recherche permanente de l'efficacité des matériaux utilisés, les systèmes sont de mieux en mieux définis, et les outils de synthèse et de caractérisation se font de plus en plus performants. La compréhension fondamentale des phénomènes progresse elle aussi et les sites réactionnels sont de mieux en mieux identifiés.

La présente thèse s'inscrit dans cette problématique et propose d'apporter un regard nouveau sur certains points considérés comme clés dans les propriétés de ces matériaux. Nos objectifs ne sont donc pas tournés vers l'optimisation des propriétés de systèmes métal/oxyde existants, ni même vers l'élaboration de nouveaux matériaux. Nous nous plaçons plutôt dans une démarche exploratoire en essayant d'utiliser voire de développer des techniques de caractérisation innovantes permettant une meilleure compréhension des mécanismes à l'origine de ces objets (i) ou encore des caractérisations avancées de quelques éléments (micro)structuraux ciblés (ii).

Les interfaces entre métal et oxyde ont ainsi constitué le fil conducteur de notre étude. Et plus particulièrement le contrôle de leur plasticité. Pour ce faire, nous avons choisi la morphologie des particules supports et supportées comme leviers pour jouer sur les propriétés mécaniques des interfaces.

La synthèse solvothermale assistée par chauffage micro-ondes a quant à elle été notre principale technique de synthèse, véritable fil rouge de ce travail de thèse.

Cette technique présente l'avantage de procéder à un chauffage direct du milieu réactionnel, le rendant ainsi plus rapide et plus homogène^{1,2}. Les derniers développements de cette technique ont permis l'émergence d'un nouveau matériel de pointe dans ce domaine, notamment grâce aux deux leaders du secteur, *CEM* et *Anton-Paar*. Nous pouvons désormais par exemple procéder à des synthèses semi-automatiques, voire automatiques, travailler sur des problématiques de scale-up en utilisant des réacteurs de synthèse de gros volumes, etc.

Utilisée en routine dans notre laboratoire, tant pour des problématiques de minéralisation en milieu acide destinées à des analyses par Spectrométrie à Plasma à Couplage Inductif (l'acronyme anglais : ICP) que pour des synthèses minérales, elle a été la technique privilégiée pour la synthèse des nanoparticules de terres rares à morphologie contrôlée lors de travaux précédents^{3,4}. Nous y avons ainsi trouvé de nombreux avantages pour l'obtention de particules d'oxydes de morphologies contrôlées mais également pour atteindre certaines compositions difficilement accessibles par des voies de synthèse plus conventionnelles.

Dans la suite logique de ces études, nous avons décidé de l'utiliser que ce soit pour produire les supports oxydes ou les nanoparticules métalliques⁵⁻⁹. Nous avons en outre pu bénéficier de nouveaux outils de caractérisation *in-situ* grâce à un partenariat développé avec la société *Anton-Paar*.

D'autres techniques *in-situ* ont également été utilisées dans le cadre de cette étude : mesures colorimétriques lors de recuits de certains composés, microscopie électronique en transmission utilisée pour étudier certains phénomènes de germination/croissance ou encore des dynamiques d'oxydation/réduction de nanoparticules d'oxydes.

Enfin, les complémentarités entre expériences et modélisations ont été mises à profit dans le cadre d'une collaboration initiée avec le groupe du Dr. D.C. SAYLE de l'Université du Kent.

Nous entamerons ce manuscrit avec un premier chapitre brossant l'état de l'art nécessaire au bon déroulement de cette étude. Celui-ci décrira les matériaux principalement étudiés pour leurs propriétés catalytiques et dont l'efficacité de certaines variantes microstructurales et morphologiques ont déjà été comparées¹⁰⁻¹⁶. Ce chapitre sera divisé en deux sous-parties, ouvrant la voie aux deux chapitres suivants. La première sera centrée sur l'oxyde servant de support aux particules métalliques : l'oxyde de cérium. Celui-ci sera abordé d'un point de vue structural et microstructural. La seconde, partie s'intéressera quant à elle à l'interface entre l'or et le CeO₂ et aux divers phénomènes physiques connus s'y déroulant.

Dans un deuxième chapitre nous nous pencherons sur l'étude des nanoparticules d'oxyde de cérium. Nous mettrons ainsi à profit les effets d'irradiation du faisceau électronique du MET pour tenter de provoquer des transitions (micro)structurales au sein de bâtonnets de CeO₂ afin d'observer leur évolution en température et sous conditions réductrices. Nous espérons pouvoir mettre à profit les phénomènes observés pour avancer dans la compréhension des processus de germination-croissance des nanoparticules cubiques de CeO₂.

Enfin, dans une seconde sous-partie, nous nous intéresserons à ces particules cubiques proprement dites, et à leurs particularités microstructurales. Nous mettrons à profit la collaboration que nous avons initiée avec le Dr Dean C. Sayle de l'Université du Kent, pour coupler modélisation par dynamique moléculaire et observations en MET Haute Résolution (MEHR) pour mettre au jour des particularités de ces objets jusque-là non rapportées dans la littérature.

Dans le troisième et dernier chapitre, nous nous focaliserons sur l'étude de l'interface entre ces deux matériaux (CeO₂/Au), et nous proposerons quelques nouvelles pistes permettant de mieux en contrôler la nature et les propriétés.

Nous observerons ainsi le comportement en température des îlots d'or supportés, en couplant colorimétrie *in-situ* en température avec des observations MEHR et de la spectroscopie Raman *ex-situ*, pré- et post-traitement thermique. Nous compléterons les observations de microscopie électronique en procédant à des traitements mathématiques

(technique d'imagerie de phase pour imager les contraintes existantes à l'interface). Nous couplerons alors ces différentes approches pour proposer une explication aux comportements observés, et nous finirons par proposer un modèle très simple, prédictif, au comportement d'autres métaux déposés sur CeO_2 .

Chapitre 1. Etat de l'art

Ce premier chapitre sera divisé en deux parties. Nous essaierons dans un premier temps, de décrire les différentes propriétés du dioxyde de cérium notamment lorsqu'il se trouve sous forme de nanoparticules, puis nous repositionnerons l'étude des interfaces Au/CeO₂ dans leur contexte.

I. L'oxyde de cérium sous toutes ses formes

1. L'oxyde de Cérium : généralités et utilisations

L'oxyde de cérium CeO₂ cristallise dans une maille de type fluorine, dans le groupe d'espace Fm-3m. Cette structure correspond à une maille cubique faces-centrées (CFC) de cations Ce⁴⁺ dont l'ensemble des sites octaédriques est occupé par les anions O²⁻, Cf. [FIGURE 1-1](#). Son paramètre de maille de $a = 5,41 \text{ \AA}$, tend à augmenter lorsque la taille de particule avoisine quelques nanomètres en raison de la présence supposée d'espèces réduites Ce³⁺ en surface et dans une moindre mesure au cœur des particules. ¹⁷⁻²⁴

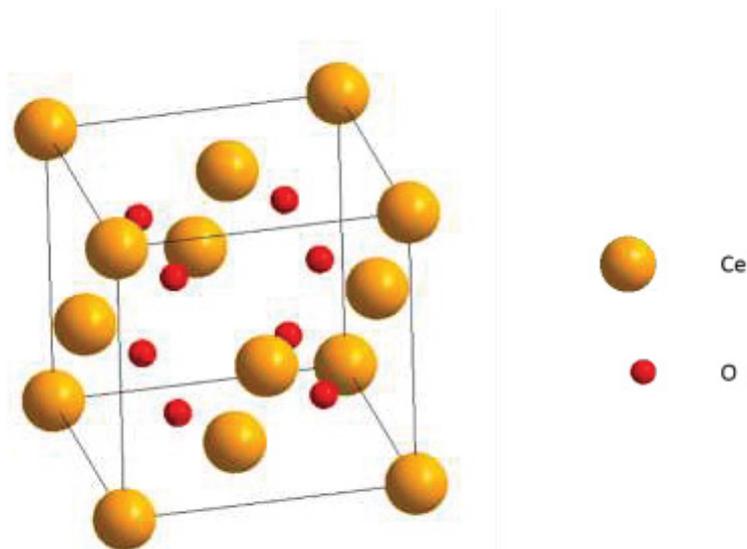


Figure 1-1 : Représentation en perspective de la maille élémentaire de CeO₂, de type fluorine

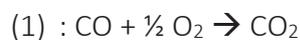
Le cérium présente en effet un double degré d'oxydation +III/+IV. Celui-ci rend les oxygènes du réseau très mobiles, voire labiles, et facilite la création de lacunes d'oxygènes, le Ce⁴⁺ se réduisant en Ce³⁺ pour conserver l'électronéutralité. ^{17,19,23,25-33}

Les propriétés mécaniques de CeO₂ en font un excellent produit de polissage du verre, mais il est également étudié en tant qu'absorbant UV de par son front d'absorption compris entre 350 et 400 nm, ^{19,33,34} notamment pour les vitres d'automobiles.

Ce double degré d'oxydation en fait un excellent catalyseur avec des propriétés d'oxydo-réduction remarquables, servant aussi de « réservoir à oxygène » pour les réactions catalysées par d'autres éléments ou matériaux, (Au, Fe, Ni, CuO, Pt, TiO₂, etc.) dont il augmente voire révèle l'activité lorsqu'il leur est associé. ^{4,19,23,27,29,33,35,36}

L'oxyde de cérium est donc très utilisé dans les pots catalytiques, ainsi que dans les filtres de dépollution d'air ^{19,23,33} dont il est un constituant majeur depuis maintenant une trentaine d'années. ³⁷⁻⁴¹

L'une des réactions pour lesquelles CeO₂ a été particulièrement étudié est la conversion du monoxyde de carbone, c'est-à-dire l'oxydation du CO en CO₂ à température ambiante – voir Formule (1). Les matériaux composés d'une partie oxyde et d'une partie métallique, typiquement Au/CeO₂ ⁴²⁻⁴⁴ sont effectivement connus pour leur remarquable efficacité catalytique à l'encontre de cette réaction.



Ces particularités ont été à l'origine des précédentes études faites sur ce matériau au sein du laboratoire et dans la suite logique desquelles ma thèse s'inscrit ^{3,45}. Ces dernières ont ainsi permis d'étudier l'influence des structures et microstructures sur l'activité du matériau catalytique par le biais du contrôle des morphologies et de la composition chimique.

2. : Mécanismes de germination/croissance de nanoparticules

a. : Les différentes morphologies accessibles par synthèse hydrothermale

Les méthodes de synthèse permettant un contrôle de la morphologie des particules de CeO₂ sont relativement nombreuses, parmi lesquelles, la coprécipitation en milieu basique, la synthèse hydro- ou solvothermale, la croissance orientée par agent de surface (ou tensioactif), les synthèses en solvant biphasé, les synthèses par moulage ou « template » pour considérer l'expression anglophone, les dépôts électrochimiques, etc ... Diverses morphologies ont ainsi été obtenues et étudiées, parmi lesquelles, des sphères, des nanotubes, des nanofils, des plaquettes, des nanofeuilles, des polyèdres (dont des octaèdres), des cubes et des bâtonnets, etc. ^{23,33,46,47}

Ces trois dernières ont en particulier été atteintes par synthèse hydrothermale en milieu basique, et largement décrites par Mai *et al.* ⁴⁶

Un exemple des diffractogrammes qui peuvent être obtenus pour les trois morphologies évoquées précédemment, extrait de la réf. ²⁵ est fourni [FIGURE 1-2](#). La morphologie des particules a un léger effet sur la symétrie de pic du signal DRX obtenu, et est donc en théorie détectable, mais différencier les morphologies sur la seule base d'un signal DRX reste assez imprécis. ^{3,25} On préférera donc la microscopie pour déterminer la morphologie des

nanoparticules de CeO_2 , qui permettra également de détecter une éventuelle morphologie minoritaire, et on réservera la DRX plutôt pour identifier une phase cristalline minoritaire.

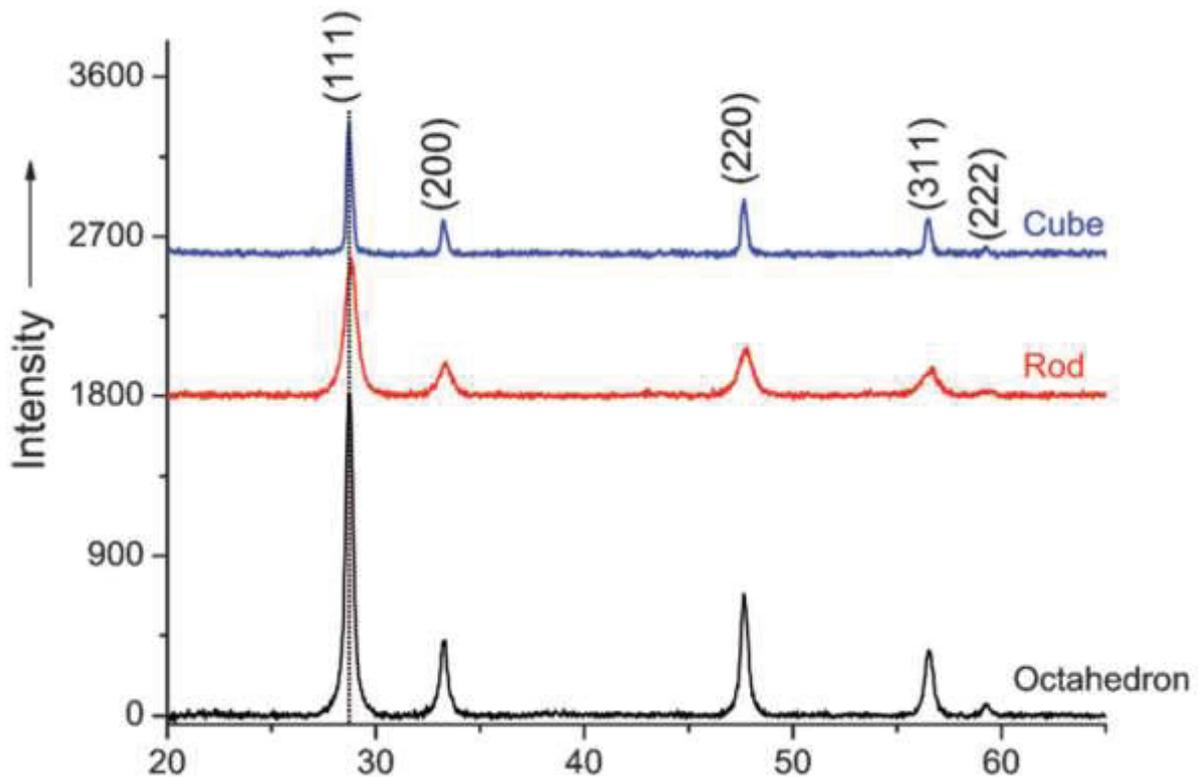


Figure 1-2 : Figure extraite de Agarwal et al. Diffractogrammes RX de poudres de nanoparticules de CeO_2 des trois morphologies cubique, octaédrique et bâtonnet. Le pic (111) est pourvu d'un repère en pointillé montrant que les octaèdres et les bâtonnets ont un paramètre de maille très similaire.

Par ailleurs, bien que l'utilisation de tensioactifs permette d'atteindre une plus grande variété de morphologies, ceux-ci ont tendance à former une couche résiduelle en surface des particules qui peut interférer, voire bloquer la réactivité, et créent le besoin d'étapes de lavages ou de traitements thermiques post-synthèse qui risquent de compromettre la morphologie obtenue. De plus, à part la co-précipitation, les autres types de synthèses ont tendance à ne permettre l'obtention que de très petites quantités, ce qui n'est pas compatible avec une utilisation à plus grande échelle.^{3,23,48}

La voie hydrothermale a donc parfois été favorisée pour l'obtention de particules à visées catalytiques, car elle permet l'obtention de morphologies distinctes sans l'ajout de tensioactifs dans le milieu réactionnel, mais par le contrôle des charges de surfaces des oxydes ou hydroxydes durant la précipitation, en jouant sur le pH et les espèces ioniques en solution.

Ces protocoles de synthèse ont notamment été étudiés lors de la thèse de C. Féral-Martin.³ Cette dernière a porté sur l'étude de nanoparticules d'oxyde de cérium de morphologies contrôlées ainsi que sur l'analyse de quelques relations (micro)structures / propriétés. L'utilisation de la voie micro-ondes a tout d'abord permis de grandement accélérer

ces études en réduisant considérablement le temps de synthèse par rapport aux systèmes de chauffage plus conventionnels. En effet, le système micro-ondes permet de chauffer directement le solvant, ce qui le rend beaucoup plus efficace (l'homogénéisation de la température dans le milieu réactionnel étant assurée par une agitation via barreau aimanté). A l'occasion de cette thèse, plusieurs morphologies de particules ont pu être obtenues et divers mécanismes de germination/croissance proposés.

Parmi toutes ces morphologies, l'octaèdre tronqué est la principale forme d'équilibre prédite par la théorie de Wulff.^{3,49,50} Les surfaces des octaèdres sont constituées de plans de type {111} - plans les plus denses et compacts dans la maille fluorine - et dans une moindre mesure de plans {100} correspondant aux troncatures.^{25,47} On considère qu'il s'agit de la morphologie thermodynamique, avec comme hypothèse qu'il n'y a pas de défaut dans la particule.

Ainsi une simple co-précipitation en milieu basique à pH compris entre 8 et 9,2 permet d'obtenir de telles particules.^{45,47} À noter qu'au-delà de la forme des particules, si l'on souhaite maîtriser leur taille, on préférera travailler dans un réacteur scellé sous pression autogène, que cela soit par chauffage conventionnel ou assisté par micro-ondes.^{3,23,46,47}

Toujours selon la thèse de C. Feral-Martin, lorsque l'on se place à $\text{pH} \geq 9,2$, les charges de surface des plans {111} deviennent négatives, donc non-stabilisées par la présence des contre-anions NO_3^{2-} présents en solution. On assiste alors à une croissance compétitive entre plans {111}, minimisant l'énergie de la particule mais étant devenus instables en solution, et plans {100}, d'énergie de surface plus élevée, mais neutres, et donc stabilisés dans ces gammes de pH. Les octaèdres laissent alors la place à des octaèdres de plus en plus tronqués pour donner lieu à des particules où se mélangent des proportions variables des plans {111} et {100} en surface.

Finalement, si l'on travaille à des pH beaucoup plus élevés (typiquement aux alentours de 14), nous pouvons obtenir des particules en forme de bâtonnets.^{3,51}

Le bâtonnet est une morphologie particulière. Contrairement aux octaèdres, qui sont monocristallins et ne présentent aucun défaut structural, les bâtonnets sont composés d'une multitude d'entités monocristallines, orientées autour d'un axe commun. Deux orientations différentes de l'axe du bâtonnet existent dans la littérature : {110} et {112}. Les surfaces de ces objets présentent de nombreux défauts microstructuraux (marches, ...) du fait de leur caractère polycristallin et peuvent exposer deux types de surfaces : la première composée de plans {111} et {100} (axe du bâtonnet selon la direction $\langle 110 \rangle$) et la seconde composée de plans {100} et {110} (axe du bâtonnet selon la direction $\langle 112 \rangle$). Cette dernière configuration peut sembler surprenante car les plans {110} sont les seuls parmi les plans de plus bas indices à être constitués d'une alternance d'atomes d'oxygène et de cérium, là où tous les autres plans ne contiennent que l'une ou l'autre des espèces chimiques. L'énergie de ces plans est par ailleurs la plus élevée (pour rappel, les énergies de surface dans le vide suivent l'ordre : $E_{surf\{110\}} > E_{surf\{100\}} > E_{surf\{111\}}$).^{3,52,53}

La littérature n'est pas unanime sur la section de ces bâtonnets, puisque Mai *et al.* proposent une section carrée, alors que Bugayeva *et al.* proposent une section pentagonale, liée à l'agencement de sous-unités tétraédriques, et que Féral-Martin propose au contraire une section hexagonale déformée. Les figures extraites de ces deux publications sont présentées [FIGURE 1-3](#).

La seule constance entre ces différentes études est le côté polycristallin de ces objets, qui est confirmé à la fois par diffraction électronique ou par diffraction RX (les tailles de domaines cohérents mesurées sont beaucoup plus petites que la taille des bâtonnets mesurée par microscopie).^{3,46,52,53}

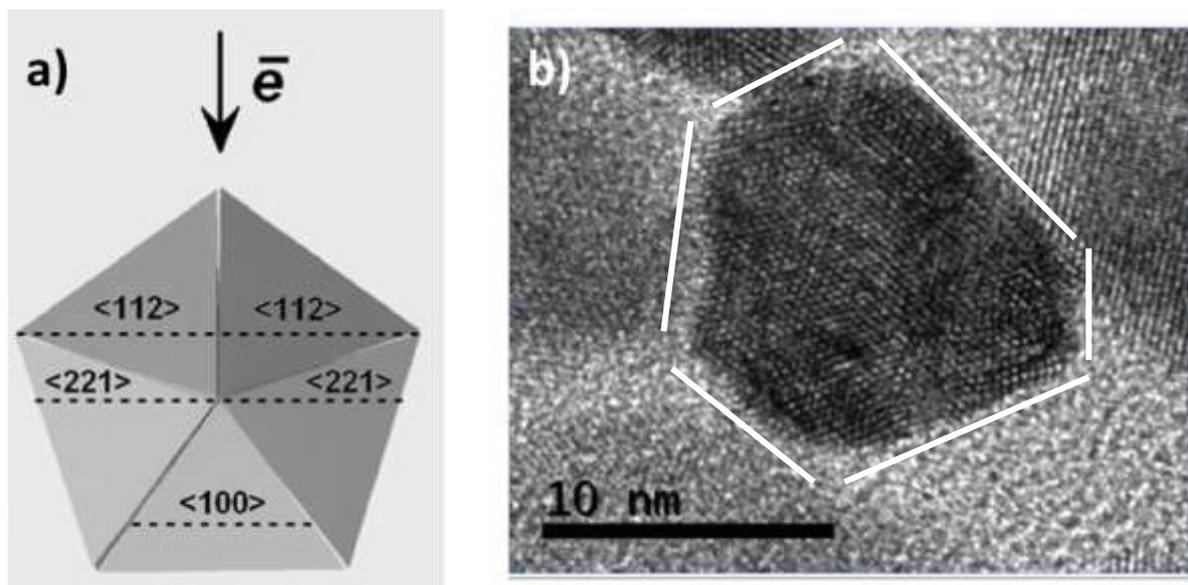


Figure 1-3 : Illustrations montrant deux des différentes sections des bâtonnets de CeO₂ proposées par la littérature. a) Image extraite de Bugayeva et al. montrant la section pentagonale des bâtonnets de CeO₂. b) Cliché de METHR extrait de Féral-Martin et al. montrant la section hexagonale déformée des bâtonnets de CeO₂ (mise en valeur par les traits blancs).

Enfin, dans les mêmes conditions de pH et si la température et/ou le temps de synthèse augmentent suffisamment, il est possible de générer des particules de morphologies cubiques. Pour des températures comprises entre 140 et 180°C en chauffage conventionnel, un mélange de morphologies cubiques et bâtonnets est obtenu alors que seuls les cubes le sont pour des températures supérieures.^{3,46,48} Un schéma extrait des travaux de Mai *et al.*⁴⁶ [FIGURE 1-4](#) récapitule les conditions d'obtention des différentes morphologies avec un mode de chauffage conventionnel. Les principaux plans de surface des différentes morphologies sur lesquelles nous reviendrons par la suite y sont indiqués.

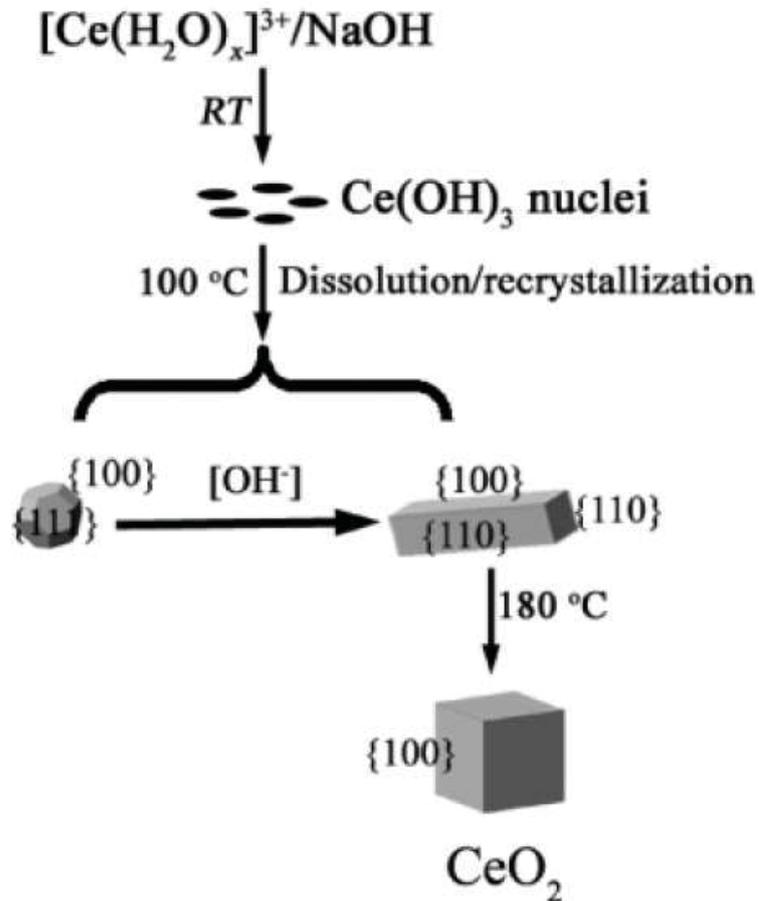


Figure 1-4 : Schéma extrait de réf. 46 résumant les conditions pour lesquelles sont obtenus les nanopolyèdres , les nanobâtonnets et les nanocubes de CeO_2 . RT est l'acronyme anglais de Room Temperature.

Par synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-ondes, la même transition bâtonnets \rightarrow cubes est observée, et pour la même température de 180°C .³ Seule change l'influence du facteur temps pour l'obtention des cubes puisque les synthèses sont beaucoup plus courtes (environ 1h au lieu de 24h). Aussi, on obtient des mélanges bâtonnets/cubes dont la proportion de bâtonnets décroît au fur et à mesure que l'on augmente le temps de synthèse. Les bâtonnets ne laissent entièrement place aux cubes qu'au bout d'environ 45 minutes de temps de synthèse.

A noter que quelle que soit la méthode de chauffage, à aucun moment l'on n'observe d'hypothétique morphologie à mi-chemin entre le cube et le bâtonnet, uniquement des mélanges des deux morphologies.

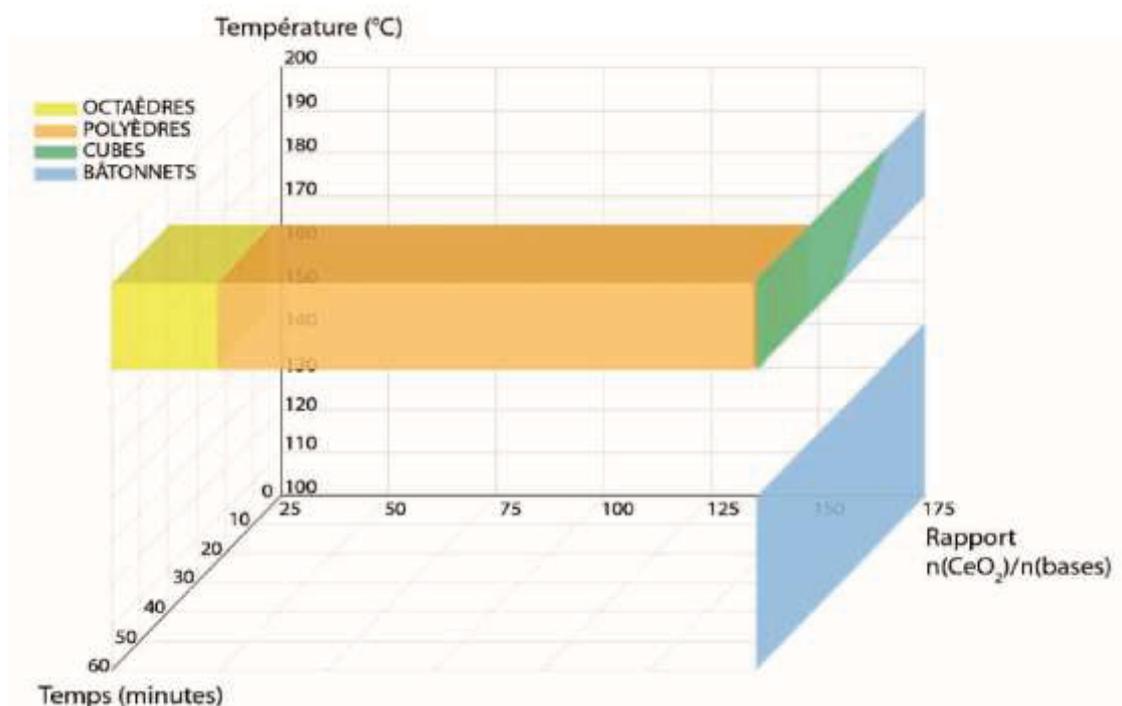


Figure 1-5 : Schéma récapitulant les différentes morphologies obtenues en fonction des paramètres expérimentaux utilisés

Les zones pH/température d'existence de chaque morphologie par chauffage micro-ondes sont schématisées [FIGURE 1-5](#), extraite de la thèse de C. Féral-Martin,³ et des micrographies montrant les trois morphologies atteignables par cette voie de synthèse extraites de la réf⁴⁶ sont fournies [FIGURE 1-6](#).

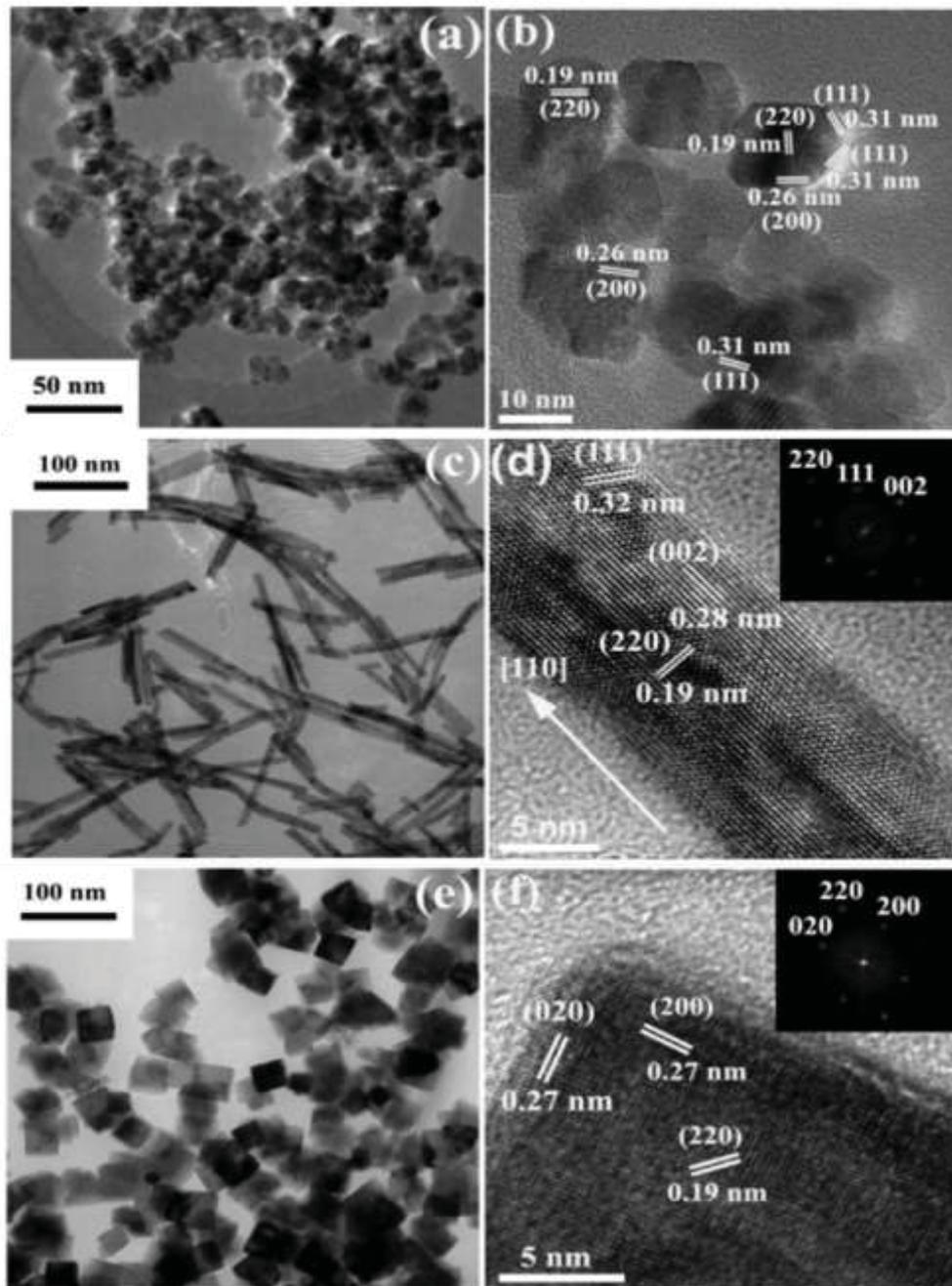


Figure 1-6 : Figure extraite de la réf 46. a) et b) Images de nanoparticules polyédriques de CeO_2 , c) et d) Images de bâtonnets de CeO_2 , e) et f) Images de nanoparticules cubiques de CeO_2 . Les images de la colonne de gauche, soit les images a, c et e sont des images de MET classique. Les images de la colonne de droite, soit les images b, d et f sont des images de METHR. Les inserts en haut à droite d'une image correspondent à la transformée de fourrier de cette image.

b. : Liens entre propriétés de surfaces et morphologies

La meilleure activité catalytique des objets nanométriques est avant tout liée au gain de surface spécifique – et donc réactionnelle – lié à la fine division du matériau. Cependant, l'effet de la nature des plans de surface a également été étudié pour différentes réactions, parmi lesquelles (outre l'oxydation du CO à basse température), la réaction dite de

Water-Gas-Shift (WGS), la réduction des nitrates, ainsi que les réactions de réformage, sans compter la photocatalyse.^{23,33} Dans le cas de la conversion du CO selon la réaction (1), on peut classer le rendement catalytique des particules de CeO₂ en fonction de leur morphologie dans l'ordre suivant : bâtonnet >> cubes > octaèdres.^{30,54}

Force est de constater que la réactivité du bâtonnet est grandement supérieure à celle des autres morphologies. Mais quels mécanismes sous-tendent cette différence de réactivité ? Peut-on la comprendre, et donc potentiellement la contrôler ?

Dans une grande mesure, la réactivité des particules est liée aux plans de surface qu'elles exhibent, et dont la réactivité intrinsèque diffère. Dans le cas des trois morphologies que nous considérons ici, les plans de surface exposés sont les suivants par ordre d'importance en terme d'aire occupée :^{3,25,30,47}

- Pour les octaèdres : {111} > {100}
- Pour les bâtonnets : {111} > {100} (certains auteurs leur attribuent aussi des plans {110},^{23,33,46,48,54} mais il s'agit systématiquement des auteurs considérant des bâtonnets à section carrée, morphologie n'ayant à notre connaissance pas encore été confirmée pour la synthèse par voie dite micro-ondes).
- Pour les cubes : {100} >> {110} > {111}

Or, il se trouve que les plus instables, et potentiellement les plus réactifs pour beaucoup de réactions – dont l'oxydation à basse température du CO – sont les plans {110}. En effet, comme mentionné précédemment, les plans {111} et {100} sont soit purement anioniques, soit purement cationiques. Les plans {110}, en revanche, sont constitués pour partie de Ce⁴⁺ et pour partie d'O²⁻, et donc favorables à une réduction aisée des cérium de surface et donc à la stabilisation de lacunes d'oxygène.⁵⁵ La réactivité semble en tout cas liée à la présence concomitante de ces deux espèces dans le même plan de surface. En somme, on peut classer leur réactivité pour la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone dans l'ordre suivant : {110} > {100} ≥ {111}, soit dans l'ordre des énergies de surface citées précédemment. En effet, les cubes sont considérés comme plus réactifs que les octaèdres, or ils ont une proportion de plans {100} beaucoup plus importante et une présence minoritaire de plans {110}, ce qui va dans le sens de cette hypothèse.

Si l'on considère que les bâtonnets contiennent une partie de plans {110}, alors il semble logique qu'ils soient les plus réactifs. Viendraient ensuite les cubes puis les octaèdres.

En revanche, si ces mêmes bâtonnets sont uniquement constitués de plans {111} et {100} comme nombre d'études l'ont montré, la différence de réactivité ne peut se faire qu'en invoquant un autre paramètre. La présence de défauts (micro)structuraux pourrait être celui-ci. Venant après les bâtonnets en terme de réactivité, les cubes tireraient avantage de leurs plans {100} plus nombreux que dans le cas des octaèdres (les deux morphologies ne présentant que très peu voire pas du tout de défauts microstructuraux).

c. : Propositions de mécanismes de germination croissance

Comme nous l'avons vu précédemment, l'obtention des octaèdres comme forme stable thermodynamiquement aux conditions de pression et de température ambiantes peut se démontrer, en partant des formes stables autorisées par le théorème de Wulff.^{3,49,50} Les mécanismes à l'origine de ceux-ci sont bien connus et la littérature fait consensus autour d'un phénomène de dissolution-recristallisation.

Selon la quasi-majorité des auteurs, ce ne sont pas directement des nucléi de CeO_2 qui se forment lors de la phase de précipitation initiale, mais un hydroxyde de cérium $\text{Ce}(\text{OH})_3$ composé d'ions Ce^{III} . Cette phase, instable en solution comme beaucoup d'hydroxydes métalliques,⁵⁶ est issue de la condensation des complexes hydroxylés en solution par le caractère nucléophile du ligand hydroxo (voir [FIGURE 1-7](#)) par le biais d'un mécanisme d'olation.

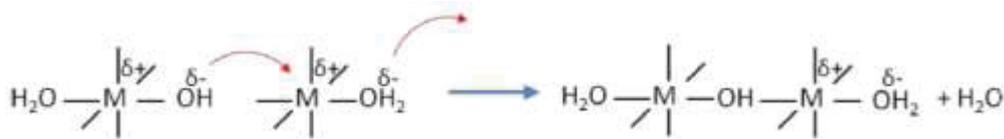


Figure 1-7 : Mécanisme d'olation menant à la réaction de condensation d'hydroxydes métalliques. De l'eau est éliminée pour former des ponts hydroxo. Figure extraite de la réf. 53.

Elle cristallise dans une maille hexagonale (groupe d'espace P 63/m) anisotrope, avec $a = b = 6,45 \text{ \AA}$ et $c = 3,81 \text{ \AA}$.^{3,46,57} Par mimétisme avec cette structure, $\text{Ce}(\text{OH})_3$ présente lui aussi une anisotropie de forme et s'observe sous la forme de bâtonnets dont le grand axe serait parallèle à l'axe c de la structure hexagonale.

Ainsi, dans la gamme de pH appropriée, une étape de dissolution de ces germes de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ a forcément d'abord lieu avant qu'une recristallisation ne donne naissance aux nanoparticules de l'oxyde correspondant (typiquement, des octaèdres).

Par contre, l'apparition des bâtonnets, morphologie anisotrope, n'est pas prévue par le même théorème. Ils ne doivent très probablement leur existence qu'à des processus de germination/croissance bien particuliers, ne faisant pas appel à la dissolution/recristallisation, et où la cinétique prend le pas sur la thermodynamique. Leur microstructure composée d'une agglomération de sous-unités alignées autour d'une direction commune pourrait en être une conséquence directe.

Feral-Martin évoque alors l'hypothèse d'une transformation topotactique (à l'état solide) permettant de passer de bâtonnets de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ à leurs homologues de CeO_2 en conservant de fait la morphologie initiale. La raison en serait une matrice de passage favorisée entre les directions $\langle 001 \rangle$ de la maille hexagonale de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ et $\langle 110 \rangle$ de la maille cubique de CeO_2 .

Feral-Martin relève également que dans le cas d'une synthèse de bâtonnets, le milieu réactionnel reste de couleur violette en sortie de traitement micro-ondes. Or, cette couleur est caractéristique d'un phénomène d'intervalence lié à des transferts d'électrons entre les espèces Ce^{3+} et Ce^{4+} . Cette couleur traduit ainsi la présence d'une certaine quantité d'ions cérium trivalents.⁵⁸ Nous reviendrons sur cette dernière notion un peu plus loin dans le manuscrit.

Il est donc fort probable que la réaction d'oxydation donnant naissance aux particules de CeO_2 ne soit que partielle à ce stade de la synthèse. Or, cette coloration disparaît après la phase d'étuvage. Ces deux constatations expérimentales vont donc dans le sens d'une transformation de l'hydroxyde à l'oxyde à l'état solide.

Ce mécanisme engendrerait alors la polycristallinité au sein même de la structure du bâtonnet, témoin du passage d'une phase hexagonale orientée selon son axe c vers une phase cubique orientée selon un axe $\langle 110 \rangle$ de la maille fluorine.

Enfin, lorsque la température de synthèse augmente jusqu'à $180^\circ C$ et que le temps de réaction est suffisant (>45 min en micro-ondes), il semblerait possible que le $Ce(OH)_3$ devienne instable, et s'oxyde en CeO_2 en solution. C'est lors de cette oxydation qu'apparaîtraient ensuite les cubes, auxquels nous nous sommes plus particulièrement intéressés.

3. : Les cubes, une morphologie versatile

Dans la littérature, il n'y a pas encore de consensus sur les mécanismes de germination/croissance à l'origine de ces cubes. Ainsi, Feral-Martin *et al.*³ exposent une incohérence quant à une potentielle origine des particules cubiques via un mécanisme de dissolution/re cristallisation. En effet, ils constatent par le biais d'études en tomographie électronique couplée à la MET haute résolution que les cubes obtenus par les voies de synthèse hydrothermales classiquement utilisées ne sont pas réellement cubiques, mais en fait légèrement et systématiquement parallépipédiques, (voir [FIGURE 1-8](#)).⁵⁹ Cette anisotropie peut d'ailleurs aisément passer inaperçue, dans la mesure où toutes les faces ne sont pas rectangulaires, et compte-tenu du caractère bi-dimensionnel des clichés de MET.

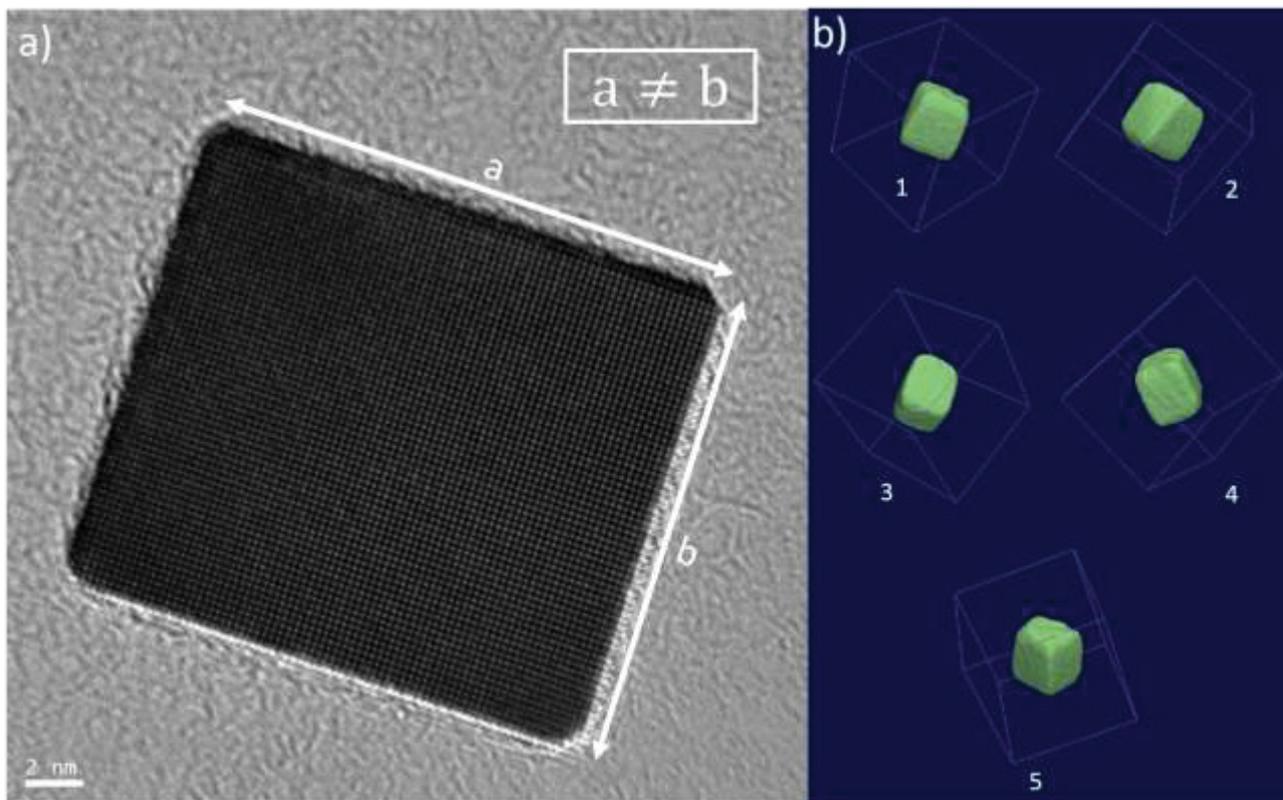


Figure 1-8 : illustration de l'anisotropie de la morphologie « cubique » a) Micrographie MEHR d'un cube illustrant la différence de longueur de côté b) Reconstitutions 3D issues d'expériences de tomographie électronique d'une particule cuboïdale, vues sous plusieurs angles, illustrant la forme parallélépipédique des particules décrites comme des « cubes » extrait de la réf. 56.

Or les faces des cubes sont des plans de type $\{100\}$. Elles sont donc toutes équivalentes, tant du point de vue de la nature chimique des éléments constituant que des énergies de surfaces. Un plan (100) n'a donc aucune raison de se comporter différemment d'un plan (010) par exemple – et aucune discrimination entre les 6 faces du cube n'est donc possible. Ainsi, si une phase de dissolution est présente dans l'histoire de ces cubes, la recristallisation qui s'en suivra ne pourra former que des objets isotropes dont les surfaces sont terminées par 3 plans de type $\{100\}$. Un objet anisotrope ne peut donc raisonnablement pas se former par un tel mécanisme comme affirmé par ailleurs dans la littérature.^{46,60}

Par ailleurs, Feral-Martin constate que ce sont les mêmes rapports $\frac{[Base]}{[Précurseur]}$ qui mènent aux cubes et aux bâtonnets (Cf. FIGURE 1-5).^{3,46,48} Seuls les paramètres de temps et de température varient, les bâtonnets étant obtenus pour des temps de synthèse plus courts et à plus basse température, et les cubes pour les temps de synthèse longs et à haute température. Des observations réalisées pour des temps de synthèse croissants (sur la base d'une synthèse de cubes) permettent de constater une dissolution progressive des bâtonnets au profit des cubes sans qu'aucune autre morphologie ne soit détectée (Cf. FIGURE 1-9).

Ces constats expérimentaux plaident pour la transformation progressive des bâtonnets en cubes, par un mécanisme qui reste encore à confirmer. Feral-Martin propose alors l'hypothèse d'un « morcellement » des bâtonnets en sous-unités lors du traitement hydrothermal. Ces sous-unités évolueraient ensuite, toujours en solution, vers la morphologie

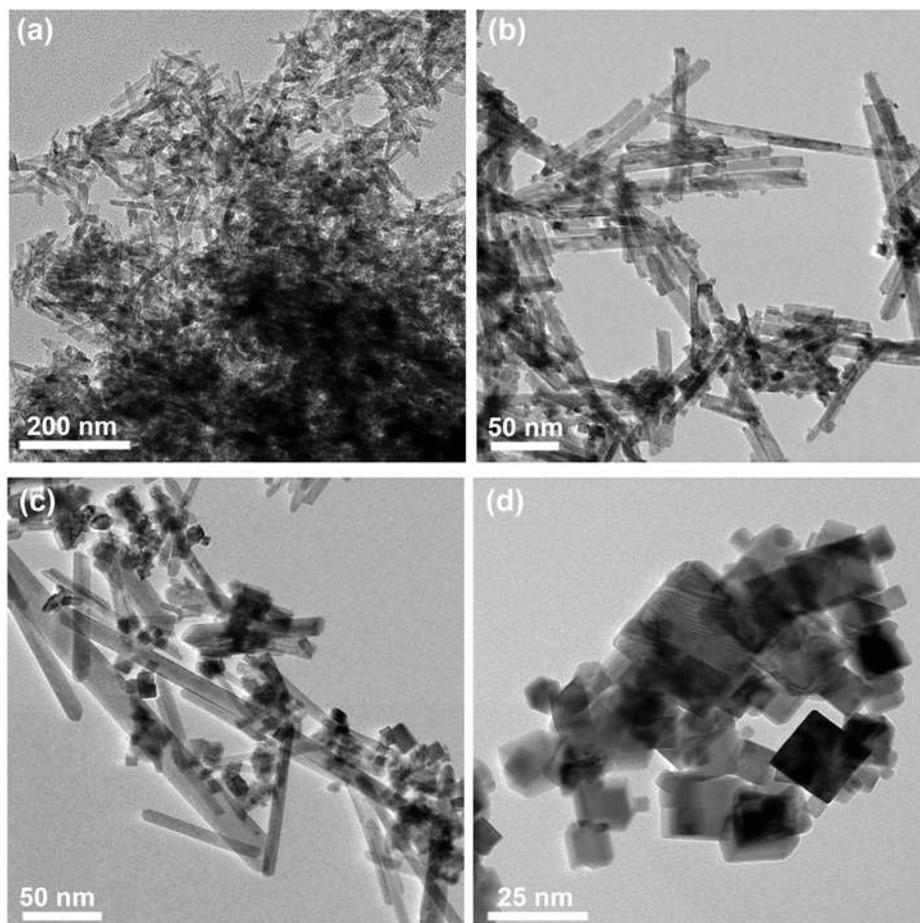


Figure 1-9 : Clichés de MET montrant l'évolution des ratios cubes/bâtonnets obtenus en fonction du temps de synthèse. a) particules obtenues sans maturation ni chauffage, assimilables à t=0 post-précipitation, b) au bout de 5 min de temps de chauffage micro-ondes, c) au bout de 25 min de temps de chauffage micro-ondes, d) au bout de 45 min de chauffage micro-ondes. Toutes les synthèses se sont fait à 180°C, sauf celle sans chauffage. Images extraites de la Réf. 3.

quasi-cubique, telle qu'observée, les conditions régnant au moment de la synthèse (milieu fortement basique concentré en ions NO_3^-) pouvant expliquer la prédominance des faces {100}, neutres dans ces conditions, et donc stabilisées.^{3,52}

Devant le peu de littérature existant sur ce sujet, notamment à cause de la difficulté technique d'apporter d'autres preuves expérimentales, il apparaît clair que l'accent doit être mis sur les techniques de caractérisation *in-situ*. De par leur caractère instantané elles sont en effet peut-être les plus à même d'apporter d'autres éléments de discussion au débat sur l'épineux problème des phénomènes de germination/croissance menant à telle ou telle morphologie.

II. : Dépôt de nanoparticules métalliques et interfaces

Depuis la découverte de l'activité catalytique de l'or par Haruta *et al.* en 1985,⁴² la communauté scientifique s'est vivement intéressée aux propriétés de chimie de surface de ce matériau pour essayer de comprendre les mécanismes sous-jacents à celles-ci. Il a ainsi été de plus en plus utilisé dans des applications variées dans le domaine de la catalyse, et progressivement associé à d'autres matériaux à l'échelle nanométrique. Ces objets « hybrides » présentent en effet certaines zones d'échange au niveau des interfaces entre les deux composantes de l'assemblage, permettant d'allier diverses propriétés. Le dépôt d'or sur des particules d'oxydes (typiquement Au/CeO₂) a par exemple beaucoup été étudié en tant que matériau modèle pour, entre autres, la réaction d'oxydation de CO en CO₂.^{35,36,44,61,62}

La réactivité de l'or nanométrique en catalyse hétérogène, bien que surprenante de la part d'un matériau connu pour être inerte chimiquement, a été expliquée comme la résultante de sa capacité à adsorber de manière préférentielle certaines molécules gazeuses au niveau de ses atomes sous-coordinés, de charge δ^+ , initialement très instables.^{12,63} On peut ainsi penser à l'interaction entre l'or et le monoxyde de carbone, mais d'autres cas de réactions impliquant l'or et d'autres molécules existent également dans la littérature.^{64,65}

Cependant, ces atomes d'or sous-coordinés n'existent que pour des particules suffisamment petites (typiquement de diamètre <5nm), dont la géométrie d'équilibre, très facettée, de dodécaèdre tronqué prédite par le théorème de Wulff,⁵⁰ implique la création d'arêtes et de sommets. C'est donc au niveau de ces arêtes et de ces sommets que l'adsorption de molécules de CO se fait préférentiellement.

Ces molécules sont ensuite libre de migrer le long de la surface de la NP d'or, et peuvent arriver au niveau de l'interface Au-oxyde, l'un des sièges privilégiés des réactions catalytiques.^{12,61,65-67} Une figure extraite de la réf⁶⁸ illustrant ce mécanisme est fournie [FIGURE 1-10](#).

Nous ne pousserons pas plus avant dans ce chapitre l'étude des phénomènes siégeant aux interfaces ni mêmes les différents modes de dépôts permettant d'obtenir ces systèmes nanostructurés – voir tout de même la réf⁶⁹ qui est très riche en information sur les différents types d'interfaces existants, et comment celles-ci peuvent influencer la forme de l'îlot supporté. Nous essaierons en revanche de détailler plus précisément les interfaces entre l'or et l'oxyde auquel il est associé, en portant un regard particulier sur sa structure cristallographique et les microstructures de défauts qu'elles engendrent.

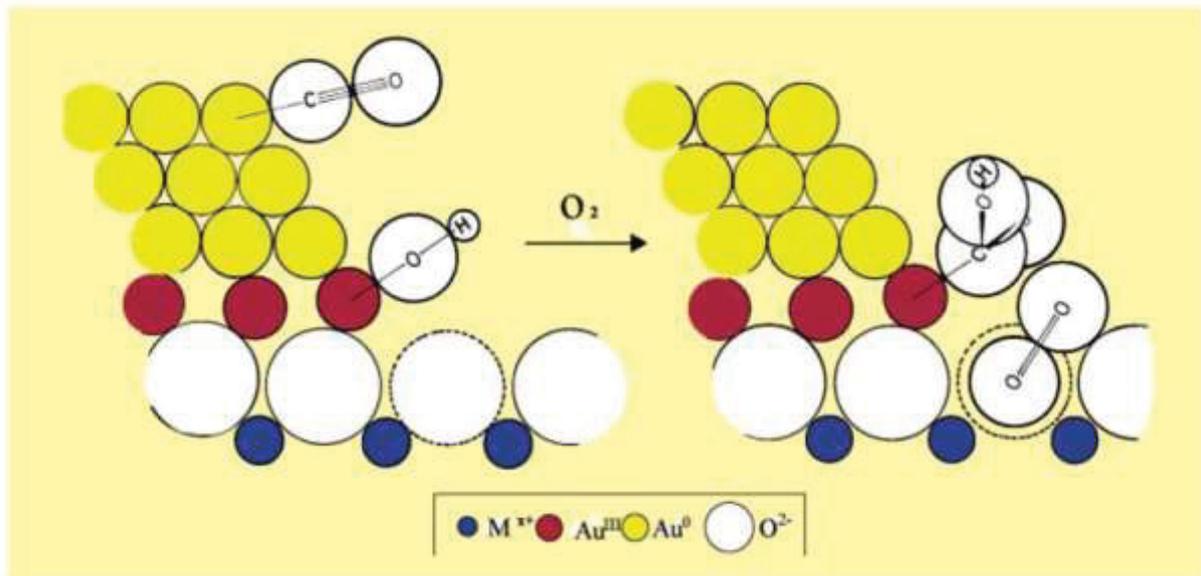


Figure 1-10 : Fig. tirée de la réf. 64. Schéma représentant le mécanisme d'oxydation de CO par Au/CeO₂ tel qu'il est de plus en plus admis dans la littérature. Le CO s'adsorbe préférentiellement sur les atomes d'or sous-coordonnés, puis migre vers le point triple à l'interface, au niveau de la couche d'or oxydé, où il réagit en présence de groupements OH, O₂ et des oxygènes du support.

1. : Caractérisation de l'interface Au/CeO₂

a. : Accommodation de l'or au réseau-support : création de dislocations d'interface

Lors de sa thèse, C. Feral-Martin ³ a en particulier étudié le comportement de l'interface entre ces nano-îlots d'or et les NPs de CeO₂ sur lesquelles ils sont supportés. Il a notamment énuméré les différentes relations d'orientation pouvant exister entre l'or et l'oxyde de cérium.

Puisque le protocole de dépôt/précipitation utilisé impliquait un traitement thermique à plusieurs centaines de degrés, les îlots d'or adoptaient systématiquement une morphologie d'équilibre de dodécaèdre tronqué, telle que théorisée par Wulff. ⁵⁰ Ils présentaient ainsi systématiquement un plan {111} à l'interface avec son support. Ces îlots pouvaient donc se combiner avec les différents plans de surfaces exhibés par les particules de CeO₂ de morphologies contrôlées présentées plus haut pour offrir une large gamme d'interfaces. En faisant varier au moins l'un des plans réticulaires en vis-à-vis de part et d'autre de l'interface, on pouvait ainsi changer de relations d'orientation, et donc de désaccord paramétrique.

Ce désaccord peut alors jouer sur la nature de l'interface : plastique (compensation du désaccord paramétrique par apparition de dislocations dans l'un des deux réseaux en vis-à-vis) ou élastique (pas d'apparition de dislocations, compensation du désaccord paramétrique par la présence de micro-contraintes liées à la compression/dilatation des réseaux). Trois types d'interfaces ont ainsi été étudiées pour faire varier les plans en regard : Octaèdre CeO₂ / Au, cube CeO₂ / Au et bâtonnet CeO₂ / Au.

i. : Au/Octaèdres de CeO₂

L'or déposé sur des octaèdres de CeO₂, qui exposent des plans de surface de la famille de plans {111}, donne lieu à deux relations d'orientation qui sont en fait une rotation de π de l'une par rapport à l'autre, qui peuvent s'écrire :

$$(111)[\bar{1}10]_{CeO_2} // (111)[\bar{1}10]_{Au}$$
$$\text{Et } (111)[\bar{1}10]_{CeO_2} // (111)[1\bar{1}0]_{Au}$$

Le désaccord paramétrique qui en résulte est d'environ 25%. Celui-ci est trop élevé pour que le matériau puisse s'en accommoder de façon élastique. Des dislocations coin sont donc introduites à raison d'une tous les quatre plans réticulaires. Elles sont introduites dans le matériau le plus mou, à savoir l'or et permettent de compenser le désaccord paramétrique à l'interface³ (FIGURE 1-11).

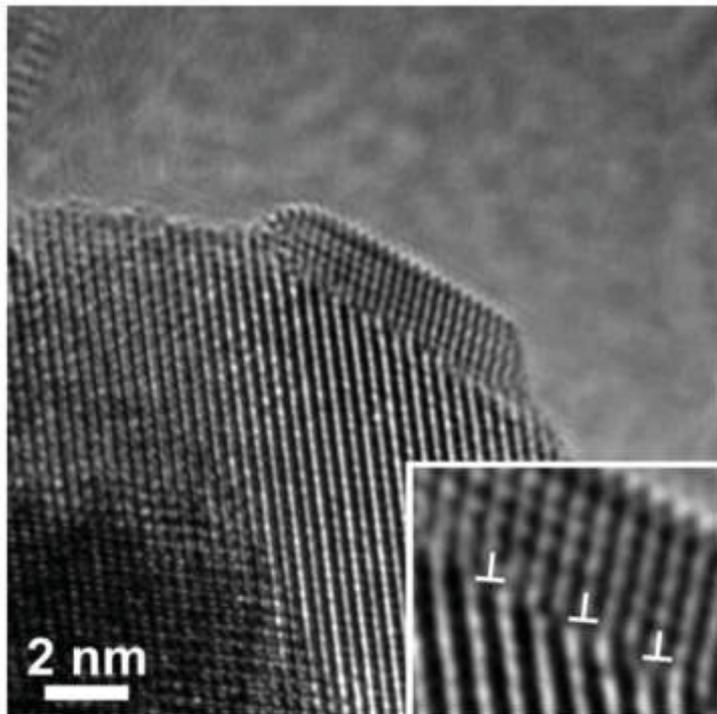


Figure 1-11 : Figure extraite de la réf 3. Cliché MEHR d'un îlot d'or supporté sur une particule de CeO₂ de morphologie octaédrique (exposant donc des plans de surface de la famille de plans {111}) Insert en bas à droite : zoom sur l'interface, où l'or présente une dislocation tous les 4 plans réticulaires, mises en valeur par les « ⊥ » blancs.

ii. : Au/Cubes de CeO₂.

Les interfaces Au/particules cubiques de CeO₂, présentent une seule relation d'orientation avec un plan {100} du cube comme plan d'interface.³ Il est en effet hautement

improbable qu'un îlot puisse nucléer sur toute autre surface du cube lui servant de support (FIGURE 1-12). Cette relation d'orientation s'écrit :

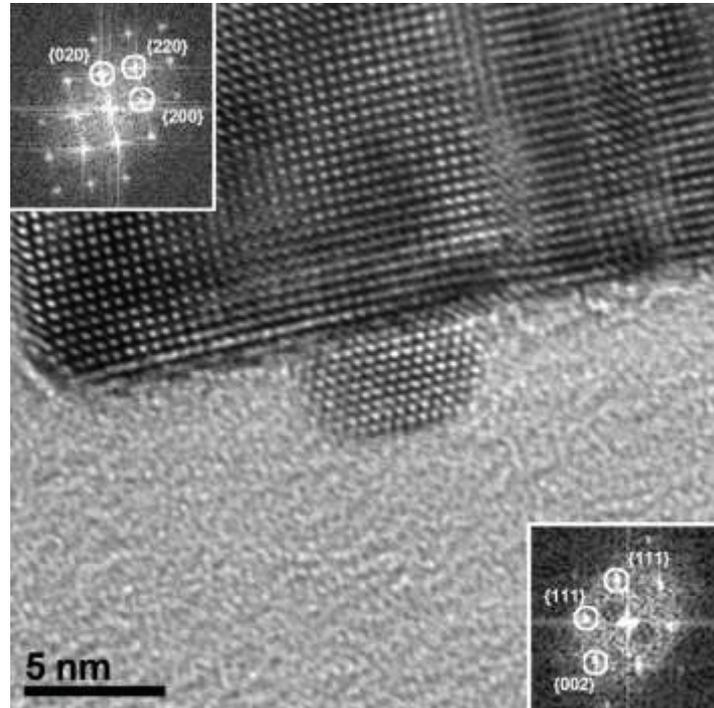
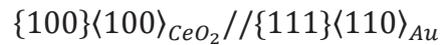


Figure 1-12 : Figure extraite de la réf 3 Cliché MEHR d'un îlot d'or supporté sur une particule de CeO_2 de morphologie cubique (exposant donc principalement des plans de surface de la famille de plans $\{100\}$)
 Insert en haut à gauche : transformée de Fourier (FFT) de la particule de CeO_2 , avec indexation des plans visibles. Insert en bas à droite : FFT de la particule d'or, avec indexation des plans visibles.

Le désaccord paramétrique induit par cette épitaxie est d'environ 7%. Cette fois-ci, ce désaccord paramétrique semble pouvoir se compenser de façon élastique. Si tel n'était pas le cas cela correspondrait à l'introduction d'un demi-plan supplémentaire tous les 14-15 plans atomiques, soit environ 3,7 nm. ³ Or, il se trouve que les îlots d'or supportés présentent majoritairement une longueur d'interface inférieure à cette taille critique, et produisent donc des interfaces ne présentant pas de dislocations. Les interfaces Au/cubes de CeO_2 sont donc considérées comme élastiques, avec une compensation du désaccord paramétrique répartie au sein du réseau de l'or.

iii. : Au/Bâtonnets de CeO_2 .

Les îlots d'or déposés sur des bâtonnets donnent naissance à des interfaces multiples, dont une liste exhaustive semble compliquée à produire. ³ En effet, la présence de plans de surface de natures différentes combinée à l'existence de nombreux défauts

microstructuraux font que de multiples configurations îlot/support sont accessibles. Deux exemples sont présentés [FIGURE 1-13](#).

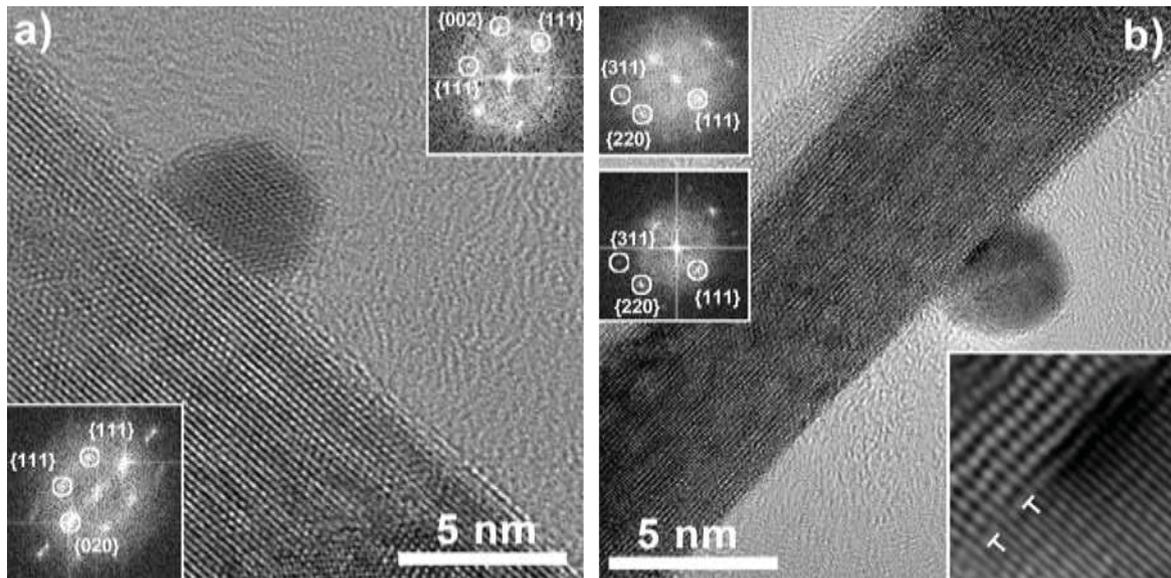


Figure 1-13 : Clichés MEHR extraits de réf 3. Exemples d'interfaces Au/bâtonnet de CeO_2 possibles, a) îlot d'or déposé en surface d'un bâtonnet de CeO_2 . En insert en bas à gauche : la FFT du bâtonnet de CeO_2 -support, en insert en haut à droite : la FFT de l'îlot d'or déposé, b) îlot d'or déposé en surface d'un bâtonnet de CeO_2 . Premier insert en haut à gauche : la FFT du bâtonnet de CeO_2 -support, deuxième insert en haut à gauche : la FFT de l'îlot d'or déposé. Insert en bas à droite : zoom sur l'interface Au/ CeO_2 , avec les dislocations observées dans l'or mises en valeur par un « \perp » blanc.

La grande variété de relations d'orientation découlant de ces nombreuses interfaces possibles conduit à des désaccords paramétriques variés (allant par exemple d'environ 13 à 25% pour les interfaces observées par C. Feral-Martin), et donc à des comportements plastiques ou élastiques différents suivant l'interface considérée. L'observation de dislocations dans l'or au niveau de celle-ci est donc possible, mais pas systématique.

2. : Etude *in-situ* du comportement des systèmes Au/ CeO_2

Afin d'étudier les différences de comportement des systèmes nanostructurés Au/ CeO_2 en fonction de la nature de leurs interfaces, de expériences de MET *in-situ* ont été réalisées par plusieurs équipes.^{3,70,71} Celles-ci ont tiré parti des effets induits par un faisceau d'électrons suffisamment concentré pour produire une élévation de température mais également un effet de réduction électronique sur la zone étudiée. Quelques différences de comportement ont ainsi pu être observées selon les morphologies des particules-support.

L'observation la plus basique que l'on peut retirer de ces expériences est la diffusion progressive des atomes d'or sous l'effet du faisceau d'électrons sur la surface des particules supports, conduisant de fait à une disparition progressive des îlots initialement formés. Ce phénomène est illustré sur les systèmes Au/cubes de CeO₂ (voir [FIGURE 1-14](#) extraite des travaux de Feral-Martin), soit des interfaces de type $\{100\}\langle 100\rangle_{\text{CeO}_2} // \{111\}\langle 110\rangle_{\text{Au}}$ à comportement élastique, sans dislocation. On y voit la diffusion progressive des atomes d'or sur la surface des cubes d'oxyde de cérium - commençant par les couches superficielles de l'îlot - concomitante à la disparition de celui-ci.

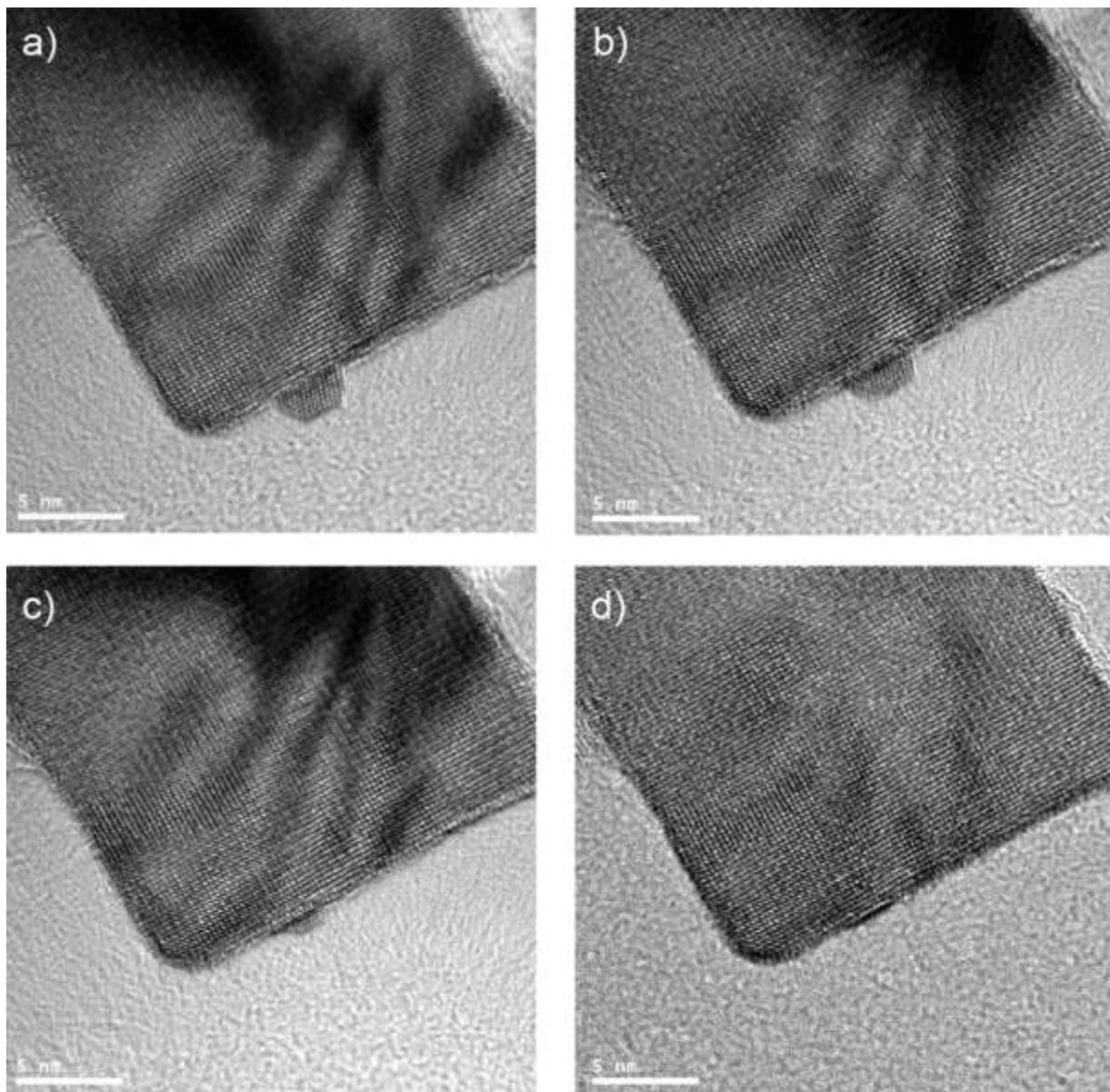


Figure 1-14 : Figure extraite de réf. 3. Clichés MEHR issus d'une séquence vidéo mettant en évidence la mobilité des atomes d'or à la surface d'un cube de CeO₂, a) avant exposition au faisceau d'électrons focalisé, b), c) et d) mise en évidence de la mobilité des atomes d'or et de la diminution de la taille de l'îlot au fur et à mesure de l'avancement de l'expérience.

Certains auteurs vont même jusqu'à observer des phénomènes pouvant s'apparenter à un mûrissement d'Ostwald si plusieurs îlots d'or sont déposés sur une même particule d'oxyde de cérium.^{71,72} Cette configuration de croissance privilégiée de certains îlots ne serait pas souhaitable lors d'une réaction de catalyse.

En effet, elle implique une diminution de leur activité catalytique puisqu'ils atteignant alors une taille supérieure à 5nm et donc une morphologie hémisphérique, beaucoup moins active, comme nous l'avons déjà évoqué. Ce phénomène est donc doublement contre-productif puisqu'il fait d'une part diminuer fortement le nombre de sites actifs de certains îlots (disparition des arêtes et angles suite au passage vers la morphologie hémisphérique), et d'autre part disparaître d'autres îlots (alimentant la croissance d'îlots voisins).

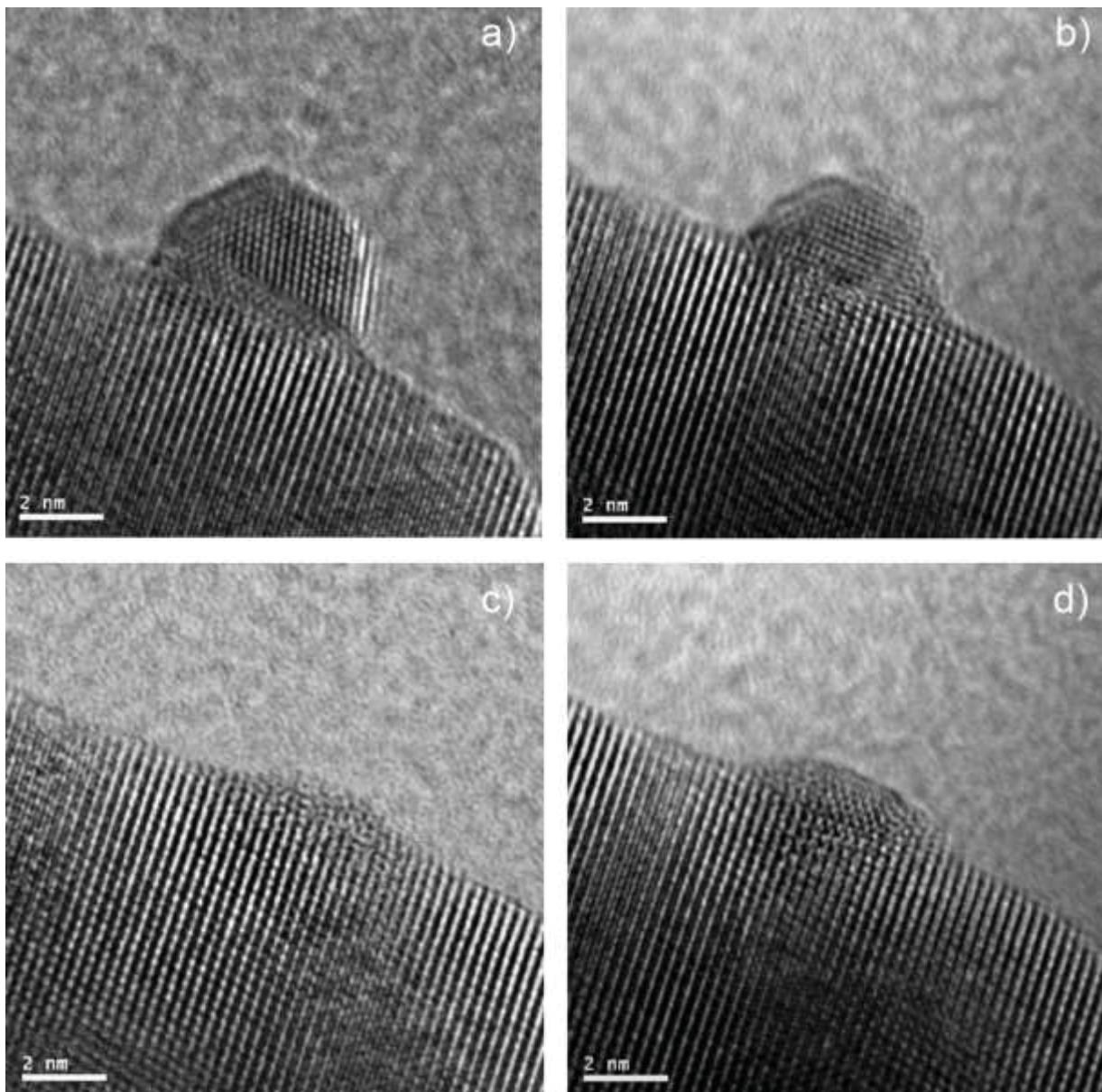


Figure 1-15 : Clichés MEHR issus d'une séquence vidéo mettant en évidence la mobilité des atomes d'or à la surface d'un octaèdre de CeO_2 , a) avant exposition au faisceau d'électrons focalisé, b) et c) mise en évidence de la mobilité des atomes d'or et de la diminution de la taille de l'îlot au fur et à mesure de l'avancement de l'expérience, d) re-croissance partielle de l'îlot après une coupure prolongée du faisceau.

Si l'on reproduit exactement la même expérience pour des îlots d'or supportés sur des octaèdres de CeO_2 , soit sur des interfaces plastiques, comprenant une dislocation environ tous les 4 plans réticulaires dans l'or, on n'observe pas le même comportement.^{3,73}

Ainsi, bien que les premiers instants de l'expérience se déroulent de manière similaire (diminution progressive de la taille de l'îlot couche atomique par couche atomique sous l'effet du faisceau), deux différences majeures se manifestent par la suite : (i) une couche d'or résiduelle reste solidement déposée à la surface de l'octaèdre d'oxyde de cérium et (ii) c'est précisément ce point d'ancrage qui sera choisi pour la reformation de l'îlot d'or lorsque les conditions d'éclairage par le faisceau d'électrons seront adoucies.

Nous avons reproduit ces conditions durant notre étude et le résultat, en bon accord avec les constatations précédentes, est présenté [FIGURE 1-15](#).

En comparant les comportements des îlots d'or déposés sur des cubes et des octaèdres, divers auteurs dont le groupe d'Haruta ont postulé que la couche d'or résiduelle, qui reste quelle que soit la durée de l'expérience, sert de point de nucléation pour l'or ayant diffusé en surface de la particule, et permet donc une reconstitution de l'îlot. Par ailleurs, Feral-Martin évoque le rôle prépondérant que doivent jouer les dislocations initialement présentes à l'interface avec l'îlot d'or. Celles-ci pourraient en quelque sorte « épingler » la monocouche résiduelle d'or et ainsi proposer à l'or qui a diffusé sur la surface de l'oxyde un point d'ancrage permettant la reformation de cet îlot.

Enfin, un léger gain d'interface, et donc une diminution d'hauteur d'îlot sont observés une fois ceux-ci reformés. Ceci n'est pas surprenant en soi, puisque lors des phénomènes de diffusion atomique, les atomes d'or ont loisir de se réarranger. Donc, lors du phénomène de reconstruction de l'îlot, ils ont tout à fait la possibilité de se positionner plutôt à l'interface qu'au sommet. Celle-ci pourrait être d'autant plus facilitée qu'il leur est probablement moins coûteux énergétiquement de rester au contact de CeO_2 , plutôt que de casser une liaison Ce-O-Au pour en créer une nouvelle Au-Au.

Par ailleurs, une différence notable de comportement sous faisceau est constatée pour les interfaces Au/bâtonnets de CeO_2 . En effet, comme précisé précédemment, les bâtonnets constituent la morphologie la plus réactive vis-à-vis des réactions d'oxydoréduction du fait de leur microstructure éminemment polycristalline, beaucoup plus fautée.⁴ La [FIGURE 1-16](#) montre des clichés MEHR extraits d'une vidéo tournée lors d'une expérience de ce type.

On y voit l'évolution très rapide du support au niveau de l'interface, où celui-ci forme une couche d'oxyde de cérium partiellement réduit, qui croit progressivement, jusqu'à encapsuler complètement la particule d'or supportée. Ce genre d'interactions support/supporté sous conditions réductrices est relativement connu et abondamment reporté dans la littérature, sous le nom de SMSI, pour Strong Metal-Support Interaction. Il a été

observé pour différents supports et métaux ^{70,71,74-79} et apparait lorsqu'un support est soit intrinsèquement réductible, soit rendu suffisamment réductible par le dépôt d'or.

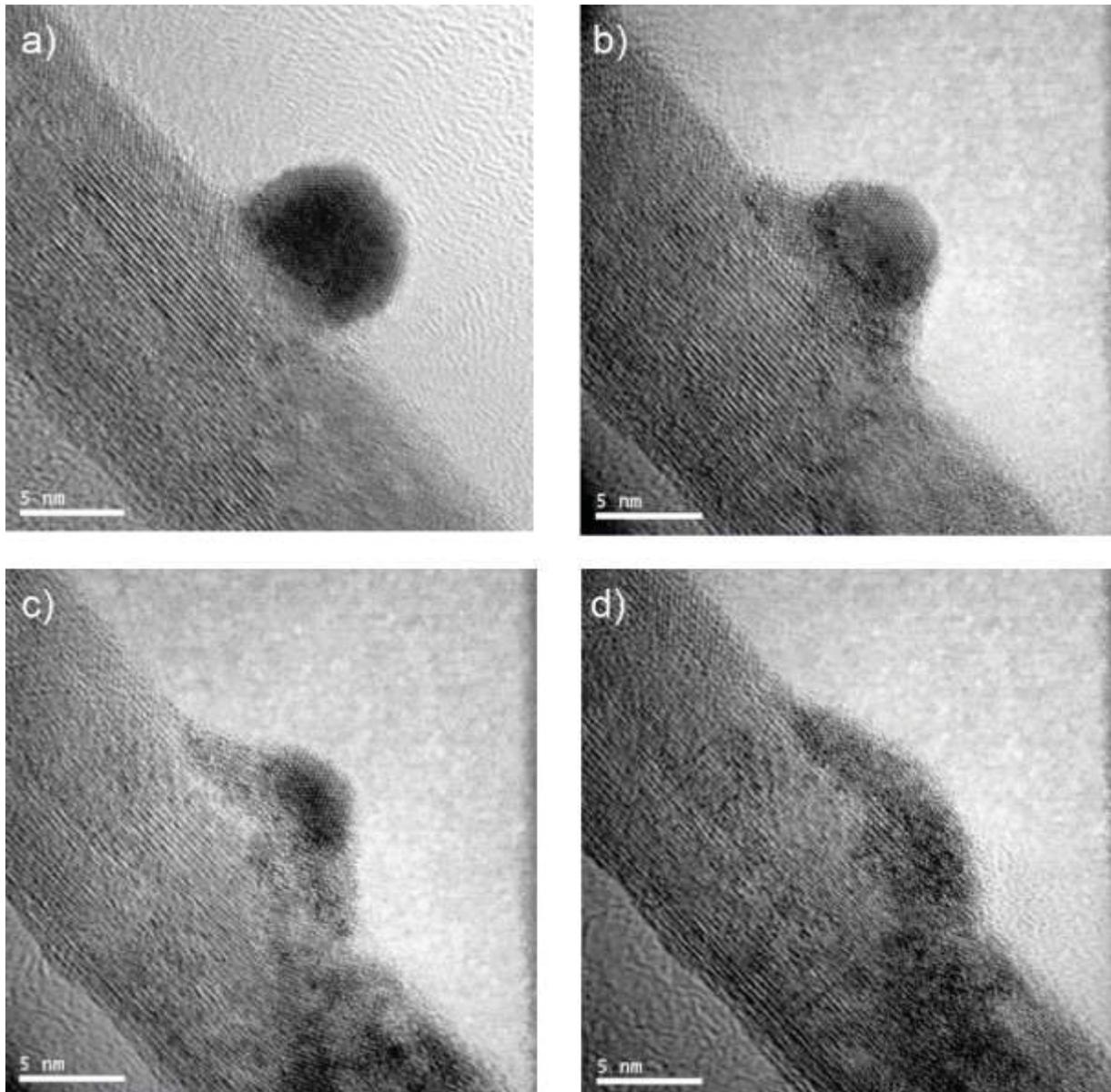


Figure 1-16 : Clichés MEHR issus d'une séquence vidéo mettant en évidence la mobilité des atomes d'or à la surface d'un bâtonnet de CeO_2 , a) avant exposition au faisceau d'électrons focalisé, b), c) et d) mise en évidence de la réduction progressive du support au niveau de l'interface, et de la constitution d'une coquille d'oxyde réduit autour de l'îlot.

Lorsque les bâtonnets, très réductibles par rapport aux autres morphologies à cause de leur nature très fautée, sont exposés à un faisceau électronique concentré, ils se réduisent trop rapidement avant que l'or n'ait eu le temps de diffuser sur leur surface. La couche de CeO_{2-x} qui se forme provoque l'encapsulation de l'îlot d'or, annulant de fait son activité catalytique puisque celui-ci est alors isolé de toute phase gazeuse par une couche protectrice réduite.

Ainsi, alors qu'on pourrait penser en première approximation que les bâtonnets vont être la morphologie la plus intéressante du fait de leur plus grande réductibilité, il convient de modérer ces propos à cause précisément du phénomène de SMSI.

Conclusion

Ainsi, les objets Au/CeO₂ que nous allons étudier durant cette présente thèse sont des objets relativement connus et dont l'utilisation, notamment en catalyse hétérogène, est maintenant bien établie. La bibliographie nous a permis de brosser un portrait rapide de CeO₂, de sa structure, et de son utilisation. Nous nous sommes alors intéressés aux mécanismes de croissance de ces particules, en nous penchant tout d'abord sur ce qui est dit sur leur synthèse, et sur les morphologies qui nous étaient accessibles par la voie micro-ondes. Nous avons ainsi relevé le manque d'informations de la littérature, notamment par rapport aux potentiels mécanismes de germination-croissance qui sous-tendent l'obtention de particules de morphologie cubique.

Nous nous sommes ensuite intéressés dans un second temps au dépôt d'or sur ces particules, et à la génération d'interfaces Au/CeO₂ qui en résulte. Nous avons notamment mis en lumière l'existence de deux types d'interfaces : élastiques ou plastiques, et aux réseaux de dislocations qui résultent du désaccord paramétrique entre les deux composés. Nous nous sommes plus particulièrement penchés sur le comportement différent sous faisceau électronique de ces deux types d'interfaces, et avons introduit le phénomène de SMSI.

Comme nous avons pu le souligner, certains phénomènes – comme par exemple la nucléation-croissance des nanoparticules de CeO₂ servant ensuite de support, ou encore la nature des phénomènes physiques ayant lieu à l'interface entre Au et la cérine – restent assez mal compris.

Nous allons donc tenter d'approfondir ces questions durant les prochains chapitres. Nous procéderons dans le même ordre que pour la synthèse des nano-îlots d'or supportés sur nanoparticules d'oxyde de cérium : en commençant par le support.

Chapitre 2.: Apports à la compréhension des mécanismes de germination/croissance de nanoparticules de morphologies contrôlées : cas de l'oxyde de cérium

Introduction

Dans le monde du « nano », où les propriétés de surface deviennent prépondérantes par rapport aux propriétés de volume, la morphologie des particules peut avoir une influence importante sur les propriétés d'un matériau. Les surfaces et les interfaces – hauts lieux des réactions chimiques – prennent donc une importance toute particulière et la compréhension des phénomènes qui s'y jouent devient essentielle.

Il est donc important que surfaces et interfaces soient caractérisées le plus exhaustivement possible tant d'un point de vue énergétique, que chimique, structural, microstructural ... C'est ainsi qu'à partir d'observations faites à une échelle très locale, il sera possible de faire le lien avec les propriétés macroscopiques.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes attachés à essayer de caractériser finement les particules cuboïdales d'oxyde de cérium. Malgré un nombre d'études grandissant, il nous semble en effet que l'origine de leur morphologie et les phénomènes de germination/croissance associés ne sont pas encore totalement compris. Nous ne prétendons pas arriver à clore les débats à la fin de ce chapitre, mais nous ambitionnons d'apporter quelques éléments complémentaires aux discussions déjà ouvertes.

Nous avons suivi deux lignes directrices : (i) l'utilisation de techniques *in-situ* et (ii) le couplage expérience / théorie avec comme ambition finale une combinaison de ces deux approches.

Les techniques de caractérisation *in-situ* tout d'abord car nous sommes convaincus que ce n'est qu'en suivant au plus près les expériences que nous pourrons en déduire les éléments faisant défaut à certaines hypothèses sur la nucléation de ces particules. Et ces hypothèses seront d'autant mieux validées qu'elles pourront être modélisées, d'où l'envie de se rapprocher de collègues théoriciens afin de confronter nos observations et nos déductions à leurs calculs mathématiques.

Nous avons ainsi essayé de tirer parti des dégâts d'irradiation induits par un faisceau électronique.

Dans le cadre d'un microscope électronique en transmission, ce faisceau peut en effet entraîner des dégâts d'irradiation de plusieurs ordres. Balistiques tout d'abord si l'on considère les collisions qui ont lieu entre le matériau d'étude et les électrons fortement accélérés du faisceau. Thermiques ensuite car sous l'effet de ce même faisceau, la température de l'échantillon observé peut s'élever. Chimiques enfin car, par essence, un faisceau d'électrons présente un caractère réducteur. Ce dernier, renforcé par l'ultra-vide régnant dans la colonne

du MET (absence de dioxygène), est en capacité de modifier la stœchiométrie en oxygène de certains composés.

Les nanoparticules d'oxyde de cérium étant particulièrement sensibles aux deux derniers de ces effets, il convient de prendre quelques précautions lors de nos observations. Mais nous pouvons également jouer avec ces effets et en tirer parti.

Dans le cadre de cette étude, nous avons tenté de mettre en évidence certains aspects des phénomènes de germination / croissance à l'origine de la formation des cubes de CeO_2 . Nous avons soumis les bâtonnets que nous soupçonnons d'être les précurseurs des particules cubiques aux conditions créées par les effets du faisceau électronique décrits ci-avant, afin d'observer les modifications microstructurales qui en découlent.

Nous avons ensuite complété la caractérisation des particules cuboïdales d'oxyde de cérium en portant une attention toute particulière aux arrêtes et chanfreins qui composent ces objets nanométriques. Grâce à une optimisation de certains paramètres expérimentaux, nous avons pu affiner le contrôle de cette morphologie cubique de façon à moduler les ratios de leurs plans de surface. Nous avons également utilisé l'aspect réducteur du faisceau électronique pour induire et observer les changements microstructuraux présents au niveau des arrêtes et des chanfreins lors de la constitution d'un réseau organisé de lacunes d'oxygène.

Nous nous sommes également rapprochés du Docteur Dean C. Sayle de l'Université du Kent pour confronter nos observations expérimentales aux modélisations qu'il réalise depuis de nombreuses années sur l'oxyde de cérium.^{19,55,80-89} Nous avons alors concentré nos efforts sur les cubes de CeO_2 observés précédemment avec un point tout particulier sur leur origine ainsi que sur certaines de leurs particularités micro-structurales.

Enfin, comme mentionné précédemment, nous allons utiliser la voie de synthèse solvothermale assistée par chauffage micro-ondes pour obtenir des nanoparticules de CeO_2 . Cette technique dont l'utilisation est grandissante dans la communauté des nanomatériaux fait partie des outils qu'on a parfois tendance à qualifier de « boîte noire ». Sous couvert d'une apparente facilité de prise en main, elle met en jeu des phénomènes physico-chimiques dont la nature précise reste encore l'objet de questionnements. Une meilleure compréhension des propriétés et/ou de la formation de ces matériaux comme évoquée quelques lignes plus haut passera donc forcément par une maîtrise plus complète de leur voie de synthèse. Une des pistes envisagées a donc été le suivi *in-situ* de ces synthèses. Une caractérisation, ne serait-ce que partielle, du milieu réactionnel en cours d'évolution serait un plus indéniable apporté à l'étude des matériaux finaux.

Nous avons ainsi eu l'opportunité de collaborer avec la société Anton-Paar durant cette thèse, dont un des modèles de four micro-ondes est équipé d'une caméra permettant de filmer en temps réel le milieu réactionnel. Tout changement de couleur, de viscosité,... de ce milieu apportera son lot d'informations importantes traduisant souvent des étapes clé dans les phénomènes de germination / croissance des objets.

Nous n'avons cependant pas pu observer *in-situ* la synthèse de particules cuboïdales d'oxyde de cérium. En effet, une des conditions techniques *sine qua non* tombant sous le sens est l'utilisation de réacteurs de synthèse transparents. Or les synthèses de ces particules se font en milieu très alcalin (pH = 14) ce qui était incompatible avec l'utilisation de réacteurs en borosilicates. Nous avons donc dû nous limiter à l'observation de la synthèse de particules octaédriques de CeO₂ se déroulant, elle, dans une gamme de pH plus basse. Nous avons ainsi cherché à démontrer l'efficacité et l'utilité d'une telle technique. Des quelques observations réalisées découlent des informations qui pourraient déboucher sur l'optimisation de certains paramètres de synthèse.

I. : Synthèse de nanoparticules de CeO₂.

Le protocole de synthèse utilisé pour l'obtention de nanoparticules de CeO₂ est résumé [FIGURE 2-1](#). Le principe est ainsi de faire précipiter une solution de Ce(NO₃)₃ de concentration [Ce(NO₃)₃]=0,1 mol/L dans un mélange soude/ammoniaque, qui mènera à l'obtention de particules d'hydroxydes de sels métalliques.

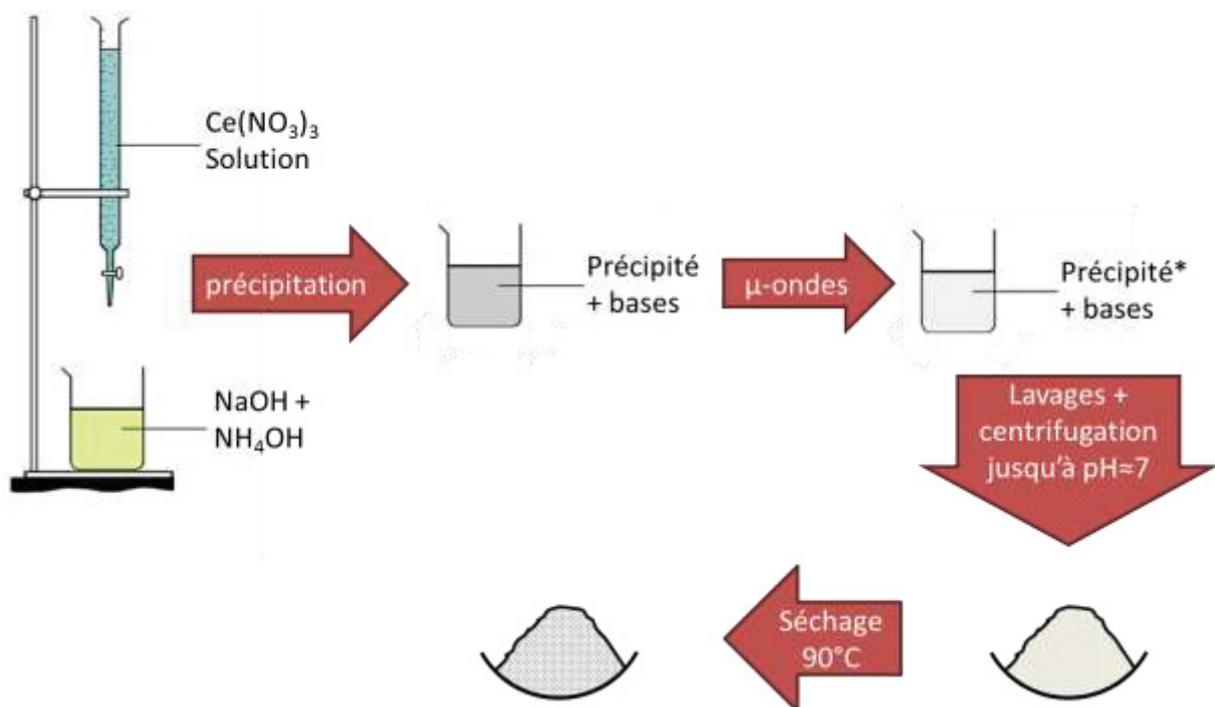


Figure 2-1 : Schéma résumant les différentes étapes d'une synthèse de nanoparticules de CeO₂ de morphologie contrôlée par voie hydrothermale assistée par chauffage micro-ondes. L'astérisque dénote l'effet du traitement micro-ondes sur le précipité, qui en a été modifié.

Le milieu dans lequel nous travaillons étant très alcalin (pH=14), nous sommes dans les limites de la signification du pH. Nous avons donc établi un autre référentiel nous permettant de caractériser nos synthèses en utilisant le ratio r suivant la relation suivante : $r = \frac{n_{OH^-}}{n_{Ce}}$. En fonction de la morphologie désirée, on se placera soit à $r = 4$ (octaèdres), soit à

$r = 175$ (bâtonnets et cubes). On calcule les volumes de chaque solution nécessaire en fonction de ces proportions, et du volume maximum utile autorisé par le réacteur, à savoir 50 mL.

La précipitation se fait à vitesse contrôlée de la manière suivante : un mélange basique est constitué dans le réacteur en téflon par un mélange soude-ammoniaque de proportions variables (sur l'utilité duquel nous reviendrons ci-après). Dans celui-ci est introduite goutte-à-goutte et sous agitation une solution de $Ce(NO_3)_3$. S'en suit la précipitation immédiate d'un composé correspondant à l'hydroxyde de cérium $Ce(OH)_3$. Une fois cette phase de précipitation terminée, le mélange est laissé encore à mûrir sous agitation pendant une dizaine de minutes afin d'homogénéiser le milieu réactionnel. Le réacteur le contenant est alors scellé, puis placé dans l'enceinte micro-ondes. Toutes les conditions de traitement micro-ondes auxquelles sera soumis le réacteur sont résumées dans les [TABLEAU 2-1](#) à [TABLEAU 2-3](#). Elles permettront d'atteindre sélectivement des morphologies octaédriques, cubiques ou encore bâtonnets. Elles seront rappelées, si nécessaire, dans les parties concernées par ces synthèses.

Plus d'informations sur les caractéristiques des différents fours micro-ondes utilisés sont fournies en Annexe (notamment la sensibilité/précision, les différents paramètres mesurés et/ou contrôlés,...).

Après ce traitement thermique, le précipité obtenu en fin de synthèse est ensuite lavé à l'eau distillée jusqu'à neutralisation du pH par une succession de centrifugations / remises en suspension dans l'eau par ultrasonication, avant d'être finalement mis à sécher dans une étuve, généralement entre 80 et 90°C, pour une nuit.

L'agglomérat sec ainsi obtenu est ensuite broyé finement dans un mortier en agate pour former une poudre composée de nanoparticules de CeO_2 . A noter que ces particules sont hautement agglomérées et ne présentent aucune stabilité colloïdale.

Précurseur	Base	r	pH estimé	Température
$Ce(NO_3)_3$	5% NH_4OH – 95% $NaOH$	= 4	≈ 9	180°C


```

    graph TD
      Start(( )) -- 10 min --> T1[180°C]
      T1 -- 45 min --> T2[180°C]
      T2 -- AVQP --> End(( ))
  
```

Tableau 2-1 : Tableau résumant les conditions de synthèse des nanoparticules octaédriques de CeO_2 observées au cours de cette thèse. La mention AVQP signifie « Aussi Vite Que Possible », et est assimilable ici à l'inertie thermique du matériel utilisé.

Précurseur	Base	r	pH estimé	Température
Ce(NO ₃) ₃	1/ 5% NH ₄ OH – 95% NaOH	= 175	>14	120°C
	2/ 95% NH ₄ OH – 5% NaOH			

Tableau 2-2 : Tableau résumant les conditions de synthèse des nanoparticules de CeO₂ de morphologie bâtonnet observées au cours de cette thèse. Les différentes proportions de bases essayées sont données. La mention AVQP signifie « Aussi Vite Que Possible », et est assimilable ici à l’inertie thermique du matériel utilisé.

Précurseur	Base	r	pH estimé	Température
Ce(NO ₃) ₃	1/ 10% NH ₄ OH – 90 % NaOH	= 175	>14	180°C
	2/ 25% NH ₄ OH – 75% NaOH			
	3/ 50 % NH ₄ OH – 50% NaOH			
	4/ 75% NH ₄ OH – 25% NaOH			
	5/ 95% NH ₄ OH – 5% NaOH			

Tableau 2-3 : Tableau résumant les conditions de synthèse des nanoparticules de morphologies cubiques de CeO₂ observées au cours de cette thèse. Les différentes proportions de bases essayées lors des différentes synthèses sont données. La mention AVQP signifie « Aussi Vite Que Possible », et est assimilable ici à l’inertie thermique du matériel utilisé.

Les produits sont ensuite caractérisés de façon quasi systématique par une combinaison de diffraction des rayons X, et de microscopie électronique à transmission de façon à s’assurer de l’oxydation totale du composé en CeO₂ et de vérifier l’obtention des morphologies recherchées. Des exemples de diffractogrammes de rayons X et de clichés MET sont donnés [FIGURE 2-2](#).

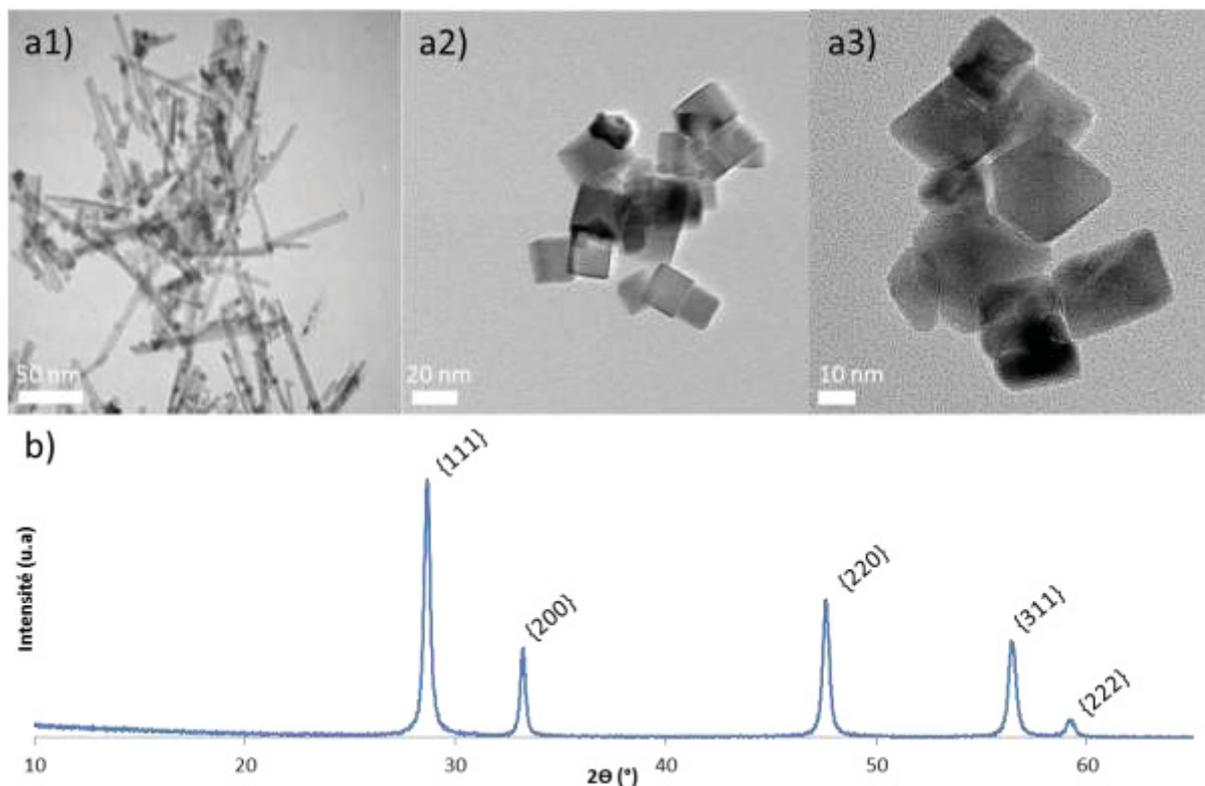


Figure 2-2 : a) Clichés de METHR montrant des exemples de particules des trois morphologies obtenues par les voies de synthèses décrites ci-avant, respectivement a1. bâtonnets, a2. cubes, a3. octaèdres. b) Exemple de diffractogramme RX mesuré pour θ compris entre 10 et 65° obtenu sur nos poudres. Le léger élargissement des pics de diffraction est dû à la taille nanométrique des particules. Les pics ont été indexés. Aucune trace d'autres espèces n'est détectée, confirmant bien l'oxydation totale de CeO_2 , et l'absence d'impuretés.

Cependant, pour espérer pleinement maîtriser les tailles et les morphologies des particules en vue de contrôler le plus finement possible leurs propriétés, il faut encore comprendre les mécanismes sous-jacents à leur formation. C'est ce que nous nous emploierons à faire au cours de la suite de ce chapitre pour deux morphologies en particulier : les bâtonnets et les cubes.

I. : Ro(a)d to cubes : étude des processus de germination/croissance

3. : Etude MET *in-situ* de l'évolution des bâtonnets en température

Bien qu'il ne semble pas exister de consensus dans la littérature sur la nature des phénomènes permettant l'obtention de cubes d'oxyde de cérium, plusieurs auteurs évoquent cependant un lien direct avec la morphologie bâtonnet.^{3,46,48} De notre propre expérience, nous constatons également que cubes et bâtonnets sont issus de synthèses effectuées à des pH similaires mais pour des temps de synthèse et des températures (donc des apports d'énergie) différents.

Par ailleurs, comme mentionné dans le premier chapitre, la légère anisotropie de forme dont font preuve les particules cubiques ne semble pouvoir s'expliquer par un processus de dissolution/recristallisation.

Ainsi, bien qu'aucune preuve directe n'ait encore pu être avancée, nous avons émis l'hypothèse que les cubes puissent provenir de bâtonnets par rupture mécanique de ces derniers sous l'effet d'une contrainte présente dans le milieu réactionnel.

Partant de ces constats, nous proposons le schéma réactionnel suivant qui permettrait de rendre compte des différents phénomènes de germination/croissance initiant les différentes morphologies.

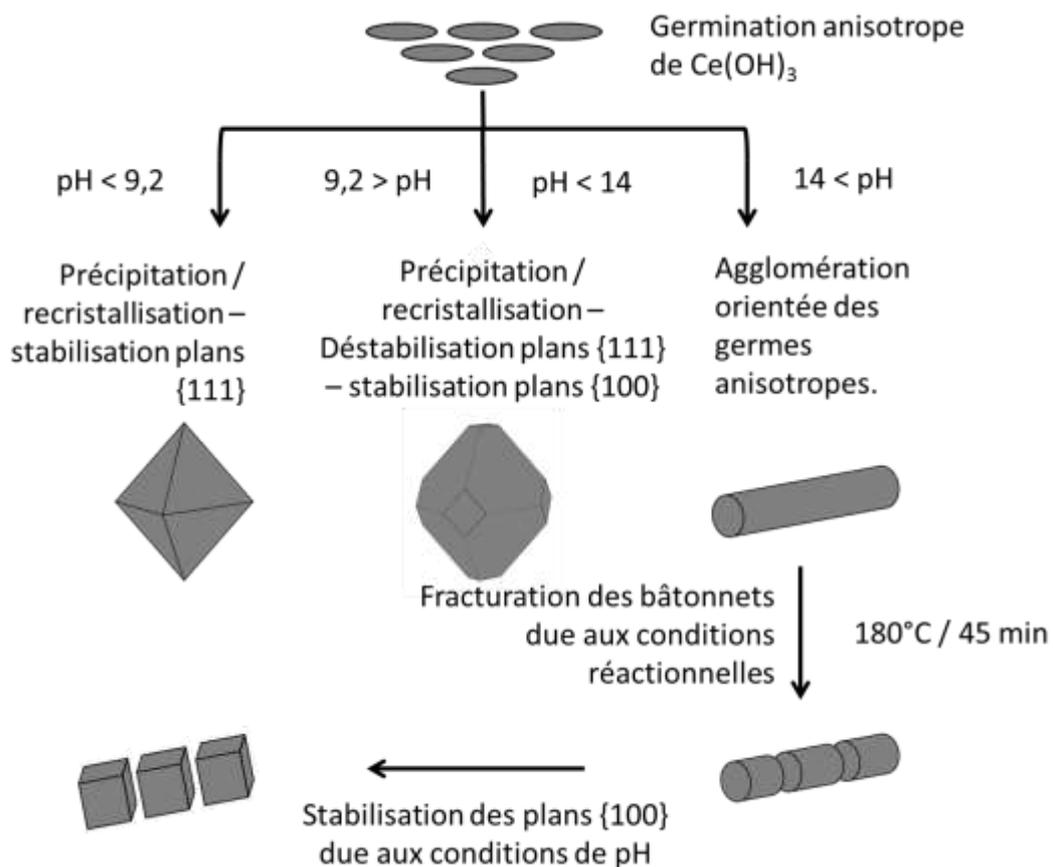


Figure 2-3 : mécanisme de formation des différentes morphologies inspiré par la proposition de Mai et al (Réf. 46) résumant les différents mécanismes menant a priori à l'obtention de morphologies contrôlées, compte-tenu des informations contradictoires de la littérature sur la formation des cubes.

Partant du postulat qu'un mécanisme de dissolution/recristallisation n'était pas raisonnable, nous proposons donc [FIGURE 2-3](#) une mise à jour du mécanisme proposé par Mai et al. en 2005 (voir [FIGURE 1-4](#)), incluant le mécanisme particulier hypothétique pouvant expliquer la formation des particules cuboïdales, tel que proposé initialement par Feral-Martin en 2010.

Pour aller dans le sens d'une fragilisation possible de ces bâtonnets, il faut se rappeler que leur microstructure est composée de sous-cellules orientées le long d'un axe

commun (voir [p.12](#)). Celle-ci est donc soumise à de fortes micro-contraintes qui pourraient être localement suffisamment concentrées pour provoquer la rupture de ces bâtonnets en cellules pouvant ensuite développer des plans {001} pour des raisons de charges de surfaces déjà évoquées dans ce manuscrit.

Puisqu'aucune preuve directe de ce phénomène n'a pu être produite, nous sommes allés chercher des éléments de réponse auprès d'équipes ayant publié des travaux de modélisation sur l'oxyde de cérium. Et plus particulièrement l'équipe du Dr. Dean C. Sayle qui a publié en 2011 un article prédisant par le calcul une certaine fragilité des bâtonnets de CeO_2 exposés à une contrainte mécanique, ⁸⁷ voir [FIGURE 2-4](#).

Ils modélisent ainsi deux morphologies différentes de particules dont les bâtonnets selon les deux orientations reportées jusqu'alors dans la littérature, à savoir les axes $\langle 110 \rangle$ et

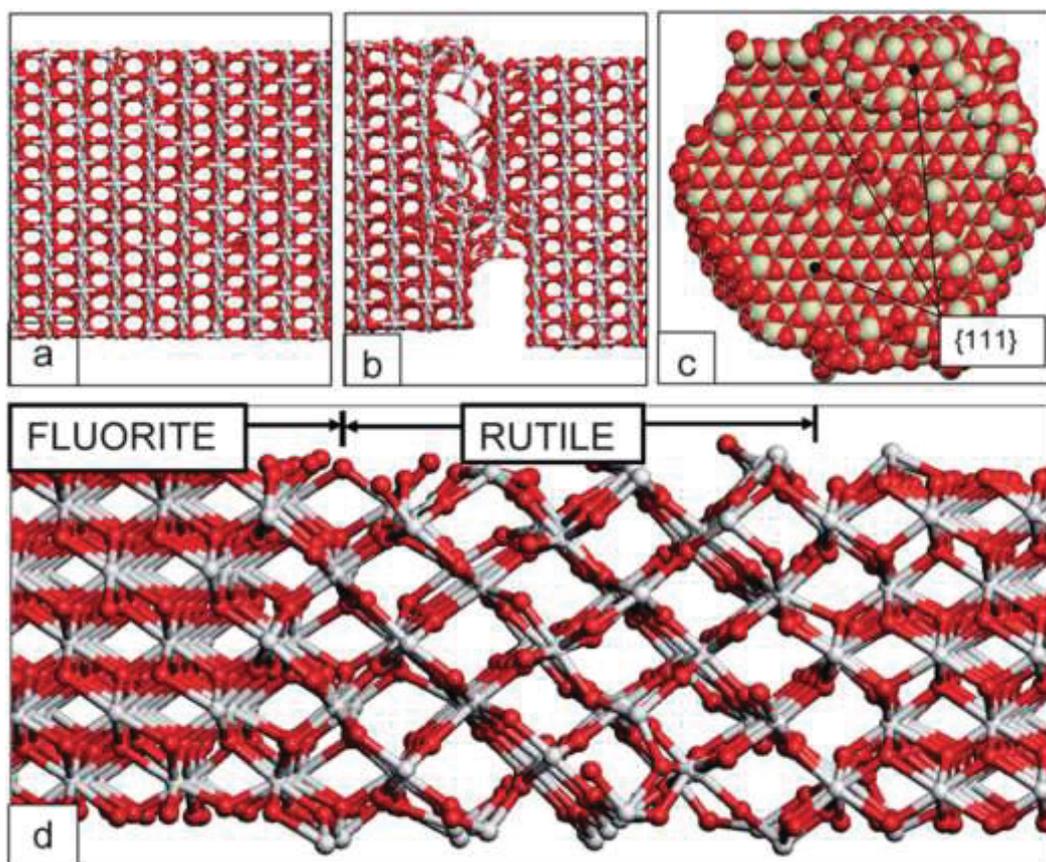


Figure 2-4 : Figure extraite de la réf. 87. Images de modélisation atomistique montrant la structure de CeO_2 selon les axes $\langle 211 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ sous tension. a) Bâtonnet orienté selon l'axe $\langle 211 \rangle$ juste avant la rupture et b) juste après la rupture. c) représentation du plan de rupture, de type {111}. d) bâtonnet orienté selon un axe $\langle 110 \rangle$, après une contrainte de 8,3% illustrant la transition réversible entre les structures fluorite et rutile. Toutes les contraintes ont été appliquées selon l'axe du bâtonnet.

$\langle 211 \rangle$, qu'ils soumettent à différentes contraintes mécaniques. Ils montrent en particulier une différence de comportement entre les deux orientations lorsque les bâtonnets sont soumis à des contraintes de traction.

En effet, les bâtonnets orientés selon un axe $\langle 211 \rangle$ donnent lieu à des ruptures nettes selon des plans {111} à partir d'environ 6% de contrainte. Ces derniers ont donc un comportement plutôt fragile. Les bâtonnets orientés selon un axe $\langle 110 \rangle$ ne se fracturent pas

sous la contrainte, mais donnent lieu à un changement de structure réversible fluorine vers rutil, cette dernière structure étant plus stable (jusqu'à 8,3% de contrainte). Ce changement d'organisation cristalline pourrait également être une manifestation de la fragilité des bâtonnets, qui pourrait expliquer, tout ou partie de leur fragmentation en particules isolées qui pourraient évoluer ensuite par la suite vers des cubes.

Lorsque les bâtonnets sont soumis à des contraintes de compression, leur comportement est le même pour les deux orientations, c'est-à-dire une déformation initiée par l'apparition et le déplacement de dislocations, dans un plan de glissement {100} et dans la direction $\langle 011 \rangle$.

Néanmoins, il est nécessaire de relever que beaucoup de paramètres sont en effet éloignés des conditions expérimentales conduisant aux morphologies cubiques : nature de l'environnement des particules, nature des contraintes exercées sur les particules, présence d'un solvant ... De plus, au moment où la transition des bâtonnets vers les cubes semble se produire, rien ne nous assure que la phase alors présente dans le milieu réactionnel soit l'oxyde de cérium. Il se pourrait très bien que l'oxydation de la phase précurseur hydroxyde ne soit pas encore complète et que la transition vers les cubes se fasse à partir de la structure $\text{Ce}(\text{OH})_3$.

Toujours est-il que même si nous faisons bien attention à ne pas sur-interpréter les résultats des modélisations de Sayle *et al.* avec la volonté de les faire correspondre à nos hypothèses de travail, la possibilité d'une fragilité intrinsèque, potentiellement marquée par un changement de structure local, serait un élément de réponse sur le mécanisme qui permet de passer des bâtonnets aux cubes. La confirmation de l'existence de ces zones de désordre/fragilité/changement structural par l'expérience constituerait donc un argument supplémentaire en faveur d'une évolution des bâtonnets vers les cubes.

L'utilisation de techniques *in-situ* permettant d'aller sonder la matière soumise à un stimulus extérieur ouvre donc des perspectives à ce point de l'étude.

Nous avons donc décidé de nous tourner vers la seule technique à notre disposition permettant de solliciter et d'imager les nanostructures avec une résolution suffisante pour étudier les changements morphologiques, structuraux et microstructuraux pouvant intervenir : la MET utilisée dans son mode *in-situ*. Nous nous attacherons à décrire les différents modes utilisés et les résultats obtenus dans les paragraphes ci-après.

Par ailleurs, la phase hydroxyde $\text{Ce}(\text{OH})_3$ étant extrêmement métastable, il ne nous a pas été possible de l'isoler pour la solliciter directement. Nous avons donc dû nous résoudre à ne travailler exclusivement que sur la phase oxyde CeO_2 , au risque peut-être de nous éloigner des mécanismes intervenant réellement lors des synthèses. En revanche, la microstructure des bâtonnets de CeO_2 étant directement liée à celle des bâtonnets de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ précurseurs – avant déshydratation et transformation topotactique (voir chapitre précédent), si nous décelons une fragilité pour les bâtonnets de CeO_2 , elle devrait soit également exister pour les précurseurs hydroxydes lors de la synthèse, soit trouver son origine dans la transformation hydroxyde → oxyde.

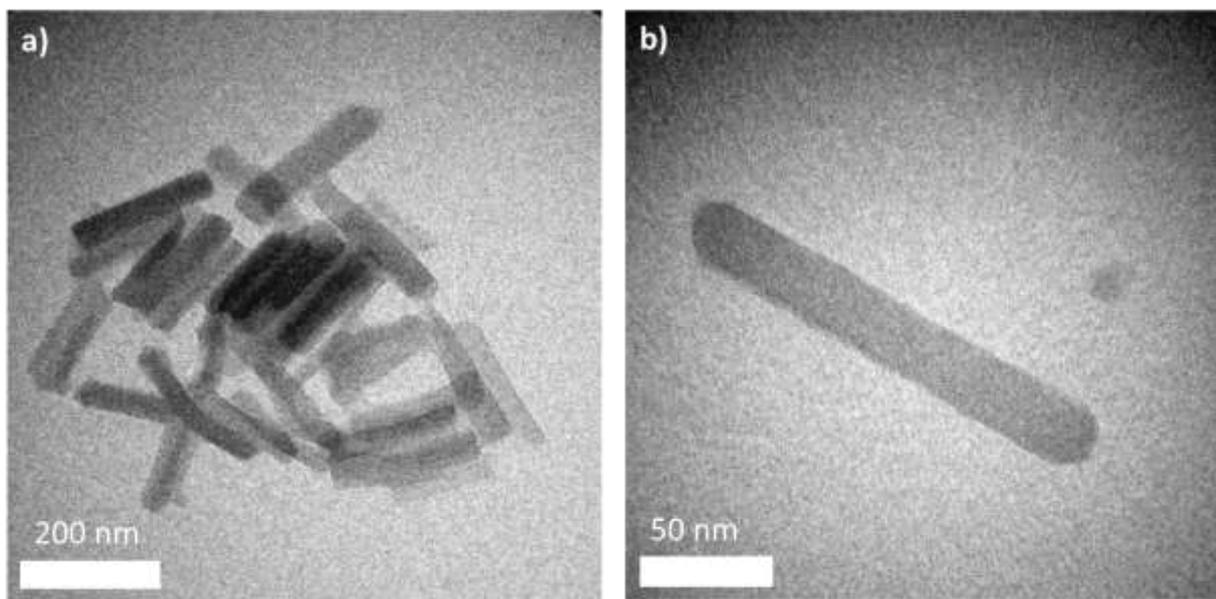
Les premières expériences que nous avons donc tentées, ont été des expériences de MET *in-situ* chauffantes, où la grille en nickel supportant la membrane de Si_3N_4 sur laquelle sont déposées les particules est montée en bout d'un porte-objet chauffant. Notre but était de soumettre les particules de morphologie bâtonnet à un traitement à haute température, et de voir si cela avait, même à l'état solide, une influence sur les particules.

Notre raisonnement est le suivant : si les cubes sont effectivement issus d'une évolution des bâtonnets, c'est-à-dire si la rupture du bâtonnet est possible, celle-ci serait due à la fragilité inhérente à la morphologie et à la microstructure de ces objets. Dans ce cas, il serait donc légitime d'espérer observer au moins des déformations ou des mouvements dans la structure au cours de notre expérience, qui seraient autant d'indices de cette fragilité.

D'une manière générale, on n'observe quasiment aucune déformation morphologique notable ou manifestation d'une quelconque fragilité, comme illustré [FIGURE 2-5](#) et ce durant un traitement d'environ 40 minutes à haute température (700-750°C).

Les seules modifications morphologiques observées n'interviennent qu'en toute fin d'expérience avec l'apparition de légères rugosités de surface. Cependant, rien ne pouvant laisser présager à une quelconque rupture même partielle du bâtonnet observé.

Nous avons également observé d'autres bâtonnets présents sur le reste de la grille qui n'ont eux subi que l'exposition à une température élevée et ont été exempts de tout phénomène de réduction liée à l'exposition sous le faisceau d'électrons. Là encore, aucune modification notable à signaler.



*Figure 2-5 : Images extraites de vidéos filmées lors d'expériences de MET conventionnelle en champ clair *in-situ* chauffante. Les particules imagées ici ont subi une température de 700 à 750°C pendant environ 40 min. Aucune modification morphologique notable n'est visible sur ces images.*

Une élévation de température même très au-dessus des conditions de synthèse ne semble donc pas suffisante pour amorcer la transition de la morphologie bâtonnet vers le cube.

Ce constat est toutefois celui auquel nous nous attendions, les particules de cérium étant en effet largement utilisées en catalyse hétérogène à des températures de fonctionnement avoisinant les 700 à 800°C.

4. : Déformations et mise en évidence de zones de fragilité des bâtonnets sous faisceau électronique

Les bâtonnets ne semblent que très peu sensibles à la seule élévation de température, il est fort probable que l'addition d'une contrainte mécanique soit nécessaire pour observer la fracture des bâtonnets, comme suggéré par les travaux de Sayle *et al.* Or, il ne nous est techniquement pas possible d'appliquer ce genre de contrainte sur un bâtonnet pour en observer le comportement. Nous avons donc imaginé une solution qui viendrait mettre en évidence de potentielles zones fragiles sur ces objets qui pourraient conduire à la rupture des bâtonnets, une fois en contact avec le milieu réactionnel.

Pour ce faire, nous avons décidé d'utiliser le faisceau d'électrons d'un MET pour initier des dégâts d'irradiation dans ces bâtonnets afin d'en contraindre la microstructure.

Comme mentionné en introduction, les effets induits peuvent être de plusieurs ordres : balistiques, thermiques et réducteurs. Ces interactions matière/faisceau, ont ainsi déjà été observées à diverses reprises.⁹⁰⁻⁹² Muntiferling *et al.*, par exemple, rapportent la formation de bulles vides au sein de nanocristaux de Ni, due au regroupement de lacunes d'oxygène au sein du matériau formant des « trous » au sein de la structure. Wang *et al.* rapportent la formation de couches d'oxyde en surface de NPs de fer métallique sous faisceau^{90,91}. Winterstein et Carter,⁹² eux rapportent la réduction sous faisceau de CeO₂, augmentant le nombre de lacunes d'oxygène présentes dans le matériau, en particulier aux joints de grains, où celles-ci sont piégées.

Force est donc de constater que CeO₂ semble assez sensible aux effets du faisceau électronique, notamment à cause du double degré d'oxydation de cérium qui facilite la création voire la mobilité de lacunes d'oxygène au sein du réseau cationique.

En s'accumulant sur certains points particuliers de la microstructure des bâtonnets, les lacunes d'oxygène pourraient ainsi servir de sondes locales afin de révéler les zones possiblement fragiles de ces objets. Cet effet, combiné à une élévation de température de la zone éclairée par un faisceau d'électrons pourrait être suffisant pour aller jusqu'à la fracture d'un objet individuel.

Un bâtonnet d'oxyde de cérium a ainsi été soumis *in-situ* à un faisceau électronique fortement concentré. Contrairement à l'expérience précédente, le chauffage *in-situ* n'est plus utilisé. Elle a été filmée en continu, et des extraits à divers temps d'expérience sont présentés FIGURE 2-6. Elle a duré au total un peu plus d'une heure et demie.

Sur l'image [FIGURE 2-6-A](#) figure le bâtonnet à $t=0$. Celui-ci, comme on peut le voir sur la Transformée de Fourier (TF) de l'image haute résolution incluse en bas à gauche de l'image, est orienté selon un axe $\langle 112 \rangle$. Tout au long de l'expérience, des changements morphologiques vont apparaître et se développer, forçant le bâtonnet initial à peu à peu perdre sa forme initiale.

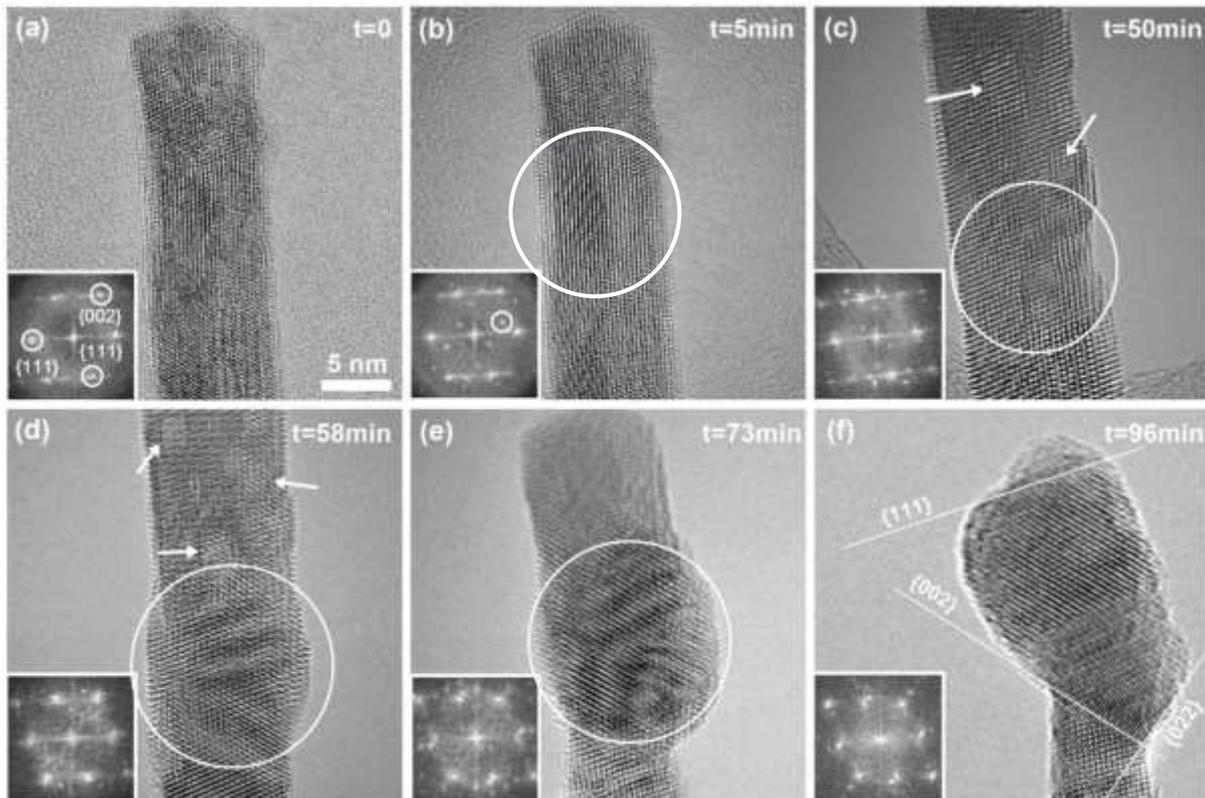


Figure 2-6 : Images extraites d'une vidéo enregistrée lors d'une expérience de focalisation intense du faisceau d'électrons sur un bâtonnet de CeO_2 . Les inserts en bas à gauche de chaque image sont les FFT de chaque image respectivement. Les flèches blanches indiquent les changements de contrastes révélateurs de changements dans le réseau.

Les premières modifications de contrastes que nous observons sont très certainement liées à des modifications d'orientations cristallines locales ou bien à des changements microstructuraux induits par les dégâts d'irradiation, dont en premier lieu les effets de réduction liés au faisceau, qui réduisent Ce^{4+} en Ce^{3+} . Cette réduction s'accompagne d'un départ d'oxygène pour compenser les charges électroniques, ce qui résulte en la création de lacunes d'oxygène au sein du réseau. Ainsi, dès 5 min d'irradiation, les changements de contraste au sein du bâtonnet sont accompagnés par l'apparition et le mouvement progressifs de taches de surstructure sur la TF, et ce tout au long de l'expérience. Les tâches de surstructure sont dues à l'organisation d'un sous-réseau, dont la nature la plus probable serait un sous-réseau organisé de lacunes d'oxygène.

Aux alentours de 50 min d'irradiation, des marches et des terrasses commencent à apparaître à la surface du bâtonnet. Il convient de noter que même si ces déformations sont uniquement visibles sur les faces latérales des bâtonnets, il semble pertinent de penser qu'elles aient lieu sur toutes les surfaces de la nanoparticule. Ces dernières pourraient donc influencer sur

l'épaisseur du matériau traversée par le faisceau d'électrons et par conséquent être à l'origine de certaines modifications des contrastes.

Des franges de Moiré (marquées par les cercles blancs sur les clichés b, d et e) balayent également la surface du bâtonnet. Ces figures d'interférences sont dues à la superposition d'au moins 2 réseaux organisés de paramètre de maille identique ou différent et tournés et/ou translétés l'un par rapport à l'autre. Sur la figure b, l'apparition de ces franges est concomitante avec l'apparition du sous-réseau sur la TF, que nous avons attribué à un sous-réseau de lacunes d'oxygène. Il est donc fort probable que ces franges soient générées par la superposition de la maille fluorine de CeO₂ partiellement réduit avec le réseau organisé de lacunes d'oxygène. Sur les figures d et e, une autre explication peut être proposée. Il semble en effet que la zone cerclée se déplace vers le haut du bâtonnet au fur et à mesure de l'expérience pour finalement aboutir à la zone imagée sur la figure f. Les franges de Moiré de ces images pourraient donc être imputées au mouvement d'une sous-cellule du bâtonnet, de maille fluorine elle aussi, qui viendrait se superposer avec la structure existante du bâtonnet.

On assiste enfin tout au long des étapes d-f de la [FIGURE 2-6](#), à une véritable réorganisation microstructurale du cristal. On peut d'ailleurs remarquer que la déformation de la zone terminale du bâtonnet se rapproche un peu d'une forme de cube, mais sans pour autant jamais l'atteindre.

Il est également important de noter qu'à partir de t=50 min (image c), la membrane de carbone qui supporte le bâtonnet s'endommage sous l'effet du faisceau d'électrons. Comme il n'y a plus de membrane, tous les mouvements de matière qui sont observés par la suite ne peuvent donc plus être imputés à une interaction avec celle-ci – création et mouvement d'éventuelles liaisons Ce-O-C, et sont donc beaucoup plus représentatifs de ceux propres au bâtonnet.

Ces observations vont donc dans le sens de ce que semblaient déjà montrer les modélisations de Sayle *et al.*⁸⁷, à savoir que les bâtonnets sous contrainte peuvent se déformer et éventuellement montrer certaines zones de fragilité. Et ce même si les contraintes auxquelles les bâtonnets ont été exposés lors des différentes expériences (microscopie *in-situ*, modélisation ...) sont différentes.

Le changement de structure fluorine → rutile observé par Sayle *et al.* (voir [FIGURE 2-4](#)), pourrait également être envisagé dans nos conditions, mais ne peut être affirmé avec certitude sur la base de nos résultats expérimentaux, les potentielles zones de transition de phase étant trop petites pour permettre une analyse pertinente que ce soit par diffraction électronique ou par analyse des contrastes des images de MET Haute Résolution.

Enfin, si la zone semblant vouloir se dégager du bâtonnet initial ([FIGURE 2-6-F](#)) présente une morphologie pouvant rappeler de loin celle d'un cube, celle-ci ne bénéficie pourtant pas des conditions particulières du milieu réactionnel pour lui permettre de stabiliser

des plans de surface de type {001}. Il semble donc surfait de relier cette observation à une quelconque réalité mécanique de formation des cubes, et cette forme « cuboïde » constatée ici tiendrait donc plus du hasard.

Cette expérience a été réitérée sur des bâtonnets à rapport d'aspect plus élevé. Nous espérons que cette finesse accrue augmente la fragilité des bâtonnets. La [FIGURE 2-7](#) présente une de ces expériences. A noter que nous avons choisi de réaliser cette observation par MET en utilisant le mode conventionnel champ clair pour avoir un champ de vue plus large et ne risquer de passer à côté d'aucune modification microstructurale de la particule étudiée.

A l'instar de l'observation précédente, nous pouvons là encore constater des changements assez notables dans la forme du bâtonnet, conséquences du mouvement de ce que nous pourrions identifier comme des sous-unités de l'objet initial. Tout comme sur la [FIGURE 2-6-c](#), la membrane de carbone servant à soutenir les particules se casse à partir de l'image c. Les modifications de contrastes que nous pouvons observer au-dessus de cette zone correspondent réellement à des modifications de la microstructure des bâtonnets. Dans ce cas, il semblerait même que nous puissions presque aller jusqu'à constater la séparation entre le bâtonnet et une zone semblant provenir de sa microstructure initiale.

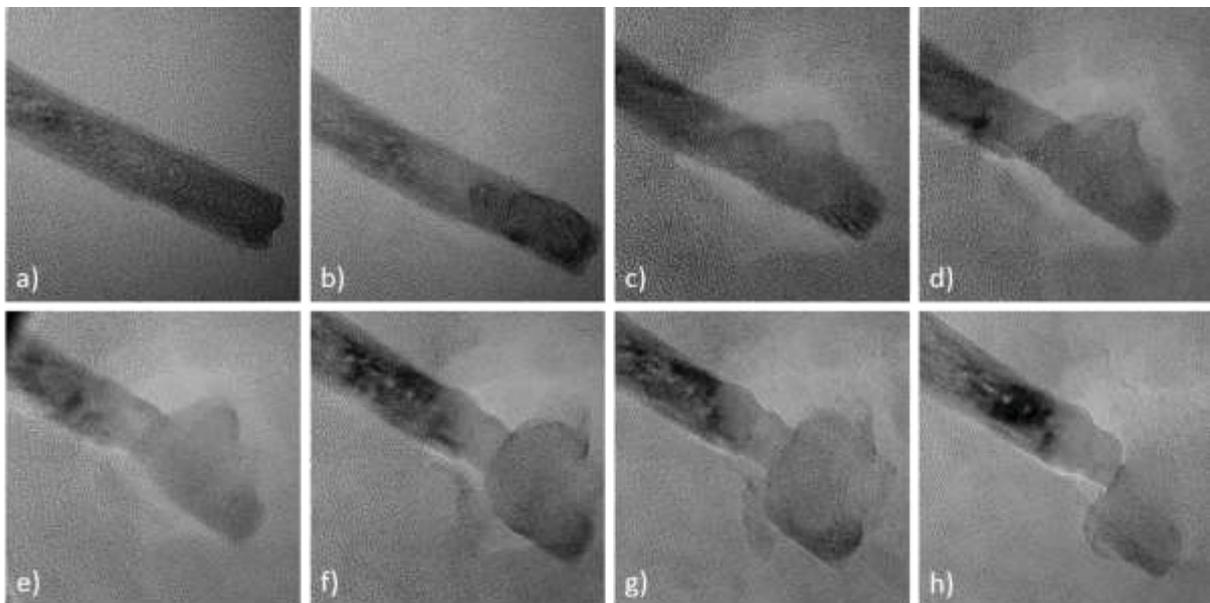


Figure 2-7 : Images extraites d'une vidéo prise lors de l'observation en MET conventionnelle de l'évolution de la morphologie d'un bâtonnet soumis à un faisceau électronique. Des modifications morphologiques sont visibles en fin d'expérience. Les différentes images de a) à h) présentent des temps d'expériences croissants.

5. : Discussions « à bâtons rompus »

Le

TABLEAU 2-4 récapitule l'ensemble des expériences réalisées pour tenter de mieux comprendre les phénomènes de germination / croissance à l'origine de la formation des cubes ainsi que les données relatives aux modélisations effectuées par le groupe de D.C. Sayle.

En résumé de ces observations nous pouvons dire que les bâtonnets d'oxyde de cérium semblent présenter des microstructures potentiellement fragiles. Nous pouvons nous attendre à un tel résultat compte-tenu de la nature polycristalline de ces microstructures. Le passage à l'état solide de la structure hydroxyde à celle de l'oxyde de cérium, même s'il est relativement aisé, nécessite certaines réorganisations (micro)structurales qui se traduisent par l'apparition de micro-contraintes ³. Ces dernières sont très certainement à l'origine de l'apparente fragilité et polycristallinité des bâtonnets d'oxyde de cérium.

Expérience	Orien-tation	Struct.	Condit° Redox	T°	Contr. méca.	Comportement
Modélisation (Sayle <i>et al.</i>)	<110>	CeO ₂	Légèrement réductrices (Vide)	Non	8,3%	Fluorine → Rutile
	<211>	CeO ₂	Légèrement réductrices (Vide)	Non	6%	Fragile / fracture
Synthèse de bâtonnets par voie micro-ondes	<110> et <211>	Ce(OH) ₃ ; CeO ₂	Ox	180°C	?	Hypothèse de la fracture en sous-unités → cubes
Exposition à un faisceau électronique concentré	<110> et <211>	CeO ₂	Red	200-300°C	?	Déformations / réorganisation du réseau cristallin / apparition d'un sous-réseau organisé de lacunes d'oxygène
Expérience de MET <i>in-situ</i> à chaud	<110>	CeO ₂	Légèrement réductrices (ultra-vide)	700°C	?	Aucune modification visible de la morphologie ou de la microstructure

Tableau 2-4 : Comparaison des conditions auxquelles sont soumises les particules lors de la synthèse de cubes, des modélisations et des expériences de MET

Il est également bon de noter que l'orientation cristallographique du bâtonnet – axe <110> ou <211> – ne semble pas guider la morphologie des particules obtenues en fin de synthèse puisqu'on trouve systématiquement des cubes. Il en va de même pour les expériences de MET *in-situ* que nous avons réalisées et durant lesquelles les bâtonnets, quelle que soit leur orientation, présentaient le même caractère fragile.

Par ailleurs, là où les conditions sont oxydantes dans le milieu réactionnel avec l'oxydation des ions Ce^{III} (Ce(OH)₃) en Ce^{IV} (CeO₂) par le couple NO₃⁻/NO₂⁻, ⁹² elles sont réductrices dans la colonne du microscope, en témoignent les apparitions de tâches de

surstructures sur les FFT de la [FIGURE 2-6](#), marque de l'apparition d'un sous-réseau de lacunes d'oxygène. Ceci constitue donc une différence majeure de milieu environnant. Comment alors relier cette expérience à ce qui se passe dans le réacteur ?

Une oxydation de Ce^{3+} en Ce^{4+} ($\text{Ce}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{CeO}_2$) dans le milieu réactionnel sans passer par un mécanisme de dissolution/recristallisation comme nous le suggérons pour les cubes, implique une progression de la réaction au sein du cristal déjà existant. Elle commencerait par les couches superficielles, puis atteindrait progressivement le cœur de celui-ci. Elle serait donc nécessairement accompagnée d'une diffusion des espèces O^{2-} à l'intérieur du cristal, pour la conservation de l'électro-neutralité.

Ce déplacement d'ions induirait donc des mouvements similaires dans la structure des particules à ceux ayant lieu lors de la réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+} sous faisceau électronique. Cette fois, pour conserver l'électroneutralité la réaction s'accompagne de la création de lacunes d'oxygène. Celles-ci vont également se mouvoir de la même manière au sein de la structure voire s'organiser en sous-réseau.

Ces espèces (ions O^{2-} ou lacunes), en se mouvant au sein du réseau, peuvent alors s'accumuler en certains points (typiquement au niveau des défauts microstructuraux déjà existants, comme les défauts d'empilement, les marches, les dislocations, les joints de grain, etc. dus à la nature polycristalline des bâtonnets) ⁹². En résulterait alors une certaine fragilisation de la particule pouvant aller jusqu'à entraîner sa rupture.

Ainsi, bien que les mécanismes que nous observons dans le microscope soient différents de ceux à l'origine de la rupture des bâtonnets lors de leur synthèse, l'apport de désordre par des mouvements de défauts ponctuels fragilisant certaines zones de la microstructure existante semble être un des paramètres expliquant le mieux le passage du bâtonnet au cube.

Enfin, tout au long de cette partie, nous avons voulu être extrêmement prudents dans nos interprétations et les hypothèses qui en découlaient. Car nous sommes pleinement conscients que les conditions expérimentales dans lesquelles nous avons effectué ces observations sont très éloignées de celles régnant dans le milieu réactionnel placé dans l'enceinte micro-ondes. Nous avons donc beaucoup utilisé le conditionnel pour rapporter nos impressions et nos possibles conclusions. Et c'est volontairement que nous avons pris quelques distances avec certains faits expérimentaux au vu des difficultés expérimentales inhérentes à la mise en place des observations réalisées en MET *in-situ* et à leur interprétation.

Cependant, il nous a semblé intéressant de présenter le résultat de ces travaux dans ce manuscrit. Tout d'abord car nous pensons que même si l'exploitation de certaines observations peut sembler insuffisamment approfondie, elles sont à leur place dans le cadre d'une thèse. Ensuite parce ces résultats sont, à notre connaissance, les premiers essayant de proposer la mise en place de techniques expérimentales pour tenter de mieux appréhender la question épineuse de l'origine des phénomènes de formation de nanoparticules d'oxyde de cérium.

II. : Etude des nanoparticules cuboïdales de CeO₂

Les cubes d'oxyde de cérium sont une morphologie bien plus complexe qu'il n'y paraît ! Tout commence avec cette isotropie attendue qui n'en est pas une. De cubes, nous passons donc à cuboïdes (bien que la dénomination « cubes » perdure pour des raisons de simplicité).

En outre, bien plus que les 6 faces terminées par 3 plans {100}, les « cubes » comprennent nombre de chanfreins et d'arrêtes qu'il convient de bien caractériser.

Enfin, la voie solvothermale assistée par chauffage micro-ondes étant elle aussi bien plus complexe qu'il n'y paraît, nous allons tout d'abord vérifier comment de petits changements dans les conditions de synthèse peuvent influencer la morphologie des particules obtenues.

6. : Vers la maîtrise de la taille des cubes d'oxyde de cérium

Parmi les conditions opératoires que nous pouvons fixer pour chaque synthèse, la durée de traitement micro-ondes et la température à laquelle est soumise le milieu réactionnel ont déjà été optimisés pour l'obtention de morphologies ciblées. Le rapport r tel que défini précédemment a lui aussi été déterminé pour chaque morphologie. Reste donc comme variable d'ajustement la nature chimique de la ou des bases utilisées pour atteindre le pH fixé et un autre paramètre expérimental dont le rôle nous semble jusqu'alors sous-estimé : l'agitation du milieu réactionnel.

Code	Proportion de soude	Proportion d'ammoniaque	Efficacité de l'agitation	Four utilisé
5% NaOH	5%	95%	Moyenne	MARS5
25% NaOH	25%	75%	Moyenne	MARS5
50% NaOH	50%	50%	Moyenne	MARS5
75% NaOH	75%	25%	Moyenne	MARS5
90% NaOH	90%	10%	Moyenne	MARS5
90% NaOH*	90%	10%	Bonne	Masterwave

Le diagramme illustre le processus de synthèse en trois étapes : 1. Chauffage à 180°C pendant 10 minutes. 2. Traitement à 180°C pendant 45 minutes. 3. Refroidissement par AVQP (Agitation à Vitesse Quasi-Parfaite).

Tableau 2-5 : tableau résumant les conditions de synthèse pour tous les essais de du plan d'expérience décrit ci-dessus. Le but est de vérifier l'influence des proportions de bases, et du paramètre agitation (sur lequel nous jouons en changeant de four micro-ondes – voir aussi fig.2-8) sur la taille des cubes synthétisés.

Nous avons donc choisi dans un premier temps de faire varier le rapport de bases NaOH/NH₄OH tout en conservant la valeur du pH fixée à 14. Les différentes conditions expérimentales sont résumées dans le [TABLEAU 2-5](#).

Une quantité appropriée de solution aqueuse de nitrates de cérium a été dissoute dans un mélange ammoniacque/soude aux proportions variables. Le tout est chauffé à 180°C dans le four micro-ondes avant lavage/centrifugation et étuvage du précipité obtenu.

b. : Effet du ratio de base

La [FIGURE 2-8](#) présente les statistiques de taille typiques des cubes de CeO₂ issus des synthèses reportées dans le [TABLEAU 2-5](#). Des clichés représentatifs de ces objets sont reportés sur la [FIGURE 2-9](#). Nous pouvons constater que plus de 90% des objets se présentent bien sous la forme de cuboïdes avec des disparités de tailles plus prononcées dans le cas des synthèses à fort taux de soude.

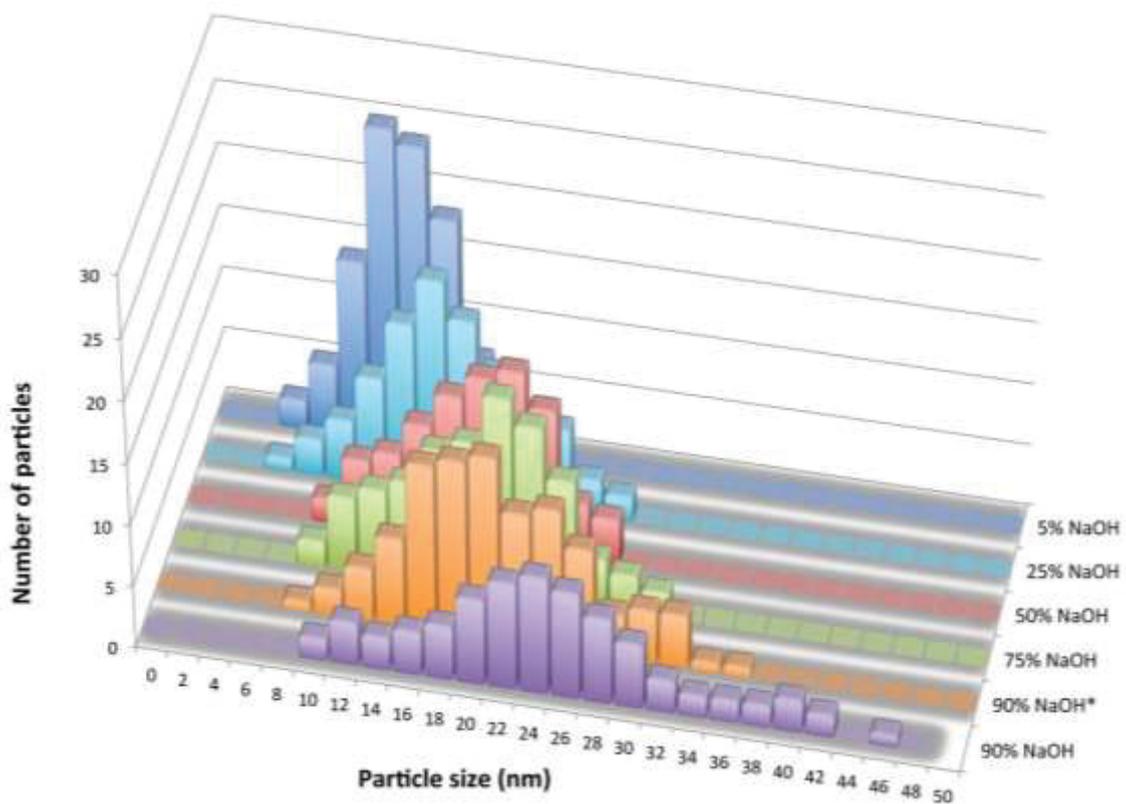


Figure 2-8 : Graphique représentant les distributions de taille des particules cubiques obtenues en fonction des différents paramètres de synthèse. Les tailles sont mesurées par comptage et mesures de côté des cubes sur des micrographies TEM. Lors de ces synthèses, deux bases (NaOH et NH₄OH) ont été utilisées dans des proportions différentes. Sur le graphique, seule la proportion de NaOH est indiquée, celle de NH₄OH pouvant être obtenue par différence. La synthèse marquée d'un astérisque a été réalisée dans un four micro-ondes différent, au système d'agitation plus performant.

Ces statistiques ont été réalisées manuellement sur une centaine de particules par condition, à cause d'un degré d'agglomération des particules trop prononcé pour pouvoir

effectuer une analyse automatique. Considérant que ces particules pouvaient présenter des sections rectangulaires, les tailles de particules indiquées sur la [FIGURE 2-8](#) sont en fait une moyenne des deux côtés de la face projetée dans le plan de la photo. La valeur de chaque intervalle choisie pour représenter les tailles moyennes des particules est volontairement élevé (2 nm). Celui-ci tient en effet compte de toutes les imprécisions pouvant venir perturber les mesures : anisotropie de forme des surfaces projetées, possible inclinaison des cubes due à l'agglomération des particules, imprécisions de mesure,...

On constate tout d'abord une diminution de la taille moyenne des particules, ainsi qu'un resserrement des distributions pour des proportions de NaOH décroissantes (et donc des proportions de NH₄OH croissantes). Pour expliquer cela, nous avançons l'hypothèse décrite dans les paragraphes ci-après.

Tout d'abord, NH₄OH a une pression de vapeur saturante plus haute que celle de l'eau qui est la seule autre espèce présente susceptible de passer en phase gazeuse (à 20°C : 48 kPa pour une solution de NH₄OH a 25% contre 2,3 kPa pour H₂O).⁹³

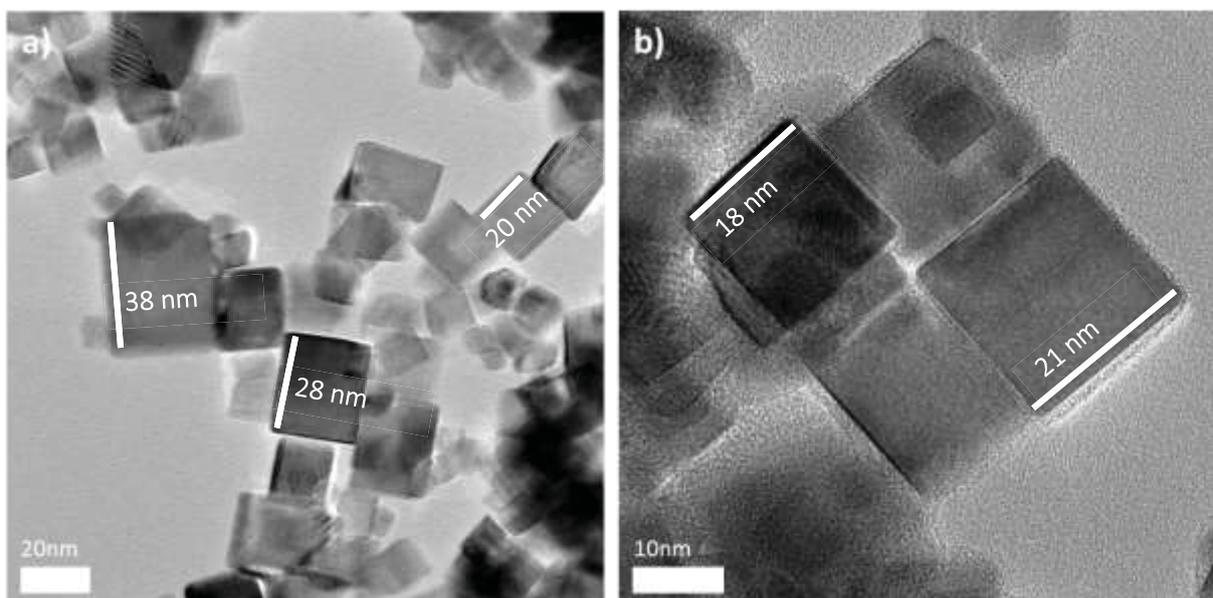


Figure 2-9 : Clichés de MET illustrant l'évolution de la taille moyenne de cube mesurée [FIGURE 2-8](#) en fonction des proportions de bases utilisées lors de la synthèse : exemples, a) de particules obtenues lors d'une synthèse à **90%NaOH**, b) de particules obtenues lors d'une synthèse à **50%NaOH**. Pour aider la lecture, des dimensions approximatives de certaines particules ont été fournies en blanc.

Donc, à température égale, la pression autogène sera supérieure pour une proportion d'ammoniaque plus importante. Ce rapport ammoniacque/eau permet de faire varier la pression dans une fourchette allant d'environ 5 à 30 bars. Si l'on se réfère aux mécanismes de formation des cubes mis en jeu, cette pression plus importante pourrait augmenter les contraintes sur les bâtonnets et donc potentiellement provoquer une plus grande fragilité de ceux-ci. Donc il est possible qu'un nombre plus important de particules se transformant ensuite en cubes soit généré. À quantité de matière égale, si le nombre de particules généré augmente, leur taille moyenne diminue.

Ainsi, les synthèses réalisées avec une proportion plus importante de NH_4OH pourraient donner des objets finaux plus petits.

Expliquer le resserrement de la distribution en taille semble plus ardu. En effet, comme nous allons le voir dans les paragraphes suivants, il faut raisonner par l'absurde, et il est impossible en l'état d'apporter des preuves expérimentales directes à ce sujet.

Tout d'abord, nous constatons expérimentalement qu'une proportion non-négligeable des cubes présente des dimensions qui sont supérieures à la largeur moyenne des bâtonnets dont ils sont issus. Or, si nous affirmons que les cubes sont issus de fractions de bâtonnets, comment expliquer que certains d'entre eux puissent exhiber des dimensions supérieures au diamètre des bâtonnets ?

Une explication pourrait être que certaines des particules formées après fraction d'un bâtonnet puissent se rencontrer en solution, et s'agréger pour former des cubes plus gros. La fracture des bâtonnets étant concomitante avec l'oxydation en solution des particules de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ en CeO_2 , les structures cristallines pourraient alors être suffisamment malléables pour permettre ce genre d'agglomération.

Cette hypothèse permettrait également d'expliquer l'élargissement de la distribution en taille. En revanche, comme alors expliquer la variation de cette distribution de taille en fonction de certaines paramètres (agitation, pression, ...) ? La seule hypothèse pertinente serait une probabilité de rencontre entre « particules-filles » (expression utilisée par analogie avec la division cellulaire) différentes. En effet, en diminuant les probabilités de rencontre entre deux particules-filles, la taille probable d'un cube se rapproche de celle d'une seule particule-fille.

Or, les paramètres pouvant influencer négativement sur la probabilité de rencontre entre deux particules en solution sont bien les mêmes que ceux cités précédemment (pression supérieure pour une température constante → agitation moléculaire supérieure, ou tout simplement agitation du solvant plus efficace).

Le resserrement de la distribution en taille des cubes accompagnerait donc logiquement la diminution de la taille moyenne des cubes obtenus.

c. : Effet du paramètre agitation

En parallèle à ces synthèses réalisées sur un four de marque CEM, nous avons eu accès à un four micro-ondes de la marque ANTON-PAAR avec qui nous avons collaboré sur les derniers mois de thèse. Ce four, de type MASTERWAVE, plutôt dédié aux synthèses de gros volumes, présente un système d'agitation différent de ceux de la marque CEM. Il s'agit d'un agitateur à pales, monté sur un axe entraîné par deux aimants placés au-dessus, eux-mêmes entraînés par le champ magnétique d'un aimant rotatif situé sur le dessus du réacteur. Par comparaison, le système du four CEM – qui est celui que l'on peut retrouver dans la quasi-

totalité des systèmes micro-ondes – est composé d'un petit barreau magnétique entraîné par le champ magnétique d'un aimant rotatif, situé en-dessous du réacteur.

Les avantages de système d'agitation du four ANTON-PAAR sont multiples. L'utilisation de pâles à la géométrie optimisée permet tout d'abord d'entraîner plus efficacement le milieu réactionnel qu'un simple barreau aimanté se présentant sous la forme d'un simple cylindre de révolution. Comme mentionné quelques lignes plus haut, le but du four ANTON-PAAR étant d'aller vers le scale-up et la synthèse de gros volume, l'entraînement du système d'agitation est plus puissant que ceux classiquement retrouvés dans les fours micro-ondes. Il sera donc moins gêné par la viscosité du mélange de bases que nous utilisons pour nous retrouver à pH=14. Ces deux facteurs cumulés permettront d'avoir un milieu réactionnel plus homogène et à l'agitation plus contrôlée.

Nous nous sommes alors placé dans les mêmes conditions réactionnelles que celles utilisée pour la synthèse effectuée avec le four CEM pour un taux de soude de 90%. Pour constater un quelconque effet de l'agitation sur la distribution de taille des particules, mieux valait en effet se placer dans le cas des cubes présentant la distribution la plus large.

Les résultats sont présentés également [FIGURE 2-8](#) et [TABLEAU 2-5](#) (courbe à 90% NaOH marquée d'un astérisque). On peut tout d'abord constater que la taille moyenne des particules se décale vers les plus petites valeurs. La distribution de taille se resserre également pour se rapprocher fortement de la distribution correspondant à l'utilisation de 75% de soude.

Ces résultats sont en cohérence avec les hypothèses précédemment formulées pour expliquer la formation des cubes à partir des bâtonnets. Une meilleure agitation du milieu réactionnel pendant la synthèse reviendrait en effet à améliorer l'homogénéité du milieu défavorisant de fait la présence d'agglomérats. Une fois les bâtonnets morcelés en sous-entités, il y aurait donc moins de chances que les particules puissent entrer en collision et donc potentiellement grossir.

d. : Conclusions partielles

Nous avons donc prouvé qu'il était possible de contrôler non seulement la forme des particules, mais également leur taille en sélectionnant les conditions expérimentales adéquates. Nous pouvons donc réellement parler de contrôle de morphologies (forme + taille). Mais le dernier constat expérimental que nous avons évoqué – l'influence de l'agitation sur la taille des cubes – est plus riche qu'il n'y paraît. Car au-delà de la simple taille des objets, il permet d'apporter quelques éléments de réflexion supplémentaires à la discussion sur les mécanismes de formation des cubes.

Nous avons en effet arrêté notre discussion sur la fracturation possible des bâtonnets à cause d'une éventuelle fragilité intrinsèque. Deux possibilités étaient donc offertes aux particules venant d'être formées : (i) stabilisation rapide des plans {001} compte-tenu de

leurs charges de surface et des caractéristiques du milieu réactionnel, sans agglomération, et (ii) croissance par un processus d'agglomération, concomitante ou non à une stabilisation des faces {001} pour les raisons évoquées ci-avant.

Dans le cas de la première hypothèse, chaque particule pourrait être considérée indépendamment de ses voisines. Il n'y aurait donc aucune raison qu'une meilleure agitation du milieu vienne modifier la statistique de tailles de ces particules.

Dans le second cas en revanche, l'agitation aurait une influence positive sur le resserrement de taille des particules. L'effet de l'agitation constaté expérimentalement indique donc que nous aurions plutôt affaire à un modèle de croissance par agglomération, basé sur des probabilités de collisions entre particules.

Si l'hypothèse de la fracturation des bâtonnets venait à se vérifier, il y a de fortes chances que la formation des particules cuboïdales passe d'abord par une phase de croissance par coalescence suivie d'une stabilisation des plans de surfaces {001} due à leurs charges de surface.

Nous pouvons également noter que pour s'assurer du rôle de la pression autogène sur la taille des particules obtenues, il serait bon de procéder à des synthèses à pression exogène, tous les autres paramètres étant maintenus constants par ailleurs. Cela nous permettrait alors d'atteindre des gammes de pressions bien plus larges, ce qui viendrait alors compléter la discussion sur ce point. Le temps étant une denrée finie, ces expériences n'ont malheureusement pas été possibles dans le cadre de ma thèse, mais ils constitueraient un moyen de préciser le rôle de la pression dans ces synthèses micro-ondes.

Enfin, pour récapituler les discussions présentées lors des paragraphes précédents, nous proposons un nouveau schéma résumant les différentes étapes de nucléation/croissance théoriques des nanoparticules d'oxyde de cérium. Il s'agit en quelque sorte d'une « mise à jour » de celui présenté [FIGURE 2-3](#). Ce schéma est représenté [FIGURE 2-10](#)

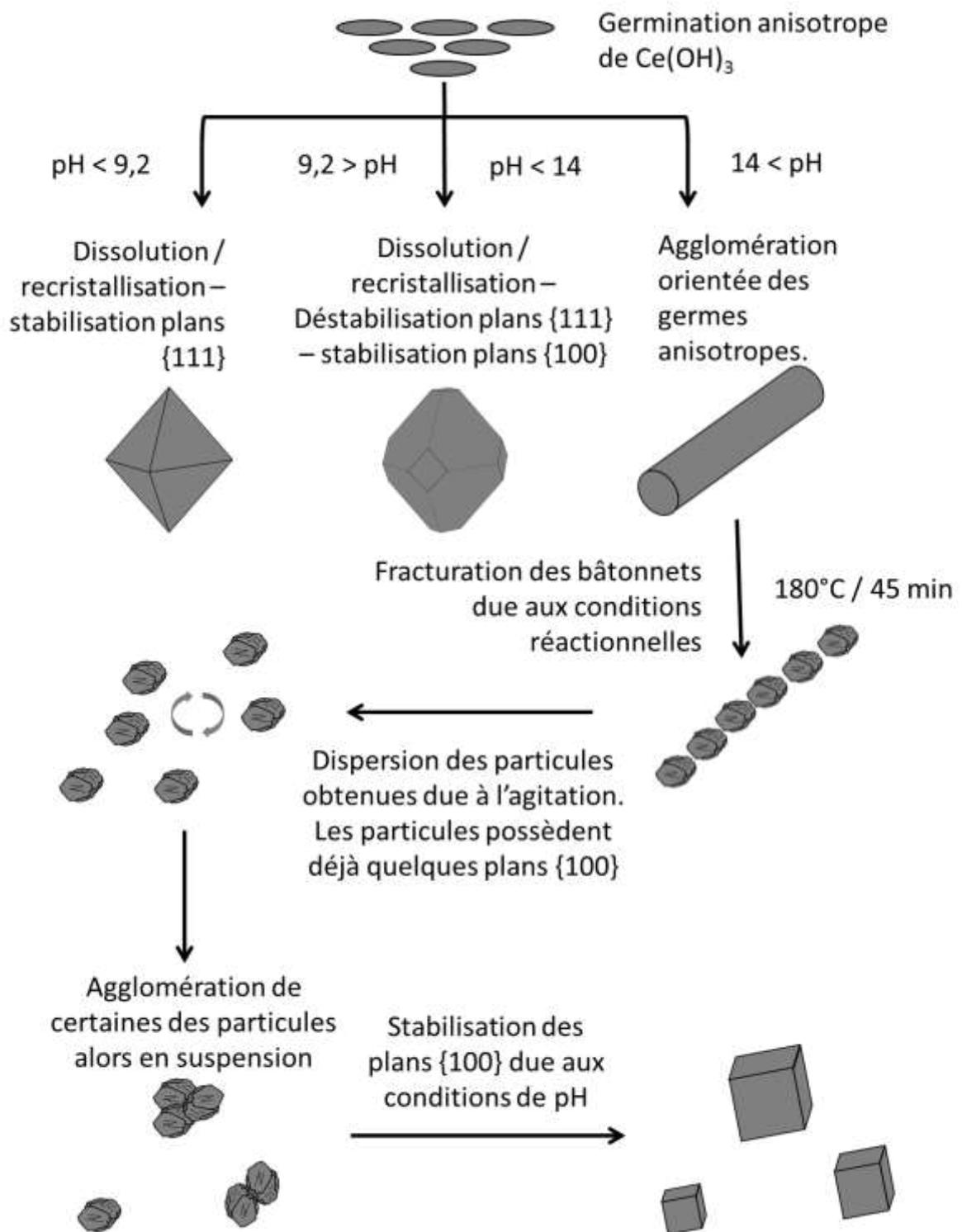


Figure 2-10 : Proposition d'un nouveau schéma réactionnel pour la formation des différentes morphologies de particules de CeO_2 . Les étapes sont séparées pour plus de clarté, bien qu'il semble pertinent de penser qu'elles aient toutes lieu en même temps.

7. : Nature cristallographique des arrêtes des particules cubiques

Les surfaces des particules de CeO₂ de morphologie cubique sont terminées par trois plans d'orientation moyenne : ^{25,59,80} {100} pour les 6 faces, {111} pour les chanfreins et {110} pour les arêtes. Florea *et al.* ⁵⁹ ont pu en calculer les proportions sur la base de résultats d'expériences de tomographie électronique d'une particule cubique isolée. Ils ont obtenu les proportions suivantes : 86% de la surface totale d'une particule est occupée par des plans {100}, 10% par des plans {110} et 4% de plans {111}. Même si ces valeurs n'ont pas de valeur statistique vu le peu de particules analysées, elles sont tout de même une première approximation sérieuse sur laquelle baser nos réflexions.

Cependant, malgré ses développements récents qui en font une option de choix pour l'étude des nanomatériaux, la tomographie électronique n'est cependant pas arrivée à lever quelques incertitudes que nous avons sur la nature réelle des arrêtes des cubes de CeO₂.

Afin de mieux comprendre la morphologie cubique, nous avons voulu aller plus loin que l'observation, et compléter ces résultats par des expériences de modélisation atomistique. Pour ce faire, nous avons initié une collaboration avec l'équipe du Docteur Dean C. Sayle, de l'université du Kent. Leurs travaux de modélisation effectués dans le cadre de cette collaboration ont été intégrés à ce manuscrit.

Ce groupe étudie l'oxyde de cérium par calculs DFT (acronyme anglais de Théorie de la Fonctionnelle de la Densité) et simulations de dynamique moléculaire depuis de nombreuses années, comme en témoignent leurs abondantes publications sur le sujet. ^{55,86-89,94} Leur expertise solide dans le domaine n'est donc plus à démontrer. On peut notamment relever leurs travaux sur les liens entre microstructure et propriétés mécaniques ^{87,88} sur lesquels nous avons basé une partie de nos réflexions de la partie précédente, ou encore sur l'évolution de la réactivité de NPs de CeO₂ face à la réaction de conversion de CO en CO₂ en fonction de stimuli extérieurs comme la contrainte mécanique ⁸⁷ ou l'environnement chimique. ⁸⁹

La volonté de cette collaboration était notamment d'associer calculs et expérience, et nous montrerons ci-après comment les apports entre ces deux disciplines peuvent aller dans les deux sens, et comment les résultats de l'une vont étayer, mais aussi enrichir les résultats de l'autre, et *vice versa*.

e. : Mise en évidence

Nous avons tout d'abord tenté de compléter la caractérisation des arrêtes des particules cubiques. Celles-ci apparaissent en effet comme des plans {110} lorsque la particule est observée selon un axe de zone <100>, c'est-à-dire lorsqu'on observe une face d'un cube perpendiculairement au faisceau d'électrons. Cependant, conformément aux travaux de Bhatta *et al.* ⁸⁰ les plans moyens {110} sont en fait composés d'une alternance de plans {111} ([FIGURE 2-11](#)).

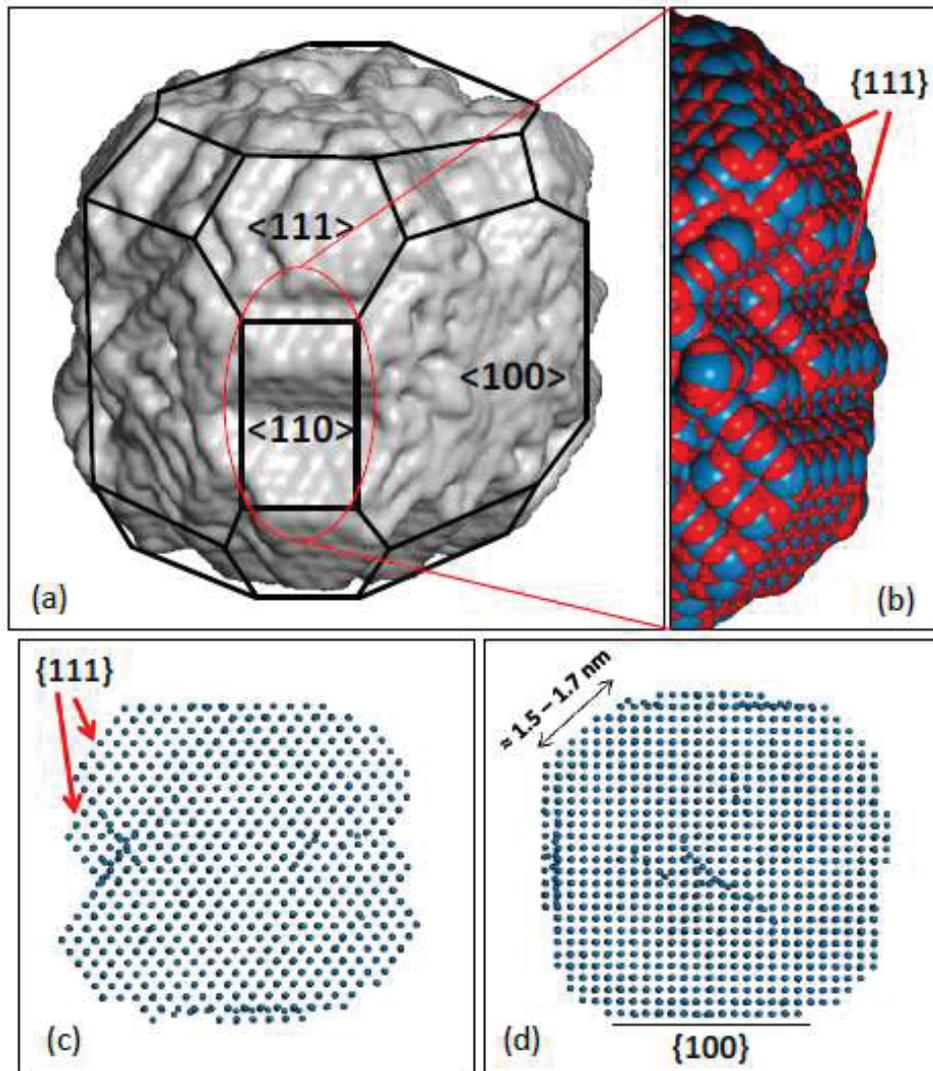


Figure 2-11: Mise en évidence de la présence de facettes les dans plans moyens $\{110\}$ lors des simulations atomistiques de cristallisation réalisées par D.C Sayle et son équipe ; a) rendu de surface d'un modèle de nanoparticule cuboïdale montrant les surfaces de type $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$; b) zoom sur une arête de la nanoparticule cuboïdale, montrant la surface $\langle 110 \rangle$ facettée ; c) et d) projections de la particule selon les directions $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ respectivement.

L'observation des cubes d'oxyde de cérium selon un axe de zone $\langle 110 \rangle$ nous a alors permis de valider cette succession de marches orientées selon des directions $\langle 111 \rangle$ dont l'ensemble constitue une surface d'orientation moyenne parallèle à un plan $\{110\}$ de la structure fluorine (FIGURE 2-12). Ce résultat est cohérent si l'on considère qu'un plan $\{110\}$ a une énergie de surface supérieure à celle d'un plan $\{111\}$ (voir CHAPITRE 1-1-2) A). Il est donc préférable que les arrêtes des cubes se composent d'une succession de marches de type $\{111\}$.^{83,84,89,94-96} Ce phénomène de minimisation d'énergie de surface a par ailleurs déjà été observé sur des systèmes nanostructurés et cristallisant dans une maille cubique faces centrées.⁹⁷

Nous pouvons également noter que ces marches ne sont pas toutes d'égale hauteur donnant même par endroits l'impression que l'arrête du cube est terminée par un plan $\{110\}$. Des plans $\{110\}$ sont peut-être effectivement présents en certains endroits, mais compte-tenu des aberrations optiques présentes sur les images, il ne serait pas raisonnable de

statuer sur leur présence (aberrations optiques : notamment la présence de franges de Fresnel dues à la diffraction du faisceau électronique par le bord de l'échantillon).

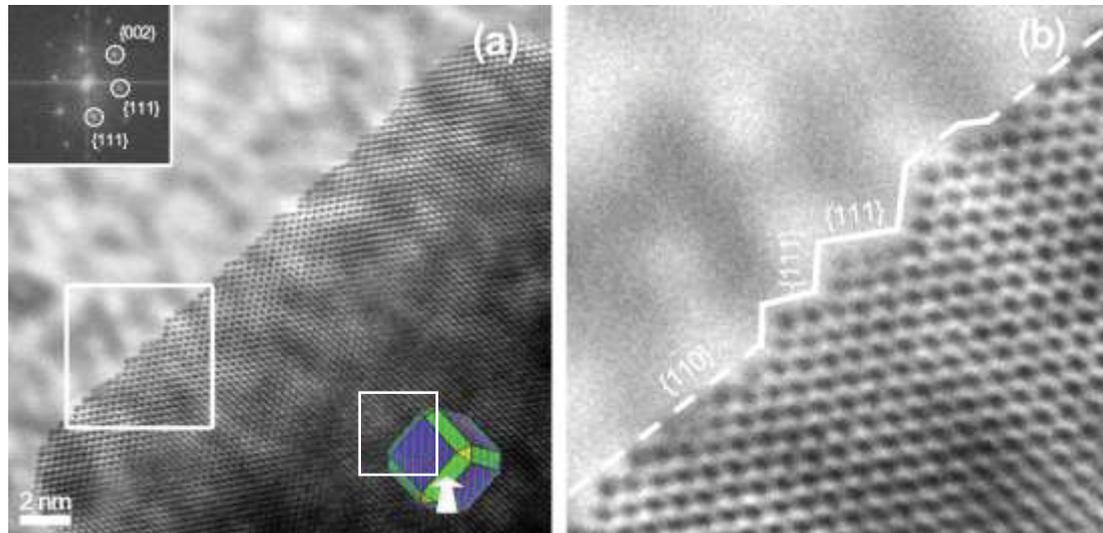


Figure 2-12 : clichés MEHR d'une nanoparticule cubique de CeO_2 incliné de $\approx 20^\circ$ de façon à amener le plan $\{110\}$ dans le plan de l'image, pour rendre le facettage visible a) vue large de la longueur totale d'une arête du cube. La transformée de Fourier de l'image est présentée en haut à gauche. Le schéma en bas à droite montre l'orientation du cube par rapport au plan de l'image ainsi que le cadre théorique du cliché. b) Zoom sur la partie de l'arête du cuboïde encadrée en blanc, montrant le facettage avec indexation des plans, et l'existence simultanée de faces $\{111\}$ et $\{110\}$.

Enfin, la présence de ces facettes implique qu'un certain nombre d'atomes restent sous-coordinnés (ceux se situant au sommet des marches). Rappelons que pour la structure fluorine, les plans $\{111\}$ sont soit entièrement composés d'atomes A, soit d'atomes B (ici oxygène et cérium). Il est de coutume de dire que sous air, ce sont des plans d'oxygène qui sont exposés en surface des différentes morphologies de particules (FIGURE 2-13). Il est donc fort probable que les colonnes atomiques apparaissant en sombre sur la FIGURE 2-12 correspondent à l'oxygène.

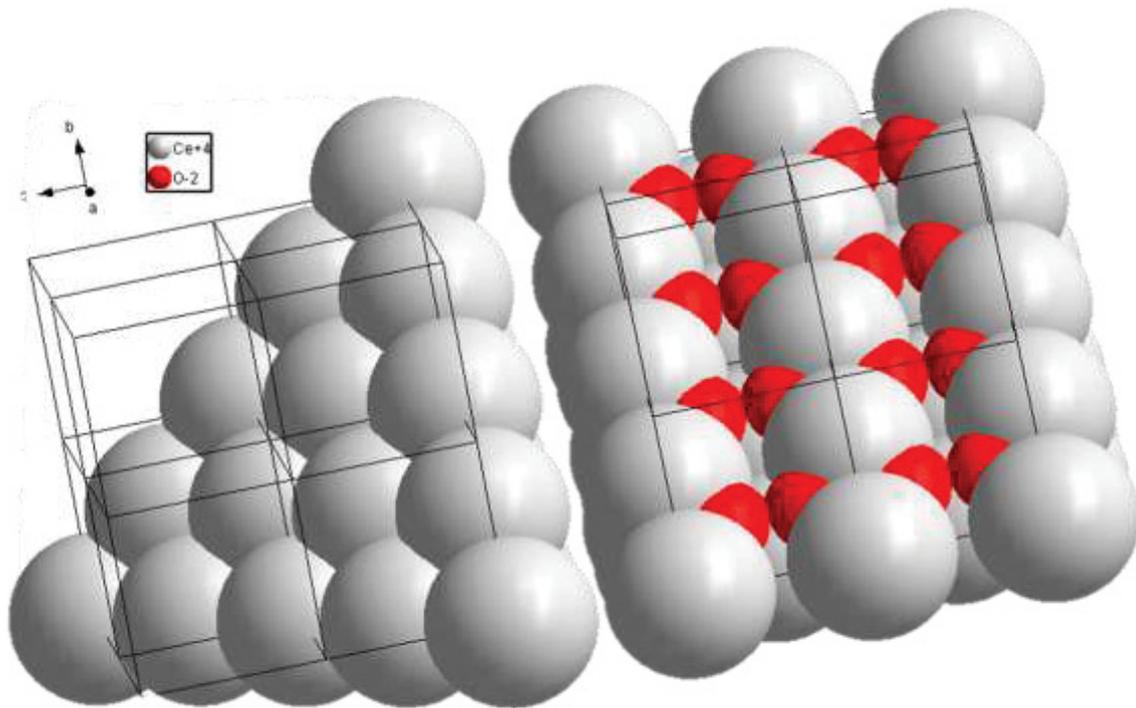


Figure 2-13 : Modélisation 3D à l'aide du logiciel Diamond. Deux constructions de 8 mailles 2x2x2 chacune mises côte à côte. Celle de gauche a été tronquée selon un plan (111) et celle de droite selon un plan (110). Les atomes de Cérium apparaissent en blanc, et les atomes d'oxygène en rouge, le modèle utilisé est « space-filling ».

8. : Stabilité des plans de surface des particules de morphologie cubique

Lors des observations de la présence de facettes sur les arrêtes des cubes, nous avons remarqué un phénomène d'atténuation de celles-ci sous faisceau d'électrons concentré. Nous avons pu l'imager par MEHR, et nous avons filmé cette expérience (voir [FIGURE 2-14](#)). Cette disparition progressive des facettes est accompagnée de l'apparition de franges de Moiré sur la particule, témoignant de la superposition de deux réseaux distincts, ainsi que de taches de surstructure sur la transformée de Fourier de l'image. Comme discuté précédemment (voir [II-2](#) de ce chapitre), nous attribuons ces phénomènes à la réduction partielle de la particule sous l'effet d'un faisceau d'électrons concentré.

Ce phénomène de réduction se traduit par l'organisation des lacunes d'oxygène en un sous-réseau organisé accompagnant le passage de certains cations de leur forme tétravalente à leur forme trivalente.^{98,99}

Ce phénomène est de plus partiellement réversible. On observe en effet sur [L'IMAGE 2-15](#) un retour des facettes {111} lorsque le faisceau d'électrons est moins concentré. Ce retour est tout de même partiel et de moins en moins marqué au fur et à mesure des cycles. Il est de

plus accompagné d'une disparition des taches de surstructure sur la TF de l'image MEHR, qui témoigne de la disparition de l'organisation dans l'espace des lacunes d'oxygène.

Dans des conditions fortement réductrices, il est fort probable que les cations les plus proches de la surface soient les premiers à être réduits, provoquant par conséquent le départ des oxygènes les plus proches. Les plans {111} riches en oxygène constituant les facettes seront donc certainement les premiers à disparaître lors de la réduction du composé, entraînant ainsi un aplanissement des arrêtes des cubes et la stabilisation d'un plan moyen {110} (plus stable dans ces conditions puisque composé à 50% d'ions cérium).

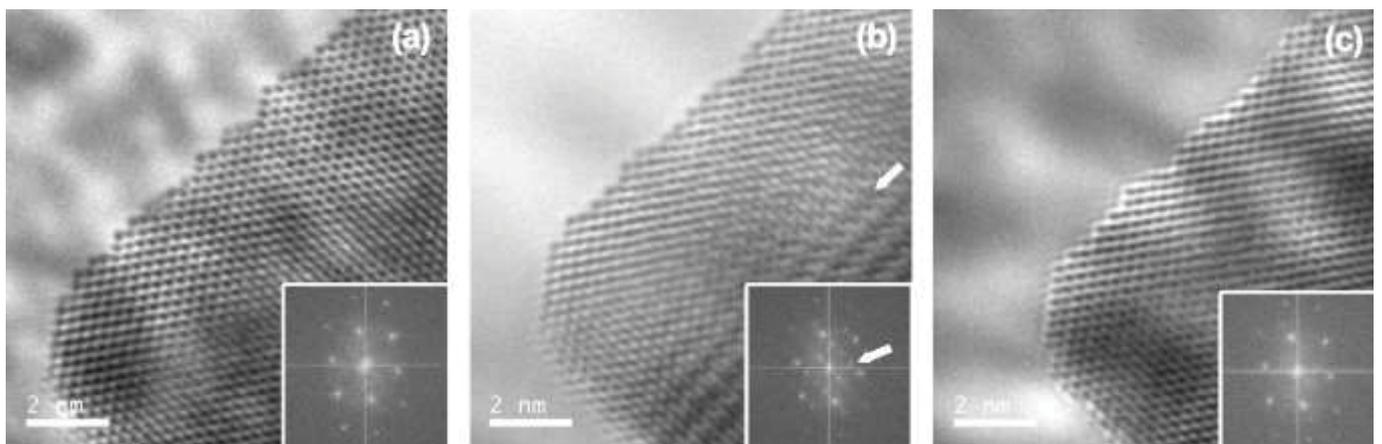


Figure 2-14 : images extraites d'une vidéo prise lors de l'observation des cubes. Toutes les inclusions en bas à droite sont les transformées de Fourier des images respectives. a) vue de la surface {110} facetée avant réduction par faisceau concentré d'électrons. b) Vue de la même zone après quelques minutes sous faisceau. L'arête du cube est moins facetée, et on voit apparaître des franges de Moiré sur la micrographie ainsi que des taches de surstructure sur la transformée de Fourier soulignées par les flèches blanches. c) Vue de la même zone après quelques minutes de relaxation, faisceau coupé pendant quelques minutes. L'arête est à nouveau plus facetée, et les franges de Moiré ainsi que les taches de superstructure ont disparu.

Certains auteurs comme Peter Crozier affirment de plus que la disparition des taches de surstructure s'explique par la réoxydation partielle du composé sous l'effet de l'oxygène résiduel présent dans la colonne du microscope.¹⁰⁰ Nous préférons en proposer une autre interprétation. La disparition de ces taches de surstructure n'est en fait que la conséquence de la perte d'une organisation, en l'occurrence, celle des lacunes d'oxygène. Elle ne signifie donc pas pour autant forcément la disparition de ces lacunes. Ainsi, même si le faisceau d'électrons est étalé, il conserve un certain pouvoir réducteur. Il est donc difficile d'imaginer une réoxydation, ne serait-ce que partielle, du composé dans de telles conditions.

L'étalement du faisceau aura pour conséquence première d'abaisser la température de la zone observée. Il est alors possible que le sous-réseau organisé de lacunes d'oxygène n'ait plus l'énergie nécessaire pour assurer sa cohérence. Les lacunes peuvent donc à nouveau se mouvoir aléatoirement au sein du réseau fluorine. La signature de leur organisation disparaît alors de l'espace réciproque (tâches de surstructure) et de l'espace réel (franges de Moiré).

Tentons maintenant de faire un parallèle avec les propriétés catalytiques de ces oxydes. Comme précisé dans le premier chapitre de ce manuscrit, les plans $\{110\}$ sont souvent les plus intéressants. Une des explications avancées dans la littérature est la nature mixte cérium / oxygène de ces plans provoquant une certaine instabilité cationique et donc une réductibilité accrue. Or, s'il s'avère que les plans moyens $\{110\}$ sont en fait composés de marches orientées selon des plans $\{111\}$, il n'y a plus aucune raison de penser que cette mixité oxygène/cérium soit présente. Ces marches de plans $\{111\}$ présenteraient de fait de moins bonnes propriétés intrinsèques. Cependant, ces dernières pourraient être compensées par la présence d'atomes faiblement coordonnés et donc fortement réactifs au sommet de ces marches.

9. : Chanfreins et pans coupés : ceci n'est pas un cube

Après nous être intéressés à la nature des plans composant les faces et les arêtes des cubes, nous nous intéresseront ici à leurs propriétés géométriques et plus particulièrement à leurs « chanfreins » - plans $\{111\}$ adoucissant les 8 angles des cubes et intersections de 3 arêtes de plans moyens $\{110\}$.

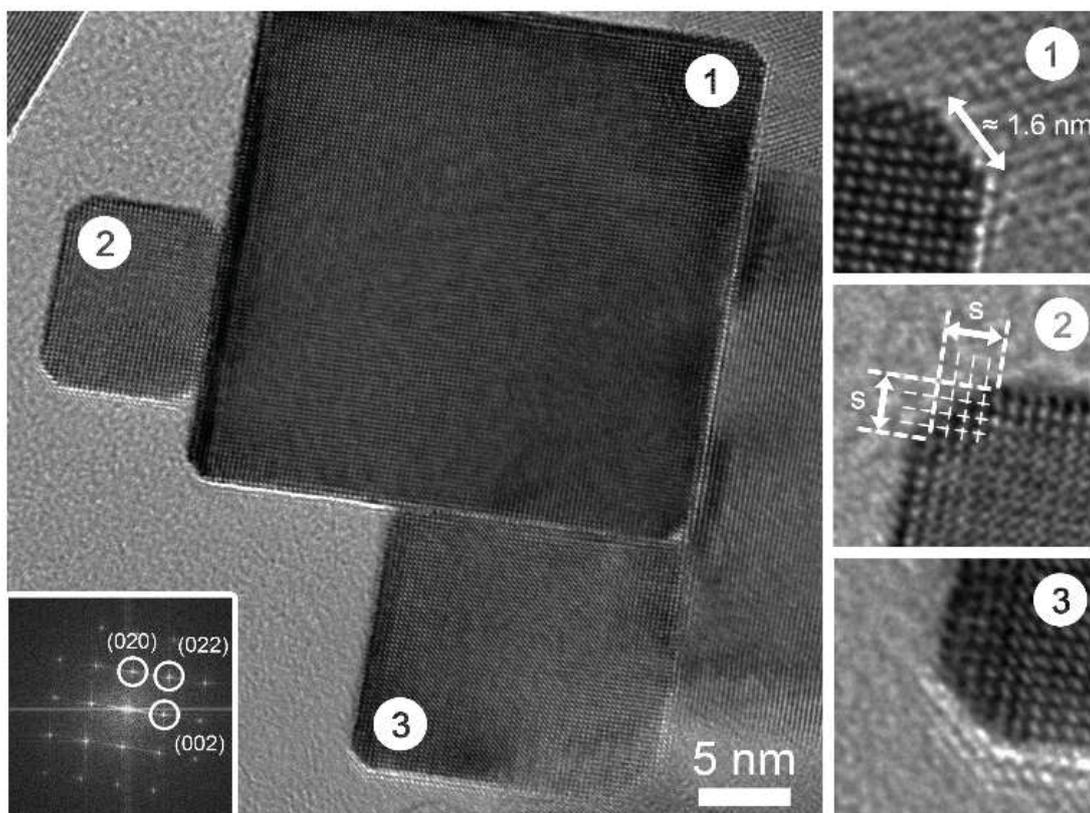


Figure 2-15: micrographies MEHR de cubes de tailles différentes, présentant les mêmes largeurs de plans $\{111\}$ et $\{110\}$ – insert en bas à gauche : Transformée de Fourier du plus gros cube – trois vignettes à droite : zooms sur les parties numérotées

Sur les images de MEHR analysées pour effectuer les statistiques de tailles des cubes (typiquement celles de la [FIGURE 2-15](#)), nous avons fait un constat assez surprenant : quelle que soit la taille des particules cubiques, celle des chanfreins est invariante. Elle est systématiquement de 4-5 rangées atomiques, soit environ 1,6 nm. Ce point est illustré [FIGURE 2-15](#). Celle des arêtes (leur largeur) l'est également, puisque liée à celle des chanfreins.

Dans nos conditions de synthèse très basiques favorisant l'apparition des plans {100} (les faces du cube), celle des plans {111} constituant les marches des arêtes et les chanfreins se retrouve par conséquent défavorisée. Le fait que ceux-ci apparaissent malgré tout, qui plus est à largeur constante, semblerait indiquer que leur présence est nécessaire pour minimiser l'énergie de surface de la particule et la stabiliser.

De plus, si l'on reprend les modélisations réalisées par l'équipe du professeur Sayle ([FIGURE 2-11](#)) et que l'on regarde attentivement les chanfreins présents aux angles de cubes, on s'aperçoit que leur taille (1,5 à 1,7 nm) correspond à celles observées sur nos images de MEHR (environ 1,6 nm, voir [FIGURE 2-15](#)).

En poussant le raisonnement plus loin, on constate qu'il est possible de contrôler la proportion relative des plans de surface en maîtrisant la taille des cubes (voir [FIGURE 2-16](#)). Nous avons ainsi modélisé un cube parfait (en ne tenant pas compte de la légère anisotropie cuboïdale pourtant réelle mais difficilement paramétrable). Nous allons faire varier la taille du côté du cube a en gardant la largeur des arêtes c constante.

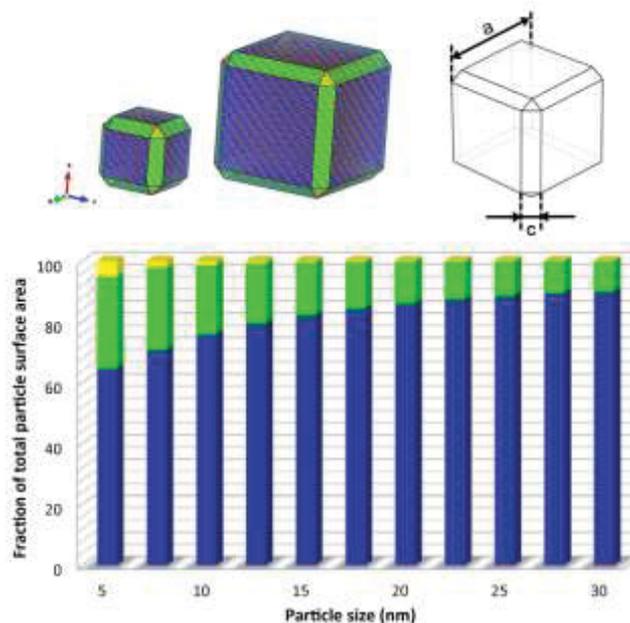


Figure 2-16: Modélisation des proportions en surface totale du cube des différentes familles de plans en fonction de sa taille. Cette modélisation repose sur des considérations purement géométriques.

Pour des tailles de cubes supérieure à 25 nm, la proportion de plans carrés {100} semble tendre vers une asymptote avec une proportion légèrement inférieure à 10% de plans

correspondant aux arrêtes et une valeur extrêmement faible de plans correspondant aux chanfreins.

Ainsi, plus la taille du cube diminue, plus la surface des faces, arrêtes, et dans une moindre mesure celle des chanfreins, diminue. Cependant, avec la constance de la largeur c des arrêtes et des chanfreins, les proportions de ces deux dernières surfaces augmentent significativement faisant tomber celle des plans $\{100\}$ en dessous de 65%. Les arrêtes étant composées de marches selon les directions $\{111\}$, nous sommes donc en mesure de contrôler la proportion de plans $\{100\} / \{111\}$ pour une même morphologie, simplement en faisant varier la proportion $\text{NaOH} / \text{NH}_4\text{OH}$ du milieu réactionnel.

Ces résultats semblent indiquer que pour les particules cubiques, et pour certains types de réaction (par exemple la conversion du monoxyde de carbone), il semble intéressant de diminuer la taille des particules pour au moins deux raisons :

- On assisterait à une augmentation de la surface réactionnelle liée à la diminution de la taille des particules
- On favoriserait l'apparition de plans potentiellement plus réactifs en jouant sur la proportion des plans en présence.

Nous avons également travaillé avec le Docteur Sayle sur ces questions, pour montrer que la constance constatée de la largeur des arrêtes des cubes n'est ni un artefact d'observation, ni une exception liée à nos méthodes de synthèse. La modélisation nous a également permis d'accéder à l'étude de particules cubiques de tailles très petites (quelques nm de côté à peine), qui sont difficilement synthétisables, et donc confirmer nos prédictions sur l'évolution des proportions de plans de surface ([FIGURE 2-16](#)).

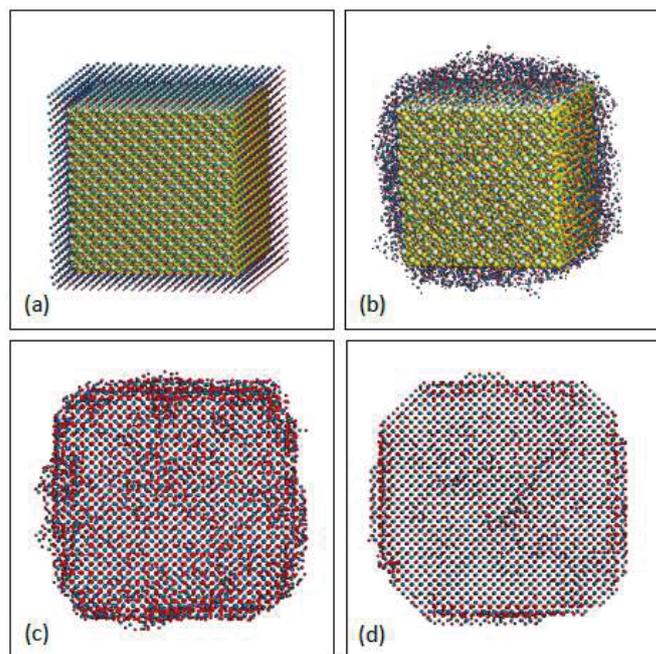


Figure 2-17 : Amorphisation et recrystallisation d'une particule de CeO_2 cubique ; a) une particule de CeO_2 -fluorine pré-traitement, b) Amorphisation d'une partie de la particule de cériine, un germe central est conservé fixe ; c) cristallisation de la nanoparticule, tous les atomes sont libérés ; d) structure finale post-recuit et refroidissement de la nanoparticule. Les deux figures c) et d) sont projetées suivant la direction $\langle 100 \rangle$ du cristal.

Cependant, simuler la cristallisation de NPs cubiques de CeO_2 n'est pas une chose triviale. En effet, les cristaux tendent à naturellement exposer leurs faces $\{111\}$ les plus stables, et donc conduire à la formation de particules polyédriques. Il est donc nécessaire en modélisation d'imposer certaines contraintes aux cristaux, qui rendent compte au mieux de celles qui peuvent peser sur eux dans un réacteur lors de leur synthèse.

Pour éviter cela, l'équipe du Dr. Sayle a mis au point un procédé de simulation de réorganisation cristalline innovant, permettant l'obtention à partir d'un germe, de particules cubiques analogues à celles observées expérimentalement, et stables.

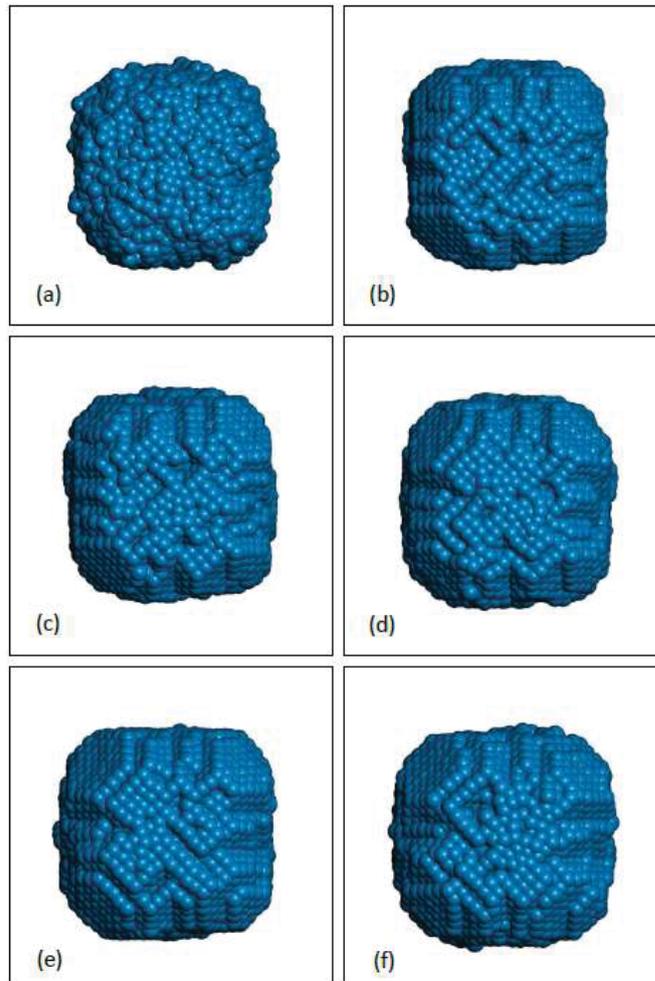


Figure 2-18: Evolution d'un nanocube de CeO₂ en fonction du temps, en partant d'une surface amorphisée, et d'un germe interne cubique, selon la procédure utilisée pour simuler la croissance cristalline des cubes précédemment utilisée.

Le procédé (détaillé [FIGURE 2-17](#)) est le suivant : un germe cubique de 20736 atomes (6912 de Ce et 13824 d'O) est soumis à une température de 8000 K pendant 50 ps, le but étant de rendre amorphe la particule précédemment cristalline. Pendant cette étape, un noyau central cubique, de 12000 atomes (4000 de Ce et 8000 d'O) n'est pas autorisé à se relaxer. Dans un second temps, cette structure est soumise à une température de 1500 K pendant 300 ps pour obtenir une recristallisation effective de la partie devenue amorphe. Cette fois, tous les atomes sont libérés, incluant le germe central cubique précédemment fixe.

Enfin, dans un troisième temps, la particule est soumise à un recuit (3750 K, 28 ns), pour tester la stabilité de la structure obtenue. Aucune transition vers une morphologie polyédrique n'a été constatée, et la particule a donc été considérée comme stable.

Des arrêts sur image des derniers stades de ce type de simulation sur des cubes de différentes tailles (recristallisation et tests de stabilité) sont représentés [FIGURE 2-18](#). On peut constater que très rapidement la forme amorphe vaguement cubique s'organise en une particule cuboïdale telle que nous pouvons l'observer expérimentalement. Il est intéressant de

noter que les mêmes pans coupés présents au niveau des arêtes et des angles du « cube » le sont également sur les modalisations et respectent les mêmes orientations cristallographiques. Dès après leur formation, ces plans n'évoluent quasiment plus tout au long de la simulation, témoignant de leur stabilité au sein de la structure, alors que les plans {100} composant les faces sont eux en constante réorganisation.

Nous pouvons également constater lors des changements d'orientation du cube que les arêtes ne sont pas planes mais bel et bien constituées d'une succession de quelques marches orientées selon des plans {111}.

Nous pouvons donc d'une part confirmer nos observations précédemment décrites du facettage des plans constituant les arêtes des cubes, et d'autre part montrer de manière indirecte la stabilité de ces plans, qui se forment très rapidement et qui n'évoluent plus par la suite.

III. Première observation *in-situ* des phases de germination/croissance de nanoparticules de CeO₂.

Comme mentionné en introduction de ce chapitre, la collaboration développée avec la société Anton-Paar nous a permis de suivre *in-situ* l'évolution du milieu réactionnel lors de la synthèse de nanoparticules octaédriques de CeO₂. Nous espérons ainsi voir des changements de couleur qui traduiraient des changements de degré d'oxydation et/ou de coordination des ions cérium lors des différentes étapes de la synthèse, et ainsi être témoin de la transition de l'hydroxyde Ce(OH)₃ vers l'oxyde CeO₂. Ce serait, à notre connaissance, la première fois qu'une telle observation d'une synthèse hydrothermale de CeO₂ à l'intérieur de la cavité d'un four micro-ondes à l'aide d'une caméra serait rapportée.

De par sa structure électronique, l'oxyde de cérium possède des propriétés d'absorption dans l'ultraviolet. La transition responsable du seuil d'absorption se situe aux alentours de 3 eV (environ 400 nm). Elle est attribuée à un transfert de charge entre les orbitales 2p pleines de l'oxygène et les niveaux 4f vides du cérium. Les poudres nanostructurées de CeO₂ présentent néanmoins une légère coloration jaune induite par une faible absorption dans le visible.

Comme déjà décrit précédemment dans ce manuscrit, la présence concomitante d'espèces de cérium tri et tétravalentes donnent lieu à des phénomènes d'intervallence se traduisant par une absorption à 590 nm (orange). Un milieu réactionnel contenant les deux espèces Ce³⁺ et Ce⁴⁺ prendrait alors une légère teinte violette (couleur complémentaire de l'orange).⁵⁸

Des images extraites du film obtenu sont présentées [FIGURE 2-19](#), et les paramètres réactionnels sont résumés [TABLEAU 2-6](#). r correspond au rapport : $r = \frac{n_{OH^-}}{n_{Ce}}$.

Précurseur	Base	r	pH estimé	Température
Ce(NO ₃) ₃	100% NH ₄ OH	= 4	≈ 9	180°C

Tableau 2-6 : conditions de synthèse pour la synthèse d'octaèdres en micro-ondes (Cf. FIGURE 2-19). La mention AVQP signifie « Aussi Vite Que Possible », et est assimilable ici à l'inertie thermique du matériel utilisé.

Remarque : conscients des biais pouvant être induits par l'acquisition vidéo (notamment en termes de rendu de la couleur de la cavité micro-ondes), nous avons tout d'abord procédé à l'enregistrement vidéo de la séquence complète. Nous avons ensuite extrait des images clés de cette vidéo que nous avons juxtaposées les unes aux autres. En prenant soin de considérer une zone de l'image ne pouvant être affectée par un quelconque changement de couleur du milieu réactionnel nous avons effectué un traitement global permettant d'étalonner les images entre elles. Toute variation de couleur du milieu contenu dans l'enceinte micro-ondes devient alors significative.

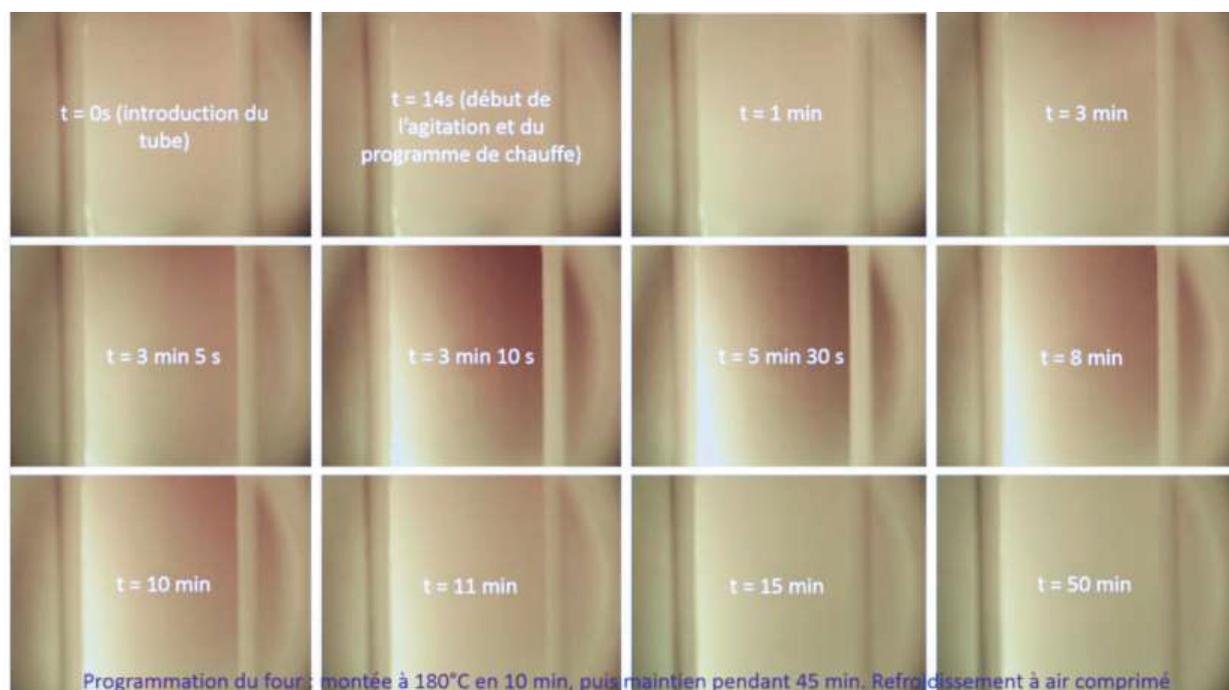


Figure 2-19 : Images extraites d'une vidéo filmée par une caméra installée dans le four micro-ondes lors de la synthèse hydrothermale d'octaèdres de CeO₂. Les différents temps, ainsi que la programmation du four micro-ondes sont donnés sur la figure. L'inhomogénéité de couleur sur une même image est due à l'éclairage de la cavité du four micro-ondes. Les zones les plus claires sont celles face à la source de lumière.

On constate une évolution assez rapide de couleur, vers trois minutes de rampe de montée en température, soit quand la température atteint 30% de sa valeur de consigne. En considérant T la température atteinte, T_a la température ambiante qui règne à l'intérieur du réacteur au début de la phase de montée en température, T_c la température de consigne, et p le pourcentage écoulé du temps total de consigne de la rampe de montée en température (on considère une rampe de montée en température linéaire) :

$$T = T_a + (p * (T_c - T_a)) = 25 + (0,3(180 - 25)) = 75,5^\circ\text{C}$$

Soit compte-tenu des incertitudes une valeur comprise entre 70 et 80°C.

Durant cette étape, on assiste à une évolution progressive de la couleur. Le précipité présent, est d'une couleur blanchâtre avant la mise au four et durant les premiers instants de la rampe de montée en température. Cette couleur pourrait correspondre à celle de l'hydroxyde de Ce^{III} , blanc lui aussi.¹⁰¹ Lors de la transition, la couleur devient ensuite plus opaque et transite progressivement vers le bleuté/violacé.

Cette couleur peut être assimilée à l'apparition d'un processus de transfert de charge entre Ce^{IV} et Ce^{III} , typique d'un oxyde mixte $\text{Ce}^{\text{III}}/\text{Ce}^{\text{IV}}$ d'une couleur violacée également¹⁰¹. Si ce processus est possible, c'est nécessairement que les deux degrés d'oxydation sont présents en même temps. L'apparition de la couleur violette peut donc être considérée comme un indicateur du fait que la réaction d'oxydation de Ce^{III} en Ce^{IV} est en cours, et que la phase de dissolution/recristallisation des germes initiaux de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ en particules de CeO_2 de forme octaédrique (compte-tenu des conditions de synthèse) est en train de se produire.

Après cette phase, la couleur violette pâlit peu à peu, et laisse place à un précipité de plus en plus blanc, jusqu'à disparaître complètement aux alentours de 15 min. On retrouve alors la couleur caractéristique de CeO_2 en solution, qui n'évolue alors plus jusqu'à la fin de l'expérience (une cinquantaine de minutes au moment de l'arrêt de l'agitation indiquant la fin du refroidissement par air comprimé).

Cette observation nous a notamment permis de conclure que la réaction, dont nous pensions qu'elle n'était totale qu'au bout de 45 min de maintien en température au four micro-ondes, semble en fait beaucoup plus rapide et totale aux alentours d'une quinzaine de minutes, rampe de montée en température comprise.

Il semblerait donc intéressant de raccourcir ces synthèses à une quinzaine de minutes pour constater si effectivement la réaction est complète à ce moment-là. Réaliser des synthèses les plus courtes possible nous permettrait notamment d'espérer réduire au minimum possible la taille moyenne des particules obtenues, les autres paramètres de synthèse restant constants par ailleurs.

Ces derniers essais n'ont cependant pas pu être réalisés durant ma thèse, par manque de temps. En effet, l'utilisation de la caméra s'est faite dans les tous derniers instants de la thèse.

Conclusions

Les conclusions à tirer de cette partie sont de plusieurs ordres.

Nous avons tout d'abord essayé de pousser plus loin la compréhension des mécanismes de formation des nanoparticules d'oxyde de cérium aboutissant aux morphologies cubiques et octaédriques. Dans ces deux cas, nous avons eu recours à des outils de caractérisation *in-situ* voire *in-operando* afin d'identifier les étapes clés de ces mécanismes.

Les derniers développements des équipements micro-ondes de la société Anton-Paar nous ont ainsi permis de mieux comprendre les cinétiques d'apparition des espèces tri et tétravalentes de cérium. Nous avons alors eu accès à certains paramètres expérimentaux comme le temps de synthèse qui devraient permettre d'optimiser l'élaboration de ces systèmes nanostructurés. D'autres expériences - non réalisées dans le cadre de ce travail de thèse par manque de temps - sont certes nécessaires pour aller au bout de notre raisonnement, mais il est vraisemblable que quelques bases soient d'ores et déjà posées.

Les artefacts créés par la microscopie électronique ont ensuite été mis à profit pour étudier le possible passage de la morphologie bâtonnet à celle de cubes. Le faisceau d'électrons a ainsi été utilisé afin de déstabiliser des particules d'oxyde de cérium pour en étudier les changements (micro)structuraux induits. S'il n'est pas encore possible de statuer avec certitude sur la provenance des particules de morphologie cubique, nous avons pu apporter quelques éléments de réflexion suggérant le fait que ces objets puissent être le produit d'un mécanisme de transformation à l'état solide.

Il reste encore un long bout de chemin à parcourir pour faire de cette proposition une certitude et il faudra alors passer par de nouveaux développements techniques – notamment attendant au four micro-ondes. Encore une fois, les études *in-situ* semblent être l'élément de réponse le plus pertinent. Des observations de synthèses sous faisceau seraient ainsi d'un intérêt particulièrement grand pour comprendre ce genre de phénomènes. Malheureusement, les appareillages permettant ce genre d'observations (porte-échantillon voie liquide) n'étaient pas encore disponibles au laboratoire lors de ma thèse.

Au-delà de cette compréhension théorique de certains phénomènes, nous avons également précisé certains paramètres pouvant influencer les formes d'équilibres finales.

La pression autogène ainsi que l'agitation du milieu réactionnel semblent ainsi être deux facteurs permettant d'obtenir des particules à la distribution de tailles resserrée et décalée vers les petites tailles. Les raisons en sont peut-être une favorisation d'une phase de formation de germes de particules cubiques par rupture des bâtonnets, défavorisant ainsi la phase de croissance de ces germes. Ces causes peuvent être associées à la limitation des processus d'agrégation grâce à la diminution des probabilités de rencontre entre particules dans le milieu réactionnel.

Nous avons enfin avancé dans la caractérisation des particules de morphologie cubique en complétant leur description qui semblait jusqu'alors très complète. Et au-delà des

constats purement cristallographiques, nous avons montré une voie permettant de contrôler assez précisément les proportions de plans décorant leurs surfaces.

Nous sommes donc en mesure de proposer des matériaux pouvant être conçus à façon pour répondre à de multiples applications.

Comme grandeur paramétrables, nous pouvons citer dans le désordre : la nature des plans de surface (i) les proportions des plans de surfaces (ii) la taille des particules (iii) le taux de défauts inhérent à la forme (iv)

Nous avons enfin pu tirer des conclusions plus "fondamentales" en tirant parti des complémentarités entre techniques expérimentales et modélisations. Nous sommes persuadés d'une part que ce genre de rapprochements se doit d'être pratiqué le plus souvent possible et d'autre part que - comme cela a été le cas pour notre étude - les apports peuvent être réciproques.

Ayant ainsi participé à une meilleure compréhension des phénomènes et caractéristiques des nanoparticules de CeO_2 , nous allons maintenant pouvoir nous servir de ces mêmes particules comme support pour y déposer des nano-îlots d'or, matériau-modèle pour les études de réactivité vis-à-vis de la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone.

Chapitre 3. : Nanoparticules de métaux nobles supportées : étude de la plasticité aux interfaces

Introduction

Le dépôt d'or sur des nanoparticules de CeO_2 mène à un produit d'intérêt en tant que catalyseur de la réaction de conversion du monoxyde de carbone, comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique. Cependant, au-delà de son intérêt purement pratique, il s'agit aussi et surtout là d'un matériau-modèle, dont l'étude permettra de mieux comprendre les phénomènes physiques se déroulant aux interfaces.

Ainsi, si l'on poussait l'idée jusqu'au bout, l'étude de ces objets hybrides pourrait apporter des informations permettant d'anticiper le comportement d'autres matériaux hybrides métal/oxyde.

Nous avons ainsi étudié le comportement en température des îlots d'or déposés sur l'oxyde de cérium. Ainsi, après avoir expliqué nos protocoles de synthèse de ces objets, nous ferons un petit encart sur l'utilisation d'une technique peu commune : l'imagerie de phase, qui nous permettra de mettre en évidence les zones de contrainte existant à l'interface Au/ CeO_2 . Nous nous intéresserons ensuite à l'étude du comportement en température des îlots d'or proprement dite, qui consiste en la combinaison d'une technique de colorimétrie en température *in-situ*, avec des mesures de spectroscopie Raman *ex-situ*.

Sur la base de ces résultats et des observations MET que nous pourrons faire sur ces objets, nous essayerons alors de proposer une interprétation des phénomènes observés. Enfin, dans un dernier temps, sur la base de considérations cette fois-ci purement cristallographiques, nous essayerons de proposer un modèle rudimentaire permettant d'anticiper le comportement de différents métaux déposés sur des particules de CeO_2 .

Comme explicité dans le chapitre premier, l'interprétation fournie dans la littérature du comportement des îlots d'or supportés sur CeO_2 et soumis à un faisceau d'électrons concentré est la suivante :

- (i) tout d'abord, les effets combinés de la réduction du support oxyde et de l'élévation locale de température apportées par le faisceau électronique, les atomes d'or constitutifs des îlots diffusent sur la surface des particules de CeO_2
- (ii) dans le cas d'interfaces plastiques avec le support oxyde – comme lorsque l'îlot est déposé en surface d'une particule de morphologie octaédrique – une fine couche résiduelle d'or subsiste à la surface de l'oxyde, même en cas de temps d'exposition au faisceau prolongé. Les dislocations présentes à l'interface pourraient servir de point d'ancrage à ces atomes d'or
- (iii) ensuite, lorsque les effets du faisceau d'électrons sont moindres, les atomes d'or isolés sur la surface de la particule de CeO_2 peuvent diffuser en sens inverse pour

reformer un îlot d'or à son emplacement initial, la couche d'or résiduelle évoquée plus haut pour servant de point de nucléation privilégié.

Cependant, il convient de poser un regard critique sur celle-ci. Si l'îlot ne disparaît jamais complètement, il perd pour autant toute cohésion cristalline, comme clairement observé sur l'image c de la [FIGURE 1-15](#)). En effet, comme il devient très mince (quelques couches atomiques, trois tout au plus), la rigidité du réseau diminue fortement, voire cède la place à un caractère amorphe. L'or n'a donc plus aucune raison de maintenir des dislocations, puisqu'étant libéré de toute contrainte de réseau. Son caractère ductile lui permet ainsi de se déformer élastiquement sur 2 ou 3 couches atomiques afin de compenser le désaccord paramétrique à l'interface avec la particule de CeO₂. On pourrait même aller jusqu'à dire qu'il n'y a plus de désaccord paramétrique, puisqu'il n'y a plus de paramètre de maille clairement défini pour l'or.

Comment alors les dislocations pourraient-elles « ancrer » quoi que ce soit ? Comment alors justifier cette forte stabilité de cette couche d'or résiduelle ? Comment alors expliquer les différences de comportement observées lors de nos expériences entre les îlots d'or formant initialement avec leur support des interfaces élastiques et ceux formant des interfaces plastiques ? En l'état actuel des connaissances, il est impossible de répondre à cette question de manière tranchée. En tout cas, les dislocations pourraient ne pas être le seul facteur à intervenir dans cette explication.

Il est par exemple bon de noter qu'en plus de ces phénomènes se jouant au niveau de l'îlot d'or et de l'interface du matériau nanostructuré, la nanoparticule support de CeO₂ est elle aussi modifiée lors de l'exposition au faisceau d'électrons concentré. Cette dernière est en effet rapidement réduite comme nous l'avons montré dans les chapitres précédents. La présence d'ions Ce³⁺ dans les régions proches de l'interface avec l'îlot d'or, voire au contact direct avec l'or par le biais d'une liaison Ce-O-Au pourrait conduire à une augmentation du désaccord paramétrique initial eu égard au rayon ionique de l'ion Ce³⁺ supérieur à celui de l'ion Ce⁴⁺ (107 pm et 93 pm respectivement). Ces modifications stériques et chimiques pourraient alors venir influencer le comportement et la nature des espèces ioniques de l'or situées au plus près de l'interface.

I. Protocole de synthèse

La méthode dite par « dépôt-précipitation », est une des voies de synthèse utilisée pour obtenir des objets supportés ¹⁰² parmi l'imprégnation, la co-précipitation, le dépôt-réduction, le dépôt chimique en phase vapeur ... Nous l'avons choisie pour suivre les aux études précédemment menées dans notre groupe de recherche sur ces systèmes et ainsi pouvoir comparer les différents résultats.

Le protocole que nous avons utilisé pour produire des objets supportés est résumé FIGURE 3-1. Il comprend deux étapes, et peut se décrire comme suit :

(i) la première étape consiste en un dépôt à pH contrôlé d'espèces d'or complexées ou ionisées en surface des particules-support de CeO_2 . La masse désirée de CeO_2 – pré-synthétisé par les protocoles décrits ci-avant – est introduite dans un ballon. Cette masse est adaptée en fonction du pourcentage massique d'or désiré (la concentration de la solution aurique restant elle constante). Nous pouvons bien entendu sélectionner la morphologie de notre choix.

On y ajoute ensuite un fond d'eau distillée (au moins 100 mL). Le tout est ajusté à $\text{pH} \approx 9$ avec de l'ammoniaque, et mis à agiter dans un bain-marie réglé à 70°C .

On laisse tout d'abord le mélange monter en température, puis seulement on introduit une solution de sels d'or préalablement préparée, de concentration $[\text{KAuCl}_4]=1,042 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ et dont le volume introduit correspond à 1% massique d'or final dans Au/CeO_2 . Cette introduction se fait en maintenant le $\text{pH} \approx 9$ par ajout de quelques gouttes de NH_4OH lorsque nécessaire.

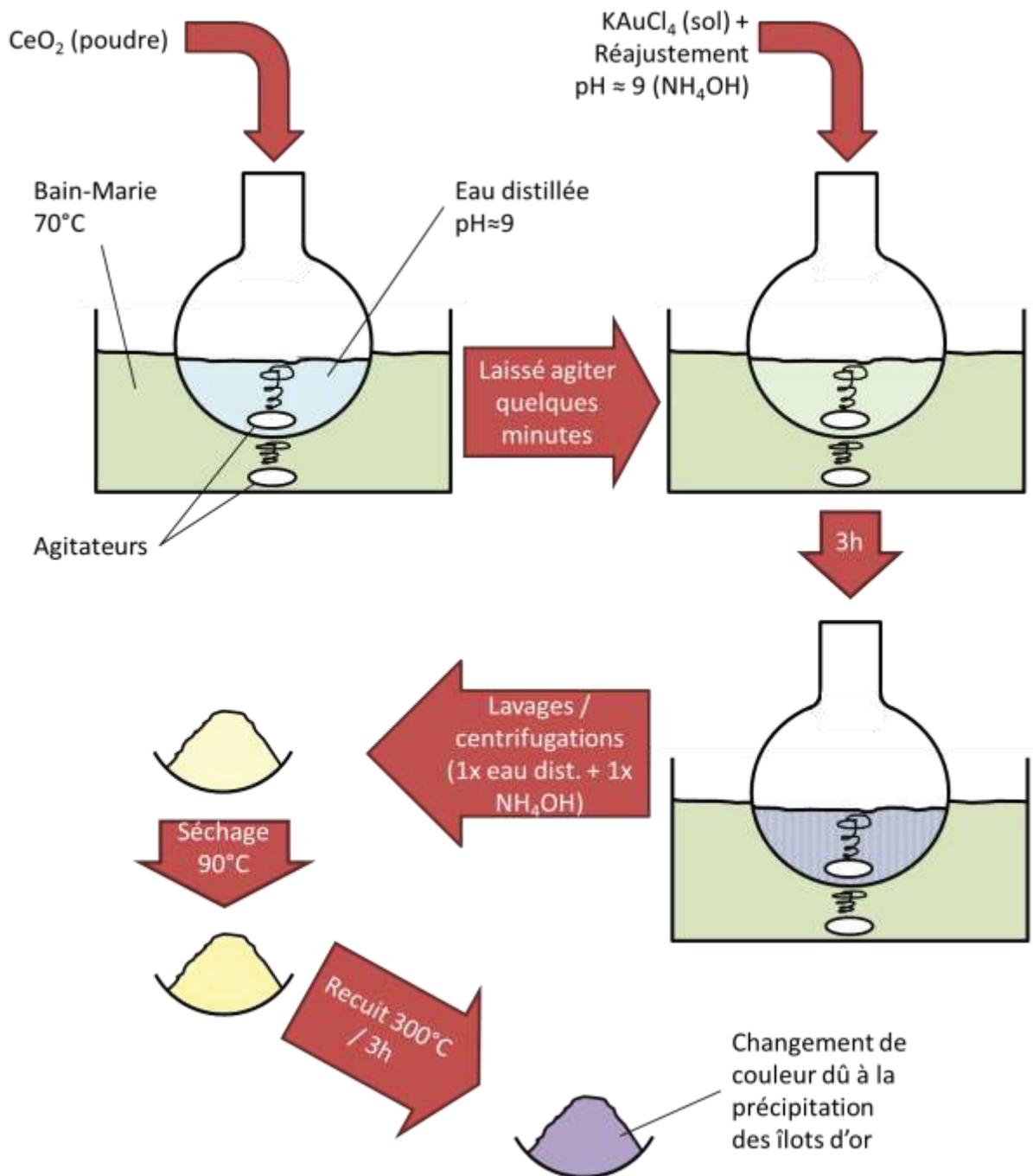


Figure 3-1 : Schéma résumant les différentes étapes d'une synthèse de dépôt-précipitation d'îlots d'or sur un support de CeO_2 .

(ii) une fois le pH ajusté, le mélange est alors laissé pendant 3h en température et sous agitation. On utilisera un réfrigérant à eau connecté au col du ballon pour éviter une trop grande évaporation.

Selon certains auteurs, l'introduction de KAuCl_4 en milieu légèrement basique résulte alors en la formation d'anions $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ et $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$ qui viennent interagir avec les surfaces positivement chargées du support pour former des interfaces avec les support oxyde.

(iii) au bout de cette phase de maturation, on obtient le produit en lavant le ballon à l'eau distillée, et on procède à une première centrifugation. On effectue alors un deuxième lavage à l'ammoniaque, qui a l'avantage de provoquer une agglomération plus prononcée des particules de cérine, et donc de rendre la deuxième centrifugation plus efficace. Le tout est ensuite placé dans une étuve à 90°C pour séchage.

(iv) Le produit obtenu en sortie d'étuvage est tout d'abord récupéré puis broyé finement dans un mortier en agate. Il est ensuite mis à recuire dans un four tubulaire, à une température de 300°C pour une durée de 3h de palier en température. On utilisera une rampe de montée en température douce (3°C par minute) pour éviter de provoquer une agglomération trop forte des îlots d'or, et ainsi limiter leur taille. Cette étape semble nécessaire à l'obtention d'îlots métalliques déposés en surface des particules d'oxyde. Selon certains auteurs, cette étape sert à provoquer une évaporation des ligands des ions aurates et donc une réduction d'Au^{III} en Au⁰ accompagné d'une précipitation des îlots d'or.¹⁰²

En fin de recuit, la poudre, initialement d'une couleur jaune pâle est devenue violette, à cause de l'effet plasmon des particules d'or supportées. Cette couleur nous sert de témoin oculaire pour la réussite ou non d'un dépôt de nanoparticules d'or de taille contrôlée. Si toutefois la synthèse devait aboutir à des particules supportées de tailles plus importantes, la poudre virerait au noir du fait de la diffusion de la lumière par celles-ci.

II. Complément sur la caractérisation microstructurale des interfaces Au/CeO₂

Pour aller un peu plus loin dans la compréhension des matériaux nanostructurés Au/CeO₂, nous avons analysé les champs de contraintes induits par les différents types d'interfaces. Nous avons procédé à des traitements mathématiques des clichés de MEHR réalisés sur des particules de morphologie cubique (interface élastique) et de morphologie octaédrique (interface plastique). Les résultats sont présentés [FIGURE 3-2](#).

Les traitements effectués peuvent se rassembler sous le terme d'imagerie de phase.¹⁰⁴ Cette dernière consiste à comparer la position des franges de réseau d'une zone fautée avec celle d'une zone de référence considérée comme sans défaut. Le procédé est le suivant : on choisit la zone à observer, et on en extrait sa transformée de Fourier, sur laquelle on va sélectionner les tâches de diffraction correspondant à un type de plans particulier. On effectue ensuite la transformée de Fourier inverse à l'aide des tâches sélectionnées. On obtient alors une image comportant la phase et l'amplitude de l'image initiale ainsi filtrée, dont on ne conserve que la phase. On sélectionne ensuite une zone non-fautée de l'image, idéalement la plus loin possible de la zone sélectionnée précédemment, que l'on va considérer comme référence. La phase de l'image initiale est alors recalculée en fonction de cette référence.

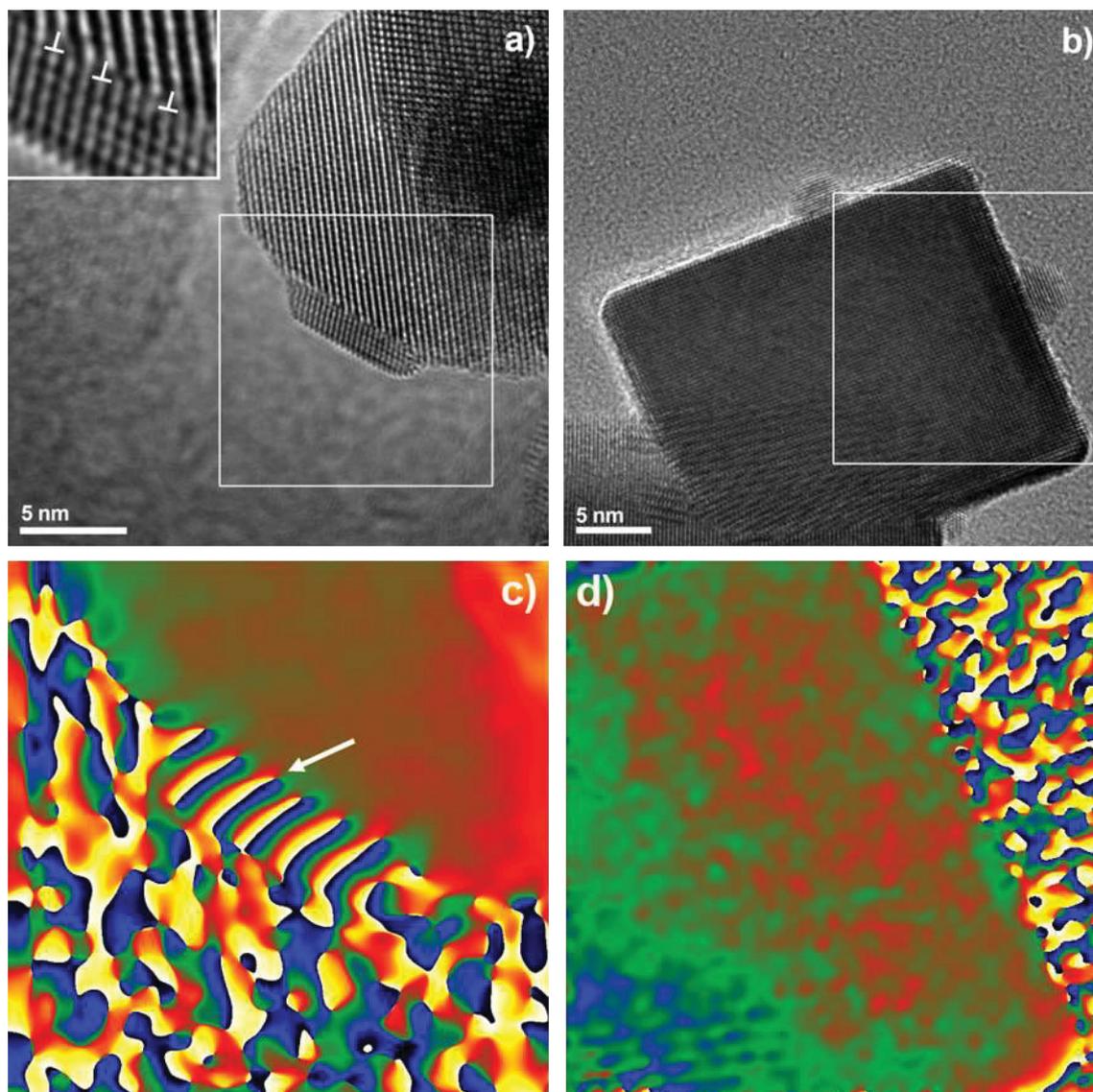


Figure 3-2 : micrographies MET et images de phase de deux interfaces, a) micrographie HR de l'interface plastique d'un îlot d'or supporté sur une particule de CeO_2 de morphologie octaédrique. L'encadré blanc délimite la zone utilisée pour l'imagerie de phase. L'encadré dans l'angle supérieur gauche est un zoom sur l'interface, avec les dislocations dans l'or mises en valeur par des « \perp » blancs b) micrographie HR de l'interface élastique d'un îlot d'or supporté sur une particule de CeO_2 de morphologie cubique. L'encadré blanc délimite la zone utilisée pour l'imagerie de phase c) imagerie de phase de la zone encadrée sur l'image au-dessus. La flèche blanche met en valeur les lobes verts et rouge indiquant des zones de déplacement du réseau assimilables à des contraintes, et apparaissant au niveau des dislocations dans l'or d) imagerie de phase de la zone encadrée sur l'image au-dessus.

La phase étant exprimée à l'aide d'une exponentielle complexe, elle court entre 0 et 2π . Nous lui faisons alors correspondre le cercle des couleurs *blanc* \rightarrow *jaune* \rightarrow *rouge* \rightarrow *vert* \rightarrow *bleu* \rightarrow *noir*, attribuant donc à chaque pixel comparé une couleur sur ce cercle. Chaque saut du blanc au noir est alors considéré comme le décalage correspondant à un paramètre de maille ce qui revient à dire à l'introduction d'un demi-plan supplémentaire, autrement dit : une dislocation.

Cette technique permet donc d'imager les déplacements d'un réseau par rapport à un réseau parfait de référence, et donc de repérer les zones contraintes. En effet, chaque

zone de déplacement est assimilable, à une zone de déformation, puis à une zone de contrainte dont les valeurs seront dépendantes des constantes mécaniques du matériau considéré.

Les résultats que nous avons obtenus pour nos deux images sont présentés [FIGURE 3-2](#). La particule analysée par imagerie de phase est celle de cérium. Les zones correspondant aux îlots d'or ne sont donc pas à prendre en considération : nous n'avons pas pu effectuer ce traitement sur les particules d'or car leur petite taille ne laissait pas beaucoup de choix pour y définir une zone de référence non déformée.

Nous pouvons alors remarquer à la surface de l'octaèdre de CeO_2 des lobes rouge/vert aux endroits précis où se trouvent les dislocations de l'autre côté de l'interface (voir flèche blanche). Ces lobes traduisent la présence de zones de micro-contraintes très bien organisées.

Si nous pouvons également noter la présence de zones rouges et vertes à la surface du cube de CeO_2 , elles ne sont en aucun cas organisées de façon aussi régulière que pour l'octaèdre. La présence du réseau de dislocation dans l'îlot d'or influence donc aussi le réseau de l'oxyde de cérium pourtant bien plus rigide.

Il y a donc une organisation de la contrainte dans les supports octaédriques en vis-à-vis des dislocations présentes dans l'or, alors que cette répartition n'est pas aussi bien organisée dans les supports cubiques.

Pour essayer de mieux comprendre les différences entre interface élastique et interface plastique, nous avons tiré profit du lien entre couleur de l'échantillon à l'état de poudre et taille de l'îlot d'or, au cours d'une expérience de mesure de couleur en température. Nous allons dans la partie qui suit nous attacher à décrire cette expérience ainsi que les résultats obtenus.

III. Etude du comportement en température d'îlots d'or supportés

Nous nous proposons ici d'étudier le comportement en température des îlots d'or déposés par la méthode communément utilisée de dépôt-précipitation (Cf [CHAPITRE 3 – I 1](#))).

Pour essayer de mieux comprendre les conséquences induites par les deux types d'interfaces - plastique et élastique - sur les propriétés macroscopiques de l'échantillon, nous avons comparé deux échantillons correspondant à des îlots d'or de tailles variables supportés sur des cubes de CeO_2 générés par deux dépôts d'or différents.

Les différences sur ces deux échantillons ont été générées lors du traitement thermique à 300°C : suivant la position du creuset dans le four tubulaire, plus ou moins près de la zone chaude, nous avons pu artificiellement jouer sur la température réelle qu'a subi l'échantillon. Les deux échantillons comportent le même pourcentage massique d'or, à savoir 1%.

La surface spécifique de ces échantillons n'a pas été mesurée, mais les dépôts ont été effectués sur deux prélèvements d'un même échantillon issu d'une même synthèse de cubes de CeO₂. On s'affranchit donc de différences de surface spécifique entre les deux échantillons.

Dans le premier échantillon, que l'on référencera en tant que **Au@cubes05** ci-après, ces îlots sont de diamètre moyen inférieur à 3,7 nm, et ne présentent dans leur grande majorité donc pas de dislocation (voir [CHAPITRE 1 – II\) 1\) A\) II](#)). On a donc là des interfaces majoritairement élastiques.

Le deuxième échantillon qui sera référencé **Au@cubes06** ci-après, comporte quant à lui majoritairement des îlots de diamètre supérieur à 3,7 nm, et donc comportant au moins une dislocation (voir également [CHAPITRE 1 – II\) 1\) A\) I](#)). On a donc là des interfaces majoritairement plastiques.

Nous avons ainsi comparé le comportement de ces deux échantillons en température, par des mesures colorimétriques *in-situ*. Cette expérience a été effectuée en collaboration avec J. Jolly (*Laboratory of Future – LoF, Solvay, Bordeaux*). La [FIGURE 3-3](#) montre le montage expérimental utilisé pour effectuer cette expérience.

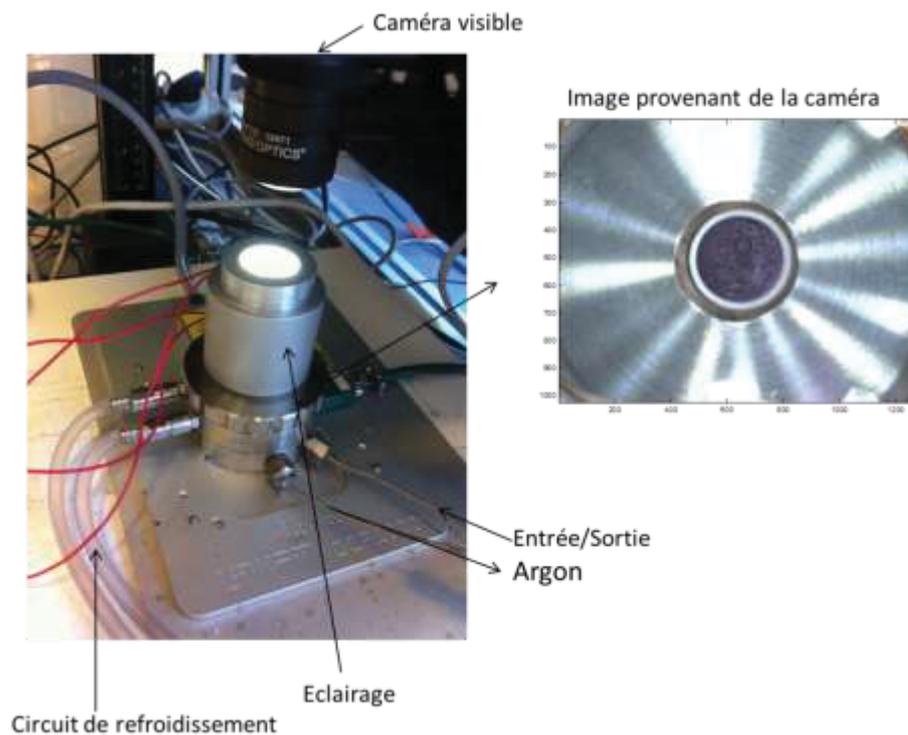


Figure 3-3 : Images du dispositif expérimental fournies par J. Jolly, a) photo du montage expérimental, b) photo de la surface de l'échantillon.

Le composé est ainsi placé dans une cavité balayée par un flux d'argon de 46 mL/min. Il y sera chauffé de 27 à 600°C, avec une rampe de montée en température de

5°C/min. On filme en continu le composé sous éclairage blanc durant la montée en température à l'aide d'une caméra visible, pour en suivre la couleur.

Les changements visuels observés sont résumés [FIGURE 3-4](#) avec trois images de la poudre Au/CeO₂ à différentes températures.

En effet, des particules sphériques de taille nanométrique, qu'elles soient supportées ou en solution possèdent une bande plasmon, absorbant dans le vert, et résultant en une couleur rouge vif caractéristique¹⁰⁵. Cette couleur peut varier en fonction de la taille et de la morphologie de ces objets, et donc de leur état d'agglomération. Par exemple, un petit filament d'or (qu'il soit d'un seul tenant ou le résultat d'un rapprochement d'entités sphériques) aura une couleur résultante bleue. L'ensemble de ces caractéristiques optiques, associées à la couleur jaune pâle du support d'oxyde de cérium résultera en des matériaux pulvérulents à la gamme de couleurs oscillant entre le mauve et le bordeaux. En revanche, lorsque la taille des particules d'or contenue dans l'échantillon devient trop importante (typiquement plusieurs dizaines de nanomètres), le phénomène de diffusion de la lumière incidente intervient alors donnant au milieu une couleur beaucoup plus foncée (bleu marine voire noir selon la taille des particules d'or).

Cette variation de teinte pourra donc servir d'indicateur direct pour le suivi de la diffusion des espèces d'or et de l'augmentation de la taille moyenne des îlots activée par une élévation de température de l'échantillon.

Ainsi, compte-tenu de la différence de taille des îlots d'or déposés en surface des particules de CeO₂, il est logique que les deux échantillons n'aient pas la même teinte, et que **Au@Cubes06** (les îlots les plus gros) présente une saturation plus faible et une coloration plus gris-bleue.

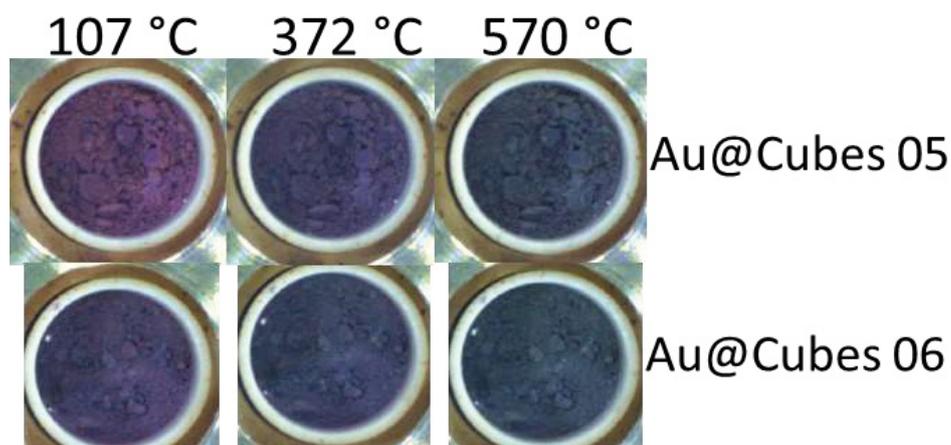


Figure 3-4 : Images de l'échantillon provenant de la caméra. Trois images-clé de la vidéo à trois températures croissantes sont fournies.

Nous pouvons ensuite remarquer que l'évolution de la couleur n'est pas tout à fait la même pour les deux échantillons. Un graphique présentant l'évolution de la saturation à teinte égale est présenté [FIGURE 3-5](#), pour permettre une analyse plus fine de ce changement de couleur.

Cette valeur est obtenue à l'aide d'une analyse d'image via le logiciel Matlab. Les coordonnées RGB de tous les pixels présents dans un carré de 180x180 au centre de l'échantillon sont récupérées, puis moyennées pour chaque température sur la totalité des 128 images prises de 27 à 600°C. Ces coordonnées RGB moyennes du carré 180x180 sont ensuite passées en coordonnées TSV (pour Teinte, Saturation, Valeur).

On obtient 15% de variabilité sur une mesure (ex : si R = 80, les valeurs de R d'un pixel dans le carré 180x180 peuvent être comprises entre 68 et 92), du fait que l'on mesure la couleur d'une poudre. En effet, comme l'on n'a pas affaire à un matériau lisse, la présence de grain génère des zones d'ombre plus foncées entre les grains.

La valeur affichée sur le graphe est un pourcentage de la valeur maximum de la variable « saturation » dans ce système de coordonnées. On confirme ainsi notre première remarque : les deux échantillons n'ont pas la même couleur à l'origine, marquée par une différence de saturation : de l'ordre de 65% pour **Au@cubes06** et proche de 70% pour **Au@cubes05**.

Cette saturation diminue ensuite pour les deux composés, faisant tendre leur couleur vers le gris-bleu. L'augmentation de la température provoquant une diffusion des espèces d'or sur la surfaces des particules d'oxyde suivie d'une augmentation de la taille de

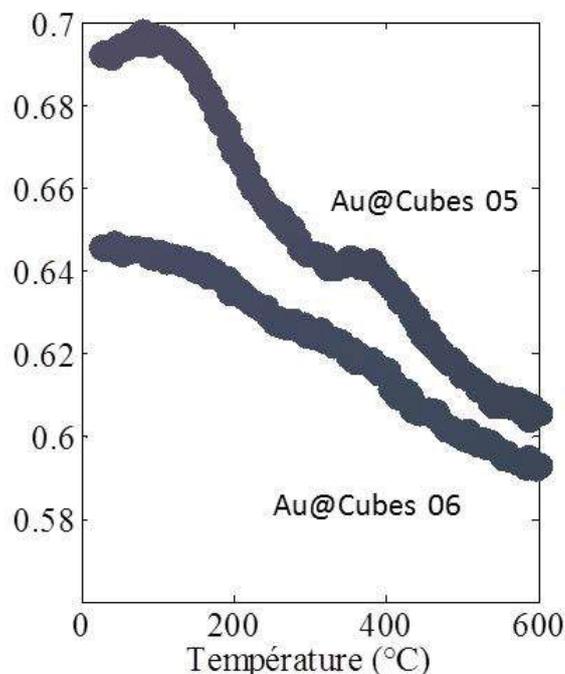


Figure 3-5 : Graphique présentant l'évolution de la saturation (en pourcentage) de la couleur des échantillons en fonction de la température.

certaines particules, on s'attend donc à une diminution de la contribution des effets plasmon conjointe à une augmentation de celle des effets de diffusion sur la couleur. Cette transition vers le gris semble donc pertinente.

L'analyse de la variation de la saturation nous renseigne également sur deux phénomènes que nous pouvons corrélérer à l'évolution microstructurale des matériaux.

On constate tout d'abord que la variation de saturation est beaucoup plus forte pour **Au@cubes05** (environ 10% de la saturation maximale), qui comporte les îlots initiaux les plus petits, que pour **Au@cubes06** (environ 5%, soit la moitié de la variation de l'autre échantillon).

Ensuite, alors que l'évolution de la saturation de l'échantillon **Au@cubes06** est relativement régulière, celle de l'échantillon **Au@cubes05** s'accompagne d'un plateau marqué entre 300 et 400°C, pendant lequel la couleur n'évolue quasiment pas. Si l'on relie directement cette évolution de teinte à la taille des îlots d'or, il est donc probable que leur évolution microstructurale soit suffisamment ralentie jusqu'à environ 400°C pour limiter l'évolution de leur taille.

Pour parfaire ces mesures colorimétriques, nous avons effectué des mesures de spectroscopie Raman sur ces deux composés, avant et après leur montée en température. En effet, des travaux antérieurs au *LoF* ont montré que la raie phonon des liaisons Ce-O présente aux alentours de 450 cm^{-1} , caractéristique de la structure fluorine du dioxyde de cérium, pouvait être perturbée par la présence de particules métalliques déposées à la surface. On observe alors généralement une diminution du nombre d'onde, assimilable à une fragilisation des liaisons Ce-O liée à la formation de liaisons $\text{Au}^{\delta+}\text{-O-Ce}$.¹⁰⁶⁻¹¹¹

Un zoom sur cette raie phonon est présenté [FIGURE 3-6](#). Les spectres obtenus dans leur totalité sont quant à eux fournis en [ANNEXE III](#).

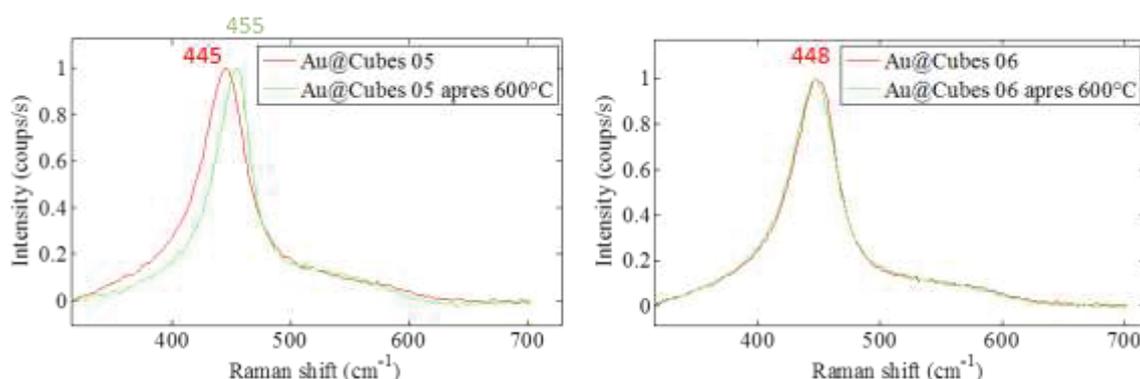


Figure 3-6 : Spectres Raman mesurés avant (rouge) et après (vert) recuit jusqu'à 600°C. Zoom sur les deux modes à 465 et 575 cm^{-1} (voir bibliographie¹⁰⁶⁻¹¹¹ citée ci-dessus). a) spectres de l'échantillon Au@cubes05, comprenant les îlots d'Or les plus petits au départ, b) spectres de l'échantillon Au@cubes06, comprenant les îlots d'Or les plus gros au départ. Le spectre Raman entier est fourni en annexe.

Nous constatons tout d'abord des raies légèrement décalées pour les produits initiaux avec une différence significative de 3 cm^{-1} entre les échantillons **Au@cubes05** (445 cm^{-1}

¹⁾ et **Au@cubes06** (448 cm⁻¹). D'autre part, une différence de stabilité entre les deux échantillons est clairement observable, avec une augmentation du nombre d'onde après recuit pour **Au@cubes05**, alors qu'il n'évolue pas pour **Au@cubes06**. Enfin, il apparaît qu'à l'issue du recuit, des différences subsistent entre les 2 échantillons. L'échantillon **Au@cubes05** qui présentait initialement le nombre d'onde le plus faible se retrouve maintenant avec le nombre d'onde le plus élevé.

Nous allons proposer une explication de ces phénomènes en 2 temps. Penchons-nous tout d'abord sur l'évolution globale de la taille des îlots.

Les mesures colorimétriques montrent un phénomène de diffusion de la lumière de plus en plus important pour les 2 échantillons traduisant une augmentation du volume des îlots. Or les mesures Raman différencient les 2 échantillons et montrent un affaiblissement des liaisons Ce-O uniquement pour l'échantillon **Au@cubes05**. Nous devons donc réfléchir à deux modèles que nous baserons sur la seule différence que nous avons notée au niveau microstructural, à savoir la présence ou non de dislocations aux interfaces.

L'échantillon **Au@cubes05** présente tout d'abord une valeur initiale du nombre d'onde inférieure à celle de l'échantillon **Au@cubes06**. Les îlots d'or supportés étant de taille moyenne plus faible dans le cas du premier cité, cela se traduit directement, à charge d'or constante, par une surface globale d'interface plus importante. Cela revient donc à dire que plus de liaisons Au^{δ+}-O-Ce sont formées. On assiste alors à un affaiblissement de la liaison Ce-O qui implique un nombre d'onde plus faible que celui de l'échantillon **Au@cubes06** (445 contre 448 cm⁻¹).

Le recuit effectué par la suite sur les deux échantillons a eu pour effet d'activer la diffusion des espèces d'or en surface des particules d'oxyde. La perte de saturation constatée sur la [FIGURE 3-5](#) indique une diffusion de la lumière croissante induite par l'augmentation de la taille des îlots d'or probablement due à une certaine coalescence des îlots d'or, voire à un phénomène de mûrissement d'Ostwald. Ceci tendrait donc à minimiser la surface globale de contact ainsi que le nombre de liaisons Au^{δ+}-O-Ce à l'inverse du nombre d'onde qui va augmenter. La couleur de l'échantillon prendra quant à elle des teintes de plus en plus sombres traduisant la présence de gros îlots d'or au pouvoir diffusant croissant.

En outre, lorsque la taille des îlots d'or de l'échantillon **Au@cubes05** va augmenter, ceux-ci vont dépasser la valeur seuil de 3,4 nm discuté plus haut : la configuration initiale d'interface élastique va donc céder la place à une interface plastique. Or la création d'une telle interface demande un apport de matière afin de créer le demi-plan supplémentaire correspondant à la présence d'une dislocation. On peut donc raisonnablement penser que pendant le laps de temps de la création de ce réseau de dislocations, la taille globale des îlots n'évolue plus trop de même que la teinte du composé.

Enfin, nous pouvons constater que l'ordonnée du plateau constaté sur la courbe de mesure colorimétrique de l'échantillon **Au@cubes05** est identique à l'ordonnée à l'origine de la courbe de l'échantillon **Au@cubes06**. La couleur des deux échantillons étant équivalentes, nous pouvons donc supposer que la taille des particules d'or supportées le soit également. Cela conforterait donc l'hypothèse de la correspondance entre le plateau constaté et la création d'interfaces plastiques.

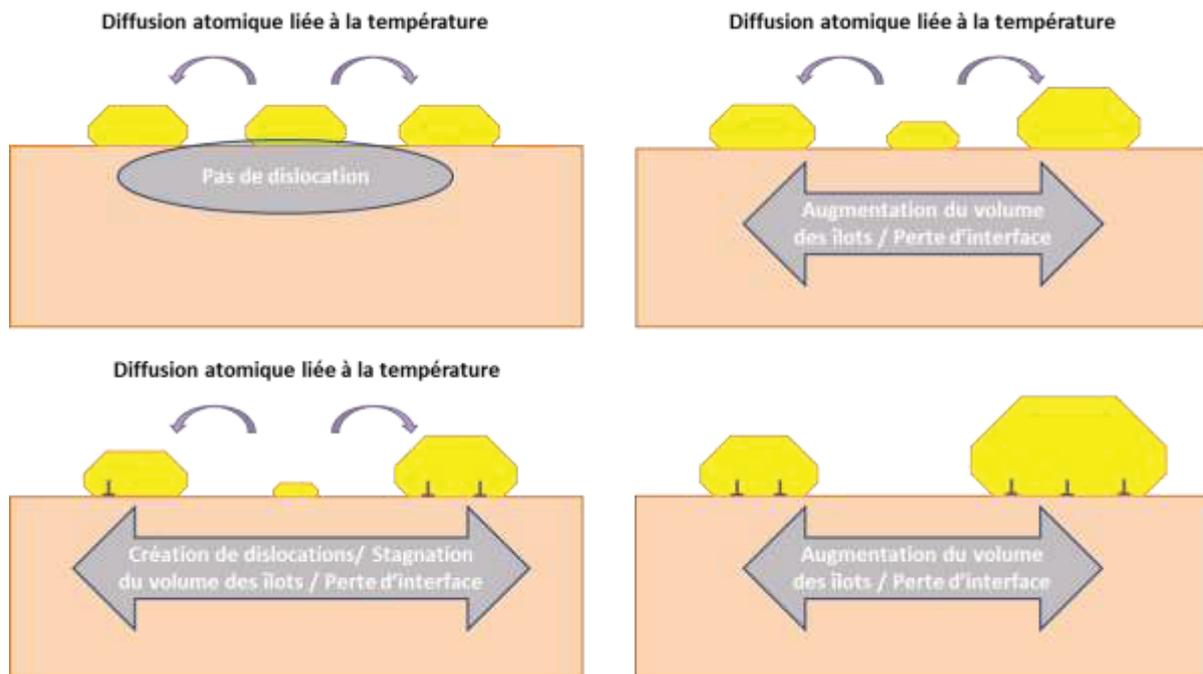


Figure 3-7 : Schéma résumant le mécanisme de coalescence et de réorganisation de « petits » îlots d'or supportés sur CeO_2 sous l'effet de la température lors d'un recuit jusqu'à 600°C proposé d'après les observations effectuées sur l'échantillon **Au@cubes05**. Il est construit sur la base des résultats de colorimétrie en température et de spectroscopie Raman avant et après recuit présentés [FIGURE 3-5](#) et [FIGURE 3-6](#).

Le cas de l'échantillon **Au@cubes06** est quant à lui légèrement différent. Il nous faut en effet combiner une augmentation moyenne de la taille des îlots pour expliquer le changement de teinte des composés, avec une conservation d'un nombre de liaisons Au-O-Ce relativement inchangé pour garder le nombre d'onde constant. Une diffusion des espèces d'or à la surface des particules support doit donc avoir lieu pour faire en sorte que les îlots croissent. On peut donc imaginer un mécanisme relativement similaire à celui proposé pour l'échantillon précédent, proche d'une maturation d'Ostwald, pour lequel chaque liaison Au-O-Ce se rompant va ensuite se reconstruire au niveau d'un autre îlot.

Cependant, au vu des phénomènes détaillés dans les parties précédentes, le caractère plastique des îlots d'or initiaux permettra de garder une fine couche d'or résiduelle, beaucoup plus stable. Le nombre d'îlots d'or – plus précisément la surface d'interface Au/ CeO_2 – à la fin du recuit devrait donc être relativement constant pour cet échantillon. Ceci pourrait expliquer l'écart de 7 unités du nombre d'onde mesuré en fin de recuit avec l'échantillon précédent **Au@cubes05**.

Dans le cas de ce dernier, le caractère initialement élastique de l'interface entre or et cérium offre en effet la liberté aux atomes d'or de diffuser sur la surface des particules support et donc de participer à la croissance de tel ou tel autre îlot, et donc au plus petits îlots de disparaître complètement. Il peut donc potentiellement compter moins d'îlots en fin de recuit que son homologue **Au@*cubes06***.

Les figures [FIGURE 3-7](#) et [FIGURE 3-8](#) résument ces mécanismes supposés que nous venons de décrire.

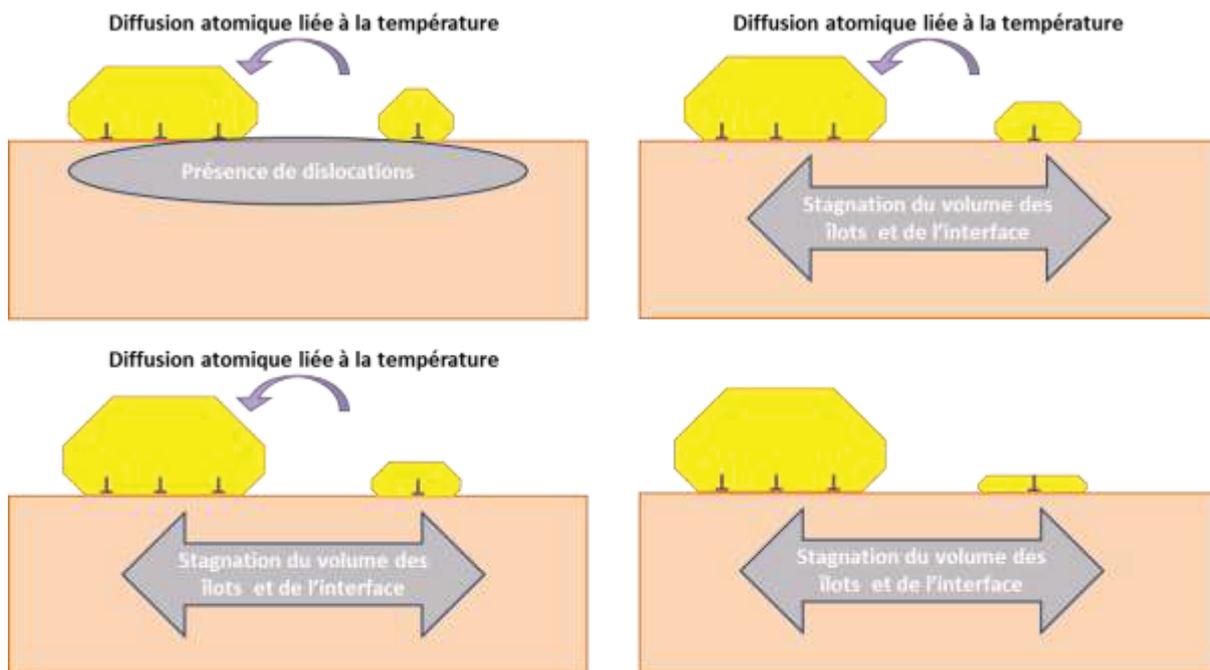


Figure 3-8 : Schéma résumant le mécanisme de coalescence et de réorganisation de « gros » îlots d'or supportés sur CeO₂ sous l'effet de la température lors d'un recuit jusqu'à 600°C proposé d'après les observations effectuées sur l'échantillon **Au@*cubes06***. Il est construit sur la base des résultats de colorimétrie en température et de spectroscopie Raman avant et après recuit présentés [FIGURE 3-5](#) et [FIGURE 3-6](#).

Les microstructures observées après recuit sont présentées sur la [FIGURE 3-9](#). Le premier constat attendu est que les particules de cérium initialement cubiques ne conservent plus leur morphologie passé 450°C.³ Les tailles et formes des îlots d'or sont très proches quel que soit l'échantillon observé : on peut identifier des îlots de plusieurs dizaines de nanomètres majoritairement responsables du changement de teinte du matériau alors que d'autres îlots, certainement ceux présentant au plus tôt de l'expérience une interface plastique, ont gardé une taille relativement petite. Cela irait dans le sens de la couleur très proche qu'on observe en fin d'expérience colorimétrique (voir [FIGURE 3-5](#)).

Une comparaison systématique des échantillons après l'étape recuit serait nécessaire pour et valider ou invalider les hypothèses formulées ci-dessus. Malheureusement, par manque de temps, celle-ci n'a pas été possible durant cette thèse.

Ces expériences nous ont renseigné sur la dynamique du comportement des deux matériaux sélectionnés. Là encore la possibilité qui nous était offerte d'utiliser une technique

de suivi *in-situ* des échantillons a apporté son lot de renseignements nécessaire à la bonne compréhension des phénomènes régissant les propriétés macroscopiques des matériaux. En effet, nous aurions pu tirer de toutes autres conclusions si nous n'avions eu en notre possession que les spectres issus des mesures Raman.

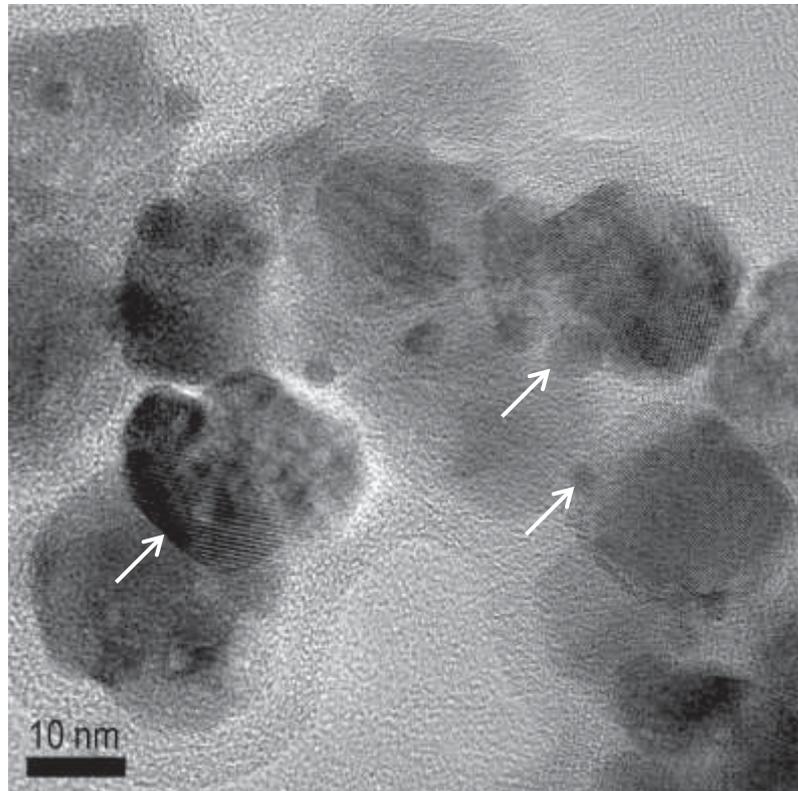


Figure 3-9 : Cliché de MET illustrant l'évolution de la morphologie des particules cubiques et des îlots supportés après l'expérience de mesures colorimétriques in situ en température (jusqu'à 600°C). Il est étonnant que des îlots de taille nanométrique perdurent après un recuit à une telle température. Les flèches blanches indiquent la présence d'îlots d'or de tailles différentes

Nous pouvons ainsi supposer que les interfaces initialement élastiques ne le sont encore que jusqu'à environ 300°C. Le corollaire de ce constat est que l'échantillon **Au@cubes05**, du fait de son positionnement plus loin de la zone chaude du four lors de sa synthèse a dû voir une température inférieure à ces 300°C, expliquant le nombre plus important d'interfaces élastiques qu'il comporte.

Nous avons également confirmé une stabilité plus importante des îlots présentant une interface plastique dont l'évolution colorimétrique présente une pente plus douce. Enfin, grâce au couplage avec les techniques utilisées précédemment, ces mesures nous renseignent enfin plus globalement sur la dynamique des évolutions des morphologies et des microstructures d'interfaces des échantillons étudiés. Ces données pourraient constituer une source précieuse d'informations pour des recherches futures.

Des expériences restent cependant à réaliser pour parfaire nos interprétations. Nous pourrions par exemple suivre par le même couplage colorimétrie *in-situ* / Raman

l'évolution d'îlots d'or supportés par des particules octaédriques d'oxyde de cérium. Ceci permettrait d'apporter des informations sur l'influence des surfaces de CeO₂ sur les mécanismes responsables de l'évolution microstructurale d'interfaces initialement plastique (les octaèdres présentant des plans {111} à l'interface avec l'or contrairement aux cubes analysés précédemment qui présentaient eux des plans {001}).

En guise de conclusion à cette partie, nous avons étendu notre réflexion à d'autres systèmes pour lesquels la cristallographie du support et du matériau supporté nous permet de contrôler les microstructures des interfaces – et notamment les différents désaccords paramétriques. Nous avons donc comme variable la nature du métal déposé ainsi que sur la nature de l'oxyde support. Nous nous sommes limités dans le cadre de ce travail à des structures de maille cubique, et à un seul support, en l'occurrence l'oxyde de cérium que nous avons partiellement substitué afin de faire varier légèrement son paramètre de maille (sur la base de matériaux étudiés précédemment dans notre groupe). Cependant, ce type de « fiche d'identité » des différents matériaux-support existants pourrait être un outil à développer dans le futur.

Nous avons ainsi calculé à partir de quelles tailles d'îlot métallique minimales serait créée la première dislocation, révélatrice du changement de nature de l'interface d'élastique à plastique.

Les résultats présentés dans le tableau [TABLEAU 3-1](#) et les [FIGURE 3-10](#) [Figure 3-11](#) sont à lire comme suit : dans la configuration considérée, tout îlot de taille inférieure à celle indiquée possède une interface élastique avec le support, et est susceptible d'être relativement peu stable en température, alors que tout îlot de taille lui étant supérieure possède une interface plastique avec le support, et a de bonnes chances d'être relativement plus stable. On pourrait ainsi anticiper le comportement de telle ou telle configuration, ce qui permettrait de mieux cibler les associations d'intérêt pour toute application proposée.

Le [TABLEAU 3-1](#) résume les différents paramètres de maille qui ont été utilisés pour les calculs qui vont suivre. Les paramètres des métaux sont ceux fournis par les tables internationales de cristallographie et ceux des oxydes sont ceux observés en microscopie électronique à transmission lors des différents travaux précédemment effectués au sein du laboratoire.^{3,45}

Les deux graphiques à barres suivants, [FIGURE 3-10](#) et [FIGURE 3-11](#), présentent les résultats des comparaisons des tailles d'îlots minimales d'apparition des premières dislocations (TAPD), comme décrit précédemment. La [FIGURE 3-10](#) présente la comparaison des TAPD obtenues pour une déposition de différents métaux sur deux morphologies du CeO₂ pur (octaèdres et cubes). La [FIGURE 3-11](#) présente quant à elle la comparaison des TAPD pour différentes substitutions du cérium, également pour les deux morphologies, pour un îlot à chaque fois composé uniquement d'or.

On constate premièrement une assez grande dispersité des TAPD lorsque l'on fait varier la nature du métal supporté. En effet, les variations de paramètre de maille d'un métal à l'autre peuvent être assez importantes, et il en résulte donc des TAPD également très variables (allant de 0,4 à 3,2 nm dans nos calculs). Il sera alors expérimentalement possible de générer les deux types d'interfaces pour des métaux comme l'or, l'argent et dans une moindre mesure le palladium et le platine alors que cuivre, nickel et rhodium ne donneront vraisemblablement lieu qu'aux seules interfaces plastiques. On peut aussi constater que plus les TAPD sont grandes, plus leur variation entre morphologies (et types d'interface) est importante pour un même métal. C'est particulièrement vrai pour Au et Ag. À l'inverse, lorsque les TAPD se font plus petites, l'écart observé entre octaèdres et cubes se resserre, comme par exemple pour Rh et Ni.

Îlot métallique	<i>Ag</i>	<i>Au</i>	<i>Rh</i>	<i>Ni</i>	<i>Pd</i>	<i>Pt</i>	<i>Cu</i>
Paramètre de maille (nm)	0,409	0,408	0,308	0,352	0,389	0,392	0,361
Oxide support	<i>CeO₂</i>	<i>Ce-Fe</i>	<i>Ce-Y</i>	<i>Ce-Pr</i>	<i>Ce-Mn</i>	<i>Ce-X1</i>	<i>Ce-X2</i>
Paramètre de maille (nm)	0,541	0,536	0,540	0,542	0,541	0,59	0,52

Tableau 3-1 : Tableau présentant les différents paramètres de maille ayant été utilisés pour le calcul des désaccords paramétriques théoriques et des tailles d'îlot métallique à l'apparition de la première dislocation présentés dans les deux graphiques suivants [FIGURE 3-10](#) et [FIGURE 3-11](#). Les paramètres des métaux sont ceux fournis par les tables internationales de cristallographie et ceux des oxydes sont ceux observés en microscopie électronique à transmission lors des différents travaux effectués au sein du laboratoire (Réf. 3 et 47).

Contrairement à ces premiers résultats, le fait de substituer un certain pourcentage atomique d'un autre élément à Ce n'a pas d'effet marqué sur les TAPD, puisque les variations de paramètre de maille ne sont que très faibles. Seules les variations arbitraires de paramètre de maille – sans aucune signification réaliste en terme de matériaux – peuvent initier des différences par rapport aux systèmes étudiés durant cette thèse.

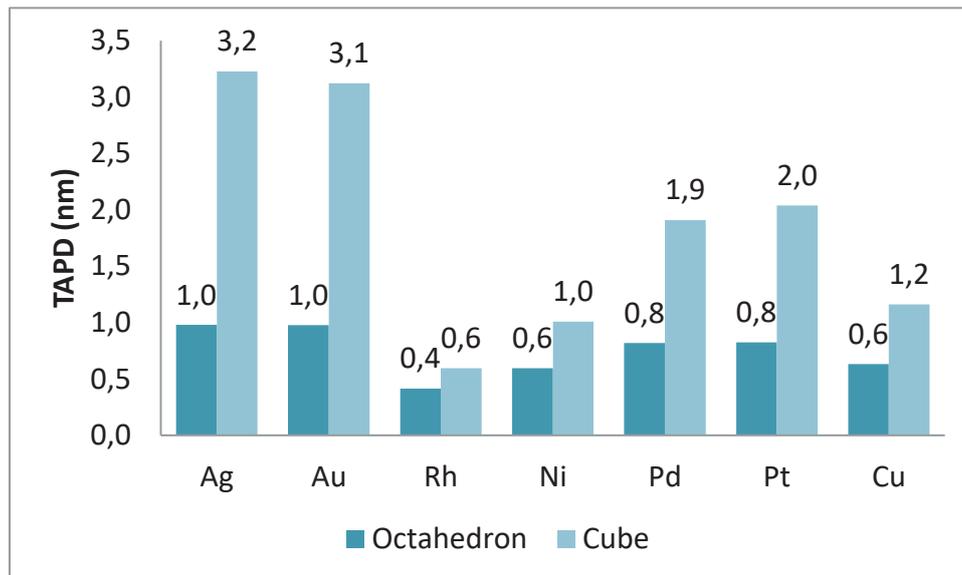


Figure 3-10 : Graphique permettant la comparaison de la TAPD sur deux différents supports (cubes et octaèdres de CeO_2), compte-tenu du désaccord paramétrique, calculé à partir des valeurs de paramètre de maille fournies dans le [TABLEAU 10](#). On compare ici les TAPD pour différents métaux supportés.

Nous voyons ainsi qu'une bonne adéquation matériau support / matériau supporté permet de contrôler la microstructure des interfaces créées et de moduler certaines propriétés macroscopiques. Le contrôle de la morphologie des supports permet également d'introduire un levier supplémentaire pour contrôler ces interfaces.

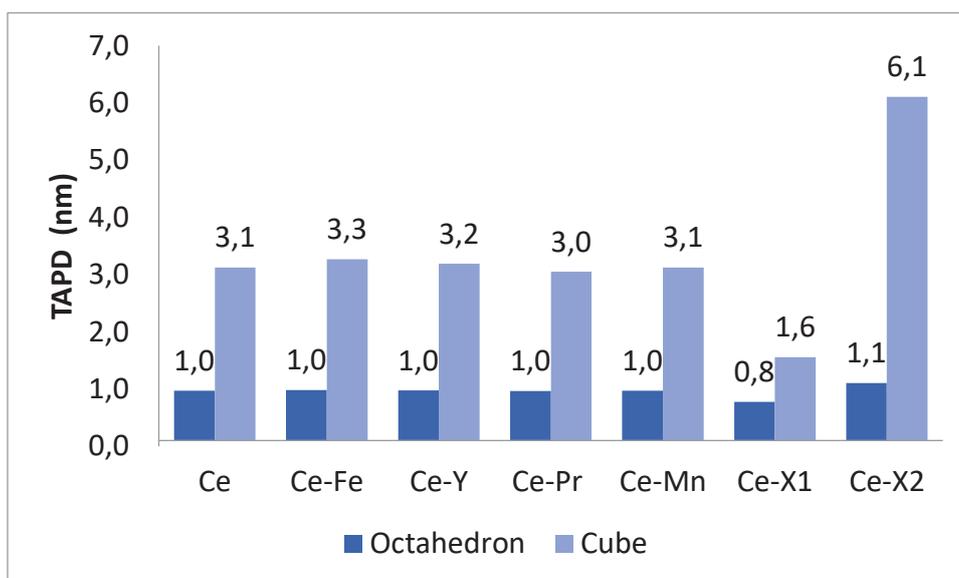


Figure 3-11 : Graphique permettant la comparaison de la TAPD sur deux morphologies de support (cubes et octaèdres), compte-tenu du désaccord paramétrique, calculé à partir des valeurs de paramètre de maille fournies dans le [TABLEAU 3-1](#). On compare ici les TAPD pour différentes substitutions du support. La colonne notée Ce indique les valeurs pour CeO₂ pur pour comparaison. Les deux colonnes notées Ce-X1 et Ce-X2 présentent des variations arbitraires volontairement importantes du paramètre de maille du support pour en montrer l'effet.

Conclusions

Les travaux présentés dans cette partie nous ont permis de répondre à quelques questions, mais surtout d'en poser beaucoup de nouvelles en ouvrant quelques pistes de travail.

Nous avons ainsi tout d'abord renouvelé et complété l'étude des îlots d'or supportés sur des octaèdres et des cubes de CeO₂. Ainsi, sous faisceau électronique concentré, les interfaces plastiques semblent exhiber une meilleure tenue en température que les interfaces élastiques, notamment par la stabilité d'une couche résiduelle d'or à l'interface. Celle-ci sert ensuite de point de nucléation privilégié permettant à l'îlot de se former de nouveau lorsque la température diminue à nouveau. Cette stabilité semble être associée à plusieurs facteurs, comme notamment l'amorphisation de cette couche résiduelle d'or. À l'inverse, dans le cas des interfaces élastiques, la cristallinité demeure complète jusqu'à la disparition de l'îlot.

Nous avons approfondi ces observations par une première étude en température *in-situ* par colorimétrie et spectroscopie Raman associée, qui nous a permis de compléter les résultats précédemment obtenus.

Premièrement, nous avons pu observer des comportements différents d'îlots d'or supportés sur des particules de CeO₂ de même morphologie (des cubes) suivant la nature plastique ou élastique de l'interface. Cela nous a ainsi permis de dissocier les comportements observés de la morphologie du support, et de les relier à la plasticité des interfaces.

Deuxièmement, nous avons pu, par les changements de couleur et de réponse Raman observés, déduire la cinétique de formation de dislocations aux interfaces lors d'une montée en température. Nous avons également proposé deux mécanismes correspondant à l'évolution de ces systèmes soumis à une élévation de température. Dans les deux cas, la diffusion des espèces d'or est activée par la température et participe à l'évolution de la taille moyenne des îlots par un processus similaire à une maturation d'Ostwald. Des différences peuvent cependant être notées en fonction de la nature plastique ou élastique initiale des îlots d'or. Il semblerait ainsi qu'à charge d'or équivalente des distinctions puissent être faites sur le nombre et la taille moyenne des particules supportées en fin de traitement thermique.

Nous avons ensuite extrapolé ces différences de comportement observées en fonction de la nature élastique ou plastique des interfaces en comparant les tailles d'îlots minimales d'apparition des premières dislocations (TAPD) calculées à partir des paramètres structuraux des différents matériaux. Nous avons constaté que si pour l'or et l'argent, et dans une moindre mesure pour le palladium et le platine, différentes interfaces pouvaient être sélectionnées, il n'en était pas de même pour d'autres métaux. L'effet d'un faible changement du paramètre de maille de l'oxyde support a lui aussi été simulé sans provoquer toutefois de réels changements.

D'une façon plus générale, même si la nature élastique ou plastique des interfaces n'est évidemment pas le seul paramètre à prendre en compte pour discuter de la stabilité thermique de ces édifices, il est intéressant de pouvoir donner un caractère prédictif à cette caractéristique microstructurale.

Pour compléter ces études, il serait souhaitable de procéder par simulation (par exemple en dynamique moléculaire), mais nous n'avons pas eu ni le temps ni les ressources pour effectuer une telle étude durant cette thèse. Ces questions restent donc ouvertes, mais nous avons tenté ici de proposer quelques nouvelles pistes de réflexion à ce sujet, qui seraient très intéressantes à mener à bout dans de futurs travaux, par exemple en collaboration avec M. Sayle (université du Kent) avec qui nous avons déjà collaboré et/ou M. Hammer (université d'Aarhus), avec qui nous avons eu des échanges très intéressants.

En paraphrasant les premières lignes de cette conclusion, cette partie a peut-être soulevé plus de question qu'elle n'a apporté de réponses ... mais nous espérons qu'elle a également ouvert une porte sur de possibles avancées dans le domaine des matériaux nanostructurés.

Conclusion générale

Une thèse étant aussi (et surtout) une aventure humaine, la conclusion générale ici présentée se veut d'avantage un retour d'expérience sur mon vécu plutôt que sur les résultats obtenus durant cette thèse. Le lecteur se tournera vers les conclusions de chapitre pour avoir un meilleur aperçu du contenu de ceux-ci.

La thèse ici présentée s'articulait autour de deux points. Deux techniques.

Côté technique tout d'abord. La synthèse assistée par chauffage micro-ondes, d'une part, dont l'intérêt a déjà été largement discuté ici, et pour laquelle j'ai développé certaines compétences. L'important gain de temps qu'elle représente devrait dans l'avenir faciliter l'étude systématique des conditions de synthèse, en particulier grâce aux dernières innovations en terme d'automatisation des procédés, tels que les passeurs d'échantillons.

Elle ne remplacera jamais complètement les techniques plus traditionnelles, notamment dans le cas de synthèses sensibles, en particulier exothermiques, (comme j'ai pu m'en rendre compte lors de synthèses non présentées dans le présent manuscrit), ou d'objets fragiles, pour lesquels un apport intense d'énergie sur un laps de temps très court est proscrit.

Si tant est que de prochaines études associent à la facilité de synthèse son efficacité, elle devrait s'inscrire de plus en plus comme un incontournable dans le paysage du parfait petit chimiste, avec une utilisation ne risquant pas de décroître dans les prochaines années.

La microscopie électronique, d'autre part, notre fenêtre d'observation vers l'infiniment petit.

Le futur de cette technique réside en particulier dans le développement croissant de techniques *in-situ* ou *in-operando* (que nous n'avons pas pu expérimenter dans le cadre de cette étude). Ces dernières permettent en effet de coupler l'observation et la mesure, à l'instar de ce qui pourrait se faire à l'échelle macroscopique. Nous pouvons par exemple citer les études environnementales (voie liquide, voie gazeuse), à chaud, à froid ... voire même de nano-indentation *in-situ*.

Un autre axe de développement qui semble déjà bien amorcé, est celui de la démocratisation de cette technique, toujours très coûteuse. La mise au point récente de petits appareils de table, fonctionnant à basses tensions ouvre désormais la voie de la microscopie électronique aux laboratoires plus modestes, exacerbant encore son côté essentiel à l'étude de la matière.

Mais cette thèse s'articulait surtout autour de regards croisés sur la matière.

Croisés, par les différentes techniques de caractérisation utilisées, qui permettent de relier un point de vue aux autres, et de dégager, point par point, une mosaïque d'ensemble dont on peut tirer une image compréhensible. Cela a par exemple été le cas ici, pour l'étude du

comportement des différentes interfaces Au/CeO₂ en température. Microscopie électronique, colorimétrie *in-situ* en température, spectroscopie Raman ont ainsi permis de relier ces comportements observés à des caractéristiques (micro)structurales détaillées.

Croisés, par les différentes échelles d'observation qu'il est nécessaire de mettre en œuvre pour tenter de saisir la totalité des propriétés d'un objet, comme cela a été également le cas dans l'exemple précédent. Il nous a en effet fallu comparer résultats macroscopiques (Colorimétrie, spectroscopie Raman) et microscopiques pour arriver au degré de compréhension auquel nous sommes parvenu.

Croisés, par les différentes collaborations qui ont pu en naître, par exemple celles avec les équipes de M. Sayle ou M. Jolly, et qui, par l'apport de différents points de vue, de différentes cultures, ont permis le développement de nouvelles idées. Les apports mutuels de ces échanges sont extraordinairement fructueux et enrichissants. Ils sont voués, selon moi, à se développer dans l'avenir ; en particulier à cause de la complexité croissante des questions auxquelles la recherche s'efforce de répondre, nécessitant une multidisciplinarité toujours plus grande.

Croisés, enfin, comme se croisent un doctorant, et son encadrant, lorsqu'ils échangent, discutent, mûrissent, réfléchissent, travaillent, vulgarisent, créent, s'amuse et s'enrichissent de concert (et j'espère mutuellement). Lorsqu'au-delà du travail d'équipe, au-delà même de la construction d'un projet commun de création d'entreprise – pourtant fort peu commun, par un détour inattendu, surgit l'amitié.

Certains épisodes d'une thèse peuvent paraître – et ils le sont souvent – ardu. Ce genre de croisement-là, en revanche, je le souhaite à tout thésard, car il n'a pas de prix.

La thèse ici présentée s'articulait autour de deux points de vue. Deux regards croisés complices.

Annexes

I. Référence des produits utilisés

Que serait la synthèse sans produits adéquats ? Voici la liste exhaustive des différents composés utilisés pour cette étude, avec leurs formules, caractéristiques, et fournisseurs respectifs :

Nom usuel du composé	Formule chimique	Concentration (mol/L)	Pureté (% mass.)	Masse molaire (g/mol)	Densité	Fournisseur et référence
Nitrate de cérium	Ce(NO ₃) ₃	2,946		326,13		Rhodia
Nitrate d'Argent	AgNO ₃			169,87		
Trétrachloroaurate de potassium	KAuCl ₄		98	377,88		Aldrich 334545-1G
Ammoniaque	NH ₄ OH		28-30	35,05	0,9	J.T BAKER 6005 / UN2672
Soude	NaOH		50		1,515	Sigma-Aldrich 51,541-3
Ethanol absolu	C ₂ H ₅ OH		≥99,9	46,07	0,789	Atlantic ICS PC80101.9200
Ethylène diamine	C ₂ H ₄ (NH ₂) ₂		≥99,5	60,10	0,899	Sigma-Aldrich 107-15-3

Tableau 0-1 : Liste de tous les composés utilisés lors des synthèses présentées dans cette thèse, ainsi que de leurs fournisseurs et caractéristiques principales.

II. Fours micro-ondes utilisés

La synthèse solvothermale est un procédé qui permet de produire des particules cristallines à basse température (notamment inférieure à 250°C). Traditionnellement, ce genre de synthèse s'effectue en milieu fermé (en autoclave type Bombe Parr, par exemple), et donc sous pression autogène ¹¹²⁻¹¹⁴.

L'idée de la synthèse solvothermale assistée par chauffage micro-ondes est de remplacer le chauffage traditionnel par diffusion thermique – qui présente le désavantage de d'abord chauffer le récipient avant le solvant et le milieu réactionnel lui-même – par un rayonnement électromagnétique dans la fréquence des micro-ondes. L'effet de celui-ci est de provoquer la rotation des molécules de solvant polaire, qui vont chercher à s'aligner sur le champ électrique alternatif de ce rayonnement. Ainsi on provoque directement l'échauffement du solvant par frottement entre les molécules mises en mouvement, sans l'intermédiaire de diffusions thermique ^{1,2}.

Cette technique permet une chauffe beaucoup plus rapide, du fait de l'instantanéité de la diffusion du rayonnement au sein du solvant, et donc de l'occurrence de ce phénomène en tout point où le rayonnement micro-onde incident frappe.

Ces synthèses ont été effectuées sur trois fours micro-ondes différents. L'un de marque *CEM*, et les deux autres de marque *Anton Paar*. Voici les caractéristiques des différents modèles :

N.B : cette thèse n'a absolument pas velléité à comparer les différents modèles de fours existants, leurs modalités de prêt n'ayant pas permis un travail de fond sur cette thématique. En effet, les fours Anton Paar en particulier, dont nous ne disposons pas nativement au laboratoire, nous ont été prêtés à l'essai à raison de quelques campagnes de plusieurs jours seulement. Nous nous sommes donc bornés à utiliser ces fours (et en particulier le Monowave®) pour bénéficier de leurs différents avantages, comme par exemple l'apport qu'offrait la caméra in-situ à nos études. Un tel travail de comparaison serait cependant d'un intérêt non-négligeable et pourrait d'ailleurs donner lieu à une prochaine thèse ...

- *CEM, MARS5®.*

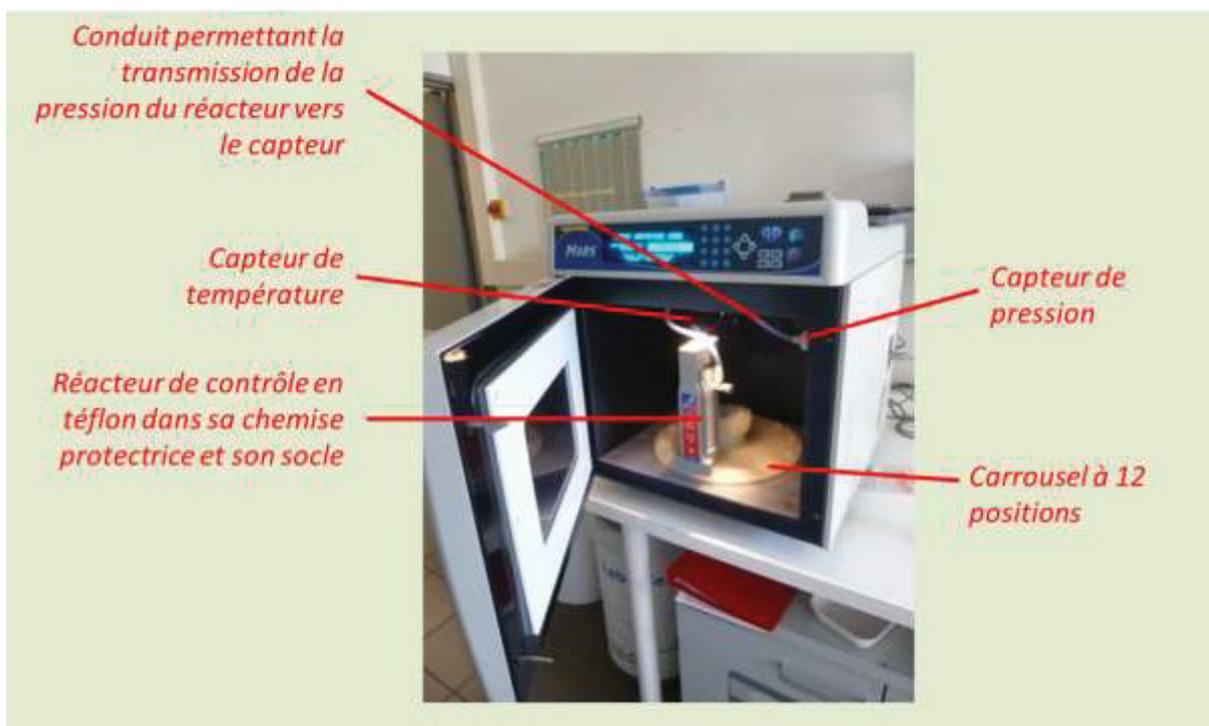


Figure 0-1 : Photo légendée du four MARS5® qui a été utilisé lors de la thèse. Il est à noter que seul le réacteur de contrôle est présenté ici. Les autres réacteurs, s'il y en a, n'ont pas de capteurs dédiés de température ou de pression, et il est donc impossible d'exactement connaître les conditions qui y règnent durant la synthèse. On assume donc qu'elles sont identiques à celles régnant dans le réacteur de contrôle, ce qui n'est pas toujours le cas.

- Fréquence du magnétron : 2455 Mhz
- Puissance délivrée : 300 W \pm 15%, 600 W \pm 15% ou 1200 W \pm 15%
- Plusieurs réacteurs en même temps possibles (jusqu'à 12). La répartition statistique des micro-ondes dans la cavité du four, combinée à la rotation du carrousel sur lequel ils sont enclenchés assure une certaine homogénéité de chauffe entre réacteurs.
- Vitesse de rotation du carrousel : 8,5 rotations à 355° par minutes, en va-et-vient.
- Vaisselle en téflon (150mL).
- Volume maximum utile : environ 33% du volume de réacteur.
- Cavité du micro-ondes protégée par un revêtement de surface de fluoropolymère.
- Système de contrôle de pression *in situ* dans le réacteur de contrôle : celle-ci est mesurée 200 fois par minute.
- Pression max mesurable par le capteur : 1500 psi (soit \approx 100 bar)
- Pression max autorisée par les réacteurs : jusqu'à 800 psi (soit \approx 55 bar)
- Système de contrôle de température *in situ* dans le réacteur de contrôle scellé par fibre optique. Fourchette de température de fonctionnement : 0 - 330°C.
- Transparence aux micro-ondes de tous les capteurs et matériaux utilisés à l'intérieur de la cavité du four.

Points forts du système :

- ✓ Peut opérer en milieux acides ou basiques extrêmes.
- ✓ Peut opérer plusieurs réacteurs en même temps, bien que cette dernière possibilité soit soumise à restrictions (voir ci-dessous).
- ✓ Grande précision sur la mesure de température et de pression interne du réacteur de contrôle.
- ✓ Possibilité de relier à un ordinateur, pour enregistrer les paramètres de la réaction.

Points faibles du système :

- ✗ Chauffage imprécis car contrôle de puissance pas assez efficace : celui-ci a beaucoup de mal à gérer les réactions exothermiques. Système non-adapté à des réactions multiples nécessitant une température précise.
- ✗ Fragilité du système (en particulier le capteur de température)
- ✗ Faibles volumes produits.
- ✗ Longueur de la chauffe/du refroidissement par rapport aux autres systèmes

- Anton Paar : **Monowave**[®].



Figure 0-2 : Photos légendée du four Monowave[®] qui a été utilisé lors de la thèse. Par souci de clarté, tous les types de réacteurs existants sont présentés, mais seuls les réacteurs Borrosilicate de 30 et 10 mL ont été utilisés durant les travaux présentés ici.

- Puissance maximum délivrée : 850 W (non-pulsée)
- Un seul réacteur à la fois sur lequel est directement émis le flux micro-ondes
- Vaisselle en verre borosilicate (4, 10 ou 30 mL) ou en carbure de silicium (10 mL), couvercle en silicone + revêtement de téflon.
- Volumes maximum : 50% pour les réacteurs de 4 mL, et 66% pour les réacteurs de 10 et de 30 mL.
- Possibilité d'y ajouter un passeur d'échantillons 24 positions avec bras hydraulique.
- Capteur de pression par contact sur le couvercle.

- Pression maximum autorisée par le système : 435 psi (30 bar)
- Double système de contrôle de température : par fibre optique *in situ* (optionnelle haute précision) et par mesure IR (systématique, nécessite calibration).
- Température maximum autorisée par le système : 300°C
- Système de refroidissement accéléré par soufflerie d'air comprimé
- Option caméra

Points forts du système :

- ✓ Excellent contrôle de puissance qui permet une chauffe très précise et rapide.
- ✓ Gain de temps mesurable lors du refroidissement du réacteur grâce à la soufflerie d'air comprimé.
- ✓ Possibilité d'enchaîner un très grand nombre de synthèses grâce au passeur d'échantillon : possibilité de faire du screening de conditions de synthèse.
- ✓ Caméra *in situ* qui permet une imagerie de la synthèse en cours. Permet de beaucoup mieux cerner et d'optimiser les réactions. Possibilité de remplacer la caméra par tout autre outil spectroscopique ou d'imagerie désiré.

Points faibles du système :

- ✗ Impossibilité de travailler en conditions acides ou basiques extrêmes.
- ✗ Faibles volumes produits.
- ✗ Pression maximum autorisée relativement faible.
- ✗ Nécessite air comprimé pour fonctionner.

- Anton Paar : Masterwave®.

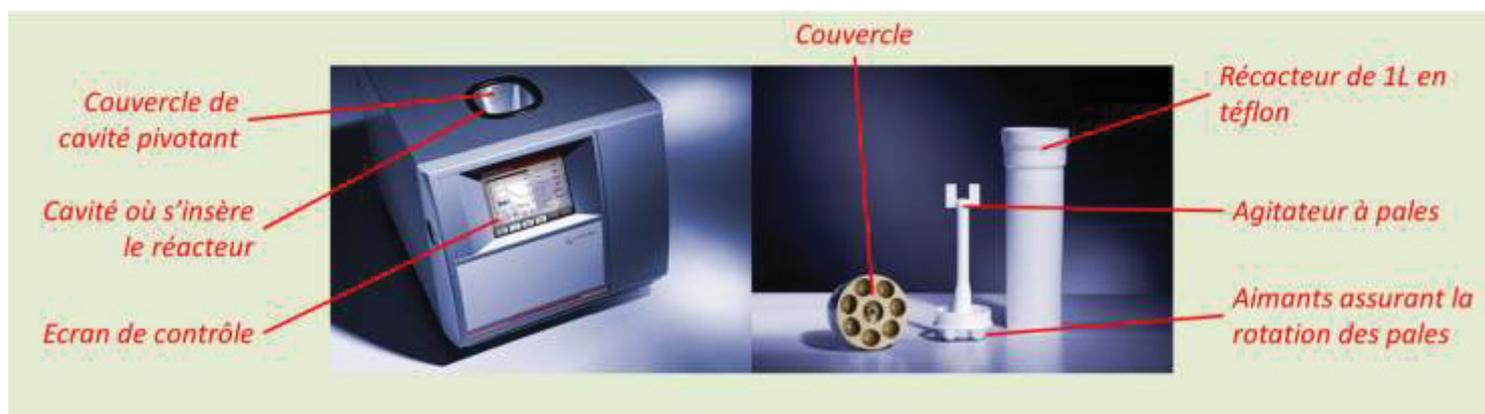


Figure 0-3 : Photos légendées du four Masterwave® qui a été utilisé lors de la thèse.

- Puissance maximum délivrée : 1700 W
- Un seul réacteur à la fois
- Vaisselle en téflon de 1L, agitateur mécano-magnétique en téflon, couvercle à système bloquant à baïonnette. L'étanchéité est assurée par les bords souples du couvercle.

- Volumes maximum : de 50 à 75% du volume total du réacteur suivant la volatilité du solvant.
- Capteur de pression par contact sur le couvercle.
- Pression maximum autorisée par le système : 30 bar.
- Double système de contrôle de température : par fibre optique *in situ* (optionnelle haute précision) et par mesure IR (systématique, nécessite calibration).
- Température maximum autorisée par le système : 250°C
- Système de refroidissement accéléré par soufflerie d'air comprimé

Points forts du système :

- ✓ Gros volumes de synthèse (jusqu'à 750 mL)
- ✓ Très adapté aux études de scale-up et à la production semi-industrielle.
- ✓ Très bonne agitation grâce au système à pales

Points faibles du système :

- ✗ Volume minimal nécessaire (100 mL)
- ✗ Peu adapté aux essais de synthèse nombreux ou au screening
- ✗ Etanchéité discutable
- ✗ Température maximum autorisée relativement faible par rapport aux autres systèmes.

III. Spectres Raman

Ci-joints, les spectres Raman bruts des deux échantillons Au/CeO₂ dont un zoom sur les modes à 465 et 575 cm⁻¹ est présenté ci-après [FIGURE O-4](#). La totalité du spectre balayé est représentée ici.

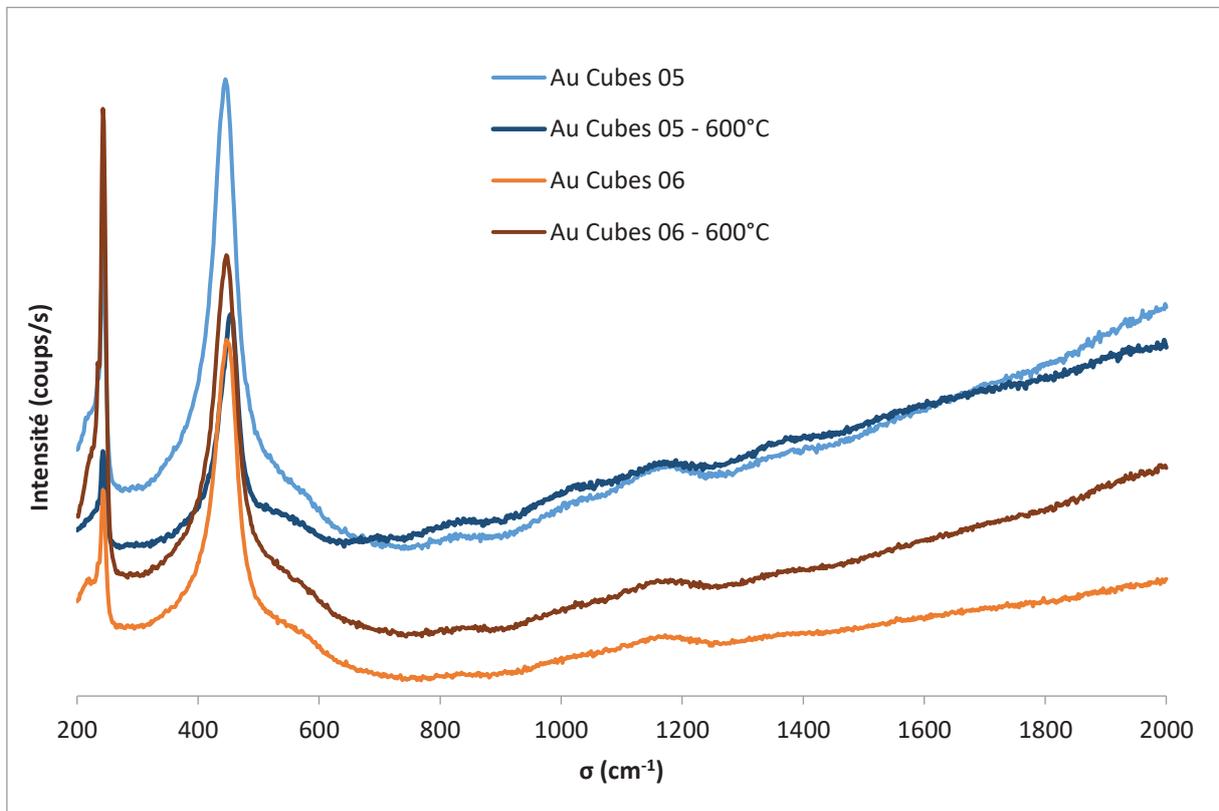


Figure O-4 : Spectres Raman complets des échantillons Au/Cubes CeO₂ présentés [FIGURE 3-6](#). L'échantillon Au Cubes 05 comprend les îlots d'au les plus petits, et adopte un comportement élastique. L'échantillon Au Cubes 06 comprend les îlots d'au les plus gras, et adopte un comportement plastique.

IV. Microscopes utilisés

Depuis sa mise au point en 1931 par Max Knoll et Ernst Ruska, la microscopie électronique en transmission est passée du stade balbutiant à celui d'incontournable pour aller sonder la matière lorsque les nanosciences sont arrivées sur le devant de la scène. Son principe reposant sur l'utilisation d'électrons plutôt que de photons comme porteurs d'information, permet de repousser les limites de résolution des microscopes optiques.

En effet, un électron, dans le vide, a un comportement à la fois ondulatoire et corpusculaire, tout comme photon. Cependant, dans le vide, sa longueur d'onde est bien inférieure à celle du photon. Or, selon la formule du pouvoir de résolution qui place cette dernière en lien de proportionnalité avec la longueur d'onde du rayonnement utilisé pour

éclairer un objet, un faisceau d'électrons permettra de générer des images d'objets nanométriques ($\lambda = 2,51$ pm pour une tension d'accélération de 200 kV).

L'avènement des microscopes électroniques, que cela soit à transmission ou ensuite aussi à balayage, a permis d'ouvrir le monde du nanoscopique à notre regard, au point d'en devenir une des principales sources d'information.

La taille des objets du domaine nanométrique fait qu'ils sont par essence très compliqués à caractériser par les techniques classiquement utilisées en chimie du solide et du matériau. Par exemple, la diffraction des rayons X, bien que pouvant encore s'appliquer, est porteuse de beaucoup moins d'information, car les tailles de domaines cohérents deviennent très, voire trop petites, pour permettre une diffraction significative. Plus généralement, on assiste à des phénomènes d'élargissement des pics de diffraction (notamment parce qu'à ces tailles, la rigidité de réseau diminue), qui diluent l'information.

Les techniques spectroscopiques, bien que porteuses d'informations (par exemple de l'ordre de l'énergie des liaisons chimiques, etc.), ne nous renseignent que rarement sur la morphologie effective des particules observées, qui est pourtant à la base de nombreuses propriétés macroscopiques.

De plus, ces techniques ont tendance à rapporter une réponse collective, et ne permettent que difficilement de discriminer différents types de particules présentes, notamment lorsqu'elles sont minoritaires. S'il est possible de relier certaines propriétés macroscopiques observées par ces techniques « collectives » à certaines caractéristiques microscopiques observées en microscopie électronique, il est de nos jours encore impossible de les relier *a priori* sans observations comparatives.

La microscopie électronique est donc incontournable pour comprendre de nouveaux objets, que ce soit pour la morphologie ou pour la nature chimique des particules observées. Pour ces dernières informations, on aura plutôt recours à la microscopie électronique en transmission, qui seule permet d'imager les colonnes et plans atomiques, et donc les distances inter-réticulaires des cristaux observés. De plus, certaines techniques, comme la *high-angle annular dark-field microscopy* ou microscopie-HAADF de son acronyme le plus usité, permettent d'avoir un contraste sensible à la nature chimique des éléments observés.

Il va donc sans dire que la microscopie a revêtu une place particulièrement importante dans cette thèse.

Par ailleurs, j'ai pu me familiariser avec la microscopie électronique par un autre biais : celui de la responsabilité d'un appareil en libre-service, à résolution bien moindre, mais à temps de mise en œuvre et coût de fonctionnement bien moindres. Il s'agit d'un microscope électronique à transmission de table, de chez Delong®. Je vais dans la partie suivante m'attacher à décrire cet appareil, et l'expérience que j'en ai retirée. Suivront ensuite les caractéristiques techniques du microscope ayant servi à produire les images présentées dans ce manuscrit.

a. Fiche technique du microscope LVEM5 de chez Delong® (en Anglais), selon le fabricant

Peu avant mon arrivée au laboratoire, celui-ci a fait l'acquisition d'un nouvel appareil, un LVEM 5 de chez Delong®, mis en place par une stagiaire ingénieure en fin de formation, et dont j'ai eu la charge pendant mes trois années de thèse, en collaboration avec Lydia Roudier et Jérôme Majimel (respectivement assistante ingénieure du groupe, et maître de thèse). Dans les faits, c'est surtout (voire quasi-exclusivement) moi qui me suis occupé de la maintenance de l'appareil, de former les gens à l'utiliser, et même à effectuer des observations pour autrui, sur des sujets pas forcément liés à cette thèse, mais dont la diversité m'a apporté une certaine expérience au regard de l'interprétation de résultats, et de la compréhension générale de la microscopie électronique en transmission.

J'écris MET, bien que cet appareil soit en fait également capable d'opérer en tant que MEB, moyennant quelques adaptations (notamment l'utilisation de « plots » surélevant l'échantillon et le rapprochant des différents détecteurs. Cependant, les performances de ce dernier dans ce domaine, laissent fort à désirer, et l'utilisation que j'en ai faite se résume en quasi-exclusivité à de la MET.

Les caractéristiques de cet appareil (notre appareil possède la deuxième lentille de projection optionnelle permettant d'améliorer sa résolution) seront fournies ci-après :

Tension d'accélération : 5 kV
 Taille de spot éclairé minimale : 100 nm
 Résolution maximale : 1,2 nm
 Grandissement : de 1.400 à 700.000 fois

Specimen	
Grids	3 mm TEM grids
Specimen Exchange Time	~ 3 minutes
Motorized Stage Movement	
Electron Optics	
Condenser Lens	Permanent magnets
Smallest illuminated area	100 nm
Condenser apertures	f 50, 30 μ m
Objective Lens	magnetostatic
Focal length	1.26 mm
C _s	0.64 mm
C _c	0.89 mm
$\alpha_{\text{theoretical}}$ (aperture angle)	10 ⁻² rad
Objective (contrast) aperture	f 50, 30 μ m

Projection Lenses (TEM)	Electrostatic
Basic TEM	Single Lens
TEM BOOST	Double Lens
Electron Gun (FEG)	
Schottky cathode ZrO/W[100]	
Current density	0,2 mA sr ⁻¹
Lifetime	> 2,000 hours
Light optics	
Objectives Olympus M 4x	NA 0.13
Objectives Olympus M 40x	NA 0.95
TEM Image Capture	
Basic TEM	
Camera	Retiga 4000R CCD
Sensor Size	2,048 x 2,048 pixels
Digitization	12-bit
Pixel Size	7.4 x 7.4 μm
Cooling	Peltier cooled
Read Noise	12 e ⁻
TEM BOOST	
Camera	Zyla 5.5 Scientific CMOS
Sensor Size	2,560 x 2,160 pixels
Digitization	12 or 16 bit
Pixel Size	6.5 x 6.5 μm
Cooling	TE Cooled
Read Noise	1.2 e ⁻
Imaging modes	
TEM, ED, STEM, SEM	
Basic TEM	
Resolving power	2 nm
Total Magnification	2,200-230,000x
TEM BOOST	
Resolving power	1.2nm
Total Magnification	1,400-700,000
ED (Electron Diffraction)	
Minimum Probe Size	100 nm
Camera Length (binning 1x1)	2,100 Pixels
Camera Constant (binning 1x1)	36.3 nm pixels
STEM	
Resolving Power	2.5 nm
Max. Magnification	250,000x
Max. Field of view	25 x 25 μm
SEM (BSE detector)	
Resolving Power	3 nm
Max. Magnification	100,000x
Max. Field of view	200x200μm
Vacuum	
Airlock System (for Sample Exchange)	

Diaphragm and Turbomolecular pump	10 ⁻⁵ mbar
Object Space	
Ion Getter Pump (10 lsec ⁻¹)	10 ⁻⁸ mbar
Electron Gun	
Ion Getter Pump (3 lsec ⁻¹)	10 ⁻⁹ mbar
Electrical Requirements (Consumption)	
Standby (Ion Getter Pumps Only)	11 W
Power Supply	120 W
Airlock Vacuum Pumping System	250 W
Click here for statement of electrical conformity	PDF HTML (in new window)

Dimensions		
	Weight	Size (L x W X H)
Electron and Light Optics System (Microscope proper and housing)	25 kg (55 lbs)	29 x 45 x 43 cm (12 x 17 x 16 inches)
Airlock Pumping System (Floor-based Turbo-Molecular Pump)	17 kg (37 lbs)	30 x 30 x 34 cm (12 x 12 x 13 inches)
Power Supply (Electronics Unit)	19 kg (41 lbs)	47 x 27 x 27 cm (19 x 11 x 11 inches)
Accelerating voltage	5kV	
<i>*No cooling water is required</i>		

b. Microscope Electronique à Transmission haute résolution (JEOL)

La quasi-totalité des images réalisées lors de cette thèse et présentées dans ce manuscrit ont été effectuée avec le TEM-HR disponibles à la plateforme Placamat, voisine de notre laboratoire. Voici les spécifications de l'appareil :

TEM-FEG HR (JEOL 2200FS)

- 200kV
- Caméra haute résolution
- Résolution théorique de 0,23 nm
- Configuration STEM disponible
- Mode EDS
- Filtre EELS
- Détecteur EDX

Nous avons également accès à un certain nombre de portes-objets, dont voici les principales spécificités :

- Porte-objet refroidi (-160°)
- Porte-objet chauffant (+700°)

- Porte-objet double tilt analytique

Listes des figures

FIGURE 1-1 : REPRESENTATION EN PERSPECTIVE DE LA MAILLE ELEMENTAIRE DE CeO_2 , DE TYPE FLUORINE.....	9
FIGURE 1-2 : FIGURE EXTRAITE DE AGARWAL ET AL. DIFFRACTOGRAMMES RX DE POUDRES DE NANOPARTICULES DE CeO_2 DES TROIS MORPHOLOGIES CUBIQUE, OCTAEDRIQUE ET BATONNET. LE PIC (111) EST POURVU D'UN REPERE EN POINTILLE MONTRANT QUE LES OCTAEDRES ET LES BATONNETS ONT UN PARAMETRE DE MAILLE TRES SIMILAIRE.....	11
FIGURE 1-3 : ILLUSTRATIONS MONTRANT DEUX DES DIFFERENTES SECTIONS DES BATONNETS DE CeO_2 PROPOSEES PAR LA LITTERATURE. A) IMAGE EXTRAITE DE BUGAYEVA ET AL. MONTRANT LA SECTION PENTAGONALE DES BATONNETS DE CeO_2 . B) CLICHE DE METHR EXTRAIT DE FERAL-MARTIN ET AL. MONTRANT LA SECTION HEXAGONALE DEFORMEE DES BATONNETS DE CeO_2	13
FIGURE 1-4 : SCHEMA EXTRAIT DE REF. 48 RESUMANT LES CONDITIONS POUR LESQUELLES SONT OBTENUS LES NANOPOLYEDRES, LES NANOBATONNETS ET LES NANOCUBES DE CeO_2 . RT EST L'ACRONYME ANGLAIS DE ROOM TEMPERATURE.....	14
FIGURE 1-5 : SCHEMA RECAPITULANT LES DIFFERENTES MORPHOLOGIES OBTENUES EN FONCTION DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX UTILISES.....	15
FIGURE 1-6 : A) ET B) IMAGES DE NANOPARTICULES POLYEDRIQUES DE CeO_2 , C) ET D) IMAGES DE BATONNETS DE CeO_2 , E) ET F) IMAGES DE NANOPARTICULES CUBIQUES DE CeO_2 . LES IMAGES DE LA COLONNE DE GAUCHE, SOIT LES IMAGES A, C ET E SONT DES IMAGES DE MET CLASSIQUE. LES IMAGES DE LA COLONNE DE DROITE, SOIT LES IMAGES B, D ET F SONT DES IMAGES DE METHR. LES INSERTS EN HAUT A DROITE D'UNE IMAGE CORRESPONDENT A LA TRANSFORMEE DE FOURRIER DE CETTE IMAGE.	16
FIGURE 1-7 : MECANISME D'OLATION MENANT A LA REACTION DE CONDENSATION D'HYDROXYDES METALLIQUES. DE L'EAU EST ELIMINEE POUR FORMER DES PONTS HYDROXO. FIGURE EXTRAITE DE LA REF. 53.	18
FIGURE 1-8 : ILLUSTRATION DE L'ANISOTROPIE DE LA MORPHOLOGIE « CUBIQUE » A) MICROGRAPHIE MEHR D'UN CUBE ILLUSTRANT LA DIFFERENCE DE LONGUEUR DE COTE B) RECONSTRUCTIONS 3D ISSUES D'EXPERIENCES DE TOMOGRAPHIE ELECTRONIQUE D'UNE PARTICULE CUBOÏDALE, VUES SOUS PLUSIEURS ANGLES, ILLUSTRANT LA FORME PARALLELEPIPEDIQUE DES PARTICULES DECRITES COMME DES « CUBES » EXTRAIT DE LA REF. 56.....	20
FIGURE 1-9 : CLICHES DE MET MONTRANT L'EVOLUTION DES RATIOS CUBES/BATONNETS OBTENUS EN FONCTION DU TEMPS DE SYNTHESE. A)PARTICULES OBTENUES SANS MATURATION NI CHAUFFAGE, ASSIMILABLES A T=0 POST-PRECIPITATION, B) AU BOUT DE 5 MIN DE TEMPS DE CHAUFFAGE MICRO-ONDES, C) AU BOUT DE 25 MIN DE TEMPS DE CHAUFFAGE MICRO-ONDES, D) AU BOUT DE 45 MIN DE CHAUFFAGE MICRO-ONDES. TOUTES LES SYNTHESSES SE SONT FAIT A 180°C, SAUF CELLE SANS CHAUFFAGE. IMAGES EXTRAITES DE LA REF. 3.	21
FIGURE 1-10 : FIG. TIREE DE LA REF. 64. SCHEMA REPRESENTANT LE MECANISME D'OXYDATION DE CO PAR Au/ CeO_2 TEL QU'IL EST DE PLUS EN PLUS ADMIS DANS LA LITTERATURE. LE CO S'ADSORBE PREFERENTIELLEMENT SUR LES ATOMES D'OR SOUS-COORDINES, PUIS MIGRE VERS LE POINT TRIPLE A L'INTERFACE, AU NIVEAU DE LA COUCHE D'OR OXYDE, OU IL REAGIT EN PRESENCE DE GROUPEMENTS OH ⁻ , O ₂ ET DES OXYGENE DU SUPPORT.	23
FIGURE 1-11 : CLICHE MEHR D'UN ILOT D'OR SUPPORTE SUR UNE PARTICULE DE CeO_2 DE MORPHOLOGIE OCTAEDRIQUE (EXPOSANT DONC DES PLANS DE SURFACE DE LA FAMILLE DE PLANS {111}) INSERT EN BAS A DROITE : ZOOM SUR L'INTERFACE, OU L'OR PRESENTE UNE DISLOCATION TOUTS LES 4 PLANS RETICULAIRES, MISES EN VALEUR PAR LES « ⊥ » BLANCS. CETTE FIGURE EST EXTRAITE DE LA REFERENCE 3.	24
FIGURE 1-12 : CLICHE MEHR D'UN ILOT D'OR SUPPORTE SUR UNE PARTICULE DE CeO_2 DE MORPHOLOGIE CUBIQUE (EXPOSANT DONC PRINCIPALEMENT DES PLANS DE SURFACE DE LA FAMILLE DE PLANS {100}) INSERT EN HAUT A GAUCHE : TRANSFORMEE DE FOURRIER (FFT) DE LA PARTICULE DE CeO_2 , AVEC INDEXATION DES PLANS VISIBLES. INSERT EN BAS A DROITE : FFT DE LA PARTICULE D'OR, AVEC INDEXATION DES PLANS VISIBLES. CETTE FIGURE EST EXTRAITE DE LA REFERENCE 3.	25
FIGURE 1-13 : CLICHES MEHR EXTRAITS DE REFERENCE 3. EXEMPLES D'INTERFACES Au/BATONNET DE CeO_2 POSSIBLES, A) ILOT D'OR DEPOSE EN SURFACE D'UN BATONNET DE CeO_2 . EN INSERT EN BAS A GAUCHE : LA FFT DU BATONNET DE CeO_2 -SUPPORT, EN INSERT EN HAUT A DROITE : LA FFT DE L'ILOT D'OR DEPOSE, B) ILOT D'OR DEPOSE EN SURFACE D'UN BATONNET DE CeO_2 . PREMIER INSERT EN HAUT A GAUCHE : LA FFT DU BATONNET DE CeO_2 -SUPPORT, DEUXIEME INSERT EN HAUT A GAUCHE : LA FFT DE L'ILOT D'OR DEPOSE. INSERT EN BAS A DROITE : ZOOM SUR L'INTERFACE Au/ CeO_2 , AVEC LES DISLOCATIONS OBSERVEES DANS L'OR MISES EN VALEUR PAR UN « ⊥ » BLANC.	26
FIGURE 1-14 : FIGURE EXTRAITE DE REF. 3. CLICHES MEHR ISSUS D'UNE SEQUENCE VIDEO METTANT EN EVIDENCE LA MOBILITE DES ATOMES D'OR A LA SURFACE D'UN CUBE DE CeO_2 , A) AVANT EXPOSITION AU FAISCEAU D'ELECTRONS FOCALISE, B), C) ET D) MISE	

EN EVIDENCE DE LA MOBILITE DES ATOMES D'OR ET DE LA DIMINUTION DE LA TAILLE DE L'ÎLOT AU FUR ET A MESURE DE L'AVANCEMENT DE L'EXPERIENCE.	27
FIGURE 1-15 : CLICHES MEHR ISSUS D'UNE SEQUENCE VIDEO METTANT EN EVIDENCE LA MOBILITE DES ATOMES D'OR A LA SURFACE D'UN OCTAEDRE DE CeO ₂ , A) AVANT EXPOSITION AU FAISCEAU D'ELECTRONS FOCALISE, B) ET C) MISE EN EVIDENCE DE LA MOBILITE DES ATOMES D'OR ET DE LA DIMINUTION DE LA TAILLE DE L'ÎLOT AU FUR ET A MESURE DE L'AVANCEMENT DE L'EXPERIENCE, D) RE-CROISSANCE PARTIELLE DE L'ÎLOT APRES UNE COUPURE PROLONGEE DU FAISCEAU.....	28
FIGURE 1-16 : CLICHES MEHR ISSUS D'UNE SEQUENCE VIDEO METTANT EN EVIDENCE LA MOBILITE DES ATOMES D'OR A LA SURFACE D'UN BATONNET DE CeO ₂ , A) AVANT EXPOSITION AU FAISCEAU D'ELECTRONS FOCALISE, B), C) ET D) MISE EN EVIDENCE DE LA REDUCTION PROGRESSIVE DU SUPPORT AU NIVEAU DE L'INTERFACE, ET DE LA CONSTITUTION D'UNE COQUILLE D'OXYDE REDUIT AUTOUR DE L'ÎLOT.....	30
FIGURE 2-1 : SCHEMA RESUMANT LES DIFFERENTES ETAPES D'UNE SYNTHESE DE NANOPARTICULES DE CeO ₂ DE MORPHOLOGIE CONTROLEE PAR VOIE HYDROTHERMALE ASSISTEE PAR CHAUFFAGE MICRO-ONDES.	34
FIGURE 2-2 : A) CLICHES DE METHR MONTRANT DES EXEMPLES DE PARTICULES DES TROIS MORPHOLOGIES OBTENUES PAR LES VOIES DE SYNTHESSES DECRITES CI-AVANT, RESPECTIVEMENT A1. BATONNETS, A2. CUBES, A3. OCTAEDRES. B) EXEMPLE DE DIFFRACTOGRAMME RX MESURE POUR θ COMPRIS ENTRE 10 ET 65° OBTENU SUR NOS POWDRES. L'ELARGISSEMENT DES PICS DE DIFFRACTION EST DU A LA TAILLE NANOMETRIQUE DES PARTICULES. LES PICS ONT ETE INDEXES. AUCUNE TRACE D'AUTRES ESPECES N'EST DETECTEE, CONFIRMANT BIEN L'OXYDATION TOTALE DE CeO ₂ , ET L'ABSENCE D'IMPURETES.	37
FIGURE 2-3 : MECANISME DE FORMATION DES DIFFERENTES MORPHOLOGIES INSPIRE PAR LA PROPOSITION DE MAI ET AL (REF. 48) RESUMANT LES DIFFERENTS MECANISMES MENANT A PRIORI A L'OBTENTION DE MORPHOLOGIES CONTROLEES, COMPTE-TENU DES INFORMATIONS CONTRADICTOIRES DE LA LITTERATURE.	38
FIGURE 2-4 : FIGURE EXTRAITE DE LA REF. 63. IMAGES DE MODELISATION ATOMISTIQUE MONTRANT LA STRUCTURE DE CeO ₂ SELON LES AXES <211> ET <110> SOUS TENSION. A) BATONNET ORIENTE SELON L'AXE <211> JUSTE AVANT LA RUPTURE ET B) JUSTE APRES LA RUPTURE. C) REPRESENTATION DU PLAN DE RUPTURE, DE TYPE {111}. D) BATONNET ORIENTE SELON UN AXE <110>, APRES UNE CONTRAINTE DE 8,3% ILLUSTRANT LA TRANSITION REVERSIBLE ENTRE LES STRUCTURES FLUORITE ET RUTILE. TOUTES LES CONTRAINTES ONT ETE APPLIQUEES SELON L'AXE DU BATONNET.....	39
FIGURE 2-5 : IMAGES EXTRAITES DE VIDEOS FILMEES LORS D'EXPERIENCES DE MET CONVENTIONNELLE EN CHAMP CLAIR IN-SITU CHAUFFANTE. LES PARTICULES IMAGEES ICI ONT SUBI UNE TEMPERATURE DE 700 A 750°C PENDANT ENVIRON 40 MIN. AUCUNE MODIFICATION MORPHOLOGIQUE NOTABLE N'EST VISIBLE SUR CES IMAGES.	41
FIGURE 2-6 : IMAGES EXTRAITES D'UNE VIDEO ENREGISTREE LORS D'UNE EXPERIENCE DE DE FOCALISATION INTENSE DU FAISCEAU D'ELECTRONS SUR UN BATONNET DE CeO ₂ . LES INSERTS EN BAS A GAUCHE DE CHAQUE IMAGE SONT LES FFT DE CHAQUE IMAGE RESPECTIVEMENT. LES FLECHES BLANCHES INDIQUENT LES CHANGEMENTS DE CONTRASTES REVELATEURS DE CHANGEMENTS DANS LE RESEAU.	43
FIGURE 2-7 : IMAGES EXTRAITES D'UNE VIDEO PRISE LORS DE L'OBSERVATION EN MET CONVENTIONNELLE DE L'EVOLUTION DE LA MORPHOLOGIE D'UN BATONNET SOUMIS A UN FAISCEAU ELECTRONIQUE. DES MODIFICATIONS MORPHOLOGIQUES SONT VISIBLES EN FIN D'EXPERIENCE. LES DIFFERENTES IMAGES DE A) A H) PRESENTENT DES TEMPS D'EXPERIENCES CROISSANTS.	45
FIGURE 2-8 : GRAPHIQUE REPRESENTANT LES DISTRIBUTIONS DE TAILLE DES PARTICULES CUBIQUES OBTENUES EN FONCTION DES DIFFERENTS PARAMETRES DE SYNTHESE. LES TAILLES SONT MEASUREES PAR COMPTAGE ET MESURES DE COTE DES CUBES SUR DES MICROGRAPHIES TEM. LORS DE CES SYNTHESSES, DEUX BASES (NaOH ET NH ₄ OH) ONT ETE UTILISEES DANS DES PROPORTIONS DIFFERENTES. SUR LE GRAPHIQUE, SEULE LA PROPORTION DE NaOH EST INDIQUEE, CELLE DE NH ₄ OH POUVANT ETRE OBTENUE PAR DIFFERENCE. LA SYNTHESE MARQUEE D'UN ASTERISQUE A ETE REALISEE DANS UN FOUR MICRO-ONDES DIFFERENT, AU SYSTEME D'AGITATION PLUS PERFORMANT.....	49
FIGURE 2-9 : CLICHES DE MET ILLUSTRANT L'EVOLUTION DE LA TAILLE MOYENNE DE CUBE MESUREE FIGURE 2-10 EN FONCTION DES PROPORTIONS DE BASES UTILISEES LORS DE LA SYNTHESE : EXEMPLES, A) DE PARTICULES OBTENUES LORS D'UNE SYNTHESE A 90%NaOH, B) DE PARTICULES OBTENUES LORS D'UNE SYNTHESE A 50%NaOH.....	50
FIGURE 2-10 : PROPOSITION D'UN NOUVEAU SCHEMA REACTIONNEL POUR LA FORMATION DES DIFFERENTES MORPHOLOGIES DE PARTICULES DE CeO ₂ . LES ETAPES SONT SEPARÉES POUR PLUS DE CLARTE, BIEN QU'IL SEMBLE PERTINENT DE PENSER QU'ELLES AIENT TOUTES LIEU EN MEME TEMPS.....	54
FIGURE 2-11: MISE EN EVIDENCE DE LA PRESENCE DE FACETTES DANS PLANS MOYENS {110} LORS DES SIMULATIONS ATOMISTIQUES DE CRISTALLISATION ; A) RENDU DE SURFACE D'UN MODELE DE NANOPARTICULE CUBOÏDALE MONTRANT LES SURFACES DE TYPE	

<100>, <110> ET <111> ; b) ZOOM SUR UNE ARETE DE LA NANOPARTICULE CUBOÏDALE, MONTRANT LA SURFACE <110> FACETEE ; c) ET d) PROJECTIONS DE LA PARTICULE SELON LES DIRECTIONS <111> ET <100> RESPECTIVEMENT.	56
FIGURE 2-12 : CLICHES MEHR D'UNE NANOPARTICULE CUBIQUE DE CeO ₂ TILTE A ≈20° DE FAÇON A AMENER LE PLAN {110} DANS LE PLAN DE L'IMAGE, POUR RENDRE LE FACETTAGE VISIBLE a) VUE LARGE DE LA LONGUEUR TOTALE D'UNE ARETE DU CUBE. LA TRANSFORMEE DE FOURRIER DE L'IMAGE EST PRESENTEE EN HAUT A GAUCHE. LE SCHEMA EN BAS A DROITE MONTRE L'ORIENTATION DU CUBE PAR RAPPORT AU PLAN DE L'IMAGE AINSI QUE LE CADRE THEORIQUE DU CLICHE. b) ZOOM SUR LA PARTIE DE L'ARETE DU CUBOÏDE ENCADREE EN BLANC, MONTRANT LE FACETTAGE AVEC INDEXATION DES PLANS, ET L'EXISTANCE SIMULTANEE DE FACES {111} ET {110}.....	57
FIGURE 2-13 : MODELISATION 3D A L'AIDE DU LOGICIEL DIAMOND. DEUX CONSTRUCTIONS DE 8 MAILLES 2X2X2 CHACUNE MISES COTE A COTE. CELLE DE GAUCHE A ETE TRONQUEE SELON UN PLAN (111) ET CELLE DE DROITE SELON UN PLAN (110). LES ATOMES DE CERIUUM APPARAISSENT EN BLANC, ET LES ATOMES D'OXYGENE EN ROUGE, LE MODELE UTILISE EST « SPACE-FILLING ».....	58
FIGURE 2-14 : IMAGES EXTRAITES D'UNE VIDEO PRISE LORS DE L'OBSERVATION DES CUBES. TOUTES LES INCLUSIONS EN BAS A DROITE SONT LES TRANSFORMEES DE FOURRIER DES IMAGES RESPECTIVES. a) VUE DE LA SURFACE {110} FACETEE AVANT REDUCTION PAR FAISCEAU CONCENTRE D'ELECTRONS. b) VUE DE LA MEME ZONE APRES QUELQUES MINUTES SOUS FAISCEAU. L'ARETE DU CUBE EST MOINS FACETEE, ET ON VOIT APPARAITRE DES FRANGES DE MOIRE SUR LA MICROGRAPHIE AINSI QUE DES TACHES DE SURSTRUCTURE SUR LA TRANSFORMEE DE FOURRIER SOULIGNEES PAR LES FLECHES BLANCHES. c) VUE DE LA MEME ZONE APRES QUELQUES MINUTES DE RELAXATION, FAISCEAU COUPE PENDANT QUELQUES MINUTES. L'ARETE EST A NOUVEAU PLUS FACETEE, ET LES FRANGES DE MOIRE AINSI QUE LES TACHES DE SUPERSTRUCTURE ONT DISPARU.	59
FIGURE 2-15: MICROGRAPHIES MEHR DE CUBES DE TAILLES DIFFERENTES, PRESENTANT LES MEMES LARGEURS DE PLANS {111} ET {110} – INSERT EN BAS A GAUCHE : TRANSFORMEE DE FOURRIER DU PLUS GROS CUBE – TROIS VIGNETTES A DROITE : ZOOMS SUR LES PARTIES NUMEROTEES	60
FIGURE 2-16: MODELISATION DES PROPORTIONS EN SURFACE TOTALE DU CUBE DES DIFFERENTES FAMILLES DE PLANS EN FONCTION DE SA TAILLE.	61
FIGURE 2-17 : AMORPHISATION ET RECRISTALLISATION D'UNE PARTICULE DE CeO ₂ CUBIQUE ; a) UNE PARTICULE DE CeO ₂ -FLUORINE PRE-TRAITEMENT, b) AMORPHISATION D'UNE PARTIE DE LA PARTICULE DE CERINE, UN GERME CENTRAL EST CONSERVE FIXE ; c) CRISTALLISATION DE LA NANOPARTICULE, TOUS LES ATOMES SONT LIBERES ; d) STRUCTURE FINALE POST-RECUIT ET REFROIDISSEMENT DE LA NANOPARTICULE. LES DEUX FIGURES c) ET d) SONT PROJETEES SUIVANT LA DIRECTION <100> DU CRISTAL.....	63
FIGURE 2-18: EVOLUTION D'UN NANOCUBE DE CeO ₂ EN FONCTION DU TEMPS, EN PARTANT D'UNE SURFACE AMORPHISEE, ET D'UN GERME INTERNE CUBIQUE, SELON LA PROCEDURE UTILISEE POUR SIMULER LA CROISSANCE CRISTALLINE DES CUBES PRECEDEMMENT UTILISEE.....	64
FIGURE 2-19 : IMAGES EXTRAITES D'UNE VIDEO FILMEE PAR UNE CAMERA INSTALLEE DANS LE FOUR MICRO-ONDES LORS DE LA SYNTHESE HYDROTHERMALE D'OCTAEDRES DE CeO ₂ . LES DIFFERENTS TEMPS, AINSI QUE LA PROGRAMMATION DU FOUR MICRO-ONDES SONT DONNES SUR LA FIGURE. LES PARAMETRES DE SYNTHESE SONT RESUMES TABLEAU 2-4	66
FIGURE 3-1 : SCHEMA RESUMANT LES DIFFERENTES ETAPES D'UNE SYNTHESE DE DEPOT-PRECIPITATION D'ILOTS D'OR SUR UN SUPPORT DE CeO ₂	73
FIGURE 3-2 : MICROGRAPHIES MET ET IMAGES DE PHASE DE DEUX INTERFACES, a) MICROGRAPHIE HR DE L'INTERFACE PLASTIQUE D'UN ILOT D'OR SUPPORTE SUR UNE PARTICULE DE CeO ₂ DE MORPHOLOGIE OCTAEDRIQUE. L'ENCADRE BLANC DELIMITE LA ZONE UTILISEE POUR L'IMAGERIE DE PHASE. L'ENCADRE DANS L'ANGLE SUPERIEUR GAUCHE EST UN ZOOM SUR L'INTERFACE, AVEC LES DISLOCATIONS DANS L'OR MISES EN VALEUR PAR DES « ⊥ » BLANCS b) MICROGRAPHIE HR DE L'INTERFACE ELASTIQUE D'UN ILOT D'OR SUPPORTE SUR UNE PARTICULE DE CeO ₂ DE MORPHOLOGIE CUBIQUE. L'ENCADRE BLANC DELIMITE LA ZONE UTILISEE POUR L'IMAGERIE DE PHASE c) IMAGERIE DE PHASE DE LA ZONE ENCADREE SUR L'IMAGE AU-DESSUS. LA FLECHE BLANCHE MET EN VALEUR LES LOBES VERTS ET ROUGE INDIQUANT DES ZONES DE DEPLACEMENT DU RESEAU ASSIMILABLES A DES CONTRAINTES, ET APPARAISSANT AU NIVEAU DES DISLOCATIONS DANS L'OR d) IMAGERIE DE PHASE DE LA ZONE ENCADREE SUR L'IMAGE AU-DESSUS.....	75
FIGURE 3-3 : IMAGES DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL FOURNIES PAR J. JOLLY, a) PHOTO DU MONTAGE EXPERIMENTAL, b) PHOTO DE LA SURFACE DE L'ECHANTILLON.....	77

FIGURE 3-4 : IMAGES DE L'ECHANTILLON PROVENANT DE LA CAMERA. TROIS IMAGES-CLE DE LA VIDEO A TROIS TEMPERATURES CROISSANTES SONT FOURNIES.	78
FIGURE 3-5 : GRAPHIQUE PRESENTANT L'EVOLUTION DE LA SATURATION (EN POURCENTAGE) DE LA COULEUR DES ECHANTILLONS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.	79
FIGURE 3-6 : SPECTRES RAMAN MESURES AVANT (ROUGE) ET APRES (VERT) RECUIIT JUSQU'A 600°C. ZOOM SUR LES DEUX MODES A 465 ET 575 cm^{-1} . A) SPECTRES DE L'ECHANTILLON AU@CUBES05, COMPRENANT LES ILOTS D'AU LES PLUS PETITS AU DEPART, B) SPECTRES DE L'ECHANTILLON AU@CUBES06, COMPRENANT LES ILOTS D'AU LES PLUS GROS AU DEPART. LE SPECTRE RAMAN ENTIER EST FOURNI EN ANNEXE.	80
FIGURE 3-7 : SCHEMA RESUMANT LE MECANISME DE COALESCENCE ET DE REORGANISATION DE « PETITS » ILOTS D'OR SUPPORTES SUR CeO_2 SOUS L'EFFET DE LA TEMPERATURE LORS D'UN RECUIIT JUSQU'A 600°C PROPOSE D'APRES LES OBSERVATIONS EFFECTUEES SUR L'ECHANTILLON AU@CUBES05. IL EST CONSTRUIT SUR LA BASE DES RESULTATS DE COLORIMETRIE EN TEMPERATURE ET DE SPECTROSCOPIE RAMAN AVANT ET APRES RECUIIT PRESENTES FIGURE 3-5 ET FIGURE 3-6	82
FIGURE 3-8 : SCHEMA RESUMANT LE MECANISME DE COALESCENCE ET DE REORGANISATION DE « GROS » ILOTS D'OR SUPPORTES SUR CeO_2 SOUS L'EFFET DE LA TEMPERATURE LORS D'UN RECUIIT JUSQU'A 600°C PROPOSE D'APRES LES OBSERVATIONS EFFECTUEES SUR L'ECHANTILLON AU@CUBES06. IL EST CONSTRUIT SUR LA BASE DES RESULTATS DE COLORIMETRIE EN TEMPERATURE ET DE SPECTROSCOPIE RAMAN AVANT ET APRES RECUIIT PRESENTES FIGURE 3-5 ET FIGURE 3-6	83
FIGURE 3-9 : CLICHE DE MET ILLUSTRANT L'EVOLUTION DE LA MORPHOLOGIE DES PARTICULES CUBIQUES ET DES ILOTS SUPPORTES APRES L'EXPERIENCE DE MESURES COLORIMETRIQUES IN SITU EN TEMPERATURE (JUSQU'A 600°C). IL EST REMARQUABLE QUE DES ILOTS SUPPORTES PERDURENT APRES UN RECUIIT A AUSSI FORTE TEMPERATURE. LES FLECHES BLANCHES INDIQUENT LA PRESENCE D'ILOTS D'OR DE TAILLES DIFFERENTES.	84
FIGURE 3-10 : GRAPHIQUE PERMETTANT LA COMPARAISON DE LA TAPD SUR DEUX DIFFERENTS SUPPORTS (CUBES ET OCTAEDRES DE CeO_2), COMPTE-TENU DU DESACCORD PARAMETRIQUE, CALCULE A PARTIR DES VALEURS DE PARAMETRE DE MAILLE FOURNIES DANS LE TABLEAU 10 . ON COMPARE ICI LES TAPD POUR DIFFERENTS METAUX SUPPORTES.	87
FIGURE 3-11 : GRAPHIQUE PERMETTANT LA COMPARAISON DE LA TAPD SUR DEUX MORPHOLOGIES DE SUPPORT (CUBES ET OCTAEDRES), COMPTE-TENU DU DESACCORD PARAMETRIQUE, CALCULE A PARTIR DES VALEURS DE PARAMETRE DE MAILLE FOURNIES DANS LE TABLEAU 3-1 . ON COMPARE ICI LES TAPD POUR DIFFERENTES SUBSTITUTIONS DU SUPPORT. LA COLONNE NOTEE Ce INDIQUE LES VALEURS POUR CeO_2 PUR POUR COMPARAISON. LES DEUX COLONNES NOTEES Ce-X1 ET Ce-X2 PRESENTENT DES VARIATIONS ARBITRAIRES VOLONTAIREMENT IMPORTANTES DU PARAMETRE DE MAILLE DU SUPPORT POUR EN MONTRER L'EFFET.	88
FIGURE 0-1 : PHOTO LEGENDEE DU FOUR MARS5 [®] QUI A ETE UTILISE LORS DE LA THESE. IL EST A NOTER QUE SEUL LE REACTEUR DE CONTROLE EST PRESENTE ICI. LES AUTRES REACTEURS, S'IL Y EN A, N'ONT PAS DE CAPTEURS DEDIES DE TEMPERATURE OU DE PRESSION, ET IL EST DONC IMPOSSIBLE D'EXACTEMENT CONNAITRE LES CONDITIONS QUI Y REGNENT DURANT LA SYNTHESE. ON ASSUME DONC QU'ELLES SONT IDENTIQUES A CELLES REGNANT DANS LE REACTEUR DE CONTROLE, CE QUI N'EST PAS TOUJOURS LE CAS.	94
FIGURE 0-2 : PHOTOS LEGENDEE DU FOUR MONOWAVE [®] QUI A ETE UTILISE LORS DE LA THESE. PAR SOUCI DE CLARTE, TOUS LES TYPES DE REACTEURS EXISTANTS SONT PRESENTES, MAIS SEULS LES REACTEURS BORROSILICATE DE 30 ET 10 ML ON ETE UTILISES DURANT LES TRAVAUX PRESENTES ICI.	95
FIGURE 0-3 : PHOTOS LEGENDEE DU FOUR MASTERWAVE [®] QUI A ETE UTILISE LORS DE LA THESE.	96
FIGURE 0-4 : SPECTRES RAMAN COMPLETS DES ECHANTILLONS AU/CUBES CeO_2 PRESENTES FIGURE 3-7 . L'ECHANTILLON AU CUBES 05 COMPREND LES ILOTS D'AU LES PLUS PETITS, ET ADOPTE UN COMPORTEMENT ELASTIQUE. L'ECHANTILLON AU CUBES 06 COMPREND LES ILOTS D'AU LES PLUS GRAS, ET ADOPTE UN COMPORTEMENT PLASTIQUE.	98

Listes des tableaux

TABLEAU 2-1 : TABLEAU RESUMANT LES CONDITIONS DE SYNTHÈSE DES NANOPARTICULES OCTAÉDRIQUES DE CeO ₂ OBSERVÉES AU COURS DE CETTE THÈSE.	35
TABLEAU 2-2 : TABLEAU RESUMANT LES CONDITIONS DE SYNTHÈSE DES NANOPARTICULES DE CeO ₂ DE MORPHOLOGIE BATONNET OBSERVÉES AU COURS DE CETTE THÈSE. LES DIFFÉRENTES PROPORTIONS DE BASES ESSAYÉES SONT DONNÉES.	36
TABLEAU 2-3 : TABLEAU RESUMANT LES CONDITIONS DE SYNTHÈSE DES NANOPARTICULES DE MORPHOLOGIES CUBIQUES DE CeO ₂ OBSERVÉES AU COURS DE CETTE THÈSE. LES DIFFÉRENTES PROPORTIONS DE BASES ESSAYÉES SONT DONNÉES.	36
TABLEAU 2-4 : COMPARAISON DES CONDITIONS AUXQUELLES SONT SOUMISES LES PARTICULES LORS DE LA SYNTHÈSE DE CUBES, DES MODÉLISATIONS ET DES EXPÉRIENCES DE MET.	46
TABLEAU 2-5 : TABLEAU RESUMANT LES CONDITIONS DE SYNTHÈSE POUR TOUS LES ESSAIS DE DU PLAN D'EXPÉRIENCE DÉCRIT CI-DESSUS. LE BUT EST DE VÉRIFIER L'INFLUENCE DES PROPORTIONS DE BASES SUR LA TAILLE DES CUBES SYNTHÉTISÉS, ET D'ÉVENTUELS AUTRES PARAMÈTRES JOUANT UN RÔLE.	48
TABLEAU 2-6 : CONDITIONS DE SYNTHÈSE POUR LA SYNTHÈSE D'OCTAÈDRES EN MICRO-ONDES (CF. FIGURE 2-19). LA MENTION AVQP SIGNIFIE « AUSSI VITE QUE POSSIBLE », ET EST ASSIMILABLE ICI À L'INERTIE THERMIQUE DU MATÉRIEL UTILISÉ.	66
TABLEAU 3-1 : TABLEAU PRÉSENTANT LES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES DE MAILLE AYANT ÉTÉ UTILISÉS POUR LE CALCUL DES DESACCORDS PARAMÉTRIQUES THÉORIQUES ET DES TAILLES D'ÎLOT MÉTALLIQUE À L'APPARITION DE LA PREMIÈRE DISLOCATION PRÉSENTES DANS LES DEUX GRAPHIQUES SUIVANTS FIGURE 3-10 ET FIGURE 3-11. LES PARAMÈTRES DES MÉTAUX SONT CEUX FOURNIS PAR LES TABLES INTERNATIONALES DE CRISTALLOGRAPHIE ET CEUX DES OXYDES SONT CEUX OBSERVÉS EN MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À TRANSMISSION LORS DES DIFFÉRENTS TRAVAUX EFFECTUÉS AU SEIN DU LABORATOIRE (REF. 3 ET 47).....	86
TABLEAU 0-1 : LISTE DE TOUS LES COMPOSÉS UTILISÉS LORS DES SYNTHÈSES PRÉSENTÉES DANS CETTE THÈSE, AINSI QUE DE LEURS FOURNISSEURS ET CARACTÉRISTIQUES PRINCIPALES.	92

Références

1. Mirzaei, A. & Neri, G. Microwave-assisted synthesis of metal oxide nanostructures for gas sensing application: A review. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **237**, 749–775 (2016).
2. Mishra, R. R. & Sharma, A. K. Microwave-material interaction phenomena: Heating mechanisms, challenges and opportunities in material processing. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **81**, 78–97 (2016).
3. Féral-Martin, C. Influence de la morphologie d'oxydes à base de cérium sur les relations (micro)structures / propriétés. (2010).
4. Moog, I. *et al.* Local organization of Fe³⁺ into nano-CeO₂ with controlled morphologies and its impact on reducibility properties. *Journal of Materials Chemistry A* **2**, 20402–20414 (2014).
5. Dahal, N., Garcia, S., Zhou, J. & Humphrey, S. M. Beneficial effects of microwave-assisted heating versus conventional heating in noble metal nanoparticle synthesis. *ACS Nano* **6**, 9433–9446 (2012).
6. Joseph, S. & Mathew, B. Microwave assisted facile green synthesis of silver and gold nanocatalysts using the leaf extract of *Aerva lanata*. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **136**, 1371–1379 (2015).
7. Liu, Q. *et al.* Quantifying the Nucleation and Growth Kinetics of Microwave Nanochemistry Enabled by in Situ High-Energy X-ray Scattering. *Nano Letters* **16**, 715–720 (2016).
8. Song, C., Wu, T., Pang, C., Zhu, H. & Wang, L. Microwave-assisted synthesis of noble metal nanoparticles. *Nanjing Youdian Daxue Xuebao (Ziran Kexue Ban)/Journal of Nanjing University of Posts and Telecommunications (Natural Science)* **35**, 21–32 and 38 (2015).
9. Yang, Y. *et al.* One pot microwave-assisted synthesis of Ag decorated yolk@shell structured TiO₂ microspheres. *RSC Advances* **5**, 11349–11357 (2015).
10. Carabineiro, S. A. C. *et al.* Exotemplated ceria catalysts with gold for CO oxidation. *Applied Catalysis A: General* **381**, 150–160 (2010).
11. Carabineiro, S. A. C., Silva, A. M. T., Draic, G., Tavares, P. B. & Figueiredo, J. L. Gold nanoparticles on ceria supports for the oxidation of carbon monoxide. *Catalysis Today* **154**, 21–30 (2010).
12. Han, Z.-K. & Gao, Y. A 2D-3D structure transition of gold clusters on CeO₂-X(111) surfaces and its influence on CO and O₂ adsorption: A comprehensive DFT + U investigation. *Nanoscale* **7**, 308–316 (2014).
13. Li, J. & Li, W. Effect of preparation method on the catalytic activity of Au/CeO₂ for VOCs oxidation. *Journal of Rare Earths* **28**, 547–551 (2010).
14. Menegazzo, F. *et al.* Quantitative determination of gold active sites by chemisorption and by infrared measurements of adsorbed CO. *Journal of Catalysis* **237**, 431–434 (2006).
15. Scirè, S., Crisafulli, C., Riccobene, P. M., Patanè, G. & Pistone, A. Selective oxidation of CO in H₂-rich stream over Au/CeO₂ and Cu/CeO₂ catalysts: An insight on the effect of preparation method and catalyst pretreatment. *Applied Catalysis A: General* **417-418**, 66–75 (2012).
16. Wang, L., Zhang, L.-F., Zhong, S.-L. & Xu, A.-W. Highly uniform CeO₂ hierarchical microstructures: Facile synthesis and catalytic activity evaluation. *RSC Advances* **263**, 769–776 (2012).

17. Deshpande, S., Patil, S., Kuchibhatla, S. V. & Seal, S. Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide. *Applied Physics Letters* **87**, 1–3 (2005).
18. Hailstone, R. K., DiFrancesco, A. G., Leong, J. G., Allston, T. D. & Reed, K. J. A study of lattice expansion in CeO₂ Nanoparticles by Transmission Electron Microscopy. *Journal of Physical Chemistry C* **113**, 15155–15159 (2009).
19. Reed, K. *et al.* Exploring the properties and applications of nanoceria: Is there still plenty of room at the bottom? *Environmental Science: Nano* **1**, 390–405 (2014).
20. Renuka, N. K., Divya, T. & Jency Mohan, T. A facile route to ceria nanocubes. *Materials Letters* **141**, 107–109 (2015).
21. Tsunekawa, S., Ishikawa, K., Li, Z.-Q., Kawazoe, Y. & Kasuya, A. Origin of anomalous lattice expansion in oxide nanoparticles. *Physical Review Letters* **85**, 3340–3443 (2000).
22. Tsunekawa, S., Sahara, R., Kawazoe, Y. & Ishikawa, K. Lattice relaxation of monosized CeO_{2-x} nanocrystalline particles. *Applied Surface Science* **152**, 53–56 (1999).
23. Zhang, D., Du, X., Shi, L. & Gao, R. Shape-controlled synthesis and catalytic application of ceria nanomaterials. *Dalton Transactions* **41**, 14455–14475 (2012).
24. JCPDS File 00.34.0394. (JCPDS:).
25. Agarwal, S. *et al.* Exposed surfaces on shape-controlled ceria nanoparticles revealed through AC-TEM and water-gas shift reactivity. *ChemSusChem* **6**, 1898–1906 (2013).
26. Campbell, C. T. & Peden, C. H. F. Oxygen vacancies and catalysis on ceria surfaces. *Science* **309**, 713–714 (2005).
27. Devaiah, D., Reddy, L. H., Kuntaiah, K. & Reddy, B. M. Design of novel ceria-based nano-oxides for CO oxidation and other catalytic applications. *Indian Journal of Chemistry - Section A Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry* **51**, 186–195 (2012).
28. Goris, B., Turner, S., Bals, S. & Van Tendeloo, G. Three-dimensional valency mapping in ceria nanocrystals. *ACS Nano* **8**, 10878–10884 (2014).
29. Li, L., Chen, F., Lu, J.-Q. & Luo, M.-F. Study of defect sites in Ce_{1-x}MxO_{2-δ} (x = 0.2) solid solutions using Raman spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry A* **115**, 7972–7977 (2011).
30. Liu, Y., Li, Z., Xu, H. & Han, Y. Reverse water-gas shift reaction over ceria nanocube synthesized by hydrothermal method. *Catalysis Communications* **76**, 1–6 (2016).
31. Naganuma, T. & Traversa, E. Stability of the Ce 3+ valence state in cerium oxide nanoparticle layers. *Nanoscale* **4**, 4950–4953 (2012).
32. Nolan, M. Enhanced oxygen vacancy formation in ceria (111) and (110) surfaces doped with divalent cations. *Journal of Materials Chemistry* **21**, 9160–9168 (2011).
33. Sun, C., Li, H. & Chen, L. Nanostructured ceria-based materials: Synthesis, properties, and applications. *Energy and Environmental Science* **5**, 8475–8505 (2012).
34. Li, L., Wang, H., Zou, L. & Wang, X. Controllable synthesis, photocatalytic and electrocatalytic properties of CeO₂ nanocrystals. *RSC Advances* **5**, 41506–41512 (2015).
35. Bunluesin, T., Gorte, R. J. & Graham, G. W. Studies of the water-gas-shift reaction on ceria-supported Pt, Pd, and Rh: Implications for oxygen-storage properties. *Applied Catalysis B, Environmental* **15**, 107–114 (1998).
36. Monte, M. *et al.* Preferential oxidation of CO in excess H₂ over CuO/CeO₂ catalysts: Performance as a function of the copper coverage and exposed face present in the CeO₂ support. *Catalysis Today* **229**, 104–113 (2014).

37. Barbier Jr., J. & Duprez, D. Reactivity of steam in exhaust gas catalysis I. Steam and oxygen/steam conversions of carbon monoxide and of propane over PtRh catalysts. *Applied Catalysis B, Environmental* **3**, 61–83 (1993).
38. Beck, D. D., Sommers, J. W. & DiMaggio, C. L. Impact of sulfur on model palladium-only catalysts under simulated three-way operation. *Applied Catalysis B, Environmental* **3**, 205–227 (1994).
39. Funabiki, M., Yamada, T. & Kayano, K. Auto exhaust catalysts. *Catalysis Today* **10**, 33–43 (1991).
40. Kaspar, J., Fornasiero, P. & Graziani, M. Use of CeO₂-based oxides in the three-way catalysis. *Catalysis Today* **50**, 285–298 (1999).
41. Lan, L. *et al.* Preparation of ceria-zirconia by modified coprecipitation method and its supported Pd-only three-way catalyst. *Journal of Colloid and Interface Science* **450**, 404–416 (2015).
42. Haruta, M. *Abstracts of papers of the american chemical society* (1985).
43. Haruta, M., Kobayashi, T., Sano, H. & Yamada, N. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0°C. *Chemistry Letters* 405–408 (1987).
44. Haruta, M., Yamada, N., Kobayashi, T. & Iijima, S. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *Journal of Catalysis* **115**, 301–309 (1989).
45. Moog, I. Sur des oxydes de cérium contenant du fer nanostructurés et de morphologies contrôlées. (2012).
46. Mai, H.-X. *et al.* Shape-selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes. *J Phys Chem B* **109**, 24380–24385 (2005).
47. Ta, N., Liu, J. & Shen, W. Tuning the shape of ceria nanomaterials for catalytic applications. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis* **34**, 838–850 (2013).
48. Yuan, Q. *et al.* Controlled synthesis and assembly of ceria-based nanomaterials. *Journal of Colloid and Interface Science* **335**, 151–167 (2009).
49. Pansu, P. *À la surface des cristaux*. (2009).
50. Wulff, G. On the question of the rate of growth and dissolution of crystal surfaces (translated). *Zeitschrift fuer Kristallographie und Mineralogie* **34**, 449–530 (1901).
51. Spalla, O. Stabilité de dispersion de particules nanométriques. (1991).
52. Bugayeva, N. Synthesis and Characterization of CeO₂ Sm₂O₃ and Sm-doped CeO₂ nanoparticles with unique morphologies. (2006).
53. Bugayeva, N. & Robinson, J. Synthesis of hydrated CeO₂ nanowires and nanoneedles. *Materials Science and Technology* **23**, 237–241 (2007).
54. Li, Y. & Shen, W. Morphology-dependent nanocatalysts: Rod-shaped oxides. *Chemical Society Reviews* **43**, 1543–1574 (2014).
55. Sayle, D. C., Maicaneanu, S. A. & Watson, G. W. Atomistic models for CeO₂(111), (110), and (100) nanoparticles, supported on yttrium-stabilized zirconia. *Journal of the American Chemical Society* **124**, 11429–11439 (2002).
56. Thanh, N. T. K., Maclean, N. & Mahiddine, S. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. *Chemical Reviews* **114**, 7610–7630 (2014).
57. Milligan, W. O., Mullica, D. F. & Oliver, J. D. Rare-earth trihydroxide parameters. *Journal of Applied Crystallography* **12**, 411–412 (1979).
58. Griffiths, T. R., Hubbard, H. V. S. A. & Davies, M. J. Electron transfer reactions in non-stoichiometric ceria and urania. *Inorganica Chimica Acta* **225**, 305–317 (1994).

59. Florea, I. *et al.* Three-dimensional tomographic analyses of CeO₂ nanoparticles. *Crystal Growth & Design* **13**, 1110–1121 (2013).
60. Wu, Q. *et al.* Great influence of anions for controllable synthesis of CeO₂ nanostructures: From nanorods to nanocubes. *Journal of Physical Chemistry C* **112**, 17076–17080 (2008).
61. Cuenya, B. R. Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects. *Thin Solid Films* **518**, 3127–3150 (2010).
62. Guan, Y. *et al.* Gold stabilized by nanostructured ceria supports: Nature of the active sites and catalytic performance. *Topics in Catalysis* **54**, 424–438 (2011).
63. Song, W. & Hensen, E. J. M. Mechanistic aspects of the water-gas shift reaction on isolated and clustered Au atoms on CeO₂(110): A density functional theory study. *ACS Catalysis* **4**, 1885–1892 (2014).
64. Cardenas-Lizana, F. *et al.* An examination of catalyst deactivation in p-chloronitrobenzene hydrogenation over supported gold. *Chemical Engineering Journal* **255**, 695–704 (2014).
65. Farnesi Camellone, M. & Marx, D. Nature and role of activated molecular oxygen species at the gold/titania interface in the selective oxidation of alcohols. *Journal of Physical Chemistry C* **118**, 20989–21000 (2014).
66. Green, I. X., Tang, W., Neurock, M. & Yates, J. T. Insights into catalytic oxidation at the Au/TiO₂ dual perimeter sites. *Accounts of Chemical Research* **47**, 805–815 (2014).
67. Lin, S. D., Bollinger, M. & Vannice, M. A. Low temperature CO oxidation over Au/TiO₂ and Au/SiO₂ catalysts. *Catalysis Letters* **17**, 245–262 (1993).
68. Hutchings, G. J. Nanocrystalline gold and gold-palladium alloy oxidation catalysts: A personal reflection on the nature of the active sites. *Dalton Transactions* 5523–5536 (2008).
69. Liu, J. J. Advanced Electron Microscopy of Metal-Support Interactions in Supported Metal Catalysts. *ChemCatChem* **3**, 934–948 (2011).
70. Akita, T., Okumura, M., Tanaka, K., Kohyama, M. & Haruta, M. Analytical TEM observation of Au nano-particles on cerium oxide. *Catalysis Today* **117**, 62–68 (2006).
71. Akita, T., Okumura, M., Tanaka, K., Kohyama, M. & Haruta, M. TEM observation of gold nanoparticles deposited on cerium oxide. *Journal of Materials Science* **40**, 3101–3106 (2005).
72. Akita, T., Tanaka, K., Kohyama, M. & Haruta, M. Analytical TEM study on structural changes of Au particles on cerium oxide using a heating holder. *Catalysis Today* **122**, 233–238 (2007).
73. Majimel, J., Lamirand-Majimel, M., Moog, I., Feral-Martin, C. & Tréguer-Delapierre, M. Size-dependent stability of supported gold nanostructures onto ceria: An HRTEM study. *Journal of Physical Chemistry C* **113**, 9275–9283 (2009).
74. Fan, J., Wu, X., Ran, R. & Weng, D. Influence of the oxidative/reductive treatments on the activity of Pt/Ce_{0.67}Zr_{0.33}O₂ catalyst. *Applied Surface Science* **245**, 162–171 (2005).
75. Fan, J., Wu, X., Yang, L. & Weng, D. The SMSI between supported platinum and CeO₂-ZrO₂-La₂O₃ mixed oxides in oxidative atmosphere. *Catalysis Today* **126**, 303–312 (2007).
76. Graham, G. W., Jen, H.-W., Chun, W. & McCabe, R. W. High-temperature-aging-induced encapsulation of metal particles by support materials: Comparative results for Pt, Pd, and Rh on cerium-zirconium mixed oxides. *Journal of Catalysis* **182**, 228–233 (1999).
77. Liotta, L. F. *et al.* Influence of the SMSI effect on the catalytic activity of a Pt(1%)/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ catalyst: SAXS, XRD, XPS and TPR investigations. *Applied Catalysis B, Environmental* **48**, 133–149 (2004).

78. Stakheev, A. Y. & Kustov, L. M. Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: Modern concepts and progress in 1990s. *Applied Catalysis A: General* **188**, 3–35 (1999).
79. Yeung, C. M. Y. *et al.* Engineering Pt in ceria for a maximum metal-support interaction in catalysis. *Journal of the American Chemical Society* **127**, 18010–18011 (2005).
80. Bhatta, U. M. *et al.* Morphology and surface analysis of pure and doped cuboidal ceria nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C* **117**, 24561–24569 (2013).
81. Feng, X. *et al.* Converting ceria polyhedral nanoparticles into single-crystal nanospheres. *Science* **312**, 1504–1508 (2006).
82. Möbus, G. *et al.* Dynamics of polar surfaces on ceria nanoparticles observed in situ with single-atom resolution. *Advanced Functional Materials* **21**, 1971–1976 (2011).
83. Molinari, M., Parker, S. C., Sayle, D. C. & Islam, M. S. Water adsorption and its effect on the stability of low index stoichiometric and reduced surfaces of ceria. *Journal of Physical Chemistry C* **116**, 7073–7082 (2012).
84. Nolan, M., Grigoleit, S., Sayle, D. C., Parker, S. C. & Watson, G. W. Density functional theory studies of the structure and electronic structure of pure and defective low index surfaces of ceria. *Surface Science* **576**, 217–229 (2005).
85. Sakthivel, T. S. *et al.* Engineering of nanoscale defect patterns in CeO₂ nanorods via ex situ and in situ annealing. *Nanoscale* **7**, 5169–5177 (2015).
86. Sayle, T. X. T. *et al.* Strain and architecture-tuned reactivity in ceria nanostructures; Enhanced catalytic oxidation of CO to CO₂. *Chemistry of Materials* **24**, 1811–1821 (2012).
87. Sayle, T. X. T. *et al.* Mechanical properties of ceria nanorods and nanochains; The effect of dislocations, grain-boundaries and oriented attachment. *Nanoscale* **3**, 1823–1837 (2011).
88. Sayle, T. X. T. *et al.* Mechanical properties of mesoporous ceria nanoarchitectures. *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, 24899–24912 (2014).
89. Sayle, T. X. T. *et al.* Environment-mediated structure, surface redox activity and reactivity of ceria nanoparticles. *Nanoscale* **5**, 6063–6073 (2013).
90. Muntifering, B., Dingreville, R., Hattar, K. & Qu, J. Electron Beam Effects during In-Situ Annealing of Self-Ion Irradiated Nanocrystalline Nickel. *MRS Online Proceedings Library* **1809**, 1–6 (2015).
91. Wang, C. M. *et al.* Electron beam-induced thickening of the protective oxide layer around Fe nanoparticles. *Ultramicroscopy* **108**, 43–51 (2007).
92. Winterstein, J. P. & Carter, C. B. Electron-beam damage and point defects near grain boundaries in cerium oxide. *Journal of the European Ceramic Society* **34**, 3007–3018 (2014).
93. Coll. *56th edition Handbook of chemistry*. (CRC Press: 1975).
94. Sayle, T. X. T., Parker, S. C. & Catlow, C. R. A. The role of oxygen vacancies on ceria surfaces in the oxidation of carbon monoxide. *Surface Science* **316**, 329–336 (1994).
95. Nolan, M., Parker, S. C. & Watson, G. W. The electronic structure of oxygen vacancy defects at the low index surfaces of ceria. *Surface Science* **595**, 223–232 (2005).
96. Skorodumova, N. V., Baudin, M. & Hermansson, K. Surface properties of CeO₂ from first principles. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **69**, 754011–754018 (2004).
97. Burgin, J. *et al.* 3D morphology of Au and Au@Ag nanobipyramids. *Nanoscale* **4**, 1299–1303 (2012).

98. Crozier, P. A., Wang, R. & Sharma, R. In situ environmental TEM studies of dynamic changes in cerium-based oxides nanoparticles during redox processes. *Ultramicroscopy* **108**, 1432–1440 (2008).
99. Grinter, D. C. *et al.* Spillover Reoxidation of Ceria Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C* **120**, 11037–11044 (2016).
100. Sharma, V., Crozier, P. A., Sharma, R. & Adams, J. B. Direct observation of hydrogen spillover in Ni-loaded Pr-doped ceria. *Catalysis Today* **180**, 2–8 (2012).
101. Allen, G. C., Wood, M. B. & Dyke, J. M. Spectroscopic properties of some mixed-valence transitional metal chalcogenides. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **35**, 2311–2318 (1973).
102. Ivanova, S. Formation de nanoparticules d'or supportées : De la préparation à la réactivité catalytique. (2004).
103. Demessence, A. Préparation de catalyseurs à base de nanoparticules d'or supportées. *Ecole d'été du GdR Or Nano - Cap D'agde* (2016).
104. Hÿtch, M. J. & Potez, L. Geometric phase analysis of high-resolution electron microscopy images of antiphase domains: Example Cu₃Au. *Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties* **76**, 1119–1138 (1997).
105. Louis, C. & Pluchery, O. *Gold nanoparticles for physics, chemistry and biology. Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology* 1–395 (Imperial College Press: Université Pierre et Marie Curie, France, 2012).
106. Guzman, J., Carrettin, S. & Corma, A. Spectroscopic evidence for the supply of reactive oxygen during CO oxidation catalyzed by gold supported on nanocrystalline CeO₂. *Journal of the American Chemical Society* **127**, 3286–3287 (2005).
107. Jolly, J., Pavageau, B. & Tatibouët, J.-M. High throughput approach applied to VOC oxidation at low temperature. *Oil and Gas Science and Technology* **68**, 505–517 (2013).
108. Pushkarev, V. V., Kovalchuk, I. P. H. & d Itri, J. L. Probing defect sites on the CeO₂ surface with dioxygen. *J. Phys. Chem. B* **108**, 5341–5348 (2004).
109. Spanier, J. E., Feng Zhang, R. D. R. ans, Chan, S.-W. & Herman, I. P. Size-dependent properties of CeO₂-y nanoparticles as studied by Raman scattering. *Physical review B*. **64**, (2001).
110. Weber, W. H., Hass, K. C. & McBride, J. R. Raman study of CeO₂: Second-order cattering, lattice dynamics, and particles-size effects. *Physical Review B* **48**, 178–185 (1993).
111. Zhang, F. *et al.* Cerium oxide nanoparticles : Size-selective formation and structure analysis. *Applied Physics letters* **80**, 127–129 (2002).
112. Byrappa, K. Novel hydrothermal solution routes of advanced high melting nanomaterials processing. *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal of the Ceramic Society of Japan* **117**, 236–244 (2009).
113. Byrappa, K. & Adschiri, T. Hydrothermal technology for nanotechnology. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **53**, 117–166 (2007).
114. Hosokawa, S. Synthesis of metal oxides with improved performance using a solvothermal method. *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal of the Ceramic Society of Japan* **124**, 870–874 (2016).

Titre : Contribution à l'étude des systèmes nanostructurés CeO₂, Au et Au/CeO₂

Résumé : Les nanomatériaux sont de plus en plus utilisés dans de nombreuses applications, que cela soit pour la catalyse, la coloration, l'optique, etc. Pour optimiser leur utilisation, il est nécessaire de mieux comprendre les réactions et interactions ayant lieu à ces échelles. Cette thèse se propose d'essayer d'explorer les liens entre conditions de synthèse, morphologie de particules, et propriétés de celles-ci. En particulier, nous avons opté pour l'étude d'un matériau modèle : l'oxyde de cérium (IV). Les nanoparticules de CeO₂ ont été obtenues par voie de synthèse solvothermale assistée par chauffage micro-ondes. Les morphologies des nanoparticules de CeO₂ étudiées ont été : les cubes, les octaèdres et les bâtonnets, et nous avons essayé de fournir une explication à leur obtention par la voie de synthèse utilisée. De l'or a ensuite été déposé en surface des ces nanoparticules de CeO₂ et étudié par une combinaison d'études par Microscopie Électronique en Transmission et de modélisations numériques.

Mots clés : Nanoparticules, CeO₂, Au, Au/CeO₂, MET, modélisation, Synthèse solvothermale assistée par chauffage micro-ondes

Title: Contribution to the study of nanostructured CeO₂, Au, and Au/CeO₂ systems

Abstract: Nanomaterials are more and more used in various situations, such as catalysis, color, optics, etc. To optimize their use, it is necessary to better understand reactions and interactions taking place at these scales. This PhD thesis aims at exploring the links between synthesis conditions, particle morphology and their properties. In particular, we chose a to study a model-material: cerium (IV) oxide. CeO₂ nanoparticles have been obtained by microwave-heating assisted solvothermal synthesis. Morphologies obtained and studied have been: cubes, octahedrons and rods. We tried to to give an explanation on how these syntheses allowed the formation of such morphologies. Gold has then be deposited on the surface of these CeO₂ nanoparticles, and studied by a combination of Transmission Electron Microscopy studies, and computer modelizations.

Keywords: Nanoparticles, CeO₂, Au, Au/CeO₂, TEM, Computer modelling, Microwave-Heating Assisted Solvothermal Synthesis

Unité de recherche

[Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, UMR 5026, 87 Avenue Schweitzer, 3360 PESSAC]