



**HAL**  
open science

# Elaboration de poudres de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ nanostructurées et hiérarchisées : influence de la morphologie sur la détection et l'oxydation catalytique de gaz polluants

Andre Luis Lopes Moriyama

► **To cite this version:**

Andre Luis Lopes Moriyama. Elaboration de poudres de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanostructurées et hiérarchisées : influence de la morphologie sur la détection et l'oxydation catalytique de gaz polluants. Chimie inorganique. Université de Toulon; Universidade federal do Rio Grande do Norte (Natal, Brésil), 2014. Français. NNT : 2014TOUL0023 . tel-03998529

**HAL Id: tel-03998529**

**<https://theses.hal.science/tel-03998529>**

Submitted on 21 Feb 2023

**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.

**ÉCOLE DOCTORALE ED548**

**IM2NP UMR CNRS 7334**

**THÈSE** présentée par :

**André-Luis LOPES-MORIYAMA**

soutenue le : **06 novembre 2014**

pour obtenir le grade de Docteur en chimie

**Elaboration de poudres de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$   
nanostructurées et hiérarchisées;  
influence de la morphologie sur la détection  
et l'oxydation catalytique de gaz polluants.**

**THÈSE dirigée par :**

**Pr. LEROUX Christine**  
**Pr. PEREIRA de SOUZA Carlson**

Université de Toulon  
Université Fédérale Rio Grande do Norte

**JURY :**

**Pr. GIORGIO Suzanne**  
**Pr. NOVAK Miguel Alexandre**  
**Pr. SOUSA, João Fernandes**

**Dr. ARAB Madjid**  
**Dr. MADIGOU Véronique**  
**Pr. LEROUX Christine**  
**Pr. PEREIRA de SOUZA Carlson**

rapporteur, Aix Marseille Université  
rapporteur, Université Fédérale Rio de Janeiro  
membre du jury Université Fédérale Rio Grande  
do Norte  
membre du jury, Université de Toulon  
co-encadrante, Université de Toulon  
directrice de thèse, Université de Toulon  
directeur de thèse, Université Fédérale Rio  
Grande do Norte

# Sommaire

<b>Introduction</b> .....	4
<b>1. Elaboration et caractérisation de nanoparticules de <math>\text{CoFe}_2\text{O}_4</math></b> .....	6
<b>1.1. Protocole de synthèse</b> .....	6
<b>1.2. Caractérisation des poudres élaborées sans tensioactif</b> .....	6
<b>1.3. Étude de l'influence du tensioactif</b> .....	11
<b>1.4. Nanooctaèdres de <math>\text{CoFe}_2\text{O}_4</math></b> .....	21
<b>1.4.1. Hydroxyde de sodium comme agent précipitant</b> .....	21
<b>1.4.2. Triéthylamine comme agent précipitant</b> .....	25
<b>1.5. Hiérarchisation des nanooctaèdres</b> .....	27
<b>1.5.1. La production de sphères de carbone</b> .....	28
<b>1.5.2. Adsorption des nanooctaèdres à la surface des sphères de carbone</b> .....	29
<b>1.5.3. Élimination des sphères de carbone - Hiérarchisation</b> .....	31
<b>2. Propriétés catalytiques et de détection de gaz</b> .....	33
<b>2.1. Propriétés catalytiques en présence de CO</b> .....	33
<b>2.1.1. Mécanisme de conversion</b> .....	33
<b>2.1.2. Adaptation et montage du système de mesure catalytique à lit fixe</b> .....	34
<b>2.1.3. Réaction d'oxydation du monoxyde de carbone</b> .....	35
<b>2.2. Propriétés de détection de gaz</b> .....	41
<b>2.2.1. Appareillage de mesures électriques sous gaz</b> .....	42
<b>2.2.2. Sensibilité des nanooctaèdres de <math>\text{CoFe}_2\text{O}_4</math> au dioxyde d'azote</b> .....	43
<b>2.2.3. Cinétique de réponse des nanooctaèdres de <math>\text{CoFe}_2\text{O}_4</math> au dioxyde d'azote</b> ..	47
<b>2.2.4. Modélisation de la cinétique de réponse du capteur à 10 ppm de dioxyde d'azote</b>	51
<b>2.2.5. Effet de taille, effet de forme sur la détection</b> .....	53

<b>2.2.6. Réponse du capteur à 10 ppm de monoxyde de carbone.....</b>	<b>55</b>
<b>Conclusions et perspectives .....</b>	<b>58</b>
<b>Référence.....</b>	<b>60</b>

## Introduction

L'intérêt grandissant que porte l'homme à son environnement se traduit par des besoins de plus en plus importants en termes de mesure et de contrôle. Il y a notamment une forte demande en ce qui concerne le contrôle de la qualité de l'air. Parmi les nombreux gaz polluants et nocifs présents dans l'atmosphère, on peut citer le monoxyde de carbone CO, les oxydes d'azotes NO<sub>x</sub>, les hydrocarbures ou encore l'ozone. Afin d'assurer la sécurité des personnes de nouveaux systèmes de détection de gaz, sélectifs, sensibles, fiables, non polluants, et à faible coût, doivent être mis au point. Ainsi, les recherches sur de nouveaux matériaux pour capteurs de gaz concernent aussi bien la surveillance et donc la prévention de pollutions atmosphériques, comme la surveillance d'installations critiques.

L'un des verrous technologiques dans le domaine des capteurs de gaz reste à l'heure actuelle la détection sélective. Un temps de réponse court et une détection de traces de gaz dans l'atmosphère sont aussi des caractéristiques que l'on attend de nouveaux matériaux.

Les nanomatériaux ont des propriétés physico-chimiques différentes de celles du même matériau macroscopique, qui sont fonctions de la taille des grains et de leur caractéristiques structurelles [1]. Des études récentes ont montré que le temps de réponse ainsi que la sensibilité étaient grandement améliorés lorsqu'on utilisait des matériaux dit « hiérarchisés » formés par l'assemblage de nanocristaux. La pénétration des gaz serait ainsi facilitée [2].

Les oxydes métalliques déjà utilisés comme matériau sensible au gaz sont des oxydes simples comme WO<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, SnO, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO [3-7]. Ces matériaux ont montré à la fois une bonne activité catalytique et une bonne sensibilité aux gaz. Leur efficacité reste inférieure à celle des métaux précieux, mais leur coût de fabrication est plus faible. Afin d'améliorer la sélectivité et la sensibilité des capteurs, des oxydes binaires de structure complexe comme des pérovskites, zéolithes et spinelles ont commencé à être étudiés. Les spinelles, les ferrites en particulier, ont montré un très bon potentiel pour des applications industrielles en tant que catalyseurs et détecteurs de gaz [8-14].

Dans ce contexte, nous avons choisi d'étudier un oxyde mixte, de fer et de cobalt, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ce composé est déjà beaucoup utilisé de part ses nombreuses propriétés : électriques, magnétiques et catalytiques mais aussi une bonne stabilité chimique et une biocompatibilité [15-17]. Grâce à l'évolution des méthodes utilisées pour la production de nanomatériaux, il est possible de contrôler les structures cristallines, les formes et la taille des grains d'oxydes. Ces caractéristiques ont un effet sur certaines de leurs propriétés, et dictent donc la direction à suivre pour l'avancement de divers domaines d'études.

Pour cette thèse, nous avons envisagé la production de ferrite de cobalt avec une morphologie bien définie, afin d'étudier l'influence de la morphologie des nanograins sur la catalyse du monoxyde de carbone (projet CAPES-COFECUB), ainsi que sur la détection d'un gaz oxydant, le NO<sub>2</sub>. Une hiérarchisation des nanograins sous forme de sphère creuse a aussi été réalisée. La voie hydrothermale a été privilégiée pour la synthèse des poudres.

Plusieurs expériences ont été réalisées, ce qui nous a permis de comprendre les mécanismes impliqués dans la croissance des grains. L'interprétation des données acquises par des images de microscopie électronique à transmission en basse et en haute résolution, associés à des connaissances géométriques et cristallographiques a permis de déterminer la forme des nanoparticules.

De la diffraction de rayons X et d'électrons dans une zone sélectionnée, ainsi que de la spectroscopie à dispersion d'énergie, des analyses thermogravimétriques et de la microscopie électronique à balayage ont également été utilisées pour caractériser les poudres obtenues.

Ce mémoire de thèse se présente sous la forme de 2 chapitres, l'un sur l'élaboration et la caractérisation des nanopoudres de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et l'autre sur leurs propriétés de catalyse et de détection.

Une version plus exhaustive de ce mémoire a été rédigée en langue portugaise.

## **1. Elaboration et caractérisation de nanoparticules de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$**

### **1.1. Protocole de synthèse**

Pour la préparation des poudres de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  par voie hydrothermale, le nitrate de fer (III) nonahydraté  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (98%) et le nitrate de cobalt (II) hexahydraté  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (98%) ont été utilisés en tant que sources d'ions métalliques. L'hydroxyde de sodium (NaOH, 98%) et le triéthylamine (TEA, 99%) ont été utilisés comme régulateurs de pH et agents précipitants. Le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB + 98%) a été utilisé comme tensioactif et son influence sur la croissance des grains a été étudiée. L'eau désionisée a servi de milieu de réaction. Dans un mode opératoire typique, les quantités de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ont été dissoutes séparément dans 15 ml d'eau désionisée. Ces quantités sont calculées pour obtenir le rapport atomique Co/Fe correspondant à la formule  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Les solutions sont ensuite mélangées et agitées pendant 15 minutes à température ambiante. Le pH de la solution résultante est contrôlé et ajusté par l'ajout de NaOH ou de TEA goutte à goutte. Une fois que la valeur choisie du pH est atteinte, la solution est agitée pendant 30 minutes, puis elle est transférée dans un autoclave. Ce dernier est introduit dans un four pendant 6, 12 ou 24 h à des températures variant de 120 à 260°C.

Après refroidissement, la poudre de ferrite obtenue est séparée de la solution par centrifugation ou à l'aide d'un aimant, puis elle est lavée plusieurs fois avec de l'eau désionisée, et ensuite séchée pendant 10 heures à 70 °C. Lors des synthèses avec tensioactif, la quantité de CTAB est dissoute dans 30 ml d'eau désionisée, et les quantités de nitrate de cobalt et de fer sont ajoutées à cette solution. Les autres conditions expérimentales sont maintenues identiques.

Différentes conditions de synthèse ont été testées (masse de CTAB, durée et température de réaction, pH du milieu réactionnel et concentration des réactifs) afin d'étudier leur influence sur la morphologie des grains de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

### **1.2. Caractérisation des poudres élaborées sans tensioactif**

La liste des échantillons élaborés sans tensioactif ainsi que les conditions expérimentales sont données dans le tableau 1.1.

Tableau 1.1 - liste des échantillons élaborés sans tensioactif

Échantillon	Température de réaction (°C)	Temps de réaction (heures)	Concentration des réactifs (g/ml)	pH (-)
B36	120	6	0,047	12
B30	120	12	0,047	12
B17	120	24	0,047	12
B28	140	24	0,047	12
B13	160	24	0,047	12
B26	160	24	0,047	13
B24	160	24	0,047	10
B11	160	24	0,014	12
B19	160	24	0,007	12
B18	160	24	0,01	12
B12	260	24	0,071	12

Les poudres ont été caractérisées par microscopies électroniques à balayage (MEB) et à transmission (MET) et par diffraction de rayons -X. La spectroscopie dispersive en énergie (EDS), couplée aux microscopes, a également permis l'analyse chimique des échantillons.

#### **Morphologie et taille des grains :**

Les images MEB de la figure 1.1 montrent quelques exemples de poudres élaborées sans tensioactif. Dans ces échantillons, il existe deux populations de grains. Ces deux populations se distinguent par leur taille et leur forme. Les grains de petite taille sont difficiles à imager en microscopie électronique à balayage, ils sont sous forme d'amas et leur forme n'est pas bien définie. Les plus gros grains ont une forme qui évolue en fonction de la température de réaction. A 120°C, ils ont une forme de bâtonnet (figure 1.1b) ; à 140°C, ils se transforment en polyèdres puis en cubes à 160°C (figure 1.1d). Les images obtenues par électrons rétrodiffusés (figure 1.1e) montrent un contraste différent pour ces gros grains ce qui indique qu'ils ont une composition chimique différente.

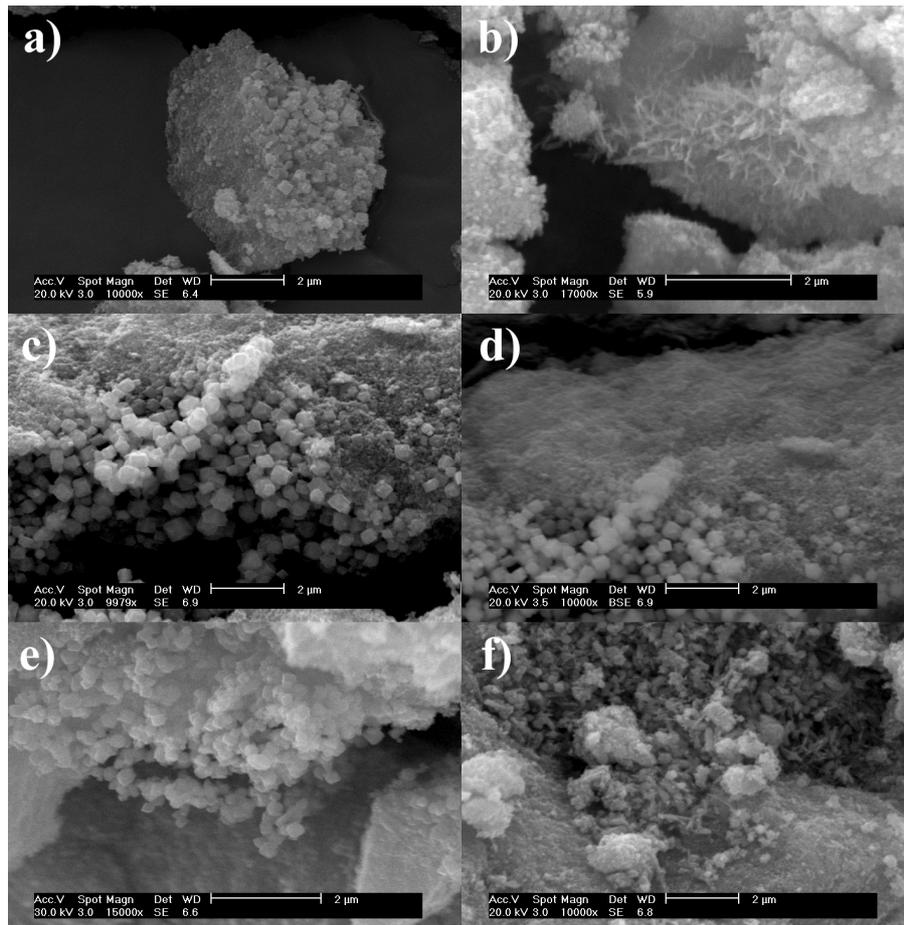


Figure 1.1 - Images de microscopie électronique à balayage en électrons secondaire des échantillons a) B11, b) B17, c) B36, d) B26, e) image en électrons rétrodiffusés de l'échantillon B26, f) B28

La microscopie électronique à transmission a permis d'observer à de plus forts grossissements les petits grains de poudre (figure 1.2). Ces images permettent l'estimation de la forme des grains. Les différentes projections de grains donnent des formes de cubes, de rectangles, de triangles, d'hexagones tronqués, et d'octaèdres.

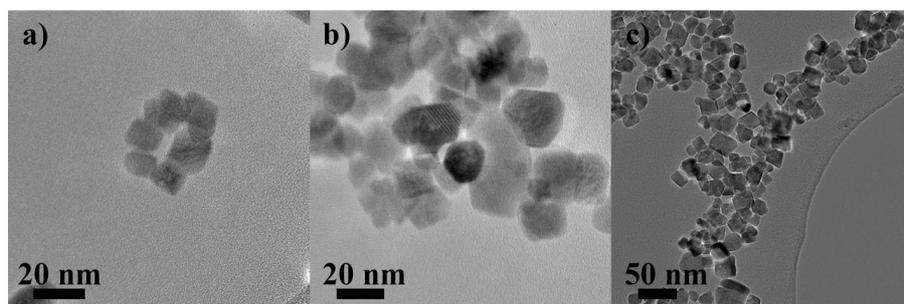


Figure 1.2 - Images MET de grains de poudre à plus forts grossissements de l'échantillon

B13

Le temps et le pH de la réaction, ainsi que la concentration des réactifs n'ont pas d'influence sur la forme de ces grains. Toutefois, l'augmentation de la concentration des réactifs entraîne une diminution proportionnelle de la taille moyenne des grains. A contrario, lorsque le temps de réaction augmente, la taille moyenne des grains augmente elle aussi.

### Structure cristalline des poudres.

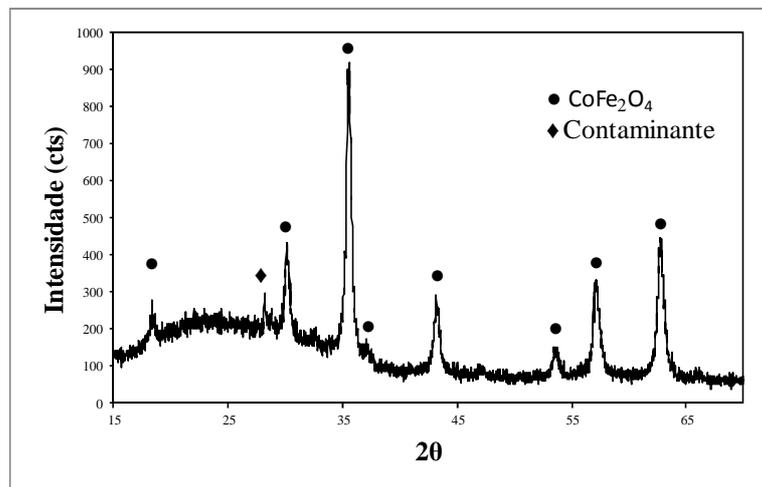


Figure 1.3 – Diagramme de diffraction des rayons X

La figure 1.3 est un exemple de diagramme obtenu, les pics sont bien définis ce qui prouve que les poudres sont bien cristallisées, la majorité des pics s'indexent suivant la structure spinelle  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (fichier standard ICDD 22-1086). Il y a aussi un pic supplémentaire de plus faible intensité, ce qui caractérise la présence d'une autre phase. Il n'a pas été possible de l'identifier par diffraction des rayons X.

Des études complémentaires en diffraction électronique ont été effectuées sur les deux familles de grains observés au MEB (amas de grains nanométriques et bâtonnets). Les grains de petite taille (de l'ordre de quelques nanomètres) sont agglomérés (figure 1.4a), par conséquent le cliché de diffraction associé est constitué d'anneaux ponctués (figure 1.4b). Les distances réticulaires calculées correspondent toutes à celles de la structure spinelle  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

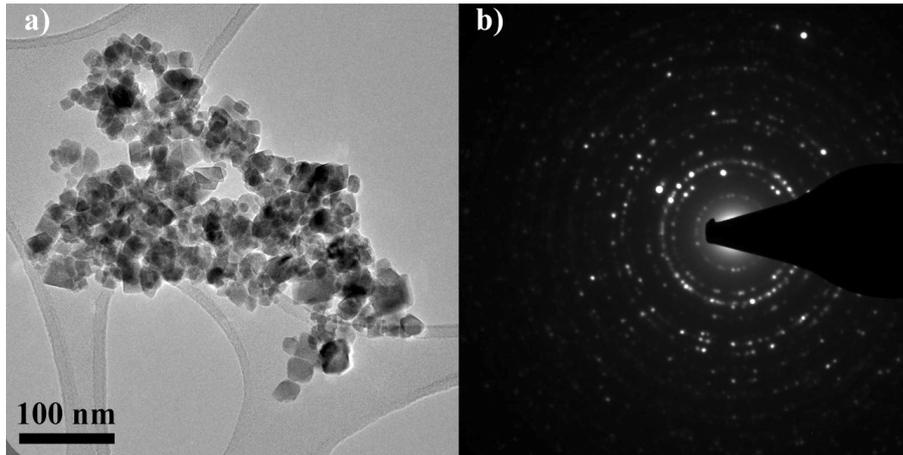


Figure 1.4 : a) Image MET de petits grains de la poudre B12 et b) cliché de diffraction polycristallin associé.

La diffraction électronique a aussi permis de déterminer la structure des plus gros grains. La figure 1.5a montre, à côté d'un amas de petits grains, deux grains en forme de bâtonnet. Le cliché de diffraction associé (encart figure 1.5a) s'indexe dans une structure orthorhombique avec un axe de zone [001]. Cette structure est caractéristique de la goéthite  $\text{FeO(OH)}$ , un contaminant souvent rencontré lors de la production de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . C'est cette phase qui donne le pic de diffraction de faible intensité observé en diffraction de rayons-X (Figure 1.3).

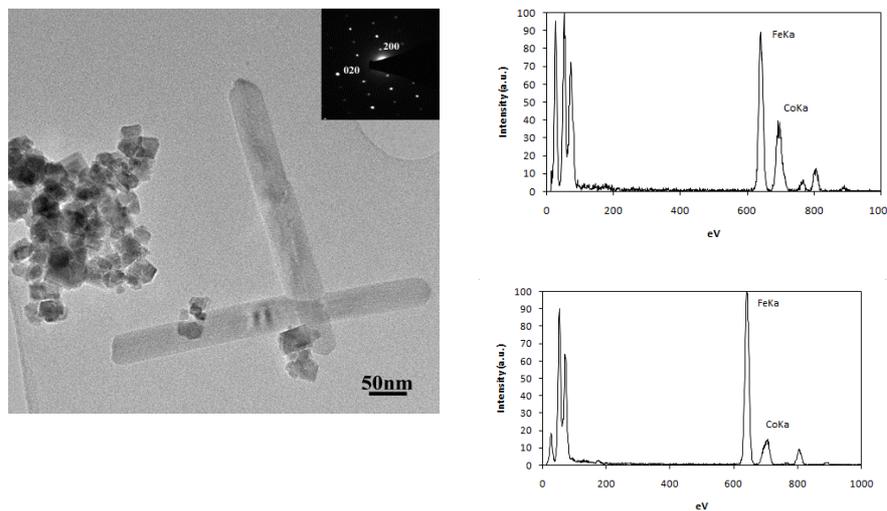


Figure 1.5 : a) Image MET de l'échantillon B17 (En encart : cliché de diffraction d'un des bâtonnets. b) spectre EDS de l'amas de petits grains c) spectre EDS d'un bâtonnet

Un autre exemple est celui de l'échantillon B13 (Figure 1.6) pour lequel les grains de goéthite sont sous forme de polyèdres et de cubes.

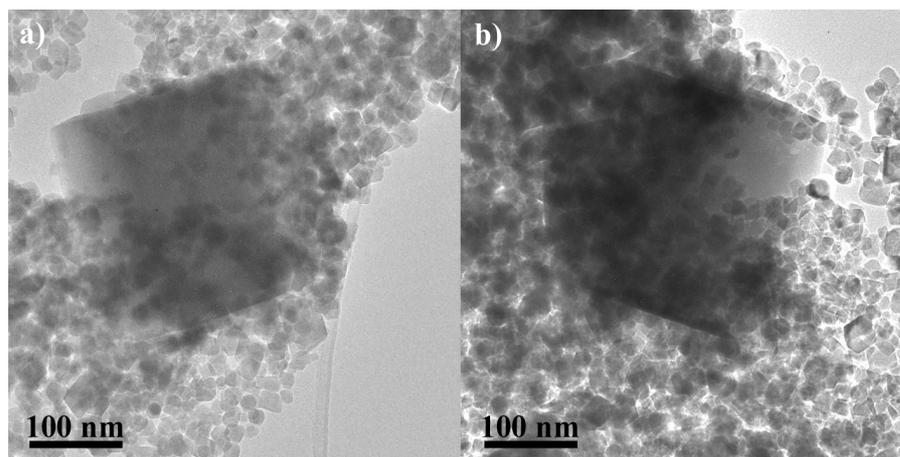


Figure 1.6 - Images MET d'amas de grains de l'échantillon B13

La limite de détection du diffractomètre de rayons X, dans les conditions utilisées, est de 5% en masse. Le diffractogramme de l'échantillon B13 ne présente pas de pics supplémentaires à ceux de la phase spinelle mais comme des grains de goethite ont été détectés en MET, on peut dire que la concentration en phase secondaire ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) est inférieure à 5% en masse. La présence et la quantité de goethite sont liées aux concentrations de réactifs : pour les plus faibles concentrations (échantillon B19) le contaminant est détecté par diffraction X, tandis que pour les concentrations les plus élevées (échantillon B13), il n'existe aucun pic supplémentaire qui le caractérise, il a seulement été observé par MET.

#### **Composition chimique :**

Les deux types de particules ont été analysés par spectroscopie dispersive en énergie (EDS). Les analyses des nanograins ont été réalisées sur 10 régions différentes et indiquent une composition atomique moyenne de 67% en fer et 33% en cobalt (figure 1.5b). Ces résultats sont en accord avec le rapport Fe/Co prévu pour  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Les analyses effectuées sur les grains les plus gros donnent un pourcentage très fort en fer (figure 1.5c) ce qui confirme la goethite comme phase déterminée par diffraction de rayons X et diffraction électronique.

### **1.3. Étude de l'influence du tensioactif**

L'utilisation de tensioactif lors de synthèse de nanopoudres est très fréquente [18], elle permet entre autre de contrôler la croissance des grains. Dans le cadre de cette étude, c'est le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) qui a été choisi. Les conditions de synthèse

sont les mêmes que celles utilisées pour l'échantillon B13 (sans CTAB), car cet échantillon est considéré comme étant le plus pur. Deux échantillons ont été élaborés en présence de différentes quantités de CTAB. Le mélange réactionnel pour l'échantillon B43 contient 0,95 g de tensioactif et 1,74 g pour B47. L'influence de l'agent tensioactif sur les caractéristiques chimiques et structurales des poudres a été analysée.

### **Influence sur la pureté de la poudre**

Par microscopies électroniques à balayage et à transmission, nous avons vérifié la présence ou non de contaminants dans les échantillons B43 et B47. Les grains analysés ont tous la structure cristalline spinelle et présentent le rapport Fe/Co correspondant à la phase  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , aucun grain présentant un fort pourcentage de fer n'a été trouvé. Dans un premier temps, on peut donc dire que l'utilisation du CTAB a amélioré la pureté de la poudre produite par voie hydrothermale en empêchant la formation de la phase secondaire goethite.

Pour expliquer l'influence du CTAB sur la pureté des échantillons, il est nécessaire d'analyser les réactions chimiques impliquées dans la formation de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  via le procédé hydrothermal. Les réactions les plus probables que l'on peut observer, dans les conditions utilisées pour produire les échantillons B13, B43 et B47, sont répertoriées dans le tableau 1.2.

Tableau 1.2 - Mécanisme de formation de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  par voie hydrothermale

<b>Equation</b>	<b>Étape</b>
$2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 6\text{NaOH} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_{3,\text{sol}} + 6\text{NaNO}_{3,\text{aq}} + 18\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}$ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_{2,\text{sol}} + 2\text{NaNO}_{3,\text{aq}} + 6\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}$	1
$2\text{Fe}(\text{OH})_3 + (6\text{NaOH} \text{ or } 6\text{H}_2\text{O}) \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_6^{3-} + (6\text{Na}^+ \text{ or } \text{H}^+)$ $\text{Co}(\text{OH})_2 + (2\text{NaOH} \text{ or } 2\text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_4^{2-} + (2\text{Na}^+ \text{ or } \text{H}^+)$	2
$2\text{Fe}(\text{OH})_6^{3-} + \text{Co}(\text{OH})_4^{2-} + (8\text{Na}^+ \text{ or } \text{H}^+) \rightarrow \text{CoFe}_2\text{O}_4 +$ $+ (8\text{NaOH} \text{ or } 8\text{H}_2\text{O}) + 4\text{H}_2\text{O}$	3
$2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + (16\text{NaOH} \text{ or } 16\text{H}_2\text{O}) \rightarrow$ $\rightarrow \text{CoFe}_2\text{O}_{4,\text{sol}} + 8\text{NaOH}_{\text{aq}} + 8\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}} + 6\text{NaNO}_{3,\text{aq}} + 18\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}$	Equation générale

La première réaction a lieu lors de l'addition de NaOH à une solution contenant des nitrates de fer et de cobalt, ce qui produit des hydroxydes  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  et  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,

respectivement, comme indiqué dans l'étape 1 du tableau 1.2. Lorsque le pH est égal à 12, la concentration de NaOH est légèrement supérieure à la quantité stoechiométrique nécessaire pour produire les hydroxydes. L'excès de NaOH va conduire à la formation d'une partie des ions hydroxydes, l'autre partie des ions étant formée par hydrolyse (étape 2). Lorsqu'ils sont soumis à un traitement hydrothermal, les ions  $\text{Fe}(\text{OH})_6^{3-}$  et  $\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}$  réagissent pour former  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . L'excès de NaOH est libéré dans le milieu réactionnel avec l'eau. Ces réactions sont présentées dans le tableau 1.2 à l'étape 3, et décrivent ce qui se passe lors de la synthèse des échantillons.

Les réactions qui interviennent lors de la synthèse des échantillons B43 et B47 doivent impliquer les molécules de CTAB. En milieu aqueux, cette molécule est hydrolysée sous la forme  $\text{CTA}^+\text{B}^-$ . En raison de leur charge, les cations  $\text{CTA}^+$  sont attirés électrostatiquement par les ions hydroxydes chargés négativement. En entourant les ions hydroxydes, les molécules de CTAB agissent comme une barrière, empêchant certaines réactions de se produire [19]. Pour les échantillons B43 et B47, le CTAB empêche la transformation de  $\text{Fe}(\text{OH})_6^{3-}$  en  $\text{FeO}(\text{OH})$ , ce composé précédemment identifié comme contaminant lors de la synthèse de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Si les interactions entre les ions  $\text{CTA}^+$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_6^{3-}$  /  $\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}$  sont suffisamment importantes, les molécules de CTAB risquent de rester à la surface des grains de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et un simple rinçage ne suffira pas à les éliminer. Ceci a effectivement été observé par microscopie électronique à transmission (figure 1.7). Sur cette image, on note la présence d'une couche amorphe autour des grains, elle est attribuée à l'agent tensioactif CTAB.

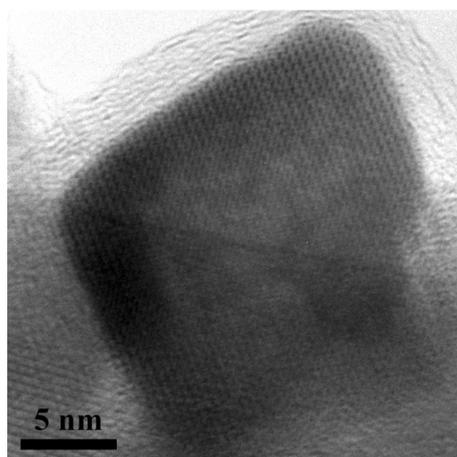


Figure 1.7 - Image MET d'un grain de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  entouré d'une couche amorphe

Pour éliminer les molécules de CTAB de la poudre produite, il est donc nécessaire de calciner l'échantillon sous une atmosphère oxydante. La température optimale de calcination

de la poudre, déterminée par analyse thermogravimétrique, est de 300°C. Deux échantillons de poudre B47 ont été comparés par analyse thermogravimétrique : après rinçage à l'eau et à l'éthanol, l'un a été séché à 70°C et l'autre calciné à 300°C. Les courbes de perte de masse obtenue sont représentées sur la figure 1.8.

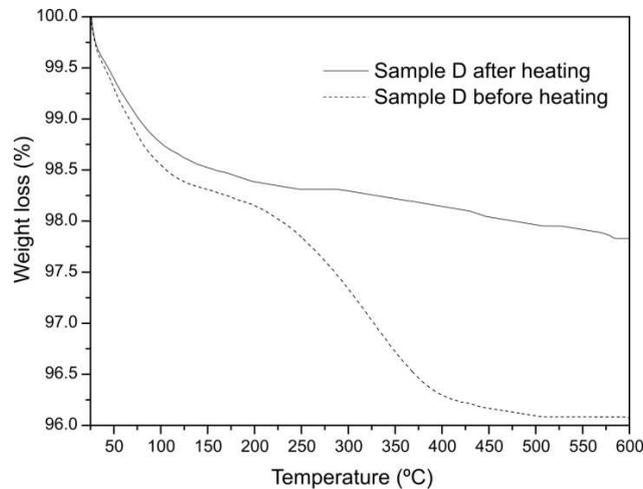


Figure 1.8 - Courbes d'analyse thermogravimétrique, obtenues pour l'échantillon B47 avant et après traitement thermique

Pour l'échantillon B47 séché à 70°C, une petite perte de masse (1,5%) est détectée aux températures comprises entre 25°C et 175°C. Ceci peut être attribué à l'élimination des gaz adsorbés tels que O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. Une autre perte de masse, d'environ 2,5%, commence entre 175°C et 200°C, elle atteint un maximum entre 250°C et 350°C, et s'arrête autour de 400°C, ce qui est typique de la décomposition du CTAB [20,21]. Aucune perte de masse n'a été observée pour des températures plus élevées. Pour le même échantillon calciné à 300°C pendant 10 heures, la poudre ne présente aucune perte de masse entre 175°C et 400°C, ce qui indique qu'il n'y a pas de molécules de CTAB au sein de la poudre. Ce fait a été confirmé par les observations MET qui ont montré qu'il n'y avait pas de couche amorphe en surface des grains préalablement calcinés. Sur ces mêmes images, il n'a pas été noté d'augmentation significative de la taille des grains ce qui indique que la température de calcination n'est pas suffisamment élevée pour provoquer la croissance des grains.

### **Influence sur la taille des grains**

Les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons B13, B43 et B47 sont présentés dans la figure 1.9. Seuls les pics de la phase CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ICDD 22-1086) sont présents. Le bruit de fond est faible, les pics sont bien définis et larges ce qui est caractéristique de matériaux bien cristallisés et de taille nanométrique.

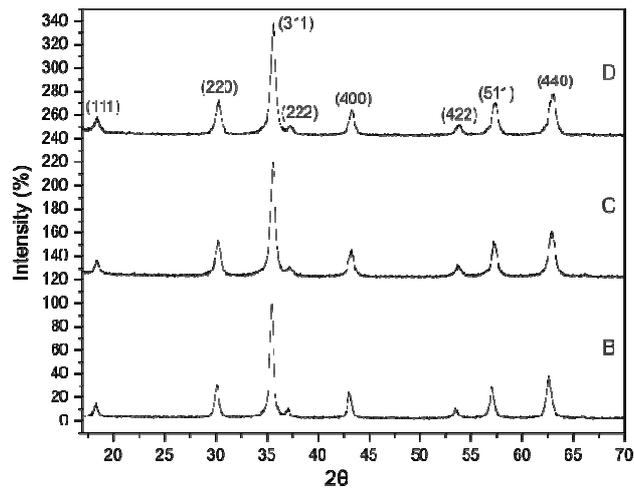


Figure 1.9 - Diffractogrammes de rayons X des échantillons B13 (B), B43 (C) et B47 (D)

Si on compare les trois diagrammes, on remarque une augmentation de la largeur des pics de diffraction pour les échantillons préparés avec CTAB (C, D) par rapport aux pic de diffraction de la poudre préparée sans CTAB (B). Cet élargissement peut être dû à une diminution de la taille de grain et/ou à une augmentation de la microdéformation de la structure cristalline de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

La taille moyenne des grains (D) et la microdéformation de la structure cristalline ( $\epsilon$ ) des échantillons B13, B43 et B47 ont été déterminées par l'analyse des profils de pics de diffraction suivant les méthodes de Williamson-Hall (WH) et de Halder-Wagner-Langford (HWL). Ces modèles sont basés sur le fait que la dépendance angulaire de l'élargissement des pics est différente suivant qu'il s'agit d'un effet de taille ou de déformation.

La relation utilisée dans le modèle WH s'écrit :

$$\beta^* = 1/D + \epsilon \sin \theta / \lambda, \text{ avec } \beta^* = (\beta \cos \theta / \lambda),$$

$\beta$  représente la largeur intégrale d'un pic de diffraction, corrigée de la largeur instrumentale,  $\theta$  l'angle de Bragg, et  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement X.

La relation de HWL s'écrit :

$$(\beta^*/d^*)^2 = 1/D (\beta^*/d^{*2}) + (\epsilon/2)^2, \text{ avec } d^* = (2 \sin \theta / \lambda)$$

Les diagrammes de WH et de HWL sont représentés sur la figure 1.10a et 10b, respectivement.

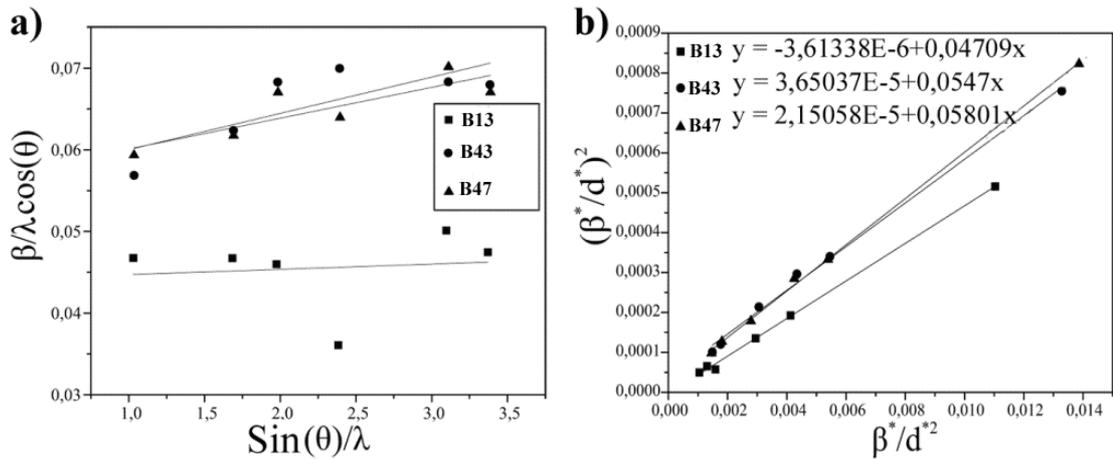


Figure 1.10 – diagrammes de Williamson-Hall (a) et de Halder-Wagner-Langford (b) pour les poudres B13, B43 et B47

Une régression linéaire sur ces diagrammes permet de déterminer la taille des grains et la microdéformation. Le modèle de Williamson-Hall est pertinent lorsque les grains sont isotropes et que la microdéformation est uniforme dans tous les plans cristallographiques. Il est plutôt indicatif, car il présuppose que l'effet de taille comme les distortions produisent un profil lorentzien, ce qui n'est pas le cas pour les microdéformations. Les droites de la figure 1.10a montrent que le modèle de WH n'ajuste pas les données des échantillons B13, B43 et B47. Le degré d'ajustement du modèle ( $R^2$ ) est inférieur à 0,7 pour tous les échantillons. Le mauvais coefficient de régression linéaire indique une anisotropie dans la forme des cristallites et/ou dans la microdéformation. La pente très faible pour l'échantillon B13 (sans CTAB) indique néanmoins qu'il y a très peu de micro déformations dans les grains cristallins de cet échantillon.

Dans le modèle de Halder-Wagner-Langford (HWL ou Modèle *Size-Strain Plot*, en anglais), la composante lorentzienne du pic de diffraction est attribuée à l'effet de taille, et la composante gaussienne aux microdéformations. Ce modèle, plus précis, permet ainsi de mieux décorréliser les deux effets. Le modèle HWL ajuste correctement les données expérimentales des échantillons B13, B43 et B47. Le degré de l'ajustement, dans tous les cas, est d'au moins 0,99. Les résultats de la taille moyenne ( $D$ ) et de la microdéformation ( $\epsilon$ ) des grains obtenus par les méthodes de WH et de HWL sont présentés dans le tableau 1.3.

Tableau 1.3 - Résultats des calculs de la taille et de la microdéformation des grains par les méthodes de WH et de HWL

Échantillon	Taille moyenne des grains (nm)		Microdéformation	
	WH	HWL	WH	HWL
B13	23±0.5	21	0,001	0.000±0,004
B43	18.5±0.5	18,5	0,004	0,012±0,007
B47	17±0.5	17	0,004	0,009±0,005

Les deux modèles donnent des résultats similaires en ce qui concerne la taille des grains, mais diffèrent dans l'estimation de la valeur des microdéformations. Les valeurs obtenues par HWL sont les plus fiables. Pour l'échantillon B13 (sans CTAB), la taille moyenne des grains est d'environ 22 nm, plus grande que celle des échantillons préparés avec CTAB. Ceux-ci ont des tailles moyennes de grains autour de 18 nm. Les deux modèles montrent que les grains de poudre préparés avec le tensioactif CTAB présentent des microdéformations plus importantes que ceux préparés sans tensioactif. Les échantillons B43 et B47 présentent tous deux des microdéformations de l'ordre de 0.01, donc deux à trois fois plus importantes que pour l'échantillon B13. Le CTAB introduit donc des microdéformations dans les grains de poudres, et diminue la taille des grains produits.

La taille des grains a aussi été mesurée directement à partir d'images de microscopie électronique à transmission. Pour des raisons statistiques, 300 grains ont été mesurés pour chaque échantillon. La distribution de la taille des grains est représentée en figure 1.11. Les histogrammes correspondent à une distribution de type log-normale. Ce type de distribution est communément observé dans la granulométrie des nanopoudres, et se caractérise par le fait qu'il y a beaucoup de valeurs faibles et quelques valeurs élevées. Les tailles moyennes des grains des échantillons B13, B43 et B47 sont, respectivement, de 20,5 nm, 17,7 nm et 16,3 nm, comme précédemment, on note une légère diminution de taille en présence de CTAB.

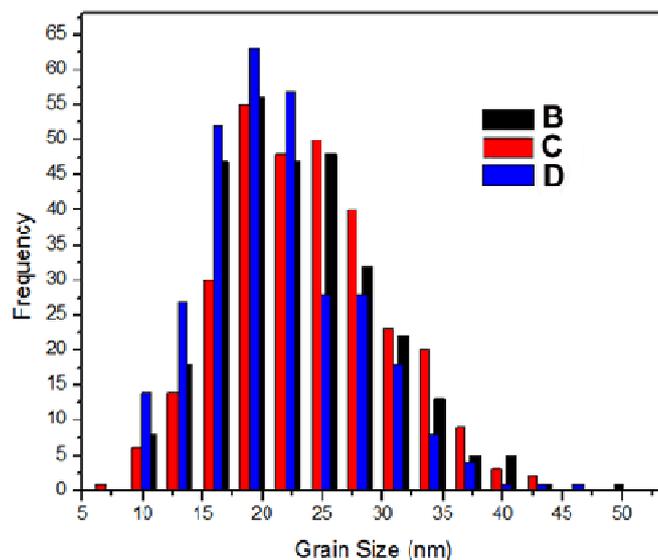


Figure 1.11 - Distribution de taille des grains des échantillons B13 (B), B43 (C) et B47 (D) mesurée d'après des images MET

Les distributions sont larges et ont à peu près le même écart-type de 1,3 nm. L'influence du CTAB sur l'écart type n'est pas significative, bien que des particules de taille supérieure à 25 nm soient rares dans les poudres préparées à l'aide d'un agent tensioactif. Les valeurs moyennes de taille de grain obtenues par mesure directe et grâce à l'analyse des pics de diffraction des rayons X sont en accord.

La présence de CTAB dans le milieu de réaction génère deux effets qui expliquent la diminution de taille des grains en fonction de sa concentration. Dans un premier temps, la molécule de CTAB se dissocie en milieu aqueux et les cations ( $\text{CTA}^+$ ) sont électrostatiquement attirés par la surface des grains d'hydroxydes de fer et de cobalt. Une fois la réaction de formation de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  achevée, les molécules de CTAB restent à la surface des grains de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , ce qui limite la coalescence des grains. Les phénomènes de coalescence étant minimisés, la croissance des grains est limitée et donc par voie de conséquence la taille moyenne des grains. Outre l'effet sur la coalescence, l'agent tensioactif réduit la tension de surface des grains, ce qui favorise leur dispersion dans le milieu. Cette dispersion augmente la distance moyenne que doivent parcourir les grains pour fusionner, produisant ainsi une limite à la croissance des grains et donc de leur taille moyenne.

### **Influence sur la distribution cationique**

La structure cristalline des échantillons B13, B43 et B47 a également été caractérisée par l'affinement des données de XRD effectué par la méthode Rietveld. Les paramètres de

réseau (a), la largeur à mi-hauteur (U, V et W), le facteur d'échelle, le paramètre d'asymétrie Rietveld, le déplacement de l'échantillon, le point central du motif de diffraction de départ (offset), la ligne de base, et la position des atomes d'oxygène (x, y, z) ont été affinés. L'occupation et le niveau d'oxydation des atomes dans les sites tétraédriques et octaédriques ont été fixés.

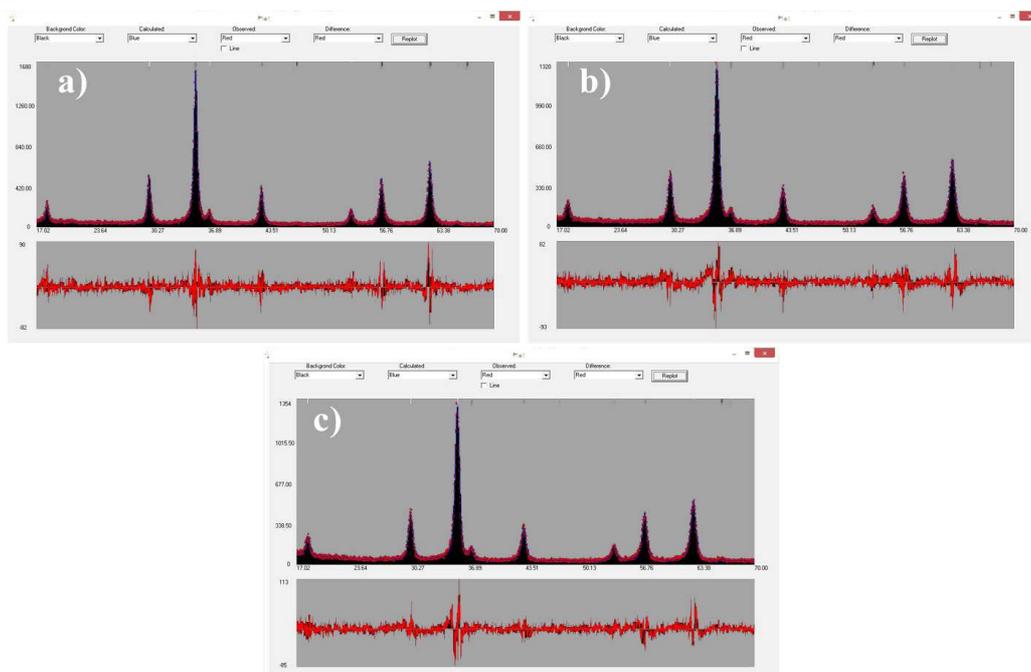


Figure 1.12 - Diffractogrammes obtenus par affinement de la structure cristalline des poudres a) B13, b) B43, c) B47, et écart résiduel

La figure 1.12 montre les diffractogrammes expérimentaux obtenus avec l'affinement ainsi que l'écart résiduel pour les échantillons B13, B43 et B47. Il est à noter que dans tous les cas, l'erreur résiduelle est faible. La largeur à mi-hauteur ainsi que la hauteur des pics expérimentaux est ajustée pour le modèle d'affinement. Dans tous les cas,  $R_{wp}$  est inférieur à 14 et  $R_{wp}/R_p < 1,4$ . Le tableau 1.4 contient les données microstructurales déterminées pour chaque échantillon. L'utilisation du CTAB provoque une diminution du paramètre de maille, et donc une diminution du volume de la maille élémentaire ainsi qu'une augmentation de la densité du matériau. Ces variations sont proportionnelles à la quantité de CTAB utilisée.

Tableau 1.4 - Paramètres de maille, densités et volumes des mailles élémentaires obtenus par affinement de la structure des échantillons B13, B43 et B47

Échantillon	Paramètre de maille (nm)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Volume de la maille élémentaire (cm <sup>3</sup> )
B13	0,83863	5,339	589
B43	0,83551	5,399	583
B47	0,83469	5,415	581

Dans le cas des ferrites de cobalt, les variations de paramètres de maille peuvent être attribuées à des variations de composition, à la distribution des cations dans les sites tétraédriques (notés A) et octaédriques (notés B) et à leur degré d'oxydation [22, 23]. Les analyses EDS ayant montré une même composition chimique pour les différentes poudres, cette différence dans les paramètres est liée à la distribution cationique. Pour la composition  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , avec des cations  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , les paramètres de maille ayant des valeurs comprises entre 0,84091 nm et 0,83702 nm indiquent l'inversion de la distribution des cations. La première valeur est typique d'une structure normale,  $[\text{Co}^{2+}]_A[\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$  et la deuxième d'une structure inverse  $[\text{Fe}^{3+}]_A[\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$  [24]. Les valeurs obtenues pour les paramètres de maille indiquent, pour les trois échantillons, une spinelle inverse. Les paramètres de maille pour les poudres préparées avec CTAB sont significativement plus faibles, ce qui s'explique par la présence de  $\text{Co}^{3+}$ . Etant donné que le degré d'oxydation du fer dans  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  est de +3, et que les conditions de la réaction ne permettent pas sa réduction en  $\text{Fe}^{2+}$ , on peut conclure, par conséquent, qu'il n'y a pas d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans la structure, et donc que la présence d'ions  $\text{Co}^{3+}$  est compensée par des lacunes d'oxygène. En effet, la neutralité de charge imposée à une ferrite de cobalt formée par une certaine quantité de  $\text{Co}^{3+}$ , et ayant un rapport de composition  $[\text{Co}] / [\text{Fe}] = 1/2$  conduit à un déficit en cations ce qui crée une structure spinelle lacunaire [25]. Les valeurs de microdéformation déterminées pour les échantillons B43 et B47 sont compatibles avec l'existence d'une telle structure lacunaire.

La présence de  $\text{Co}^{3+}$  dans B43 et B47 est due à l'effet oxydant de l'agent tensio-actif. L'effet oxydant de CTAB a été montré dans d'autres travaux par des mesures de XANES sur des nanoparticules de  $\text{SnO}_2$  dopées au cobalt [26]. Les auteurs ont identifié l'existence d'un transfert d'électrons de l'atome de cobalt (+2) vers la molécule de tensioactif.

En ce qui concerne les échantillons B43 et B47, finalement, on peut conclure que le CTAB a un effet modéré sur la taille des nanoparticules, mais qu'il influence plus fortement l'état d'oxydation du cobalt ce qui conduit à une structure spinelle lacunaire et explique la microdéformation des grains.

#### 1.4. Nanooctaèdres de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

##### 1.4.1. Hydroxyde de sodium comme agent précipitant

La morphologie des grains des échantillons B13, B43 et B47 a été étudiée par des images MET basse et haute résolution. Les simulations d'images ont complétées les informations expérimentales.

A basse résolution, on note la présence de grains qui ont des bords bien définis et qui présentent des angles droits. Certains ont une forme octaédrique, comme les grains entourés en blanc sur la figure 1.13. Cependant, d'autres formes sont également observées.

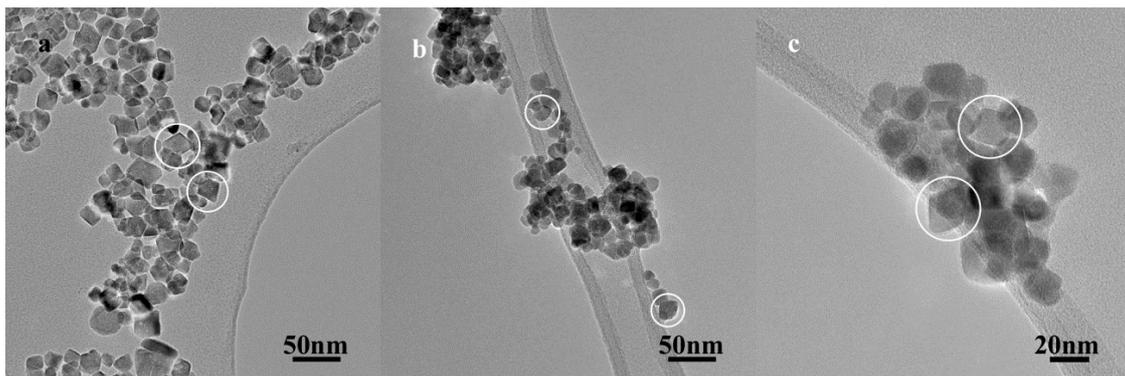


Figure 1.13 - Images MET basse résolution de l'échantillon B43

L'image d'un grain, en microscopie électronique à transmission, correspond à la projection de ce grain dans un plan. Aussi, pour appréhender la forme réelle, en trois dimensions des ces grains, il est nécessaire d'avoir des images prises à différents angles de tilt c'est-à-dire avec différentes orientations. Associer ces images à des considérations géométriques aide à déterminer avec précision la morphologie d'un grain. Les orientations des grains doivent être telles qu'elles permettent, sur les images haute résolution (HREM), de visualiser les plans cristallins de la structure. L'orientation d'un grain est déterminée par son axe de zone c'est-à-dire la direction  $[uvw]$  de ce grain qui est parallèle au faisceau d'électrons. Pour les grains de taille nanométrique, on utilise la transformée de Fourier de l'image HREM pour déterminer son axe de zone.

Plusieurs séries d'images HREM de tilt-rotation ont été effectuées pour orienter les grains conformément à des axes de zone simples. Une fois déterminée une orientation, d'autres orientations sont recherchées pour le même grain en jouant sur les deux angles de tilt et rotation. Une des séries effectuée sur l'échantillon B43 est représentée sur la figure 1.14. Les images ont été prises à un grandissement de 590 000, le grain étudié a une taille d'environ de 10 nm. Les inserts, dans le coin supérieur droit des images, correspondent aux transformées de Fourier rapide de ce grain (FFT, en anglais).

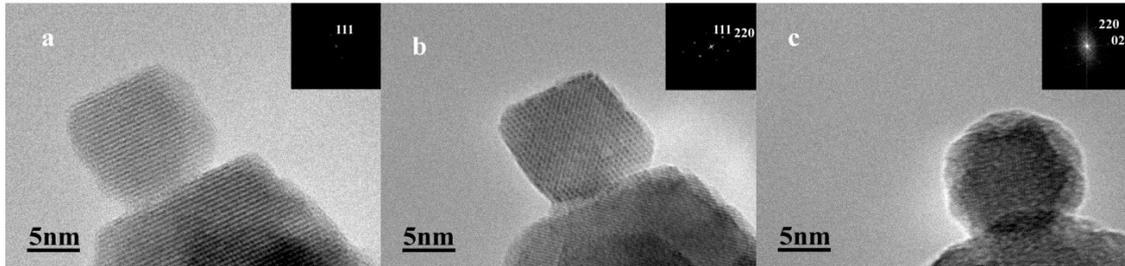


Figure 1.14 - Images HREM d'une série de rotation menée sur un grain de l'échantillon B43.

La première image HREM du grain (Figure 1.14a) ne permet que d'imager les plans de la famille  $\{111\}$ , la distance réticulaire est déterminée à partir de la FFT mais on ne peut pas déterminer l'axe de zone de ce grain et donc son orientation. En tiltant ce grain de quelques degrés, comme le montre la figure 1.14b, on peut imager deux familles de plans, la deuxième famille correspond aux plans  $\{220\}$ . Dans ce cas, on peut déterminer l'orientation du grain, il est orienté selon l'axe de zone  $[110]$ . Pour compléter la série, d'autres orientations ont été testées comme celle de la figure 1.14c. Sur cette image, les familles de plans  $\{220\}$  et  $\{022\}$  sont imagées, ce qui correspond à un grain orienté selon la direction  $[111]$ . A partir des images de la figure 1.14, on peut mesurer les angles entre les faces du grain. La projection du grain, qui est orienté selon l'axe de zone  $[110]$  (Figure 1.14b), présente six faces, quatre de tailles égales, et deux de tailles plus petites. Les angles entre les faces principales sont de  $108^\circ$  et  $70^\circ$ . Ces valeurs correspondent bien à la projection deux dimensions d'un octaèdre suivant la direction  $[110]$ . Dans la projection de la figure 1.14c, il est possible de distinguer six faces de même taille. L'angle entre ces faces est de  $120^\circ$ , ces valeurs sont caractéristiques d'un hexagone régulier. Cette projection correspond bien à celle d'un octaèdre suivant la direction  $[111]$ . Grâce à ces différentes projections, on peut conclure que les grains ont la forme d'un octaèdre et grâce à des simulations de projection (figure 1.15), on peut ajouter que ces octaèdres sont tronqués suivant les plans  $\{100\}$ .

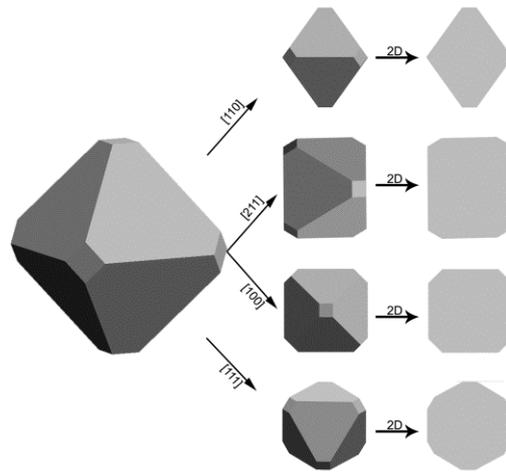


Figure 1.15 - Simulations des projections attendues pour un octaèdre orienté selon différents axes de zone

En connaissant la forme du grain, une autre série de rotations a été effectuée en haute résolution. La connaissance de la variation de l'angle entre les images des grains nous permet d'analyser si la variation de sa projection correspond à celle attendue pour un octaèdre. Un exemple du résultat est montré dans la figure 1.16.

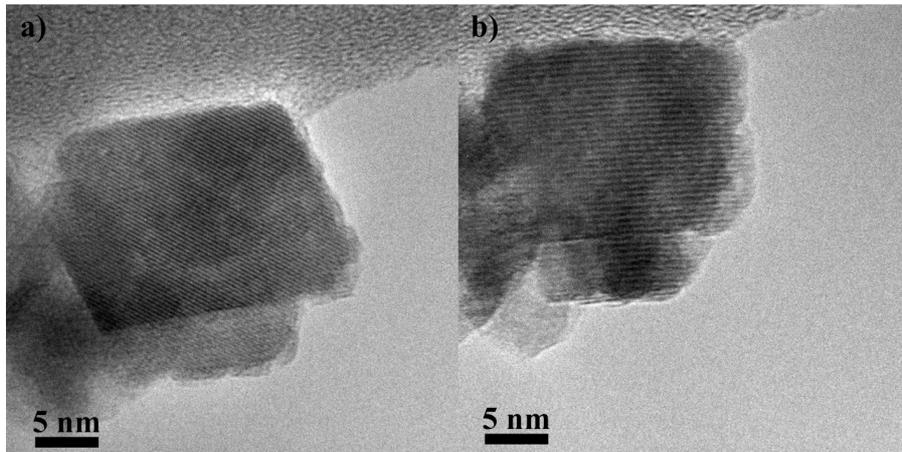


Figure 1.16 - Images MET d'une série de tilt sur un grain de l'échantillon B43 orienté [110] (a) puis [211] (b)

Dans la figure 1.16a, une FFT a permis d'identifier l'orientation et les plans exposés à la surface, le grain est orienté selon l'axe de zone [110]. Le nombre des faces vues, le rapport de leur taille projetée, ainsi que l'angle compris entre elles, sont cohérents avec ceux trouvés pour le grain de la figure 1.16b. Si on soumet l'échantillon à une rotation d'une trentaine de degrés, on obtient l'image de la figure 1.16b. Les plans identifiés dans la FFT sont les plans

{111} et {220}. L'axe de zone correspondant à la visualisation de ces plans est l'axe [211]. Les angles entre les faces présentes sont conformes à ceux prévus dans le cas d'un octaèdre vu depuis ce même axe de zone (voir fig.1.15).

En conclusion, les projections des grains orientés selon les principaux axes de zone d'une structure de type spinelle cubique ont été identifiés, et tous correspondent à des projections d'un octaèdre.

Les images HREM ont été simulées pour obtenir plus d'informations sur la forme des grains. Les simulations ont été réalisées en envisageant des grains orientés selon l'axe de zone [110]. Les résultats ont été obtenus pour différentes défocalisations ( $\Delta f$ ) et différentes épaisseurs de grain ont été prises en compte. Les résultats obtenus pour trois valeurs de défocalisation sont présentés dans la figure 1.17.

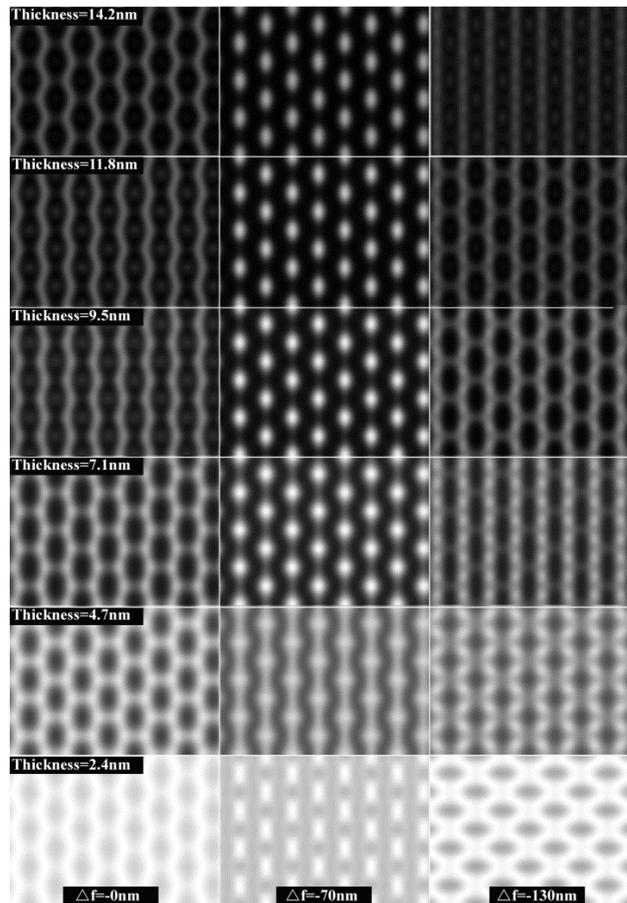


Figure 1.17 - Simulations d'image HREM

On remarque que les motifs observés pour  $\Delta f = 0$  nm sont ressemblants à ceux observés pour  $\Delta f = -130$  nm. La ressemblance entre ces motifs témoigne de la fiabilité de la simulation. Pour  $\Delta f = -70$  nm, d'autres motifs apparaissent qui ne sont pas retrouvés pour d'autres valeurs de défocalisation. Les motifs présents pour  $\Delta f = 0$  nm et  $\Delta f = -130$  nm varient

avec l'épaisseur du grain, et sont le résultat de la visualisation des plans cristallographiques. Ceux en forme de nid d'abeilles sont obtenus pour des épaisseurs comprises entre 3,5 nm et 6,5 nm et sont une conséquence de la visualisation des plans {111}. Ces motifs se retrouvent sur les bords projetés des grains de la figure 1.14b. Pour visualiser les plans {200} en HREM, une épaisseur comprise entre 8 nm et 15 nm est nécessaire. Ces plans correspondent aux traces claires observées dans le centre du motif en forme de nid d'abeilles pour une épaisseur comprise entre 9,5 nm et 14,5 nm. Ces motifs sont présents au centre du grain projeté de la figure 1.14b. Les simulations de HREM, indiquent que le grain est plus épais au centre que sur les bords lorsqu'il est orienté suivant l'axe de zone [110], et que son épaisseur diminue de manière linéaire. Les images HREM simulées sont en bon accord avec les images expérimentales.

Comme les projections de grains représentées sur les figures 1.14b et 1.16b correspondent aux projections d'un octaèdre vu le long de la même direction [110] (figure 1.15) et la simulation d'images HREM (figure 1.17) ressemble à la projection représentée sur la figure 1.14b, il n'existe aucune preuve sur les figures observées ci-dessus pour suggérer que la forme des grains ne correspond pas à celle d'un octaèdre.

Toutes les projections d'un octaèdre, représentées sur la figure 1.15, ont été observées en MET à basse et haute résolution sur les échantillons B43 et B47. Ces grains, de par les plans exposés associés à leur forme, peuvent être utilisés pour évaluer expérimentalement des théories physiques et chimiques sur, par exemple, la détection ou la catalyse des gaz polluants sur les faces {111} du  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . [27,28].

#### **1.4.2. Triéthylamine comme agent précipitant**

Dans les synthèses effectuées précédemment, on note que les différents paramètres expérimentaux testés (temps de réaction, variations de pH du milieu réactionnel, concentration des réactifs et température de réaction) n'ont eu aucun effet sur la forme des grains. Ces résultats indiquent que la forme d'octaèdre est la forme stable dans les conditions testées. Leur cinétique de formation est rapide car l'équilibre est atteint dans les trois heures de réaction.

Une nouvelle synthèse a été réalisée en remplaçant l'hydroxyde de sodium (NaOH) par le triéthylamine (TEA) comme agent régulateur de pH (échantillon E). Les autres conditions expérimentales sont identiques à celles utilisées pour la synthèse de l'échantillon B47.

La figure 1.18 montre des images MET basse et haute résolution ainsi qu'un cliché de diffraction électronique de l'échantillon E.

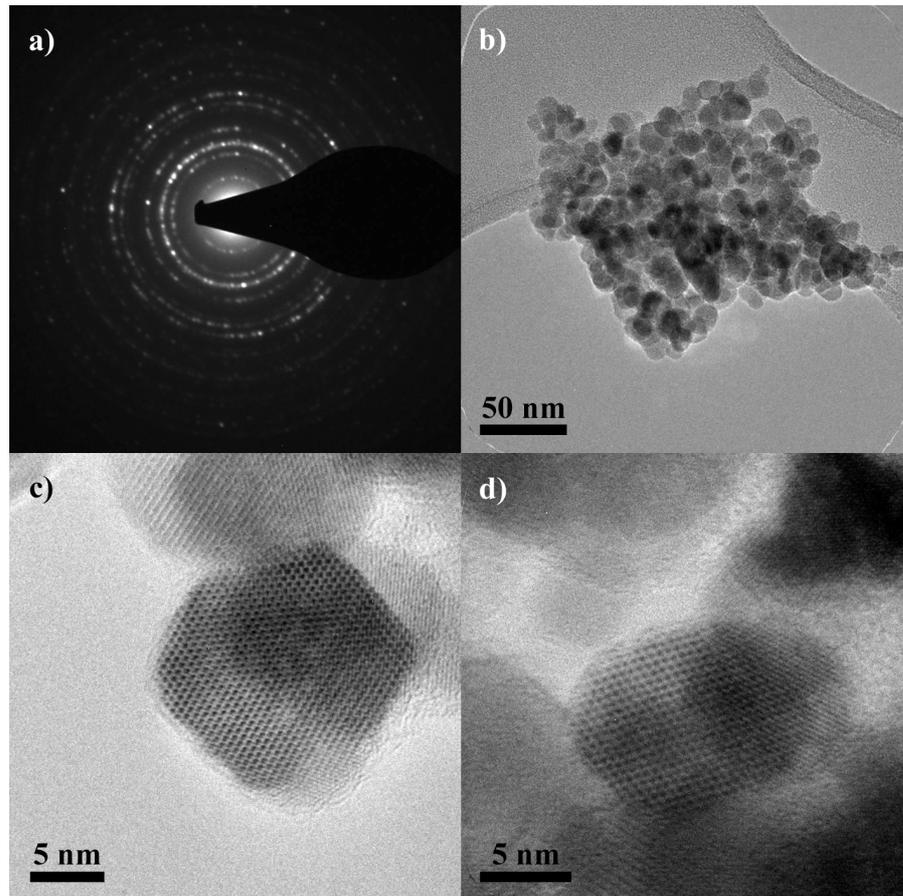


Figure 1.18 - Echantillon E : a) diffraction électronique, b) image MET basse résolution, c) et d) images MET haute résolution.

Le cliché de diffraction électronique (Figure 1.18a) est caractéristique d'un échantillon polycristallin, les distances réticulaires mesurées correspondent à la structure spinelle  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Sur les images basse résolution comme celles de la figure 1.18b, on peut mesurer la taille des grains. Les résultats montrent qu'ils ont une taille inférieure à celle de l'échantillon B47, et qu'ils ont un aspect sphérique important. On n'observe pas, sur ces images, de projections qui correspondent à celles d'un octaèdre. Cependant, les images HREM présentent des projections à symétrie hexagonale (Figures 1.18c et 1.18d). D'après les plans exposés, il en résulte que les grains sont orientés selon l'axe de zone  $[110]$ . Les angles mesurés entre les faces des grains projetés dans les figures 1.18c et 1.18d sont de  $120^\circ$  ce qui correspond bien à un hexagone. Cette projection peut être attribuée à un grain sous forme d'octaèdre avec une troncature sur la face  $\{100\}$  encore plus prononcée que celle typique des échantillons B43 et

B47. La figure 19 modélise un octaèdre fortement tronqué sur la face {100}, à basse résolution, un grain de ce type semble sphérique.

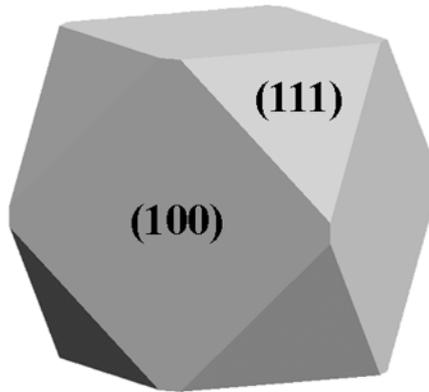


Figura 1.19 - Simulation en trois dimensions d'un octaèdre tronqué sur la face {100}

La forme des grains monocristallins à structure cubique est régie par le rapport de la vitesse de croissance des faces {111} et {100}. Ceci peut être exprimé mathématiquement par la relation [29]. L'apparition  $R = \frac{V_{100}}{V_{111}}$  d'octaèdres fortement tronqués se produit uniquement dans l'échantillon E, ce qui indique que le rapport R est inférieur lors de l'utilisation de TEA au lieu de NaOH. De manière générale, le taux de croissance des faces cristallines d'une structure peut être réduit par la présence d'adsorbats [26]. Dans notre cas, la différence de valeur du rapport R peut être expliquée par une affinité sélective des agents régulateurs de pH vis-à-vis des plans cristallographiques. On peut en déduire que le TEA est préférentiellement adsorbé sur les faces {100} de la structure cubique de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , tandis que NaOH l'est sur les faces {111}.

En résumé, l'utilisation du CTAB comme tensio actif favorise une morphologie en octaèdre et la nature de l'agent de précipitation est essentielle pour le contrôle de la tronçature de ces nanooctaèdres de ferrite de cobalt. Le dosage de TEA devrait permettre d'obtenir des nanooctaèdres plus ou moins tronqués.

### 1.5. Hiérarchisation des nanooctaèdres

La voie utilisée pour hiérarchiser des nanooctaèdres de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  est basée sur l'adsorption de ces matériaux sur la surface des grains de carbone ayant des formes submicrométriques bien définies. Nous avons choisi une forme sphérique devant mener à une hiérarchisation en sphère creuse des nanooctaèdres (« hollow sphere »). Le procédé de

hiérarchisation des grains se fait en trois étapes: dispersion de nanooctaèdres de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et des sphères de carbone en solution aqueuse, suivie par l'adsorption des nanooctaèdres sur la surface des sphères, et suppression des sphères de carbone par calcination. L'adsorption des nanoparticules se fait en milieu acide, et est due à l'attraction électrostatique exercée par les groupements  $\text{OH}^-$  à la surface des sphères [30].

### 1.5.1. La production de sphères de carbone

Des sphères de carbone ont été produites à partir du traitement hydrothermal de glucose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ). Les conditions de température et de temps de réaction, ainsi que la concentration du réactif sont celles de la référence [31]. Le matériau obtenu a été analysé par microscopies électroniques à transmission et à balayage. Des exemples d'images obtenues par MEB sont présentés dans la figure 1.20.

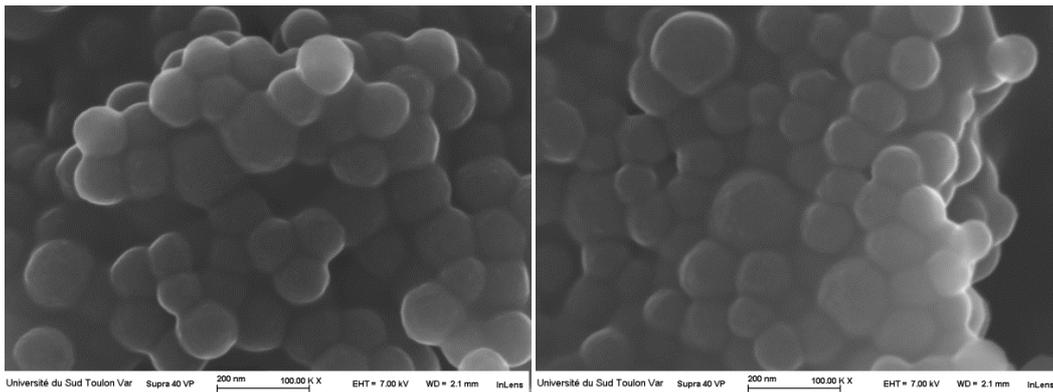


Figure 1.20 - Images MEB des sphères de carbone

Comme représenté sur la figure 1.20, on voit que des grains agglomérés, de forme sphérique ont été produits. L'analyse EDS montre que ces sphères sont uniquement constituées de carbone et d'oxygène. L'analyse EDS ne permet pas la quantification d'éléments légers ( $Z < 11$ ). La présence d'oxygène est vraisemblablement liée à la présence de groupes  $\text{OH}$  et  $\text{COOH}$  à la surface des grains [31].

La figure 1.21 correspond aux images MET d'une sphère de carbone isolée et d'un ensemble de sphères de carbone. Ces images montrent que les sphères de carbone ne sont pas liées entre elles et qu'elles peuvent être dispersées dans une solution sous certaines conditions.

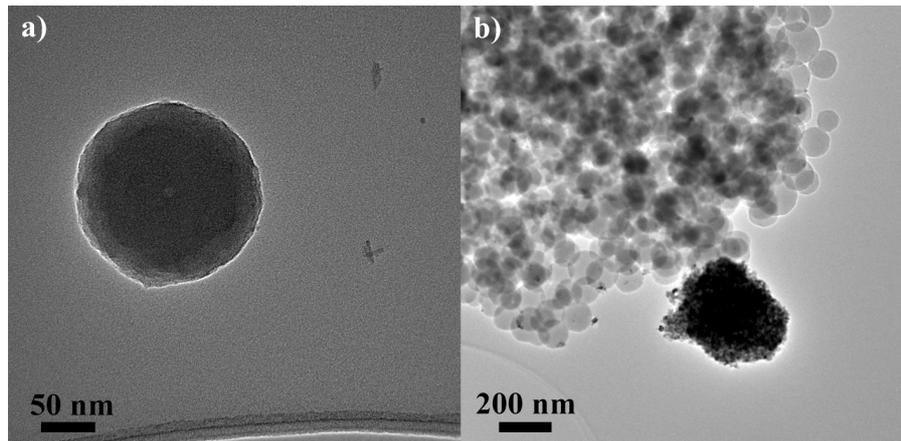


Figure 1.21 - Images MET d'une sphère de carbone isolée et d'un amas de sphères .

Les sphères de carbone ont une taille moyenne de 200 nm, avec une distribution en taille inhomogène. Les diamètres minimum et maximum observés sont respectivement de 100 et 300 nm.

### 1.5.2. Adsorption des nanooctaèdres à la surface des sphères de carbone

L'efficacité du processus de dispersion a été analysée qualitativement. Nous avons comparé visuellement les dispersions obtenues à différents pH (de 1 à 5) et à différentes concentrations de poudre. Les paramètres observés sont l'existence et la hauteur du ménisque qui sépare la phase riche en matières solides de la dispersion, et l'accumulation de matières solides au fond du récipient.

Il a été constaté que dans la gamme de pH de 1,5 à 5, la réduction de la hauteur du ménisque et la plus grande quantité de matières solides dans le fond du récipient sont obtenus en pH moins acide. L'augmentation du pH de 2 à 5 diminue la dispersion. Entre pH 1,5 et 2, la différence en termes d'efficacité de la dispersion est plus subtile. A un pH de 1, le ménisque est plus petit qu'avec un pH 1,5, et la quantité de matières solides au fond du récipient est plus grande.

Ainsi, le pH choisi est 1,5. La dispersion contenant le mélange de sphères de carbone et de nanooctaèdres de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  a été laissée au repos à température ambiante pendant dix heures. Après séchage, la poudre obtenue a été analysée par MET. La figure 1.22 montre les images MET de l'échantillon réalisé selon cette procédure.

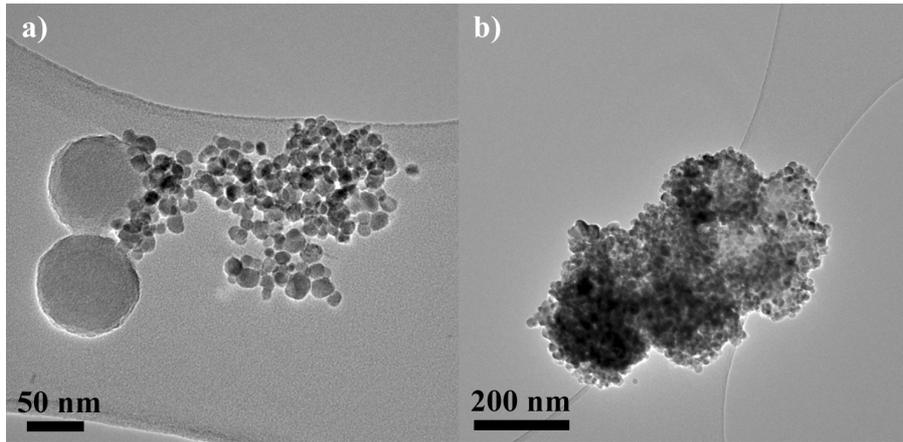


Figure 1.22 - Images MET de la poudre obtenue après l'étape d'adsorption de 10h.

On observe des sphères de carbone recouvertes par les nanooctaèdres de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , ainsi que des sphères de carbone partiellement couvertes, ou même sans aucun nanooctaèdre. Ces résultats sont le produit d'une mauvaise dispersion des sphères de carbone. Lorsque celles-ci sont produites, elles sont séchées avant dispersion dans le milieu acide. Ce séchage les amène à s'agglomérer fortement, (voir Figure 1.22). La puissance de la cuve à ultrasons utilisée n'est pas suffisante pour les disperser complètement, générant seulement une diminution de la taille des agglomérats.

La solution à ce problème a été d'éliminer l'étape de séchage du processus de production des sphères de carbone. Le reste de la procédure d'adsorption est la même que celle utilisée précédemment. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 1.23

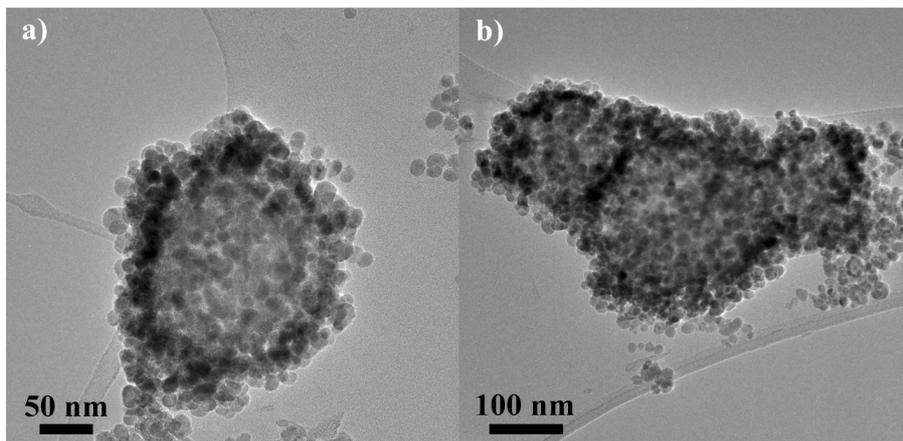


Figure 1.23 - Images MET du recouvrement des sphères de carbone par les nanooctaèdres

Dans ce cas, la proportion d'amas de nanosphères de carbone non recouvertes, ou d'amas de nanooctaèdres isolés est très faible. Le taux d'enrobage des sphères de carbone par les nanooctaèdres est meilleur que pour l'échantillon précédent. On peut voir que pour cet

échantillon les grains de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  s'adsorbent de façon homogène sur la surface des sphères. Ils suivent aussi les déformations des sphères de carbone. Les images à plus fort grandissement, Figure 1.24, montrent que les grains de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  interagissent avec la surface de la sphère de carbone.

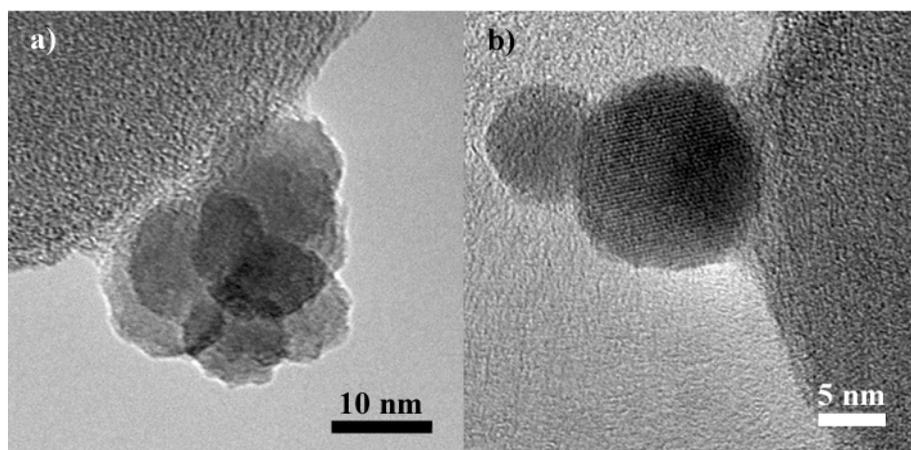


Figure 1.24 - Images MET de la poudre produite par adsorption sans séchage des nanosphères de carbone

### 1.5.3. Élimination des sphères de carbone - Hiérarchisation

Après le processus d'adsorption, la poudre obtenue est calcinée à  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 24 heures pour éliminer les sphères de carbone. Le résultat est montré dans la Figure 1.25.

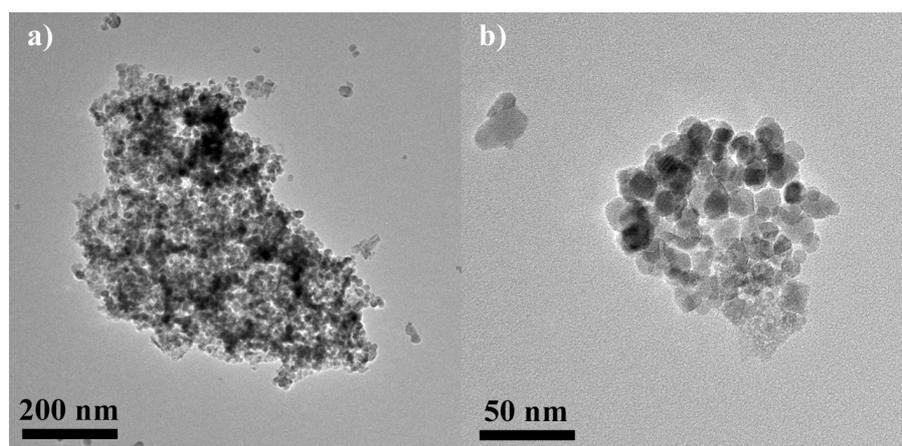


Figure 1.25 - Images MET de la poudre obtenue après calcination

On note la présence de gros et de petits agglomérats de nanooctaèdres qui ont des formes sphériques. Ces amas sphériques ont un diamètre inférieur à celui des sphères de

carbone. L'imagerie haute résolution n'a pas mis en évidence de carbone amorphe. Dans cet échantillon, nous n'avons pas observé de sphères de carbones non recouvertes ou partiellement recouvertes par des nanooctaèdres.

La rétraction de la structure sphérique formée par les nanooctaèdres est provoquée par la calcination des sphères de carbones. A 350 °C, la vitesse de réaction qui transforme le carbone élémentaire en CO/CO<sub>2</sub> n'est pas très élevée, ce qui conduit à une réduction progressive de la structure de la sphère de carbone, jusqu'à sa disparition totale. Les nanooctaèdres se réorganisent en permanence pendant l'élimination du matériau carbonique jusqu'à ce qu'ils aient suffisamment de contraintes résultant du contact entre les grains pour entraver la réduction de la taille de la structure. Cela leur donne une forme sphérique. Cependant, il n'est pas possible d'affirmer que la structure obtenue est creuse. Cette information pourrait être obtenue en réalisant une étude en tomographie électronique.

En conclusion, le procédé mis au point permet d'obtenir une hiérarchisation des nanooctaèdres en amas sphériques de diamètre environ 150 nm. Il reste à vérifier si ces amas sont creux ou pas.

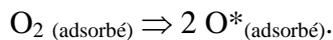
## 2. Propriétés catalytiques et de détection de gaz

### 2.1. Propriétés catalytiques en présence de CO

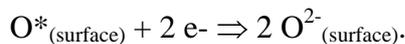
#### 2.1.1. Mécanisme de conversion

Dans le cas des matériaux étudiés pour la transformation de gaz, nous nous sommes limités à la catalyse hétérogène, où la phase sensible aux gaz est un matériau cristallin et où les réactifs et les produits forment l'atmosphère gazeuse. Les mesures catalytiques d'oxydation du CO ont été effectuées à basses températures (max 350°C). Elles reposent sur un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood [32]. Ce mécanisme a surtout été observé dans le cas des métaux de transition (Pt, Ru, Au, Pd, Rh) [33-36]. Les molécules de gaz toxiques (CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>) sont adsorbées à la surface du métal et réagissent avec l'oxygène adsorbé de l'air.

Dans le cas d'un catalyseur polycristallin, les surfaces de grains sont en général en interaction avec des espèces «oxygène actif», notées [O\*] de type O<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>, qui réagissent avec les molécules de gaz à transformer telles que CO ou CH<sub>4</sub>. L'air synthétique apporte des atomes d'oxygène actif adsorbé à la surface :



Ce dernier type d'oxygène actif peut échanger des électrons avec le solide conducteur selon :



Dans ce cas, la régénération est facilitée, et le solide peut livrer un nouvel atome d'oxygène actif à la surface pour l'interaction catalytique. Les propriétés de conduction du solide (matériau catalytique), influence donc fortement ce processus.

Le mécanisme d'interaction solide-gaz est du type Langmuir-Hinshelwood dans le cas de la catalyse du CO et regroupe les étapes suivantes:

- adsorption de l'oxygène sur la surface (O<sub>2</sub>) et dissociation en O + O
- interaction de [O\*]<sub>surf</sub><sup>air</sup> avec un site actif s\* de surface
- interaction du CO avec un site actif s et création d'une nouvelle espèce X
- formation du CO<sub>2</sub>
- régénération de s\* → s
- désorption des espèces

Autrement dit, il y a deux réactions chimiques correspondant à la dégradation et à la régénération de sites actifs:

- réaction de réduction d'un site s par un gaz polluant
- réaction d'oxydation d'un site s\* par O<sub>2</sub>.

### 2.1.2. Adaptation et montage du système de mesure catalytique à lit fixe

Pour la mesure de l'activité catalytique des poudres de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, un système de réacteur à lit fixe a été adapté à partir d'un système de mesure de perméation de gaz. Les éléments du système de perméation de gaz qui ont été réutilisés sont le corps du réacteur en Inconel, un four à température contrôlée, un chromatographe en phase gazeuse Varian CP-3800, des raccords qui relient la plateforme de régulation de gaz (débit et pression) au réacteur puis au chromatographe. Des débitmètres numériques, un mélangeur ainsi que des nouveaux raccords ont été installés. L'ensemble du dispositif est piloté par un PC par l'intermédiaire de LabView. Pour assurer un mélange homogène des gaz de réaction, un mélangeur a été mis en place après la sortie des régulateurs de débit. Ce mélangeur est en acier inoxydable de 1/4 de pouce de diamètre et présente quatre entrées au même niveau et distant entre eux d'un angle de 90°, et une sortie perpendiculaire aux entrées. À l'intérieur de la pièce il n'y a aucune restriction d'écoulement. La Figure 2.1 montre le montage réalisé.

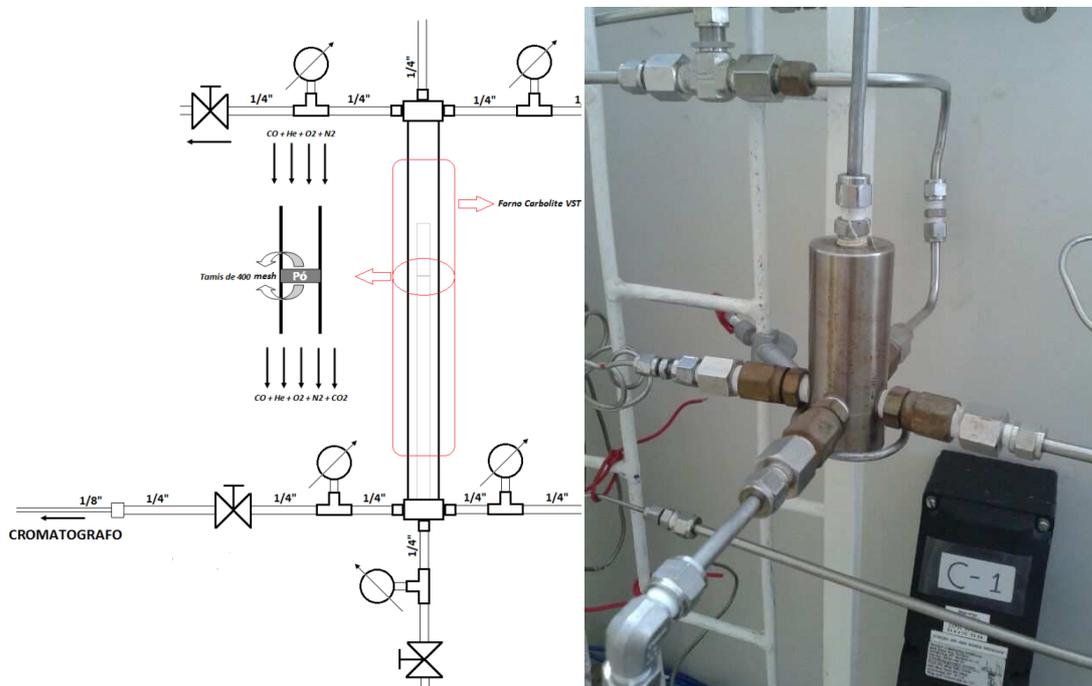


Figure 2.1 – a) schéma du montage expérimental pour des mesures catalytiques, b) photo du mélangeur

L'alimentation du réacteur est réalisée dans la partie supérieure, et la sortie est faite par le bas. L'échange de chaleur entre les gaz sortant du réacteur et l'air atmosphérique est favorisé par le diamètre du tuyau (1/8 pouce) et la vitesse du gaz (au moins 50 ml/min). Le lit fixe du réacteur est constitué de disques en acier inoxydable avec des trous de 100 mesh (150  $\mu\text{m}$ ), placés dans la zone chaude du four. La poudre est maintenue entre ces deux disques.

L'interfaçage entre les débitmètres numériques et le PC a été réalisé. Un programme a été développé pour contrôler les débitmètres massiques sur la base de l'interface LabView. L'interface permet d'ajuster les débits des gaz et l'intervalle de temps entre les mesures, d'afficher les graphiques du débit sélectionné et celui lu par l'appareil en fonction du temps, et de les enregistrer. Un exemple de programme mis au point est montré dans la Figure 2.2

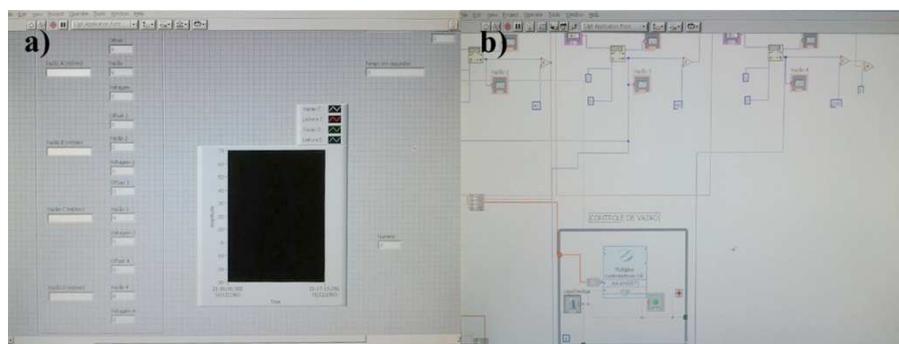


Figure 2.2 - Image des écrans du programme mis au point pour le contrôle des débits a)\_écran d'utilisateur, b) écran de programmation.

Avant l'utilisation, les régulateurs de débit ont du être étalonnés, conformément aux spécifications du fabricant et en tenant compte des limitations des installations du laboratoire.

### 2.1.3. Réaction d'oxydation du monoxyde de carbone

Les propriétés catalytiques des nanooctaèdres de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  dans la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone ont été évaluées. Pour suivre l'avancement de la réaction, un chromatographe en phase gazeuse est utilisé.

Le chromatographe a été étalonné avec des concentrations connues de gaz de monoxyde de carbone, d'oxygène, d'azote et d'hélium. Le pic du  $\text{CO}_2$  n'est pas visible car il se place en dessous du pic de He. Pour ce faire, nous avons relié la hauteur de pic et la

concentration pour chacun des gaz. Les résultats de l'étalonnage sont présentés dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1 - Données d'étalonnage du chromatographe

	Concentration des gaz			
	34 % Helium	15 % Oxygène	45 % Azote	6 % Monoxyde de carbone
Hauteur des pics (mV)	783,455	68,462	147,687	13,586

Les temps de rétention de chacun des gaz dans les colonnes du chromatographe en phase gazeuse ont également été mesurés. Un exemple de chromatogramme obtenu pour un mélange réel des gaz dans la proportion décrite dans le tableau 2.1 est présenté dans la Figure 2.3. La figure 2.3a montre l'identification des pics sur le chromatogramme, et la figure 2.3b amplifie plusieurs cycles d'injection-remplissage.

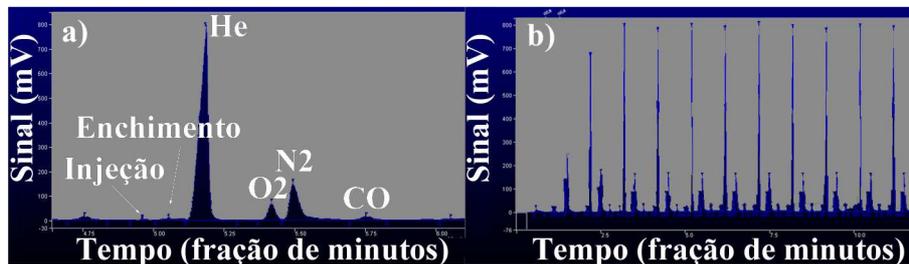


Figure 2.3 - Exemples des chromatogrammes obtenus selon les cycles d'injections

La quantification des gaz qui sortent du réacteur a été réalisée en supposant une relation linéaire entre la hauteur des pics indiquée et la concentration des gaz (voir tableau 2.1). La quantité de dioxyde de carbone, produit de la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone, a été estimée en tenant compte de la stœchiométrie de la réaction, puisque le système utilisé ne permet pas sa quantification.

Nous avons étudié la cinétique de réaction à débit total de 50 ml / min et à 6% en volume de monoxyde de carbone. L'analyse a été effectuée entre 200 ° C et 300 ° C. Le montage est tel que la mesure stabilisée de la composition des gaz de sortie du réacteur ne peut se faire qu'au bout de 3 minutes après injection. La cinétique de la conversion du monoxyde de carbone est représentée sur la Figure 2.4.

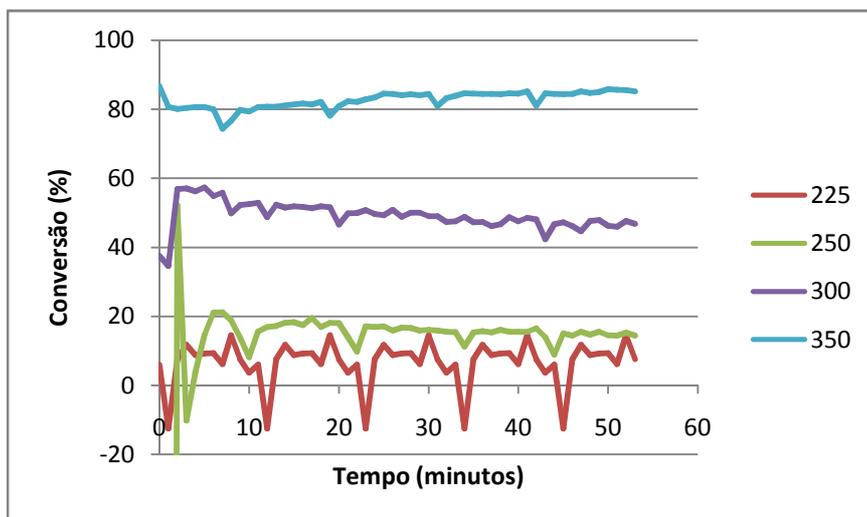


Figure 2.4 - Cinétique de conversion du monoxyde de carbone à différentes températures

On remarque qu'après les trois minutes de temps mort du système, la conversion du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone est déjà à un niveau stable, sans évolution notable de la conversion au-delà de la fluctuation provoquée par le système de mesure.

Par conséquent, la cinétique de réaction est rapide et la stabilité atteinte en moins de 3 minutes de réaction dans la gamme de température considérée. Aucune chute de l'activité catalytique des nanooctaèdres de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  n'est observée après plus d'une heure de réaction.

L'effet de la température sur la réaction de conversion est présenté sur la Figure 2.5. A 200 °C, la conversion du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone n'est que de 0,5%. Cette transformation augmente linéairement en fonction de la température ( $R^2 = 0,9861$ ) pour atteindre 80% à 350 °C.

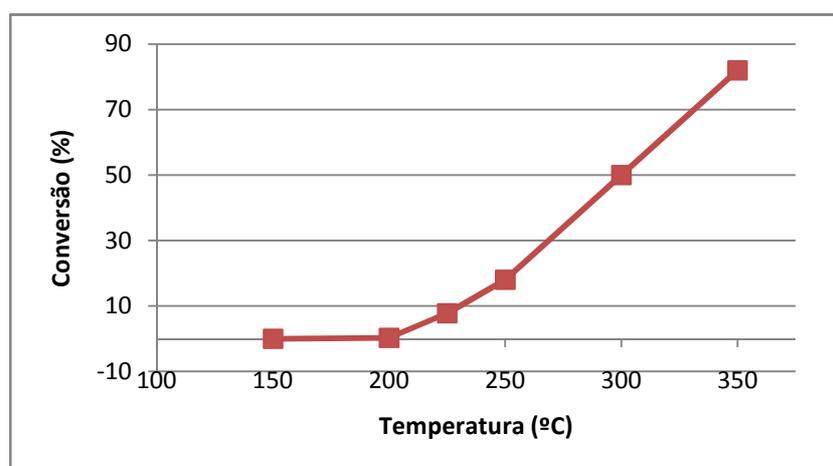


Figure 2.5 - Tracé du taux de conversion versus la température de réaction

Des températures plus élevées n'ont pas été étudiées pour éviter l'oxydation spontanée en phase gazeuse du CO et pour maintenir le domaine de stabilité structurale du catalyseur. Au-delà de 300-350°C, l'oxydation spontanée du CO dans l'air se produit. A 300 °C, un taux de conversion du CO en CO<sub>2</sub> de 11% a été mesuré en absence de catalyseur. La conversion observée est bien due aux nanoactèdres.

Nous avons aussi évalué l'effet du débit du mélange gazeux sur la conversion et sur la vitesse de réaction ramené à l'aire spécifique (soit une densité de courant). Ce dernier est exprimé en millimoles de monoxyde de carbone consommé par minute et mètre carré de surface spécifique du catalyseur (mmol / min.m<sup>2</sup>). D'après les calculs réalisés en tenant en compte l'aire A et le volume d'un grain V, et la densité estimée ρ par rayons-X :  $S=A/(V*\rho)$ , la surface spécifique des nanooctaèdres est de 72 m<sup>2</sup>/g. Le résultat est montré dans la Figure 2.6.

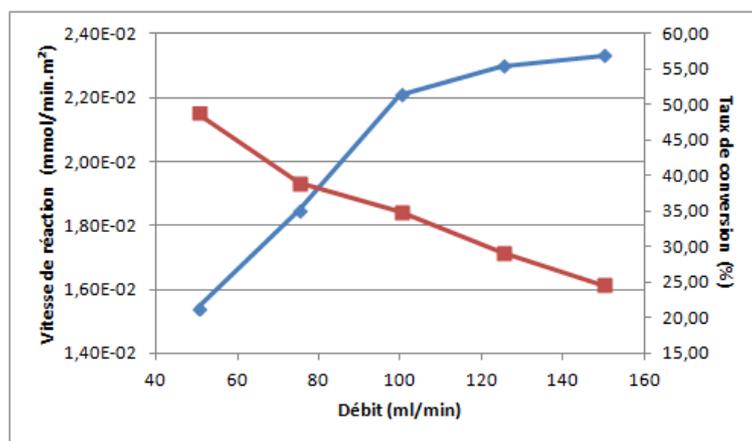


Figure 2.6 - Tracé de l'effet du débit total sur la vitesse de réaction (courbe bleue) et sur le taux de conversion (courbe rouge)

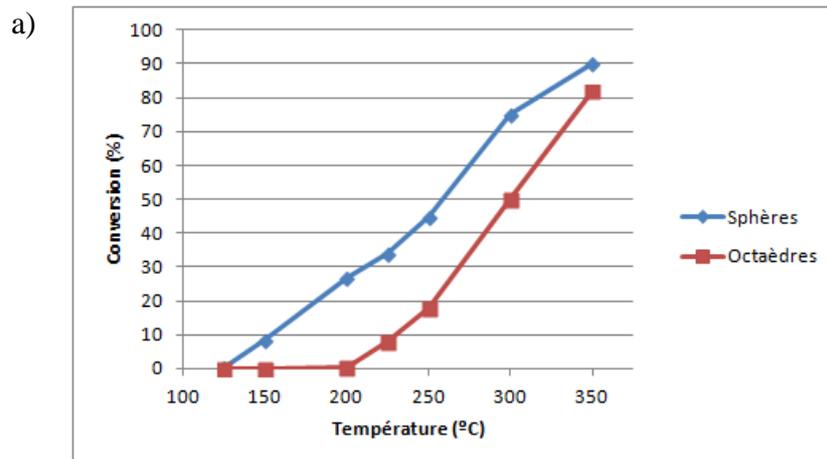
Il y a un changement dans la vitesse de réaction ramenée à l'aire spécifique en fonction du débit total, comme montré sur la Figure 2.6. La vitesse de réaction augmente linéairement entre 50 ml/min et 100 ml/min. A des débits plus élevés, la vitesse de réaction tend vers une stabilisation, qui montre qu'au-delà de 150ml/min, le débit n'a plus d'influence sur celui-ci. Un débit fort (125-150 ml/min) améliore la diffusion des gaz dans le lit catalytique et donc permet une meilleure vitesse de réaction qu'à faible débit (50 ml/min). Pour des débits très forts (>150 ml/min), la vitesse de réaction qui n'est plus limitée par des phénomènes de diffusion, elle est uniquement influencée par la nature du catalyseur.

La conversion, quant à elle, diminue lorsque le débit augmente. Le flux d'alimentation de gaz limite la conversion de la réaction. Il tombe de 50% pour 50 ml / min à 25% pour 150 ml / min. Ce phénomène est une conséquence de la diminution de la durée de contact entre la surface de la poudre et le gaz réactionnel, causée par l'augmentation du débit.

Dans des réacteurs catalytiques de type gaz-solide, l'évolution du taux de conversion avec le débit passe par un maximum, avec des taux de conversion faibles à faibles et forts débits [37]. Les résultats obtenus montrent que le débit optimum (maximum de taux de conversion) est inférieur à 50 ml/min dans les conditions de l'expérience.

En raison des limites de l'équipement de mesures de débit, il n'est pas possible de travailler à des débits inférieurs à 50 ml/min. Par conséquent, les mesures effectuées dans cette étude ne le seront pas dans les conditions optimales avec un maximum du taux de conversion.

Afin d'étudier l'influence de la forme et de la taille des grains de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sur la conversion du CO, des grains sphériques de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ayant un diamètre moyen de 8 nm ont été élaborés et leurs propriétés catalytiques mesurées. Les mesures d'aire spécifique n'ont pu être réalisées sur ces échantillons (appareillage en panne), nous avons donc calculé une aire spécifique équivalente en tenant compte de la forme, taille et densité des grains. Nous avons travaillé avec 60 mg de catalyseur, ce qui correspond à une surface de  $8,52 \text{ m}^2$  (surface spécifique de  $142 \text{ m}^2/\text{g}$ ).



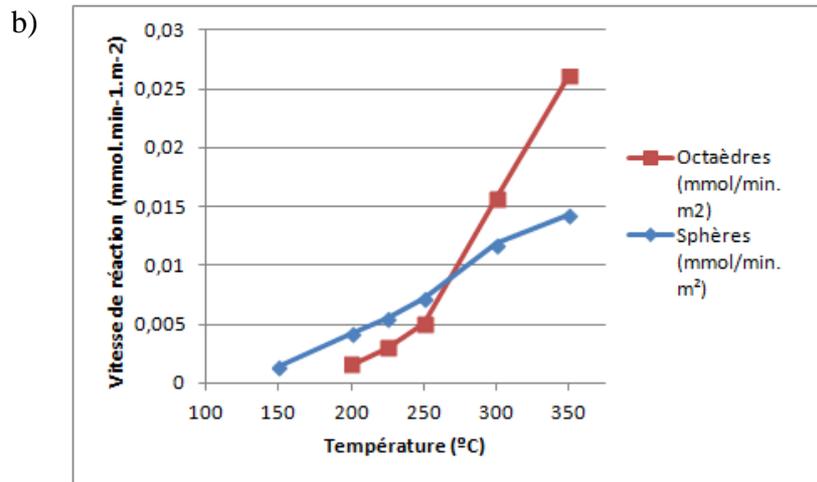


Figure 2.7 a) taux de conversion pour les nano-octaèdres et pour les nanosphères de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , b) vitesse de réaction ramenée à l'aire spécifique pour les nano-octaèdres et pour les nanosphères, en fonction de la température

Comme dans le cas des nano-octaèdres, la cinétique d'oxydation du monoxyde de carbone en présence de nanosphères de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  est rapide et atteint l'équilibre avant trois minutes de réaction.

Pour les mêmes conditions expérimentales les nanosphères de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ont des taux de conversions plus élevés que les nano-octaèdres à toutes les températures testées (Figure 2.7a). A 150 °C la conversion est de 10% (au lieu de 0%) et à 350 °C, elle est de 90% (au lieu de 80%). La différence du taux de conversion des nanosphères et nano-octaèdres, est plus significative entre 150 °C et 200 °C, puis diminue en fonction de la température jusqu'à 350 °C.

La vitesse de réaction ramenée à l'aire spécifique suit une tendance différente du taux de conversion (Figure 2.7b). Entre 200 °C et 250 °C, la vitesse de réaction en présence de nanosphères est supérieure à celle en présence de nano-octaèdres, alors qu'à 300°C et 350°C, c'est l'inverse qui se produit.

Dans les conditions de débit testées (50 ml/min), les nano-octaèdres montrent une meilleure vitesse de réaction à température élevée que les nanosphères. Cependant, les nanosphères catalysent le monoxyde de carbone dans toute la plage de température étudiée. Les nanosphères étant plus petites (8 nm) que les nano-octaèdres, un effet de taille et un effet de forme influencent la vitesse de réaction et le taux de conversion. Des mesures catalytiques avec des poudres de même taille que les nano-octaèdres, mais sans forme particulière sont en cours, afin de tenter de décorréliser ces effets.

Comme pour les nanooctaèdres, la vitesse de réaction est maximale pour un débit de 150 ml / min. L'augmentation du débit de 50 ml/min à 150 ml/min conduit à une diminution du taux de conversion de 50%. C'est la même diminution qui est trouvée pour les nanooctaèdres. Cela signifie que la variation du temps de contact entre les molécules des gaz et l'échantillon, due uniquement au débit, ne dépend pas de la nature de l'échantillon dans les conditions testées.

## 2.2. Propriétés de détection de gaz

Le principe de détection de gaz par un matériau oxyde semi conducteur repose sur une variation de la résistance électrique du matériau sensible en présence d'un gaz, par rapport à une valeur de référence qui est le plus souvent la résistance sous air. La valeur de la résistance électrique du matériau est une conséquence de la nature de la poudre, des joints entre les grains, de la porosité de l'échantillon résultant de l'opération de dépôt, et des interactions entre les molécules de gaz et la surface de l'échantillon. La réponse électrique du capteur peut être caractérisée par  $(R_{\text{gaz}}-R_{\text{réf}})/R_{\text{réf}}$  ou  $(R_{\text{réf}}-R_{\text{gaz}})/R_{\text{gaz}}$  suivant que le matériau sensible est de type p ou n et que le gaz est réducteur ou oxydant. Un gaz oxydant va augmenter la résistance d'un semi conducteur de type n, alors qu'un gaz réducteur la diminuera (par rapport à la résistance sous air). Le modèle le plus répandu pour expliquer ces variations est basé sur la notion de zone de déplétion [38]. Sous air, l'oxygène (accepteur d'électrons) va diminuer la densité de porteurs de charges en surface, créant ainsi une zone dite de déplétion, dont l'épaisseur dépendra des défauts dans le matériau. Un gaz oxydant va augmenter cette zone de déplétion, et donc augmenter la résistance du semi conducteur, alors qu'un gaz réducteur, donneur d'électrons, va entraîner une diminution de la zone de déplétion et donc une diminution de la résistance. Dans le cas d'un semi conducteur de type p, c'est l'effet inverse qui se produit. En plus de la sensibilité reliée à la variation différentielle de la résistance, les temps de réponse et de récupération du matériau sensible, ainsi que la stabilité et la reproductibilité de sa réponse sont aussi des caractéristiques à prendre en compte. La Figure 2.8 montre la variation de résistance d'un capteur lors de la détection de gaz, avec un temps de réponse, puis le temps de récupération. Le moment de l'injection du gaz et de récupération du capteur sont indiqués par des flèches.

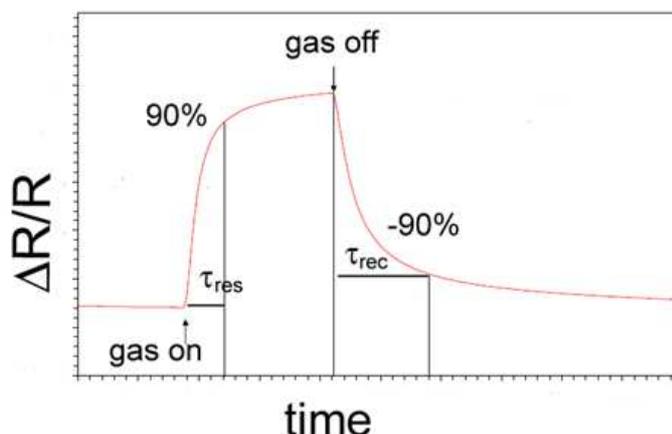


Figure 2.8 - Exemple d'une courbe de variation de résistance électrique d'un capteur lors d'un cycle injection-coupure du gaz, avec les temps de réponse et de récupération.

### 2.2.1. Appareillage de mesures électriques sous gaz

Le banc de mesure installé à l'IM2NP site de Toulon est équipé d'une cellule de mesure fermée avec des points d'entrée et de sortie des gaz. Le mélange initial air synthétique-gaz se fait à l'aide des contrôleurs numériques de débit. Le contrôle de la température dans la cellule est fait par des résistances électriques branchées à une alimentation de tension. La variation de la résistance de l'échantillon en fonction des gaz présents dans la cellule est mesurée par un multimètre digital Keithley dont l'interfaçage, propre au laboratoire, permet d'enregistrer les données en fonction du temps. Le schéma de principe est exposé Figure. 2.9 [39].

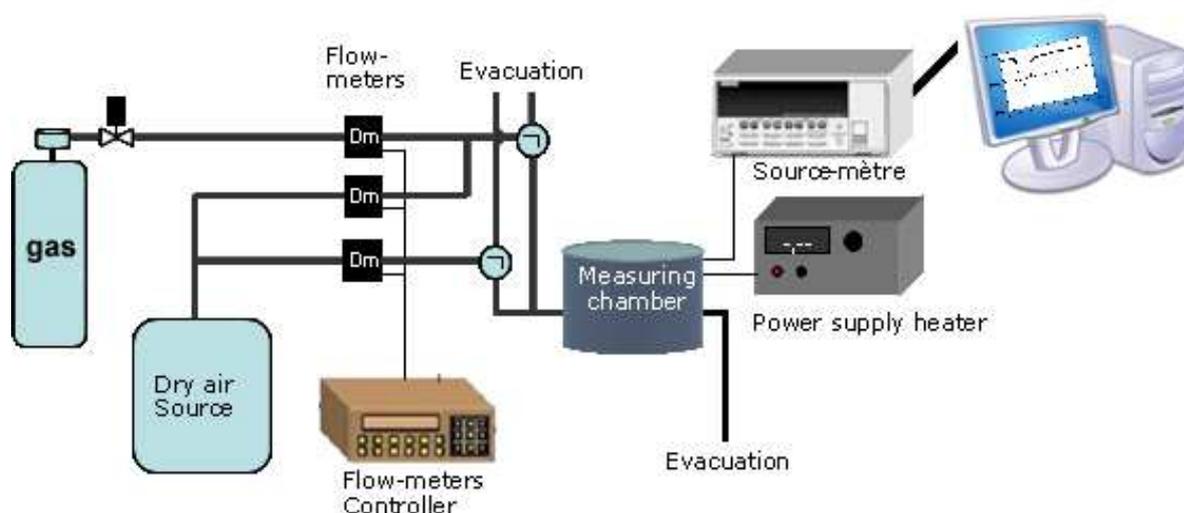


Figure 2.9 - Schéma de principe du montage pour la détection de gaz

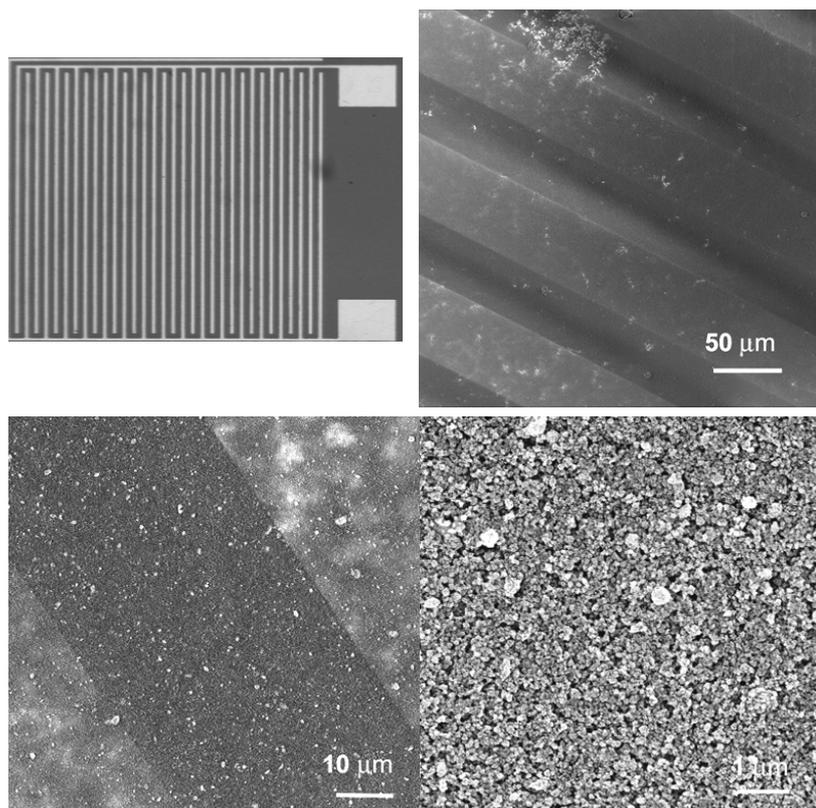


Figure 2.10 a) et b) Electrodes de platine sur substrat de silicium. c) et d ) images à différents grossissements montrant le remplissage entre les électrodes par de la poudre de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Les poudres sont dispersées et déposées par spin coating sur des substrats de silicium recouverts d'électrodes en platine interdigitées. Les électrodes font 100 nm de haut, 50  $\mu\text{m}$  de large et sont espacées de 50  $\mu\text{m}$  (voir figure 2.10a) La résistance électrique en courant continu de différents matériaux sensibles déposés sur les substrats avec électrodes a été mesurée sous un flux de 200 ml/min d'air synthétique sec, dans la gamme de température de 150  $^\circ\text{C}$  à 300  $^\circ\text{C}$  et en présence de différentes concentrations de gaz. Les gaz tests ont été principalement  $\text{NO}_2$  (gaz oxydant) et  $\text{CO}$  (gaz réducteur).

### 2.2.2. Sensibilité des nanooctaèdres de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ au dioxyde d'azote

La figure 2.11 montre les différentes valeurs de la résistance électrique de l'échantillon en fonction de la température sous air synthétique et sous un mélange air synthétique-10 ppm de  $\text{NO}_2$ .

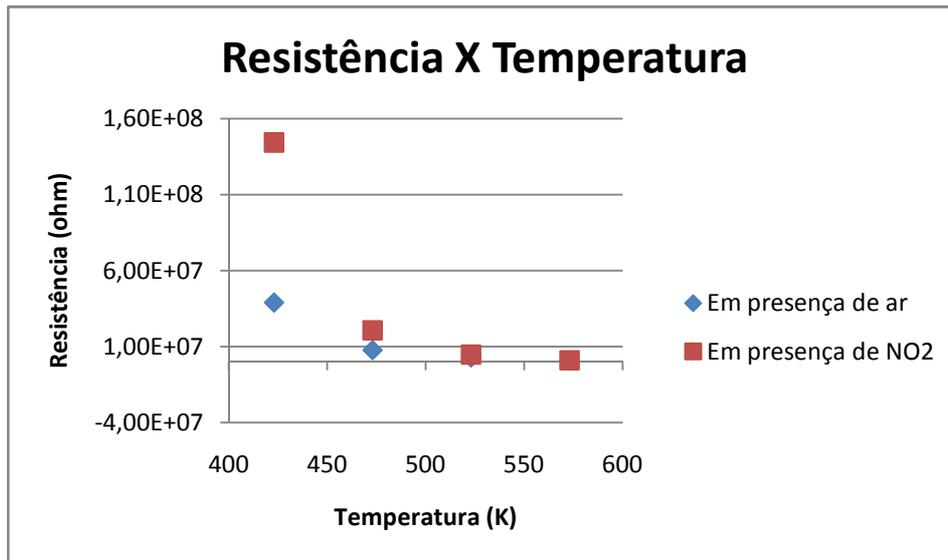


Figure 2.11 - Tracé de l'évolution de la résistance du capteur en fonction de la température et de la présence de 10 ppm de  $\text{NO}_2$  dans la cellule de mesure

Sous air synthétique, la résistance de l'échantillon diminue lorsque la température augmente, ce qui est caractéristique d'un matériau semi conducteur. Les valeurs élevées sont en accord avec celles trouvées dans la littérature pour des nanopoudres de ferrites de cobalt [40]. A une température de 150 °C (423 K), la résistance de l'échantillon est de 39 MΩ. A la température de 200 °C, la résistance mesurée est de 7,7 MΩ, ce qui représente une diminution de 80 % par rapport à la valeur mesurée à 150 °C. En présence de 10 ppm de  $\text{NO}_2$ , la résistance de l'échantillon à 150 °C est de 144 MΩ. La présence de  $\text{NO}_2$  dans le milieu crée donc une variation relative de la résistance de 270% par rapport aux mesures effectuées en présence d'air synthétique.

Dans toute la gamme de température analysée, la présence de  $\text{NO}_2$  génère l'augmentation de la résistance de l'échantillon. Ceci est une conséquence des interactions entre les molécules de  $\text{NO}_2$ , l'oxygène adsorbé à la surface de l'échantillon et les lacunes. La figure 2.12 représente le tracé en échelle logarithmique de la conductance en fonction de l'inverse de la température absolue. Cette courbe représente la linéarisation de l'équation d'Arrhenius de la conductivité électrique.

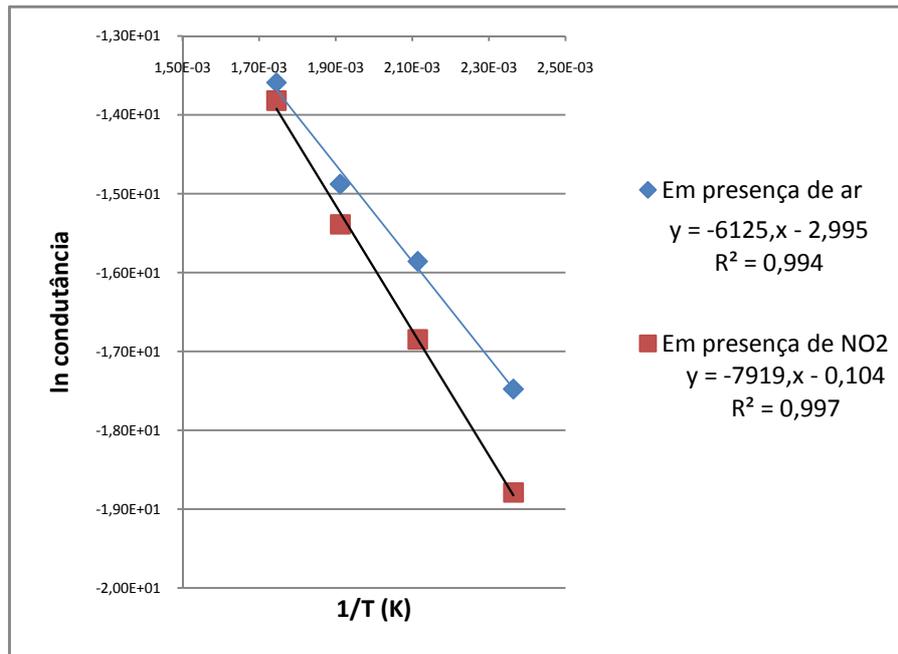


Figure 2.12 - Tracé de la conductance du capteur en fonction de l'inverse de la température en présence et absence de NO<sub>2</sub>

En présence d'air synthétique pur et d'air synthétique contenant 10 ppm de NO<sub>2</sub>, l'énergie d'activation du processus de conduction est de 0,53 eV et 0,68 eV, respectivement.

L'augmentation de l'énergie d'activation en présence de gaz oxydant indique une diminution de la mobilité des charges qui dominant la conduction électrique dans l'échantillon. Son augmentation en présence de 10 ppm de NO<sub>2</sub> est une conséquence directe des interactions entre les molécules de NO<sub>2</sub> et la surface de nano-octaèdres de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Par ailleurs, étant donné que la résistance électrique de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> augmente avec la diminution de la densité électronique, l'échantillon est un semi-conducteur de type n.

La sensibilité, la cinétique de réponse, et la reproductibilité du capteur produit à partir des nano-octaèdres de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ont été évaluées à différentes températures et concentrations de gaz. La reproductibilité a été étudiée à la température de 200 °C et à la concentration en polluants de 10 ppm. Trois cycles d'injection-récupération ont été effectués. Les résultats sont montrés sur la figure 2.13.

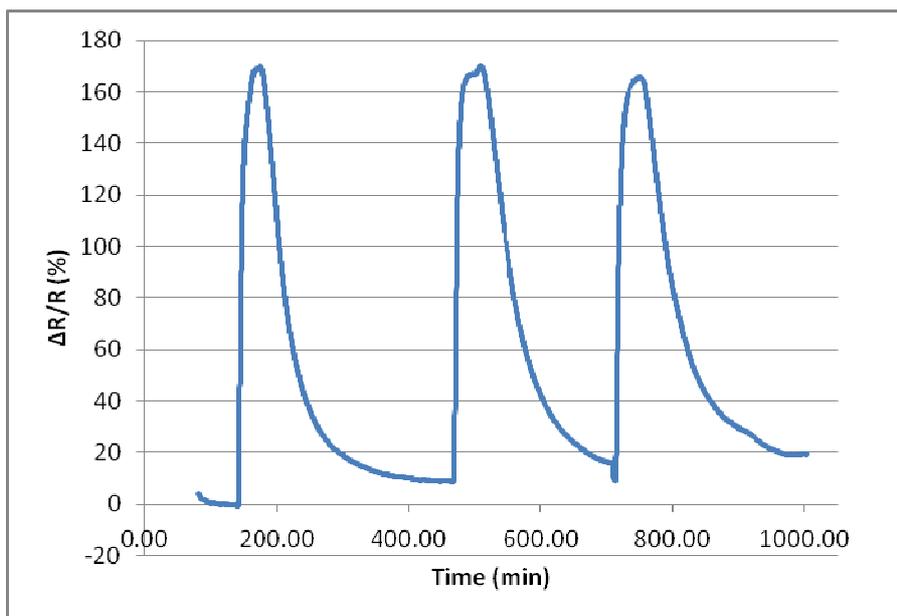


Figure 2.13 - Cycles d'injection de NO<sub>2</sub> et récupération du capteur à 200 °C

Après chaque cycle d'injection-récupération, nous observons que le capteur montre une très faible décroissance de sa sensibilité, qui reste autour de 170%. Par contre, la résistance sous air ne revient pas à sa valeur initiale et augmente au cours des cycles. Ceci peut s'expliquer par une purge sous air synthétique insuffisante entre chaque cycle.

La sensibilité du capteur en fonction de la concentration du polluant a également été évaluée. La gamme de concentration étudiée est de 2,5 ppm à 50 ppm de dioxyde d'azote (Figure 2.14).

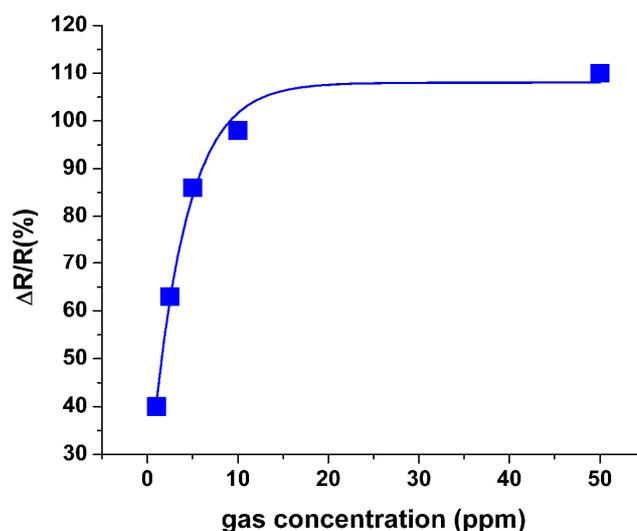


Figure 2.14 - sensibilité du capteur à différentes concentrations de NO<sub>2</sub>, à 200°C

A 1 ppm, le capteur a une sensibilité de 40%, ce qui est une grande sensibilité pour une aussi faible concentration de gaz. La différence de sensibilité à 10 ppm et à 50 ppm de dioxyde d'azote est d'environ 10%, ce qui signifie que la limite supérieure de détection du capteur est proche de 50 ppm. L'évolution de la sensibilité  $S$  en fonction de la concentration de polluant  $c$  est de la forme  $S = S_{\max}(1 - 0.9e^{-c/3})$  avec  $S_{\max}=105\%$  .

### 2.2.3. Cinétique de réponse des nanooctaèdres de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ au dioxyde d'azote

Les temps de réponse restent proches de 15 minutes pour tous les cycles (Figure 2.13.) , mais le temps de récupération augmente au fur et à mesure des cycles, passant de 136 minutes au premier cycle à plus de 250 minutes au troisième cycle. Lorsque l'échantillon est purgé avec l'air synthétique sec pendant 24 heures à la même température que celle de l'essai de détection, le capteur récupère le niveau initial de sensibilité, ainsi que les temps de réponse et de retour, et présente donc des résultats similaires à ceux obtenus au premier cycle. La dégradation des propriétés de détection du capteur est due à la saturation des sites actifs, mais cette saturation est réversible et ne produit donc pas de modification de la structure chimique des nanooctaèdres de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

L'effet de la température sur la cinétique de réponse du capteur produit à partir de nanooctaèdres de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  a été étudié. Les résultats sont montrés sur la figure 2.15 et décrits ci-dessous.

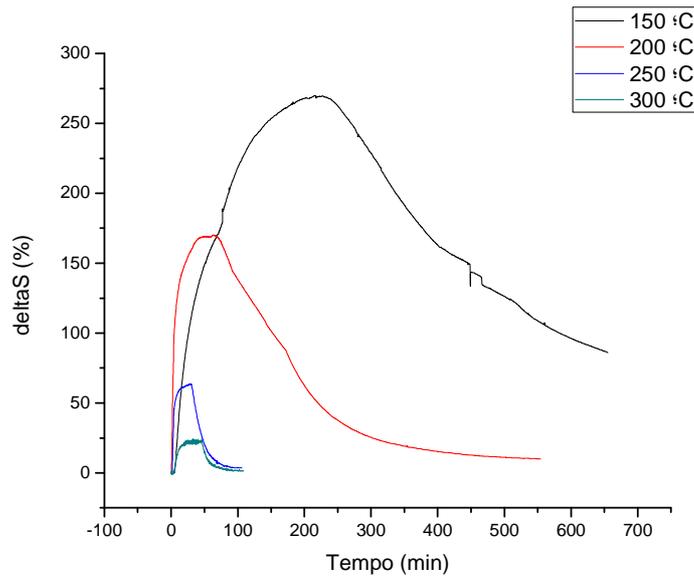


Figure 2.15 - Cinétique de réponse du capteur à 10 ppm de NO<sub>2</sub> en différentes températures

La réponse du matériau à 10 ppm de NO<sub>2</sub> à 150 °C est beaucoup plus importante que celles aux autres températures testées. Cependant, il faut environ 120 minutes pour atteindre 90% de la réponse maximale après l'injection du polluant, et plus de 400 minutes pour revenir à la valeur initiale de la résistance lors de l'arrêt de l'injection du polluant.

L'augmentation de la température permet une réduction significative des temps de réponse et de récupération. A 200 °C le temps de réponse n'est plus que de 10 min, et le temps de récupération n'est plus que de 140 minutes. À des températures de 250 °C et 300 °C, le temps de réponse est le même et seulement 4 minutes plus petit que à 200 °C, tandis que le temps de récupération est réduit à 50 minutes et à 25 minutes, respectivement. Ces tendances peuvent être observées dans la figure 2.16.

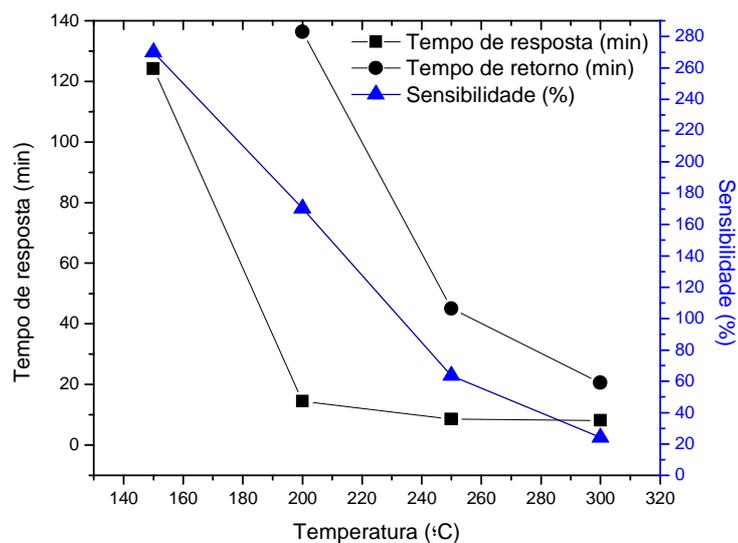


Figure 2.16 - Tracé de la sensibilité et du temps de réponse et de récupération du capteur en fonction de la température, pour 10 ppm de NO<sub>2</sub>

Le processus de détection de gaz peut être étudié à partir des processus d'adsorption et de réaction chimique. A débit constant, l'augmentation de la température favorisera la pénétration des molécules de gaz dans les pores de la poudre de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (espaces entre grains), ainsi que les interactions physico-chimiques entre les molécules de gaz (O<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub>) et la surface de l'échantillon, ce qui se traduit par un temps de réponse plus court.

L'augmentation de la température favorise aussi la désorption des produits générés par les interactions entre les gaz, ce qui crée un temps de récupération plus court à des températures élevées. Favoriser la désorption des produits peut conduire à des temps de contact moyen inférieur entre le gaz et la surface de l'échantillon, et par conséquent, les modifications électriques provenant des interactions entre eux seront moins importantes, ce qui conduit à une diminution de la sensibilité du capteur.

Les cinétiques de réponse dépendent aussi du nombre et de la nature des sites d'adsorption à la surface des nanoparticules. La Figure 2.17 montre l'évolution de la sensibilité de sa dérivée au cours du temps et à différentes températures.

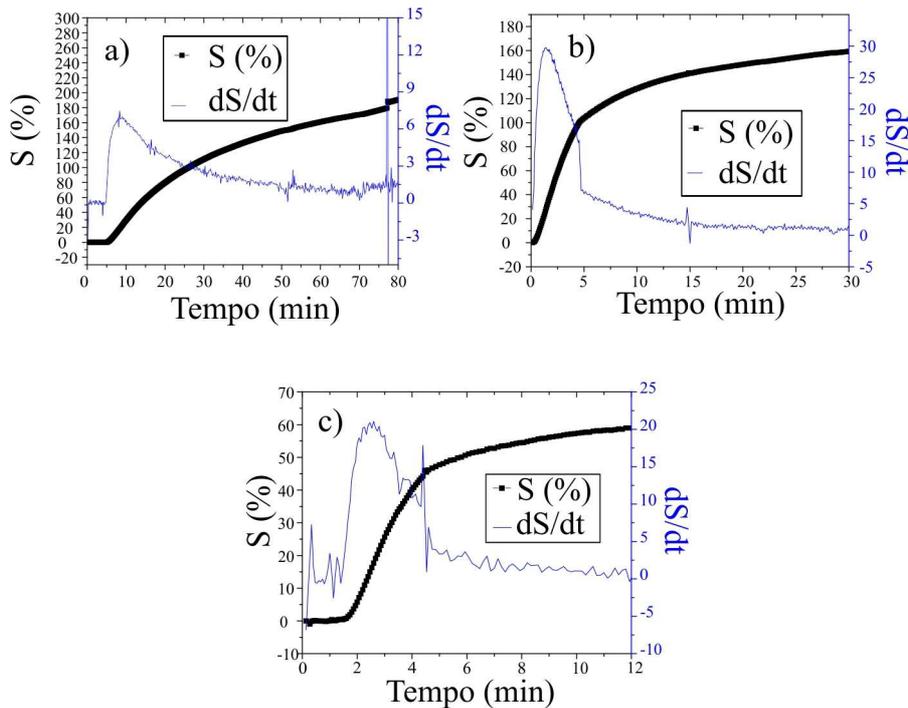


Figure 2.17 - Tracé de la dérivée de la cinétique de détection superposé à la courbe de cinétique de détection a)  $T=150^\circ\text{C}$ , b)  $T=200^\circ\text{C}$ , c)  $T=250^\circ\text{C}$

A la température de  $150^\circ\text{C}$  il est possible de remarquer une augmentation de la dérivée peu de temps après le début de la détection. Cette variation atteint un maximum d'environ 3 minutes après le début de la détection, puis diminue lentement et régulièrement jusqu'à une dérivée nulle (la sensibilité a atteint son maximum et ne varie plus). À  $200^\circ\text{C}$  et  $250^\circ\text{C}$ , immédiatement après le début de la détection, la dérivée du signal augmente avec le temps, atteint un maximum au bout de deux minutes (1 minute à  $250^\circ\text{C}$ ), puis commence à diminuer plus lentement que la vitesse de montée, jusqu'à cinq minutes après le début de la détection (trois minutes à  $250^\circ\text{C}$ ) où un changement de pente est observé, avec diminution lente jusqu'à zéro (maximum de sensibilité atteint). A  $300^\circ\text{C}$ , il n'est pas possible de détecter ces modifications avec précision parce que le rapport signal / bruit est faible, mais une variation de la dérivée a été notée environ 5 minutes après le début de la détection.

Le changement brusque de la tendance de la dérivée du signal en fonction du temps pour  $200^\circ\text{C}$  et pour  $250^\circ\text{C}$  peut être attribué à l'existence de différents taux d'adsorption, ce qui se produit en raison de la présence de sites d'adsorption avec des énergies d'activation différentes. Le maximum de la dérivée du signal se produisant en temps plus court à températures plus élevées, un des sites d'adsorption s'est saturé plus vite que l'autre.

### 2.2.4. Modélisation de la cinétique de réponse du capteur à 10 ppm de dioxyde d'azote

Afin de vérifier les conclusions physiques tirées sur le comportement cinétique du capteur à base de nano-octaèdres de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , les données cinétiques expérimentales ont été modélisées selon le modèle d'adsorption de Langmuir adapté par [41]. L'évolution de la conductance du capteur au cours du temps est modélisée par  $G(t) = G_0 \pm G_1 \left(1 - e^{-t/\tau_1}\right) \pm G_2 \left(1 - e^{-t/\tau_2}\right)$ , avec  $G_0$  qui correspond à la résistance sous air avant injection du gaz ( $t=0$ ) et  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  les temps de relaxation caractéristiques de deux sites d'adsorption différents. L'ajustement des modèles est basé sur l'algorithme des moindres carrés, et sa pertinence a été analysée sur la base de la règle du coefficient de détermination,  $R^2$ . Les données obtenues sont présentées dans le tableau 2.2 et discutées ci-dessous.

Tableau 2.2 - Résultats d'ajustement des données expérimentales de réponse par le modèle

Température (°C)	Nombre de sites différents	$R^2$	$G_0(\Omega^{-1})$	$G_1(\Omega^{-1})$	$\tau_1$ (min)	$G_2(\Omega^{-1})$	$\tau_2$ (min)
150	1 type de site	0,95992	2,2E-8	1,5E-8	24		
	2 types de site	0,99898	2,7E-8	1,2E-8	7	8E-9	54
200	1 type de site	0,99184	1,3E-7	8,1E-8	3		
	2 types de site	0,99902	1,4E-7	7,3E-8	2	1,5E-8	10
250	1 type de site	0,99757	3,1E-7	1,1E-7	3		
	2 types de site	0,99976	3,2E-7	1,5E-8	2,5	1E-7	9
300	1 type de site	0,95256	1,1E-6	1,2E-7	2,6		
	2 types de site	0,95258	1,1E-6	1,2E-7	2,4	2,4E-5	98300

Entre 150 °C et 250 °C, le modèle le plus approprié considère l'existence de deux sites d'adsorption de natures différentes. Le premier site fournit des temps de saturation  $\tau_1$  plus court que le deuxième site, et possède les mêmes valeurs entre 200 °C et 300 °C. Le temps de saturation du deuxième site  $\tau_2$  diminue avec l'augmentation de la température de 150 °C à 250 °C et devient égal à  $\tau_1$  à 300 °C. Le changement de pente de la dérivée n'est pas perceptible à 150°C, parce que  $\tau_2$  est très grand et  $G_2$  très petit.

L'énergie d'activation des deux sites est également calculée en supposant un phénomène thermodynamiquement activé, et donc une dépendance en loi d'Arrhénius des temps de relaxation. Pour le premier site d'adsorption, il existe deux tendances différentes.

Entre 150 °C et 200 °C, l'énergie d'activation est de 0,42 eV. Entre 200 °C et 300 °C, l'énergie d'activation est nulle, ce qui est cohérent avec le fait qu'aucune modification ne se produit dans le temps de saturation de ce site dans cette gamme de température. Autrement dit, il ne s'agit pas d'un phénomène thermiquement activé, mais intrinsèque à la surface du matériau. Pour le deuxième site d'adsorption, entre 150°C et 200°C, l'énergie d'activation est de 0,56 eV. La différence entre les énergies d'activation des sites d'adsorption est liée aux différentes espèces d'oxygène adsorbées chimiquement sur la surface des nanooctaèdres [42].

La cinétique de récupération du capteur a également été modélisée suivant la relation :

$$G(t) = G_0 \pm G_1 e^{-t/\tau_1} \pm G_2 e^{-t/\tau_2} . [41]$$

Les résultats sont présentés dans le tableau 2.3

Dans ce cas, dans la gamme de température étudiée, l'existence d'un seul type de site d'adsorption est suffisant pour produire une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus avec le modèle. Par conséquent, le procédé de récupération de l'un des sites décrits ci-dessus est spontané et instantané. L'énergie d'activation associée à la reprise du site qui limite le processus est de 0,8 eV. L'énergie d'activation du processus de récupération est supérieure à l'énergie d'activation liée à la réponse du capteur. Cela signifie que la désorption des gaz à partir de la réaction entre le dioxyde d'azote et l'oxygène nécessite plus d'énergie que l'adsorption.

Tableau 2.3 - Résultats d'ajustement des données expérimentales de récupération par le modèle

Température (°C)	Nombre de sites différents	R <sup>2</sup>	G <sub>0</sub> (Ω <sup>-1</sup> )	G <sub>1</sub> (Ω <sup>-1</sup> )	τ <sub>1</sub> (min )	G <sub>2</sub> (Ω <sup>-1</sup> )	τ <sub>2</sub> (min )
150	1 type de site	0,99876	4,6E-8	3,9E-8	2057		
	2 types de site	0,99876	4,6E-8	1,9E-8	2056	1,9E-8	2058
200	1 type de site	0,99878	1,1E-7	7,2E-8	62		
	2 types de site	0,99878	1,2E-7	3,6E-8	62	3,6E-8	62
250	1 type de site	0,99748	3,3E-7	1,3E-7	21		
	2 types de site	0,99747	3,3E-7	6,7E-8	21	6,7E-8	21
300	1 type de site	0,9902	1,2E-6	1,7E-7	5		
	2 types de site	0,9901	1,2E-6	1,7E-7	5	1,7E-7	5

L'énergie d'activation d'un processus d'adsorption/désorption est liée aux affinités chimiques des surfaces avec les gaz, ainsi qu'aux phénomènes de diffusion des gaz autour des grains et à travers les pores du matériau sensible. Ces phénomènes de diffusion sont liés à la microstructure de la couche sensible. Comme il n'y a pas eu modification de l'arrangement des grains formant le capteur du fait du processus d'adsorption, l'énergie d'activation plus élevée pour la désorption que pour l'adsorption est liée à l'affinité chimique entre les gaz produits lors de la réaction et la surface des nanooctaèdres.

### 2.2.5. Effet de taille, effet de forme sur la détection

Les résultats précédents concernent la détection de gaz en utilisant comme matériau sensible des nanooctaèdres de taille moyenne 20 nm. Ces nanooctaèdres, non tronqués, ont la particularité de ne présenter que des faces {111} au gaz, et offrent donc l'opportunité d'étudier l'influence de la forme (et donc des faces cristallographiques) sur la réponse du capteur à un gaz donné. Afin de pouvoir étudier l'influence de la taille et de la forme des grains de poudres sur la réponse du capteur, des nanoparticules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sans forme particulière, avec une taille moyenne de 20 nm et 8 nm (voir Fig. 2.18), ont été élaborées. Les tests sous gaz sont en cours. La catalyse du CO sur ces poudres de taille moyenne est rapportée paragraphe 2.1.2.

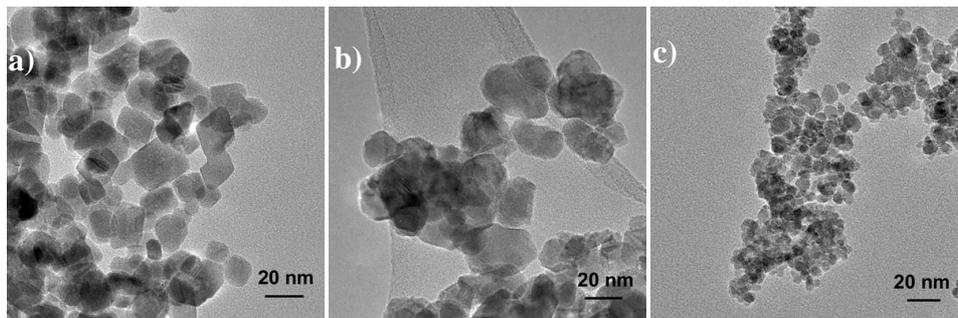


Figure 2.18 - Poudres de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  a) nanooctaèdres de taille moyenne 20 nm, b) grains sans forme particulière de taille moyenne 20 nm, c) grains sans forme particulière de taille moyenne 8 nm

La poudre constituée des grains de 20 nm a été testée pour sa capacité à détecter le dioxyde d'azote. Les conditions d'essai étaient les mêmes que celles utilisées pour les nanooctaèdres de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

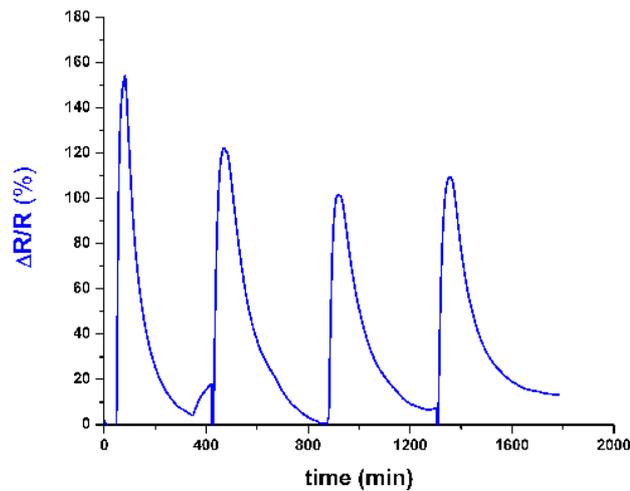


Fig 2.19 Réponse sous 10 ppm  $\text{NO}_2$  à 200 °C, de la poudre de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  constituée de grains de 20nm sans forme particulière

Des cycles d'injection et récupération ont été effectués sur des échantillons à 200 °C. L'évolution de la sensibilité est représentée figure 2.19. Les valeurs mesurées sont inférieures à celles obtenues pour les nanooctaèdres de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et se situent autour de 100%. A 250 °C, la sensibilité du capteur n'est plus que de 22 %. A 300 °C, il n'y a pas de réponse du détecteur en présence de 10 ppm de dioxyde d'azote. Les temps de réponse et de récupération du capteur sont de 25 minutes et 250 minutes, respectivement, à 200 °C, et 16 minutes et 83 minutes, respectivement, à 250 °C. La dérivée de la résistance par rapport au temps n'a montré aucune preuve que les sites d'adsorption sont de nature différente.

Il y a une différence importante entre la sensibilité, et les temps de réponse et de récupération du capteur produit avec des grains sans forme particulières et des nanooctaèdres de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . La sensibilité est plus grande et les cinétiques plus rapides dans le cas des nanooctaèdres. A titre d'exemple, à 200°C, pour 10 ppm  $\text{NO}_2$ , les sensibilités sont respectivement de 160% et 100%, les temps de réponse de 10 min et 16 min, les temps de récupération 140 nm et 250 nm. L'augmentation de la température provoque la diminution de la différence entre les temps de réponse et de récupération entre les deux morphologies de grains et l'augmentation de la différence entre leurs sensibilités. La sensibilité des grains sans forme particulière est plus affectée par la température du processus de détection que celle des nanooctaèdres.

Ces résultats montrent que les processus de détection de gaz, dans les conditions testées, sont régis en partie par les caractéristiques de surface des matériaux. Les faces {111}

de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sont plus sensibles à la présence de dioxyde d'azote que l'ensemble des faces, et possèdent des sites d'adsorption de deux natures différentes, l'un étant plus sensible à la température que l'autre. Les faces  $\{111\}$  de la structure de spinelle cubique de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  peuvent, en plus des cations d'oxygène, soit ne comporter que des sites octaédriques, soit des sites octaédriques et tétraédriques [43]. Des considérations théoriques utilisant la DFT ont montré la stabilité de ces deux types de faces à différentes pressions partielles d'oxygène [44].

Du fait de la présence de  $\text{Co}^{3+}$  sur les sites octaédriques dans la structure des grains de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , des lacunes d'oxygène sont aussi présentes, au voisinage des sites octaédriques, ce qui augmente leur réactivité. Un site d'adsorption pourrait très vraisemblablement être les  $\text{Co}^{3+}$ , mais des calculs théoriques seraient nécessaires pour identifier plus précisément les sites possibles.

La modélisation des cinétiques a mis en évidence deux sites d'adsorption. Dans le cas de grains sans forme particulière, la distribution aléatoire des différents plans cristallographiques entraîne moins de sites octaédriques exposés au gaz, d'où une plus faible sensibilité. De même, l'effet de moyenne sur la cinétique ne permet plus de distinguer deux sites d'adsorption différents.

#### **2.2.6. Réponse du capteur à 10 ppm de monoxyde de carbone**

Le capteur produit à partir de nanooctaèdres de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  a également été testé pour sa capacité à détecter le monoxyde de carbone. Les premiers essais ont été effectués à une température de 200 °C en présence de 10 ppm de polluant. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 2.20.

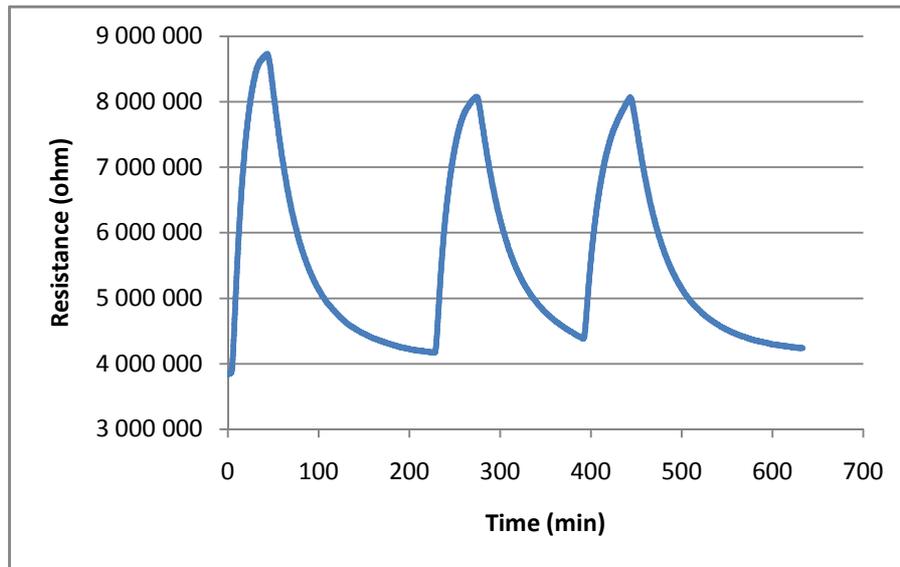


Figure 2.20 - Cycles de réponse et récupération du capteur en présence de CO

On remarque que, en présence de monoxyde de carbone, lors du premier cycle, la résistance du capteur change de  $4 \text{ M}\Omega$  à  $8,5 \text{ M}\Omega$ , ce qui correspond à une sensibilité de 110%. La sensibilité baisse à 90% lors des cycles successifs. La résistance a augmenté en présence du monoxyde de carbone, qui est un gaz réducteur. Cette augmentation est attendue dans le cas d'un semi-conducteur de type p. En présence d'un gaz réducteur, donneur d'électrons, la densité de trous diminue, ce qui conduit à l'augmentation de la résistance électrique du matériau. Or  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  a été identifié comme étant un semi conducteur de type n, et le comportement sous gaz oxydant ( $\text{NO}_2$ ) des nanooctaèdres est bien celui d'un matériau de type n. Pour comprendre ce comportement, des essais ont été réalisés à différentes températures (de  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ) et différentes concentrations de polluants (1 ppm à 500 ppm). Le matériau a réagi de façon similaire dans toutes les conditions testées. Ce résultat est incohérent, puisque les mesures sous dioxyde d'azote montrent que les nanooctaèdres de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  se comportent comme un semi-conducteur de type n.

Afin d'identifier la source du problème, le même capteur a été testé sur un autre banc de mesures, de l'IM2NP, sur le site de Marseille. A  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  et en présence de 90 ppm de monoxyde de carbone dilué avec de l'air synthétique sec, le capteur a présenté la réponse montrée sur la figure 2.21.

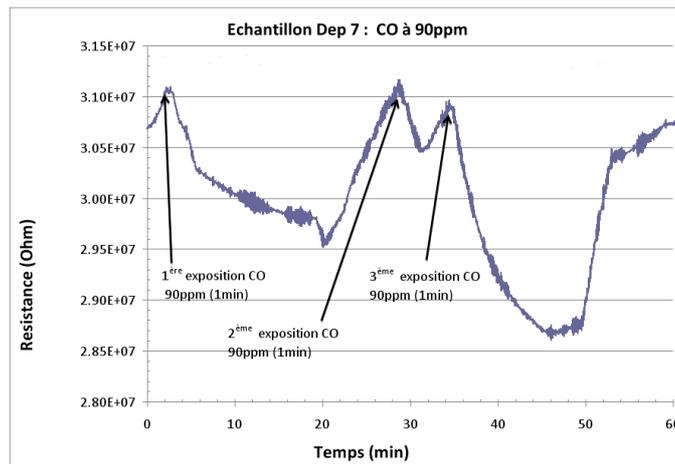


Figure 2.21 - Réponse du capteur à 90 ppm de CO, à 200°C

En dépit de la faible amplitude de variation de la résistance, on remarque qu'il existe une diminution de la résistance du matériau dès que le monoxyde de carbone est injecté dans le système, ce qui est une caractéristique d'un semi conducteur de type n. Les résultats obtenus sont semblables à ceux déjà présentés dans ce manuscrit (paragraphe 2.2.2).

On conclut que le système de mesure utilisé sur le site de Toulon de l' IM2NP a été contaminé par du dioxyde d'azote. Les conditions utilisées dans des tentatives de décontamination du système consistaient à purger le système avec un débit de 50 ml/min d'air synthétique sec à une température de 300 °C pendant environ 5 heures. Ces conditions ne se sont pas montrées efficaces. Afin d'améliorer la décontamination du système de mesure, il est suggéré une purge pendant au moins 24 heures à 300 °C sous un flux de 50 ml/min d'air synthétique sec. Pour éviter que le problème de contamination continue à se produire, il est suggéré en outre que la cellule soit remplacée par une autre dont la sortie soit parallèle à l'entrée (ce qui éviterait une stagnation du gaz) , et que les pièces poreuses en céramique soient remplacées par des pièces denses et composées uniquement des matériaux inertes, tels que l'acier inoxydable.

Des mesures supplémentaires de la capacité du capteur à détecter le monoxyde de carbone devront être réalisées.

## Conclusions et perspectives

Des nanooctaèdres de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ont été produits par voie hydrothermale, en utilisant un tensioactif, le bromure de cétyltriméthyl ammonium (CTAB). Les grains sont cristallins et chimiquement homogènes. La taille moyenne des grains a été déduite à partir des données de diffraction des rayons X et mesurée directement à partir des images de microscopie électronique à transmission. Les résultats des deux méthodes sont en bon accord les uns avec les autres. La distribution de taille de grain est large et possède une valeur moyenne comprise entre 16 nm et 20 nm en fonction des conditions d'élaboration. En plus, d'induire une morphologie en octaèdres des grains de poudre en influençant les vitesses de croissance des faces cristallines, le CTAB a empêché la formation d'hydroxydes de fer, et oxydé une faible proportion des ions  $\text{Co}^{2+}$  en  $\text{Co}^{3+}$ . Les nanoparticules octaédriques peuvent présenter une troncation  $\{100\}$  plus ou moins prononcée, contrôlée par la nature de l'agent de précipitation. L'hydroxyde de sodium, s'adsorbe préférentiellement sur les plans  $\{111\}$  de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , ralentit leur croissance et produit des nanooctaèdres non tronqués. Le triéthylamine s'adsorbe préférentiellement sur les faces  $\{100\}$ , contrecarrant l'effet du CTAB et produisant des octaèdres tronqués. Cet effet de l'agent précipitant pourrait être une voie à explorer pour produire d'autres morphologies que celle des nanooctaèdres.

Les grains octaédriques de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ont montré une activité catalytique dans l'oxydation du monoxyde de carbone : 80% du CO est converti en  $\text{CO}_2$  à 350 ° C, avec un taux réactionnel de  $2,14 \times 10^{-2}$  mmol/min.m<sup>2</sup>. Par rapport aux grains sous la forme de sphères, les octaèdres génèrent des vitesses de réaction ramenées à l'aire spécifique plus élevées à partir de 250 ° C. Les faces  $\{111\}$  de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  possèdent donc une activité catalytique pour l'oxydation du monoxyde de carbone. Les taux de conversion sont dépendants de la taille et de la forme des grains ; pour décorréler les deux effets, les taux de conversion et vitesse de réaction de poudres de même taille moyenne de grain mais avec des formes différentes, ou des grains de même forme mais avec des tailles différentes, devraient être comparés.

Nous avons aussi testé les propriétés de détection de  $\text{NO}_2$  des nanooctaèdres de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , ainsi que celles de grains de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  de même taille que les nanooctaèdres, mais sans forme particulière. Les nanooctaèdres de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  se sont comportés comme des semi-conducteurs de type n. Ils ont montré une sensibilité au  $\text{NO}_2$  à de faibles concentration de gaz, de l'ordre du ppm. Ils ont montré des sensibilités plus élevées que les sphères, et sont capables de détecter le  $\text{NO}_2$  en moins de temps. La modélisation de la cinétique de réaction

met en évidence deux sites différents d'adsorption à la surface des nanooctaèdres. Des calculs DFT devraient permettre de déterminer la nature de ces sites d'adsorption (lacunes d'oxygène,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ). Des mesures XPS permettraient d'avoir une information sur la valence des ions en surface des nanooctaèdres.

Des matériaux hiérarchisés permettent une meilleure diffusion des gaz dans la couche sensible. Nous avons donc mis au point une voie pour la production de matériaux hiérarchisés à base de nanooctaèdres de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Elle est basée sur la capacité des sphères de carbone à surface fonctionnalisée d'adsorber des grains de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Une fois que les grains sont adsorbés sur les sphères, l'élimination des sphères de carbone est réalisée par calcination, ne laissant que les grains de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  organisés sous la forme de sphères creuses. La dispersion des sphères de carbone et de grains de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  dans le milieu où se produit l'adsorption est le facteur principal en ce qui concerne l'homogénéité de la répartition des grains sur la surface des sphères. L'influence de la hiérarchisation des grains sur l'activité catalytique et sur les capacités de détection sera testée, ainsi que la tenue mécanique de la structure hiérarchisée.

Comme perspective des travaux suite à cette thèse, nous proposons l'analyse des propriétés catalytiques et de détection de nanograins cubiques pour lesquels seules les faces {100} seraient exposées au gaz. Une possibilité de production de ces nanocubes serait de modifier les proportions de triéthylamine lors de la synthèse hydrothermale.

En ce qui concerne la catalyse et la détection, il est suggéré qu'il soit mené des études expérimentales sur les mécanismes, en présence de différents nanograins dont la forme et la taille permettraient de décorréler les effets sur la catalyse et la détection. Des informations plus fines sur l'état de surface des grains, en présence de gaz, doivent être obtenues grâce à des calculs théoriques et à des techniques d'analyse de surface.

Il est également suggéré que l'évaluation des propriétés catalytiques et de détection, de nanooctaèdres hiérarchisés de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , soit effectuée en prenant en compte les propriétés mécaniques, la taille et la forme des structures hiérarchisées.

## Référence

- [1] YING, J. Y. Design and synthesis of nanostructured catalysts. *Chemical Engineering Science*, v. 61, p. 1540 – 1548, 2006.
- [2] LEE, J. Gas sensors using hierarchical and hollow oxide nanostructures: Overview. *Sensors and Actuators B*, v. 140, p. 319–336, 2009.
- [3] AYGUN, S.; CANN, D. Response Kinetics of Doped CuO/ZnO Heterocontacts, Response Kinetics of Doped CuO/ZnO Heterocontacts, *J. Phys. Chem. B*, v. 109, p. 7878–7882, 2005.
- [4] MA, L.; WANG, D.; LI, J.; BAI, B.; FU, L.; LI, Y. Ag/CeO<sub>2</sub>nanospheres: Efficient catalysts for formaldehyde oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 148–149, p. 36–43, 2014.
- [5] KHEDR, M. H.; HALIM, K. S.; NASR, M. I.; EL-MANSY, A. M.; Effect of temperature on the catalytic oxidation of CO over nano-sized iron oxide. *Materials Science and Engineering A*, v. 430, p. 40–45, 2006.
- [6] LI, S.; QIN, G. W.; PEI, T. W.; REN, Y.; ZHANG, Y.; ESLING, C.; ZUO, L. Capping Groups Induced Size and Shape Evolution of Magnetite Particles Under Hydrothermal Condition and their Magnetic Properties. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 92, p. 631–635, 2009.
- [7] ZHAO, L.; ZHANG, H.; XING, Y.; SONG, S.; YUA, S.; SHI, W.; GUO, X.; YANG, J.; LEI, Y.; CAO, F. Studies on the magnetism of cobalt ferrite nanocrystals synthesized by hydrothermal method. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 181, p. 245–252, 2008.
- [8] C. Xiangfeng, J. Dongli, G. Yu, Z. Chenmou, Ethanol gas sensor based on CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystallines prepared by hydrothermal method, *Sens. Actuators. B* 120 (2006) 177–181
- [9] R.B. Kamble, V.L. Mathe, Nanocrystalline nickel ferrite thick film as an efficient gas sensor at room temperature, *Sens. Actuators. B* 131 (2008) 205–209

- [10] S.L. Darshane, S.S. Suryavanshi, I.S. Mulla, Nanostructured nickel ferrite: A liquid petroleum gas sensor, *Ceram. Int.* 35 (2009) 1793–1797.
- [11] J.B. Silva, C.F. Diniz, R.M. Lago, N.D.S. Mohallem, Catalytic properties of nanocomposites based on cobalt ferrites dispersed in sol–gel silica, *J. Non-Cryst. Solids.* 348 (2004) 201–204.
- [12] V.S. Darshane, S.S. Lokegaonkar, S.G. Oak, Catalysis by Oxidic Spinel Ferrites. *J. Phys. IV Fr 7 C1* (1997) 683-684
- [13] F. Papa, L. Patron, O. Carp, C. Paraschiv, B. Ioan, Catalytic activity of neodymium substituted zinc ferrites for oxidative conversion of methane, *J. Mol. Catal. A: Chem* 299 (2009) 93–97.
- [14] E. Moreira, L.A. Fraga, M.H. Mendonc, O.C. Monteiro, Synthesis, optical, and photocatalytic properties of a new visible-light-active  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$  nanocomposite material, *J. Nanopart. Res.* 14 (2012) 937-947.
- [15] D.S. Mathew, R.S. Juang, An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions, *Chem. Eng. J.* 129 (2007) 51–65.
- [16] L. Ajroudi, S. Villain, V. Madigou, N. Mliki, Ch. Leroux, Synthesis and microstructure of cobalt ferrite nanoparticles, *J. Cryst. Growth.* 312 (2010) 2465–2471.
- [17] N. Bao, L. Shen, W. An, P. Padhan, C.H. Turner, A. Gupta, Formation Mechanism and Shape Control of Monodisperse Magnetic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Nanocrystals, *Chem. Mater.* 21 (2009) 3458–3468.
- [18] JIA, B.; GAO, L. Fabrication of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  core-shell polyhedron based on a mechanism analogue to Ostwald ripening process. *Journal of Crystal Growth*, v. 303, p. 616–621, 2007.
- [19] L. Zhao, H. Zhang, Y. Xing, S. Song, S. Yua, W. Shi, X. Guo, J. Yang, Y. Lei, F. Cao, Studies on the magnetism of cobalt ferrite nanocrystals synthesized by hydrothermal method, *J. Solid. State. Chem.* 181 (2008) 245–252.

- [20] Z. Sui, X. Chen, L. Wang, Y. Chai, C. Yang, J. Zhao, An Improved Approach for Synthesis of Positively Charged Silver Nanoparticles, *Chem. Lett.* 34 (2005) 100-101.
- [21] U. Kurtan, R. Topkaya, A. Baykal, M.S. Toprak, Temperature dependent magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CTAB}$  nanocomposite synthesized by sol-gel auto-combustion technique. *Ceram. Int.* 39 (2013) 6551–6558.
- [22] T.A.S. Ferreira, J.C. Waerenborgh, M.H.R.M. Mendonça, M.R. Nunes, F.M. Costa, Structural and morphological characterization of  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  and  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  spinels prepared by a coprecipitation method, *Solid State Sci* 5 (2003) 383-392.
- [23] H. Le Trong, A. Barnabe, L. Presmanes, Ph. Tailhades, Phase decomposition study in  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  iron cobaltites: Synthesis and structural characterization of the spinodal transformation, *Solid. State. Sci.* 10 (2008) 550-556.
- [24] Hugh St. C. O'Neill and Alexandra Navrotsky Simple spinels: crystallographic parameters, cation radii, lattice energies, and cation distribution, *American Mineralogist*, Volume 68, pages 181-194, 1983;
- [25] B. Gillot and V. Nivoix, New cation-deficient vanadium-iron spinels with a high vacancy content. *Mater. Res. Bull.* 34 (1999) 1735–1747.
- [26] S. Li, G.W. Qin, T.W. Pei, Y. Ren, Y. Zhang, C. Esling, L. Zuo, Capping Groups Induced Size and Shape Evolution of Magnetite Particles Under Hydrothermal Condition and their Magnetic Properties, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 631–635.
- [26-] H. Jiang, X.F. Liu, Z.Y. Zou, Z.B. Wu, B. He, R.H. Yu, The effect of surfactants on the magnetic and optical properties of Co-doped  $\text{SnO}_2$  nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011) 236-241.
- [27] R. Chen, Z. Chen, B. Ma, X. Hao, N. Kapur, J. Hyun, K. Cho, B. Shan, CO adsorption on Pt (111) and Pd (111) surfaces: A first-principles based lattice gas Monte-Carlo study, *Comput. Theor. Chem.* 987 (2012) 77–83.

- [28] P.V. Kumar, M.P. Short, S. Yip, B. Yildiz, J.C. Grossman, High Surface Reactivity and Water Adsorption on NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (111) Surfaces. *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 5678–5683.
- [29] Z.L. Wang, X. Feng, Polyhedral Shapes of CeO<sub>2</sub> Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 13563-13566.
- [30] SUN, J.; DONG, Z.; SUN, X.; LI, P.; ZHANG, F.; HU, W.; YANG, H.; WANG, H.; LI, R. Pd nanoparticles in hollow magnetic mesoporous spheres: High activity, and magnetic recyclability. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 367, p. 46– 51, 2013.
- [31] LEE, K. U.; PARK, K. J.; KWON, O. J.; KIM, J. J. Carbon sphere as a black pigment for an electronic paper. *Current Applied Physics*, v. 13, p. 419-424, (2013).
- [32] H. Over, M. Muhler Catalytic CO oxidation over ruthenium – bridging the pressure gap, *Progress in Surface Science* 72 (2003), p. 3 – 17.
- [33] P.A. Carlsson, L. Österlund, P. Thormählen, A. Palmqvist, E. Fridell, J. Jansson, M. Skoglundh, *Journal of Catalysis* 226 (2004), p. 422 – 434.
- [34] Y. J. Zhu, A. Morgante, A. P. Seitsonen, S. Wendt, Y. D. Kim, S. Schwegmann, H. Bludau, H., *Progress in Surface Science* 64 (2000), p. 211 – 223.
- [35] M. Haruta, M. Daté, *Applied Catalysis A: General* 222 (2001), p. 427 – 437.
- [36] D.W. Goodman, C.H.F. Peden, M.S. Chen, *Surface Science* 601 (2007), p. 124 – 126.
- [37] NICOLAE BARSAN & UDO WEIMAR, Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors, *Journal of Electroceramics*, 7, 143–167, 2001;
- [38] Christine LEROUX, Marc BENDAHAN, Véronique MADIGOU, Lilia AJROUDI, Najeh MLIKI, Nanoparticles of Cobalt Ferrite for NH<sub>3</sub> Sensing, *Sensors & Transducers*, Vol. 27, Special Issue, May 2014, pp. 239-243;

[39] Anjali B. Bodade, Archana B. Bodade, H.G. Wankhade, G.N. Chaudhari, D.C. Kothari, Conduction mechanism and gas sensing properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite thick films for H<sub>2</sub>S gas, *Talanta* 89 (2012) 183– 188;

[40] MUKHERJEE, K.; MAJUMDER, S. B. Reducing gas sensing behavior of nano-crystalline magnesium–zinc ferrite powders. *Talanta*, v. 81, p. 1826–1832, 2010.

[41] D.C. Bharti, K. Mukherjee, S.B. Majumder, Wet chemical synthesis and gas sensing properties of magnesium zinc ferrite nano-particles, *Materials Chemistry and Physics* 120 (2010) 509–517.

[42] J.-P. Jacobs, A.Malthe, J.G.H.Reintjes, J.Drimaln V.Ponec, H.H. Brongersma, *J.Catalysis*, 1994, 147, 294-300.

[43] P. V. Kumar, M. P. Short, S. Yip, B. Yildiz, J. C. Grossman, *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 5678–5683