



**HAL**  
open science

# La synthèse solvothermale de fines particules de dioxyde de cérium

Eric Verdon

► **To cite this version:**

Eric Verdon. La synthèse solvothermale de fines particules de dioxyde de cérium. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1991. Français. NNT : 1991BOR10530 . tel-00163367

**HAL Id: tel-00163367**

**<https://theses.hal.science/tel-00163367>**

Submitted on 17 Jul 2007

**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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

# THÈSE

PRÉSENTÉE A

## L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

### DOCTEUR

Spécialité : SCIENCES DES MATÉRIAUX

PAR

**Éric VERDON**

Maître ès-Sciences et Techniques

---

**LA SYNTHÈSE SOLVOTHERMALE DE FINES PARTICULES DE DIOXYDE DE CÉRIUM**

---

*Soutenu le 5 AVRIL 1991, devant la Commission d'examen :*

MM. P. HAGENMULLER.....	<i>Président.</i>
G. DEMAZEAU .....	} <i>Examineurs.</i>
M. DEVALETTE.....	
J. ETOURNEAU .....	
J. GROSBOIS.....	
P. MAESTRO .....	
M. TOURNOUX .....	

*à mon père,  
à ma mère,  
à mon frère,  
à ma soeur*

*à Cathy,*

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S.

Que Monsieur le Professeur J.Etourneau, directeur du laboratoire, trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour son accueil.

Monsieur le Professeur P.Hagenmuller a bien voulu accepter de présider ce jury, je tiens à lui exprimer ma respectueuse reconnaissance.

Messieurs les Professeurs G.Demazeau et M.Devalette ont assuré la direction de ces recherches avec beaucoup de gentillesse et de compétences. Qu'ils reçoivent toute l'expression de ma gratitude.

Monsieur le Professeur M.Tournoux et Monsieur le Docteur P.Maestro ont bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail, je les en remercie très sincèrement.

Qu'il me soit permis de remercier Monsieur J.Grosbois du Centre de Recherches Rhône-Poulenc d'Aubervilliers, avec lequel nous avons collaboré efficacement pendant ces trois années de recherche et qui a bien voulu faire partie de mon jury de thèse.

Je tiens également à remercier les membres du laboratoire et ceux extérieurs qui, par leur collaboration ou leurs conseils avisés, ont contribué à l'achèvement de ce travail. Citons en particulier: J.P.Cazorla, B.Guillaume, M.Lahaye, B.Lestienne, L.Rabardel, J.M.Réau, L.Trut, G.Villeneuve, J.Villot sans qui certains problèmes, tant scientifiques que techniques n'auraient pu être résolus.

Je tiens tout particulièrement à remercier la sympathique équipe du C.U.M.E.N.S.E.: Mademoiselle Leblanc, Mr.Chambon, Mr.Le Menn, Mr.Mercier, Mr.Panzeri ainsi que leur directeur: Mr.Gendre qui tous m'ont apporté leurs compétences en matière de microscopie électronique et m'ont permis de m'initier à cette technique.

Enfin, cette entreprise n'aurait été possible sans l'amical soutien d'une part des membres de l'équipe " Hautes Pressions ": C.Cros, S.F.Matar, T.Plante, A.Largeteau, G.Biardeau, B.Siberchicot, F.Arrouy, S.Byeon, C.Chambras, S.Darracq, V.Gonnet, A.Lobstein, S.Martegoutte, F.Tresse, L.Vel, et d'autre part des amis rencontrés au L.C.S., au Laboratoire de Chimie-Physique et au Club Universitaire de Plongée sous-marine ( UCBI ).

## INTRODUCTION

Actuellement la production d'oxydes en vue de leur utilisation dans des domaines aussi variés que l'électronique, les céramiques avancées, les pigments ou la catalyse, représente un secteur d'activité en constante évolution.

Lorsqu'ils sont obtenus sous forme finement divisée, les cristallites d'oxydes doivent en particulier présenter les caractéristiques suivantes :

- une composition chimique bien définie,
- une taille homogène,
- une morphologie adaptée aux applications.

Depuis quelques dizaines d'années déjà, un certain nombre de procédés industriels utilisent diverses techniques ( précipitation "Sol-Gel" en particulier ) qui impliquent des réactifs onéreux et des durées d'élaboration relativement longues.

Au Laboratoire de Chimie du Solide de Bordeaux, nous avons choisi de développer une méthode originale de préparation: la synthèse solvothermale , basée sur la variation des propriétés physico-chimiques des solvants en fonction de la température et de la pression.

Du point de vue des applications, les principaux avantages de cette méthode se traduisent en particulier par :

- un coût peu élevé,
- des durées de manipulation courtes.

Plusieurs laboratoires tant aux Etats-Unis ( Batelle Columbus Laboratories ) [1] qu'au Japon ( Laboratory for Hydrothermal Synthesis of Tokyo Institute of Technology ) [2] portent un effort particulier sur la synthèse solvothermale de poudres ultra-fines d'oxydes tels que  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ .

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes exclusivement intéressé à l'élaboration de fines particules de dioxyde de cérium:  $CeO_2$  en collaboration avec Rhône-Poulenc Division Chimie Minérale Fine.

Ce mémoire présentera successivement les points suivants :

- un rappel des propriétés thermodynamiques et physico-chimiques des fluides intervenant dans le processus de synthèse,
- une description de la synthèse solvothermale,
- une recherche de l'influence des divers paramètres physico-chimiques pouvant jouer un rôle prépondérant,
- la caractérisation des particules élaborées à l'aide de ce procédé.

## NOTATIONS

T	: température absolue	(Kelvin)
T <sub>c</sub>	: température critique	(Kelvin)
T <sub>tr</sub>	: température au point triple	(Kelvin)
θ	: température relative	(Celsius)
θ <sub>c</sub>	: température critique relative	(Celsius)
θ <sub>tr</sub>	: température au point triple relative	(Celsius)
P	: pression absolue	(Pascal)
P <sub>c</sub>	: pression critique	(Pascal)
P <sub>tr</sub>	: pression au point triple	(Pascal)
V	: volume	(cm <sup>3</sup> )
V <sub>c</sub>	: volume critique	(cm <sup>3</sup> )
V <sub>tr</sub>	: volume au point triple	(cm <sup>3</sup> )
t	: temps	(heure)
ρ <sub>liq</sub>	: masse volumique à l'état liquide	(kg/m <sup>3</sup> )
ρ <sub>vap</sub>	: masse volumique à l'état gaz	(kg/m <sup>3</sup> )
ρ	: masse volumique à l'état solide	(kg/m <sup>3</sup> )
ε <sub>r</sub>	: constante diélectrique relative	
K <sub>e</sub>	: constante de dissociation de l'eau à l'état liquide	
S	: surface spécifique	(m <sup>2</sup> /g)
Ø	: diamètre de particule	(nm ou Å)

N.B.: Etant donné son utilisation courante, le **bar** sera utilisé comme seconde unité de **pression**,

( 1 bar équivaut à 10<sup>+5</sup> Pa ou 0,1 MPa ).



**CHAPITRE I**

**PRINCIPE DE LA SYNTHÈSE SOLVOTHERMALE**

### I.1 Définition de la synthèse solvothermale

La synthèse solvothermale peut se définir comme une méthode d'élaboration de fines particules de matériau, dans un système fermé en présence d'un précurseur et d'un solvant soumis à des modifications de pression et de température.

Si la synthèse solvothermale utilise préférentiellement la variation brutale des propriétés physiques régissant l'équilibre soluté-solvant près du point critique de la solution, en revanche, la synthèse hydrothermale utilisée pour l'élaboration du quartz ( $\text{SiO}_2\text{-}\alpha$ ), de la berlinite ( $\text{AlPO}_4$ ) ... , privilégie la croissance cristalline au sein de solvants aqueux par établissement d'un état thermodynamique stationnaire.

Il est possible de différencier deux catégories de synthèse : l'une qui tient compte de l'état physique des divers constituants initiaux et notamment du ou des précurseurs par rapport au solvant, l'autre de la réaction chimique initiée.

On distingue dans la première catégorie trois modes de synthèse.

- **La précipitation solvothermale** : le précurseur est dissous dans le solvant.
- **La décomposition solvothermale** : le précurseur, initialement insoluble, est soumis à une décomposition au sein du solvant.
- **La recristallisation solvothermale** : le précurseur, initialement à l'état solide, subit une réaction de type solubilisation-recristallisation.

La seconde catégorie de synthèse comprend également plusieurs variantes selon les conditions oxydo-réductrices.

- **L'oxydation solvothermale** : elle consiste en l'élaboration de cristallites renfermant un élément à un degré d'oxydation supérieur à celui du précurseur.

Citons par exemple :

. la synthèse de  $\text{CrO}_2$  à partir de solutions de nitrate de chrome(III) ( précipitation solvothermale oxydante ) [3],

. la synthèse de  $\text{CrO}_2$  à partir de grains fins de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en présence d'une solution aqueuse oxydante de  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  ( décomposition solvothermale oxydante )[4].

- **La réduction solvothermale** : l'élément est à un degré d'oxydation inférieur à celui du précurseur. Entre dans ce type de synthèse la préparation de grains fins de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dans un solvant réducteur tel que  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} / \text{H}_2\text{O}$  à partir soit de sels de fer(III) solubles, soit de particules de goethite  $\text{FeOOH}$  [5].

## I.2 Variations des propriétés physico-chimiques des solvants en fonction de la pression et de la température.

### I.2.1 - Cas des solvants purs

Le comportement physique des principaux solvants en tant que corps purs (systèmes thermodynamiques unaires) est relativement bien connu. Il se traduit par une équation d'état faisant intervenir trois variables : la **Pression**, le **Volume**, la **Température**,  $f(P,V,T)=0$ .

L'évolution de ces variables est représentée généralement sous la forme d'un diagramme tridimensionnel définissant une surface dont chaque point  $(P_x, V_x, T_x)$  constitue un état d'équilibre du solvant pur (fig.1) [6].

La projection de cette surface sur le plan comprenant les variables  $P$  et  $T$  conduit au diagramme de **Clapeyron** (fig.2).

Nous avons délimité sur la figure 2 le domaine thermodynamique généralement concerné par la synthèse solvothermale ( zone hachurée ) en milieu aqueux.

Ce domaine implique que le solvant utilisé peut se présenter soit:

- à l'état **liquide**,
- à l'état **gaz**,
- à l'état d'équilibre **liquide-vapeur**,
- à l'état de **fluide hypercritique**.

Des modifications notables de l'état physique du solvant sont observées autour d'un point particulier appelé **point critique**. Ce point est défini par sa température, sa pression et son volume pour un solvant pur.

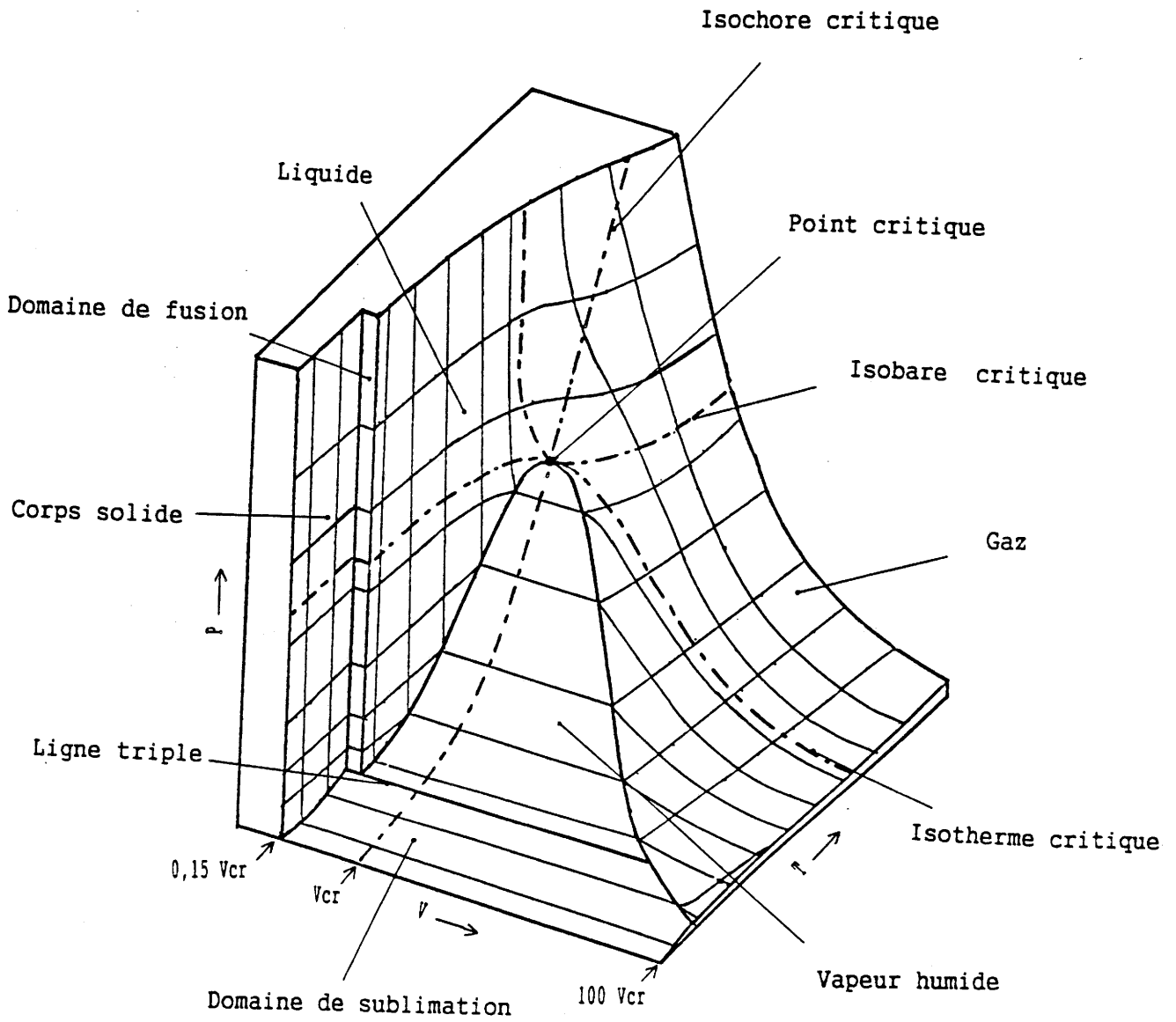


Fig.1 : Diagramme type du corps pur  $f(P,V,T)=0$  selon M.W.Zemansky [6].

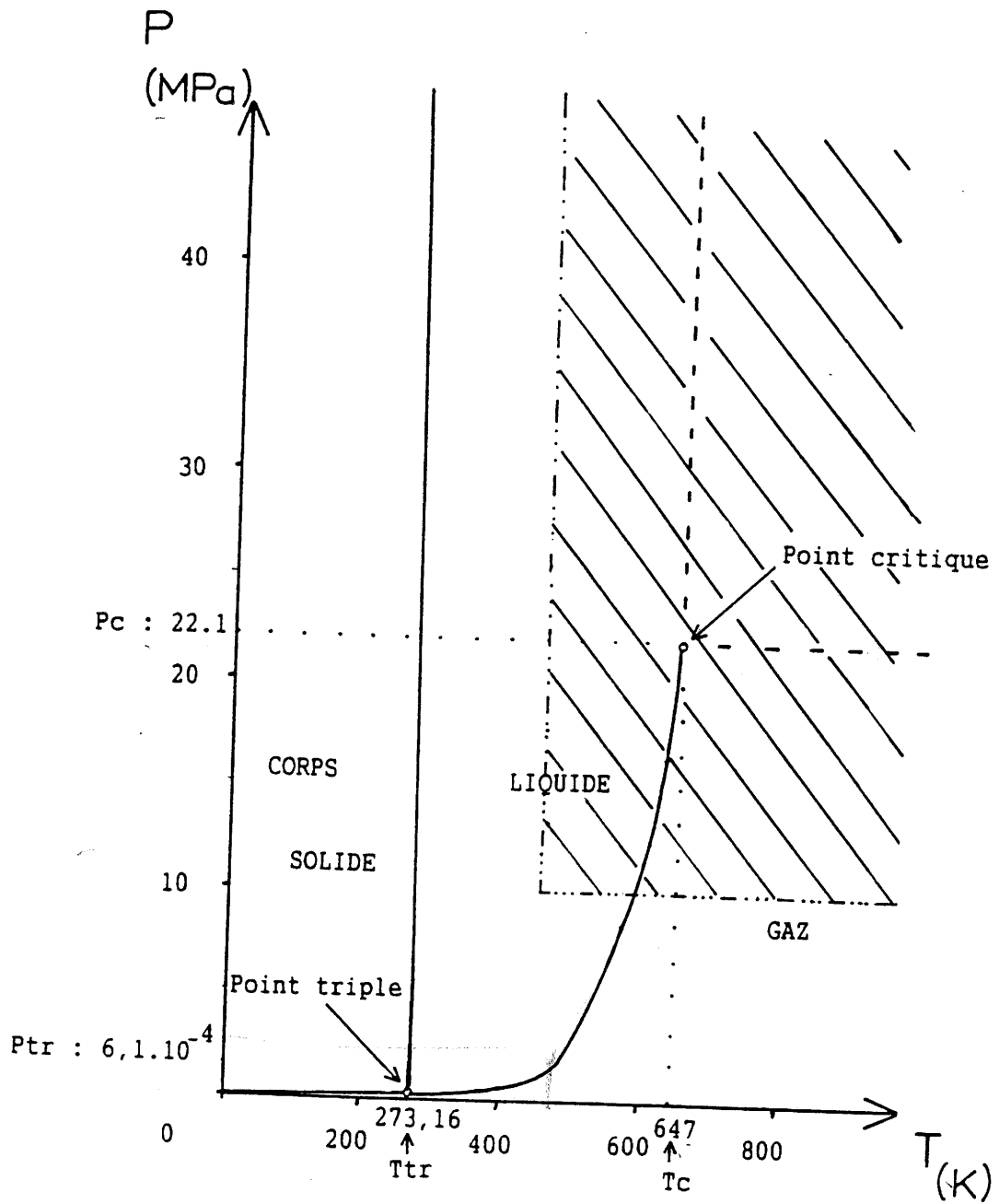


Fig.2 : Projection du diagramme type du corps pur  $f(P,V,T)=0$  sur le plan  $P$  et  $T$  dans le cas de  $H_2O$ . La zone hachurée correspond au domaine de synthèse solvothermale.

N.B. :  $10$  MPa =  $100$  bar.

La température critique  $T_c$  est celle au-dessus de laquelle il est impossible de liquéfier un gaz sous le simple effet de la pression, la pression critique correspondant à la pression maximale de coexistence de l'équilibre liquide-gaz (fig.1). La température et la pression critiques permettent de définir le volume critique par les relations mathématiques suivantes :

$$\left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P = 0 \quad \text{et} \quad \left( \frac{\partial^2 V}{\partial P^2} \right)_T = 0.$$

Ces expressions traduisent le fait que le point critique constitue un point d'inflexion sur l'isotherme critique ou l'isobare critique.

Pour comprendre le phénomène mis en jeu dans les synthèses solvothermales en milieu aqueux, il est nécessaire de connaître certaines propriétés de l'eau pure dans les conditions critiques ou hypercritiques, en fonction de la pression et de la température.

L'équation de l'eau soumise aux conditions solvothermales a été déterminé par G.W.Kennedy [14] [15] et reprise par divers chercheurs américains et japonais.

Son point critique est défini par les valeurs suivantes :

- .  $T_c = 647 \text{ K (ou } 374^\circ\text{C )}$ ,
- .  $P_c = 22,1 \text{ MPa (ou } 221 \text{ bar )}$ ,
- .  $V_c = 0,315 \text{ g/cm}^3$ .

Le principal intérêt présenté par ce domaine thermodynamique particulier réside dans les variations importantes des propriétés physico-chimiques du solvant.

A titre d'exemple, dans le cas de l'eau, l'évolution de certaines d'entre elles est reportée aux figures 3 ,4 ,5 et 6. Quelques variations significatives sont à souligner.

- L'évolution de la constante de dissociation  $K_e$  en fonction de la température, à pression de vapeur saturante [7],[8],[9],[10] comporte un maximum à  $10^{-11}$  vers 250°C puis décroît brutalement de  $10^{-11}$  à  $10^{-13}$  entre 250°C et 374°C (fig.3).

- La constante diélectrique relative  $\epsilon_r$  [11] diminue notablement, de 80 à 10, entre 25°C et 374°C (fig.4).

- Les valeurs des masses volumiques de l'eau liquide et de l'eau vapeur mesurées à pression de vapeur saturante [12] convergent rapidement à l'approche du point critique (fig.5).

- Au-dessus de 647 K ( 374°C ), le système est par définition gazeux, mais à volume constant et à taux élevé de remplissage, la valeur de densité de la phase vapeur peut être proche de celle de la densité normale du liquide. Le fluide s'apparenterait dans ce cas plus à un liquide qu'à un gaz (fig.6).

### 1.2.2 - Cas des solutions

Dans le cas des solutions, l'introduction de solutés, même à faible concentration, peut modifier notablement les propriétés observées pour le solvant pur comme l'ont montré **Marshall et al.** [13].

Ainsi, l'ajout de sels ou d'acide à l'eau pure peut conduire à des variations de plus de 100°C des températures critiques de ces solutions (fig.7). Il importe donc de souligner trois points importants lorsqu'on envisage l'utilisation de solutions en synthèse solvothermale.

- Les propriétés de ces solutions seront notablement modifiées selon la nature du soluté ou des phases solides en équilibre.



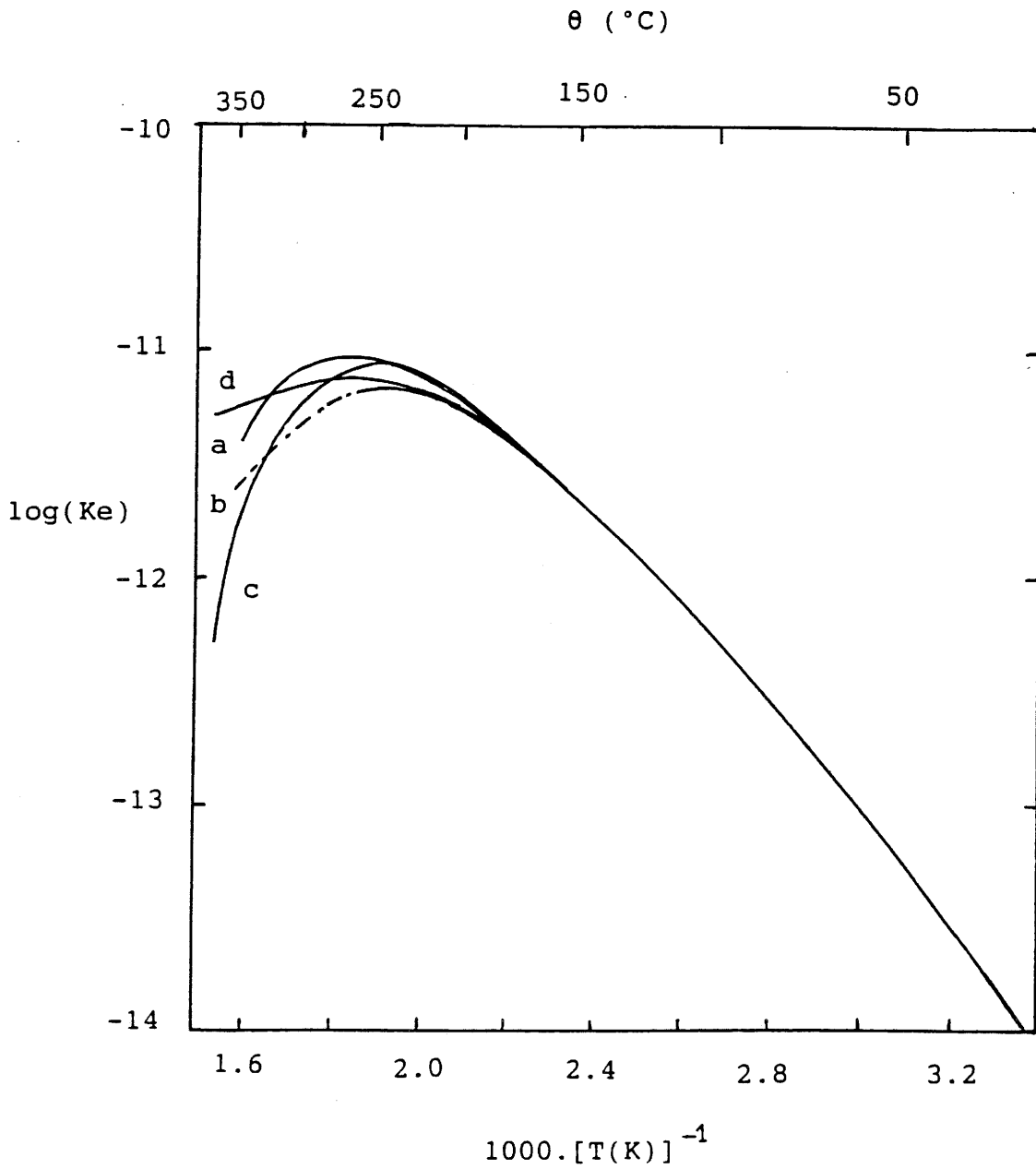


Fig.3 : Variation du logarithme décimal de la constante de dissociation de l'eau  $K_e$  en fonction de l'inverse de la température à la pression de vapeur saturante d'après

- a - Fisher et Barnes [7],
- b - Sweeton et al. [8],
- c - Sirota et Shviraev [9],
- d - Lewis [10].

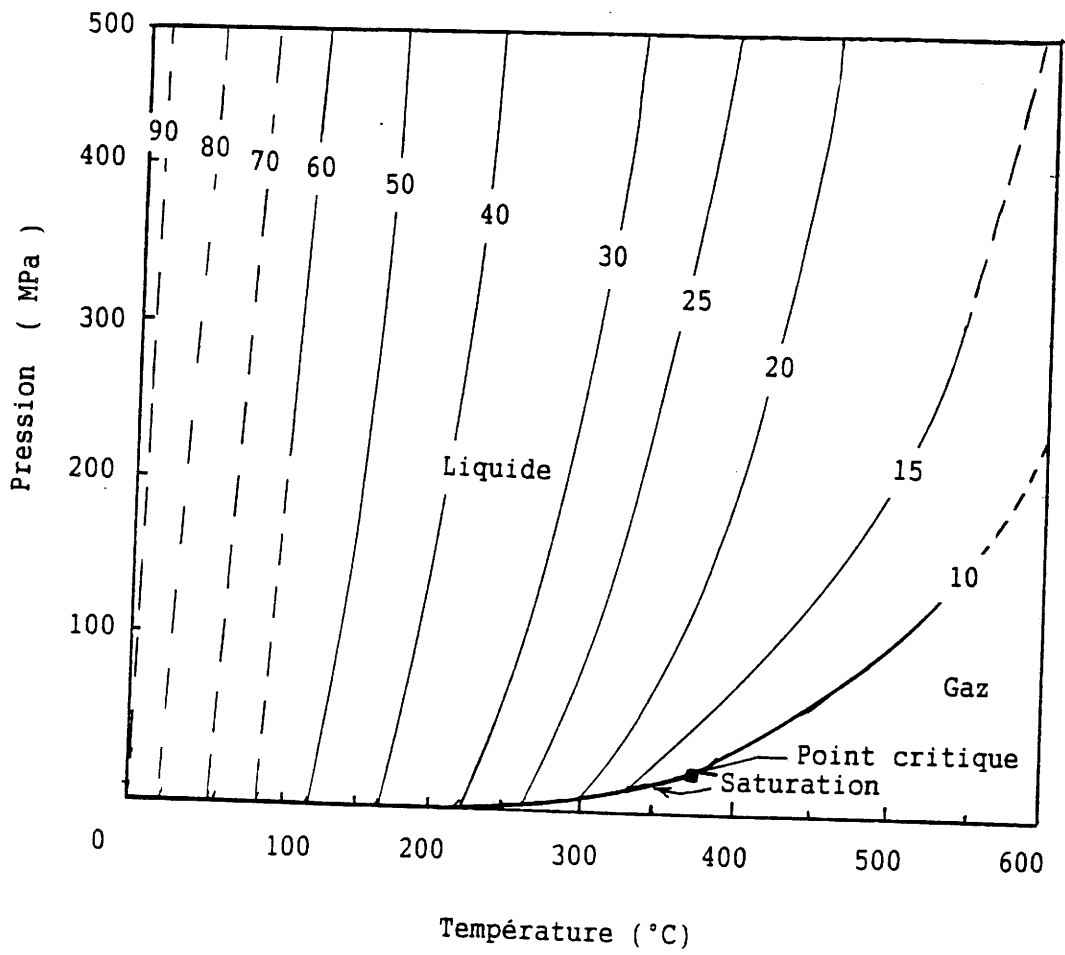


Fig.4 : Variation de la constante diélectrique relative  $\epsilon_r$  de l'eau en fonction des paramètres pression et température [11].

N.B. : 100 MPa = 1 kbar.

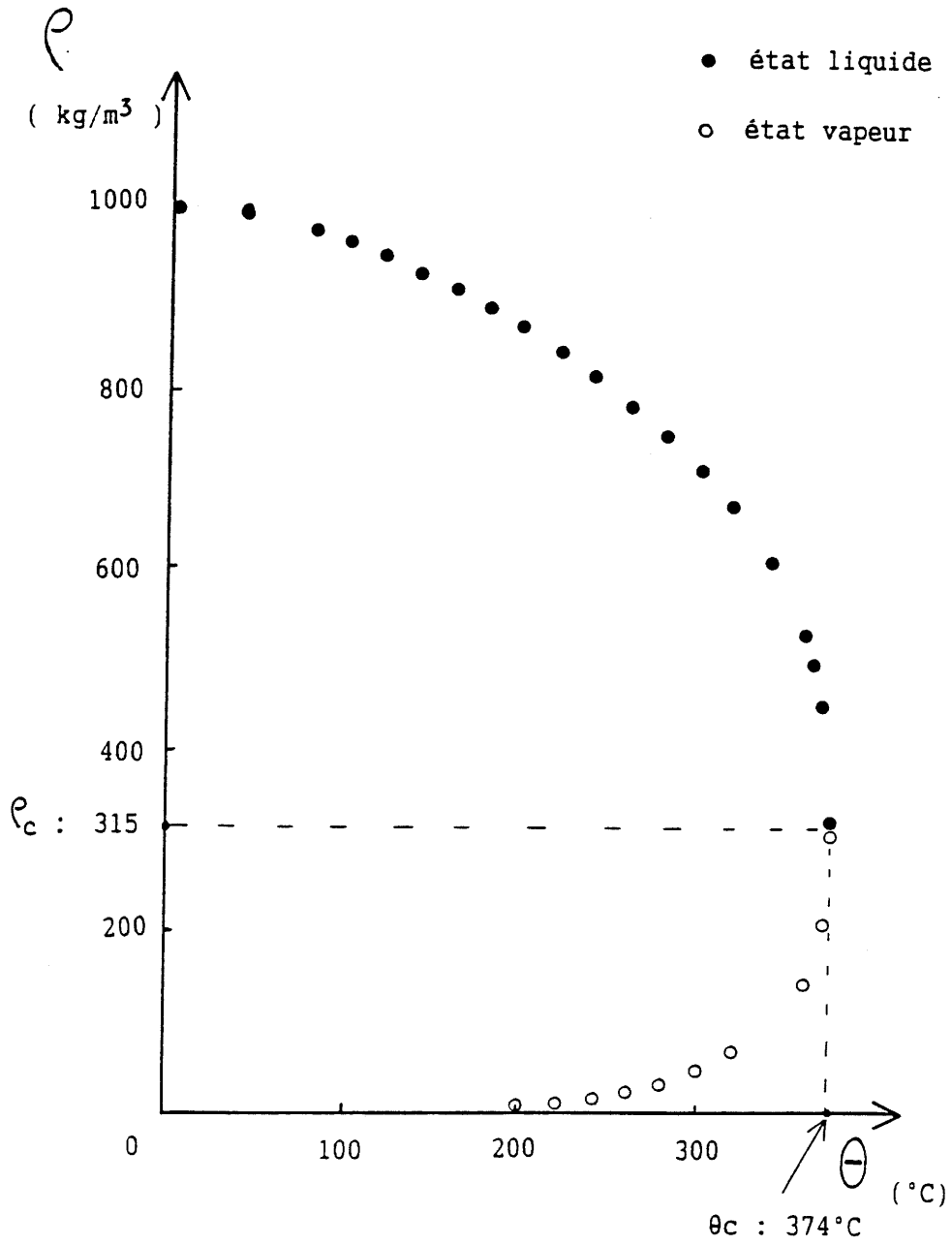


Fig.5 : Variations des masses volumiques de l'eau liquide  $\rho_{\text{liq}}$  et de l'eau vapeur  $\rho_{\text{vap}}$  à l'équilibre liquide  $\rightleftharpoons$  vapeur en fonction de la température [12].

Pression  
( MPa )

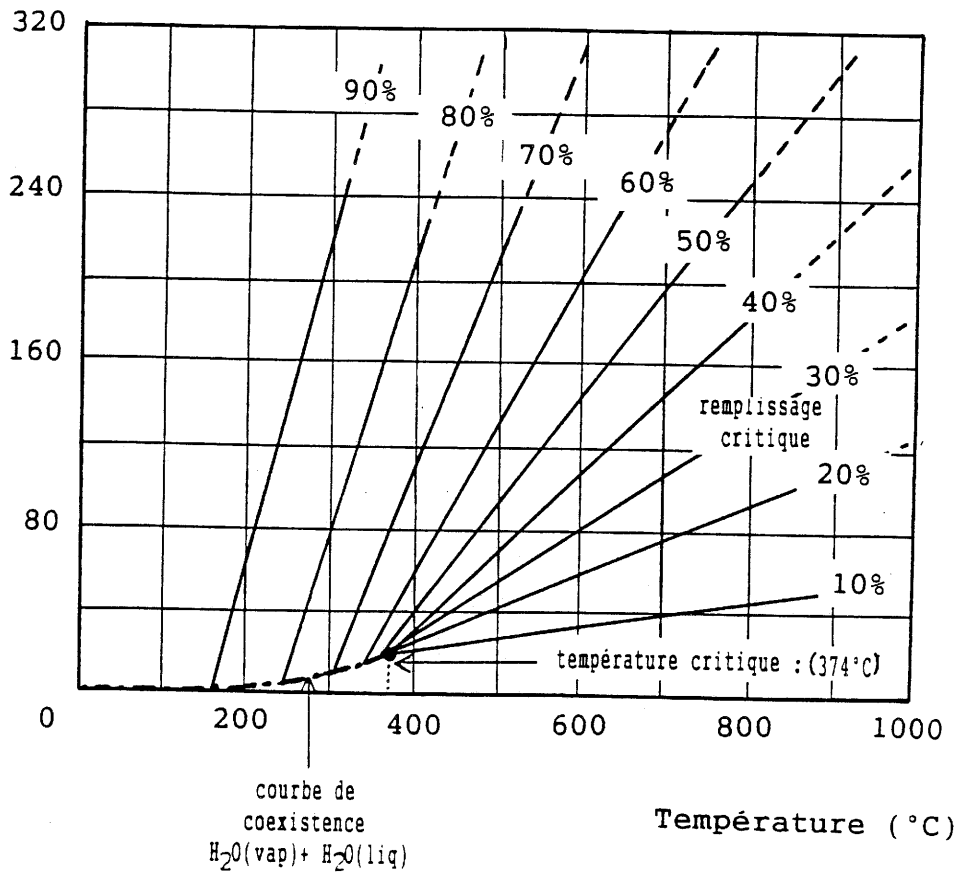


Fig.6 : Evolution de la pression en fonction de la température et du taux de remplissage de l'enceinte pour  $H_2O$  selon G.W.Kennedy [14] [15].

N.B. : 100 MPa = 1 kbar.

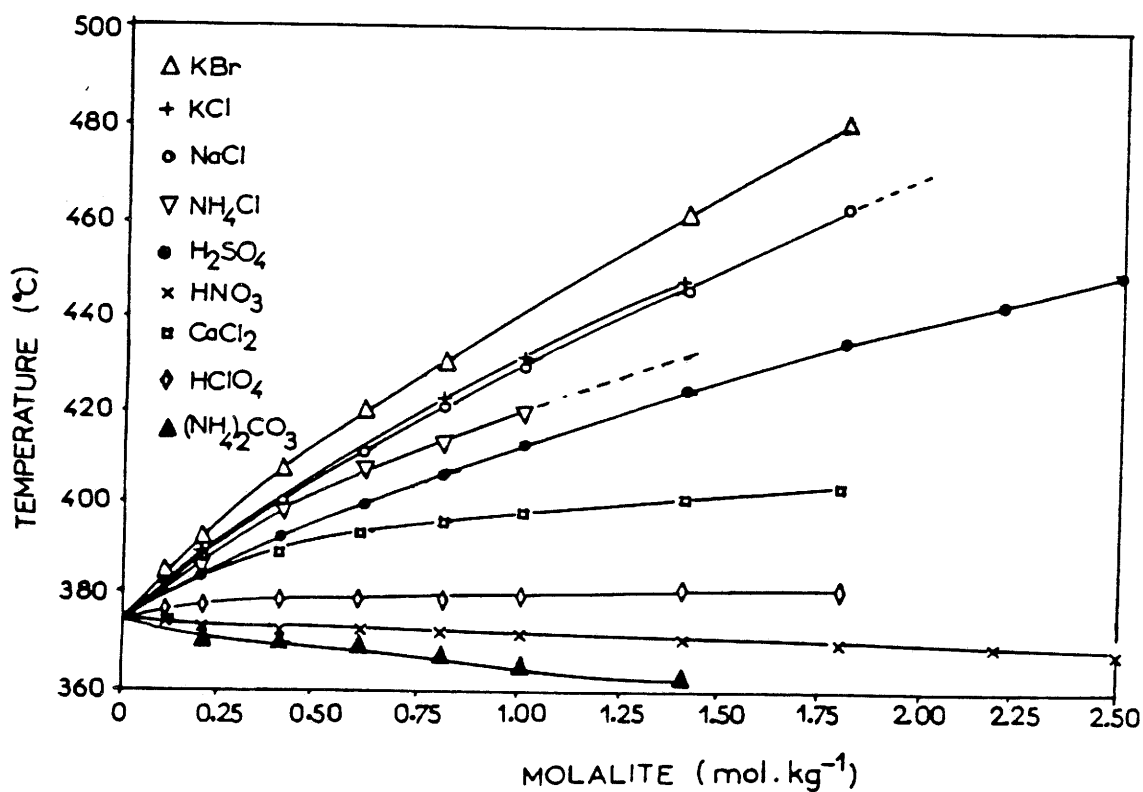


Fig.7 : Evolution de la température critique de différentes solutions électrolytiques aqueuses en fonction de la molalité d'après Marshall et al. [13].

- La solution sera caractérisée par une variation importante des propriétés physiques à l'approche du point critique ( entre 250 et 374°C ).
- Les propriétés physico-chimiques du fluide hypercritique sont différentes de celles de l'état liquide ou de l'état gazeux pris séparément.

### 1.3 Mise en oeuvre de la synthèse solvothermale

Cette méthode de synthèse consiste à introduire le précurseur ( soluble ou insoluble ) de l'oxyde désiré en présence de solvant dans un système fermé constitué par une enceinte réactionnelle.

La température du système est élevée en introduisant l'enceinte dans un four préalablement chauffé à la température choisie.

Compte-tenu du taux de remplissage de l'enceinte et comme défini par **G.W.Kennedy** (fig.6) [14] [15], la pression qui s'établit à la température de consigne, correspond :

- soit à la pression de l'équilibre liquide-vapeur (P dépend uniquement de T),
- soit à une pression supérieure à celle d'équilibre du système ce qui lui permet donc de varier ( ce cas peut être réalisé en utilisant un dispositif de compression ).

Dans tous les cas, la pression est supérieure à 1 bar ( 0,1 MPa ) et en général de l'ordre de 100 à 1000 bar ( 10 à 100 MPa ). Nous avons reporté à la figure 8, sur le diagramme de **Clapeyron** correspondant à l'eau pure H<sub>2</sub>O, le domaine thermodynamique d'étude.

Le dispositif expérimental est ensuite ramené de la température de synthèse à l'ambiante, soit par trempe, soit par refroidissement lent à l'air.

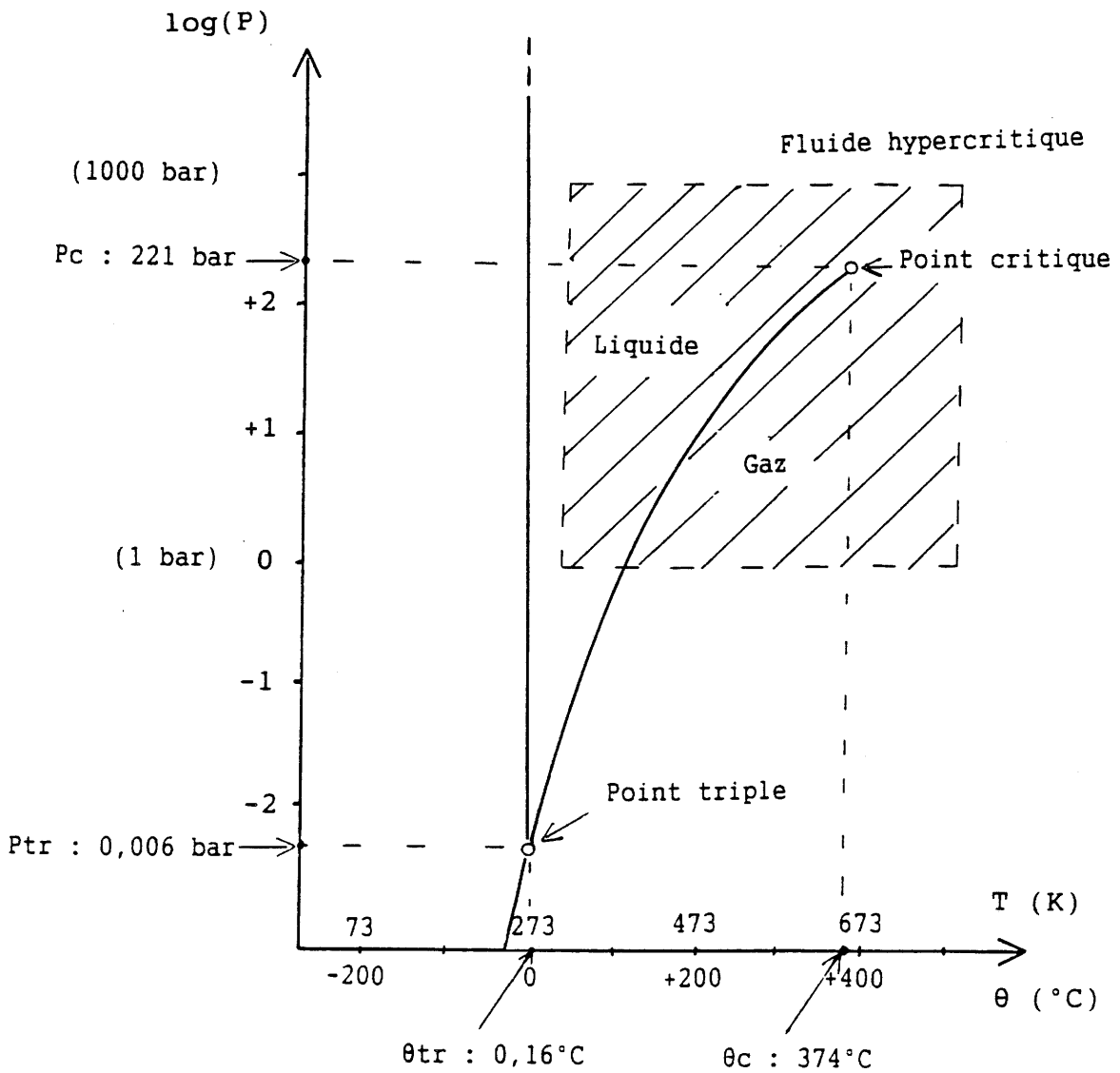


Fig.8 : Représentation schématique sur le diagramme de Clapeyron de l'eau pure du domaine de température et de pression ( zone hachurée ) utilisé en synthèse solvothermale.

N.B. : 1 bar = 0,1 MPa.

Les particules obtenues sont séparées du solvant par décantation. Selon les conditions expérimentales utilisées ( pression, température, nature chimique du solvant et des précurseurs, concentration en précurseur au sein du solvant...), les particules obtenues peuvent présenter des tailles et des formes différentes. Aussi, l'étude de l'influence de ces divers paramètres sur leurs caractéristiques morphologiques et sur certaines de leurs propriétés ( comportement thermique, aptitude au frittage ) a constitué l'essentiel de nos travaux.

#### I.4 Contrôle des paramètres de synthèse

De manière très générale, trois étapes essentielles régissent la synthèse solvothermale :

- la **solubilisation** du précurseur,
  - la **nucléation** des germes au sein du milieu,
  - la **croissance** cristalline de ceux-ci.
- L'étape de dissolution du précurseur est directement liée au pouvoir de solubilisation du solvant, celui-ci évoluant en fonction de la température et de la pression.
- Celle de nucléation constitue un stade important de la synthèse, dans la mesure où elle gouverne la qualité et la quantité des germes générés. Son contrôle dépendra en particulier de la concentration initiale en précurseur au sein de la solution.
- La dernière étape relative à la croissance cristalline des germes sera sensible notamment au gradient de température au sein de l'enceinte ainsi qu'à



la durée de l'expérience.

L'existence d'un gradient de température évoluant dans le temps induit un processus dynamique qui entraîne une évolution des interactions entre le solvant et le soluté et notamment de la solubilité de ce dernier.

Ce phénomène peut conduire :

- soit à la précipitation de germes si le précurseur est entièrement solubilisé,
- soit à un phénomène de transport si le précurseur est très peu soluble.

Il apparaît donc que les trois étapes susceptibles de régir l'élaboration de cristallites font intervenir un nombre important de paramètres assujettis à des variations liées aux gradients de température.

Nous avons retenu, à titre d'exemple, les paramètres dont l'influence nous paraissait prépondérante ( Tableau I ).

Tableau I

Paramètres intervenant lors de la synthèse solvothermale.

<b>paramètres thermodynamiques</b>
la température la pression
<b>paramètres physico-chimiques</b>
la nature du solvant la nature du précurseur la nature des adjuvants au solvant le pH du milieu de synthèse ( en milieu aqueux ) la solubilité du soluté dans le solvant
<b>paramètres cinétiques</b>
la durée de synthèse la cinétique de dissolution la cinétique de transport des différentes espèces chimiques la cinétique de recristallisation

N.B.: Cette énumération, loin d'être exhaustive, souligne la difficulté que présente la maîtrise de la synthèse solvothermale et en particulier la connaissance des cinétiques réactionnelles.

## I.5 Dispositif expérimental

### I.5.1 : Description de l'appareillage

L'appareillage utilisé est schématisé à la figure 9. Il est constitué d'une pompe à commande pneumatique (A) comprimant de l'eau dans un circuit étanche. Le fluide sous-pression peut être isolé dans une portion du circuit au moyen de vannes "haute pression" (B). Ce montage permet d'atteindre une pression de 5 kbar ( 500 MPa ) à la température ambiante [16].

Les réactions chimiques s'effectuent au sein d'enceintes réactionnelles (C) en forme de doigt de gant et en alliage réfractaire à base de nickel, de cobalt et de chrome (fig.10). Ces dernières ne seront utilisées que dans un domaine de pression et de température délimité du fait de l'évolution thermique de la résistance mécanique de l'alliage (fig.11). Afin d'entraver toute corrosion par le solvant ou la solution, une gaine protectrice constituée d'un revêtement tubulaire en carbone vitreux traité à très haute température (2500°C) est mise en oeuvre comme contenant.

La pression interne est mesurée à l'aide d'un manomètre de précision de type Bourdon étalonné de 50 à 1500 bar ( 5 MPa à 150 MPa ) (D).

L'enceinte est chauffée extérieurement par un four cylindrique (E) de puissance électrique de 1200 Watt. Les profils thermiques sous haute-pression à l'intérieur de celle-ci ont été déterminés avec précision afin de connaître les températures du milieu réactionnel en fonction des consignes imposées au four.

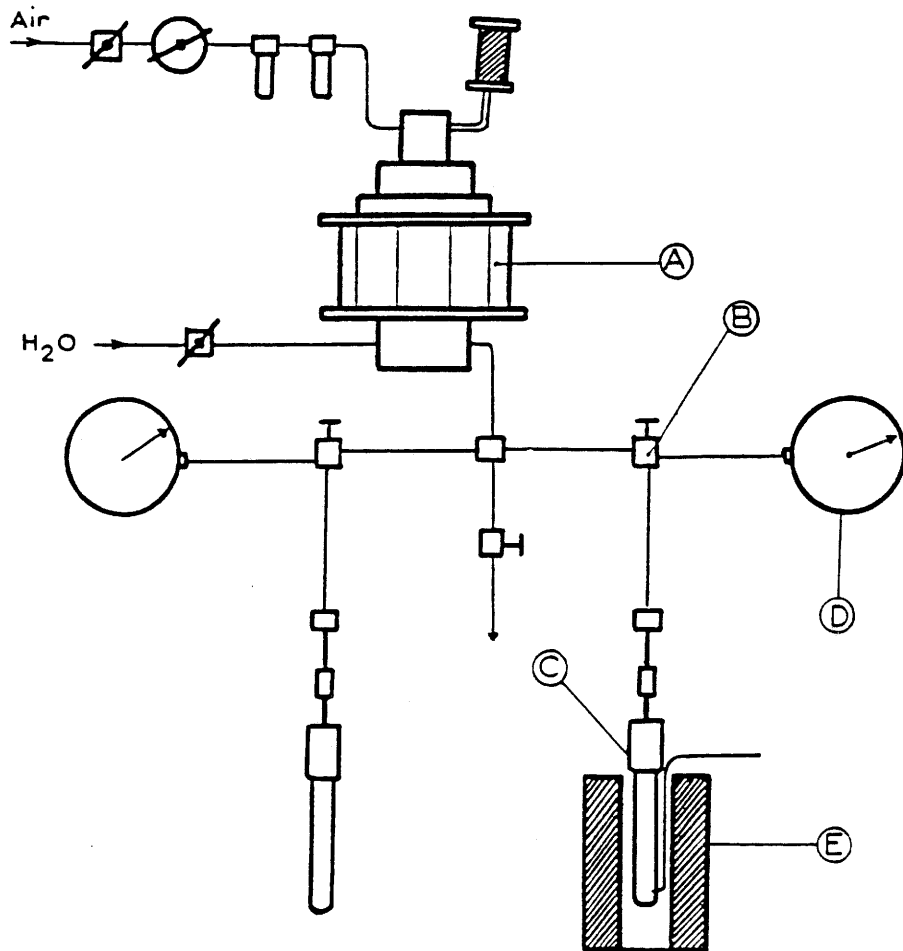


Fig.9 : Appareillage générateur de haute pression en milieu liquide [16],

- A Pompe à commande pneumatique,
- B Vanne haute-pression,
- C Enceinte réactionnelle,
- D Manomètre de type Bourdon,
- E Four cylindrique.

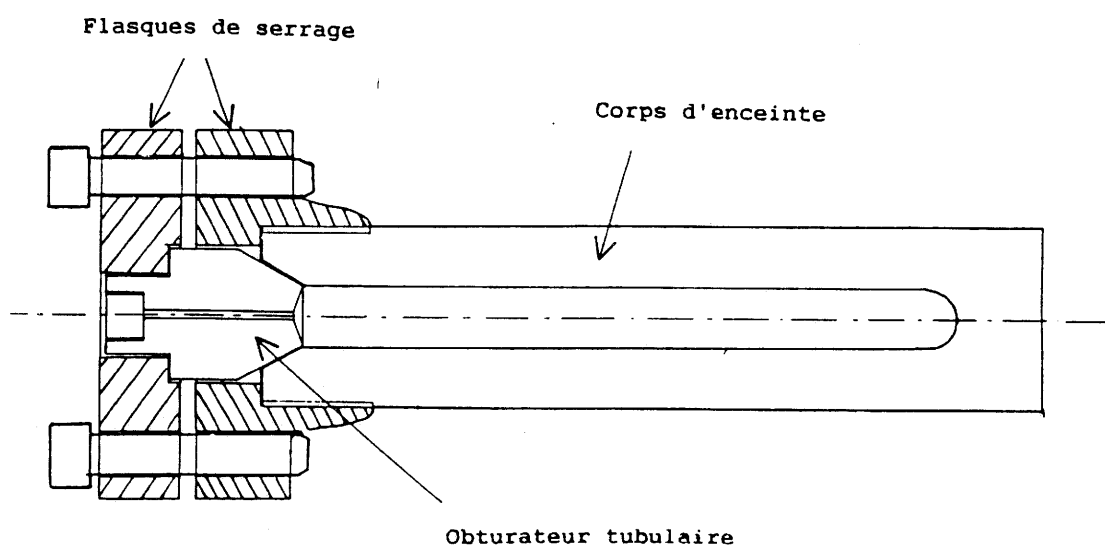


Fig.10 : Schéma d'ensemble d'une enceinte réactionnelle.

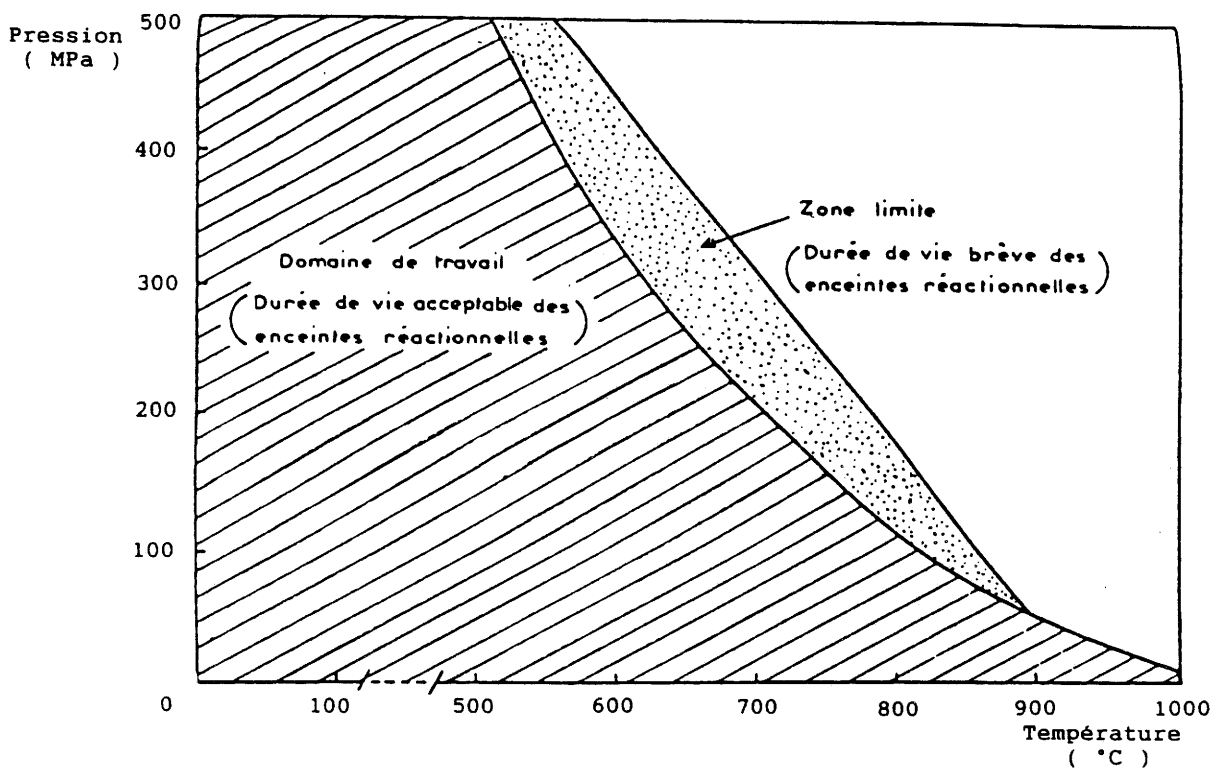


Fig.11 : Diagramme P,θ d'utilisation des enceintes réactionnelles en alliage réfractaire [16].

N.B. : 100 MPa = 1 kbar.

### I.5.2 : Détermination des profils thermiques au sein de l'enceinte réactionnelle

Les profils thermiques ont été déterminés à l'intérieur d'une enceinte réactionnelle cylindrique de diamètre intérieur de 20 mm et de volume interne de l'ordre de 85 cm<sup>3</sup>. Celle-ci contenait de l'eau distillée. Ce choix a été dicté par le fait que H<sub>2</sub>O constituera le solvant de base des solutions ou des suspensions préparées ultérieurement. Un thermocouple chromel-alumel (type K) gainé est introduit par le cône d'étanchéité à l'intérieur de l'enceinte le long de l'axe de révolution du cylindre. Il permettait d'enregistrer la température interne en temps réel (fig.12). Une liaison avec un enregistreur XY conduisait à visualiser l'équilibre thermique atteint au cours du temps. La mesure a consisté à relever une série de températures le long de l'axe de révolution de l'enceinte comme indiqué sur la figure 12 dès que le solvant avait atteint l'équilibre thermique par rapport à la température programmée pour le four, à une pression d'équilibre que l'on choisissait entre 100 et 700 bar ( 10 et 70 MPa).

Cette étude a ainsi permis de mettre en évidence deux facteurs caractérisant le contrôle thermique de la synthèse :

- d'une part la valeur moyenne à l'équilibre de la température interne de l'enceinte réactionnelle en fonction de celle du four (fig.13),
- d'autre part le gradient thermique à l'intérieur de l'enceinte réactionnelle s'établissant pour chaque couple ( température de four - pression interne ) entre 200 et 600°C et de 100 à 700 bar ( 10 à 70 MPa ) (fig.14).

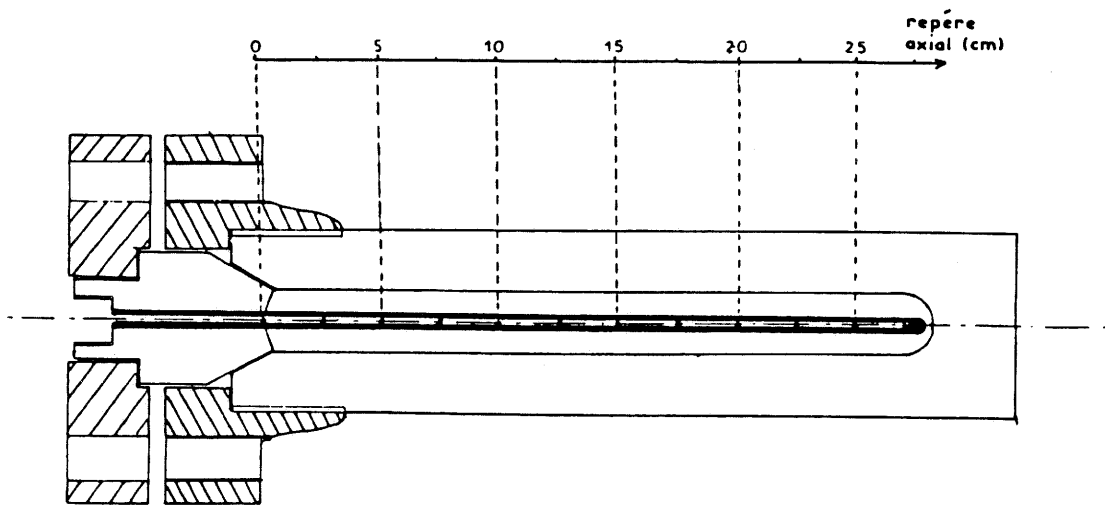
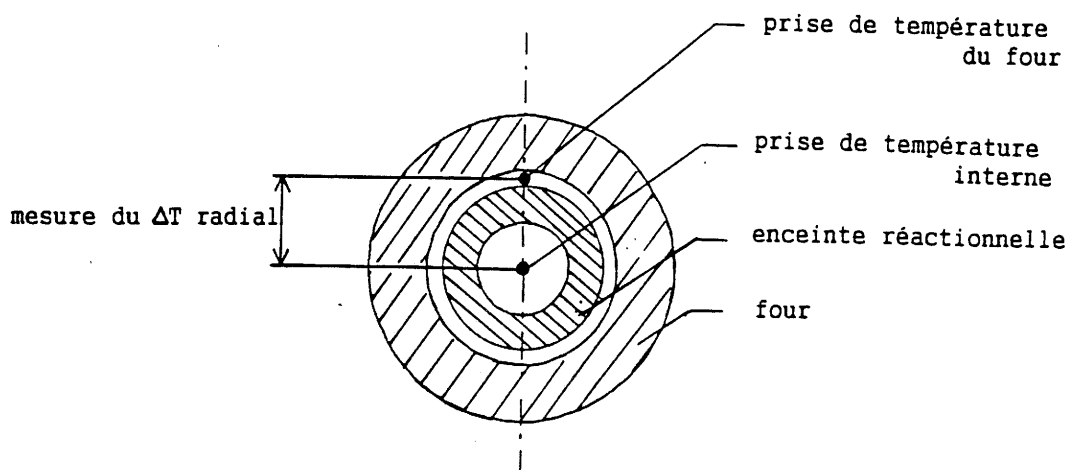


Fig.12 : Schéma d'ensemble d'une enceinte réactionnelle réalisée pour le tracé des profils thermiques.



Ⓐ Coupe radiale



Ⓑ Résultat des mesures

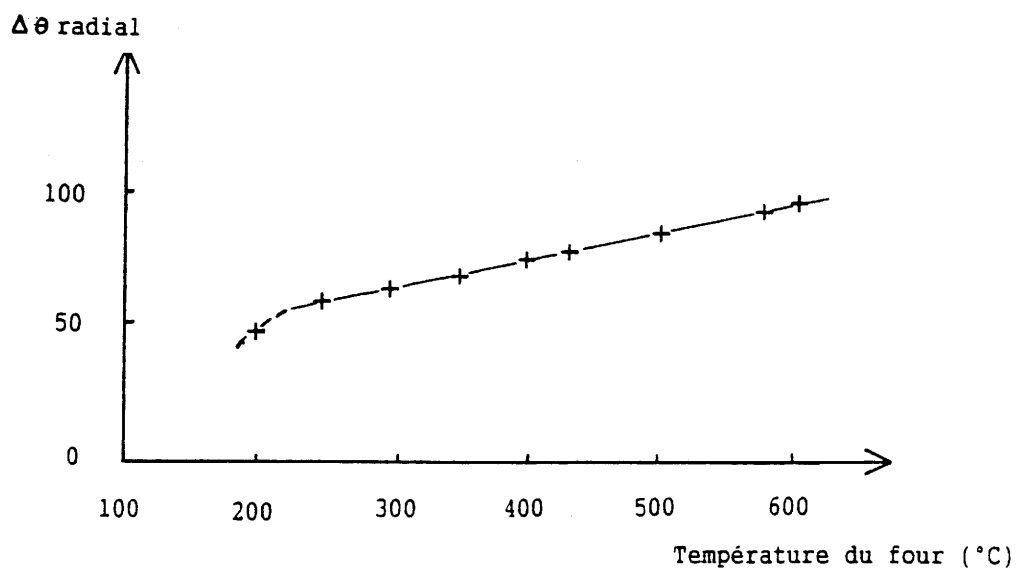


Fig.13 : Variation radiale de la température entre le four et l'enceinte réactionnelle à l'équilibre thermique.

A - Schéma en coupe radiale indiquant l'emplacement des points de mesure,

B - Résultat des mesures :  $\Delta \theta = f(\theta_{\text{four}})$ .

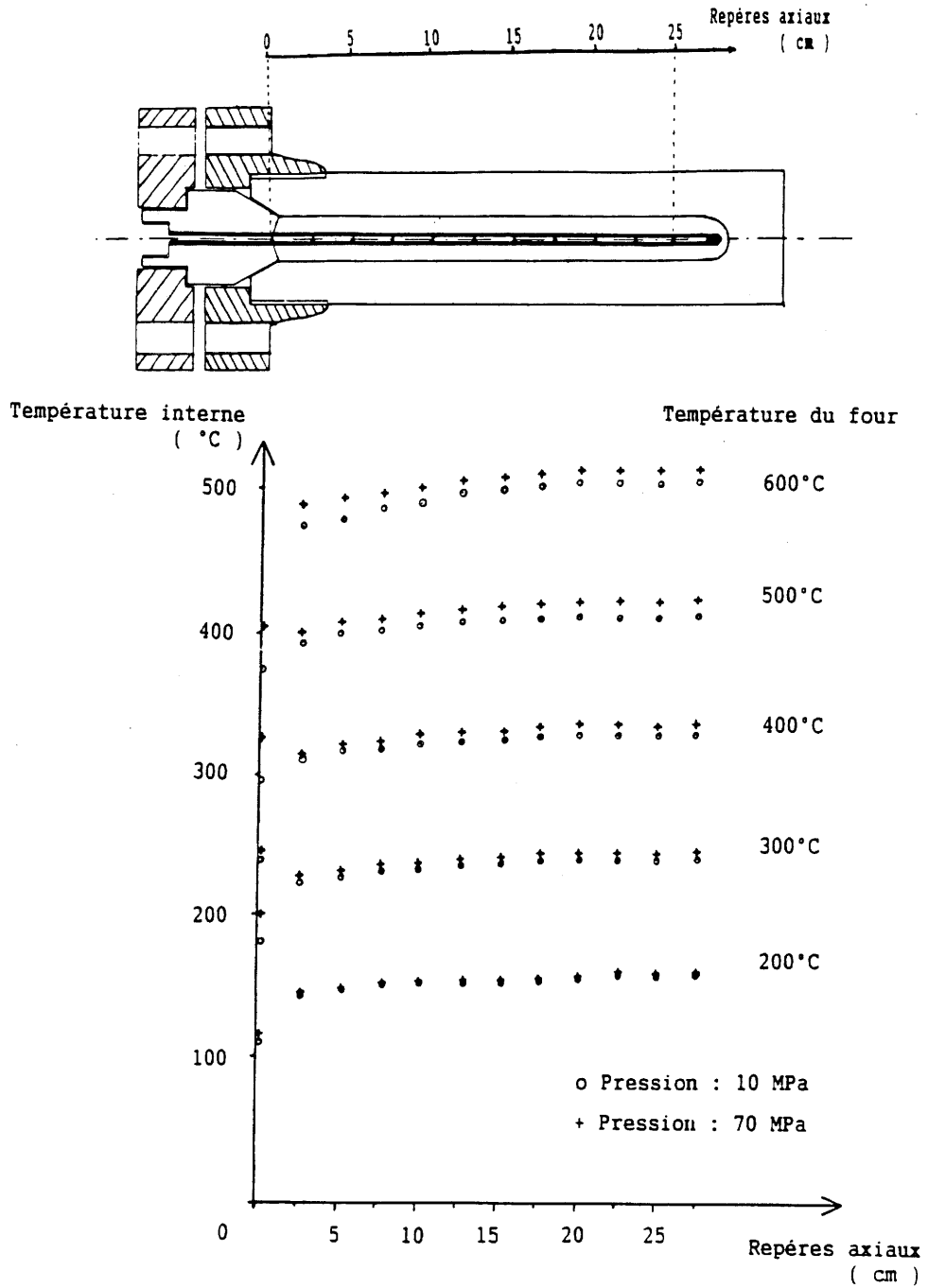


Fig.14 : Gradient axial de température interne de l'enceinte réactionnelle en fonction de la température de consigne du four et pour différentes pressions.

Les mesures ont montré que la température d'équilibre à l'intérieur de l'enceinte est une fonction linéaire de celle mesurée dans le four lorsqu'on impose à ce dernier une plage de température variant de 250°C à 600°C (fig.13). Le gradient interne  $\Delta\theta$  entre le point le plus chaud et le point le plus froid de l'enceinte atteint environ 20°C pour les plus fortes températures ( de l'ordre de 600°C ) (fig.14). De plus, la variation de  $\Delta\theta$  en fonction de la pression d'équilibre est relativement faible comparée à celle vis-à-vis de la température d'équilibre (fig.14).

Dans la suite de notre travail, les températures relevées correspondent toujours à celles déterminées au sein de l'enceinte réactionnelle et au point le plus chaud.

CHAPITRE II

APPLICATION DE LA SYNTHÈSE SOLVOTHERMALE  
A L'ELABORATION DE FINES PARTICULES  
DE DIOXYDE DE CERIUM  $\text{CeO}_2$

## II.1 Choix du matériau

### II.1.1 : Le dioxyde de cérium

Les dérivés du cérium constituent une part importante des produits exploités par la société Rhône-Poulenc. Extraits de minerais de terres rares, ils sont recueillis sous forme de solutions nitriques concentrées de nitrates de cérium +III ou +IV.

La valorisation de tels composés présente un intérêt majeur du point de vue industriel. Ils sont actuellement utilisés principalement sous forme de dioxyde de cérium  $\text{CeO}_2$  pulvérulent, comme abrasif ( polissage des verres ).  $\text{CeO}_2$  peut également être développé en catalyse hétérogène à haute température, soit comme support, soit dans certains cas comme matériau actif. Une telle application implique trois caractéristiques essentielles pour  $\text{CeO}_2$ :

- une poudre monodispersée ( granulométrie homogène ),
- une grande surface spécifique (  $S > 50 \text{ m}^2/\text{g}$  ),
- la stabilité de cette surface active à haute température (  $800^\circ\text{C}$  ).

Nous nous sommes donc proposés d'étudier l'élaboration de fines particules de dioxyde de cérium de taille et de morphologie bien définies, par synthèse solvothermale, méthode susceptible de réaliser les différentes conditions requises.

### II.1.2 : Structure de $\text{CeO}_2$

Le dioxyde de cérium  $\text{CeO}_2$  cristallise dans le système cubique ( groupe d'espace  $\text{Fm}3\text{m}$  ) (  $a = 5,411 \text{ \AA}$  ) [17]. La maille de type fluorine (  $\text{CaF}_2$  ) peut être décrite comme un empilement cubique à faces centrées d'atomes de cérium dont les sites tétraédriques sont occupés par les atomes d'oxygène (fig.15). La coordinence de l'atome de cérium est 8, celle de l'atome d'oxygène 4. Cette structure implique également que, parmi les plans cristallographiques principaux, ceux d'indices (111) présentent la plus forte densité atomique et ceux d'indices (100) la plus faible.

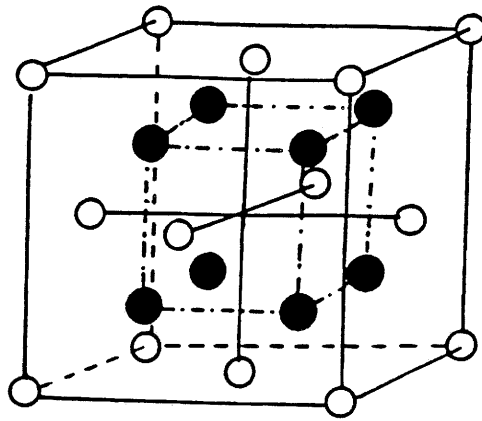
### II.1.3 : Morphologie des cristallites de $\text{CeO}_2$

La morphologie particulière la plus stable est obtenue lorsque l'énergie libre de surface  $G$  du cristal est minimale d'après **J.W.Gibbs** [18] :

$$G = \sum S_i \cdot \sigma_i \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} G : \text{énergie libre de surface du cristal,} \\ S_i : \text{surface de la face } i, \\ \sigma_i : \text{tension superficielle} \\ \text{ou énergie de surface de la face } i. \end{array}$$

Ce principe est illustré à la figure 16 dans le cas d'une particule cristalline de symétrie cubique d'après **T.Sugimoto** [19].

Dans la structure fluorine de  $\text{CeO}_2$ , les plans cristallographiques d'indices (111), de forte densité atomique, possèdent donc l'énergie de surface  $\sigma_{111}$  la plus élevée et impliquent une cinétique de croissance

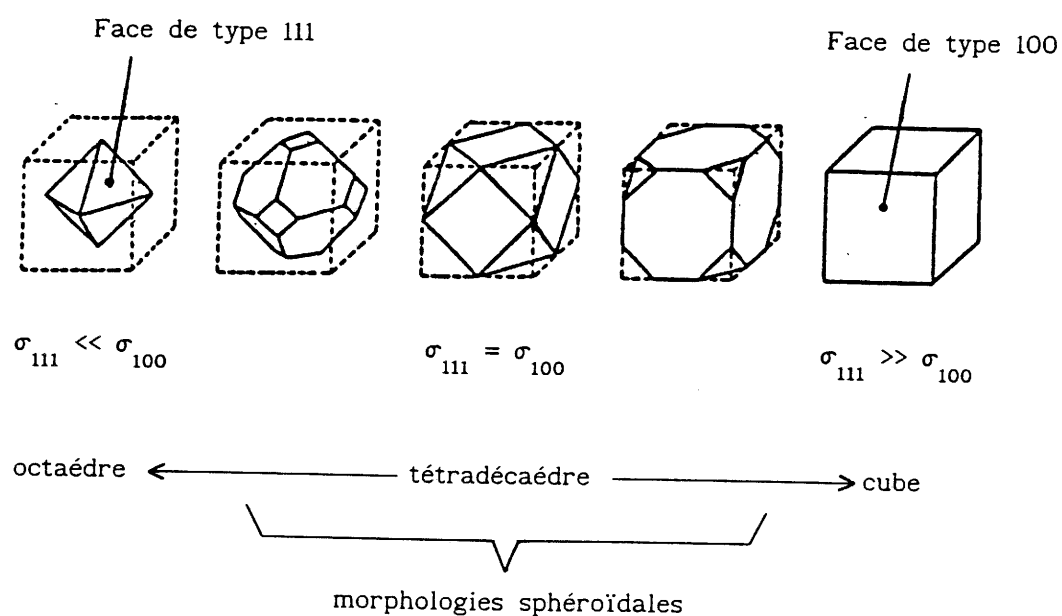


● Oxygène

○ Cérium

Fig.15 : Structure fluorine de  $\text{CeO}_2$  [17].

### Contrôle de la morphologie d'une particule cristalline



$\sigma_{hkl}$  : énergie de surface du plan (hkl)

Fig.16 : Représentation schématique de la stabilisation de la morphologie des cristallites en fonction des énergies de surface  $\sigma_{hkl}$  des principaux plans (hkl) d'un cristal de symétrie cubique d'après T.Sugimoto [19].



importante. En revanche, les plans d'indices (100), de faible densité atomique et de moindre énergie de surface ( $\sigma_{100} \ll \sigma_{111}$ ) devraient constituer les plans développés en surface afin de minimiser l'énergie libre  $G$  du cristal. La forme **cubique** représente alors la morphologie la plus stable et devrait être privilégiée lors de la synthèse de microcristallites de  $\text{CeO}_2$ .

En outre, pour des températures de synthèse élevées, les différences d'énergie de surface entre les divers plans sont minimisées ( $\sigma_{111} = \sigma_{100} = \sigma_{hkl}$ ), ainsi la morphologie, moins bien définie sera de type **sphéroïdal**. La forme tétradécaédrique donnée à la figure 16 illustre un cas de morphologie sphéroïdale pour lequel  $\sigma_{111} = \sigma_{100} \ll \sigma_{hkl}$  avec  $hkl \neq 111$  et  $hkl \neq 100$ .

Enfin, certains additifs spécifiques introduits initialement dans la solution peuvent induire une morphologie différente de celles décrites jusqu'à présent. Ce phénomène peut s'expliquer par l'adsorption préférentielle d'espèces chimiques sur certains plans (hkl) du nucleus modifiant notablement leur énergie. Ainsi, l'adsorption sur les plans (100) serait susceptible de rendre leur énergie plus importante que celle des plans (111) ( $\sigma_{100} \gg \sigma_{111}$ ) induisant alors une morphologie **octaédrique** [20-21-22-23].

Trois formes principales de cristallites peuvent être rencontrées lors de l'élaboration de poudres de  $\text{CeO}_2$  :

- cubique,
- sphéroïdale,
- octaédrique.

## II.2 Conditions expérimentales utilisées

Afin de comparer les propriétés des poudres de  $\text{CeO}_2$  élaborées par la méthode solvothermale au LCS-CNRS d'une part avec celles préparées par d'autres techniques au Centre de Recherche de Rhône-Poulenc ( Aubervilliers ) d'autre part, les mêmes précurseurs ont été sélectionnés :

- les nitrates de cérium +III et +IV solubles en milieu nitrique,
- le dioxyde de cérium amorphe peu soluble en milieu aqueux.

Ce choix implique deux modes de synthèse solvothermale :

- la précipitation dans le cas où le précurseur est soluble dans le solvant,
- la recristallisation lorsque le précurseur est peu soluble dans le solvant.

### II.2.1 - La précipitation solvothermale :

tentative de description du mécanisme

La précipitation solvothermale consiste à élaborer, à partir d'une solution, une phase solide finement divisée dans des conditions de pression et de température proches des paramètres critiques. Le mécanisme de formation de cette phase solide dépendra étroitement de l'évolution des propriétés physico-chimiques de la solution en fonction de la pression et de la température.

II.2.1.a : Principaux paramètres physico-chimiques gouvernant la mise en solution d'un soluté dans un solvant

La réalisation d'une solution implique principalement trois étapes:

- l'**ionisation** du soluté,
- la **séparation des charges** résultantes,
- la **solvatation** des espèces ioniques ainsi formées.

- L'**ionisation** du soluté est liée à la valeur du moment dipolaire ( $\mu$ ) du solvant ( tableau II ) [24].

- La **dispersion ou séparation des charges** au sein de la solution dépend de la valeur de la permittivité relative du solvant ( $\epsilon_r$ ). Comparée à d'autres solvants à 25°C, l'eau présente à cette température une valeur  $\epsilon_r$  élevée ( tableau II ) [24]. Les ions formés en solution aqueuse sont donc fortement dispersés et se comportent comme des espèces chimiques individualisées.

- La **solvatation** consiste principalement à réaliser des complexes stables dont la formation est basée sur le concept acide-base selon **Lewis** [25]. Les ions métalliques ( dans notre cas  $Ce^{4+}$  ) jouent le rôle d'acide.

Tableau II

Moment dipolaire moléculaire  $\mu$  et permittivité relative  $\epsilon_r$   
mesurés à température ambiante pour quelques solvants [24]

Substances		$\mu$ (D)	$\epsilon_r$
Eau	H <sub>2</sub> O	1,88	78,5
Hydrazine	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,84	52,9
Méthanol	CH <sub>4</sub> O	1,70	32,6
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	1,69	24,3
Acétone	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	2,88	20,7
Dichlorométhane	C H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,70	9,1
Acide acétique	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	1,74	6,1
Tétrachlorure de carbone	CCl <sub>4</sub>	0,00	2,2

N.B. :  $\mu$  est mesuré en Debye (D) ( 1 D = 3,33564.10<sup>-30</sup> C.m )

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad ( \epsilon_0 = 8,9.10^{-12} \text{ F/m} )$$

II.2.1.b : Evolution des équilibres chimiques en solution aqueuse en fonction de la température et de la pression

L'étude du mécanisme de précipitation de la phase solide (  $\text{CeO}_2$  ) reposera, en première approximation, sur les variations des propriétés physico-chimiques du solvant  $\text{H}_2\text{O}$  en fonction des paramètres pression et température. Les données concernant l'évolution des propriétés des solutions aqueuses sont en effet actuellement peu connues.

En outre, dans la mesure où les propriétés physiques de l'eau pure sont bien définies (  $\epsilon_r$  : constante diélectrique [11];  $K_e$  : constante d'ionisation [7,8,9,10];  $\rho$  : masse volumique [12] ) et varient de façon importante avec la température et la pression, les complexes formés au sein des solutions aqueuses doivent également subir de fortes modifications.

Ainsi, la constante diélectrique relative  $\epsilon_r$  du solvant  $\text{H}_2\text{O}$  diminue rapidement lorsque la température tend vers l'isotherme critique (  $\theta_c = 374^\circ\text{C}$  ) (fig.17). Un tel comportement implique que le phénomène de dispersion des espèces ioniques soit entravé, induisant ainsi une moindre stabilité du cation complexé (  $\text{Ce}^{4+}$  par ex. ) au sein du solvant  $\text{H}_2\text{O}$ .

Il faut également souligner que la constante de dissociation de l'eau  $K_e$  présente un maximum pour une température voisine de  $250^\circ\text{C}$  (fig.17). Le domaine de température utilisé pour la synthèse (  $300^\circ\text{C} < \theta < 500^\circ\text{C}$  ) est donc supérieur à cette valeur particulière. Le solvant devenant moins polaire, l'étape d'ionisation serait également entravée favorisant ainsi la précipitation d'une phase solide.

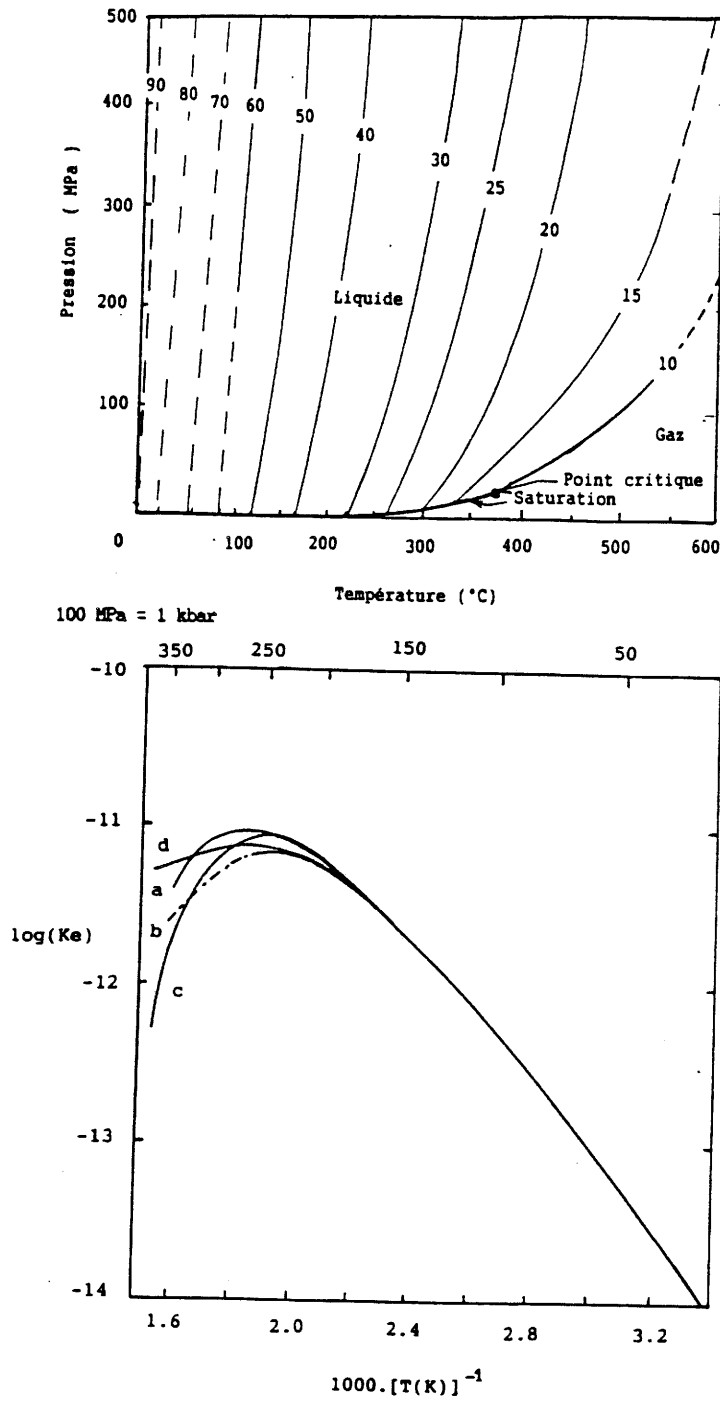
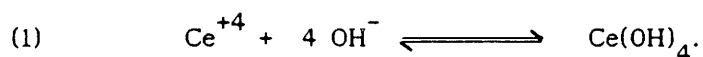


Fig.17 : a - Variation de la constante diélectrique relative  $\epsilon_r$  de l'eau en fonction des paramètres pression et température [11].  
 b - Variation du logarithme décimal de la constante de dissociation de l'eau  $K_e$  en fonction de l'inverse de la température à la pression de vapeur saturante [7-10].

La présence au sein de la solution d'espèces chimiques différentes de celles constituant le soluté peut également modifier soit le mécanisme de précipitation, soit la nature du solide ( rôle de l'adjuvant ) [27,28].

### II.2.2 : La précipitation solvothermale : application à une solution nitrique de nitrate de cérium +IV

Dans les conditions standards de température et de pression, les solutions aqueuses molaires de cérium tétravalent ne sont stables qu'en milieu fortement acide :  $\text{pH} < 1,5$  . Au-dessus de cette valeur, l'hydroxyde de cérium +IV,  $\text{Ce(OH)}_4$  , précipite selon la réaction :



Cet équilibre est caractérisé par un pK compris entre 50,4 et 50,8 (fig.18) [29].

Les solutions de nitrate de cérium tétravalent en milieu nitrique dont nous disposons, présentent un pH voisin de 0,5 pour des concentrations en cérium +IV comprises entre 1 et 2 mole/l. Dans ces conditions et compte-tenu de la valeur de la constante d'équilibre de la réaction (1), l'hydroxyde de cérium ne précipite que pour des pH respectifs de 1,35 et 1,27. L'ion cérium +IV se trouve donc au sein des solutions nitriques sous forme de complexes solubles.

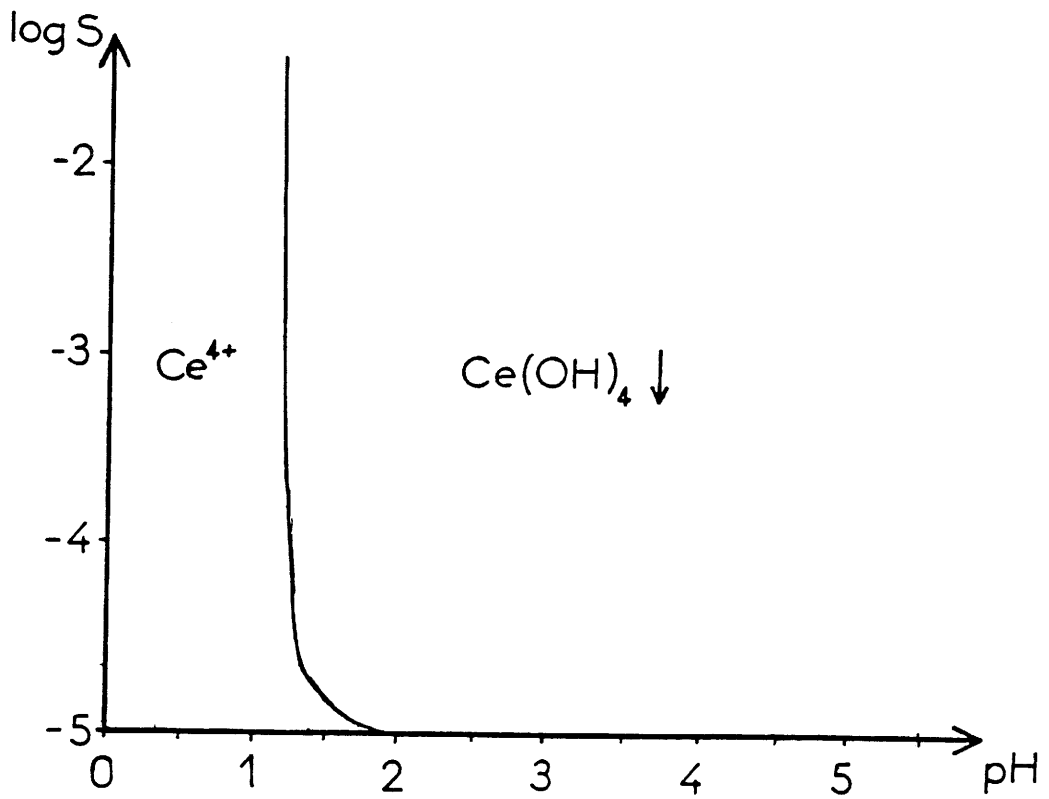


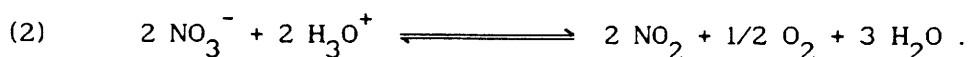
Fig.18 : Solubilité apparente de l'hydroxyde de cérium tétravalent en fonction du pH du milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> molaire selon G.Charlot [29].



Nous avons vu précédemment que la stabilité des complexes est susceptible d'évoluer au cours de la synthèse solvothermale du fait des variations des propriétés physiques du solvant sous l'effet des paramètres pression et température . Dans le cas des solutions contenant du cérium +IV, leur dissociation doit conduire à la précipitation de cristallites de  $\text{CeO}_2$ , phase la plus stable dans les conditions expérimentales imposées ( températures supérieures à  $300^\circ\text{C}$  et pressions égales à 1000 bar ).

De plus, la précipitation de  $\text{CeO}_2$  pourrait être favorisée par l'apparition de conditions oxydantes dues à la présence d'ions nitrates dans la solution cérique provenant soit du sel de cérium +IV, (  $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_4] = 1,5 \text{ mole/l}$  ), soit du milieu nitrique (  $[\text{HNO}_3] = 0,3 \text{ mole/l}$  ).

En effet, soumis à de hautes températures en milieu acide, ces derniers se dégradent selon la réaction (2) :



Cette dégradation conduit aux modifications suivantes :

- un accroissement du pH lié à la mise en oeuvre d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  issus de la solution nitrique,
- l'apparition de dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$ , gaz dissous dans la solution du fait de la pression élevée,
- l'établissement de conditions oxydantes dues à la formation d'oxygène  $\text{O}_2$  sous pression.

La décomposition des ions nitrates a pu être observée expérimentalement pour toutes les synthèses solvothermales effectuées au-dessus de  $250^\circ\text{C}$ . Elle a été mise en évidence au travers de deux caractérisations :

- la mesure de l'acidité des solutions soumises à diverses températures et pressions ( tableau III ),
- la visualisation de vapeurs nitreuses lors de l'ouverture des enceintes réactionnelles.

L'accroissement de la valeur du pH induisant la précipitation de l'hydroxyde  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  associée à des conditions très oxydantes ( oxygène dissous ) et à des températures élevées et proches de celle critique favoriserait donc la formation de  $\text{CeO}_2$ .

Tableau III

Mesure comparative de l'acidité relevée dans la solution initiale puis dans le solvant résiduel après précipitation du produit

$\theta$ (°C)	P (bar)	pH initial	pH final
200	150	0,5	1
200	500	0,5	1
350	150	0,5	2
350	500	0,5	3
400	150	0,5	2
400	500	0,5	5

### II.2.3 : La recristallisation solvothermale du dioxyde de cérium : tentative de description du mécanisme

Le principe de la recristallisation solvothermale présente des analogies avec celui de la précipitation. Un tel mode de synthèse est également basé sur les variations des propriétés physico-chimiques du solvant à l'approche de l'état hypercritique.

Toutefois, il se différencie du fait que les précurseurs se caractérisent, dans ce cas, par leur faible solubilité dans le solvant dans les conditions standards de température et de pression.

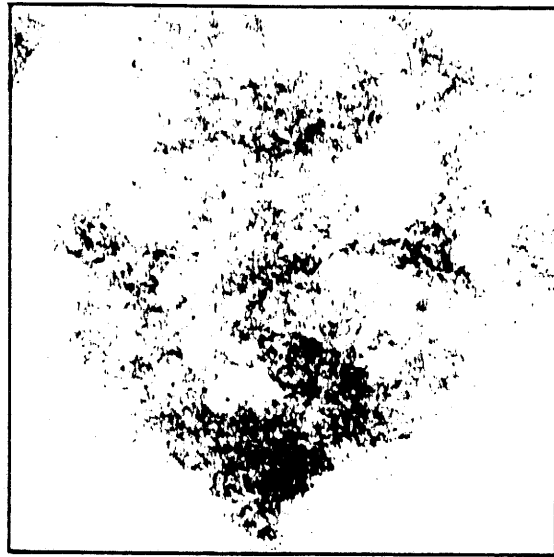
Ceux que nous avons sélectionnés correspondent :

- à une solution colloïdale de dioxyde de cérium appelée "sol" de  $\text{CeO}_2$ ,
- à une poudre de dioxyde de cérium amorphe ou mal cristallisée :  $\text{CeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Le "sol" de  $\text{CeO}_2$  serait composé d'une solution aqueuse acide (  $\text{pH} \approx 1,4$  ) contenant une dispersion de germes de particules de  $\text{CeO}_2$  dont la taille moyenne n'excède pas 20 Å (fig.19). Homogène et translucide, il peut être assimilé à une solution de nitrate de cérium +IV se situant à la limite du seuil de précipitation (fig.18) [29].

La microstructure de chacun de ces germes peut être schématiquement décomposée en deux éléments distincts (fig.20) :

- un coeur parfaitement cristallisé (ou nucleus) comprenant quelques mailles de la phase  $\text{CeO}_2$  de structure fluorine,
- une couche de dioxyde de cérium amorphe et hydratée enveloppant le coeur et présentant un gradient de concentration en cérium +IV décroissant du centre vers la surface du germe.



50nm

Fig.19 : Poudre de  $\text{CeO}_2$  obtenue par précipitation par l'ammoniaque d'une solution colloïdale de dioxyde de cérium à température et pression ambiantes (  $25^\circ\text{C}$  - 1 bar ) permettant de visualiser la taille des germes de  $\text{CeO}_2$ .

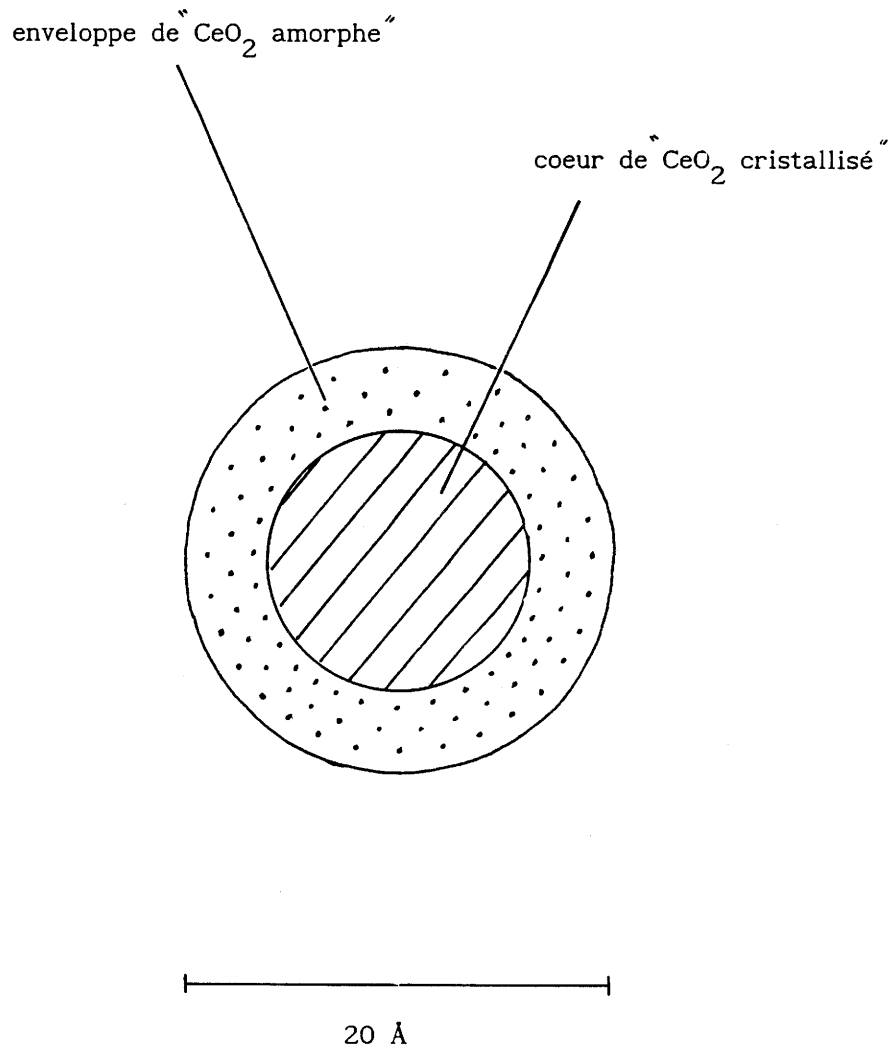


Fig.20 : Représentation schématique d'un des germes composant la solution colloïdale de  $\text{CeO}_2$

Le comportement physico-chimique d'un tel précurseur ( notamment sa solubilité ) devrait donc se situer entre celui de la solution de nitrate de cérium soluble et celui du dioxyde de cérium amorphe peu soluble. Ce dernier est d'ailleurs obtenu par précipitation soit par variation de pH d'une solution de nitrate cérique, soit par thermolyse d'un "sol".

Le mécanisme de recristallisation solvothermale peut, de façon simplifiée, être séparé en deux étapes en fonction de l'accroissement de la température du système :

① - une augmentation de la solubilité du précurseur amorphe qui implique la formation de complexes du cérium, ce dernier provenant dans le cas de la solution colloïdale de l'enveloppe de  $\text{CeO}_2$  amorphe recouvrant les germes,

② - une décroissance de la constante diélectrique relative  $\epsilon_r$  du solvant qui, à plus haute température, provoque la déstabilisation des composés solubles du cérium et la recristallisation de la phase solide initiale  $\text{CeO}_2$ .

### II.3 Choix des conditions expérimentales

La **précipitation solvothermale** a été appliquée aux solutions de nitrates de cérium +III et +IV en milieu nitrique. Elle consistait essentiellement à établir son aptitude à l'élaboration de fines particules de dioxyde de cérium de grande pureté chimique, de taille et de morphologie contrôlées en fonction des paramètres de synthèse : température, pression et composition du solvant.

Cette étude est développée au **chapitre III**.

La **recristallisation solvothermale** a été appliquée aux solutions colloïdales de dioxyde de cérium. Cette étude, présentée au **chapitre IV** a été plus développée comparativement à celle concernant la précipitation solvothermale. Les solutions utilisées permettaient d'éviter les problèmes importants de corrosion de l'enceinte réactionnelle inhérents à l'emploi des solutions de nitrates de cérium en milieu nitrique concentré. Nous avons tenté de préciser l'influence de chacun des paramètres intervenant sur la recristallisation solvothermale de  $\text{CeO}_2$ .

Dans une première phase, l'objectif consistait à **délimiter le domaine de recristallisation solvothermale du dioxyde de cérium anhydre** en fonction des paramètres pression et température. Nous avons fait varier la pression de 150 à 500 bar ( 15 à 50 MPa ) et la température de 200 à 500°C.

Nous nous sommes ensuite intéressés à deux domaines de pH différents, l'un acide (  $\text{pH}\approx 1$  ), l'autre basique (  $\text{pH}\approx 9$  ), domaines situés de part et d'autre du seuil de précipitation de l'hydroxyde de cérium+IV (  $\text{pH}\approx 1,4$  )[28], ceci afin de **déterminer la variation du domaine de recristallisation en fonction de l'acidité du milieu réactionnel**. Les autres variables maintenues constantes au cours de cette étude étaient :

- le solvant de synthèse :  $\text{H}_2\text{O}$  dont la molécule très stable ne se dégrade pas dans le domaine de pression et de température utilisées au cours de cette étude,
- la nature et la concentration du précurseur de l'oxyde; solution colloïdale de  $\text{CeO}_2$ , appelée "sol" dont la concentration était fixée à 250 g/l ( exprimée en masse de dioxyde de cérium anhydre ),
- la durée de synthèse : 4 heures,
- le temps de stabilisation thermique de l'enceinte maintenu à 60 minutes,

Par ailleurs, la solution aqueuse initiale contenait, outre les particules colloïdales de dioxyde de cérium, une quantité non négligeable d'ions nitrates, espèce résiduelle provenant de l'étape de préparation des solutions de nitrates de cérium utilisées pour réaliser les "sols".

Dans une seconde phase, le rôle de trois autres paramètres de synthèse a pu être précisé.

- **L'influence de la concentration en précurseur** a été étudiée en préparant deux solutions colloïdales de concentrations différentes, respectivement 250 et 60 g/l en équivalent en masse de  $\text{CeO}_2$  anhydre.
- **Le rôle de la nature du précurseur** de l'oxyde a été testé en comparant le "sol" de dioxyde de cérium choisi comme précurseur initial à deux poudres de



dioxyde de cérium amorphe préparées par des méthodes différentes :

- . soit par thermolyse à pression atmosphérique d'un sel nitrique de cérium +IV,
- . soit par précipitation à froid en présence d'ammoniaque à partir du même sel nitrique de cérium +IV.

- **L'influence de la nature du solvant** utilisé a été mise en évidence en modifiant légèrement la composition initiale du solvant aqueux par l'addition en faible quantité ( 1 et 5 g/l ) d'un sel alcalin soluble dans l'eau : le fluorure de lithium LiF.

## II.4 Méthodes de caractérisation des produits obtenus

Les diverses poudres de dioxyde de cérium obtenues ont été caractérisées tant sur le plan cristallographique que sur le plan morphologique.

### II.4.1 - Analyse radiocristallographique

Les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres ont été réalisés à l'aide d'un spectrogoniomètre Philips, utilisant le rayonnement  $K\alpha$  d'une anticathode de cuivre. Ils ont été enregistrés entre 5 et 60 degrés. La pureté des produits élaborés a été contrôlée par une analyse en chambre de GUINIER.

### II.4.2 - Microscopie électronique à balayage

L'examen microscopique a nécessité l'utilisation d'un microscope à balayage ETEC type AUTOSCAN ( SIEMENS ) sous une tension d'accélération de 20 kV. La surface des échantillons isolants a été préalablement métallisée au moyen d'une couche mince ( 100 à 200 Å ) conductrice ( Au-Pd ); celle-ci facilite d'une part la dissipation des électrons absorbés par l'échantillon, d'autre part la conduction de la chaleur due à l'échauffement ponctuel créé par le faisceau électronique.

#### II.4.3 - Microscopie électronique par transmission

Contrairement à la technique d'analyse précédente, la microscopie électronique par transmission utilise les électrons de forte énergie ( tension d'accélération supérieure à 100 kV ) capables de traverser l'échantillon. De ce fait, elle est particulièrement bien adaptée à l'étude de très fines particules ( de taille inférieure à  $0.1 \mu\text{m}$  ou  $1000 \text{ \AA}$  ). L'examen micrographique a été réalisé à l'aide d'un microscope électronique JEOL de tension d'accélération maximale: 120 kV.

#### II.4.4 - Analyse thermogravimétrique couplée à la chromatographie en phase gazeuse

Les pertes de masse observées en fonction de la température ( entre  $25^{\circ}\text{C}$  et  $600^{\circ}\text{C}$  ) ont été détectées par une thermobalance du type Perkin-Elmer TGS2 Analyser. Les mesures ont été effectuées sur des poudres de  $\text{CeO}_2$  sous air à la pression atmosphérique.

Les gaz désorbés ont pu être analysés par chromatographie en phase gazeuse lorsque les mesures étaient réalisées au Centre de Recherche Rhône-Poulenc d'Aubervilliers .

II.4.5 - Mesures de surface spécifique par adsorption d'azote suivant  
la méthode de Brunauer Emmett et Teller

Les mesures de surface spécifique selon la méthode B.E.T. ont été effectuées sur des poudres de  $\text{CeO}_2$  par adsorption d'azote. L'isotherme d'adsorption est relevée sur cinq points. L'appareillage utilisé est du type Micromeritics modèle E2100.

CHAPITRE III

ELABORATION ET CARACTERISATION  
DE FINES PARTICULES DE  $\text{CeO}_2$   
OBTENUES PAR PRECIPITATION SOLVOTHERMALE

### III.1 Choix des précurseurs

Les nitrates de cérium en milieu nitrique concentré constituent une large part de la production de cérium du groupe Rhône-Poulenc. C'est sous cette forme que nous l'avons utilisé en premier lieu pour étudier la précipitation solvothermale de particules de  $\text{CeO}_2$ .

Le cérium est susceptible de présenter en solution nitrique, les degrés d'oxydation : +III et +IV. L'étude proposée a donc porté sur deux types de solutions en milieu nitrique concentré, celle de nitrate de cérium tétravalent et celle de nitrate de cérium trivalent. Dans les deux cas, le pH de la solution utilisée est inférieur à 1 (  $\approx 0,5$  ).

#### III.1.1 - Utilisation du nitrate de cérium +IV

Le cérium tétravalent ne subissant aucune modification de degré d'oxydation entre son état initial ( solution nitrique ) et son état final ( le solide  $\text{CeO}_2$  ), aucun oxydant n'était nécessaire à sa stabilisation.

Le solvant utilisé était constitué par un mélange eau-acide nitrique (  $[\text{HNO}_3] = 0,3 \text{ mole/l}$  ), le milieu nitrique contribuant à la stabilisation du nitrate de cérium +IV soluble.

Le point critique d'un tel mélange de solvant est peu différent de celui de l'eau d'après les études de Marshall et al. [13] (fig.6) :  $T_c = 374^\circ\text{C}$  et  $P_c = 221 \text{ bar}$  (  $22,1 \text{ MPa}$  ).

La première approche expérimentale a permis d'évaluer le seuil de précipitation du dioxyde de cérium en fonction de la température lorsque

celle-ci varie de 350°C à 600°C et pour des temps de synthèse sensiblement identiques ( 30 minutes ) et des pressions de l'ordre de 1000 bar ( 100 MPa ).

La seconde étape nous a permis de révéler l'influence d'additifs au solvant tout en maintenant constants les paramètres pression, température et durée ( 1000 bar, 400°C, 30 minutes ). Les additifs utilisés contenaient le même cation  $\text{Na}^+$ , ion choisi pour sa taille moyenne parmi les alcalins et seule la nature de l'anion variait (  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  ). Leur concentration dans le milieu réactionnel était identique ( 5% molaire d'additif dans la solution de nitrate de cérium +IV à 1,8 mole/l ).

### III.1.2 - Utilisation du nitrate de cérium +III

L'obtention du dioxyde de cérium à partir d'une solution de cérium trivalent imposait l'utilisation d'oxydant. Cependant, la dégradation thermique de l'anion  $\text{NO}_3^-$  contenu dans la solution initiale conduit à des conditions oxydantes suffisantes pour transformer le cérium trivalent en cérium tétravalent. Ceci avait déjà été constaté dans le cas de l'élaboration de particules de  $\text{CrO}_2$  à partir de solutions contenant du chrome trivalent [3].

Initialement, l'étude de l'influence de la température à pression et durée constantes : 1 kbar (100 MPa) et 30 minutes, sur l'obtention de cristallites de dioxyde de cérium a été menée.

Ensuite, cette étude a porté sur l'influence des mêmes additifs que ceux utilisés dans le cas du nitrate de cérium tétravalent dans des conditions de pression, de température, de temps et de concentration du précurseur identiques : 1 kbar (100 MPa), 400°C, 30 minutes, 1,8 mole/l ).

### III.2 Caractérisation des poudres de dioxyde de cérium élaborées par précipitation solvothermale

#### III.2.1 - Poudres élaborées à partir du nitrate de cérium tétravalent

Toutes les poudres analysées par diffraction des rayons X présentent exclusivement le spectre caractéristique du dioxyde de cérium dans la limite de sensibilité de la technique ( seuil de limite de détection des impuretés de l'ordre de 3 à 5 % ).

La taille moyenne des microparticules s'accroît avec la température comme l'indiquent les clichés de microscopie électronique à balayage (fig.21).

Elle est de l'ordre de :

- 0,2  $\mu\text{m}$  à 400°C,
- 0,5  $\mu\text{m}$  à 600°C.

Les résultats obtenus lors de l'addition au solvant de sels de sodium contenant des anions différents montrent une nette diversité de morphologie ce qui confirme l'importance du rôle de tels additifs sur les caractéristiques géométriques des particules (fig.22 et fig.23).

L'utilisation d'additifs carbonatés (  $\text{NaHCO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ) semble particulièrement adaptée à l'obtention de microcristallites de forme **sphéroïdale isotrope** et de diamètre inférieur à 0,5  $\mu\text{m}$  (fig.22).

L'emploi d'acétate  $\text{NaCH}_3\text{CO}_2$  conduit en revanche à des cristallites plus gros et de forme caractérisée par des **arêtes vives et découpées** (fig.22).



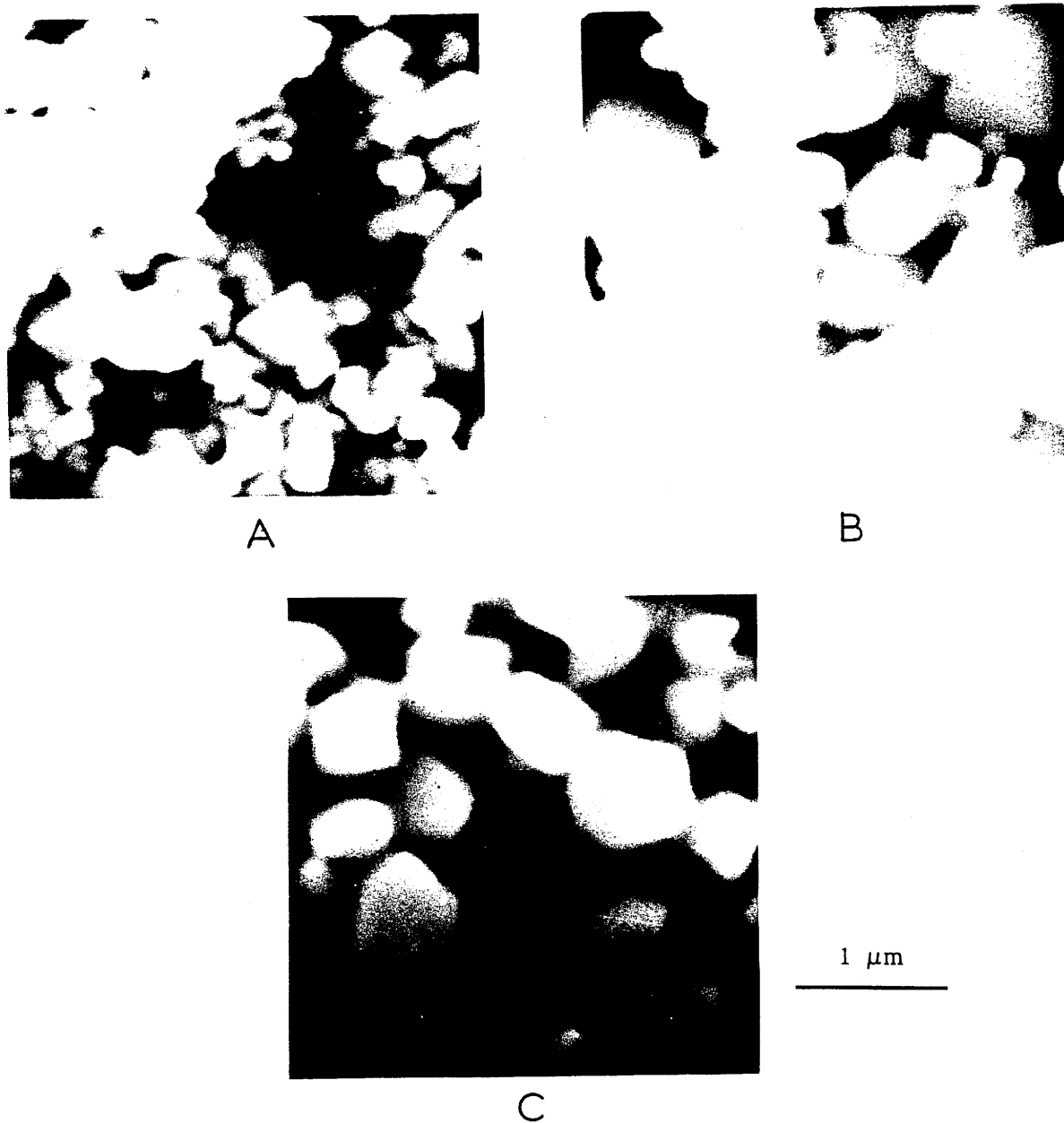


Fig.21 : Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) des poudres de  $\text{CeO}_2$  obtenues par précipitation solvothermale à partir du nitrate de cérium +IV. Effet de l'accroissement de la température de synthèse sur la taille des particules.

Conditions de synthèse	[	A - P = 1 kbar , $\Theta$ = 400°C , t = 0,5 heure,
		B - P = 1 kbar , $\Theta$ = 500°C , t = 0,5 heure,
		C - P = 1 kbar , $\Theta$ = 600°C , t = 0,5 heure.

N.B. : 1 kbar = 100 MPa.

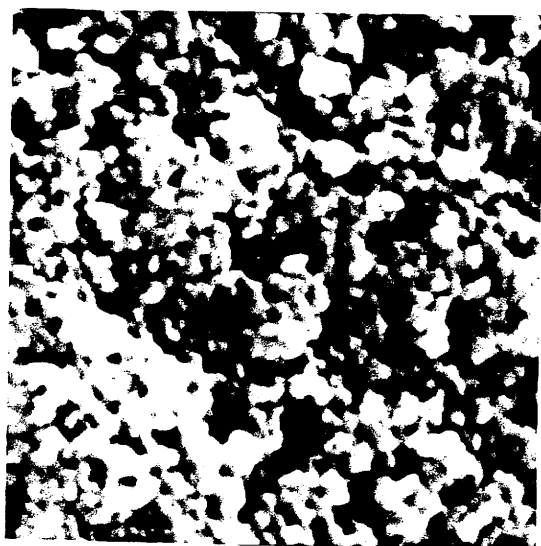
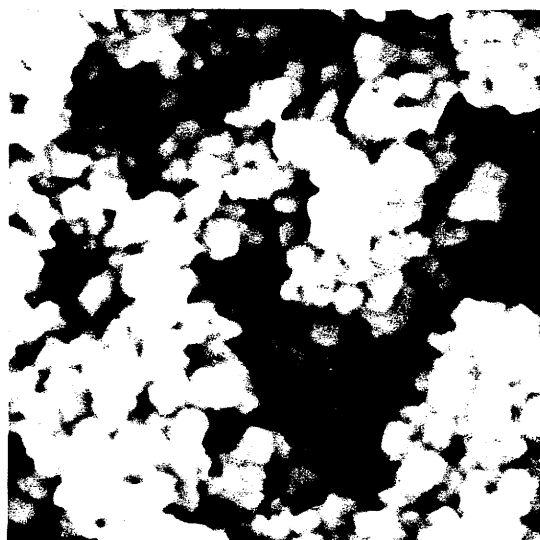
D 1 μmE 1 μmF 5 μm

Fig.22 : Caractérisation par microscopie électronique à balayage des poudres de  $\text{CeO}_2$  obtenues par précipitation solvothermale à partir du nitrate de cérium +IV.

Rôle des additifs au solvant ( 5% molaire par rapport au cérium ):

D - addition de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,

E - addition de  $\text{NaHCO}_3$ ,

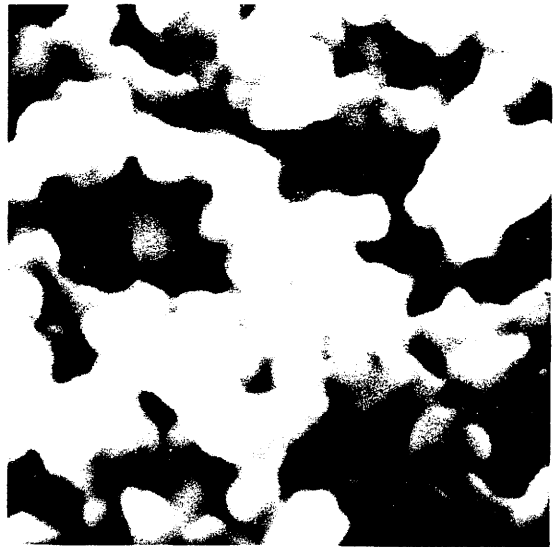
F - addition de  $\text{NaCH}_3\text{CO}_2$ ,

Conditions de synthèse :  $P = 1 \text{ kbar}$ ,  $\Theta = 400^\circ\text{C}$ ,  $t = 0,5 \text{ heure}$ .

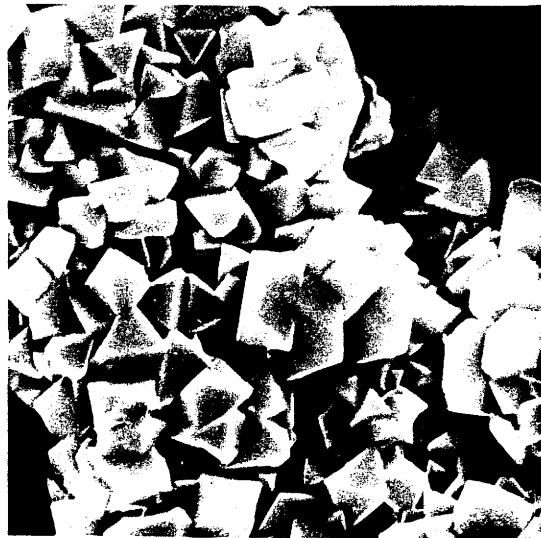
N.B. :  $1 \text{ kbar} = 100 \text{ MPa}$ .



G<sub>1</sub> 1 μm



G<sub>2</sub> 1 μm



H 1 μm

Fig.23 : Caractérisation par microscopie électronique à balayage des poudres de  $\text{CeO}_2$  obtenue par précipitation solvothermale à partir du nitrate de cérium +IV.

Rôle des additifs au solvant ( 5% molaire par rapport au cérium ):

G<sub>1</sub> - addition de NaF,

G<sub>2</sub> - addition de NaF,

H - addition de NaCl,

Conditions de synthèse : P = 1 kbar,  $\theta$  = 400°C, t = 0,5 heure.

N.B. : 1 kbar = 100 MPa.

La comparaison des clichés G1 et G2 (fig.23) représentant les cristallites élaborées en présence d'additif NaF révèle que leur taille est généralement submicroniques ( $\varnothing < 0,2 \mu\text{m}$ ) et de forme sphéroïdale. Ceux observés lors de l'utilisation de NaCl (micrographe H) sont par comparaison de taille plus importante, imbriqués et de forme octaédrique.

De telles différences soulignent clairement le rôle joué par la composition du milieu réactionnel (anions chlorures  $\text{Cl}^-$  ou fluorures  $\text{F}^-$ ).

La précipitation solvothermale du nitrate de cérium +IV permet d'obtenir selon la nature des additifs et des conditions expérimentales des microcristallites de dioxyde de cérium de formes et de tailles diverses.

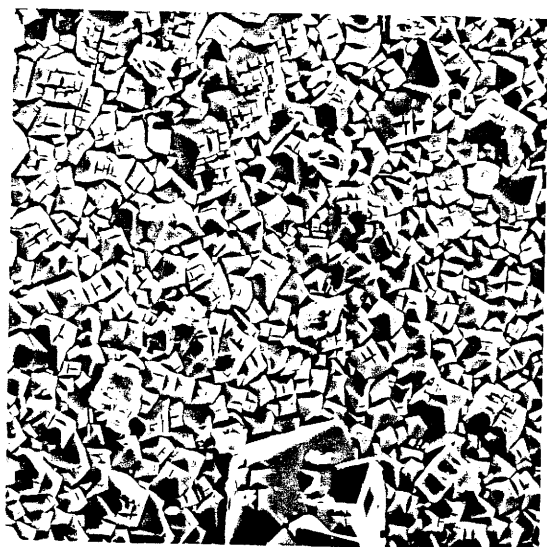
### III.2.2 - Poudres élaborées à partir du nitrate de cérium trivalent

Les analyses radiocristallographiques des poudres élaborées par précipitation solvothermale à partir de solutions de nitrate de cérium +III confirment aussi la présence exclusive du dioxyde de cérium  $\text{CeO}_2$ .

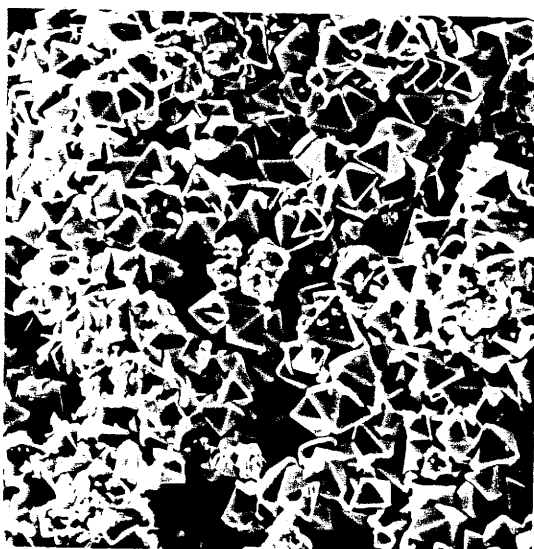
La comparaison des clichés de microscopie électronique à balayage illustre les résultats obtenus (fig.24).

La morphologie des microcristallites est sensiblement voisine, ce qui implique que la température n'influe pas sur leur forme.

En outre, les résultats obtenus dans des conditions expérimentales identiques à partir des nitrates de cérium tétravalent et de cérium trivalent (fig.25) montre une très nette différence de forme. Celle-ci pourrait s'expliquer par le fait que la nature du degré d'oxydation modifie notablement les conditions de formation et de stabilité des complexes initiaux.



I      5 μm



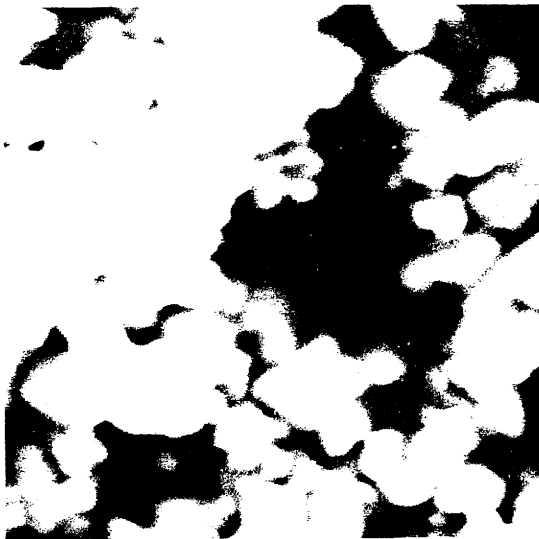
J      5 μm

Fig.24 : Caractérisation par microscopie électronique à balayage des poudres de  $\text{CeO}_2$  obtenues par précipitation solvothermale à partir du nitrate de cérium +III.

Effet de l'accroissement de la température de synthèse.

Conditions de synthèse	[	I - P = 1 kbar, $\Theta = 400^\circ\text{C}$ , t = 0,5 heure,
		J - P = 1 kbar, $\Theta = 600^\circ\text{C}$ , t = 0,5 heure.

N.B. : 1 kbar = 100 MPa.



K 1  $\mu\text{m}$



L 5  $\mu\text{m}$

Fig.25 : Comparaison par microscopie électronique à balayage des poudres de  $\text{CeO}_2$  obtenues dans les mêmes conditions thermodynamiques à partir de deux précurseurs différents :

K - nitrate de cérium +IV,

L - nitrate de cérium +III,

Conditions de synthèse :  $P = 1 \text{ kbar}$ ,  $\Theta = 400^\circ\text{C}$ ,  $t = 0,5 \text{ heure}$ .

N.B. :  $1 \text{ kbar} = 100 \text{ MPa}$ .

Les clichés des particules obtenues en présence de divers additifs au solvant sont répertoriés à la figure 26.

On peut constater globalement une moins grande diversité de taille et de morphologie par rapport aux particules élaborées à partir du nitrate de cérium tétravalent. Ce phénomène pourrait être attribué au fait que la réaction d'oxydation entre les deux espèces du cérium constitue l'étape réactionnelle limitante lors de la précipitation du dioxyde de cérium. Celle-ci régirait alors complètement la cristallisation des particules, inhibant ainsi toute variation importante de morphologie.

Une étude comparative de l'influence des additifs selon le degré d'oxydation du cérium ( Ce+III ou Ce+IV ) dans la solution initiale révèle que les additifs du type NaF et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  favorisent l'obtention de **sphères** dans le cas du nitrate de cérium tétravalent et en revanche d'**octaédres** dans le cas du nitrate de cérium trivalent (fig.27).

De plus, la plupart des poudres de dioxyde de cérium obtenues se caractérisent essentiellement par une homogénéité des caractéristiques géométriques des particules, cette propriété représente la qualité principale des produits obtenus par précipitation solvothermale.

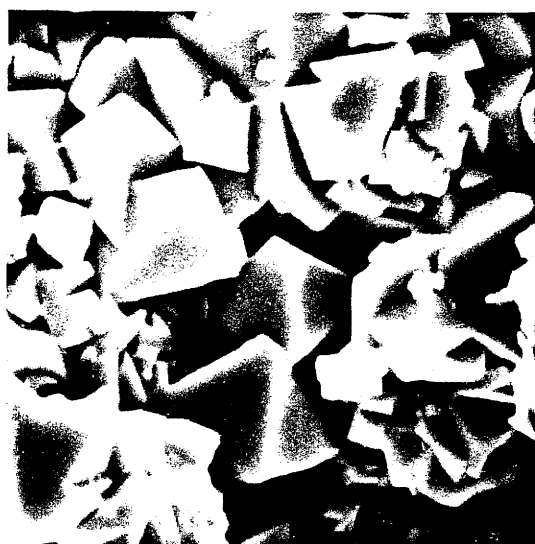
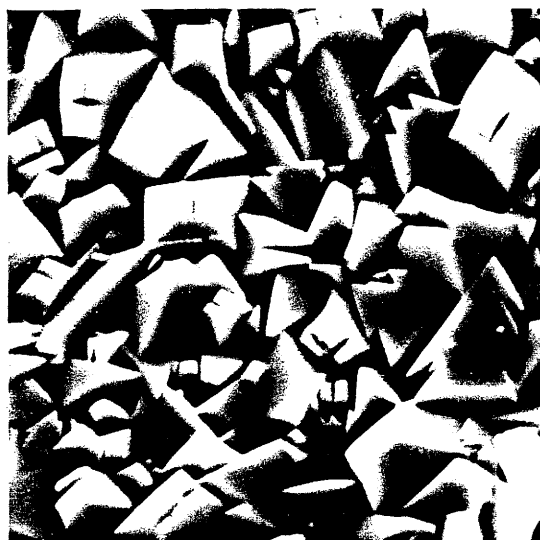
M 1 μmN 1 μmO 5 μmP 5 μm

Fig.26 : Caractérisation par microscopie électronique à balayage des poudres de  $\text{CeO}_2$  obtenues par précipitation solvothermale à partir du nitrate de cérium +III.

Additifs au solvant ( 5% molaire par rapport au cérium ) :

M - addition de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,

O - addition de  $\text{NaF}$ ,

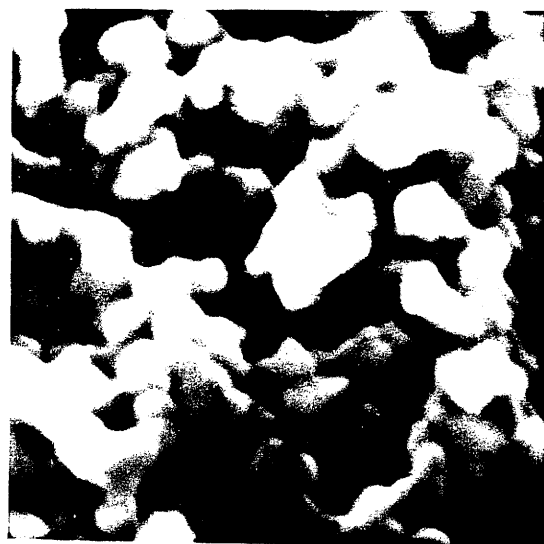
N - addition de  $\text{NaCH}_3\text{CO}_2$ ,

P - addition de  $\text{NaCl}$ ,

Conditions de synthèse : P = 1 kbar,  $\theta = 400^\circ\text{C}$ , t = 0,5 heure.

N.B. : 1 kbar = 100 MPa.

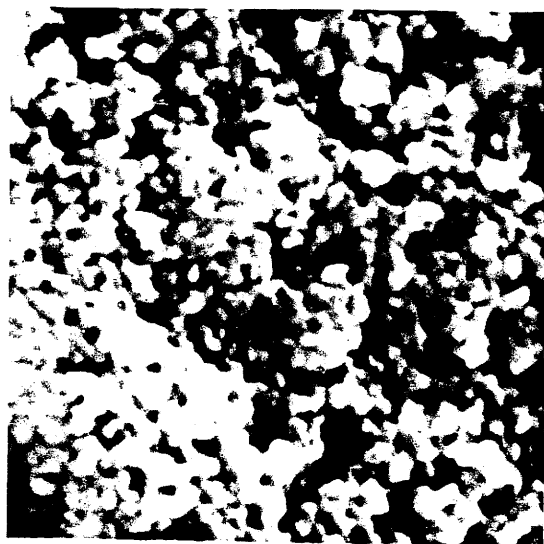




Q

1 μm

R

5 μm

S

1 μm

T

1 μm

Fig.27 : Comparaison des poudres obtenues à partir de chacun des deux précurseurs:

- nitrate de cérium +IV,
- nitrate de cérium +III,

dans les mêmes conditions de synthèse (  $P=1\text{kbar}$ ,  $\theta=400^\circ\text{C}$ ,  $t=0,5\text{heure}$  )  
et dans des solvants comportant du  $\text{NaF}$  ou du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,

- |   |                                      |
|---|--------------------------------------|
| Q - précurseur : nitrate de cérium+IV,  | additif : $\text{NaF}$ ,             |
| R - précurseur : nitrate de cérium+III, | additif : $\text{NaF}$ ,             |
| S - précurseur : nitrate de cérium+IV,  | additif : $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , |
| T - précurseur : nitrate de cérium+III, | additif : $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . |

### III.3 Conclusion

Le dioxyde de cérium sous forme de particules microcristallines a pu être obtenu par précipitation solvothermale à partir de nitrates de cérium en solution dans un milieu nitrique pour des températures de précipitation supérieures à 350°C sous des pressions de 1000 bar ( 100 MPa ) et pour des temps de synthèse de 30 minutes.

On a pu montrer que la température de synthèse influe d'une part sur la taille des cristallites élaborées et que d'autre part la composition initiale du solvant et notamment les additifs solubles introduits en faible quantité dans celui-ci peuvent faire varier la taille et la morphologie finale des particules cristallisées obtenues.

Ces résultats n'ont toutefois pas permis de façon claire de dégager l'influence des paramètres pression et temps de synthèse. Il est néanmoins certain que la pression constitue un facteur indispensable à la synthèse puisqu'elle permet dans un premier temps de conserver une solution aqueuse dans son état liquide jusqu'à sa température critique ( $T_c$ ) et de maintenir dans un second temps cette solution dans des conditions hypercritiques.

Quant au temps de synthèse, du fait de son importance dans les cinétiques des différentes réactions gouvernant la cristallogénèse du dioxyde de cérium ( germination, transport des différentes espèces chimiques, cristallisation, oxydation dans le cas du cérium +III ), il doit jouer un rôle non négligeable. Cependant, ces cinétiques n'ont pas fait l'objet d'études au cours de ces recherches.

Enfin, cette première étape de l'étude de la synthèse solvothermale de particules de dioxyde de cérium, par précipitation solvothermale, nous a conduit à utiliser des solutions nitriques fortement acides. Ces solutions présentent l'inconvénient majeur de conduire à une corrosion importante de l'enceinte réactionnelle et risquent ainsi de modifier sensiblement les résultats obtenus en fonction de la nature des espèces chimiques dissoutes résultant de cette corrosion.

Il importait donc de travailler en milieu chimiquement moins agressif, aussi avons nous envisagé d'étudier l'élaboration du dioxyde de cérium en effectuant une recristallisation solvothermale à partir de précurseurs peu solubles en milieu aqueux faiblement acide et en milieu basique.

**CHAPITRE IV**

**ELABORATION ET CARACTERISATION  
DE FINES PARTICULES DE  $\text{CeO}_2$  OBTENUES  
PAR RECRISTALLISATION SOLVOTHERMALE**

L'intérêt majeur que présente de l'élaboration de poudres de dioxyde de cérium par recristallisation solvothermale est de permettre de travailler en milieu chimiquement moins agressif que le milieu nitrique fortement acide utilisé pour la précipitation solvothermale (chapitre III).

Les objectifs de cette étude étaient de deux types :

- Pouvait-on **obtenir** ( et dans quelles conditions thermodynamiques et chimiques ) **de fines particules cristallines de dioxyde de cérium** par recristallisation solvothermale de précurseurs solides en suspension dans un solvant ?
  
- Etait-il possible de **modifier les paramètres morphologiques et les propriétés physico-chimiques** des poudres obtenues ?

**IV.1 Délimitation du domaine thermodynamique ( P,Θ )  
de recristallisation solvothermale du dioxyde de cérium  
en fonction du pH de la solution.**

**IV.1.1 - Recristallisation en milieu acide**

Dans un premier temps, nous avons cerné les conditions de températures et de pressions qui permettaient d'élaborer des microcristallites de dioxyde de cérium au sein d'un solvant moins agressif que le milieu fortement nitrique ( pH inférieur à 1 ) utilisé jusqu'à présent.

Le nouveau précurseur utilisé se présentait sous la forme d'une dispersion préparée par le laboratoire de chimie minérale fine de la société Rhône-Poulenc et caractérisée par de fines particules colloïdales de dioxyde de cérium de diamètre inférieur à 20 Å dispersées dans un solvant aqueux acide ( pH  $\approx$  1,4 ).

Cette dispersion ou solution colloïdale, qui dans la suite de ce mémoire sera dénommée "sol" de dioxyde de cérium, est préparée à une concentration de 250 g/l en équivalent  $\text{CeO}_2$  anhydre. Elle contient, en outre, des ions nitrates provenant de la solution mère ( solution de nitrate de cérium en milieu nitrique ) et en concentration nécessaire pour stabiliser la solution colloïdale.

Les températures et les pressions des synthèses solvothermales imposées à ce "sol" correspondent à un domaine défini de 200°C à 500°C et de 150 bar (15 MPa) à 500 bar (50 MPa).

#### IV.1.1.a : Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des produits résultant des traitements précédemment décrits sont reportés sur la figure 28. Ils révèlent la présence d'une seule phase : la cérine  $\text{CeO}_2$  de type fluorine. Leur comparaison permet de noter une évolution du profil et de l'intensité des raies de diffraction lorsque les produits sont obtenus à diverses températures.

- A  $25^\circ\text{C}$  ( particules colloïdales de dioxyde de cérium précipitées par l'ammoniaque à pression atmosphérique ), le spectre caractéristique de la structure fluorine est difficilement discernable du fond continu, seule l'amorce des raies les plus importantes apparaît.

- A  $200^\circ\text{C}$ , les spectres observés présentent les mêmes amorces de raies mais leur définition est meilleure que dans le cas précédent.

- A partir de  $300^\circ\text{C}$ , les diffractogrammes sont alors composés de raies intenses et fines correspondant à celles de la structure fluorine. La largeur des pics à mi-hauteur est la plus faible observée. Ceci dénote une qualité cristalline importante des particules.

#### IV.1.1.b : Microscopie électronique à balayage

Les micrographies de la figure 29 indiquent que, dans tous les cas, les microcristallites présentent des tailles inférieures à  $100\text{ nm}$  (  $0,1\ \mu\text{m}$  ).

Ces particules s'agglomèrent et forment des amas ou des films minces recouvrant de façon homogène la plaque du porte-échantillon. Il importe de préciser que sur l'appareillage utilisé les grossissements autorisés par la

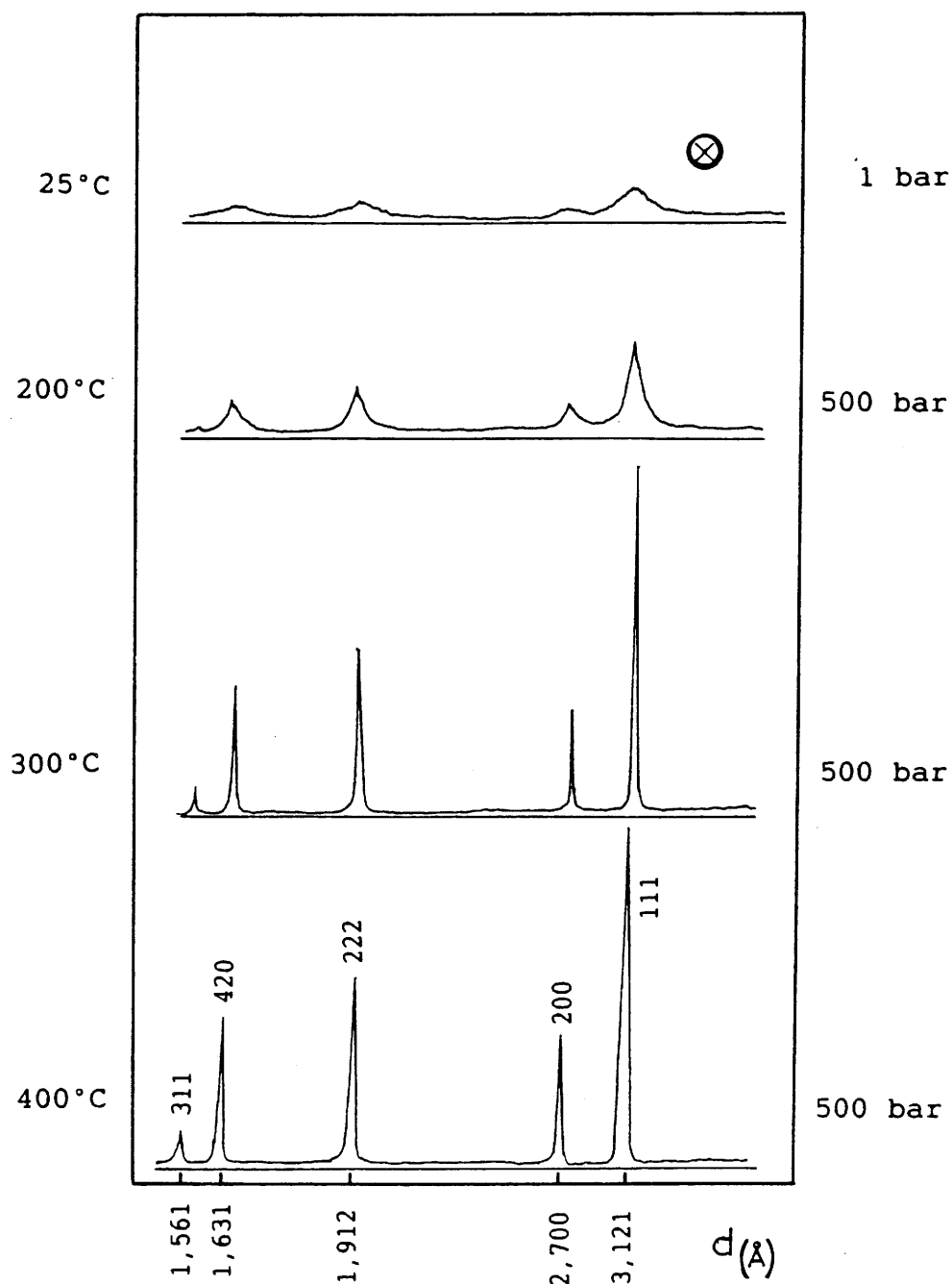


Fig.28 : Diffractogrammes des poudres de dioxyde de cérium élaborées par recristallisation solvothermale et obtenues à partir d'un "sol" de dioxyde de cérium à 250 g/l en milieu acide et sans adjuvant au solvant.

(X) Poudre de dioxyde de cérium témoin préparée par précipitation du même "sol" par l'ammoniaque à 25°C puis séchée à 50°C pendant deux jours.

N.B. : 50 MPa = 500 bar



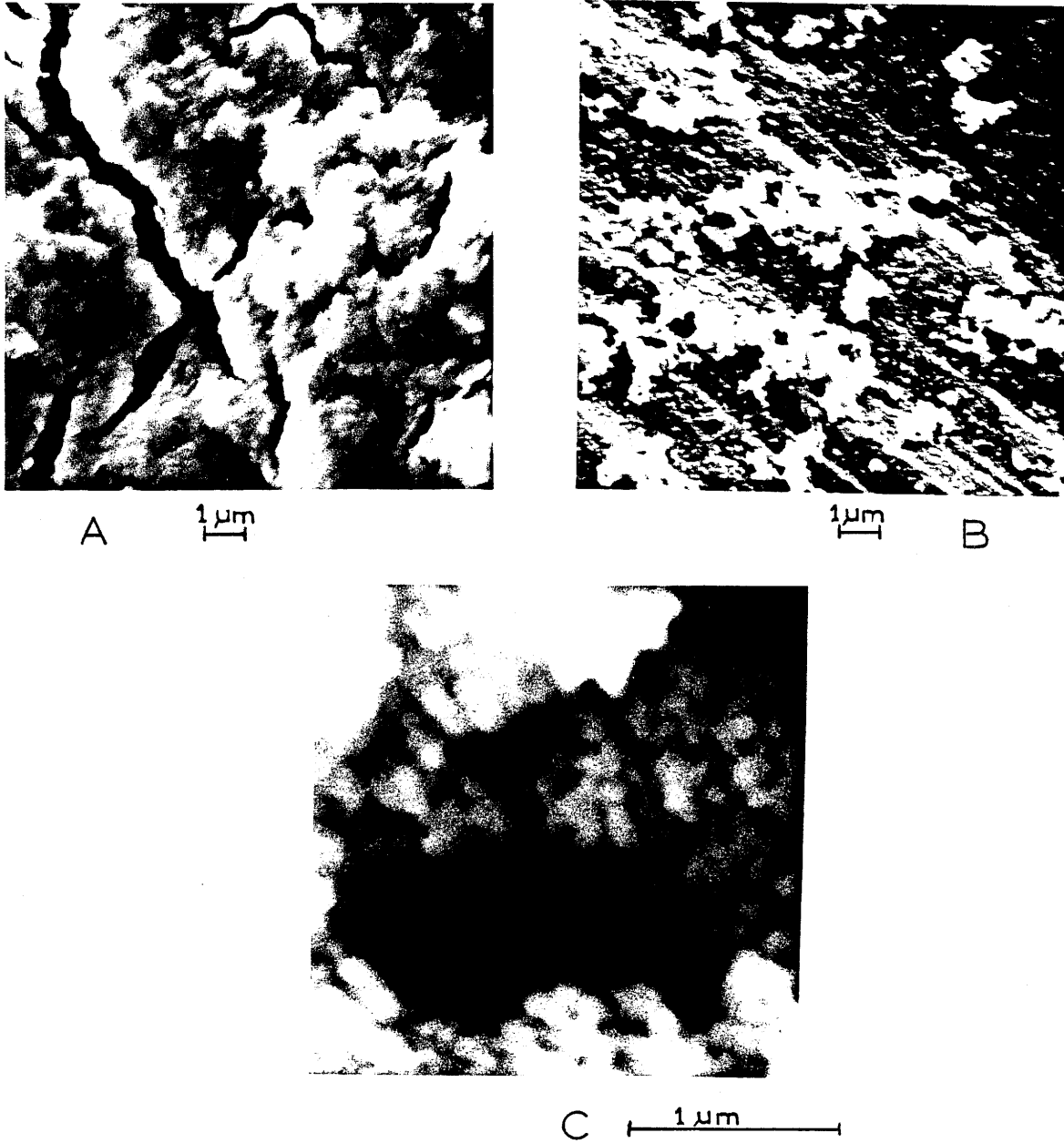


Fig.29 : Caractérisation par microscopie électronique à balayage des poudres de dioxyde de cérium élaborée par recristallisation solvothermale à partir d'un "sol" à 250 g/l de dioxyde de cérium en milieu acide (  $\text{pH} \approx 1,4$  );

Effet de l'accroissement de la température de synthèse sur la taille des particules:

A -  $P = 500 \text{ bar}$  ,  $\Theta = 200^\circ\text{C}$  ,  $t = 4 \text{ heures}$ ,

B -  $P = 500 \text{ bar}$  ,  $\Theta = 300^\circ\text{C}$  ,  $t = 4 \text{ heures}$ ,

C -  $P = 500 \text{ bar}$  ,  $\Theta = 500^\circ\text{C}$  ,  $t = 4 \text{ heures}$ .

N.B. : 50 MPa = 500 bar

technique de balayage, ne permettent pas d'observer la morphologie même des grains de dioxyde de cérium dont les tailles n'excèdent pas 100 nm. Afin d'atteindre ce paramètre, les mêmes matériaux ont donc été observés par microscopie électronique par transmission.

#### IV.1.1.c : Microscopie électronique par transmission

Cette technique d'analyse permet d'atteindre plus directement la taille et la morphologie des particules au sein même des amas qui sont détruits partiellement ou totalement par des traitements aux ultra-sons lors de la mise en forme de l'échantillon à observer.

Les micrographies de la figure 30 révèlent des particules très fines, de forme sphéroïdale. Nous avons rassemblé dans le tableau IV la gamme de diamètres des particules obtenues en fonction de la température et de la pression de synthèse. Ces résultats ont été recueillis par mesure des tailles des microcristallites observées sur les clichés correspondants.

L'intervalle de tailles des cristallites de  $\text{CeO}_2$  synthétisées en milieu solvothermal acide varie selon la température de traitement:

- de 5 à 20 nm pour les particules obtenues par synthèse à une température de 200°C,

- de 20 à 100 nm pour celles préparées entre 300°C et 500°C.

Une différence très nette de taille est par ailleurs observée entre les particules obtenues par synthèse solvothermale et celles élaborées par précipitation du "sol" de dioxyde de cérium par l'ammoniaque à 25°C et 1 bar;

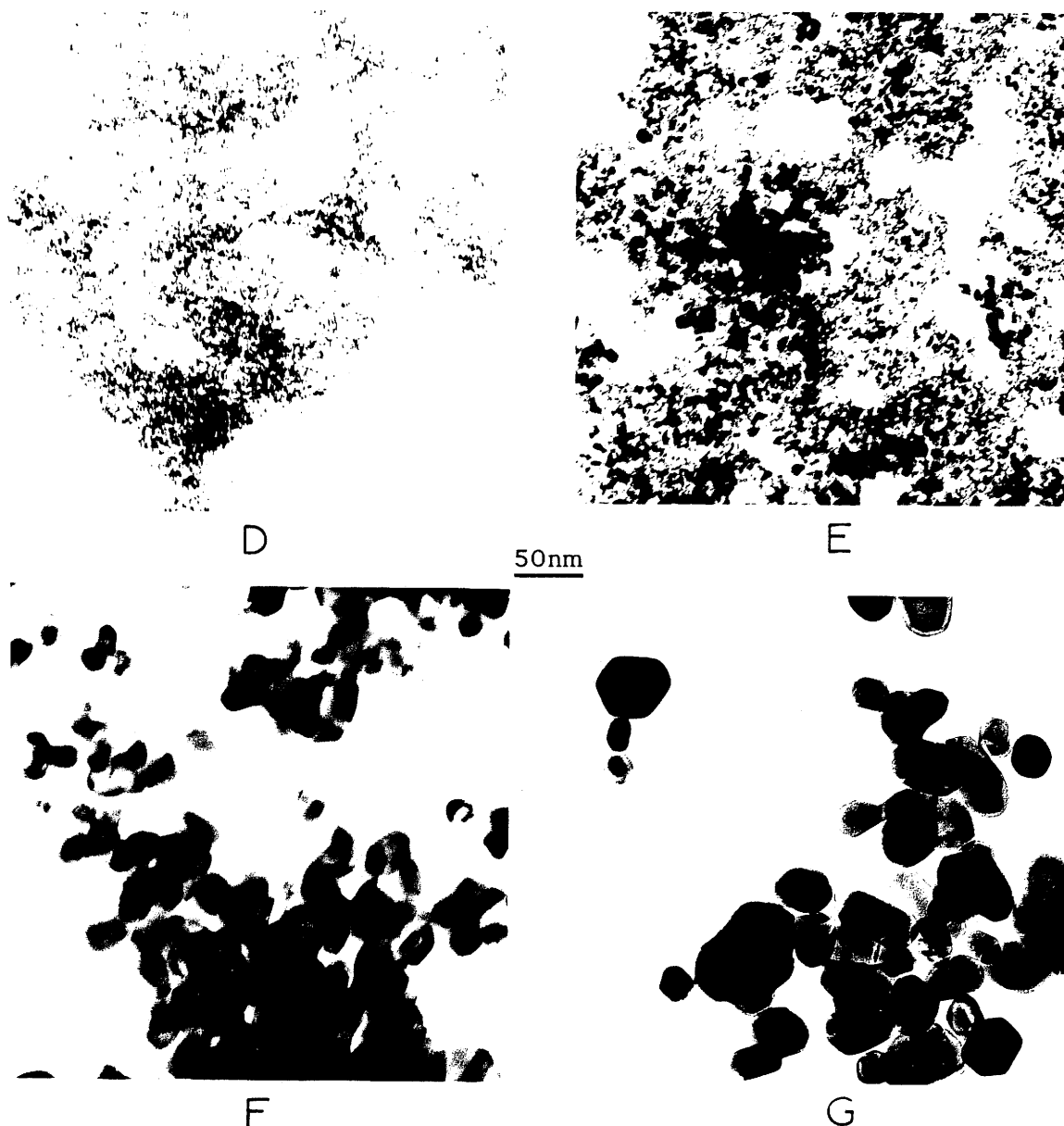


Fig.30 : Caractérisation par microscopie électronique par transmission des poudres de dioxyde de cérium élaborées par recristallisation solvothermale à partir d'un "sol" à 250 g/l de dioxyde de cérium en milieu acide;

Effet de l'accroissement de la température de synthèse sur la taille des particules:

D - poudre de  $\text{CeO}_2$  obtenue par précipitation par l'ammoniaque du "sol" à 250 g/l à température et pression ambiante (25°C-1 bar),

E - P = 500 bar ,  $\theta$  = 200°C , t = 4 heures,

F - P = 500 bar ,  $\theta$  = 300°C , t = 4 heures,

G - P = 500 bar ,  $\theta$  = 500°C , t = 4 heures.

N.B. : 50 MPa = 500 bar

Tableau IV

Mesure de la taille des particules provenant de poudres obtenues pour différentes conditions de synthèse (P,Θ).

Température (°C)	Pression (bar)*	Diamètre des particules (nm)
25**	1**	1 à 5
200	500	5 à 20
300	500	20 à 100
400	500	20 à 80
500	500	20 à 70

\* 1 bar équivaut à 0,1 MPa.

\*\* Poudre de dioxyde de cérium obtenue par précipitation par l'ammoniaque à 25°C, à la pression atmosphérique.

les particules observées par microscopie électronique par transmission dans ce dernier cas ayant un diamètre inférieur à 5 nm.

Cette différence suggère qu'une température de l'ordre de 200°C permet d'initier un début de croissance cristalline de dioxyde de cérium à partir des germes de dioxyde de cérium préexistant dans le "sol".

Nous pouvons donc établir trois domaines de température révélant trois stades de croissance des particules :

- premier domaine :  $25 < \Theta < 200^\circ\text{C}$ ,  $\varnothing < 5 \text{ nm}$ ,
- second domaine :  $\Theta = 200^\circ\text{C}$ ,  $5\text{nm} < \varnothing < 20 \text{ nm}$ ,
- troisième domaine :  $\Theta > 200^\circ\text{C}$ ,  $20\text{nm} < \varnothing < 100 \text{ nm}$ .

Des problèmes de dégradation rapide des microcristallites sous faisceau d'électrons énergétiques (200 kV) ayant été rencontrés lors de l'analyse de certaines de ces poudres (notamment celles obtenues à 200°C), il a été nécessaire de vérifier par analyse thermogravimétrique la composition globale des poudres obtenues à différentes températures de synthèse.

#### IV.1.1.d : Analyse thermogravimétrique

Cette technique permet de mesurer la variation en fonction de la température de la masse d'un matériau. Elle était donc susceptible de déceler sur nos produits une éventuelle différence de composition en fonction des paramètres d'élaboration.

Compte-tenu des températures et des pressions de synthèse, deux types de thermogrammes bien distincts apparaissent (fig.31):

- l'un, **type A**, correspond à des poudres élaborées à 200°C et sous 500 bar ( 50 MPa ),
- l'autre, **type B**, est attribué à des poudres obtenues à des températures supérieures ou égales à 300°C.

L'analyse du gaz de balayage par chromatographie a permis de révéler la nature des espèces chimiques désorbées en fonction de la température.

Ainsi, pour les particules élaborées à 200°C et sous 500 bar ( 50 MPa ), un **premier domaine** défini pour une plage de température allant de 25°C à 170°C correspond essentiellement à un départ de vapeur d'eau. Il s'agit donc là d'une déshydratation.

Un **second domaine** situé approximativement entre 170°C et 350°C est attribué principalement à un départ de vapeurs nitreuses provenant de la décomposition de nitrates adsorbés sur les particules. La chromatographie révèle également l'existence simultanée de traces de vapeur d'eau "résiduelle" que l'on décèle sur toute la plage de température balayée ( entre 170°C et 600°C ).

La figure 32 donne une représentation schématique des pertes de masse observées, corrélées aux résultats donnés par la chromatographie en phase gazeuse.

Pour des particules élaborées à 400°C et sous 500 bar (50 MPa) auxquelles sont attribués les thermogrammes de type B, seul le premier domaine de perte de masse ( entre 25°C et 170°C ) subsiste et correspond exclusivement à des traces de vapeur d'eau éliminées par déshydratation.

Les résultats obtenus sont reportés au tableau V et à la figure 33. Les pourcentages  $\Delta m_1$ ,  $\Delta m_2$  et  $\Delta m_3$  correspondent aux pertes de masse observées pour des températures comprises respectivement entre 25°C et 170°C ( $\Delta m_1$ ), 170°C et 600°C ( $\Delta m_2$ ) et finalement 25°C et 600°C ( $\Delta m_3$ ).

Chacune de ces valeurs tirées de l'analyse thermogravimétrique peut être attribuée soit au dégagement de vapeur d'eau provenant d'une couche de solvatation ( $\Delta m_1$ ), soit à la dégradation d'ions nitrates ( $\Delta m_2$ ).

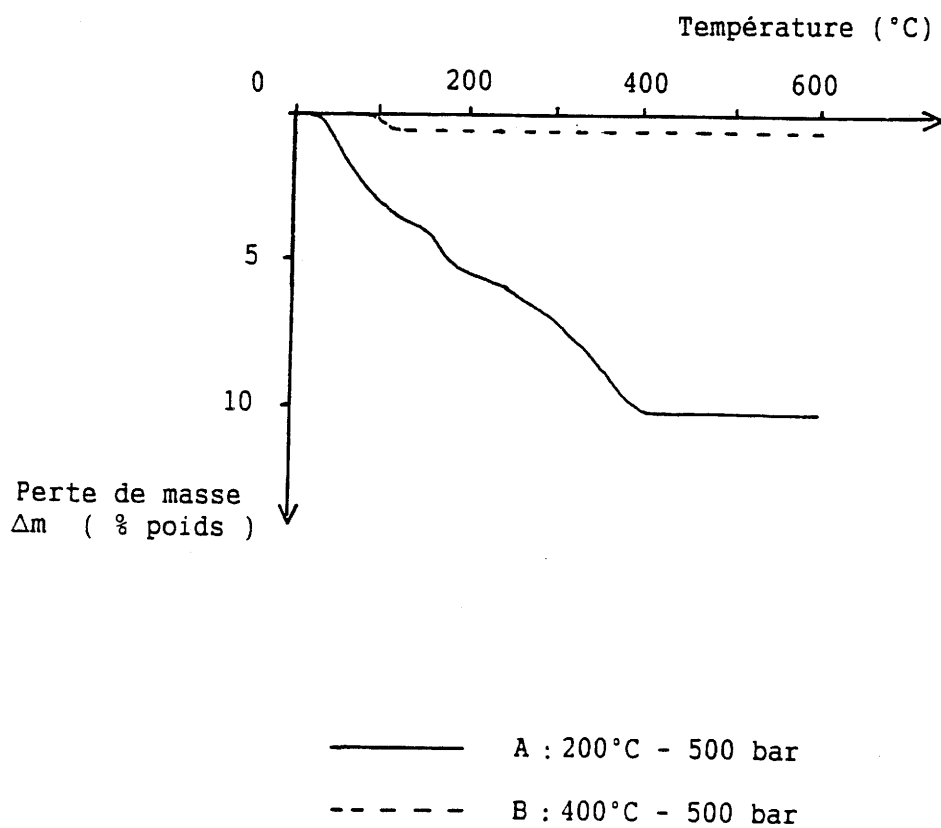


Fig.31 : Evolution des pertes de masse enregistrées par analyse thermogravimétrique pour deux poudres de dioxyde de cérium caractéristiques obtenues à 200°C et 400°C respectivement sous 500 bar.

N.B. : 50 MPa = 500 bar

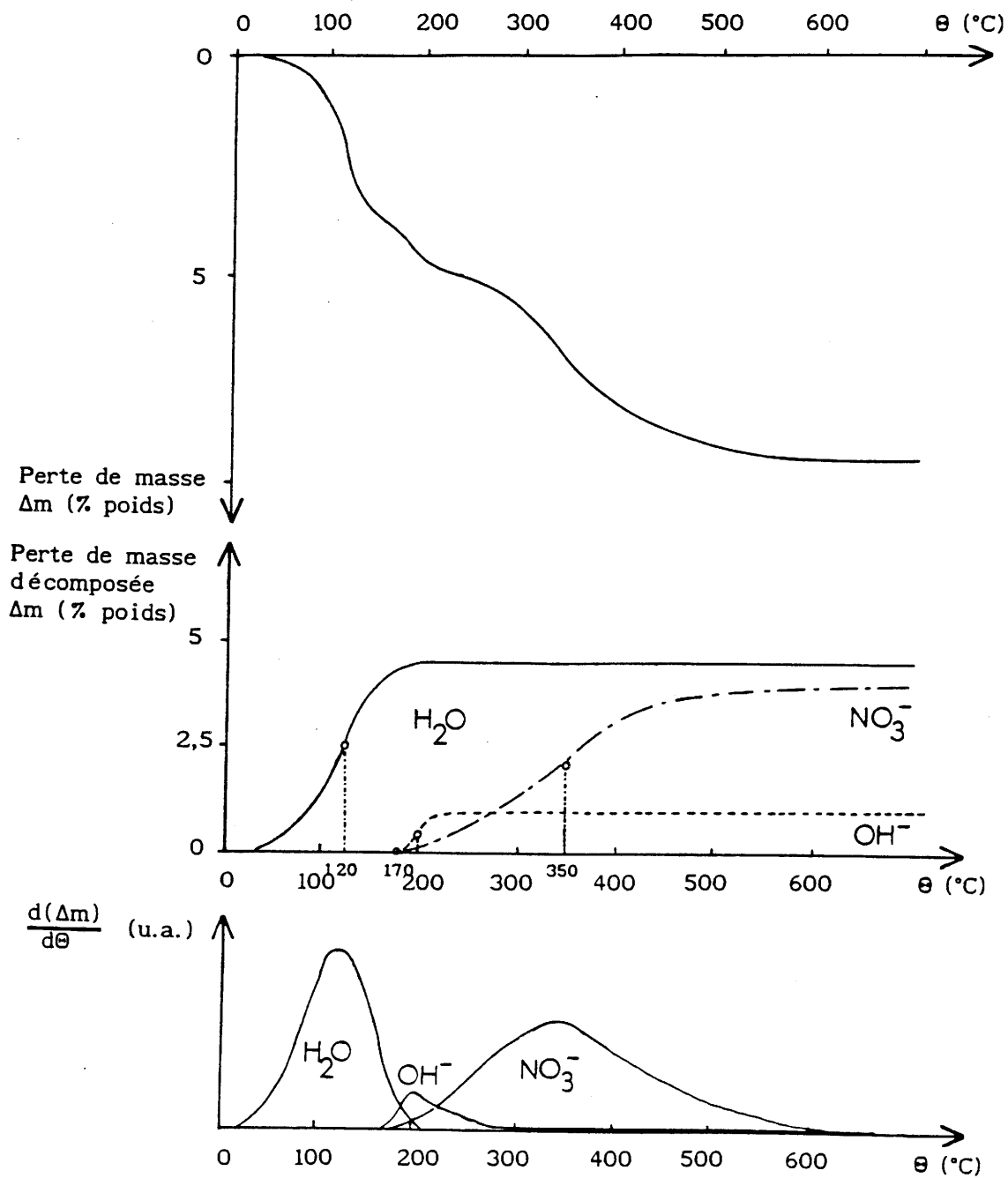


Fig.32 : Essai de décomposition des différentes pertes de masse observées par analyse thermogravimétrique sur les poudres élaborées à 200°C ( thermogrammes de type A ),

- Perte de masse attribuable à un départ d'eau de solvation ( $H_2O$ ),
- - - " " " " de vapeurs nitreuses ( $NO_3^-$ ),
- · - · " " " " d'eau de cristallisation ( $OH^-$ ).



Tableau V

Résultats des analyses thermogravimétriques réalisées sur les poudres élaborées par recristallisation solvothermale d'un "sol" de dioxyde de cérium en milieu acide (pH  $\approx$  1,4) et pour différentes conditions ( P, $\theta$  ) de synthèse.

Température (°C)	Pression* (bar)	$\Delta m_1$ (%)**	$\Delta m_2$ (%)***	$\Delta m_3$ (%)****
25 °	1 °	7,96 °	11,56 °	19,52 °
200	150	1,75	6,49	8,24
200	500	2,44	6,09	8,53
300	150	0,19	0,24	0,43
300	500	0,02	0,72	0,74
350	150	0,17	0,02	0,19
350	500	0,19	0,13	0,32
400	150	0,17	0,13	0,30
400	500	0,32	0,16	0,48
500	150	0,52	0,10	0,62
500	500	0,18	0,07	0,24

\* un bar équivaut à 0,1 MPa,

\*\*  $\Delta m_1$  : pourcentage en perte de masse observée entre 25°C et 170°C,

\*\*\*  $\Delta m_2$  : pourcentage en perte de masse observée entre 170°C et 600°C,

\*\*\*\*  $\Delta m_3$  : pourcentage en perte de masse totale (  $\Delta m_3 = \Delta m_1 + \Delta m_2$  ),

° Ces données correspondent à une poudre de dioxyde de cérium obtenue par précipitation à 25°C sous pression atmosphérique et n'ayant donc pas subi de synthèse solvothermale.

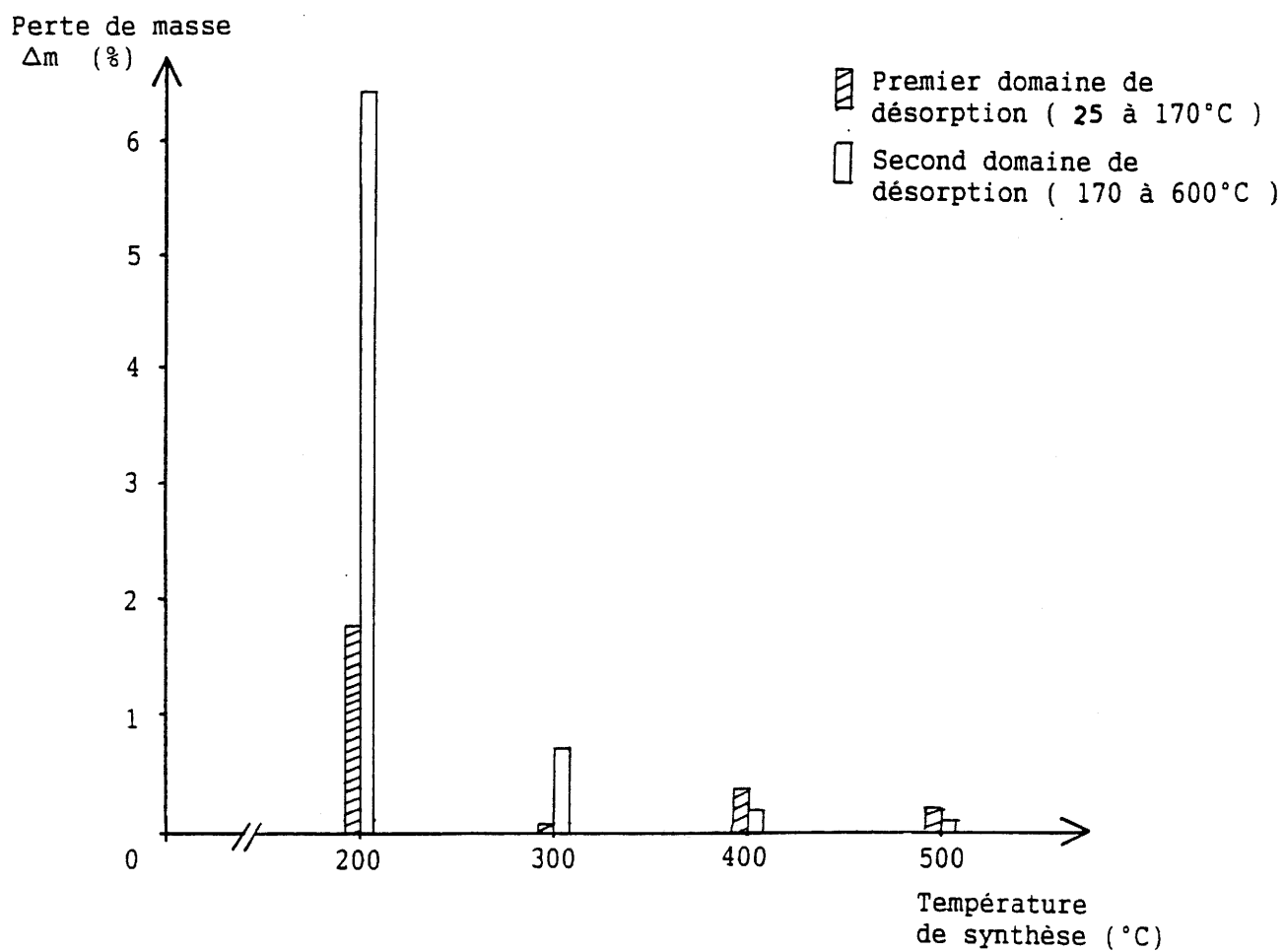


Fig.33 : Evolution en fonction de la température de synthèse des deux domaines de perte de masse  $\Delta m_1$  ( taux d'hydratation ) et  $\Delta m_2$  ( taux de nitrates résiduels ) dans les poudres de dioxyde cérium obtenues en milieu acide ( P = 500 bar et t = 4 heures ).

N.B. : 50 MPa = 500 bar

#### IV.1.1.e : Mesures des surfaces spécifiques

Les résultats des mesures de surface spécifique sont consignés au tableau VI. Ils montrent que la surface spécifique des poudres de dioxyde de cérium obtenues par recristallisation solvothermale en milieu acide évolue en fonction inverse de la température de synthèse (fig.34).

De plus, cette décroissance peut être décomposée en deux parties. Pour les températures de synthèse inférieures à 300°C, la surface spécifique des poudres diminue rapidement avec l'accroissement de la température de synthèse ( de 120 m<sup>2</sup>/g à 15 m<sup>2</sup>/g). En revanche, pour des températures de préparation égales ou supérieures à 300°C celle-ci reste sensiblement constante ( S ≈ 15 m<sup>2</sup>/g ) quelque soit la température de synthèse.

#### IV.1.2 : Interprétation des résultats

Les différentes données acquises lors de l'étude relative à la synthèse solvothermale du dioxyde de cérium en milieu acide permettent d'aboutir à plusieurs conclusions.

- La température joue un rôle primordial sur la croissance cristalline des particules de dioxyde de cérium. En fonction de ce paramètre, deux sortes de poudres peuvent être définies.

. Les premières pour de basses températures de synthèse (  $\Theta < 200^{\circ}\text{C}$  ) sont caractérisées par un taux d'hydratation important. Elles contiennent, de plus, une forte proportion de nitrates résiduels. La valeur de la surface spécifique ( S ≈ 110 m<sup>2</sup>/g ) est élevée.

Tableau VI

Résultats des mesures de surface spécifique des poudres obtenues par recristallisation solvothermale en milieu acide pour différentes conditions ( P,θ ) de synthèse.

Température (°C)	Pression (bar)*	S (m <sup>2</sup> /g)
200	150	113
200	300	112
200	500	126
300	150	16
300	500	14
350	150	12
350	500	13
400	150	13
400	500	20
500	150	16
500	500	11

\* 100 bar = 10 MPa.

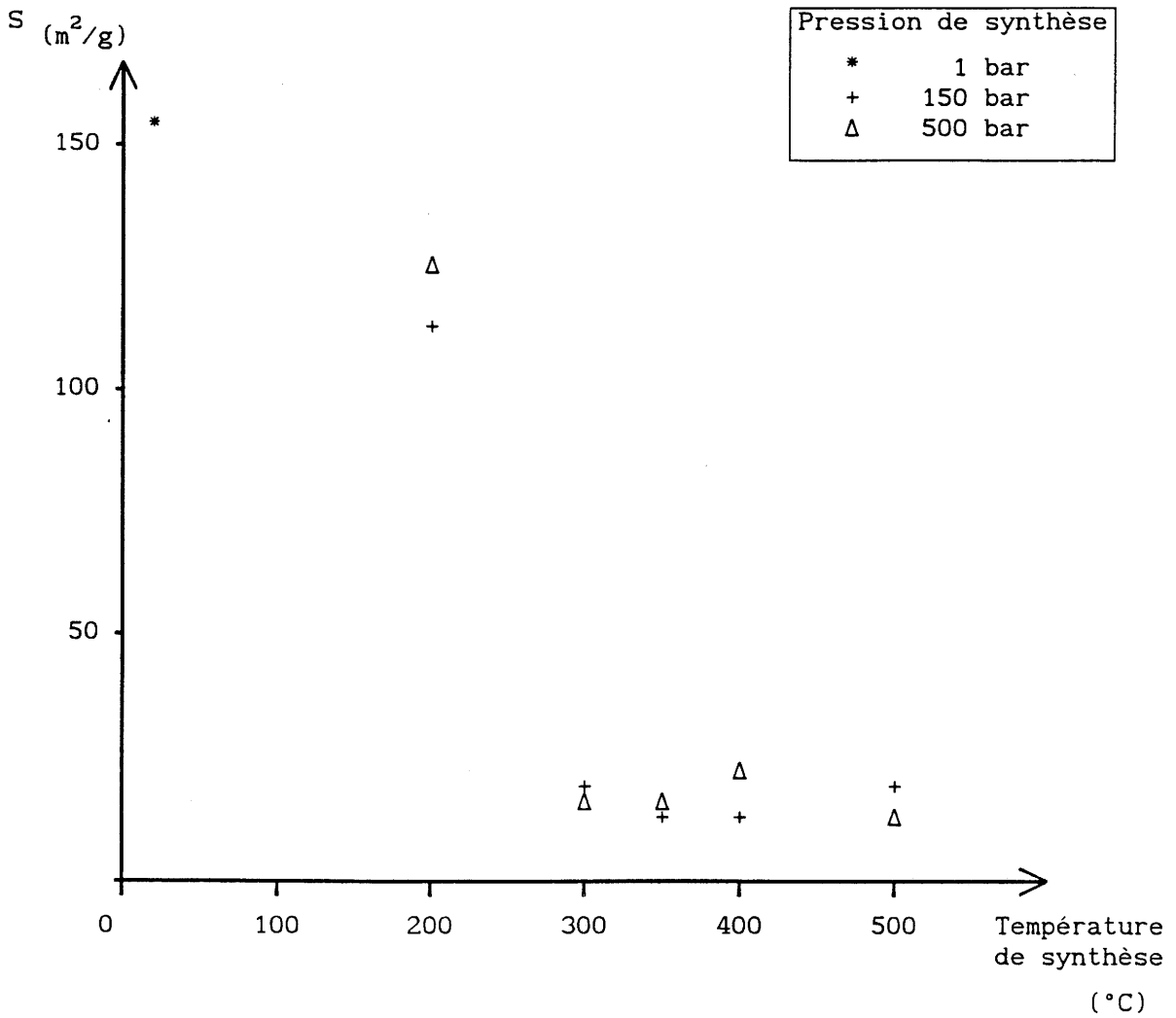


Fig.34 : Surfaces spécifiques développées par les poudres de dioxyde de cérium obtenues par recristallisation solvothermale en milieu acide en fonction de la température de synthèse à différentes pressions.

N.B. : 10 MPa = 100 bar

. Les secondes correspondant à une température d'élaboration plus élevée (  $\Theta > 300^{\circ}\text{C}$  ) sont anhydres et exemptes de nitrates résiduels. Elles développent alors une surface spécifique moindre (  $S \approx 15 \text{ m}^2/\text{g}$  ).

Il apparaît donc que pour un intervalle de température de synthèse restreint ( compris entre  $200^{\circ}\text{C}$  et  $300^{\circ}\text{C}$  ) existe un domaine caractérisé par d'importantes transformations de la solvataion des particules de dioxyde de cérium hydraté. Cette transition se traduit également par une variation de la taille moyenne des particules ( inférieure à 20 nm avant la transition et supérieure à 20 nm après ).

- Il est possible, à partir des données de l'analyse thermogravimétrique, de définir un diagramme mettant en évidence ( en fonction de la température et de la pression ) la transition existant entre les deux types de particules de dioxyde de cérium (fig.35). En outre, ce diagramme montre que la transition située entre  $200^{\circ}\text{C}$  et  $300^{\circ}\text{C}$  est peu affectée par la pression.

- Les mesures de surface spécifique permettent également de reproduire un tel diagramme. Elles soulignent l'existence d'une corrélation entre la taille des particules et la surface spécifique développée.

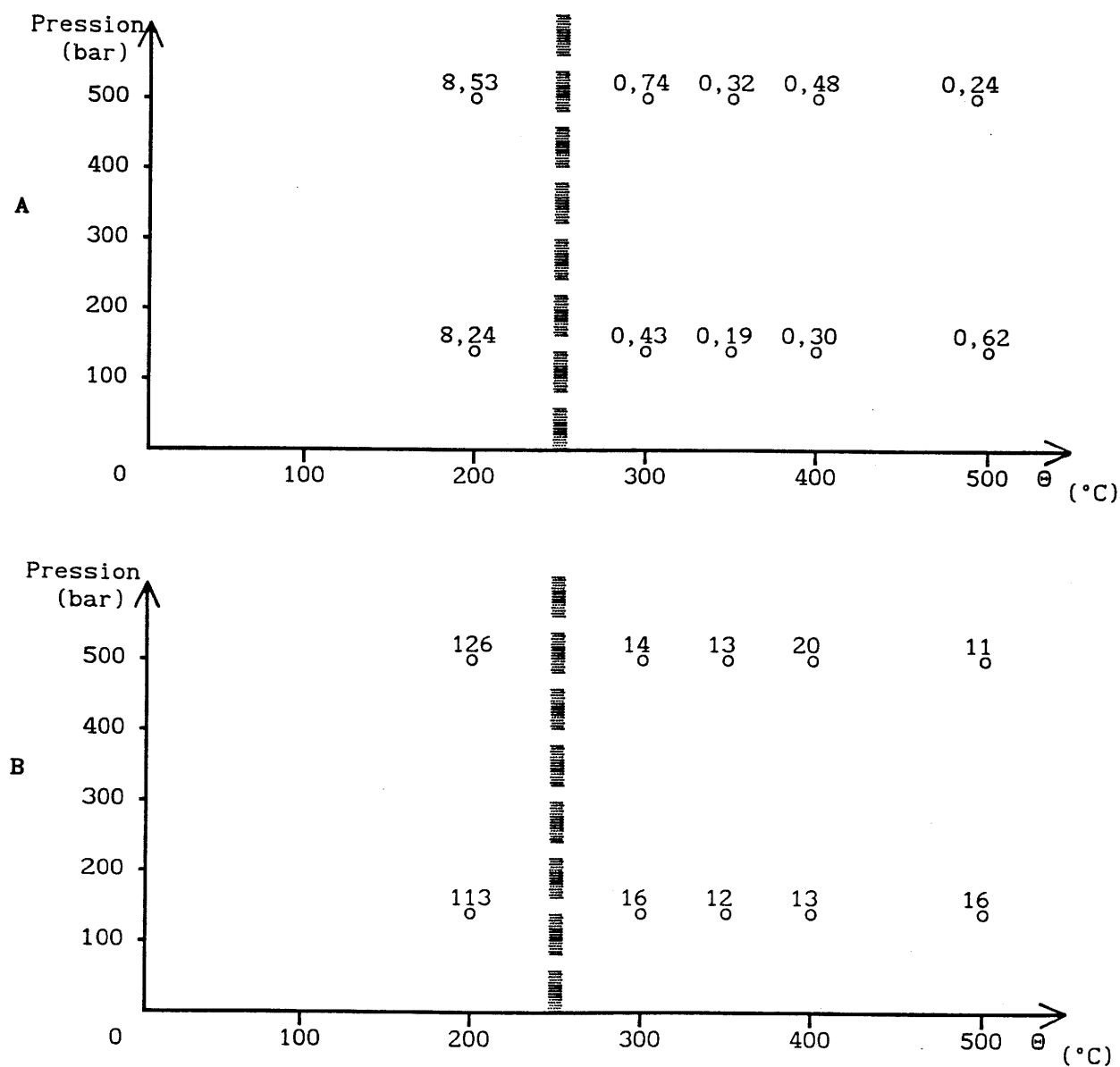


Fig.35 : Visualisation de la transition hydrate-oxyde dans le cas des poudres de dioxyde de cérium obtenues en milieu acide,

A - diagramme donnant le pourcentage de perte de masse mesuré par analyse thermogravimétrique en fonction de la pression et de la température de synthèse,  
Cote :  $\frac{\Delta m}{O} (\%)$

B - diagramme donnant les surfaces spécifiques des poudres mesurées par la méthode B.E.T. en fonction de la pression et de la température de synthèse,  
Cote :  $\frac{S}{O} (m^2/g)$

N.B. : 10 MPa = 100 bar

#### IV.1.3 - Etude de l'influence du pH du solvant sur la synthèse des particules de $\text{CeO}_2$ : recristallisation en milieu basique

##### IV.1.3.a : Préparation du précurseur

L'étude en milieu basique impliquait tout d'abord de modifier le pH du "sol" précurseur dont la valeur initiale est peu différente de 1. Une solution d'ammoniaque ( 11 N ) additionnée au "sol" permettait de faire évoluer le pH de 1 à 9. Cette variation conduit immédiatement par précipitation à la formation d'un gel constitué de fines particules de dioxyde de cérium hydratées de diamètre inférieur ou égal à 20 Å comme le montre la micrographie H de la figure 39.

Ce gel subit ensuite le même traitement en pression et en température que celui auquel a été soumis précédemment le "sol" en milieu acide. Les produits obtenus sont décantés puis séchés à l'étuve à 50°C.

##### IV.1.3.b : Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des diverses poudres obtenues, présentés à la figure 36, ne comportent que les seules raies caractéristiques du dioxyde de cérium. Sur la figure 37, nous avons reporté les spectres de diffraction des phases obtenues à deux pressions différentes : 150 et 500 bar ( 15 et 50 MPa ) et à diverses températures. Il est à noter, dans ce cas, que l'accroissement de la pression semble influencer sur la cristallinité des particules. Ceux caractérisés par les pics les plus intenses correspondent aux produits préparés à des pressions de 500 bar. En revanche, ceux présentant des



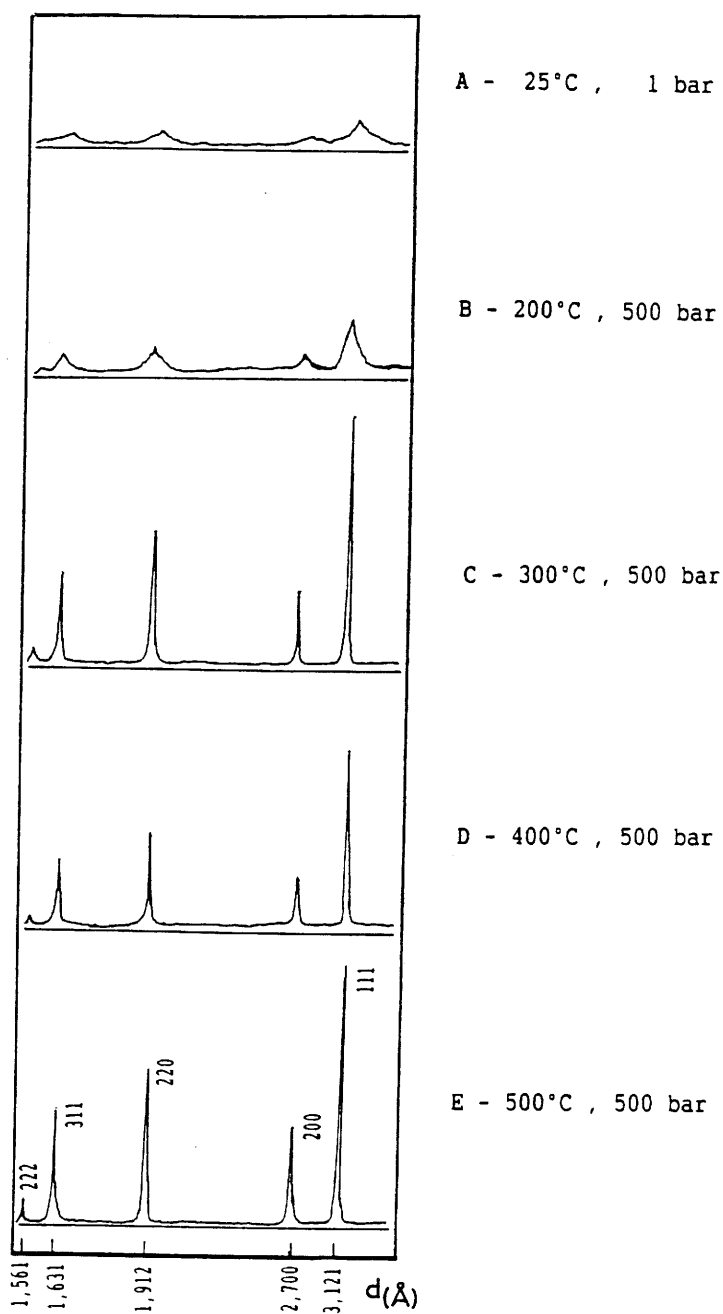


Fig.36 : Diffractogrammes des poudres de dioxyde de cérium élaborées par recristallisation solvothermale en milieu basique à partir d'un "sol" de dioxyde de cérium à 250 g/l,

A - Poudre préparée par précipitation par l'ammoniaque du "sol" à 250 g/l à température ambiante puis séchée à 50°C pendant 2 jours,

B,C,D,E - Poudres obtenues par recristallisation solvothermale.

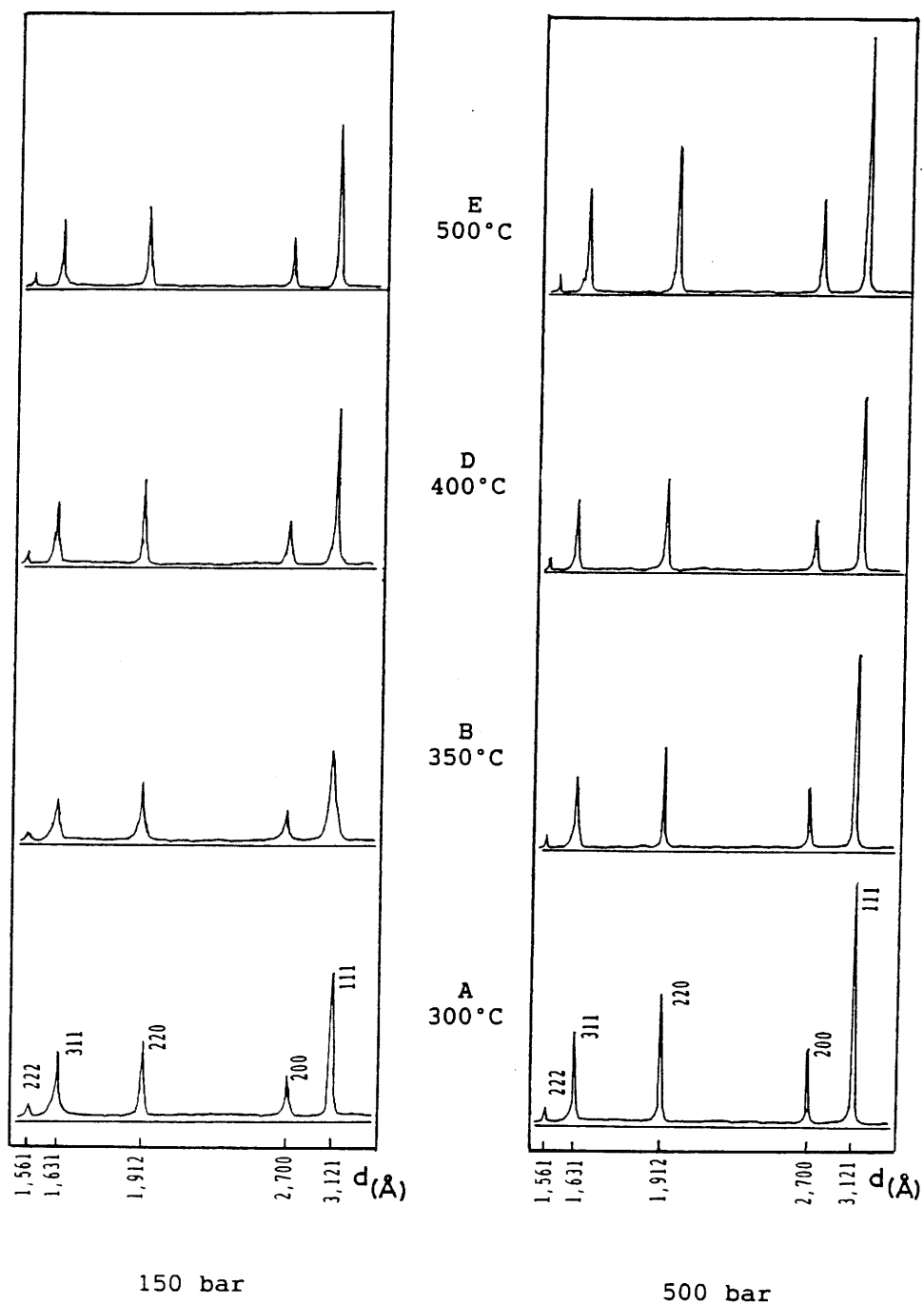


Fig.37 : Diffractogrammes des poudres de dioxyde de cérium élaborées par recristallisation solvothermale en milieu basique à partir d'un "sol" de dioxyde de cérium à 250 g/l en fonction des pressions de synthèse ( 150 et 500 bar ou 15 et 50 MPa ) pour différentes températures ( 300°C, 350°C, 400°C et 500°C ).

pics de faible intensité peuvent être attribués aux matériaux élaborés à plus basse pression ( 150 bar ).

La comparaison des intensités respectives des raies des spectres caractérisant les poudres de  $\text{CeO}_2$  obtenues en milieu acide d'une part et en milieu basique d'autre part (fig.38) permet de constater que les solutions basiques ( intensité plus faible ) semblent défavoriser la cristallinité des particules.

#### IV.1.3.c : Microscopie électronique à balayage

Les informations apportées par les micrographies des échantillons issus des synthèses en milieu basique sont du même ordre que celles correspondant aux échantillons provenant des synthèses en milieu acide. Des amas particuliers recouvrent de façon homogène sous forme de films minces la plaque du porte-échantillon. Les particules présentent des tailles inférieures à 100 nm, la technique de balayage ne permet pas de préciser leur morphologie.

#### IV.1.3.d : Microscopie électronique par transmission

Les micrographies de la figure 39 montrent très clairement que la taille des particules de  $\text{CeO}_2$  obtenues en milieu basique varie selon la température de synthèse :

- $5 < \varnothing < 20$  nm pour  $\Theta$  voisin de  $200^\circ\text{C}$ ,
- $10 < \varnothing < 50$  nm pour  $300^\circ\text{C} < \Theta < 500^\circ\text{C}$ .

On pourra remarquer que ce paramètre géométrique est sensiblement inférieur à celui des particules obtenues en milieu acide dans les mêmes domaines de température et de pression.

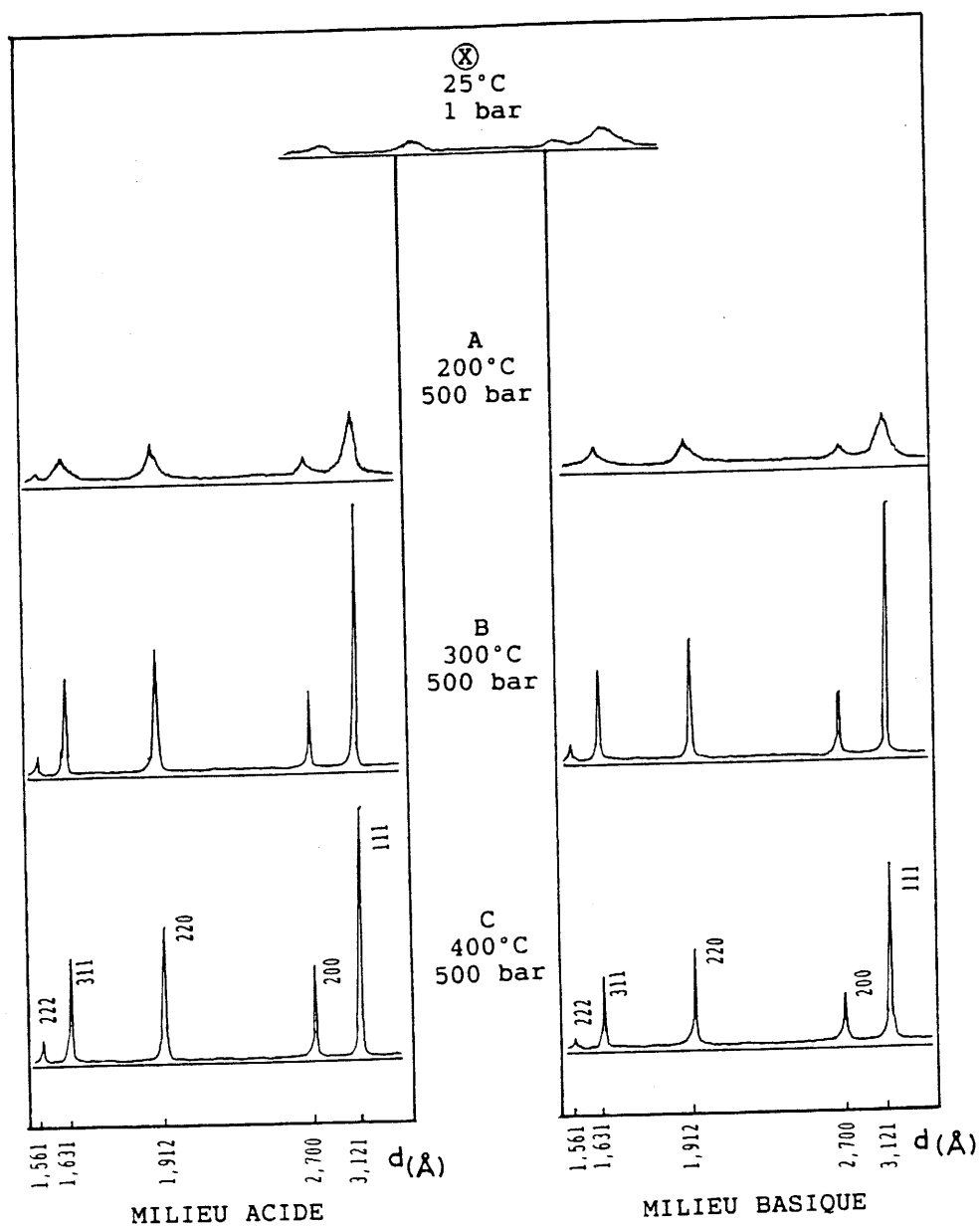


Fig.38 : Diffractogrammes des poudres de dioxyde de cérium élaborées à différentes températures par recristallisation solvothermale en milieu acide (  $\text{pH}\approx 1$  ) ou basique (  $\text{pH}\approx 9$  ) à partir d'un "sol" de dioxyde de cérium à 250 g/l.

(X) : Poudre de dioxyde de cérium témoin préparée par précipitation du "sol" par l'ammoniaque à 25°C puis séchée à 50°C pendant 2 jours.

N.B. : 10 MPa = 100 bar

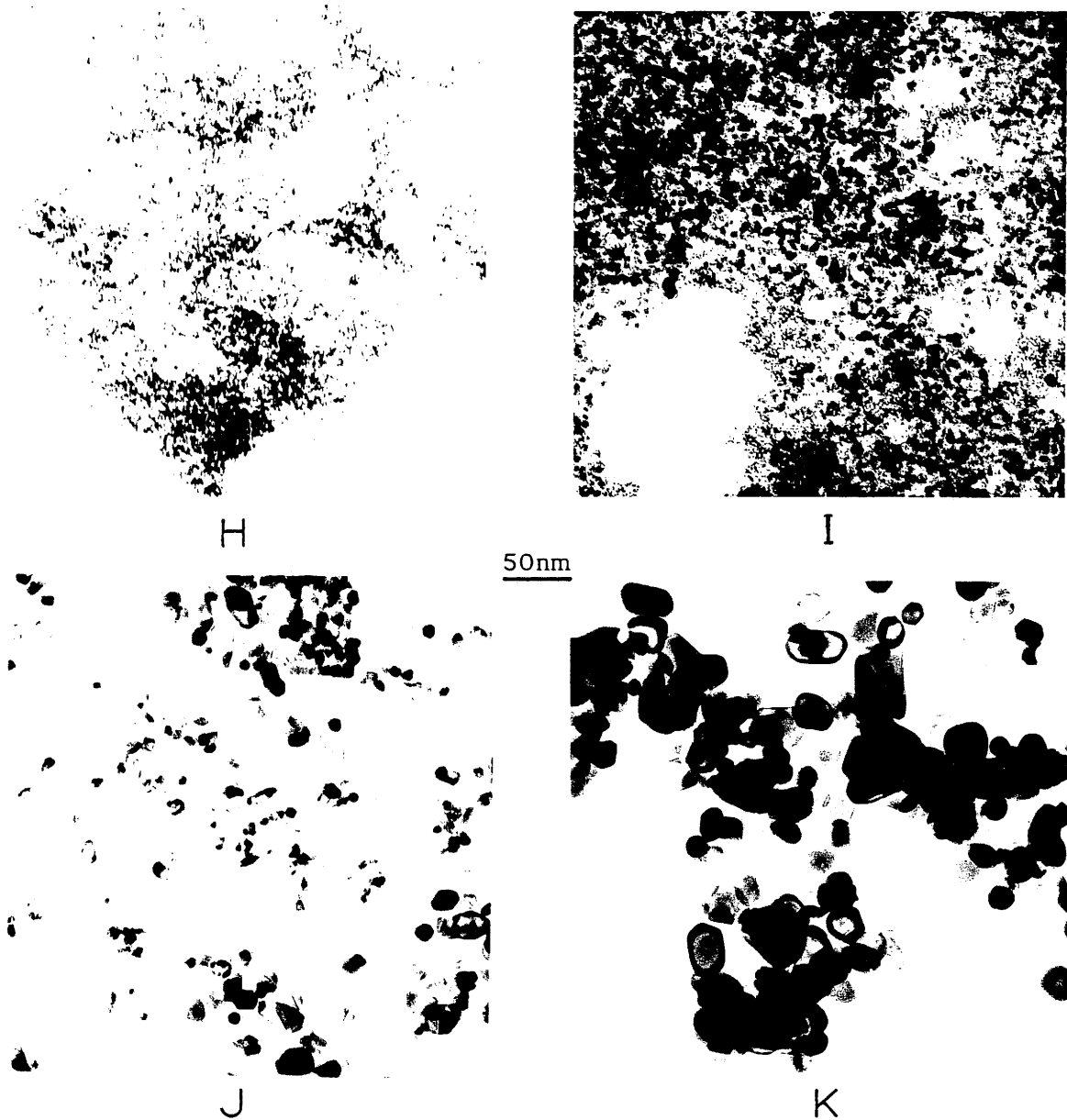


Fig.39 : Caractérisation par microscopie électronique par transmission des poudres de  $\text{CeO}_2$  élaborées par recristallisation solvothermale à partir d'un "sol" de dioxyde de cérium à 250 g/l en milieu basique; Effet de l'accroissement de la température de traitement sur la taille des particules:

- H - poudre obtenue par précipitation par l'ammoniaque d'un "sol" à 250 g/l à température et pression ambiantes ( 25°C - 1 bar ),
- I - P = 150 bar ,  $\theta$  = 200°C , t = 4 heures,
- J - P = 150 bar ,  $\theta$  = 250°C , t = 4 heures,
- K - P = 150 bar ,  $\theta$  = 400°C , t = 4 heures.

N.B. : 15 MPa = 150 bar

#### IV.1.3.e : Analyse thermogravimétrique

Les résultats consignés au tableau VII confirment, comme dans le cas des poudres provenant des solutions acides, l'existence de deux domaines de perte de masse en fonction de la température; le premier entre 50°C et 170°C et le second entre 170°C et 350°C.

En outre, ces deux domaines correspondent encore à un dégagement de vapeur d'eau pour le premier puis à un départ de vapeurs nitreuses pour le second.

Les taux respectifs d'hydratation et de nitrates résiduels sont fonction de la température de synthèse (fig.40).

- Pour les synthèses effectuées à 200°C, le taux de perte de masse est de l'ordre de 10% en poids dont 6% en nitrates résiduels,

- Pour les synthèses entreprises à 300°C, 400°C et 500°C, il diminue considérablement et varie selon la valeur de la pression.

. Il est compris entre 1,5 et 3,5 % pour les échantillons des poudres obtenues à 150 bar ( 15 MPa ), le taux en nitrates résiduels étant toujours inférieur à 1 %.

. Il est voisin de 1% pour les poudres obtenues à 500 bar ( 50 MPa ), le taux en nitrates résiduels n'étant plus mesurable.

On observe donc pour cette dernière gamme de températures une diminution continue des taux d'hydratation et de nitrates résiduels en fonction de la pression exercée pendant la synthèse.

Ces constatations permettent d'établir à la figure 41 un diagramme reprenant les données consignées dans le tableau VII. Il présente les évolutions des taux d'hydratation et de nitrates résiduels pour les différentes poudres de dioxyde de cérium élaborées en fonction des

températures et des pressions de synthèse. Ce diagramme met en évidence l'existence d'une **transition en température** entre l'élaboration de poudres contenant des particules hydratées de dioxyde de cérium et celle de poudres constituées de grains anhydres de ce matériau.

Tableau VII

Résultats des analyses thermogravimétriques réalisées sur les poudres de  $\text{CeO}_2$  élaborées par recristallisation solvothermale d'un "sol" de dioxyde de cérium en milieu basique ( $\text{pH} \approx 9$ ) et pour différentes conditions ( P,  $\theta$  ) de synthèse.

Température (°C)	Pression* (bar)	$\Delta m1$ (%)**	$\Delta m2$ (%)***	$\Delta m3$ (%)****
25 °	1 °	7,96 °	11,56 °	19,52 °
200	100	3,52	5,23	8,75
200	500	3,83	5,49	9,32
250	150	1,55	0,43	2,08
250	250	1,31	0,66	1,97
250	500	1,61	0,73	2,34
300	150	1,10	0,42	1,52
300	500	0,14	0,40	0,54
350	150	2,27	0,86	3,13
350	250	1,63	0,47	2,10
350	500	0,37	0,26	0,63

Suite du tableau VII

400	150	1,24	0,44	1,68
400	250	1,17	0,30	1,47
400	500	0,67	0,30	0,97
450	150	1,02	0,34	1,36
450	250	1,47	0,29	1,76
450	500	0,73	0,24	0,97
500	150	0,94	0,19	1,13
500	250	0,81	0,25	1,06
500	500	0,28	0,07	0,35

- \* un bar équivaut à 0,1 MPa,
- \*\*  $\Delta m_1$  : pourcentage en perte de masse observée entre 25°C et 170°C,
- \*\*\*  $\Delta m_2$  : pourcentage en perte de masse observée entre 170°C et 600°C,
- \*\*\*\*  $\Delta m_3$  : pourcentage en perte de masse totale (  $\Delta m_3 = \Delta m_1 + \Delta m_2$  ),
- ° Ces données correspondent à une poudre de dioxyde de cérium obtenue par précipitation à 25°C sous pression atmosphérique et n'ayant donc pas subi de synthèse solvothermale.



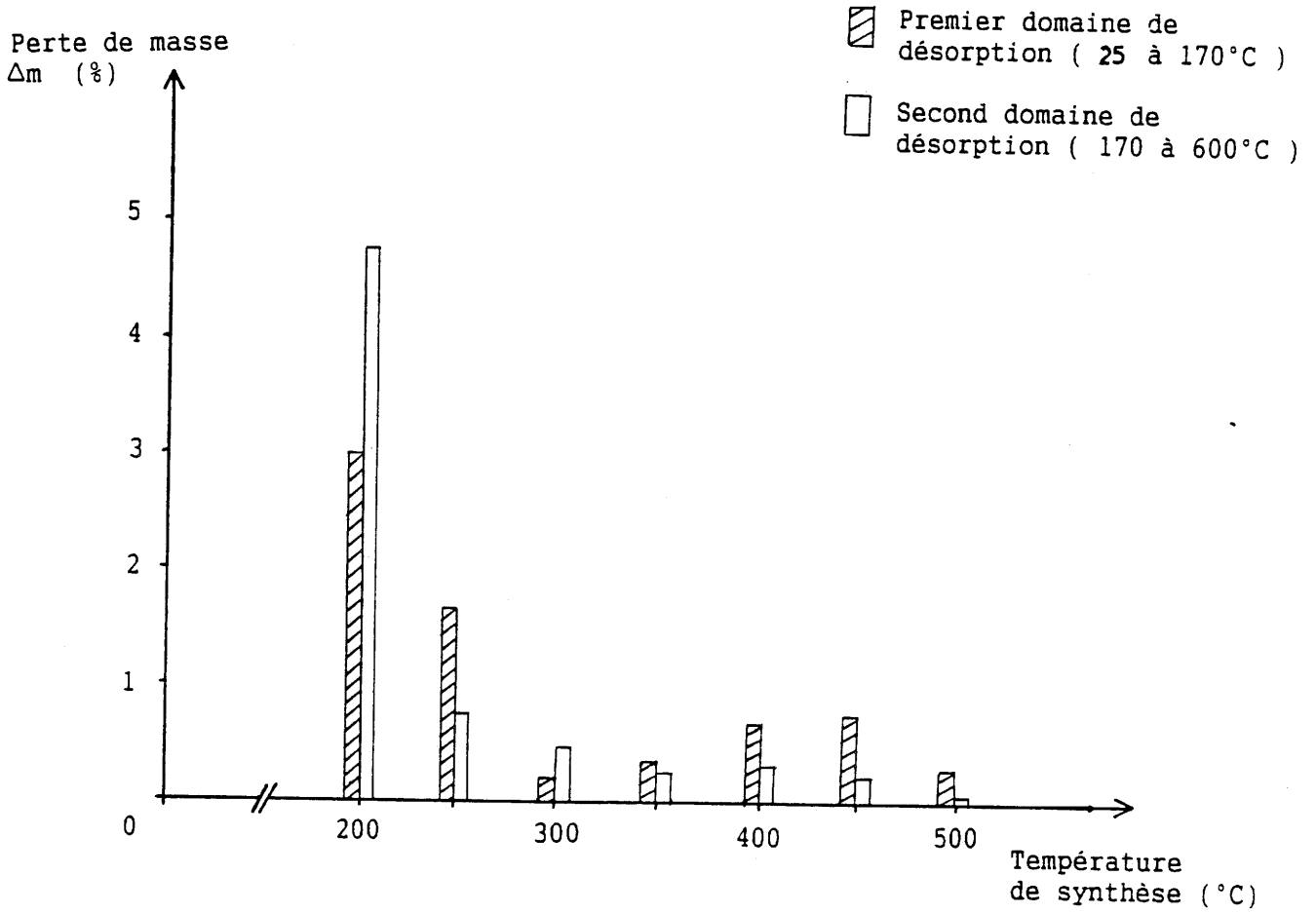


Fig.40 : Pourcentages des pertes massiques en eau et nitrates résiduels des poudres de dioxyde de cérium obtenues en milieu basique (  $\text{pH} \approx 9$  ) en fonction de la température de synthèse (  $P = 500$  bar,  $t = 4$  heures ).

N.B. : 50 MPa = 500 bar

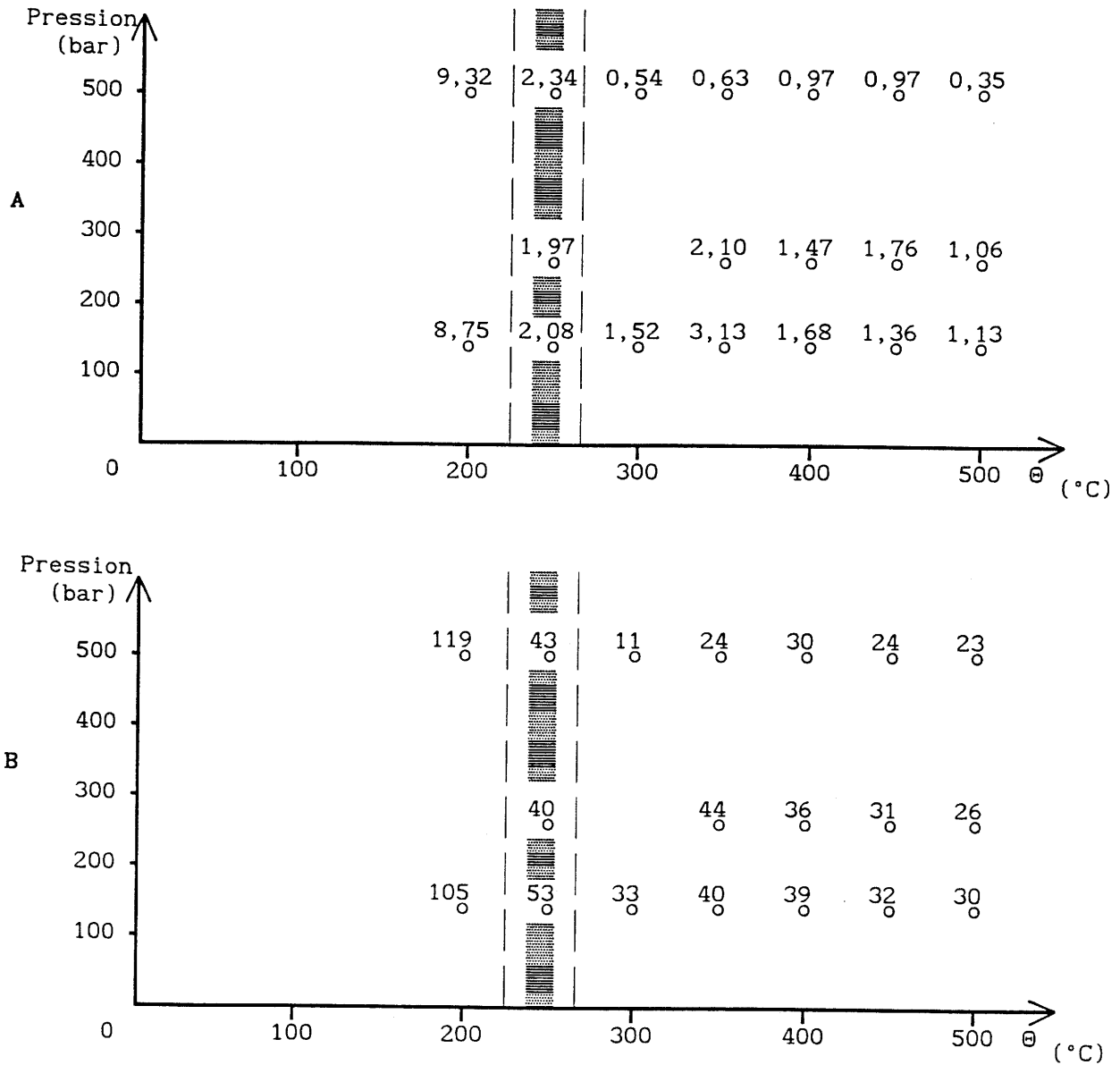


Fig.41 : Visualisation de la transition hydrate-oxyde dans le cas des poudres de dioxyde de cérium obtenues en milieu basique.

**A** - Pourcentage des pertes de masse mesurées par analyse thermogravimétrique en fonction de la pression et de la température de synthèse,

$$\text{Cote : } \frac{\Delta m}{o} (\%)$$

**B** - Surfaces spécifiques des poudres mesurées par la méthode B.E.T. en fonction de la pression et de la température de synthèse.

$$\text{Cote : } \frac{S}{o} (\text{m}^2/\text{g})$$

N.B. : 10 MPa = 100 bar

Comme dans le cas des synthèses à partir de solutions acides, cette transition intervient sur un domaine de températures de synthèse compris entre 200°C et 300°C.

Par comparaison, les pourcentages de perte de masse des poudres élaborées en milieu basique sont toujours supérieurs à ceux obtenus pour des poudres élaborées en milieu acide dans les conditions de température et de pression identiques. Dans la mesure où le taux en nitrates résiduels reste du même ordre de grandeur (fig.42), ceci implique donc un taux d'hydratation supérieur pour les poudres élaborées en solution basique.

Toutefois, si l'on considère les variations des taux d'hydratation et de nitrates résiduels en fonction de la température de synthèse dans les deux milieux, elles évoluent dans le même sens (fig.42). La température du traitement est bien le paramètre prépondérant quel que soit le pH de la préparation.

#### IV.1.3.f : Mesures des surfaces spécifiques

Les résultats donnés dans le tableau VIII révèlent, comme dans le cas des poudres élaborées en milieu acide, que la surface spécifique  $S$  des poudres obtenues par recristallisation solvothermale en milieu basique décroît lorsque la température de synthèse augmente (fig.43).

Ainsi nous avons pu vérifier que pour les températures n'excédant pas 250°C, la surface spécifique des poudres chute rapidement. Lorsque  $\theta$  passe de 200°C à 250°C,  $S$  varie respectivement de 150 m<sup>2</sup>/g à 30 m<sup>2</sup>/g.

Tableau VIII

Résultats des mesures de surface spécifique effectuées sur les poudres élaborées par recristallisation solvothermale en milieu basique

Température (°C)	Pression (bar)**	S (m <sup>2</sup> /g)
25 *	1 *	154 *
200	100	105
200	500	119
250	150	53
250	250	40
250	500	43
300	150	33
300	500	11
350	150	40
350	250	44
350	500	24
400	150	39
400	250	36
400	500	30
450	150	32
450	250	31
450	500	24
500	150	30
500	250	26
500	500	23

\* Surface spécifique d'une poudre de dioxyde de cérium obtenue par précipitation par l'ammoniaque à 25°C sous pression atmosphérique et séchée à l'étuve à 50°C pendant 2 jours ( produit initial de référence ).

\*\* 100 bar = 10 MPa.

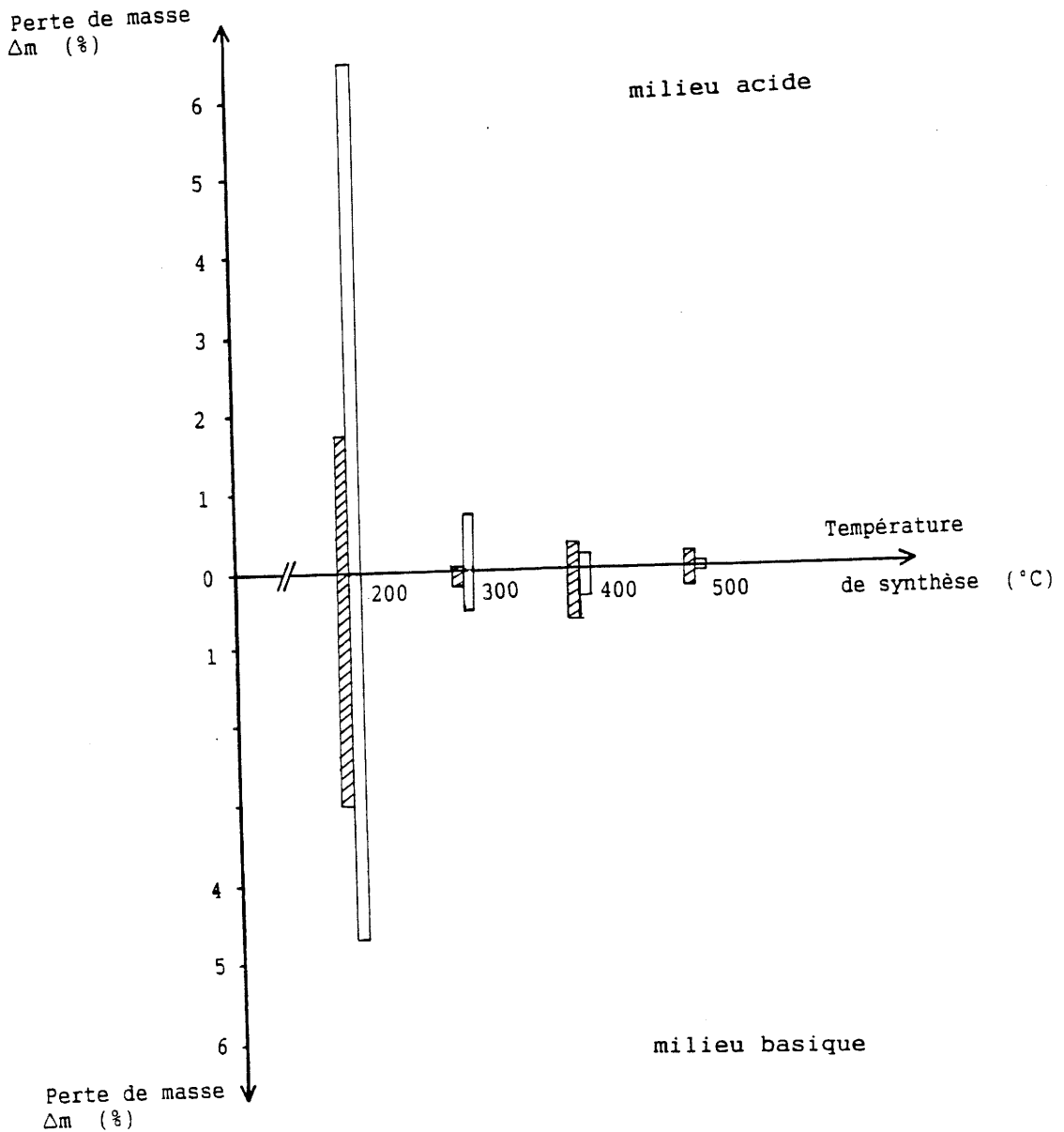


Fig.42 : Comparaison des pourcentages massiques en eau et en nitrates résiduels des poudres de dioxyde de cérium obtenues dans des milieux de pH différents : acide (  $pH \approx 1$  ) et basique (  $pH \approx 9$  ). Evolution comparée en fonction de la température de synthèse pour P : 500 bar et t : 4 heures .

▨ Premier domaine de désorption ( 25 $^{\circ}C$  à 170 $^{\circ}C$  )

□ Second domaine de désorption ( 170 $^{\circ}C$  à 600 $^{\circ}C$  )

N.B. : 50 MPa = 500 bar

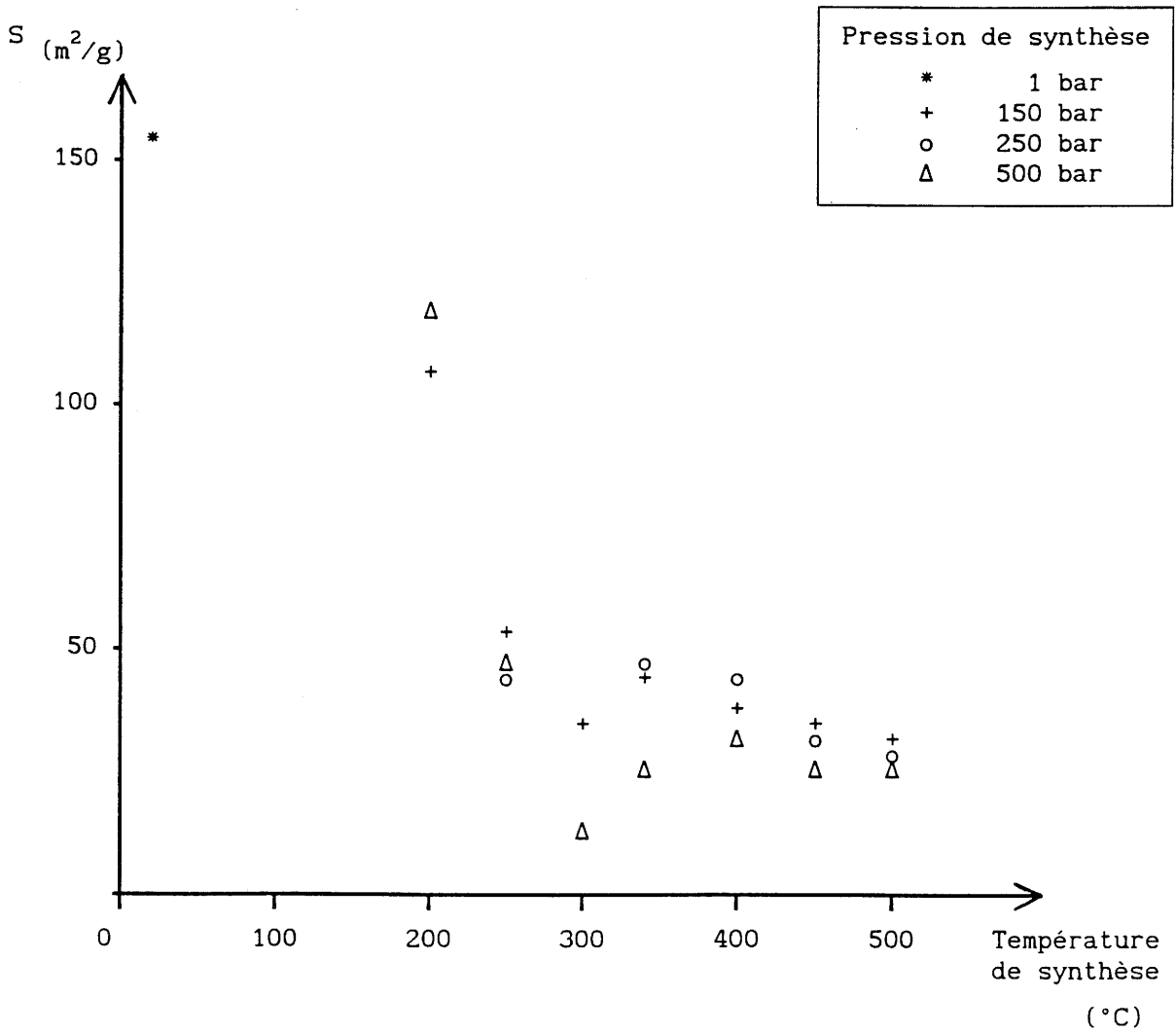


Fig.43 : Evolution de la surface spécifique des poudres de dioxyde de cérium obtenues par recristallisation solvothermale en milieu basique en fonction de la température de synthèse.

N.B. : 10 MPa = 100 bar

Pour les synthèses caractérisées par des températures de 250°C à 350°C, la surface spécifique connaît ensuite un minimum voisin de 10 m<sup>2</sup>/g.

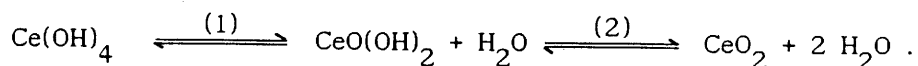
Enfin lorsque les traitements s'effectuent à plus de 350°C, elle prend une valeur supérieure à 20 m<sup>2</sup>/g. En fait, elle décroît de façon continue de 40 m<sup>2</sup>/g à 20 m<sup>2</sup>/g lorsque la température de traitement passe de 350°C à 500°C.

On peut également noter que pour les traitements supérieurs à 350°C, le paramètre pression influence la valeur de la surface spécifique du matériau final. A température égale, un accroissement de la pression entraîne systématiquement une diminution de la surface spécifique (fig.44).

Il est possible compte-tenu des valeurs mesurées de tracer un diagramme donnant l'évolution de la surface spécifique des poudres de dioxyde de cérium en fonction de la température et de la pression de synthèse, diagramme établi sur le même principe que celui concernant les analyses thermogravimétriques (fig.41). Il confirme l'existence d'une transition entre deux types de particules constituant des poudres de surface spécifique extrêmement différente. Cette dernière se situe dans un domaine de température compris entre 200°C et 250°C.

De plus, la variation de la surface spécifique non linéaire en fonction de la température permet de proposer l'existence de deux mécanismes réactionnels différents en compétition lors de la recristallisation solvothermale (fig.43).

- Un mécanisme de déshydratation du dioxyde de cérium amorphe et hydraté ( de composition chimique proche de celle d'un hydroxyde de cérium tétravalent ) se développerait sur toute la plage de température de traitement explorée ( entre 25°C et 500°C ) et se décomposerait en deux étapes :



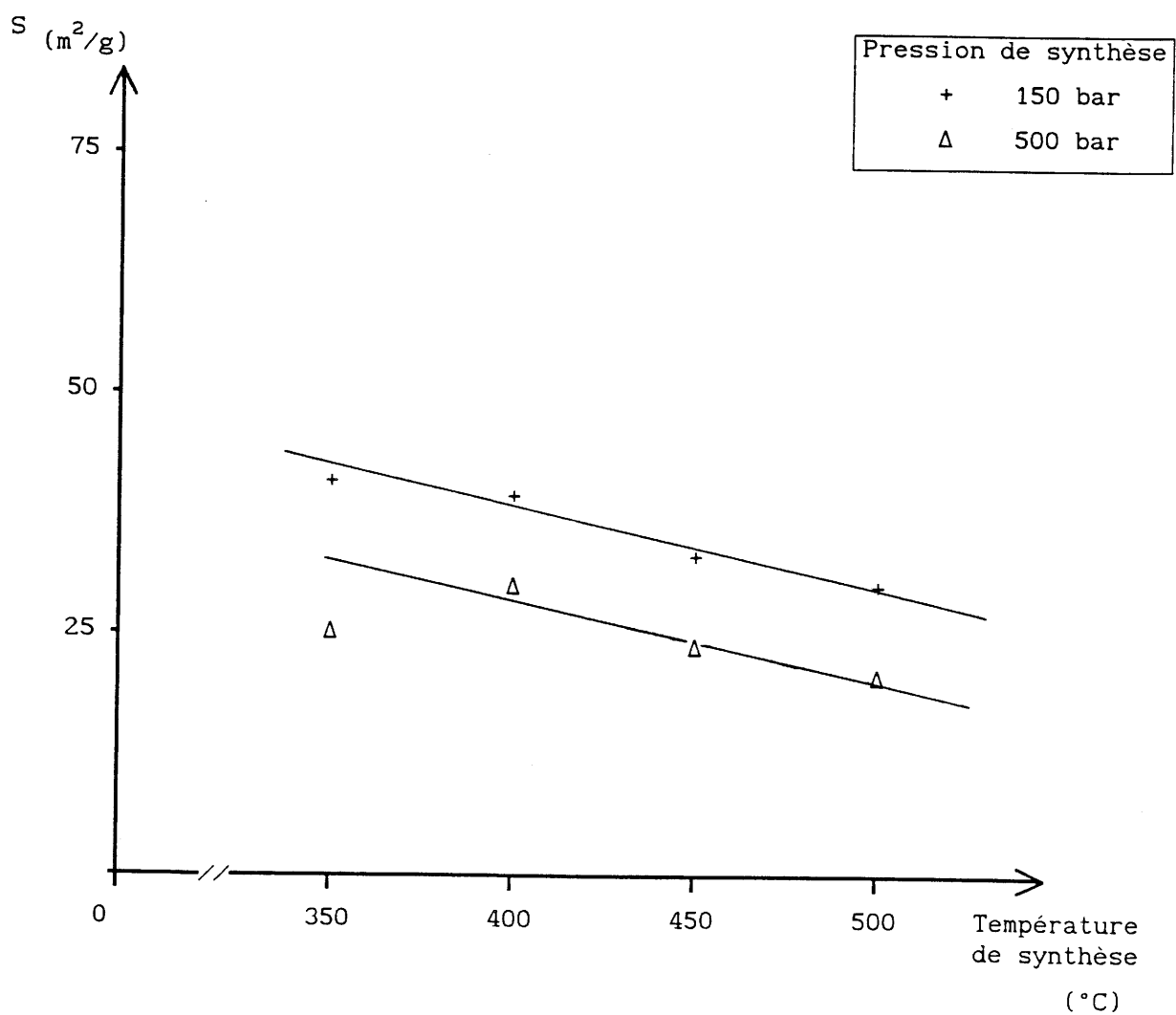


Fig.44 : Evolution de la surface spécifique des poudres de dioxyde de cérium obtenues par recristallisation solvothermale en milieu basique en fonction de la pression de synthèse pour les températures supérieures à 300°C.

N.B. : 10 MPa = 100 bar

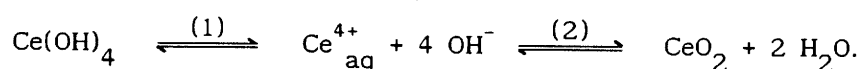


La première aux faibles températures de traitement ( entre 25°C et 250°C ) correspondrait à la perte d'une première molécule d'eau.

La seconde aux fortes températures de synthèse ( entre 250°C et 500°C ) permettrait d'obtenir après la perte d'une seconde molécule d'eau le dioxyde de cérium  $\text{CeO}_2$  anhydre et recristallisé. Il s'agirait dans ce cas d'un " *séchage hypercritique* " au cours duquel la croissance cristalline serait partiellement entravée du fait du réarrangement cristallin par étapes. Ceci expliquerait notamment la faible dimension des cristallites composant les poudres de  $\text{CeO}_2$  anhydres élaborées à très haute température (  $\Theta > 350^\circ\text{C}$  ) et l'importance de leur surface spécifique.

- Un mécanisme de dissolution (1) du dioxyde de cérium amorphe ( l'ion cérium+IV étant susceptible de former certains complexes dans la solution ) et de recristallisation (2) du dioxyde de cérium anhydre apparaîtrait à une température située entre 250°C et 350°C.

Il pourrait être associé au schéma réactionnel suivant :



Deux facteurs prépondérants confortent cette hypothèse :

. la **solubilité optimale** du dioxyde de cérium amorphe ( ou hydroxyde de cérium ) que suggère la valeur de la constante de dissociation de l'eau  $K_e$  à une température voisine de 250°C,

. la **stabilité thermodynamique** accrue du dioxyde de cérium aux températures élevées.

Le mécanisme de dissolution-recristallisation privilégie l'obtention de cristallites de taille plus importante. Ceci apparaît en effet sur les courbes donnant la surface spécifique développée par les poudres en fonction de la température à laquelle celles-ci étaient élaborées (fig.43).

On observe un minimum de surface spécifique pour celles obtenues à 300°C et sous 500 bar ( 50 MPa ), paramètres thermodynamiques qui correspondraient donc à une recristallisation plus importante des grains  $\text{CeO}_2$  en solution aqueuse.

Ceci peut être également corrélé aux résultats des analyses thermogravimétriques effectuées sur ces poudres qui donnent pour la température optimale de recristallisation un minimum de perte de masse ( dû à un très faible taux d'hydratation et nitrates résiduels ) (fig.41).

#### IV.1.4 : Comparaison entre le milieu basique et le milieu acide

Ainsi, il apparaît que la synthèse solvothermale de poudres de dioxyde de cérium en milieu basique ou en milieu acide comporte de grandes similitudes.

- La transition entre forme hydratée et forme oxyde se situe à une température comprise entre 200°C et 250°C.
- Les évolutions des taux de nitrates résiduels en fonction de la température sont voisines.
- Les surfaces spécifiques développées par les poudres présentent un comportement similaire en fonction de la température.

Certaines différences peuvent cependant être mentionnées pour des températures de synthèse élevées ( 300°C à 500°C ) en milieu basique :

- une croissance cristalline plus faible (fig.30),
- une cristallinité moins importante (fig.38 et 39),
- un pourcentage d'hydratation plus élevé (fig.42).

IV.1.5 : Conclusion relative à la délimitation du domaine (P,Θ) de recristallisation solvothermale en fonction du pH de la solution

L'influence des trois paramètres de synthèse : température, pression, pH du milieu réactionnel, sur la recristallisation solvothermale des particules de dioxyde de cérium décrite aux paragraphes précédents permet de souligner trois points importants :

- L'accroissement de la **température de synthèse** améliore considérablement la qualité cristalline et la taille des particules. Il est possible de discerner une transition chimique qui délimite pour des températures voisines de 250°C l'existence de deux types de particules de dioxyde de cérium.

Lorsque  $\Theta$  n'excède pas 250°C, les poudres présentent une faible taille ( $\varnothing < 20$  nm), une qualité cristalline médiocre ainsi qu'une surface spécifique importante.

Dès que  $\Theta$  dépasse 300°C, les poudres sont caractérisées par une plus grande qualité cristalline, un accroissement de leur taille et la diminution de leur surface spécifique.

- La **pression appliquée** lors de la recristallisation ne semble pas agir directement sur la morphologie ou l'état cristallin des grains d'oxyde. Elle permet seulement d'atteindre le domaine dans lequel le solvant approche l'état critique et possède des propriétés spécifiques nécessaires à la recristallisation.

- Le **pH du milieu solvothermal** intervient notamment sur la croissance

cristalline des particules et sur leur état de surface puisqu'il entraîne une variation tant de leur taux d'hydratation que de la taille de celles-ci. Il semble également qu'en fonction du milieu solvothermal utilisé, il soit possible d'établir des conditions thermodynamiques propices à l'établissement de différents mécanismes réactionnels permettant d'élaborer des cristallites de dioxyde de cérium ( dissolution-recristallisation ou déshydratation ).

Cette étude montre donc que la recristallisation solvothermale constitue un mode de synthèse envisageable pour élaborer de fines particules de dioxyde de cérium mieux cristallisées, exemptes d'impuretés chimiques en surface et dans le volume et dont on peut contrôler la taille entre quelques nanomètres et le micron bien que cette dernière caractéristique n'ait pas fait l'objet d'une optimisation ( l'influence du temps n'a pu être étudiée ).

## IV.2 : Etude de l'influence de la concentration du précurseur

Après avoir délimité le domaine de recristallisation solvothermal de poudres de dioxyde de cérium anhydre en fonction du pH de la solution, nous avons tenté d'évaluer l'importance de la concentration du précurseur dans la solution sur l'élaboration de fines particules de ce matériau. Cette dernière est en effet directement liée à la concentration des germes susceptibles de croître dans le milieu solvothermal. Elle permet donc de simuler les conséquences d'une variation du taux de nucléation.

### IV.2.1 - Préparation du précurseur

Un "sol" de dioxyde de cérium à 60 g/l en équivalent en  $\text{CeO}_2$  anhydre a été obtenu par dilution d'un "sol" à 250 g/l à l'aide d'eau déminéralisée.

L'étude a été effectuée en milieu basique (  $\text{pH} \approx 9$  ) en modifiant le pH de la solution initiale (  $\text{pH} \approx 1$  ) par addition d'une solution d'ammoniaque (11N).

Deux faits observés dans les expériences précédentes nous ont conduits à choisir ce milieu de synthèse :

- tout d'abord, une faible corrosion des enceintes réactionnelles,
- ensuite, une sensibilité accrue à l'hydratation des poudres obtenues aux températures de synthèse élevées (  $\theta > 300^\circ\text{C}$  ) et pour de faibles pressions ( 150 bar ).

#### IV.2.2 - Conditions de synthèse

Les deux observations exposées précédemment nous ont amenés à étudier un domaine de température compris entre 350°C et 450°C, la pression étant fixée à 150 bar ( 15 MPa ).

#### IV.2.3 - Caractérisation des produits obtenus

Les caractérisations ont été effectuées dans les mêmes conditions que pour l'étude précédente concernant le "sol" à 250 g/l .

##### IV.2.3.a : Microscopie électronique par transmission

Les micrographies montrent que la gamme de tailles des particules de dioxyde de cérium ainsi obtenues en milieu basique varie de 20 à 50 nm (fig.45). Elle est donc très voisine de celle correspondant aux poudres élaborées à partir du "sol" à 250 g/l. L'analyse par microscopie électronique ne permet pas de révéler de différence lorsqu'on agit sur la concentration du précurseur dans l'intervalle de concentration exploré.

##### IV.2.3.b . Analyse thermogravimétrique

Le tableau IX donne, à titre comparatif, les pertes de masse, en fonction de la température, observées sur les poudres de dioxyde de cérium obtenues à partir de solutions initiales contenant respectivement 60 g/l et 250 g/l de précurseur.

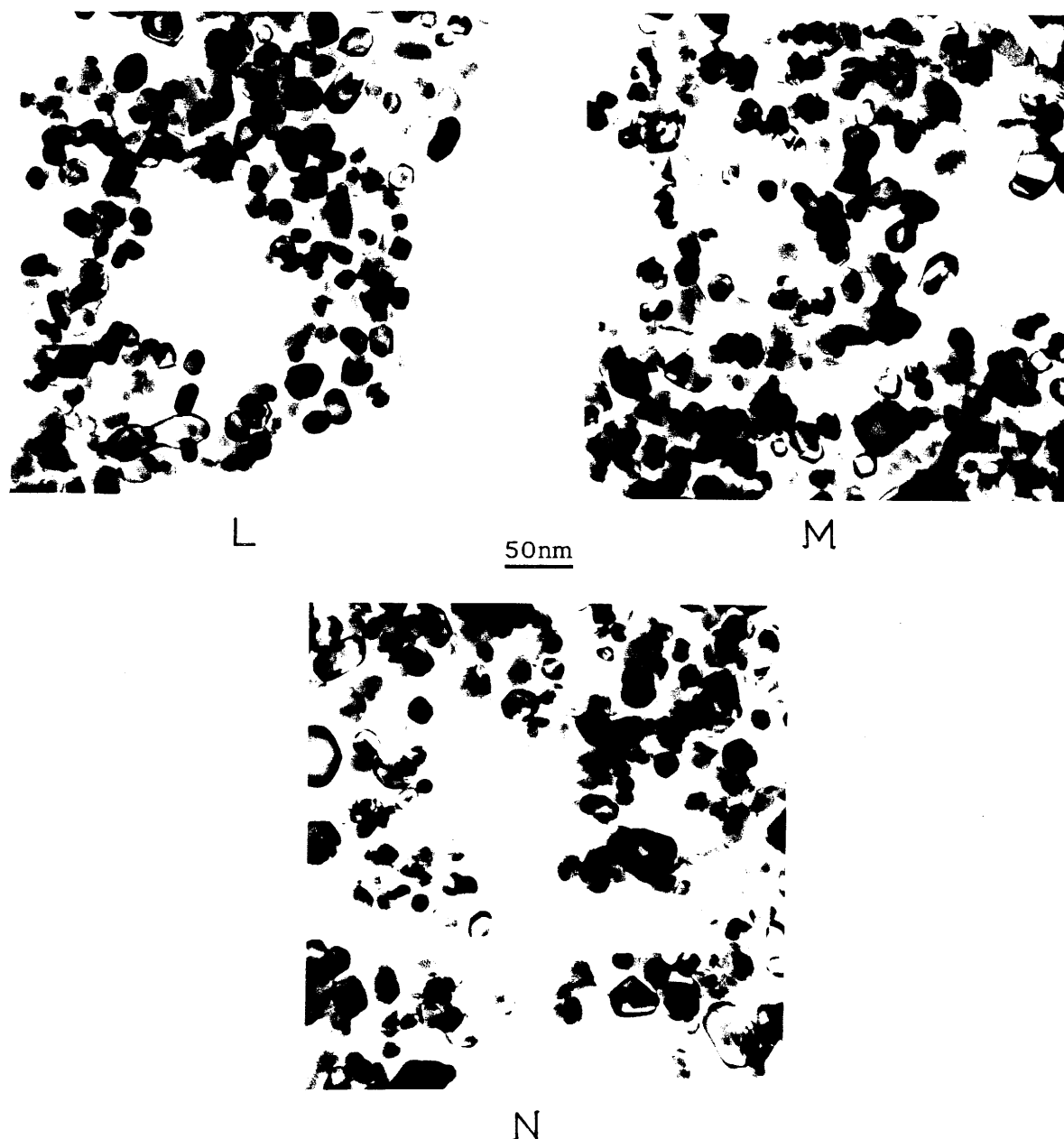


Fig.45 : Caractérisation par microscopie électronique par transmission des poudres de dioxyde de cérium élaborées par recristallisation solvothermale à partir d'un "sol" de dioxyde de cérium de faible concentration (60 g/l) en milieu basique; effet de la température de synthèse:

L - P = 150 bar ,  $\theta$  = 350°C , t = 4 heures,

M - P = 150 bar ,  $\theta$  = 400°C , t = 4 heures,

N - P = 150 bar ,  $\theta$  = 450°C , t = 4 heures.

N.B. : 15 MPa = 150 bar

Tableau IX

Résultats comparés des analyses thermogravimétriques effectuées sur les poudres élaborées à partir de "sol" contenant respectivement 60 g/l et 250 g/l de précurseur.

Température (°C)	Pression (bar) *	"Sol" précurseur à 60 g/l		"Sol" précurseur à 250 g/l	
		$\Delta m_1$ (%)	$\Delta m_2$ (%)	$\Delta m_1$ (%)	$\Delta m_2$ (%)
350	150	0,89	0,34	2,27	0,86
450	150	0,64	0,14	1,02	0,34

$\Delta m_1$  : perte de masse dans le premier domaine de température entre 25°C et 170°C

$\Delta m_2$  : perte de masse dans le second domaine de température entre 170°C et 600°C.

\* 100 bar = 10 MPa.

Ces analyses indiquent que les pertes de masse sont moins importantes lorsqu'on utilise un "sol" précurseur de faible concentration. Ceci s'observe tant dans le domaine de basse température de mesure thermogravimétrique ( $\theta < 170^\circ\text{C}$ ) que dans le domaine de haute température ( $\theta > 170^\circ\text{C}$ ).

Les poudres élaborées à partir d'un "sol" de faible concentration ( 60 g/l ) semblent donc, aux conditions de synthèse fixées, présenter des taux d'hydratations et de nitrates résiduels sensiblement plus faibles.



## IV.2.3.c . Mesures des surfaces spécifiques

Les résultats rassemblés au tableau X permettent de comparer les mesures de surface spécifique effectuées sur les poudres de  $\text{CeO}_2$  obtenues d'une part à partir d'un "sol" de faible concentration et d'autre part en utilisant un "sol" à forte teneur en précurseur.

Tableau X

Résultats comparés des mesures de surface spécifique effectuées sur les poudres élaborées à partir de "sol" contenant respectivement 60 g/l et 250 g/l de précurseur.

Température (°C)	Pression (bar) *	"Sol" précurseur à 60 g/l	"Sol" précurseur à 250 g/l
		Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
350	150	35	41
450	150	33	32

\* 100 bar = 10 MPa.

Ces résultats font apparaître pour les deux séries d'expériences que la surface spécifique développée par les poudres de  $\text{CeO}_2$  préparées à partir d'un "sol" de faible concentration est inférieure ou égale à celle développée par du dioxyde de cérium finement divisé issu d'un "sol" de forte concentration.

#### IV.2.4 - Conclusion relative à l'influence de la concentration du précurseur

Cette étude établit que la concentration initiale du précurseur semble n'avoir peu ou aucune influence sur la taille des cristallites obtenues. Il apparaît, en revanche, qu'il agit sur le taux d'hydratation des particules. En effet, une diminution de la concentration en précurseur semble entraîner un départ d'eau et de nitrate plus élevé lors de la synthèse. Ceci pourrait éventuellement être attribué au pouvoir de déshydratation du solvant. Celui-ci serait d'autant plus actif que la concentration du précurseur serait faible. Il s'agirait donc d'un problème de concentration limite dans le solvant des espèces issues de la décomplexation.

Il faut toutefois noter que cette différence semble s'estomper au fur et à mesure que la température de traitement augmente. Ce fait apparaît d'ailleurs nettement si l'on se réfère aux valeurs des surfaces spécifiques.

On peut ainsi constater que les conditions thermodynamiques ( température et pression de synthèse ) influent de façon plus marquée que la concentration du précurseur au sein du solvant sur l'élaboration de la phase oxyde anhydre.

Il semble donc que la concentration initiale des solutés ne jouent pas un rôle essentiel lors de l'élaboration du dioxyde de cérium finement divisé par recristallisation solvothermale.

Nous avons donc ensuite envisagé de faire varier un autre paramètre : la composition chimique initiale du précurseur, en utilisant en particulier des hydrates de cérium ( dioxyde de cérium amorphe ) préparés sous forme pulvérulente selon différents modes opératoires.

### IV.3 Etude du comportement de différents précurseurs hydratés du dioxyde de cérium $\text{CeO}_2$

L'objectif de cette étude consistait à déterminer l'influence des conditions d'élaboration du précurseur choisi sur la recristallisation des poudres de dioxyde de cérium.

Deux types d'hydrates de cérium ont été retenus, l'un obtenu par thermolyse ( évaporation à chaud du "sol" de dioxyde de cérium ), l'autre préparé par précipitation à température ambiante en modifiant le pH du même type de "sol" à l'aide d'une solution ammoniacale.

Ces deux préparations ont été réalisées par le laboratoire de chimie minérale fine de la société Rhône-Poulenc.

Ces deux précurseurs pulvérulents se caractérisent essentiellement par des tailles de grains de l'ordre de 20 Å et des surfaces spécifiques supérieures à 150 m<sup>2</sup>/g.

#### IV.3.1 - Conditions opératoires

Ces deux précurseurs ont été traités en milieu basique ( pH  $\approx$  9 ) à des températures de 350°C, 400°C et 450°C et sous une pression de 150 bar (15 MPa). Le choix de ces conditions de synthèse a été dicté par deux considérations :

- la faible corrosion des enceintes à pH basique,

- une sensibilité à l'hydratation plus appréciable des poudres obtenues aux températures élevées ( $\Theta > 300^{\circ}\text{C}$ ) et pour des pressions faibles : 150 bar (15 MPa).

Pour faciliter la comparaison avec les expériences réalisées à partir du "sol" à 250 g/l, nous avons utilisé des masses d'hydrates correspondant à la même concentration.

#### IV.3.2 - Caractérisation des poudres obtenues

##### IV.3.2.a . Diffraction des rayons X

L'étude par diffraction des rayons X des poudres ainsi obtenues révèle la présence unique d'un spectre de structure type fluorine dont la faible largeur à mi-hauteur des pics témoigne d'une cristallinité et d'une pureté chimique importantes.

##### IV.3.2.b - Microscopie électronique par transmission

Les micrographies de la figure 46 indiquent une dispersion de la taille des particules de 10 à 40 nm, valeur sensiblement égale à celle observée à partir du "sol" de dioxyde de cérium dans les mêmes conditions expérimentales.

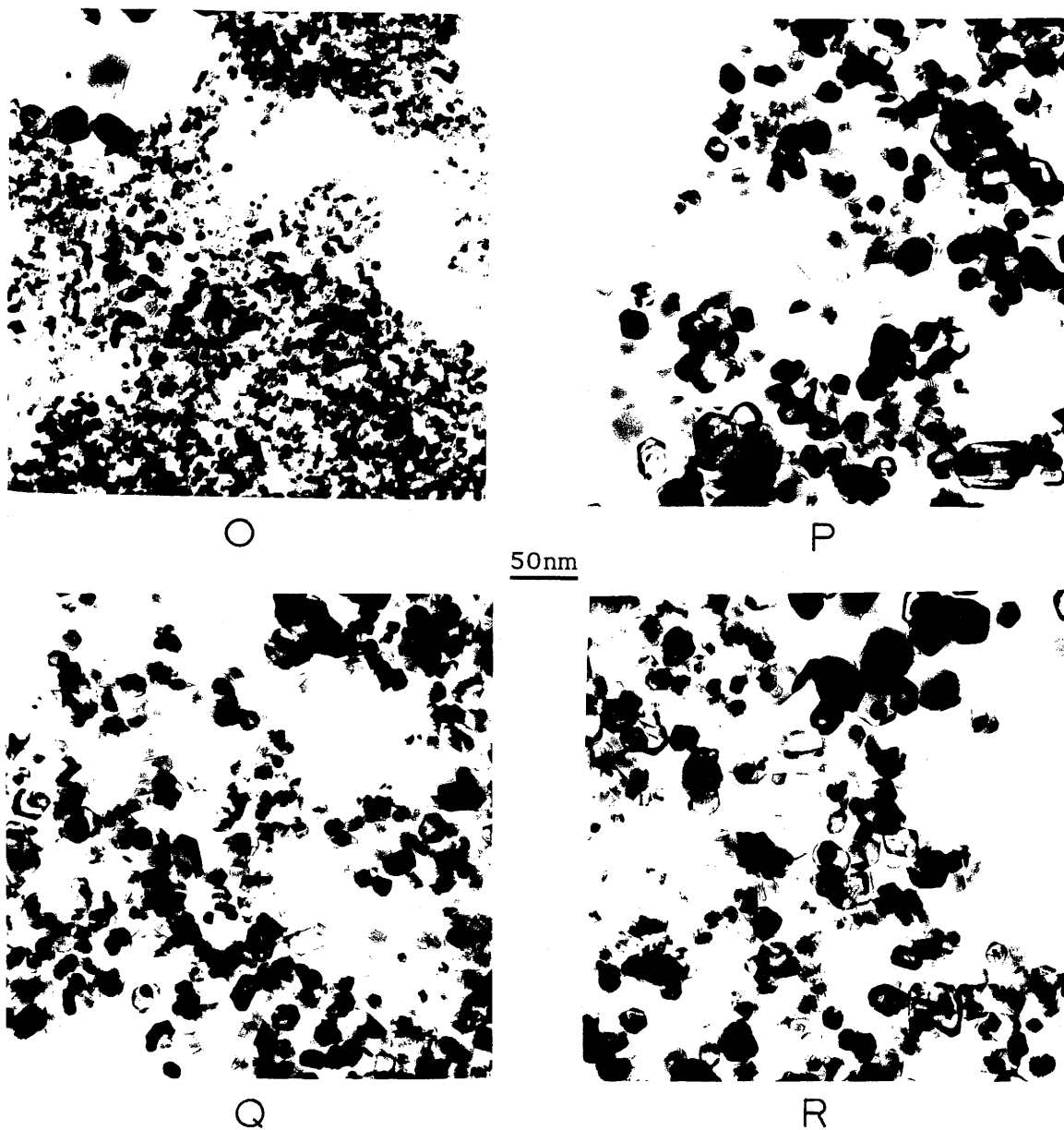


Fig.46 : Caractérisation par microscopie électronique par transmission des poudres de dioxyde de cérium obtenues par recristallisation solvothermale à partir de deux précurseurs préparés différemment :

- un hydrate de cérium de thermolyse (thermol.),
- un hydrate de cérium de précipitation à température ambiante (précip.).

O - précurseur: thermol., P = 150 bar ,  $\Theta$  = 300°C,  
 P - précurseur: thermol., P = 150 bar ,  $\Theta$  = 450°C,  
 Q - précurseur: précip. , P = 150 bar ,  $\Theta$  = 300°C,  
 R - précurseur: précip. , P = 150 bar ,  $\Theta$  = 450°C.

N.B. : 150 bar = 15 MPa

## IV.3.2.c . Analyse thermogravimétrique

Le tableau XI permet de comparer les résultats des pertes de masse relevées sur les poudres de  $\text{CeO}_2$  élaborées à partir des trois types de précurseurs étudiés.

Tableau XI

Résultats des analyses thermogravimétriques effectuées sur les trois types de précurseurs étudiés.

Température (°C)	Pression (bar)*	"sol" à 250 g/l		Hydrate de thermolyse		Hydrate de précipitation	
		$\Delta m_1$ (%)	$\Delta m_2$ (%)	$\Delta m_1$ (%)	$\Delta m_2$ (%)	$\Delta m_1$ (%)	$\Delta m_2$ (%)
350	150	1.63	0.47	1.25	0.41	1.23	0.57
400	150	1.47	0.29	0.95	0.72	1.01	0.50
450	150	1.17	0.30	0.85	0.36	1.00	0.44

\* 100 bar = 10 MPa.

Ces résultats permettent de noter que les trois précurseurs étudiés subissent des pertes de masse équivalentes en fonction de la température de synthèse.

## IV.3.2.d . Mesures des surfaces spécifiques

Les surfaces spécifiques mesurées pour les poudres de  $\text{CeO}_2$  élaborées à partir des trois différents précurseurs sont reproduites dans le tableau XII.

Tableau XII

Résultats des mesures de surface spécifique effectuées sur les poudres élaborées à partir des trois types de précurseurs

Température (°C)	Pression (bar)*	"sol" à 250 g/l $S_2$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Hydrate de thermolyse $S_2$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Hydrate de précipitation $S_2$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
350	150	44	34	40
450	150	31	31	32

\* 100 bar = 10 MPa

La comparaison des surfaces spécifiques montre une similarité des valeurs obtenues. Cette constance conduit à penser que la nature ou la méthode de préparation des hydrates précurseurs du dioxyde de cérium utilisé n'influence pas la valeur de la surface spécifique développée par les poudres de  $\text{CeO}_2$ .

Ce sont essentiellement les conditions de température et de pression qui déterminent cette variation.

#### IV.3.3 - Conclusion relative à l'étude de l'influence des conditions d'élaboration du précurseur hydraté.

Les résultats obtenus pour l'analyse thermogravimétrique ainsi que par mesure des surfaces spécifiques font apparaître que la nature de l'hydrate précurseur de même que le traitement préalable qu'il a subi ne jouent pas un rôle majeur sur la quantité et la qualité des poudres de dioxyde de cérium anhydres obtenues.

Les différents précurseurs étudiés semblent présenter un comportement voisin en recristallisation solvothermale et conduire à l'élaboration de poudres de dioxyde de cérium avec des caractéristiques géométriques et d'hydratation comparables.

Après avoir envisager le rôle des paramètres température, pression, pH du milieu de synthèse, nature et concentration des précurseurs, il restait à définir celui que pourrait jouer le solvant. Une légère modification de la composition de celui-ci pouvait-elle entraîner un changement appréciable des caractéristiques des particules recristallisées ?

Nous avons donc été amené à introduire au sein de la solution initiale composée d'un "sol" de dioxyde de cérium à 250 g/l une faible quantité d'un composé soluble susceptible de modifier l'ionocité du milieu.



#### IV.4 Etude de l'influence d'un adjuvant au solvant : le fluorure de lithium (LiF)

##### IV.4.1 - Objectif

L'intérêt de cette étude réside dans le fait de modifier la composition initiale du solvant non plus par variation du pH comme précédemment mais par ajout d'un sel capable de libérer en solution, des espèces ioniques susceptibles de modifier la recristallisation solvothermale des particules.

Le fluorure de lithium a été sélectionné pour cette étude pour deux raisons majeures :

- d'une part, l'ion fluorure très réactif est susceptible de se substituer à l'ion oxygène dans un matériau de structure de type fluorine telle que le dioxyde de cérium,  $\text{CeO}_2$ , pour former un matériau dérivé de formule  $\text{Ce}_{1-x}^{(\text{IV})}\text{Ce}_x^{(\text{III})}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$  avec  $x \leq 1$ ; il pourrait alors être responsable d'une variation de la morphologie des cristallites.
- d'autre part, la présence d'ions lithium, connus pour leur très grande enthalpie d'hydratation peut favoriser la déshydratation des grains.

#### IV.4.2 - Conditions d'élaboration

##### IV.4.2.a : Préparation du précurseur

Le fluorure de lithium (LiF) a été ajouté au "sol" de dioxyde de cérium à 250 g/l auquel on a ensuite fait subir une modification de pH ( de  $\text{pH} \approx 1$  à  $\text{pH} \approx 9$  ) permettant de comparer les poudres produites avec celles obtenues précédemment en milieu basique sans fluorure de lithium.

Deux concentrations en fluorure de lithium ont été étudiées : 1 et 5 g/l, ceci correspondait à un pourcentage molaire en fluorure de lithium par rapport au cérium de l'ordre de 2.5 et 11.5 % respectivement.

##### IV.4.2.b : Conditions de synthèse

La gamme de température choisie est comprise entre 350°C et 400°C et la pression entre 150 bar et 500 bar ( 15 MPa et 50 MPa ). Les résultats précédemment obtenus permettent de penser que ces conditions sont nécessaires pour élaborer des cristallites de taille requise (  $\varnothing$  supérieur à 20 nm ) et présentant des taux d'hydratation et de nitrates assez faibles, inférieurs à 2 % en poids.

#### IV.4.3 - Caractérisation des poudres de $\text{CeO}_2$

##### IV.4.3.a : Diffraction des rayons X

Le matériau obtenu est isotype du dioxyde de cérium élaboré à partir du "sol" à 250 g/l. Toutefois pour l'oxyde obtenu en utilisant un solvant contenant 5 g/l de LiF ( 11,5 % molaire de LiF par rapport au cérium ), on détecte la présence de raies de faible intensité, indexables dans le système hexagonal et correspondant au spectre du trifluorure de cérium  $\text{CeF}_3$  (fig.47).

##### IV.4.3.b : Microscopie électronique par transmission

Les micrographies reportées à la figure 48 révèlent l'existence de deux types de particules de taille et de morphologie très différentes :

- . des grains de forme sphéroïdale et de taille comprise entre 20 et 70 nm,
- . des plaquettes hexagonales de dimension comprise entre 300 et 800 nm dans leur plus grande dimension.

Le tableau XIII donne les valeurs des tailles des cristallites observées dans les différents échantillons. Une comparaison est effectuée entre les particules élaborées dans un solvant contenant du fluorure de lithium et celles préparées dans le même type de solvant mais exempt de LiF.

De plus, dans le cas du solvant contenant du LiF, deux répartitions de taille sont données. La première correspond aux grains de forme sphéroïdale et la seconde aux plaquettes hexagonales.

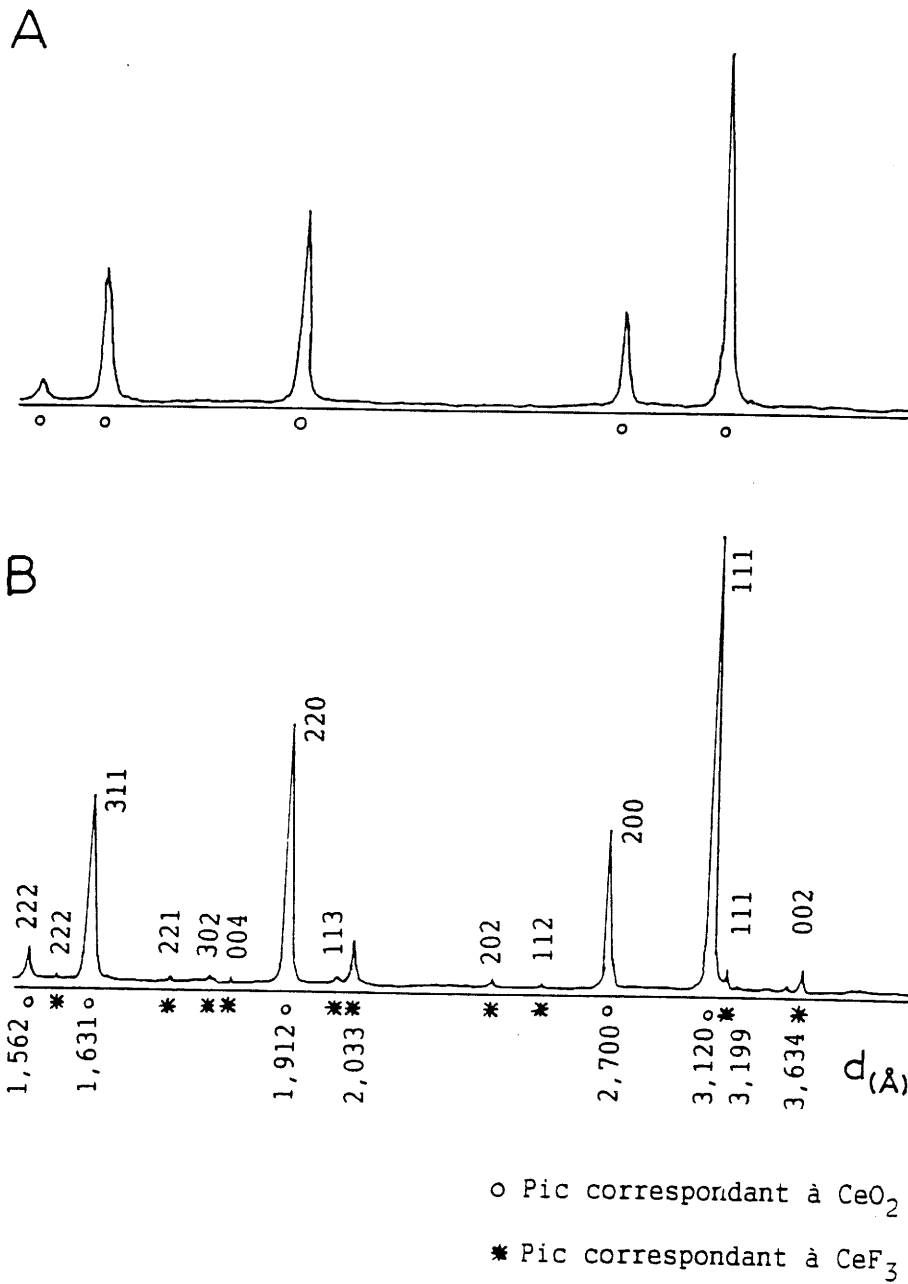


Fig.47 : Diffractogrammes des poudres de dioxyde de cérium obtenues par recristallisation solvothermale dans les mêmes conditions de synthèse (400°C, 500 bar) à partir d'un "sol" de dioxyde de cérium en milieu basique contenant un adjuvant au solvant: le fluorure de lithium LiF,  
 A - Concentration initiale en LiF : 1 g/l,  
 B - Concentration initiale en LiF : 5 g/l.  
 N.B. : 500 bar = 50 MPa

Ces résultats imposent une remarque. La présence de fluorure de lithium dans la solution entraîne un accroissement sensible ( de l'ordre de 20 nm ) de la taille des particules sphéroïdales.

Ceci est vérifié quelle que soit la concentration initiale en LiF ( 1 ou 5 g/l ) et pour chacune des conditions de température et de pression d'élaboration.

Tableau XIII

Résultats comparatifs des mesures dimensionnelles effectuées sur les micrographies des poudres obtenues par recristallisation solvothermale d'un "sol" de dioxyde de cérium à 250 g/l avec ou sans adjuvant (LiF) au solvant.

Température (°C)	Pression (bar) *	Solvant contenant du LiF		Solvant exempt de LiF
		Φ (g/l)	Taille des particules ** (nm)	Taille des particules (nm)
350	150	5	30 à 90 + 400	5 à 20
350	500	1	30 à 70 + 300	10 à 50
350	500	5	30 à 70 + 300	10 à 50
400	150	5	30 à 70 + 800	10 à 50
400	500	1	20 à 100 <i>sans plaquette</i>	10 à 40
400	500	5	15 à 75 + 350	10 à 40

Φ : concentration initiale en fluorure de lithium LiF introduite dans le solvant en g/l.

\* 100 bar = 10 MPa.

\*\* colonne comprenant deux types de taille de particules :

- tout d'abord une répartition de taille correspondant aux particules **sphéroïdales** de dioxyde de cérium détectées,
- ensuite une taille moyenne correspondant aux particules en forme de **plaques hexagonales**.

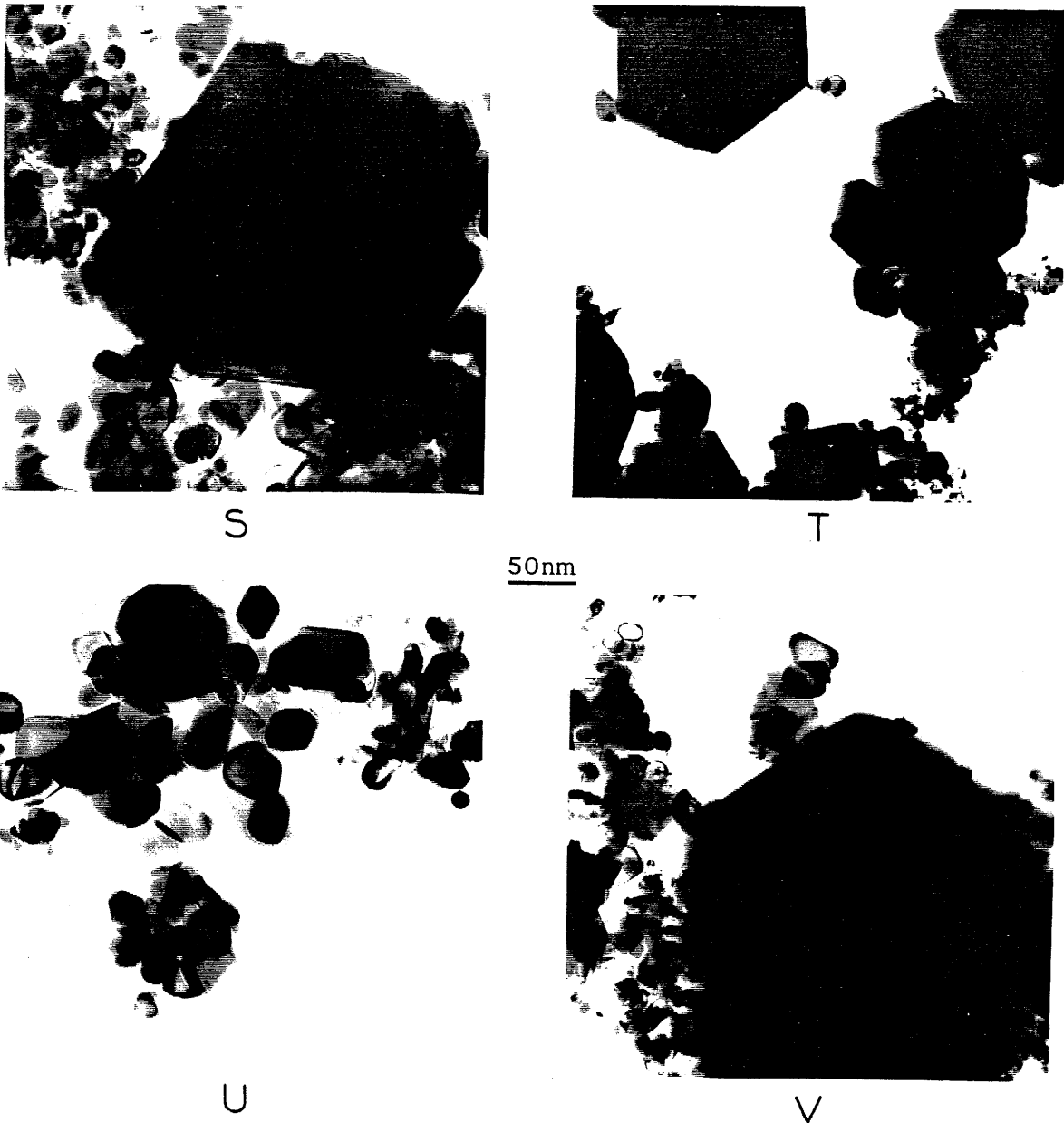


Fig.48 : Caractérisation par microscopie électronique par transmission des poudres de dioxyde de cérium obtenues par recristallisation solvothermale à partir d'un "sol" de dioxyde de cérium à 250 g/l en milieu basique contenant un adjuvant au solvant : le fluorure de lithium LiF.

Effet de la température et de la concentration initiale en LiF  
( P = 500 bar et t = 4 heures ):

S - $\theta$ = 350°C,	concentration en LiF	= 1 g/l,
T - $\theta$ = 350°C,	"	" = 5 g/l,
U - $\theta$ = 400°C,	"	" = 1 g/l,
V - $\theta$ = 400°C,	"	" = 5 g/l.

N.B. : 50 MPa = 500 bar

#### IV.4.3.c : Analyse thermogravimétrique

Les résultats des analyses thermogravimétriques sont reportés dans le tableau XIV où ils sont comparés à ceux obtenus avec les poudres élaborées à partir du "sol" de dioxyde de cérium en milieu basique dans les mêmes conditions de température et de pression mais sans adjuvant.

Ils conduisent à deux remarques principales.

- Les pertes de masse  $\Delta m_1$  dans le premier domaine de température ( 25 à 170°C ) sont très faibles voire même indécélables dans certains cas. Elles sont très inférieures à celles observées pour les poudres de  $CeO_2$  préparées dans le même solvant mais exempt de LiF.

- Les variations de masse  $\Delta m_2$  dans le second domaine de températures ( 170 à 600°C ) sont également faibles ( 0 et 0,4 %). Elles semblent néanmoins proches de celles correspondant aux poudres issues du même solvant mais sans LiF.

Ces remarques semblent montrer que le fluorure de lithium permet d'améliorer considérablement la déshydratation des particules (  $\Delta m_1$  faible ). En revanche, il ne présente aucune influence particulière sur la dégradation du nitrate résiduel (  $\Delta m_2$  constant ).

Tableau XIV

Comparaison des résultats des analyses thermogravimétriques effectuées sur les poudres élaborées par recristallisation solvothermale d'un "sol" de dioxyde de cérium avec ou sans adjuvant ( LiF ) au solvant.

Température (°C)	Pression (bar) *	Solvant contenant du LiF			Solvant exempt de LiF	
		$\Phi$ (g/l)	$\Delta m_1$ (%)	$\Delta m_2$ (%)	$\Delta m_1$ (%)	$\Delta m_2$ (%)
350	150	5	0,06	0,26	2,27	0,98
350	500	1	0,04	0,42	0,37	0,26
350	500	5	0,00	0,33	0,37	0,26
400	150	5	0,01	0,13	1,24	0,44
400	500	1	0,05	0,24	0,67	0,30
400	500	5	0,00	0,06	0,67	0,30

\* 100 bar = 10 MPa

$\Phi$  concentration initiale en fluorure de lithium,

$\Delta m_1$  : perte de masse observée entre 25°C et 170°C,

$\Delta m_2$  : perte de masse observée entre 170°C et 600°C.



## IV.4.3.d : Mesures des surfaces spécifiques

Les mesures reportées dans le tableau XV ont été réalisées sur les poudres de  $\text{CeO}_2$  obtenues après synthèse dans le solvant contenant du LiF. A titre de comparaison, nous avons joint les valeurs correspondant aux poudres du même matériau élaborées dans le même type de solvant mais exempt de fluorure de lithium.

Tableau XV

Comparaison des mesures de surface spécifique effectuées sur les poudres élaborées par recristallisation solvothermale d'un "sol" de  $\text{CeO}_2$  avec ou sans adjuvant ( LiF ) au solvant.

Température (°C)	Pression (bar) *	Solvant contenant du LiF		Solvant exempt de LiF
		$\Phi$ (g/l)	Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
350	150	5	14	40
350	500	1	24	24
350	500	5	5	24
400	150	5	9	39
400	500	1	18	30
400	500	5	< 1	30

\* 100 bar = 10 MPa.

$\Phi$  concentration initiale en fluorure de lithium (LiF).

Remarque: La surface spécifique est mesurée sur la poudre après séchage en étuve à 50°C pendant 2 jours .

On observe une surface spécifique faible pour les poudres de dioxyde de cérium préparées dans le solvant à forte concentration en LiF (5 g/l).

En outre, dans le cas du solvant ne comportant que 1 g/l de LiF, celle-ci demeure comparable à celle des produits élaborés dans le solvant exempt de LiF.

#### IV.4.3.e : Détermination par spectroscopie Auger de la concentration en fluor contenu dans les particules de $\text{CeO}_2$ élaborées en présence de LiF

Cette étude avait pour objectif de vérifier la présence du fluor dans les poudres de dioxyde de cérium obtenues dans la solution contenant du fluorure de lithium. Nous avons analysé deux poudres provenant de synthèses différentes.

- La première correspondait à un traitement effectué à 350°C, sous 500 bar sur un "sol" contenant 1 g/l de LiF ( Poudre A ).

- La seconde a été élaborée à 400°C, sous 500 bar à partir d'un "sol" contenant 5 g/l de LiF ( Poudre B ).

Pour les deux échantillons, les teneurs en éléments: fluor, cérium, oxygène et carbone sont données à la figure 49 sous la forme de profils de concentration.

On remarque la présence de fluor, à des taux voisins de 2 à 3 % en concentration atomique dans les deux échantillons ce qui suggérerait, en accord avec les analyses radiocristallographiques et microscopiques de ces mêmes échantillons, que le fluor entre dans la composition de ces deux poudres ( insertion dans le réseau cristallin de la cériine ).

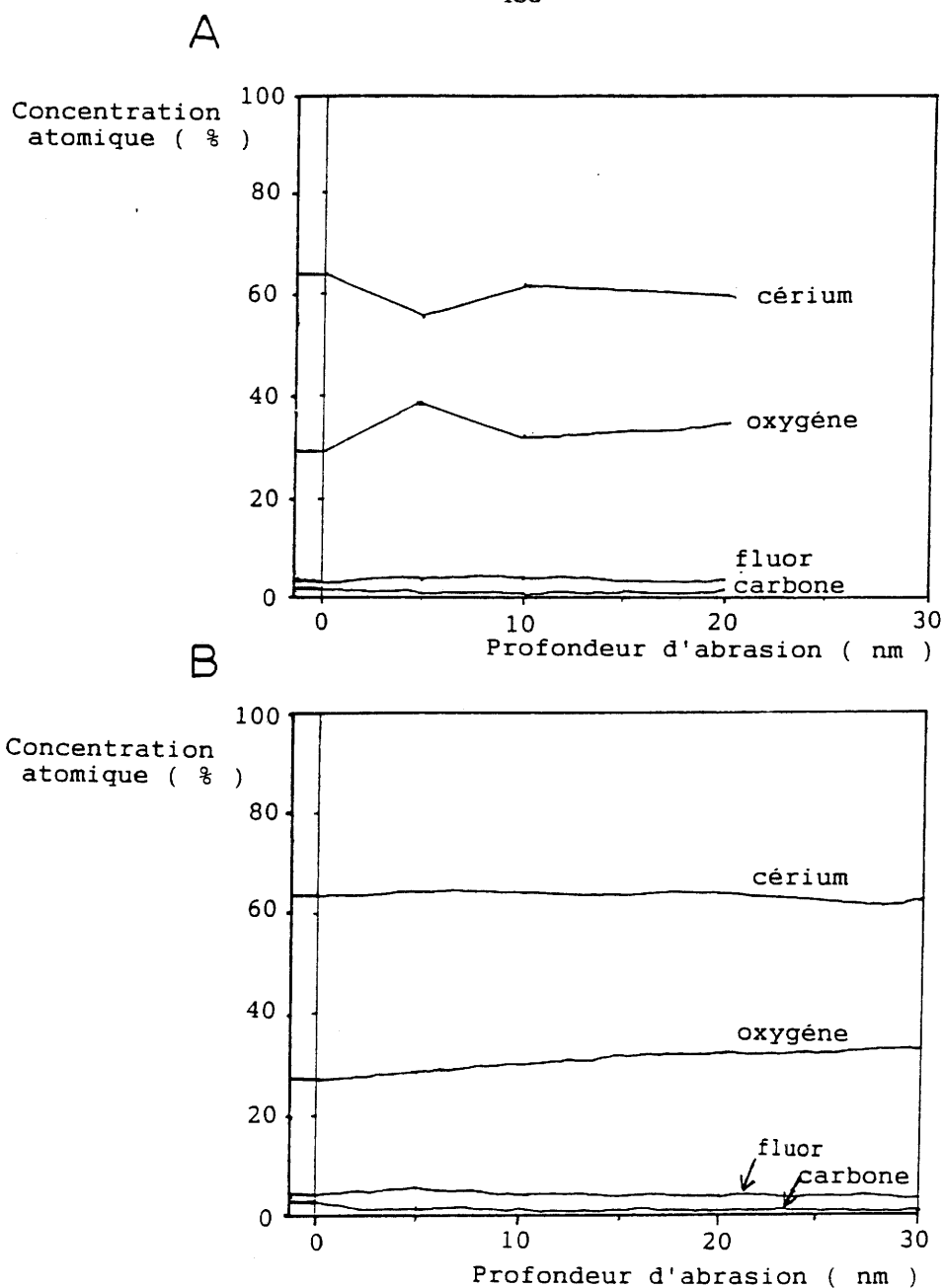


Fig.49 : Etude par spectroscopie des électrons Auger des profils de concentration en cérium, oxygène, fluor et carbone de deux poudres obtenues par recristallisation solvothermale en présence de fluorure de lithium.

A - poudre élaborée à 350°C et 500 bar à partir d'un "sol" contenant 1 g/l de LiF,

B - poudre élaborée à 400°C et 500 bar à partir d'un "sol" contenant 5 g/l de LiF.

N.B. : 50 MPa = 500 bar

Toutefois, la technique d'analyse par spectroscopie des électrons Auger implique l'irradiation par le faisceau d'une population de particules relativement importante. De ce fait et compte-tenu des résultats apportés par l'analyse radiocristallographique et la microscopie électronique, deux hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer la présence du fluor détecté par spectroscopie Auger.

- Le fluor entre dans la composition de toute la poudre et notamment des deux types de particules révélées par microscopie électronique : particules sphéroïdales et hexagonales. L'analyse radiocristallographique de ces cristallites nous amenerait à attribuer la morphologie hexagonale à une structure de type  $\text{LaF}_3$  avec une composition globale des particules de type " $\text{CeF}_{3-x}\text{O}_x$ " impliquant un peu de cérium tétravalent et la forme sphéroïdale à un dioxyde de cérium dont une partie des atomes d'oxygène aurait été remplacée par du fluor  $\text{CeO}_{2-x}\text{F}_x$  impliquant un peu de cérium trivalent.

- La seconde hypothèse permettrait d'imaginer que seule la phase constituée de cristallites de forme hexagonale contiendrait du fluor sous forme de  $\text{CeF}_3$ , la morphologie sphéroïdale correspondant à du dioxyde de cérium pur.

Les résultats observés lors de l'addition de fluorure de lithium au solvant révèlent une modification de certaines caractéristiques des poudres de  $\text{CeO}_2$ , en particulier leur morphologie et leur taille, une meilleure cristallinité, un taux d'hydratation plus faible.

La présence du fluor en forte proportion entraîne la formation d'une phase additionnelle de structure hexagonale.

#### IV.5 Conclusions relatives à l'étude des divers paramètres de recristallisation solvothermale

Les clichés de microscopie électronique par transmission des poudres de  $\text{CeO}_2$  élaborées par recristallisation solvothermale à partir d'un "sol", solution colloïdale de dioxyde de cérium, révèle une modification notable tant de la taille que de la morphologie des cristallites obtenues suivant les différents paramètres contrôlés et notamment suivant les températures et les pressions de synthèse.

Ainsi, il apparaît pour une température de synthèse voisine de  $250^\circ\text{C}$ , une **transition** entre deux types de particules : l'un très hydraté, l'autre anhydre et ce de manière quasi-indépendante de la pression exercée (fig.35 et fig.41).

La **taille des particules** synthétisées augmente lorsque la température de synthèse s'accroît ( de 5 à 20 nm à  $200^\circ\text{C}$  à 10 à 50 nm à  $500^\circ\text{C}$  ) (fig.40). En outre, la forme des grains est mieux définie à partir de la transition observée vers  $250^\circ\text{C}$ , la **morphologie de type sphéroïdal** étant prédominante.

Les surfaces spécifiques mesurées évoluent également. Elles décroissent en fonction de la température de synthèse, de façon très rapide avant la transition puis de façon plus lente entre  $250^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$ . Ce phénomène suggère une cristallisation plus importante des particules lorsque la température de synthèse excède  $250^\circ\text{C}$  (fig.43).

Cette évolution, en fonction des températures et des pressions de synthèse, traduit en fait une **amélioration de la cristallinité** ce que confirme l'analyse des poudres par diffraction des rayons X (fig.36 et fig.37).

Les variations de la **concentration** et de la **nature du précurseur hydraté** utilisé, ne révèlent pas de rôle prépondérant de ces deux paramètres sur la recristallisation des particules de dioxyde de cérium anhydre.

Toutefois, une amélioration sensible de la déshydratation et de la dégradation du nitrate résiduel doit être notée lorsque la concentration en précurseur est abaissée (Tableau IX).

En revanche, les paramètres liés à la **composition du solvant** : pH du milieu de synthèse et adjuvant au solvant, jouent un rôle non négligeable lors de la recristallisation solvothermale de particules de  $\text{CeO}_2$ .

Ainsi, l'augmentation du pH du milieu de synthèse favorise l'hydratation des particules obtenues au dépend de leur cristallinité (fig.38 et fig.42).

De même, l'addition au solvant en faible quantité d'un adjuvant sous forme de sels ioniques solubles peut améliorer la recristallisation en influant probablement sur la vitesse de croissance de certains plans cristallographiques imposant ainsi une nouvelle morphologie aux cristallites (fig.44).

#### IV.6 Discussion concernant certaines propriétés spécifiques des poudres de $\text{CeO}_2$ élaborées par recristallisation solvothermale.

Comme nous l'avons signalé précédemment, la synthèse solvothermale conduit à l'élaboration de grains de  $\text{CeO}_2$  bien cristallisés. Il importait d'étayer cette affirmation par une étude relative à la texture de ces cristallites et notamment leur état de porosité qui représente le principal défaut de l'état divisé [29].

Pour évaluer la porosité intra-granulaire, nous avons effectué une approche théorique de la densité des particules élaborées.

Nous avons calculé, à partir de la moyenne de leur taille expérimentale, la surface qu'elles développeraient dans l'hypothèse où elles seraient monodispersées et présenteraient en outre une géométrie simple : la sphère.

Nous avons comparé le résultat de ces calculs à la surface spécifique mesurée (Tableau XVI).

##### IV.6.1 - Comparaison des surfaces spécifiques théoriques

et expérimentales

Nous avons admis que les particules étaient assimilables à des sphères ( géométrie peu éloignée de la forme généralement observée par microscopie électronique par transmission ). Ainsi, la surface spécifique calculée (  $S_c$  ) des poudres peut s'exprimer sous la forme :

$$S_c = \frac{(6 \cdot 10^9)}{(\rho \cdot d)}$$

-  $S_c$  : surface spécifique calculée en  $m^2/g$ ,

-  $\rho$  : masse volumique du matériau,

$$\rho_{\text{CeO}_2} = 7,215 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$$

-  $d$  : valeur en nm du diamètre moyen obtenue à partir d'une collection de particules visualisée par microscopie électronique par transmission ( le nombre de particules identifiées sur chaque cliché excédant 150)

Tableau XVI

Résultats comparatifs entre les calculs de surface spécifique effectués à partir des tailles moyennes des particules de  $\text{CeO}_2$  observées par microscopie électronique et les mesures de surface spécifique obtenues par la méthode d'adsorption gazeuse ( méthode B.E.T.) sur les trois mêmes types de poudres

Echantillons	$\emptyset$ moyen (nm)	S calculée ( $m^2/g$ )	S mesurée ( $m^2/g$ )
1 (200°C)	$7 \pm 3$	$119 \pm 19$	$105 \pm 10$
2 (250°C)	$15 \pm 10$	$56 \pm 20$	$53 \pm 5$
3 (400°C)	$27 \pm 15$	$31 \pm 12$	$36 \pm 4$

S calculée: surface spécifique calculée correspondant à la taille ( diamètre moyen ) des particules détectées par microscopie électronique.

S mesurée : surface spécifique mesurée par la méthode B.E.T.



Le bon accord des valeurs théoriques et expérimentales révèle que les cristallites élaborées par recristallisation solvothermale présentent peu de microporosité ce qui devrait se traduire par une bonne stabilité de la surface spécifique de la poudre lorsqu'on la soumet à des traitements à haute température.

Cette stabilité avait pu être déjà soulignée lors de l'étude de la surface spécifique développée par les poudres de  $\text{CeO}_2$  en fonction de la température de synthèse.

#### IV.6.2 - Etude du comportement thermique particules de $\text{CeO}_2$ obtenues par recristallisation solvothermale

L'existence d'une porosité intra-granulaire faible et d'un état de cristallisation important des grains de dioxyde de cérium dans certaines conditions de synthèse nous a conduit à étudier leur comportement thermique.

Nous avons pour cela comparé les surfaces spécifiques développées par les poudres après synthèse "à cru" d'une part, puis après calcination à  $800^\circ\text{C}$  pendant 6 heures d'autre part.

Deux tests ont été effectués, l'un sur des poudres de  $\text{CeO}_2$  non compactées, l'autre sur des poudres de  $\text{CeO}_2$  compactées à froid sous 100 MPa ( 1000 bar ).

IV.6.2.a - Comportement thermique des particules de dioxyde de cérium pulvérulentes.

Les résultats sont reportés dans le tableau XVII sous forme de pourcentage de perte P de surface spécifique après calcination à 800°C pendant 6 heures.

Calcul du pourcentage de perte P de surface spécifique :

$$P (\%) = \frac{S_c (25^\circ\text{C}) - S_c(800^\circ\text{C})}{S_c(800^\circ\text{C})} \times 100$$

Tableau XVII

Résultats des mesures de surface spécifique effectuées sur trois types de poudres de dioxyde de cérium non compactées soumises à la calcination.

	Poudre A	Poudre B	Poudre C
Pourcentage de perte P	> 90	80 - 40	< 30

Poudre A : Poudre de  $\text{CeO}_2$  élaborée à 200°C et dans un domaine de pression compris entre 100 et 1000 bar ( 10 et 100 MPa ).

Poudre B : Poudre de  $\text{CeO}_2$  élaborée dans un domaine de température compris entre 250°C et 500°C et sous une pression de 150 bar ( 15 MPa ).

Poudre C : Poudre de  $\text{CeO}_2$  élaborée dans un domaine de température compris entre 250°C et 500°C et sous une pression de 500 bar ( 50 MPa ).

Les résultats du tableau XVII corroborent ceux obtenus précédemment concernant l'existence d'une **transition** entre deux types de particules de dioxyde de cérium.

A des températures inférieures à 250°C, les microcristallites très hydratées présentent peu de stabilité thermique.

A des températures supérieures à 250°C, les particules mieux cristallisées n'évoluent que très peu thermiquement.

Il paraît donc envisageable par synthèse solvothermale d'élaborer des poudres caractérisées par une faible concentration de défauts près de la surface. Celles-ci évoluent peu thermiquement contrairement aux poudres de dioxyde de cérium obtenues conventionnellement.

#### IV.6.2.b - Comportement thermique des particules de dioxyde de cérium compactées à froid

Ce second test avait pour objectif de corréler la qualité cristalline des grains de  $\text{CeO}_2$  avec leur aptitude au frittage.

Cette étude comparative des poudres de dioxyde de cérium élaborées par synthèse solvothermale et d'une poudre de dioxyde de cérium préparée par une méthode classique ( précipitation à température ambiante ) a été effectuée sur des pastilles compactées par pressage à froid ( 100 MPa : 1 kbar ).

Trois poudres caractéristiques ont été retenues et pour chacune d'entre elles, les compacités avant et après traitement thermique de 6 heures à 800°C ont été calculées.

Les valeurs des mesures sont indiquées dans le tableau XVIII.

Masse volumique de la pastille

Calcul du pourcentage de compacité:  $\frac{\text{Masse volumique de la pastille}}{\text{Masse volumique } \rho \text{ du produit}} \times 100$

Tableau XVIII

Résultats des mesures de compacité effectuées sur trois types de poudres de dioxyde de cérium avant et après leur calcination à 800°C.

	Compacité avant calcination	Compacité après calcination
Poudre précipitée à 25°C	45,2 %	82,3 %
Poudre synthétisée à 200°C et 50 MPa	46,4 %	66,3 %
Poudre synthétisée à 500°C et 50 MPa	46,7 %	46,8 %

Les clichés obtenus par microscopie électronique à balayage sur les poudres après frittage permettent d'apprécier les différences de comportement au frittage que présentent les trois poudres testées (fig.50).

Ce test révèle que dans certaines conditions de synthèse ( température et pression ), les poudres élaborées présentent une cristallinité importante ainsi qu'une grande stabilité thermique mais sont dans ce cas peu apte au frittage du moins dans nos conditions d'étude.

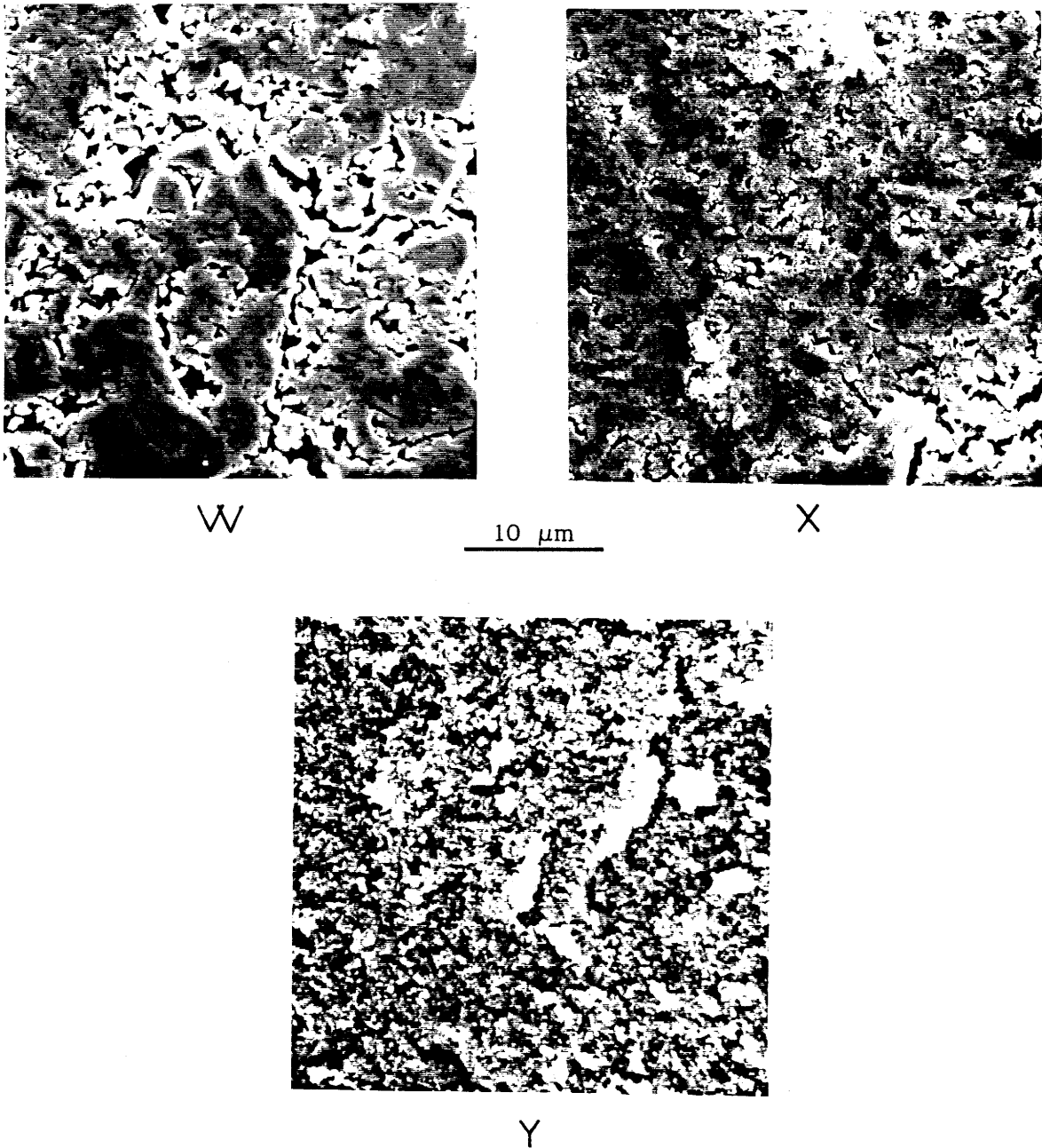


Fig.50 : Caractérisation par microscopie électronique à balayage après frittage à 800°C pendant 6 heures de trois poudres de dioxyde de cérium  $\text{CeO}_2$  d'élaboration différente et compactées par pressage à froid sous 1 kbar ( 100 MPa ).

W- poudre élaborée à 25°C et 1 bar (par précipitation à l'ammoniaque)

X- " " à 200°C et 500 bar ( 50 MPa ),

Y- " " à 500°C et 500 bar ( 50 MPa ).

## CONCLUSION GENERALE

Il est possible d'affirmer, en premier lieu, que la synthèse solvothermale représente une méthode bien adaptée à l'élaboration de particules de dioxyde de cérium pur.

Elle permet également d'agir sur les caractéristiques géométriques ( taille et morphologie ) propres aux particules ainsi que sur certaines de leurs propriétés.

Suivant le mode de synthèse utilisé et en fonction des paramètres retenus, les entités solides générées sont caractérisées par :

- une taille pouvant varier de quelques angstroms ( 20 Å ) à quelques micromètres ( 10  $\mu\text{m}$  ),
- une morphologie variée ( sphérique, octaédrique, ... ),
- une cristallinité médiocre ou très développée.

Nous avons pu également montrer que l'on pouvait modifier certaines de leurs propriétés et notamment leur comportement thermique ( calcination ou d'un frittage sous pression ).

Concernant la méthode de synthèse elle-même, l'importance de certains paramètres influant sur l'état et sur le comportement des particules a été mise en évidence.

Ils se classent essentiellement en deux catégories :

- les variables thermodynamiques ( température et pression ) qui déterminent la taille, la répartition dimensionnelle ainsi que le degré de cristallinité des grains d'oxyde,
- la nature chimique du solvant et la composition de la solution ( concentration en précurseur de l'oxyde et en adjuvant ) régissent la morphologie et la pureté chimique des particules obtenues.

L'ensemble de ces paramètres de synthèse permettent en outre de modifier et de déterminer certaines des propriétés intrinsèques à ces particules de dioxyde de cérium telles que leur stabilité thermique et l'aptitude au frittage.

Il est toutefois nécessaire de signaler la faible quantité d'études réalisées sur les propriétés thermodynamiques et physico-chimiques des solutions soumises à un régime hypercritique ou proche du domaine critique.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

\*\*\*\*\*

- [1] E.P.STAMBAUGH - J.F.MILLER  
Proceedings of the First International Symposium on Hydrothermal  
Reactions 1982 (S.Somiya,Ed.)  
Gakujutsu Bunken Fukyu-kay,Tokyo,Japan
- [2] S.SOMIYA  
Mat.Res.Soc.Symp.Proc.,24,255 (1984)
- [3] G.DEMAZEAU,P.MAESTRO,Th.PLANTE,M.POUCHARD  
C.R.Acad.Sc.,285C,225 (1977)
- [4] G.DEMAZEAU,P.MAESTRO,M.POUCHARD,Th.PLANTE,P.HAGENMULLER  
Ann.Chim.Fr.,3,353 (1978)
- [5] G.DEMAZEAU,Th.DUBOIS  
communication privée
- [6] M.W.ZEMANSKY  
"Heat and Thermodynamics"  
Ed.Mc Graw-Hill Kogakusha,Ltd (1968)
- [7] J.R.FISHER - H.L.BARNS  
J.Phys.Chem.,76,90 (1972)
- [8] F.H.SWEETON et al.  
J.Soln.Chem.,3,191 (1974)
- [9] A.M.SIROTA et Yu.V.SHVIRAEV  
N.A.C.E.-4,169 (1976)
- [10] D.LEWIS  
Chem.Scripta,6,49 (1974)



- [11] H.G. HELGESON et al.  
Am.J.Sci.,274,1089 (1974)
- [12] K. RAZNJEVIC  
"Tables et diagrammes thermodynamiques"  
Ed.EYROLLES (1970)
- [13] MARSHALL et al.  
J.inorg.nucl.Chem.,36,2313 (1974)
- [14] G.W.KENNEDY  
Econ.Geol. (1950)
- [15] G.W.KENNEDY  
Am.J.Sci.,248 (1950)
- [16] G. DEMAZEAU  
Thèse de doctorat es Sciences, Université de Bordeaux (1973)
- [17] "Structural Inorganic Chemistry " Fourth Edition  
Ed. A.F.Wells (1975)
- [18] J.W.GIBBS  
" Collected Works "  
Ed. Longmanns, New York (1928)
- [19] T.SUGIMOTO  
J.Colloid Interface Sci.,1,51 (1983)
- [20] C.W.BUNN  
Diss.Faraday Soc.,5,132 (1949)
- [21] H.E.BUCKLEY  
" Crystal Growth "  
Ed. John Wiley & Sons, New York (1951)
- [22] R.KERN  
Compt.Rend.Hebd.Acad.Sci.,236,830 (1953)

- [23] O.KNACK and J.N.STRANSKI  
Z.Elektrochem.,60,816 (1956)
- [24] R.C.LINARES  
J.Phys.Chem.Solids,28,1285 (1967)
- [25] " Handbook of Chemistry and Physics " 56th Edition  
Ed. R.C.Weast (1975)
- [26] G.N.LEWIS  
"Chimie générale et Abrégé de Chimie Minérale" P.Colmant,  
Masson (1960)
- [27] E.TANI, M.YOSHIMURA, S.SOMIYA  
J.of Mat.Sci.Lett.,1 ,461 (1982)
- [28] E.TANI, M.YOSHIMURA,S.SOMIYA  
Report of the Research Laboratory of Engineering Materials,  
Tokyo Institute of Technology, n°8, 47 (1983)
- [29] G.CHARLOT  
"Les réactions chimiques en solution ", 6e Edition,  
Masson (1969)
- [30] E.VERDON,M.DEVALETTE,G.DEMAZEAU  
Communication privée

**TABLE DES MATIERES**

## SOMMAIRE

	P
INTRODUCTION .....	2
NOTATIONS .....	4
CHAPITRE I : PRINCIPE DE LA SYNTHÈSE SOLVOTHERMALE .....	5
I.1 Définition de la synthèse solvothermale .....	6
I.2 Variation des propriétés physico-chimiques des solvants en fonction de la pression et de la température .....	8
I.2.1 - Cas des solvants purs .....	8
I.2.2 - Cas des solutions .....	12
I.3 Mise en oeuvre de la synthèse solvothermale .....	18
I.4 Contrôle des paramètres de synthèse .....	20
I.5 Dispositif expérimental .....	23
I.5.1 - Description de l'appareillage .....	23
I.5.2 - Détermination des profils thermiques au sein de l'enceinte réactionnelle .....	27
CHAPITRE II : APPLICATION DE LA SYNTHÈSE SOLVOTHERMALE A L'ELABORATION DE FINES PARTICULES DE DIOXYDE DE CERIUM CeO <sub>2</sub> .....	32
II.1 Choix du matériau .....	33
II.1.1 - Le dioxyde de cérium .....	33
II.1.2 - Structure de CeO <sub>2</sub> .....	34
II.1.3 - Morphologie des cristallites de CeO <sub>2</sub> .....	34
II.2 Conditions expérimentales utilisées .....	38
II.2.1 - La précipitation solvothermale : tentative de description du mécanisme .....	38
II.2.1.a . Principaux paramètres physico-chimiques gouvernant la mise en solution d'un soluté dans un solvant ..	39
II.2.1.b . Evolution des équilibres chimiques en solution	

aqueuse en fonction de la température et de la pression .....	41
II.2.2 - La précipitation solvothermale : application à une solution nitrique de nitrate de cérium +IV .....	43
II.2.3 - La recristallisation solvothermale du dioxyde de cérium : tentative de description du mécanisme .....	47
II.3 Choix des conditions expérimentales .....	51
II.4 Méthodes de caractérisation des produits obtenus .....	54
II.4.1 - Analyse radiocristallographique .....	54
II.4.2 - Microscopie électronique à balayage .....	54
II.4.3 - Microscopie électronique par transmission.....	55
II.4.4 - Analyse thermogravimétrique couplée à la chromatographie en phase gazeuse .....	55
II.4.5 - Mesures de surface spécifique par adsorption d'azote suivant la méthode de Brunauer Emmett et Teller .....	56
<b>CHAPITRE III : ELABORATION ET CARACTERISATION DE FINES PARTICULES DE CeO<sub>2</sub> OBTENUES PAR PRECIPITATION SOLVOTHERMALE .....</b>	<b>57</b>
III.1 Choix des précurseurs .....	58
III.1.1 - Utilisation du nitrate de cérium +IV .....	58
III.1.2 - Utilisation du nitrate de cérium +III .....	59
III.2 Caractérisation des poudres de dioxyde de cérium élaborées par précipitation solvothermale .....	60
III.2.1 - Poudres élaborées à partir du nitrate de cérium tétravalent	60
III.2.2 - Poudres élaborées à partir du nitrate de cérium trivalent .	64
III.3 Conclusion .....	70
<b>CHAPITRE IV : ELABORATION ET CARACTERISATION DE FINES PARTICULES DE CeO<sub>2</sub> OBTENUES PAR RECRISTALLISATION SOLVOTHERMALE .....</b>	<b>72</b>
IV.1 Délimitation du domaine thermodynamique (P,Θ) de recristallisation solvothermale du dioxyde de cérium en fonction du pH de la solution ..	74
IV.1.1 - Recristallisation en milieu acide .....	74

IV.1.1.a .	Diffraction des rayons X .....	75
IV.1.1.b .	Microscopie électronique à balayage .....	75
IV.1.1.c .	Microscopie électronique par transmission .....	78
IV.1.1.d .	Analyse thermogravimétrique .....	81
IV.1.1.e .	Mesures des surfaces spécifiques .....	87
IV.1.2 -	Interprétation des résultats .....	87
IV.1.3 -	Etude de l'influence du pH du solvant sur la synthèse de CeO <sub>2</sub> recristallisation en milieu basique .....	92
IV.1.3.a .	Préparation du précurseur .....	92
IV.1.3.b .	Diffraction des rayons X .....	92
IV.1.3.c .	Microscopie électronique à balayage .....	95
IV.1.3.d .	Microscopie électronique par transmission .....	95
IV.1.3.e .	Analyse thermogravimétrique .....	98
IV.1.3.f .	Mesures des surfaces spécifiques .....	103
IV.1.4 -	Comparaison entre le milieu basique et le milieu acide .....	110
IV.1.5 -	Conclusion relative à la délimitation du domaine (P,θ) de recristallisation en fonction du pH de la solution .....	111
IV.2	Etude de l'influence de la concentration du précurseur .....	113
IV.2.1 -	Préparation du précurseur .....	113
IV.2.2 -	Conditions de synthèse .....	114
IV.2.3 -	Caractérisation des produits obtenus .....	114
IV.2.3.a .	Microscopie électronique par transmission .....	114
IV.2.3.b .	Analyse thermogravimétrique .....	114
IV.2.3.c .	Mesures des surfaces spécifiques .....	117
IV.2.4 -	Conclusion relative à l'influence de la concentration du précurseur .....	118
IV.3	Etude du comportement de différents précurseurs hydratés de CeO <sub>2</sub> .....	119
IV.3.1 -	Conditions opératoires .....	119
IV.3.2 -	Caractérisation des poudres obtenues .....	120
IV.3.2.a .	Diffraction des rayons X .....	120
IV.3.2.b .	Microscopie électronique par transmission .....	120
IV.3.2.c .	Analyse thermogravimétrique .....	122
IV.3.2.d .	Mesures des surfaces spécifiques .....	123
IV.3.3 -	Conclusion relative à l'influence des conditions d'élaboration du précurseur hydraté .....	124

IV.4 Etude de l'influence d'un adjuvant au solvant : le fluorure de lithium	125
IV.4.1 - Objectif	125
IV.4.2 - Conditions d'élaboration	126
IV.4.2.a . Préparation du précurseur	126
IV.4.2.b . Conditions de synthèse	126
IV.4.3 - Caractérisation des poudres de CeO <sub>2</sub>	127
IV.4.3.a . Diffraction des rayons X	127
IV.4.3.b . Microscopie électronique par transmission	127
IV.4.3.c . Analyse thermogravimétrique	131
IV.4.3.d . Mesures des surfaces spécifiques	133
IV.4.3.e . Détermination par spectroscopie Auger de la concentration en fluor contenu dans les particules composant les poudres de CeO <sub>2</sub> élaborées en présence de LiF	134
IV.5 Conclusions relatives à l'étude des divers paramètres de synthèse	137
IV.6 Discussion concernant certaines propriétés spécifiques des poudres de dioxyde de cérium élaborées par recristallisation solvothermale	139
IV.6.1 - Comparaison des surfaces spécifiques théoriques et expérimentales	139
IV.6.2 - Etude du comportement thermique des particules de dioxyde de cérium obtenues par recristallisation solvothermale	141
IV.6.2.a . Comportement thermique des particules de CeO <sub>2</sub> pulvérulentes	142
IV.6.2.b . Comportement thermique des particules de CeO <sub>2</sub> compactées à froid	143
CONCLUSION GENERALE	146
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	148
TABLE DES MATIERES	151
Sommaire	152
Liste des tableaux	156
Liste des figures	159

## LISTE DES TABLEAUX

	p
Tableau I : Paramètres intervenant lors de la synthèse solvothermale...	22
Tableau II : Moment dipolaire moléculaire $\mu$ et permittivité relative $\epsilon_r$ mesurés à température ambiante de quelques solvants .....	40
Tableau III : Mesure comparative de l'acidité relevée dans la solution initiale puis dans le solvant résiduel après précipitation du produit .....	46
Tableau IV : Mesure de la taille des particules provenant de poudres obtenues pour différentes conditions (P, $\theta$ ) de synthèse .....	80
Tableau V : Résultats des analyses thermogravimétriques réalisées sur les poudres élaborées par recristallisation solvothermale d'un "sol" de dioxyde de cérium en milieu acide ( pH $\approx$ 1,4 ) et pour différentes conditions (P, $\theta$ ) de synthèse .....	85
Tableau VI : Résultats des mesures de surface spécifique des poudres obtenues par recristallisation solvothermale en milieu acide pour différentes conditions (P, $\theta$ ) de synthèse .....	88
Tableau VII : Résultats des analyses thermogravimétriques réalisées sur les poudres de CeO <sub>2</sub> élaborées par recristallisation solvothermale d'un "sol" de dioxyde de cérium en milieu basique (pH $\approx$ 9) et pour différentes conditions (P, $\theta$ ) de synthèse .....	99
Tableau VIII: Résultats des mesures de surface spécifique effectuées sur les poudres élaborées par recristallisation solvothermale en milieu basique .....	104



- Tableau IX : Résultats comparés des analyses thermogravimétriques effectuées sur les poudres élaborées à partir de "sol" contenant respectivement 60 g/l et 250 g/l de précurseur.....116
- Tableau X : Résultats comparés des mesures de surface spécifique effectuées sur les poudres élaborées à partir de "sol" contenant respectivement 60 g/l et 250 g/l de précurseur.....117
- Tableau XI : Résultats des analyses thermogravimétriques effectuées sur les trois types de précurseurs étudiés.....122
- Tableau XII : Résultats des mesures de surface spécifique effectuées sur les poudres élaborées à partir des trois types de précurseurs ...123
- Tableau XIII: Résultats comparatifs des mesures dimensionnelles effectuées sur les micrographies des poudres obtenues par recristallisation solvothermale d'un "sol" de dioxyde de cérium à 250 g/l avec ou sans adjuvant (LiF) au solvant .....129
- Tableau XIV : Comparaison des résultats des analyses thermogravimétriques effectuées sur les poudres élaborées par recristallisation solvothermale d'un "sol" de dioxyde de cérium avec ou sans adjuvant (LiF) au solvant .....132
- Tableau XV : Comparaison des mesures de surface spécifique effectuées sur les poudres élaborées par recristallisation solvothermale d'un "sol" de dioxyde cérium avec ou sans adjuvant ( LiF ) au solvant .....133
- Tableau XVI : Résultats comparatifs entre les calculs de surface spécifique effectués à partir des tailles moyennes des particules observées par microscopie électronique et les mesures de surface spécifique obtenues par la méthode d'adsorption gazeuse ( méthode B.E.T.) sur les trois mêmes types de poudres ...140

Tableau XVII: Résultats des mesures de surface spécifique effectuées sur trois types de poudres de dioxyde de cérium non compactées soumises à la calcination .....142

Tableau XVIII: Résultats des mesures de compacité effectuées sur trois types de poudres de dioxyde de cérium avant et après calcination..144

## LISTE DES FIGURES

	p
Fig.1 : Diagramme type du corps pur $f(P,V,T) = 0$ selon M.W.Zemansky [6]..	9
Fig.2 : Projection du diagramme type du corps pur $H_2O$ sur le plan P et T. La zone hachurée correspond au domaine de synthèse solvothermale.	10
Fig.3 : Variation du logarithme décimal de la constante de dissociation de l'eau $K_e$ en fonction de l'inverse de la température à la pression de vapeur saturante d'après	
a - Fisher et Barnes [7],	
b - Sweeton et al. [8],	
c - Sirota et Shviraev[9],	
d - Lewis [10] .....	13
Fig.4 : Variation de la constante diélectrique relative de l'eau $\epsilon_r$ en fonction des paramètres pression et température [11] .....	14
Fig.5 : Variations des masses volumiques de l'eau liquide $\rho_{liq}$ et de l'eau vapeur $\rho_{vap}$ à l'équilibre liquide $\rightleftharpoons$ vapeur en fonction de la température [12].....	15
Fig.6 : Evolution de la pression en fonction de la température et du taux de remplissage de l'enceinte pour $H_2O$ selon G.W.Kennedy [14][15].	16
Fig.7 : Evolution de la température critique de différentes solutions électrolytiques aqueuses en fonction de la molalité d'après Marshall et al.[13] .....	17
Fig.8 : Représentation schématique sur le diagramme de Clapeyron de l'eau pure du domaine de température et de pression utilisé en synthèse solvothermale .....	19
Fig.9 : Appareillage générateur de haute pression en milieu liquide [16].	24

Fig.10 :	Schéma d'ensemble d'une enceinte réactionnelle .....	25
Fig.11 :	Diagramme ( P,θ ) d'utilisation des enceintes réactionnelles en alliage réfractaire [16] .....	26
Fig.12 :	Schéma d'ensemble d'une enceinte réactionnelle réalisée pour le tracé des profils thermiques.....	28
Fig.13 :	Variation radiale de la température entre le four et l'enceinte réactionnelle à l'équilibre thermique .....	29
Fig.14 :	Gradient axial de température interne de l'enceinte réactionnelle en fonction de la température affichée du four et pour différentes pressions .....	30
Fig.15 :	Structure fluorine de CeO <sub>2</sub> [17] .....	35
Fig.16 :	Représentation schématique de la stabilisation de la morphologie des cristallites en fonction des énergies de surface $\sigma_{hkl}$ des principaux plans (hkl) d'un cristal de symétrie cubique d'après T.Sugimoto [19] .....	36
Fig.17 :	a- Variation de la constante diélectrique relative $\epsilon_r$ de l'eau en fonction des paramètres pression et température [11]. b- Variation du logarithme décimal de la constante de dissociation de l'eau Ke en fonction de l'inverse de la température à la pression de vapeur saturante [7-8-9-10].....	42
Fig.18 :	Solubilité apparente de l'hydroxyde de cérium tétravalent en fonction du pH du milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> molaire selon G.Charlot [28].....	44
Fig.19 :	Poudre de CeO <sub>2</sub> obtenue par précipitation par l'ammoniaque d'une solution colloïdale de dioxyde de cérium à température ambiante ( 25°C - 1 bar ) permettant de visualiser la taille des germes ..	48

- Fig.20 : Représentation schématique d'un des germes composant la solution colloïdale de  $\text{CeO}_2$  ..... 49
- Fig.21 : Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) des poudres de  $\text{CeO}_2$  obtenues par précipitation solvothermale à partir du nitrate de cérium tétravalent. Effet de l'accroissement de la température de synthèse sur la taille des particules ..... 61
- Fig.22 : Caractérisation par microscopie électronique à balayage des poudres de  $\text{CeO}_2$  obtenues par précipitation solvothermale à partir du nitrate de cérium tétravalent. Rôle des additifs au solvant. Cas de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  et  $\text{NaCH}_3\text{CO}_2$  ..... 62
- Fig.23 : Caractérisation par microscopie électronique à balayage des poudres de  $\text{CeO}_2$  obtenues par précipitation solvothermale à partir du nitrate de cérium tétravalent. Rôle des additifs au solvant. Cas de  $\text{NaF}$  et  $\text{NaCl}$  ..... 63
- Fig.24 : Caractérisation par microscopie électronique à balayage des poudres de  $\text{CeO}_2$  obtenues par précipitation solvothermale à partir du nitrate de cérium trivalent. Effet de l'accroissement de la température de synthèse ..... 65
- Fig.25 : Comparaison par microscopie électronique à balayage des poudres de  $\text{CeO}_2$  obtenues dans les mêmes conditions thermodynamiques à partir de deux précurseurs différents :
- nitrate de cérium tétravalent,
  - nitrate de cérium trivalent ..... 66
- Fig.26 : Caractérisation par microscopie électronique à balayage des poudres de  $\text{CeO}_2$  obtenues par précipitation solvothermale à partir du nitrate de cérium trivalent. Rôle des additifs au solvant. Cas de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaF}$  et  $\text{NaCl}$  ..... 68

- Fig.27 : Comparaison des poudres obtenues à partir de chacun des deux précurseurs : - nitrate de cérium tétravalent,  
- nitrate de cérium trivalent,  
dans les mêmes conditions thermodynamiques et dans des solvants comportant du NaF ou du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ..... 69
- Fig.28 : Diffractogrammes des poudres de dioxyde de cérium élaborés par recristallisation solvothermale, et obtenues à partir d'un "sol" de dioxyde de cérium à 250 g/l en milieu acide et sans adjuvant au solvant ..... 76
- Fig.29 : Caractérisation par microscopie électronique à balayage des poudres de dioxyde de cérium élaborées par recristallisation solvothermale à partir d'un "sol" à 250 g/l de dioxyde de cérium en milieu acide (  $\text{pH}\approx 1,4$  ); effet de l'accroissement de la température de synthèse sur la taille des particules ..... 77
- Fig.30 : Caractérisation par microscopie électronique par transmission des poudres de dioxyde de cérium élaborées par recristallisation solvothermale à partir d'un "sol" de dioxyde de cérium à 250 g/l en milieu acide; effet de l'accroissement de la température de synthèse sur la taille des particules ..... 79
- Fig.31 : Evolution des pertes de masse enregistrées par analyse thermogravimétrique pour deux poudres de dioxyde de cérium caractéristiques obtenues à 200°C et 400°C respectivement sous 500 bar ( 50 MPa ). 83
- Fig.32 : Essai de décomposition des différentes pertes de masse observées par analyse thermogravimétrique sur les poudres élaborées à 200°C 84
- Fig.33 : Evolution en fonction de la température de synthèse des deux domaines de perte de masse  $\Delta m_1$  ( taux d'hydratation ) et  $\Delta m_2$  ( taux de nitrates résiduels dans les poudres de  $\text{CeO}_2$  ) obtenues en milieu acide (  $P= 500$  bar et  $t= 4$  heures ) ..... 86

- Fig.34 : Surfaces spécifiques développées par les poudres de  $\text{CeO}_2$  obtenues par recristallisation solvothermale en milieu acide en fonction de la température de synthèse à différentes pressions ..... 89
- Fig.35 : Visualisation de la transition hydrate-oxyde dans le cas des poudres de dioxyde de cérium obtenues en milieu acide,  
 A - diagramme donnant le pourcentage de masse mesuré par ATG en fonction de la pression et de la température de synthèse,  
 B - diagramme donnant les surfaces spécifiques des poudres mesurées par la méthode B.E.T. en fonction de la pression et de la température de synthèse ..... 91
- Fig.36 : Diffractogrammes des poudres de dioxyde de cérium élaborées par recristallisation solvothermale en milieu basique à partir d'un "sol" de dioxyde de cérium à 250 g/l ..... 93
- Fig.37 : Diffractogrammes des poudres de dioxyde de cérium élaborées par recristallisation solvothermale en milieu basique à partir d'un "sol" de dioxyde de cérium à 250 g/l en fonction des pressions de synthèse ( 150 bar et 500 bar ) pour différentes températures ( 300°C, 350°C, 400°C, 500°C ) ..... 94
- Fig.38 : Diffractogrammes des poudres de dioxyde de cérium élaborées à différentes températures par recristallisation solvothermale en milieu acide (  $\text{pH}\approx 1$  ) ou basique (  $\text{pH}\approx 9$  ) à partir d'un "sol" de dioxyde de cérium à 250 g/l ..... 96
- Fig.39 : Caractérisation par microscopie électronique par transmission des poudres de  $\text{CeO}_2$  élaborées par recristallisation solvothermale à partir d'un "sol" de dioxyde de cérium à 250 g/l en milieu basique; effet de l'accroissement de la température de synthèse sur la taille des particules ..... 97

- Fig.40 : Pourcentages des pertes massiques en eau et nitrates résiduels des poudres de dioxyde de cérium obtenues en milieu basique ( $\text{pH}\approx 9$ ) en fonction de la température de synthèse ( $P= 500$  bar et  $t = 4$  heures ) .....101
- Fig.41 : Visualisation de la transition hydrate-oxyde dans le cas des poudres de dioxyde de cérium obtenues en milieu basique,  
 A - pourcentage des pertes de masse mesurées par ATG en fonction de la pression et de la température de synthèse,  
 B - surfaces spécifiques des poudres mesurées par la méthode B.E.T. en fonction de la pression et de la température de synthèse .....102
- Fig.42 : Comparaison des pourcentages massiques en eau et nitrates résiduels des poudres de dioxyde de cérium obtenues dans des milieux de pH différents: acide ( $\text{pH}\approx 1$ ) ou basique ( $\text{pH}\approx 9$ ). Evolution comparée en fonction de la température de synthèse ( $P= 500$  bar -  $t= 4$  heures) .....105
- Fig.43 : Evolution de la surface spécifique des poudres de dioxyde de cérium obtenues par recristallisation solvothermale en milieu basique en fonction de la température de synthèse .....106
- Fig.44 : Evolution de la surface spécifique des poudres de dioxyde de cérium obtenues par recristallisation solvothermale en milieu basique en fonction de la pression de synthèse pour les températures de synthèse supérieures à  $300^\circ\text{C}$  .....108
- Fig.45 : Caractérisation par microscopie électronique par transmission des poudres de dioxyde de cérium élaborées par recristallisation solvothermale à partir d'un "sol" de dioxyde de cérium de faible concentration (  $60$  g/l ) en milieu basique .....115



- Fig.46 : Caractérisation par microscopie électronique par transmission des poudres de dioxyde de cérium obtenues par recristallisation solvothermale à partir de deux précurseurs préparés différemment:
- un hydrate de cérium de thermolyse,
  - un hydrate de cérium de précipitation à température ambiante.121
- Fig.47 : Diffractogrammes des poudres de dioxyde de cérium obtenues par recristallisation solvothermale dans les mêmes conditions de synthèse ( 400°C,500 bar ) à partir d'un "sol" de dioxyde de cérium en milieu basique contenant un adjuvant au solvant : LiF,
- A - Concentration initiale en LiF : 1 g/l,
  - B - " " " :5 g/l.....128
- Fig.48 : Caractérisation par microscopie électronique par transmission des poudres de dioxyde de cérium obtenues par recristallisation solvothermale à partir d'un "sol" de dioxyde de cérium à 250g/l en milieu basique contenant un adjuvant au solvant: le fluorure de lithium. Effet de la température et de la concentration initiale en LiF (P= 500 bar et t= 4 heures ) .....130
- Fig.49 : Etude par spectroscopie des électrons Auger des profils de concentration en cérium, oxygène, fluor et carbone de deux poudres obtenues par recristallisation solvothermale en présence de LiF...135
- Fig.50 : Caractérisation par microscopie électronique à balayage après frittage à 800°C pendant 6 heures de trois poudres de dioxyde de cérium d'élaboration différente et compactées par pressage à froid sous 1 kbar ( 100 MPa ) .....145

Vu et permis d'imprimer

Talence le 3 mai 1991

Le Président de l'Université Bordeaux I

