



**HAL**  
open science

# Nouveaux oxydes et oxyfluorures divisés à base de cérium à propriétés anti-UV

Laetitia Sronek

► **To cite this version:**

Laetitia Sronek. Nouveaux oxydes et oxyfluorures divisés à base de cérium à propriétés anti-UV. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2007. Français. NNT : 2007BOR13371 . tel-00187026

**HAL Id: tel-00187026**

**<https://theses.hal.science/tel-00187026>**

Submitted on 13 Nov 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

N° D'ORDRE : 3371

# THESE

présentée à

## L'UNIVERSITE BORDEAUX 1

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par

**Laetitia SRONEK**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

SPECIALITE : Physico-Chimie de la Matière Condensée

---

### **Nouveaux oxydes et oxyfluorures divisés à base de cérium à propriétés anti-UV**

---

Soutenue le : 23 Mai 2007

Après avis de :

M. F. ABRAHAM

Professeur - UCCS, Lille

Rapporteur

M. J.-P. JOLIVET

Professeur - LCMCP, Paris

Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. J. L. BOBET

Professeur - ICMCB, Bordeaux

Président

M. C. DELMAS

Directeur de Recherche - ICMCB, Bordeaux

Examineur

M. A. DEMOURGUES

Chargé de Recherche - ICMCB, Bordeaux

Co-directeur de thèse

M. C. LEGEIN

Maître de Conférence - LdOF, Le Mans

Examineur

Membres invités :

M. G. CRINIÈRE

Ingénieur de Recherche - RHODIA, Aubervilliers

M. A. TRESSAUD

Directeur de Recherche - ICMCB, Bordeaux

Co-directeur de thèse



# *Remerciements*

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Institut de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) ; je voudrais donc tout d'abord remercier M. Claude Delmas, directeur de l'institut pour son accueil et pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider mon jury de thèse. Je tiens également à remercier M. Jean Etourneau, directeur de l'Institut à mon arrivée à l'ICMCB en décembre 2003.

Je souhaite évidemment adresser mes remerciements au CNRS et à Rhodia pour leur soutien financier durant ces trois années de thèse. J'adresse ici un remerciement plus particulier à deux personnes du Centre de Recherche d'Aubervilliers dont j'ai pu apprécier le professionnalisme mais également la sympathie : M. Guillaume Crinière pour le suivi de cette thèse ainsi que M. Stéphane Verdier.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à M. Francis Abraham, Professeur à l'UCCS de Lille et à M. Jean-Pierre Jolivet, Professeur au LCMCP de Paris, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail et de le juger.

Je remercie également M. Christophe Legein, Maître de conférence au LdOF du Mans pour avoir non seulement participé à ce jury mais également pour sa précieuse collaboration dans la détermination structurale des composés. Sans sa maîtrise des techniques de RMN du solide, ce travail n'aurait pu aboutir.

Enfin, je témoigne à M. Jean-Louis Bobet, Professeur à l'ICMCB de Bordeaux ma reconnaissance pour avoir jugé ce travail.

Mes plus vifs remerciements s'adressent à M. Alain Demourgues, directeur scientifique de ce travail de thèse. Qu'il reçoive toute ma reconnaissance et ma sympathie pour ces trois années et plus passées ensemble. Je n'oublierai pas son enthousiasme, ses encouragements, son soutien lors de certains coups durs et bien sûr ses qualités tant scientifiques qu'humaines.

Je remercie également M. Alain Tressaud de m'avoir accueilli au sein du groupe des matériaux fonctionnalisés (anciennement groupe des matériaux fluorés) et d'avoir codirigé cette thèse.

Ce travail de thèse n'aurait pu être correctement mené à son terme sans la collaboration précieuse de nombreuses personnes que je tiens vivement à remercier. Merci à Christophe Legein et

à Charlotte Martineau du LdOF mais également à Jean-Yves Buzaré et Monique Body du LPEC du Mans pour leur aide précieuse en RMN du solide. Merci à Mme Yolande Kihn du CEMES de Toulouse pour les mesures EELS. Merci à toute l'équipe de DRX : Eric, Stan et M. Pierre Gravereau pour leurs compétences mais également pour leur sympathie durant ces trois ans. Merci à Alain Wattiaux pour les manipulations Mössbauer, pour son aide dans les interprétations parfois difficiles mais aussi pour sa gentillesse. Merci à Lydia Raison, Michel Lahaye et Patrick Rosa sans qui la formule chimique des composés aurait été très délicate. Merci à Bernard Chevalier, Olivier Nguyen et Mélanie Lamirand pour les mesures magnétiques. Merci à M. Michel Feist de l'Institut für Chemie der Humboldt-Universität de Berlin, Dominique Denux et Philippe Dagault pour les mesures thermiques. Merci à François Guillen pour m'avoir formée aux mesures de réflexion diffuse. Et enfin, merci à Stéphane Toulin pour son aide irremplaçable dans tout travail bibliographique mais également pour sa disponibilité et sa sympathie.

Il est évident que je remercie l'ensemble du groupe au sein duquel j'ai passé ces quelques années. C'est un enrichissement permanent que de rencontrer tant de personnes sympathiques et compétentes. Je citerai notamment Manuel Gaudon, avec lequel j'ai du apprendre à travailler avec des stylos tout mâchonnés lorsque ceux-ci ne disparaissaient pas (mystère que ni Jérôme ni moi n'a pu élucider) et que je salue puisqu'il a réussi à me supporter dans son bureau pendant ma thèse. Je pense également à Jérôme Majimel pour sa gentillesse et ses connaissances en microscopie qui me furent très utiles durant les derniers mois. Merci à tous les deux pour m'avoir aidée et soutenue lors du stress des répétitions de soutenance. Je tiens également à remercier Arnaud, Benjamin et Jérôme pour leur contribution à la synthèse de certains composés. Un merci tout particulier à Jérôme dont j'ai pu apprécié la gentillesse pendant un an et qui a su faire preuve d'une grande rigueur de travail. Je tiens à faire un grand coucou à Myriam pour nos passionnantes discussions sur nos bébés mais également à Anne, Nathalie et Mélanie que j'ai rencontrées à l'ICMCB et avec qui j'ai passé de très agréables moments.

Enfin je ne pourrais achever ces remerciements sans en consacrer une partie à mes parents, mes sœurs et mes grands-parents. Sans eux, jamais je ne serai parvenu non seulement à aller au bout de cette thèse mais également à me lancer dans cette aventure. Ils m'ont toujours encouragé, soutenu et écouté et je ne trouverai jamais de mots assez forts pour leur exprimer mon amour et ma plus profonde reconnaissance. J'ai naturellement une pensée très forte pour celle qui ne m'a jamais quittée et qui, je l'espère du fond du cœur, accepte mes choix de vie passés et futurs...

Avant de clore ces remerciements, je tiens évidemment à remercier mon Jean pour ces 6 années de bonheur (même si la vie comporte des hauts et des bas), pour sa patience dans des moments qu'il sait difficiles et pour son éternel soutien dans mes décisions.

Un merci tout particulier à ma petite Lys-Ange qui me comble de joie et de bonheur et dont la venue parmi nous a su donner un sens tout nouveau à la vie de sa maman...



# Sommaire

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>7</b>
<b><u>CHAPITRE I :</u></b> <b>ETAT DES LIEUX DES OXYDES A BASE DE CERIUM</b> <b>(COMPOSITION, STRUCTURE, MORPHOLOGIE)</b>	<b>9</b>
<b>I.1 INTRODUCTION .....</b>	<b>10</b>
<b>I.2 DESCRIPTION DE LA STRUCTURE FLUORINE .....</b>	<b>10</b>
<b>I.3 PROPRIETES OPTO-ELECTRONIQUES DE CeO<sub>2</sub> .....</b>	<b>12</b>
<b>I.3.a. Propriétés électroniques : diagramme de bandes.....</b>	<b>12</b>
<b>I.3.b. Propriétés optiques .....</b>	<b>13</b>
<b>I.3.c. Evolution de l'indice de réfraction et du gap optique dans CeO<sub>2</sub>.....</b>	<b>13</b>
<b>I.4 SYNTHESSES ET PROPRIETES DES NANOPARTICULES DE</b> <b>CeO<sub>2</sub> .....</b>	<b>15</b>
<b>I.4.a. Effet de la taille des particules sur les propriétés d'absorption dans l'UV-</b> <b>visible.....</b>	<b>15</b>
<b>I.4.b. Morphologie des nanoparticules de CeO<sub>2</sub> et propriétés d'absorption dans</b> <b>l'UV-visible .....</b>	<b>17</b>
<b>I.5 OXYDES A BASE DE CERIUM IV ET D'ELEMENTS</b> <b>DIVALENTS.....</b>	<b>24</b>
<b>I.6 OXYDES A BASE DE CERIUM IV ET D'ELEMENTS</b> <b>TETRAVALENTS. ....</b>	<b>26</b>
<b>I.6.a. Oxydes mixtes à base de cérium et de zirconium .....</b>	<b>27</b>
<b>I.6.b. Oxydes mixtes à base de cérium et d'étain .....</b>	<b>31</b>



**I.7 CONCLUSION ..... 33**

**CHAPITRE II :  
SYNTHESE ET ETUDE STRUCTURALE D'OXYDES ET  
OXYFLUORURES A BASE DE CERIUM ET DE CALCIUM 37**

**II.1 INTRODUCTION ..... 39**

**II.2 SYNTHESE DES OXYDES ET OXYFLUORURES A BASE DE  
CERIUM ..... 39**

**II.2.a. Oxydes à base de cérium et de calcium..... 40**

**II.2.b. Oxyfluorures à base de cérium et de calcium ..... 40**

**II.3 ANALYSE ELEMENTAIRE..... 41**

**II.4 MORPHOLOGIE, TAILLE ET COMPOSITION CHIMIQUE DES  
NANOPARTICULES ..... 44**

**II.4.a. Microscopie électronique en transmission (MET)..... 44**

**II.4.b. Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS)..... 45**

**II.5 PROPRIETES MAGNETIQUES..... 47**

**II.6 COMPORTEMENT THERMIQUE DES OXYDES ET  
OXYFLUORURES A BASE DE CERIUM ET DE CALCIUM..... 52**

**II.6.a. Analyse thermogravimétrique..... 53**

**II.6.b. Analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse..... 54**

**II.7 DIFFRACTION DES RAYONS X SUR POUDRE : ETUDE  
STRUCTURALE ET TAILLE DES CRISTALLITES..... 56**

**II.7.a. Evolution des paramètres de maille et de la taille des cristallites ..... 57**

**II.7.b. Observation de la phase CaF<sub>2</sub> ..... 64**

**II.8 ESTIMATION DES DISTANCES CATION-ANION A PARTIR DU  
MODELE DE BROWN-ALTERMATT..... 73**

---

<b>II.9 ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU FLUOR (RMN <sup>19</sup>F).....</b>	<b>75</b>
<b>II.10 PROPRIETES ANTI-UV .....</b>	<b>88</b>
<b>II.11 CONCLUSION.....</b>	<b>92</b>

**CHAPITRE III :**  
**EFFET DE LA SUBSTITUTION DU ZIRCONIUM ET DE L'ETAIN DANS DES OXYDES ET OXYFLUORURES A BASE DE CERIUM ET DE CALCIUM** **95**

<b>III.1 INTRODUCTION .....</b>	<b>97</b>
<b>III.2 SYNTHESE DES OXYDES ET OXYFLUORURES A BASE DE CERIUM .....</b>	<b>98</b>
<b>III.3 DETERMINATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES OXYDES ET OXYFLUORURES A BASE DE CERIUM, CALCIUM ET ZIRCONIUM.....</b>	<b>98</b>
<b>III.3.a. Analyse élémentaire .....</b>	<b>98</b>
<b>III.3.b. Comportement magnétique.....</b>	<b>101</b>
<b>III.3.c. Etude RMN .....</b>	<b>102</b>
III.3.c.1. RMN <sup>19</sup> F	102
III.3.c.2. RMN <sup>23</sup> Na	103
<b>III.4 ANALYSE STRUCTURALE DES OXYDES ET OXYFLUORURES A BASE DE CERIUM, CALCIUM ET ZIRCONIUM.....</b>	<b>104</b>
<b>III.5 DETERMINATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES OXYDES ET OXYFLUORURES A BASE DE CERIUM, CALCIUM ET ETAIN .....</b>	<b>113</b>
<b>III.5.a. Analyse thermique .....</b>	<b>113</b>
<b>III.5.b. Analyse élémentaire.....</b>	<b>114</b>

III.5.c. Observation des particules de $Ce_{0,61}Ca_{0,19}Sn_{0,20}O_{1,77}F_{0,08}$ et homogénéité cationique à l'échelle nanométrique.....	117
III.5.d. Comportement magnétique.....	118
<b>III.6 ANALYSE STRUCTURALE DES OXYDES ET OXYFLUORURES A BASE DE CERIUM, CALCIUM ET ETAIN.....</b>	<b>119</b>
<b>III.7 ETUDES RMN.....</b>	<b>123</b>
III.7.a. RMN $^{19}F$ .....	123
III.7.b. RMN $^{23}Na$ .....	127
III.7.c. RMN $^{119}Sn$ .....	128
<b>III.8 ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER (<math>^{119}Sn</math>) .....</b>	<b>132</b>
<b>III.9 INFLUENCE DES CATIONS SUBSTITUANTS SUR LES PROPRIETES ANTI-UV .....</b>	<b>135</b>
<b>III.10 CONCLUSION .....</b>	<b>137</b>
<b><u>CHAPITRE IV :</u></b>	
<b>SUR DE NOUVEAUX OXYFLUORURES A BASE DE CERIUM TETRAVALENT</b>	<b>141</b>
<b>IV.1 INTRODUCTION .....</b>	<b>143</b>
<b>IV.2 SYNTHÈSE DES OXYFLUORURES DE CERIUM ET ANALYSE ELEMENTAIRE .....</b>	<b>143</b>
IV.2.a. Mode opératoire .....	143
IV.2.b. Détermination du taux de fluor .....	144
<b>IV.3 COMPORTEMENT THERMIQUE DES OXYFLUORURES DE CERIUM .....</b>	<b>145</b>
IV.3.a. Analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse de l'échantillon Ce2B (sans $H_2O_2$ , $T_{calc.} = 400^\circ C$ , $F/Ce = 0,15$ (1)) .....	145

---

IV.3.b. Analyse thermogravimétrique des échantillons Ce1B, Ce1C, Ce2B et Ce2C .....	146
IV.3.c. Analyse thermique différentielle de l'échantillon Ce2B .....	148
<b>IV.4 ANALYSE STRUCTURALE DES OXYFLUORURES DE CERIUM .....</b>	<b>149</b>
IV.4.a. Diffraction des RX des échantillons après calcination à l'air .....	149
IV.4.b. Diffraction des RX de l'échantillon Ce2B après traitement sous argon à 600°C .....	151
<b>IV.5 COMPORTEMENT MAGNETIQUE DES OXYFLUORURES DE CERIUM .....</b>	<b>154</b>
<b>IV.6 ETUDE DE L'ENVIRONNEMENT LOCAL DES IONS FLUORURES DANS LES OXYFLUORURES DE CERIUM PAR LA RMN DU <sup>19</sup>F.....</b>	<b>156</b>
<b>IV.7 MORPHOLOGIE ET TAILLE DES PARTICULES OBSERVEES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION.....</b>	<b>161</b>
<b>IV.8 EVOLUTION DES PROPRIETES D'ABSORPTION DANS LA GAMME UV-VISIBLE .....</b>	<b>169</b>
<b>IV.9 CONCLUSION .....</b>	<b>172</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>175</b>
<b>ANNEXES</b>	<b>179</b>
ANNEXE 1 : DIFFRACTION DES RAYONS X SUR POUDRE .....	181
ANNEXE 2 : RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN) .....	185
ANNEXE 3 : SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER.....	189



## Introduction générale

Les rayonnements ultraviolets, visibles et infrarouges constituent l'ensemble des rayonnements émis par le soleil. Malgré la faible proportion des rayonnements ultraviolets (8 %) émis par le soleil comparativement aux rayonnements visibles (39 %) et infrarouges (53 %), ces rayons de par leur forte énergie, interagissent avec les molécules organiques. Ils peuvent donc causer au niveau de l'organisme de sérieuses dégradations ou lésions cellulaires.

Il existe 4 types de rayonnements ultraviolets : UV-A (315 - 400 nm), UV-B (280 - 315 nm), UV-C (200 - 280 nm) et VUV (ultraviolet du vide, 100 - 200 nm). Les rayonnements UV-C et VUV les plus nocifs sont complètement filtrés par l'atmosphère alors que seule une partie des UV-A et UV-B est filtrée par la couche d'ozone. Responsables du bronzage, ces rayonnements peuvent également être à l'origine de brûlures, de production de radicaux libres dans les cellules, de vieillissement de la peau ou encore de l'apparition de cancers cutanés. Depuis une vingtaine d'années, l'alerte est donnée face à la diminution de la couche d'ozone. Sa fragilisation entraîne une pénétration plus importante des rayonnements UV. Ceci justifie les nombreux travaux portant sur de nouveaux matériaux à propriétés anti-UV de plus en plus performants.

Différents types de filtres permettent de lutter efficacement contre les rayonnements ultraviolets. Les filtres organiques, constitués de molécules organiques (benzophènes, aminobenzoates) sont souvent à l'origine d'allergie et sont peu stables car sensibles à la photodégradation. Les filtres inorganiques, sont aujourd'hui très largement utilisés. ZnO et TiO<sub>2</sub> absorbant des rayonnements d'énergie supérieure à 3,1 eV interviennent très souvent dans la formulation des crèmes solaires. L'inconvénient majeur de ces filtres réside dans leur indice de réfraction élevé (2,1 pour ZnO et 2,7 pour TiO<sub>2</sub>) qui confère au matériau une coloration blanche. Un autre inconvénient est leur forte propriété photocatalytique génératrice de radicaux libres ce qui entraîne alors une dégradation de la matrice organique.

CeO<sub>2</sub>, caractérisé par une forte absorption dans l'UV (gap optique à 3,2 eV) et un indice de réfraction moyen de 2,45 présente au contraire une activité photocatalytique très réduite comparativement à TiO<sub>2</sub> et ZnO ce qui le rend particulièrement intéressant dans la protection contre les UV. En vue de mettre au point un filtre inorganique anti-UV efficace répondant au cahier des charges suivant : absorption dès 3,1 eV, absorption des UV-A et UV-

B, absence d'absorption dans le visible et faible indice de réfraction (diffusion très faible), il est apparu très intéressant de travailler sur des composés mixtes à base de cérium.

La réunion des composés  $\text{CeO}_2$  et  $\text{CaF}_2$ , cristallisant tous deux dans la structure de type fluorine avec des paramètres de maille très proches pourrait conduire à des propriétés d'absorption dans l'UV avec un indice de réfraction abaissé par rapport à la cérine pure puisque les ions fluorures créent des liaisons plus ioniques et sont très peu polarisables. Cependant, malgré la très grande proximité des caractéristiques structurales de ces composés, aucune étude précédente ne mentionne la formation d'une solution solide entre  $\text{CeO}_2$  et  $\text{CaF}_2$ . Nous verrons qu'en effet, le système ternaire  $\text{CeO}_2\text{-CaO-CaF}_2$  doit être pris en compte pour la synthèse d'oxyfluorures à base de cérium et de calcium.

Après quelques rappels sur les caractéristiques optoélectroniques de  $\text{CeO}_2$ , la première partie de ce manuscrit sera consacrée à l'étude de l'influence de cations substituants dans la cérine mais aussi de la taille des particules sur les propriétés d'absorption dans l'UV-visible illustrées par plusieurs exemples de composés mixtes à base de cérium.

Dans une seconde partie, la synthèse des oxydes  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$  et oxyfluorures  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x-y/2}\text{F}_y$  préparés par coprécipitation en milieu fortement basique sera présentée. La composition chimique de ces composés sera rigoureusement déterminée et une étude structurale approfondie (paramètres structuraux, environnement local des ions  $\text{F}^-$ ) devrait nous permettre de corrélérer l'évolution de la liaison chimique avec les propriétés d'absorption dans l'UV-visible.

La substitution d'ions tétravalents comme l'étain et le zirconium d'électronégativité et de taille différente comparativement aux ions  $\text{Ce}^{4+}$ , permettra alors d'étudier leur influence sur l'environnement local du cérium. La stabilisation des ions fluorures dans ces nouveaux systèmes ternaires sera discutée. Les variations du gap optique de ces composés sera ensuite présentée et commentée en fonction des modifications au niveau de la liaison chimique  $\text{Ce}^{4+}\text{-O}^{2-}$ .

Enfin, des oxyfluorures à base de cérium uniquement ont été préparés selon deux voies de synthèses qui diffèrent par l'oxydation ou non des ions  $\text{Ce}^{3+}$  par le peroxyde d'hydrogène. La morphologie des particules et les propriétés d'absorption de ces nouveaux matériaux seront rigoureusement exposées.

# Chapitre I : Etat des lieux des oxydes à base de cérium (composition, structure, morphologie)

<b>I.1 INTRODUCTION .....</b>	<b>10</b>
<b>I.2 DESCRIPTION DE LA STRUCTURE FLUORINE .....</b>	<b>10</b>
<b>I.3 PROPRIETES OPTO-ELECTRONIQUES DE CeO<sub>2</sub> .....</b>	<b>12</b>
<b>I.3.a. Propriétés électroniques : diagramme de bandes.....</b>	<b>12</b>
<b>I.3.b. Propriétés optiques .....</b>	<b>13</b>
<b>I.3.c. Evolution de l'indice de réfraction et du gap optique dans CeO<sub>2</sub>.....</b>	<b>13</b>
<b>I.4 SYNTHESSES ET PROPRIETES DES NANOPARTICULES DE CeO<sub>2</sub> .....</b>	<b>15</b>
<b>I.4.a. Effet de la taille des particules sur les propriétés d'absorption dans l'UV-visible.....</b>	<b>15</b>
<b>I.4.b. Morphologie des nanoparticules de CeO<sub>2</sub> et propriétés d'absorption dans l'UV-visible.....</b>	<b>17</b>
<b>I.5 OXYDES A BASE DE CERIUM IV ET D'ELEMENTS DIVALENTS.....</b>	<b>24</b>
<b>I.6 OXYDES A BASE DE CERIUM IV ET D'ELEMENTS TETRAVALENTS. ....</b>	<b>26</b>
<b>I.6.a. Oxydes mixtes à base de cérium et de zirconium .....</b>	<b>27</b>
<b>I.6.b. Oxydes mixtes à base de cérium et d'étain .....</b>	<b>31</b>
<b>I.7 CONCLUSION .....</b>	<b>33</b>

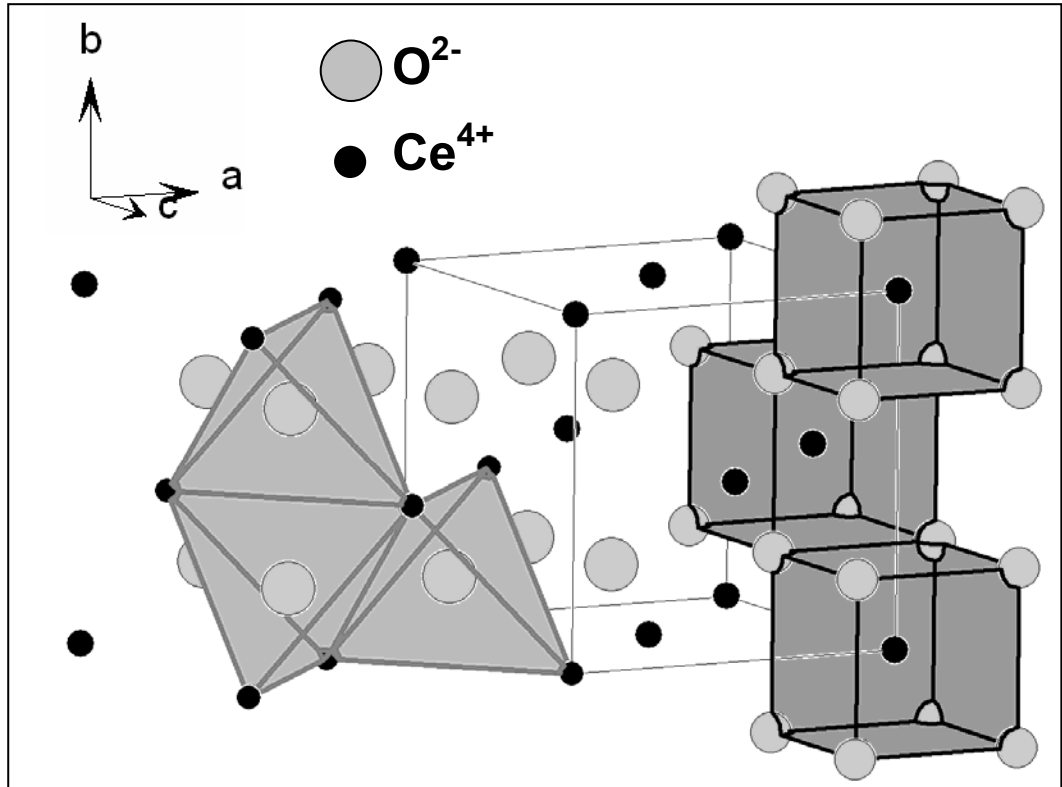


### I.1 Introduction

L'oxyde de cérium est très utilisé dans les verres, céramiques, pigments et glaçures pour ses propriétés optiques. Du fait de son indice de réfraction élevé ( $n_{\text{exp}} = 2,35$  déterminé par des mesures EELS,  $n_{\text{th}} = 2,54$  déterminé par des calculs DFT)<sup>1</sup> associé à une densité importante ( $7,2 \text{ g/cm}^3$ ) et une polarisabilité électronique conséquente due au réseau de cubes partageant des arêtes, il est également utilisé comme opacifiant dans l'industrie des pigments et des émaux en concurrence avec  $\text{TiO}_2$ . L'indice de réfraction moyen est alors considéré comme égal à 2,45.  $\text{CeO}_2$  possède aussi des propriétés anti-UV dues à une bande d'absorption autour de 400 nm. L'industrie verrière est donc très consommatrice d'oxyde de cérium puisqu'il intervient dans la filtration des rayonnements UV mais également dans la décoloration du verre grâce à ses propriétés oxydantes. Dans ce dernier cas, les propriétés oxydantes du cérium IV permettent de supprimer la coloration bleu-vert du verre ordinaire apportée par les ions  $\text{Fe}^{2+}$ . Le fer divalent qui donne une couleur bleue intense est oxydé par le cérium tétravalent en fer trivalent jaune très pale, coloration qui pourra ensuite être éliminée en introduisant un autre élément absorbant fortement cette couleur comme le néodyme. Le cérium tétravalent est également utilisé en tant qu'agent anti-brunissement dans les verres soumis à des irradiations de haute énergie : les ions  $\text{Ce}^{4+}$  agissent comme des pièges à électrons issus de ces radiations et se réduisent en ions  $\text{Ce}^{3+}$  quasi-incolores évitant ainsi la formation de centres colorés responsables de ce brunissement. Seules les propriétés anti-UV des composés à base de cérium ont été étudiées au cours de ce travail de thèse.

### I.2 Description de la structure fluorine

$\text{CeO}_2$  cristallise avec une structure de type fluorine ( $\text{CaF}_2$ ) (groupe d'espace cubique  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ). Cette structure (figure I-1) peut être décrite comme un empilement cubique faces centrées (cfc) d'ions  $\text{Ce}^{4+}$  dans lequel la totalité des sites tétraédriques est occupée par les anions  $\text{O}^{2-}$ . Une autre description consiste à considérer la structure comme un réseau cubique simple d'ions  $\text{O}^{2-}$  dans lequel les ions  $\text{Ce}^{4+}$  occupent un site cubique sur deux, les cubes étant liés entre eux par les arêtes. Chaque maille possède 4 motifs élémentaires. Dans cette structure, les anions sont en coordinence tétraédrique et les cations en coordinence cubique. Les paramètres de maille de  $\text{CeO}_2$  et  $\text{CaF}_2$  sont très proches :  $5,41 \text{ \AA}^2$  et  $5,46 \text{ \AA}^3$  respectivement.



*Figure I-1 : Représentation de la structure de type fluorine*

Les diagrammes de diffraction des rayons X de ces deux phases sont représentés sur la figure I-2. Il est intéressant de remarquer des différences notables au niveau des intensités des raies de diffraction des deux composés. En effet, les raies (200), (222) et (420) ne sont pas visibles sur le diffractogramme de  $\text{CaF}_2$  en raison de leur intensité très faible. Les facteurs de diffusion atomique  $f_{\text{Ca}}$  et  $f_{\text{Ce}}$  sont à l'origine de ces différences d'intensité entre les raies de diffraction des composés  $\text{CaF}_2$  et  $\text{CeO}_2$ .

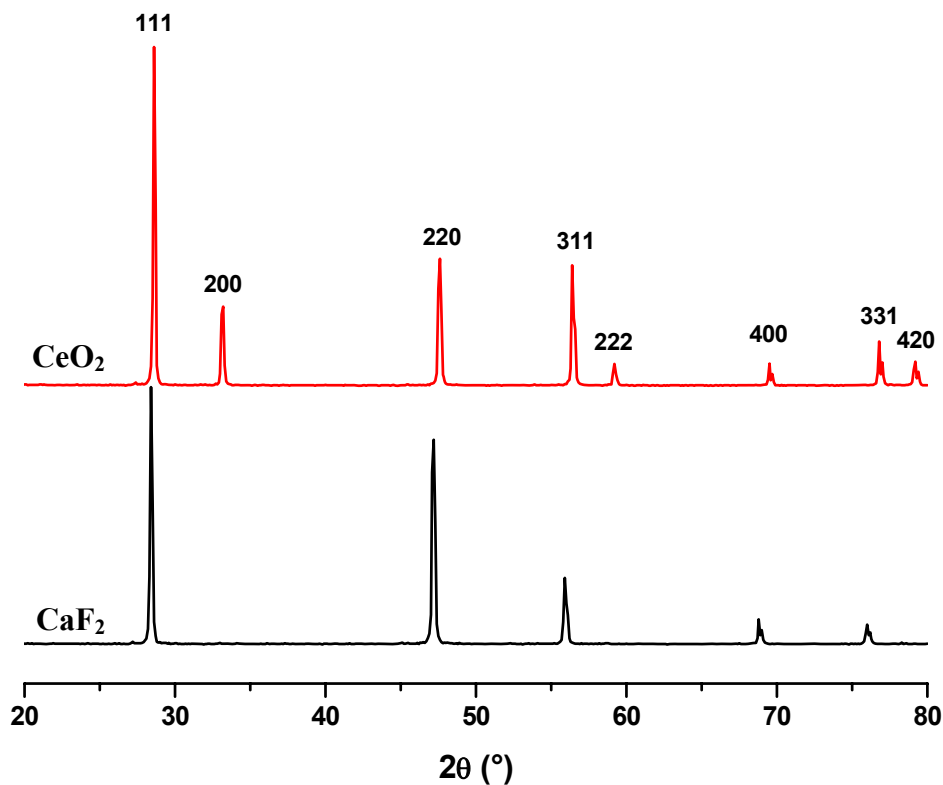


Figure I-2 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre des composés  $\text{CeO}_2$  (rouge) et  $\text{CaF}_2$  (noir)

### I.3 Propriétés opto-électroniques de $\text{CeO}_2$

La connaissance de la structure électronique de l'oxyde de cérium permet d'expliquer les propriétés optiques qui caractérisent ce matériau et l'évolution du gap optique avec la modification de la composition chimique.

#### I.3.a. Propriétés électroniques : diagramme de bandes

La structure électronique de  $\text{CeO}_2$  est représentée sur la figure I-3. La bande de valence est constituée par les orbitales 2p pleines de l'oxygène et la bande de conduction par les orbitales 5d vides du cérium. Ces deux bandes sont séparées d'environ 6 eV et les niveaux 4f vides se situent à environ 3 eV au-dessus de la bande de valence.<sup>4</sup>

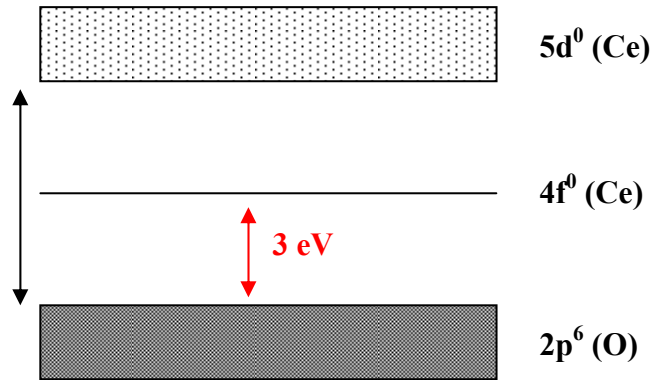


Figure I-3 : Représentation de la structure électronique de CeO<sub>2</sub>

### I.3.b. Propriétés optiques

CeO<sub>2</sub> présente des propriétés d'absorption dans l'UV dues à sa structure électronique. La transition responsable du seuil d'absorption de CeO<sub>2</sub> autour de 3 eV (~ 400 nm) est attribuée à un transfert de charge entre les orbitales 2p pleines de l'oxygène et les niveaux 4 f vides du cérium (figure I-3).

Cependant CeO<sub>2</sub> présente généralement une légère coloration jaune due à une faible absorption dans le visible. Par ailleurs comme TiO<sub>2</sub>, le dioxyde de cérium présente un indice de réfraction élevé de l'ordre de 2,45<sup>1</sup>. Pour diverses applications industrielles, un vif intérêt est porté sur le matériau CeO<sub>2</sub> depuis plusieurs années, visant à éviter toute coloration jaunâtre et à diminuer l'indice de réfraction pour obtenir une meilleure transparence dans le visible. Pour cela, de nombreux composés ont déjà été caractérisés et ces études ont montré l'importance de la taille des particules ainsi que la nature des éléments chimiques utilisés en tant qu'ions substituants dans la cérine.

### I.3.c. Evolution de l'indice de réfraction et du gap optique dans CeO<sub>2</sub>

La couleur d'un matériau dépend de son gap optique et plus précisément dans le cas de CeO<sub>2</sub> de la transition associée au transfert de charge 2p (O) → 4f (Ce). Un anti-UV idéal possède un gap optique à 3,1 eV (400 nm) sans absorption résiduelle dans le visible. L'expérience montre avec CeO<sub>2</sub> que malgré un gap optique de 3,2 eV,<sup>1</sup> il possède un pied de bande d'absorption dans le visible responsable de sa coloration jaune. Pour obtenir un anti-UV efficace, il faut déplacer le gap optique par la modification chimique du composé. Ainsi,

beaucoup d'études ont porté sur la substitution d'éléments divalents comme le calcium ou le zinc au cérium IV. La substitution peut également avoir lieu au niveau des anions comme le fluor, plus électronégatif que l'oxygène.

La transparence, quant à elle, est améliorée en diminuant l'indice de réfraction pour obtenir un minimum de diffusion. L'origine physique de la diffusion est l'interaction entre une onde électromagnétique et un édifice moléculaire. La diffusion dépend de plusieurs paramètres tels que le facteur de forme et notamment la taille des particules mais aussi la différence entre l'indice de réfraction du matériau et celui de la matrice. Comme illustré sur la figure I-4, lorsque la taille des objets est approximativement inférieure à  $\lambda/2$ , la diffusion diminue. Ainsi la diffusion sera très faible voire nulle pour des particules nanométriques.

Idéalement une poudre est transparente lorsque l'indice de réfraction des particules est le même que celui du milieu environnant. La nature de l'élément chimique impliqué dans un type de liaison peut contribuer à diminuer l'indice de réfraction du matériau. La polarisabilité électronique est proportionnelle à la permittivité relative du matériau, l'indice de réfraction étant égale à la racine carrée de la permittivité relative, si on considère que la perméabilité relative est égale à 1. Il est donc possible d'introduire dans le matériau des éléments à faible polarisabilité comme par exemple le fluor afin de diminuer l'indice de réfraction du composé. Notons que le fluor de par sa forte électronégativité apparaît également comme un bon candidat pour augmenter le gap optique de  $\text{CeO}_2$  en créant des liaisons à caractère plutôt ionique et en stabilisant la bande de valence à caractère anionique.

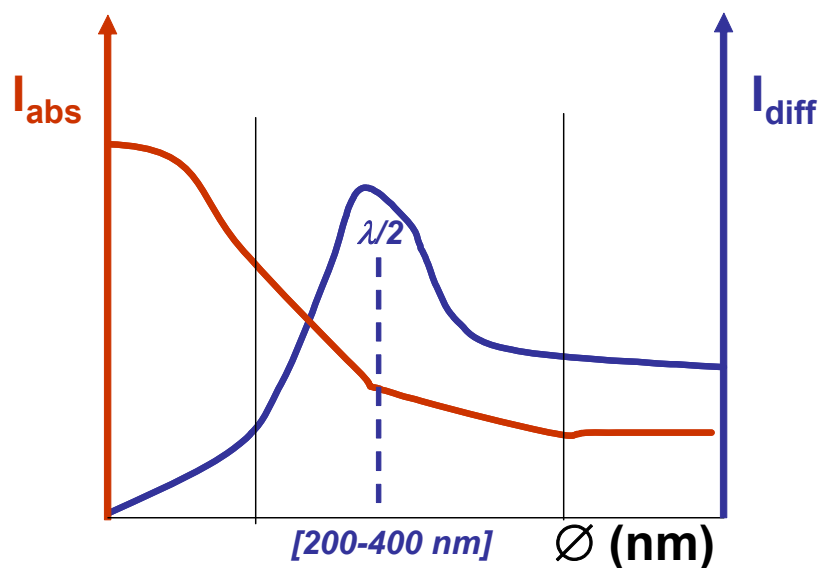


Figure I-4 : Influence de la taille des particules sur la diffusion de la lumière.

## I.4 Synthèses et propriétés des nanoparticules de CeO<sub>2</sub>

De nombreuses techniques ont déjà été développées pour la synthèse de nanoparticules de CeO<sub>2</sub>. Les méthodes de synthèses par voie hydrothermale, micelles inverses, sonochimie, pyrolyse, micro-ondes ou encore précipitation peuvent être citées.

### I.4.a. Effet de la taille des particules sur les propriétés d'absorption dans l'UV-visible

Les propriétés optiques de nanoparticules de CeO<sub>2</sub> ont été étudiées par Tsunekawa et al.<sup>5,6</sup> Il a en effet été montré dans ces travaux que la transition optique autour de 400 nm se déplace vers les plus faibles longueurs d'onde lorsque la taille des particules tend vers des valeurs très faibles de l'ordre de 3 - 1 nm (figure I-5). L'objectif était dans ce cas précis de ne filtrer que les UVB et C et d'accéder à un gap optique vers 320 nm (3,9 eV). Ces études ont été réalisées sur des particules nanométriques (3,2 - 2,2 nm) en suspension et sur des films minces (100 - 200 nm)<sup>6</sup> de CeO<sub>2</sub>. Un déplacement du gap optique vers la frontière des UVA - UVB (320 nm) est observé dans les 2 cas, associé selon les auteurs, à un changement de valence des ions cérium. Ils ne considèrent jamais des phénomènes de confinement quantique car la taille des cristallites reste toujours supérieure à deux fois le rayon critique de Bohr pour l'oxyde de cérium. Une étude ultérieure a confirmé, sur la base de mesures XPS, un taux de Ce<sup>3+</sup> croissant avec la diminution de taille des particules (tableau I-1).<sup>6</sup>

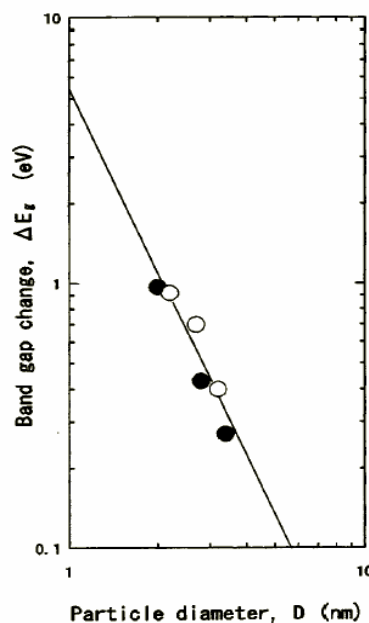


Figure I-5 : Variation du gap optique en fonction de la taille des particules

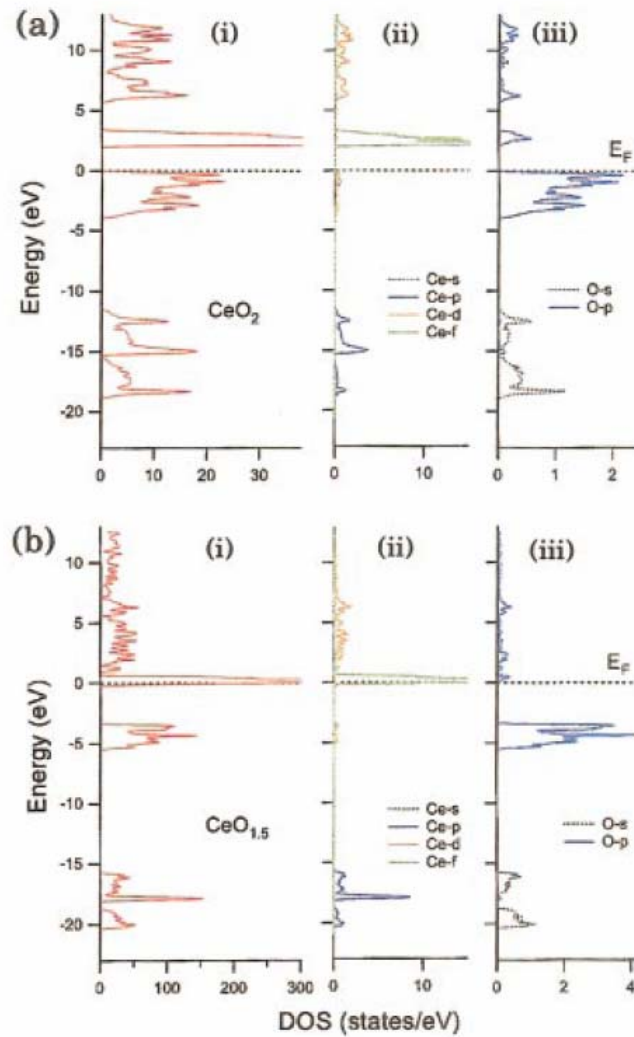
## Etat des lieux des oxydes à base de cérium (composition, structure, morphologie)

*Tableau I-1 : Rapports d'intensité  $r_1$  et  $r_2$  et valence des ions cérium en fonction du diamètre des particules où  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_3$  et  $I_4$  représentent respectivement les intensités des pics XPS de  $Ce^{4+} 3d_{5/2}$ ,  $Ce^{3+} 3d_{5/2}$ ,  $Ce^{4+} 3d_{3/2}$  et  $Ce^{3+} 3d_{3/2}$  et  $V$ , la valence effective du cérium ( $r = (r_1+r_2)/2$ ).*

Diamètre (nm)	$r_1 = I_2/(I_1+I_2)$	$r_2 = I_4/(I_3+I_4)$	$V = 4-r$
$3,8 \pm 0.6$	0,46	0,42	3,56
$3,0 \pm 0.4$	0,64	0,52	3,42
$2,2 \pm 0.3$	0,80	0,88	3,16

Les calculs de densité d'état et de structure de bande montrent que l'écart énergétique 2p – 4f augmente clairement de  $CeO_2$  à  $Ce_2O_3$  avec une réduction nette de la largeur de bande de valence associée aux orbitales 2p de l'oxygène qui traduit une diminution de la covalence de la liaison Ce-O (Figure I-6).<sup>6</sup> Ainsi, l'augmentation du gap optique de 3,2 eV pour des tailles de particules de 10 - 20 nm à 4,2 eV pour des tailles de particules de 2 nm s'explique par le taux croissant en cérium III au sein des composés.

On peut néanmoins regretter qu'aucune mesure magnétique n'ait été effectuée en vue de doser le taux de cérium III global.



**Figure I-6 :** Calculs des courbes de densités d'état (DOS) et de structure de bande pour (a)  $\text{CeO}_2$  et (b)  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  : densité d'état totale (i) et densité d'état partielle du cérium (ii) et de l'oxygène (iii).

#### I.4.b. Morphologie des nanoparticules de $\text{CeO}_2$ et propriétés d'absorption dans l'UV-visible

De nombreux travaux ont montré que la préparation d'oxydes à base de cérium à partir de nitrates de cérium III conduit à la formation de particules nanométriques sous forme d'aiguilles ou présentant des facettes hexagonales. Parmi les nombreuses méthodes de synthèse, la précipitation a davantage été utilisée, en raison d'une mise en œuvre plus simple. Parmi les paramètres de synthèse, le pH, la température, le temps de vieillissement et les conditions oxydantes qui peuvent être soit le taux d'oxygène ( $\text{O}_2/\text{N}_2$ ) dans l'atmosphère soit



## Etat des lieux des oxydes à base de cérium (composition, structure, morphologie)

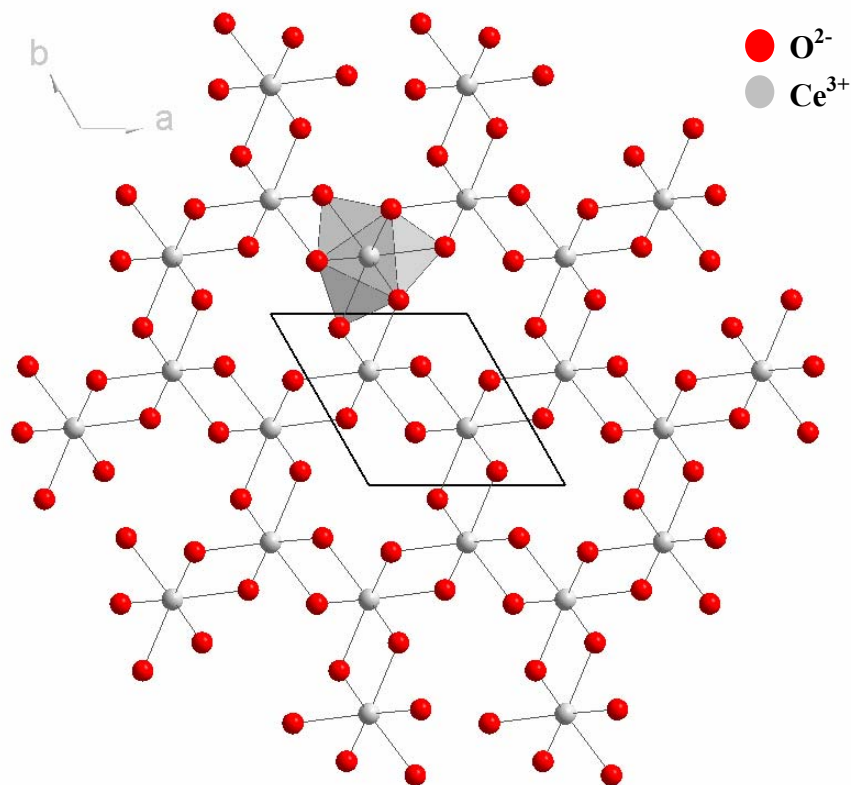
l'oxydation des ions  $Ce^{3+}$  en ions  $Ce^{4+}$  par une solution d' $H_2O_2$ , induisent une forme spécifique des particules.

L'impact de la température et du rapport  $O_2/N_2$  dans l'atmosphère a été étudié par Chen et Chang sur les particules de  $CeO_2$  synthétisées par précipitation dans des conditions hydrothermales et plus particulièrement la taille, la forme des particules ainsi que les propriétés d'absorption dans l'UV.<sup>7</sup> La taille des particules croît avec l'augmentation de la température ou la réduction des conditions oxydantes. Par ailleurs en ce qui concerne la forme des particules, lorsque la température du milieu réactionnel augmente de  $30^\circ C$  à  $90^\circ C$ , les particules initialement de forme plutôt carrée deviennent hexagonales. De plus, lorsque la synthèse est réalisée dans un milieu pauvre en oxygène, toutes les particules sont sous forme hexagonale alors que dans un milieu riche en oxygène ( $> 50\%$ ), un mélange de particules hexagonales et sous forme d'aiguilles est obtenu. L'effet de la taille des particules sur le gap optique, montre un blueshift c'est-à-dire un déplacement vers les plus petites longueurs d'onde lorsque la taille des particules décroît et donc lorsque la température du milieu réactionnel diminue. L'effet de la forme des particules sur les propriétés d'absorption dans l'UV a été montré dans une étude sur des nanoparticules de  $CeO_2$  obtenues par précipitation à  $70^\circ C$  suivie d'un vieillissement à une température  $T$ .<sup>8</sup> Des particules sous forme d'aiguilles ont été observées lorsque la maturation (20h) a lieu à une température inférieure à  $50^\circ C$  alors que des particules hexagonales sont obtenues à l'issue d'une maturation à une température supérieure à  $50^\circ C$ .

Cette étude rappelle celle de Yamashita et al.<sup>9</sup> qui concerne l'influence du pH sur la morphologie des particules. En effet pour un  $pH > 8$ , les nanoparticules de  $CeO_2$  ont une forme d'aiguilles alors que pour un pH plus acide, ( $pH < 8$ ) les particules sont sphériques. L'évolution des propriétés dans l'UV selon la taille et la forme des particules issues de la précipitation a également été examinée. Les particules sous forme d'aiguilles présentent un redshift c'est-à-dire un déplacement vers les plus grandes longueurs d'onde comparativement aux particules hexagonales. Alors que Tsunekawa et al. attribuent le blueshift à l'augmentation de la concentration en lacunes d'oxygène due à un taux de  $Ce^{3+}$  plus élevé pour les particules de plus petite taille,<sup>6</sup> les propriétés d'absorption optiques des particules de  $CeO_2$  préparées par cette voie de synthèse évoluent en sens inverse. En effet, des mesures XPS ont montré que les aiguilles présentent des taux en  $Ce^{3+}$  et donc des taux de lacunes anioniques plus élevés et cependant, ces particules présentent un gap optique de plus faible énergie ce qui se traduit par un redshift. On peut regretter également l'absence de mesures magnétiques pour la détermination précise du taux de cérium III. Toutefois, selon les auteurs,

la compréhension d'une corrélation morphologie des particules – propriétés d'absorption dans l'UV-visible nécessite encore de profondes réflexions.

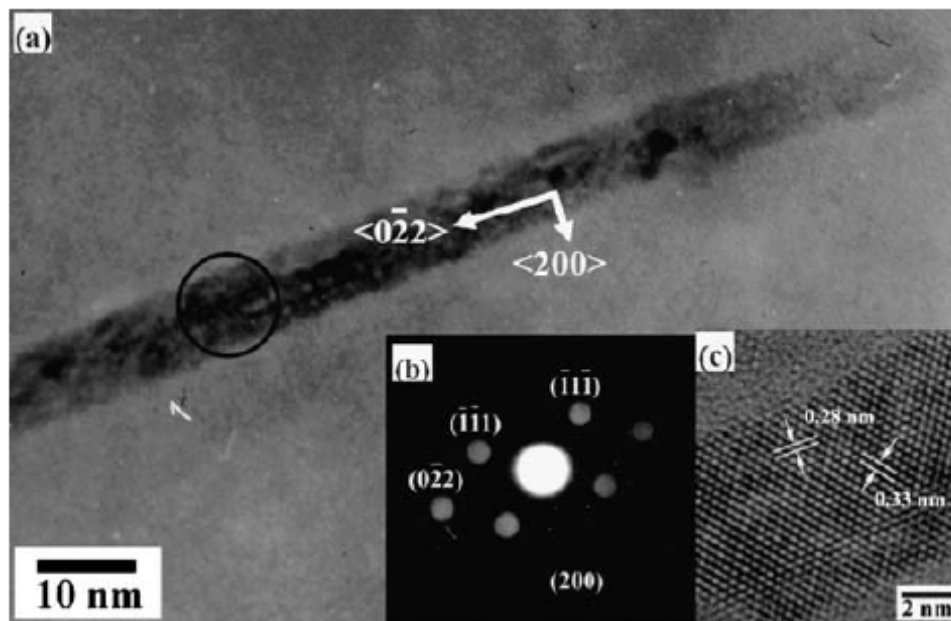
Pour résumer ces différents travaux, les particules nanométriques d'oxydes à base de cérium sous forme d'aiguilles sont majoritairement stabilisées à  $\text{pH} > 8$  dans des conditions oxydantes (mélange  $\text{O}_2/\text{N}_2 > 50\%$  ou présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et à basse température ( $< 50^\circ\text{C}$ ). Selon Yamashita, cette anisotropie à  $\text{pH} > 8$  résulte d'une transformation topotactique de l'hydroxyde  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  (figure I-7) par un mécanisme d'hydrolyse – déprotonation - oxydation conduisant à la formation du complexe  $[\text{Ce}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_y]^{(4-x)+}$  et finalement à l'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$ .<sup>10-12</sup> Une réaction topotactique consiste en une réaction de dissolution de la phase initiale suivie d'une réaction de précipitation de la nouvelle phase, la structure cristalline du composé final présentant une certaine similitude avec le composé initial. Il en résulte alors des relations simples entre les axes cristallographiques des deux structures. Ainsi, à l'issue de cette transformation topotactique, les particules de  $\text{CeO}_2$  conservent la forme de leur précurseur  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  c'est-à-dire qu'elles se présentent sous la forme d'aiguilles.



**Figure I-7 : Représentation de la structure de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$**

## Etat des lieux des oxydes à base de cérium (composition, structure, morphologie)

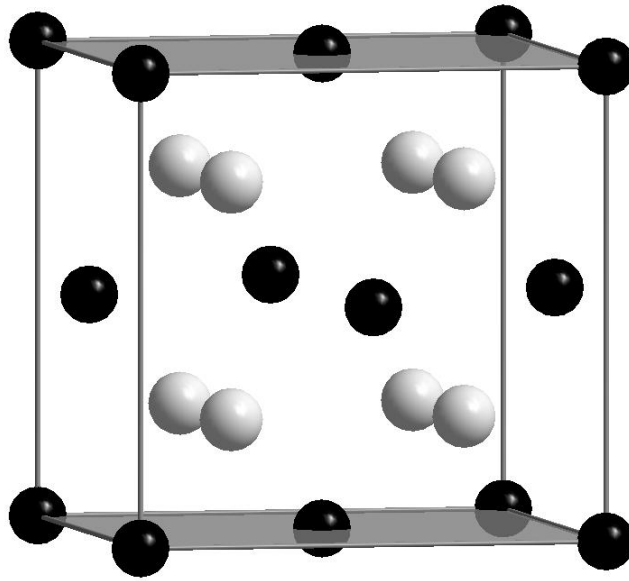
Toujours selon Yamashita, en milieu acide, les particules d'oxyde de cérium sont plutôt sphériques résultant d'un mécanisme de dissolution - recristallisation. Les aiguilles de  $\text{CeO}_2$  cristallisent dans la structure de type fluorine. Les plans (200) ( $d_{200} = 0,27 - 0,28 \text{ nm}$ ) sont souvent observés et croissent le long de la direction  $\langle 0\bar{2}2 \rangle$ . Les plans (111) ( $d_{111} = 0,32 - 0,33 \text{ nm}$ ) et (200) sont facilement identifiables sur les clichés MET réalisés sur les aiguilles de  $\text{CeO}_2$  préparées par Chen et Chang (figure I-8).<sup>8</sup>



**Figure I-8 : a) Cliché MET d'une nanoparticule de  $\text{CeO}_2$  sous forme d'aiguille, b) cliché de diffraction électronique de la région encerclée et c) cliché HRTEM de la région encerclée. Le faisceau d'électron est parallèle à la direction  $[011]$ .**<sup>8</sup>

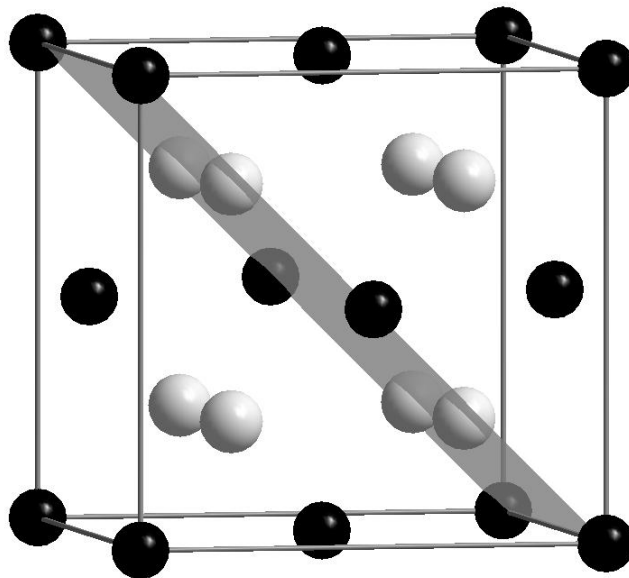
Les propriétés structurales, la nature et le nombre total de groupements moléculaires par unité de surface des plans  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  et  $\{111\}$  permettent de proposer des explications quant à la formation de telles morphologies et plus particulièrement à l'observation de tels plans. Comme illustré sur la figure I-9, les plans  $\{001\}$  comportent des groupements dicoordinés  $\text{Ce}_2\text{-OH}$  avec 6,8 groupes par  $\text{nm}^2$ . En ce qui concerne les plans  $\{011\}$  et  $\{111\}$ , ils comportent les groupements tricoordinés  $\text{Ce}_3\text{-OH}$  et monocoordinés  $\text{Ce-OH}$  dans des proportions équivalentes. Le plan  $\{011\}$  contient 9,6 groupes par  $\text{nm}^2$  tandis que le plan  $\{111\}$  ne contient que 7,9 groupes par  $\text{nm}^2$ .

- a -

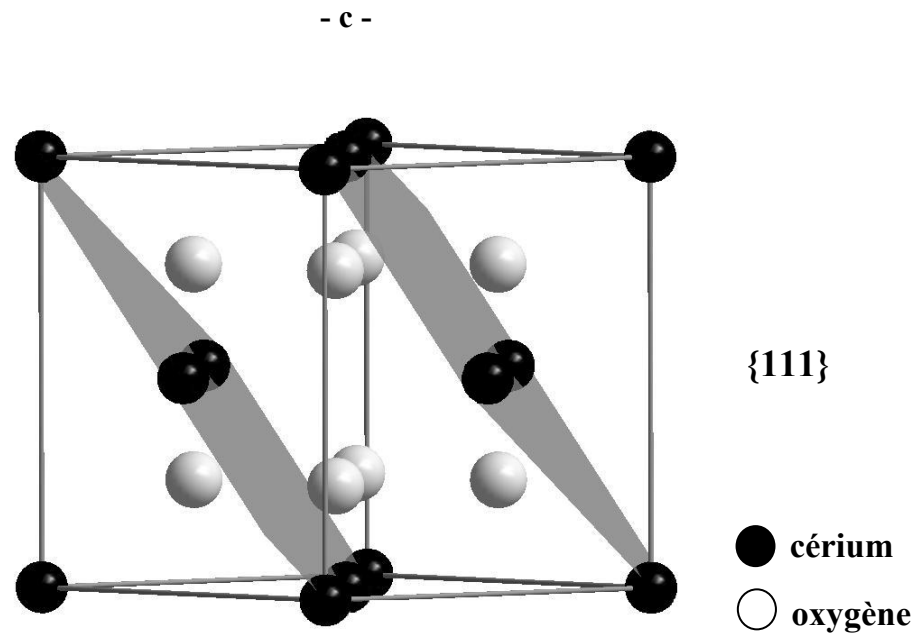


{001}

- b -



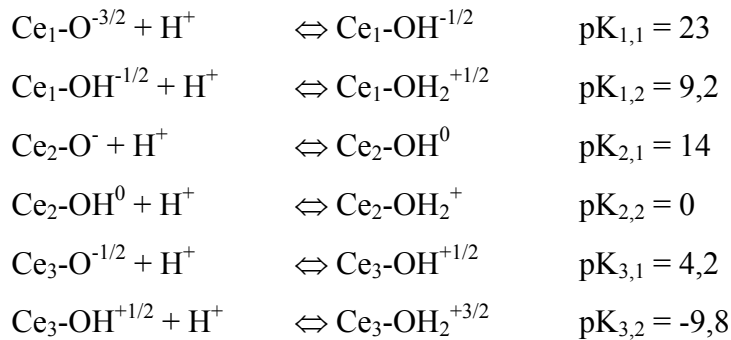
{011}



*Figure I-9 : Représentation des plans a) {001}, b) {011} et c) {111} dans la structure de type fluorine.*

Les charges de surface sont issues d'équilibres acido-basiques et dépendent du pH de la solution et des caractéristiques de la surface (pKa). Pour des ions au cœur d'un solide ionique, la compensation de la charge de ces ions exprimée au sein d'une liaison est définie à partir du concept de valence formelle développé par Pauling :  $v = z/N$  où  $z$  représente le degré d'oxydation du cation et  $N$  sa coordinence au sein de la structure. Cependant pour des groupements hydroxyles de surface, leur charge négative n'est pas toujours compensée par les cations et il en résulte une charge formelle  $\delta$  sur ces groupements. La charge formelle se déduit de l'équation suivante :  $\delta = nv - p$  où  $v$  est la valence formelle de liaison,  $n$  le nombre de cations auxquels le ligand OH est coordonné et enfin  $p$  le nombre de protons du ligand de surface. Le groupe de surface est d'autant plus acide que sa charge formelle  $\delta$  est positive. L'acidité des groupements de surface peut être prédit par le modèle de complexation multisite (MUSIC). Ce modèle développé par Hiemstra et al.<sup>13</sup> repose sur la coordination des hydroxyles et permet de prévoir les constantes d'acidité théoriques de chaque site grâce à des considérations électrostatiques.

Dans le cas de l'oxyde de cérium, les constantes d'acidités ont été calculées :



Pour des pH très basiques compris entre 9 et 14, le calcul des constantes d'acidité montre que seuls les groupements  $Ce_1-OH^{-1/2}$ ,  $Ce_2-OH^0$  et  $Ce_3-O^{-1/2}$  sont stabilisés à la surface des particules. En se référant à la figure I-9, les groupements neutres  $Ce_2-OH^0$  ne peuvent être stabilisés que sur les plans {100} avec 6,8 groupes/nm<sup>2</sup> et les groupements chargés  $Ce_1-OH^{-1/2}$  et  $Ce_3-O^{-1/2}$  sont quant à eux stabilisés à la fois sur les plans {111} et {110} dont les densités de groupements sont respectivement 7,9 et 9,6 groupes/nm<sup>2</sup>. Les faces {100} et {111} semblent plus facilement réductibles de part la plus grande accessibilité des oxygènes de surface.

Des nanoparticules de CeO<sub>2</sub> présentant des formes hexagonales bien facettées sont obtenues à plus haute température (> 50°C) ou dans une atmosphère plutôt réductrice. Ces particules hexagonales révèlent les faces {100} et {111}, ces dernières étant plus développées.

Par ailleurs, comme ceci a déjà été reporté dans la littérature,<sup>14-16</sup> il est intéressant de mentionner que le paramètre de maille des oxydes de cérium diminue légèrement lorsque la taille des particules augmente suite à une élévation de température ou en présence d'une atmosphère plutôt réductrice (figure I-10).<sup>7</sup>

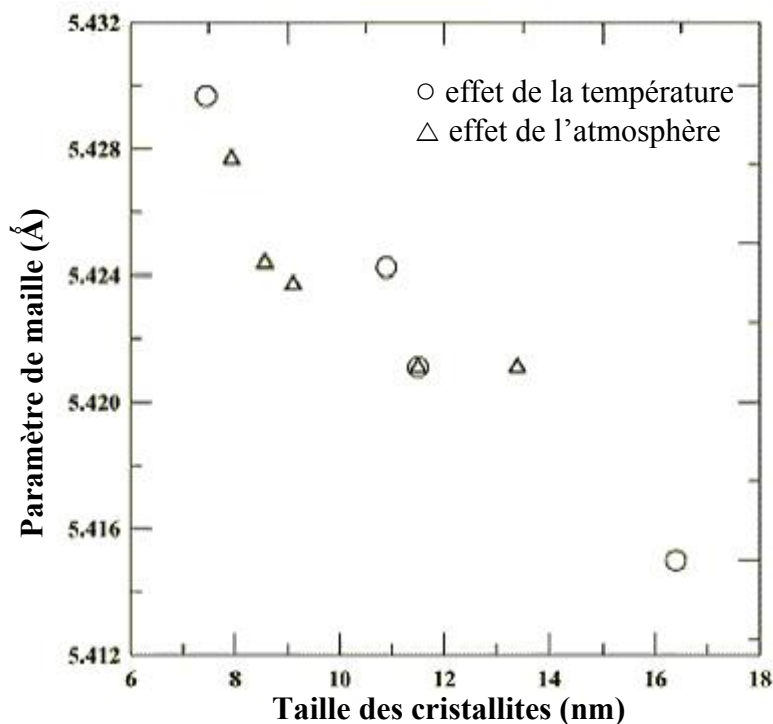


Figure I-10 : Evolution du paramètre de maille de  $CeO_2$  en fonction de la taille des cristallites.

### I.5 Oxydes à base de cérium IV et d'éléments divalents.

Les oxydes à base de cérium dans lesquels les ions divalents comme le calcium ou le zinc sont substitués aux ions  $Ce^{4+}$  montrent des résultats très prometteurs quant aux propriétés d'absorption dans l'UV-visible.

Yamashita et al.<sup>9</sup> ont proposé une synthèse d'oxydes  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x}$  par précipitation en milieu basique à partir d'une solution aqueuse de chlorures de cérium III et de calcium. Lorsque le pH du milieu réactionnel est de 11, la limite de solubilité du calcium dans la cérine se situe aux alentours de 20%. La taille des particules des composés  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x}$  varie entre 5 et 10 nm. En ce qui concerne les propriétés optiques de ces composés incorporés dans un film (polymère), les mesures en transmission ont montré que les composés contenant 20% de calcium présentent une absorption dans l'UV plus efficace et une plus grande transparence dans l'UV-visible que le composé  $CeO_2$  pur synthétisé dans les mêmes conditions. Cette différence peut s'expliquer par un effet de taille puisque les particules de  $CeO_2$  sont beaucoup plus grandes : 40 – 50 nm. Les petites particules se dispersant mieux dans le film, elles

absorbent davantage les UV. Par ailleurs, comme la diffusion de la lumière diminue avec la taille des particules, les particules de  $\text{Ce}_{0,80}\text{Ca}_{0,20}\text{O}_{1,80}$  présentent une meilleure transparence dans l'UV-visible.

Les solutions solides  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$  ont également fait l'objet de nombreuses recherches dans le domaine des SOFC (Solid Oxide Fuel Cells). En effet, la forte conductivité ionique de ces matériaux représente un atout essentiel pour réduire les températures de fonctionnement des piles SOFC. Nous pouvons citer, entre autres, Peng et al.<sup>18</sup> pour leur synthèse par voie de combustion nitrate – citrate. La limite de solubilité des ions  $\text{Ca}^{2+}$  dans la cérine pour cette méthode de synthèse a été définie entre  $x = 0,2$  et  $x = 0,35$ .

Les propriétés structurales et électroniques des composés  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$  ont été étudiées par Rodriguez et al.<sup>18</sup> Les oxydes à base de cérium et de calcium de compositions finales  $\text{Ce}_{0,915}\text{Ca}_{0,085}\text{O}_{1,915}$ ,  $\text{Ce}_{0,83}\text{Ca}_{0,17}\text{O}_{1,83}$  et  $\text{Ce}_{0,71}\text{Ca}_{0,29}\text{O}_{1,71}$  ont été préparés par microémulsion à partir des rapports atomiques initiaux  $\text{Ce}/\text{Ca} = 9, 4$  et  $2$  respectivement. Il apparaît que les synthèses menées à partir des rapports atomiques  $\text{Ce}/\text{Ca} < 2$  conduisent à la formation de plusieurs phases.<sup>19</sup> Les composés calcinés à  $500^\circ\text{C}$  sous air montrent la présence de carbonates de calcium en surface. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) montre l'existence d'une structure cubique de type fluorine pour ces composés. Cependant la largeur des raies de diffraction résultant de tailles de cristallites très petites (taille variant de  $5$  à  $17$  nm pour des températures de calcination de  $25^\circ\text{C}$  à  $900^\circ\text{C}$ ) et de fortes microcontraintes au sein du réseau empêche de détecter une faible distorsion quadratique mise en évidence par la spectroscopie Raman. Pour des températures de calcination supérieures à  $700^\circ\text{C}$ , une ségrégation de la phase  $\text{CaO}$  est observée par DRX pour les composés  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$  avec  $x \geq 0,2$ . Les microcontraintes dans le réseau qui augmentent avec le taux de calcium résultent d'un taux de lacunes anioniques croissant engendré par la substitution aux ions  $\text{Ce}^{4+}$  d'ions de degré d'oxydation inférieur. Enfin, des calculs théoriques couplés à des études XANES (seuils K de l'oxygène et du calcium, seuil  $L_{\text{III}}$  du cérium) ont permis de déduire les densités de charges partielles des ions calcium et cérium. L'évolution des positions relatives des niveaux 4f et 5d montre que dans ces séries, les ions  $\text{Ce}^{4+}$  ont un caractère moins électropositif que dans  $\text{CeO}_2$  pur. Ceci laisse supposer une variation du gap optique vers les plus basses énergies lorsque les ions  $\text{Ca}^{2+}$  sont substitués aux ions  $\text{Ce}^{4+}$ . Cet effet se traduirait alors par un déplacement du front d'absorption lié au transfert de charges  $2p(\text{O}) \rightarrow 4f(\text{Ce})$  vers les plus grandes longueurs d'ondes pour les échantillons  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$  comparativement au front d'absorption de la cérine pure synthétisée dans les mêmes conditions et présentant des tailles de particules semblables. Ce point sera évoqué dans le chapitre II du manuscrit.



Une étude similaire à celle de Yamashita<sup>9</sup> sur les systèmes binaires Ce-Ca a été menée sur les oxydes à base de cérium dans lesquels les ions  $Zn^{2+}$  sont substitués aux ions  $Ce^{4+}$ .<sup>20</sup> Ces composés ont été préparés par co-précipitation à  $pH = 6$  à partir d'une solution aqueuse de chlorures de cérium III et de zinc. Le précipité est séché à  $85^{\circ}C$  pendant une nuit. Les auteurs montrent que la limite de solubilité des ions  $Zn^{2+}$  dans la cérine correspond à la composition  $Ce_{0,44}Zn_{0,56}O_{1,44}$ . La formule chimique  $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-x}$  ne prend en compte que la substitution des ions  $Zn^{2+}$  aux ions  $Ce^{4+}$  et non l'introduction de cations divalents en sites interstitiels comme le laisse supposer les variations surprenantes du paramètre de maille. Les composés  $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-x}$  avec  $x = 0,078$  et  $x = 0,348$  comparés à la cérine pure montre des propriétés similaires au niveau de l'absorption dans l'UV et de la transparence dans l'UV-visible.

Enfin, de petites tailles de cristallites (8 – 12 nm) ont également été obtenues en substituant les ions  $Mn^{2+}$  aux ions  $Ce^{4+}$  dans la cérine par co-précipitation en milieu alcalin ( $pH = 9$ ) à partir de nitrates de cérium III et de manganèse II.<sup>21</sup> Le précipité est calciné à  $600^{\circ}C$  à l'air pendant 6h. La taille des cristallites diminue d'autant plus que le taux d'ions manganèse est élevé. Les composés de formule chimique générale  $Ce_{1-x}Mn_xO_{2-x}$  conserve la structure de type fluorine et la limite de solubilité des ions  $Mn^{2+}$  dans la cérine se situe, d'après les auteurs, aux alentours de  $x = 0,24$ .

*A propos de la substitution d'éléments trivalents, on peut citer les calculs théoriques relatifs à l'introduction d'ions  $Mn^{3+}$  ou  $Fe^{3+}$  dans  $ZrO_2$ <sup>22</sup> ou encore l'étude du système  $MnO_x-CeO_2$  pour ses propriétés catalytiques.<sup>23</sup> Il faut néanmoins souligner que si les travaux autour de la substitution des ions  $Fe^{3+}$  ou  $Mn^{3+}$  à un faible taux d'ions  $Ce^{4+}$  sont largement cités dans des brevets autour des propriétés rédox des oxydes de cérium, il n'en demeure pas moins qu'il reste très difficile de conclure sur la stabilisation de ces éléments trivalents dans la cérine.*

### **I.6 Oxydes à base de cérium IV et d'éléments tétravalents.**

Outre ses propriétés d'absorption dans l'UV, l'oxyde de cérium est très utilisé pour ses propriétés rédox ( $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ ) dans des applications comme la dépollution automobile. Pour réduire le niveau d'émission des polluants, les pots d'échappements sont aujourd'hui équipés de catalyseurs à base de cérine. Ils contribuent à la réduction des oxydes d'azote  $NO_x$  en azote

et eau et simultanément à l'oxydation du monoxyde de carbone et des hydrocarbures imbrûlés en CO<sub>2</sub> et vapeur d'eau. L'utilisation du cérium dans ce type d'application repose sur sa capacité à stocker l'oxygène (réduction des NO<sub>x</sub>) et à le relarguer (oxydation du CO et des hydrocarbures). Plusieurs éléments et notamment des ions tétravalents ont été substitués au cérium en vue d'accroître ses performances catalytiques.

### I.6.a. Oxydes mixtes à base de cérium et de zirconium

Ces dernières années, un intérêt croissant a été porté aux oxydes mixtes à base de cérium et de zirconium. Il a en effet été plusieurs fois démontré que l'addition de ZrO<sub>2</sub> à la cérine améliore la résistance thermique du matériau, sa réductibilité et sa capacité de stockage de l'oxygène. Il s'agit dans la plupart des études de particules de taille nanométrique et de surface spécifique élevée ( $S > 60 \text{ m}^2/\text{g}$ ) même après calcination à haute température ( $T < 1000^\circ\text{C}$ ). Les techniques de synthèse sont diverses : voie sol-gel, voie solide, microémulsion, coprécipitation ou encore mécanosynthèse.

La coprécipitation hydrothermale développée par Cabanãs et al.<sup>24</sup> permet de synthétiser des composés Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> avec des taux en zirconium variant de  $x = 0,2$  à  $x = 0,9$  et des tailles de cristallites de 8 à 27 nm après calcination à 1000°C. La stabilité thermique de ces compositions calcinées à 1000°C a été étudiée sur la base d'analyses DRX et de spectroscopie Raman. Les échantillons avec des taux en zirconium  $x \leq 0,53$  présentent une structure cubique alors que ceux plus riches en zirconium ( $0,53 < x \leq 0,90$ ) possèdent une structure quadratique (groupe d'espace P4<sub>2</sub>/nmc). La structure quadratique se distingue de la structure cubique par un éclatement des raies (200), (220), (311) et (400) notamment (figure I-11). L'oxyde de zirconium ZrO<sub>2</sub> cristallise avec une symétrie monoclinique (groupe d'espace P2<sub>1</sub>/c) où les ions Zr<sup>4+</sup> occupent des sites de coordination 7.

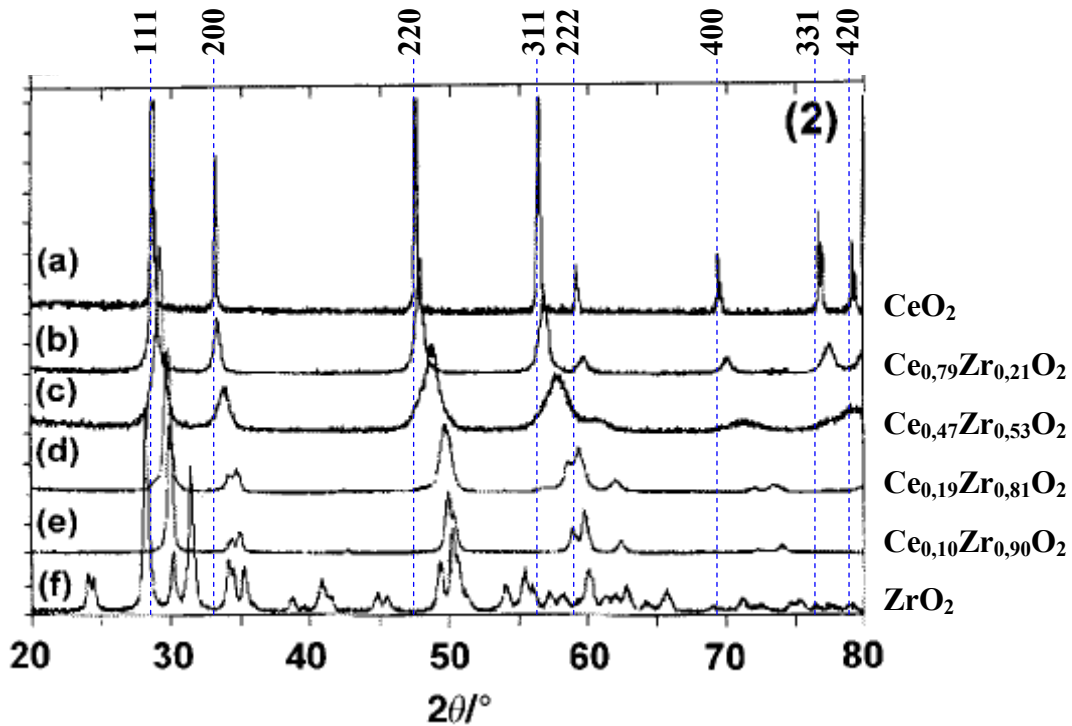


Figure I-11 : Diagrammes de diffraction sur poudre des compositions  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  après calcination à  $1000^\circ C$  pendant 1h : a)  $x = 0$  ( $CeO_2$ ), b)  $x = 0,21$ , c)  $x = 0,53$ , d)  $x = 0,81$ , e)  $x = 0,90$  et f)  $x = 1$  ( $ZrO_2$ ).

**Indexation de la structure cubique de type fluorine**

L'élargissement des raies ainsi que l'apparition de nouveaux pics sur le spectre Raman pour la composition  $Ce_{0,47}Zr_{0,53}O_2$  laisse néanmoins supposer un abaissement de symétrie (cubique  $\rightarrow$  quadratique) ou encore un début de démixion de phases. Lorsque la taille des cristallites est très faible, la structure quadratique se différencie difficilement de la structure cubique par diffraction des rayons X sur poudre du fait d'un élargissement important des raies de diffraction. Dans ce cas, la structure quadratique se distingue de la structure cubique grâce à la spectroscopie Raman. En effet, les spectres Raman montrent six modes de vibration pour la phase quadratique alors que ceux des phases cubiques ne présentent qu'un seul mode de vibration (figure I-12).

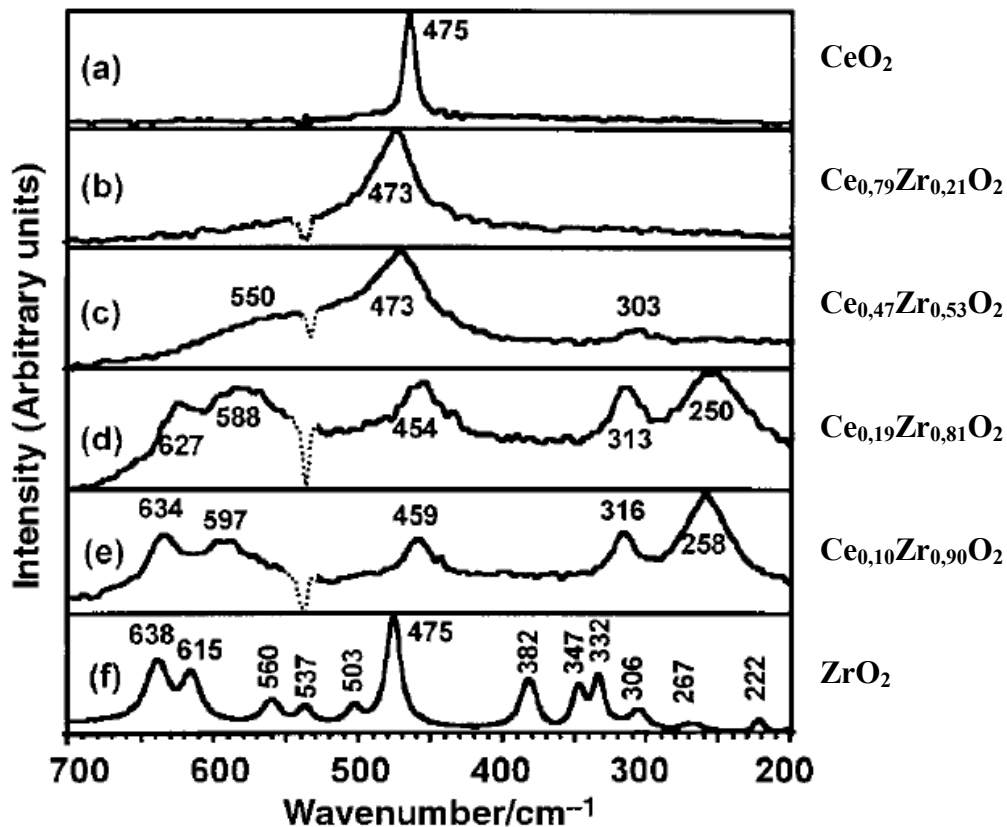
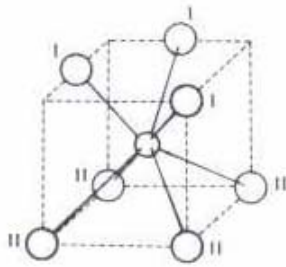


Figure I-12 : Spectres Raman des compositions  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  après calcination à  $1000^\circ C$  pendant 1h : a)  $x = 0$  ( $CeO_2$ ), b)  $x = 0,21$ , c)  $x = 0,53$ , d)  $x = 0,81$ , e)  $x = 0,90$  et f)  $x = 1$  ( $ZrO_2$ )

La structure cristalline des composés  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  semble aussi dépendre de la méthode de synthèse et/ou du traitement thermique subi par les échantillons. Des études antérieures sur le même système montrent en effet une structure cubique pour des taux en zirconium  $x < 0,2$ , une structure quadratique pour  $0,2 < x < 0,8$  et enfin une structure monoclinique pour  $x > 0,8$ .<sup>25</sup>

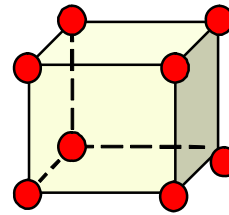
De même, les travaux de Thammachart et al.<sup>26</sup> ont porté sur les solutions solides  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  afin d'étudier le potentiel de ces composés dans l'oxydation du monoxyde de carbone. La structure des différentes compositions synthétisées par voie sol-gel et calcinées à  $500^\circ C$  a tout d'abord été déterminée. Il s'avère que pour des taux en zirconium  $x < 0,5$ , la structure est cubique de type fluorine et pour des taux  $x > 0,5$  la phase devient quadratique pour enfin conduire à un mélange de phases quadratique et monoclinique comme le montre les travaux de Cabanàs et al. L'environnement local du cérium ou du zirconium dans ces structures est représenté sur la figure I-13.

**ZrO<sub>2</sub>  
monoclinique**



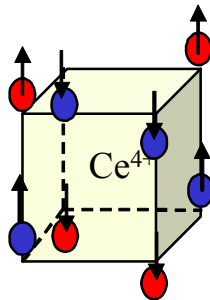
environnement  
3 x 2,07 Å  
4 x 2,24 Å

**CeO<sub>2</sub>  
cubique**



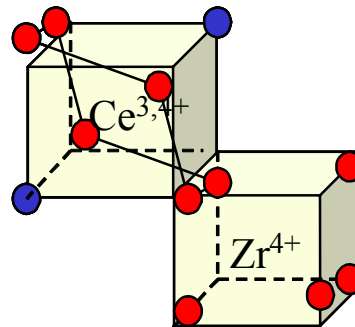
environnement  
8 x 2,34 Å

**Zr<sub>0.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>O<sub>2</sub>  
quadratique**



2 tetraèdres 4 + 4  
4 x 2,12 Å  
4 x 2,39 Å

**Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>8</sub>  
pyrochlore**



Polyèdre distordu 6+2  
6 x 2,60 Å  
2 x 2,30 Å  
 $d_{\text{moy}} = 2.53 \text{ Å}$

Figure I-13 : Environnement local des ions cérium ou zirconium dans les phases Ce-Zr

Comme mentionné plus haut, les solutions solides Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> présentent une bonne stabilité thermique et de bonnes capacités à stocker l'oxygène par rapport à la cérium pure. Les propriétés sont en général optimales pour des rapports atomiques Ce/Zr = 1. Les oxydes ternaires à base de cérium ont été beaucoup moins étudiés que les systèmes binaires. Dans les systèmes binaires Ce<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>O<sub>2-x</sub>, le calcium permet de réduire la taille des cristallites mais améliore également les capacités du matériau à stocker l'oxygène.<sup>27</sup> Des travaux sur les systèmes ternaires Ce-Ca-Zr ont donc été menés dans le but d'évaluer l'influence des ions

$\text{Ca}^{2+}$  sur les propriétés structurales et de réactivité des matériaux. Fernandez-Garcia et al.<sup>28</sup> ont préparé des oxydes ternaires Ce-Ca-Zr selon deux méthodes de synthèse : par microémulsion inverse et par voie sol-gel utilisant des précurseurs citrates. Trois compositions ont été préparées à partir du rapport atomique Ce/Zr = 1 et avec des taux croissants en calcium, les compositions théoriques attendues étant  $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{Ca}_{0,10}\text{O}_{1,90}$ ,  $\text{Ce}_{0,40}\text{Zr}_{0,40}\text{Ca}_{0,20}\text{O}_{1,80}$  et  $\text{Ce}_{0,33}\text{Zr}_{0,33}\text{Ca}_{0,33}\text{O}_{1,67}$ . La solubilité des ions  $\text{Ca}^{2+}$  dans les composés Ce-Zr n'étant pas totale, les taux de calcium déterminés sur les produits finaux sont inférieurs à ceux introduits initialement. La voie sol-gel stabilise davantage d'ions calcium dans le réseau que la synthèse par microémulsion. Ainsi la composition finale  $(\text{Ce}_x\text{Zr}_y)_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{O}_{1,7}$  préparée par voie citrate correspond à la composition avec le taux de calcium le plus élevé. Cependant d'après les auteurs, la présence de zirconium dans le matériau augmente la limite de solubilité des ions  $\text{Ca}^{2+}$  dans la structure fluorine par rapport aux solutions solides  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$ . Malgré la notation des formules chimiques adoptée par Fernandez-Garcia et al., ces composés présentent des lacunes en oxygène du fait de la substitution des ions divalents ( $\text{Ca}^{2+}$ ) aux ions  $\text{Ce}^{4+}$ . Tous ces composés cristallisent dans la structure de type fluorine avec une distorsion quadratique observée par spectroscopie Raman, les raies de diffraction des rayons X étant trop larges pour identifier précisément une quelconque distorsion. La largeur des raies de diffraction témoigne des tailles très réduites des domaines cohérents ( $\sim 4,5$  nm pour la voie citrate et  $\sim 3,0$  nm pour la voie par microémulsion). Le paramètre de maille évolue indépendamment du taux de calcium c'est-à-dire que celui-ci diminue avec l'augmentation du taux de zirconium et ce quel que soit le taux de calcium introduit. La réactivité chimique de ces composés a été améliorée grâce à la présence de lacunes engendrées par la substitution des ions divalents  $\text{Ca}^{2+}$  aux ions  $\text{Ce}^{4+}$ .

#### I.6.b. Oxydes mixtes à base de cérium et d'étain

De nouvelles compositions sont aujourd'hui développées afin d'accéder à des températures de réduction / oxydation de plus en plus faibles. Les oxydes mixtes à base de cérium et d'étain apparaissent comme de bons candidats pour abaisser la température de réduction comparativement aux oxydes purs  $\text{CeO}_2$  et  $\text{SnO}_2$ .

Sasikala et al.<sup>29</sup> ont montré l'intérêt des oxydes mixtes Ce-Sn en étudiant les compositions  $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{SnO}_2)_x$  avec  $x = 0,2$  et  $0,7$  synthétisées par coprécipitation à partir d'une solution de nitrate de cérium et de  $\text{SnO}_2$  obtenu par dissolution d'étain métallique dans HCl. Quel que soit le taux d'étain introduit dans l'oxyde mixte, la synthèse suivie d'une

## Etat des lieux des oxydes à base de cérium (composition, structure, morphologie)

calcination à l'air à 300°C ou 500°C conduit à un mélange de phases : CeO<sub>2</sub> et SnO<sub>2</sub>. Cependant, l'étude RMN du noyau <sup>119</sup>Sn montre la présence de deux pics, l'un à environ -605 ppm et le second autour de -650 ppm. Le premier est attribué à la phase SnO<sub>2</sub> où l'étain se trouve en coordinance 6 avec les atomes d'oxygène. Le déplacement chimique isotrope situé à une valeur plus négative correspond aux atomes d'étain dans un environnement de coordinance supérieure à 6. Il paraît donc fort probable qu'une partie des ions Sn<sup>4+</sup> ait été substituée aux ions Ce<sup>4+</sup> et se trouve alors au sein de la structure fluorine où le cation se trouve préférentiellement en coordinance 8. Cette hypothèse se confirme grâce aux résultats de TPR (Temperature – Programmed Reduction) qui montrent un abaissement de la température de réduction pour les oxydes mixtes comparativement aux composés purs CeO<sub>2</sub> et SnO<sub>2</sub> préparés dans les mêmes conditions expérimentales. De même l'oxydation du monoxyde de carbone est améliorée lorsque celle-ci a lieu avec les oxydes mixtes à base d'étain et de cérium.

Plus récemment, la composition Ce<sub>0,5</sub>Sn<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> a été préparée par la méthode des sels fondus soit en milieu nitrate (KNO<sub>3</sub>), soit en milieu nitrite (KNO<sub>2</sub>) mais également par coprécipitation à partir des solutions Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O et SnCl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O, le pH de la synthèse étant stabilisé à pH = 11.<sup>30</sup> Les composés obtenus ont été calcinés à 500°C sous oxygène pendant 8h. Pour l'échantillon Ce-Sn préparé par la méthode des sels fondus, la synthèse conduit à un mélange de phases CeO<sub>2</sub> et SnO<sub>2</sub>. A la différence de l'échantillon préparé en milieu nitrate, les analyses par diffraction des rayons X montrent peu de SnO<sub>2</sub> dans l'échantillon obtenu en milieu nitrite. Cependant compte tenu du déplacement des raies de diffraction de la phase CeO<sub>2</sub> vers les plus grands angles, la substitution aux ions Ce<sup>4+</sup> des ions Sn<sup>4+</sup> de taille plus petite doit être considérée. Grâce au paramètre de maille, la loi de Vegard permet alors d'estimer la teneur en étain dans la phase CeO<sub>2</sub>. 10% d'ions Sn<sup>4+</sup> se trouveraient ainsi au sein de la structure fluorine. En ce qui concerne la coprécipitation suivie d'une calcination à 500°C ou 600°C sous oxygène, la synthèse conduit à un oxyde amorphe où ni la phase CeO<sub>2</sub>, ni la phase SnO<sub>2</sub> n'ont pu être détectées par DRX. Les propriétés de réductibilité et de capacité à stocker l'oxygène des oxydes mixtes ont été comparées à celles des oxydes purs CeO<sub>2</sub> et SnO<sub>2</sub>. Les composés Ce-Sn préparés par la méthode des sels fondus en milieu nitrite ou par coprécipitation, présentent une réductibilité à plus basse température comparativement à CeO<sub>2</sub> et SnO<sub>2</sub> et affichent également une meilleure capacité à stocker l'oxygène que les solutions solides Ce-Zr. De telles propriétés rendent ces composés très intéressants pour le développement des propriétés rédox intervenant dans les réactions catalytiques à des températures réduites (< 500°C), la formation d'étain métallique pour des

températures supérieures devenant alors problématique. Ces propriétés peuvent être reliées à la surface spécifique de ces oxydes mixtes mais essentiellement à une meilleure capacité des ions  $Ce^{4+}$  à être réduits en présence d'ions  $Sn^{4+}$ , et ce d'autant plus qu'il se forme une solution solide entre les oxydes  $CeO_2$  et  $SnO_2$ .

## **I.7 Conclusion**

L'oxyde de cérium  $CeO_2$  de structure cristalline de type fluorine présente des propriétés d'absorption dans l'UV autour de 400 nm. Plusieurs effets peuvent agir sur les propriétés optiques des composés à base de cérium. La réduction de la taille des particules contribue à déplacer le front d'absorption vers les plus petites longueurs d'onde. La substitution d'un élément divalent comme les ions  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ou  $Mn^{2+}$  au cérium est une des alternatives pour diminuer la taille des particules par rapport à la cérium pure. En conséquence, la diffusion devient moindre et la transparence augmente. Cependant, lorsque l'on compare  $CeO_2$  et les systèmes binaires  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x}$  avec des tailles de particules semblables, le front d'absorption aurait plutôt tendance à se déplacer vers les plus grandes longueurs d'onde, donnant à ces composés une coloration jaune plus prononcée du fait de son absorption dans le bleu.

Il a également été mis en évidence que la méthode de synthèse en favorisant certaines morphologies semble jouer un rôle important dans les propriétés optiques.

Les systèmes binaires Ce-Zr et Ce-Sn et les systèmes ternaires Ce-Ca-Zr apparaissent également très prometteurs au niveau industriel dans le domaine des SOFC et de la catalyse mais peu d'études ont porté sur les propriétés optiques de ces matériaux.



**Références bibliographiques**

- [1] F. Goubin, X. Rocquefelte, M.-H. Whangbo, Y. Montardi, R. Brec, S. Jobic, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 662-669.
- [2] M. Wolcyrz, L. Kepinski, *J. Solid State Chem.* **1992**, *99*, 409-413.
- [3] A. K. Cheetham, B. E. F. Fender, M. J. Cooper, *J. Phys. C : Solid State Phys.* **1971**, *4*, 3107-3121.
- [4] E. Wuilloud, B. Delley, W-D. Schneider, Y. Baer, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *53*, 202-205.
- [5] S. Tsunekawa, T. Fukuda, A. Kasuya, *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 1318-1321.
- [6] S. Tsunekawa, J-T. Wang, Y. Kawazoe, A. Kasuya, *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 3654-3656.
- [7] H. I. Chen, H. Y. Chang, *Ceram. Inter.* **2005**, *31*, 795-802.
- [8] H. I. Chen, H. Y. Chang, *Solid State Commun.* **2005**, *133*, 593-598.
- [9] M. Yamashita, K. Kameyama, S. Yabe, S. Yoshida, Y. Fujishiro, T. Kawai, T. Sato, *J. Mater. Sci.* **2002**, *37*, 683-687.
- [10] M. Hirano, E. Kato, *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, *82*, 768-788.
- [11] P. L. Chen, I. W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, *76*, 1577-1583.
- [12] B. Djuričić, S. Pickering, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1999**, *19*, 1925-1934.
- [13] T. Hiemstra, W. H. Van Riemsdijk, G. H. Bolt, *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, *133*, 91-104.
- [14] V. Perebeinos, S. W. Chan, F. Zhang, *Solid State Commun.* **2002**, *123*, 295-297.
- [15] X. D. Zhou, W. Huebner, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 3512-3514.
- [16] S. Tsunekawa, R. Sahara, Y. Kawazoe, K. Ishikawa, *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *152*, 53-56.
- [17] C. Peng, Y. N. Liu, Y. X. Zheng, *Mater. Chem. Phys.* **2003**, *82*, 509-514.
- [18] J. A. Rodriguez, X. Wang, J. C. Hanson, G. Liu, A. Iglesias-Juez, M. Fernandez-Garcia, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 5659-5669.
- [19] A. Iglesias-Juez, A. B. Hungria, O. Galvez, M. Fernandez-Garcia, A. Martinez-Arias, J. C. Conesa, J. Soria, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, *138*, 347-354.
- [20] R. Li, S. Yabe, M. Yamashita, S. Momose, S. Yoshida, S. Yin, T. Sato, *Mater. Chem. Phys.* **2002**, *75*, 39-44.
- [21] K. Ouzaouit, A. Benlhachemi, H. Benyaich, L. Aneflous, A. Marrouche, J. R. Gavarri, J. Musso, *J. Phys. IV France* **2005**, *123*, 125-130.

- [22] M. S. Khan, M. S. Islam, D. R. Bates, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2299-2307.
- [23] G. S. Qi, R. T. Yang, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15738-15747.
- [24] A. Cabanãs, J. A. Darr, E. Lester, M. Poliakoff, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 561-568.
- [25] P. Fornasiero, G. Balducci, R. Di Monte, J. Kaspar, V. Sergo, G. Gubitosa, A. Ferrero, M. Graziani, *J. Catal.* **1996**, *164*, 173-183.
- [26] M. Thammachart, V. Meeyoo, T. Risksomboon, S. Osuwan, *Catal. Today* **2001**, *68*, 53-61.
- [27] Y. Zhang, S. Andersson, M. Muhammed, *Appl. Catal. B* **1995**, *6*, 325-337.
- [28] M. Fernandez-Garcia, X. Wang, C. Belver, A. Iglesias-Juez, J. C. Hanson, J. A. Rodriguez, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4181-4193.
- [29] R. Sasikala, N. M. Gupta, S. K. Kulshreshtha, *Catal. Lett.* **2001**, *71*, 69-73.
- [30] T. B. Nguyen, J. P. Deloume, V. Perrichon, *Appl. Catal., A* **2003**, *249*, 273-284.



## Chapitre II : Synthèse et étude structurale d'oxydes et oxyfluorures à base de cérium et de calcium

<b>II.1 INTRODUCTION.....</b>	<b>39</b>
<b>II.2 SYNTHÈSE DES OXYDES ET OXYFLUORURES A BASE DE CERIUM .....</b>	<b>39</b>
<b>II.2.a. Oxydes à base de cérium et de calcium.....</b>	<b>40</b>
<b>II.2.b. Oxyfluorures à base de cérium et de calcium .....</b>	<b>40</b>
<b>II.3 ANALYSE ELEMENTAIRE.....</b>	<b>41</b>
<b>II.4 MORPHOLOGIE, TAILLE ET COMPOSITION CHIMIQUE DES NANOPARTICULES .....</b>	<b>44</b>
<b>II.4.a. Microscopie électronique en transmission (MET).....</b>	<b>44</b>
<b>II.4.b. Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS).....</b>	<b>45</b>
<b>II.5 PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES.....</b>	<b>47</b>
<b>II.6 COMPORTEMENT THERMIQUE DES OXYDES ET OXYFLUORURES A BASE DE CERIUM ET DE CALCIUM.....</b>	<b>52</b>
<b>II.6.a. Analyse thermogravimétrique.....</b>	<b>53</b>
<b>II.6.b. Analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse.....</b>	<b>54</b>
<b>II.7 DIFFRACTION DES RAYONS X SUR POUDRE : ETUDE STRUCTURALE ET TAILLE DES CRISTALLITES.....</b>	<b>56</b>
<b>II.7.a. Evolution des paramètres de maille et de la taille des cristallites .....</b>	<b>57</b>
<b>II.7.b. Observation de la phase CaF<sub>2</sub> .....</b>	<b>64</b>
<b>II.8 ESTIMATION DES DISTANCES CATION-ANION A PARTIR DU MODELE DE BROWN-ALTERMATT.....</b>	<b>73</b>

<b>II.9 ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU FLUOR (RMN <sup>19</sup>F).....</b>	<b>75</b>
<b>II.10 PROPRIETES ANTI-UV .....</b>	<b>88</b>
<b>II.11 CONCLUSION.....</b>	<b>92</b>

### II.1 Introduction

CeO<sub>2</sub> et CaF<sub>2</sub> adoptent tous deux la structure fluorine avec des paramètres de maille très proches : 5.41 Å pour CeO<sub>2</sub> et 5.46 Å pour CaF<sub>2</sub>. Une solution solide entre ces deux compositions a donc été envisagée. Comme cela a été développé dans la première partie de ce manuscrit, les composés Ce<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>O<sub>2-x</sub> ont déjà fait l'objet de nombreuses études pour leurs propriétés anti-UV très intéressantes. Par rapport à la cérine pure, les composés Ce<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>O<sub>2-x</sub> avec des tailles de particules de l'ordre de 5-10 nm présentent effectivement une réduction du gap optique associé au transfert de charge entre les orbitales 2p pleines de l'oxygène et les orbitales 4f vides du cérium. L'introduction des ions Ca<sup>2+</sup> et F<sup>-</sup> au sein de la cérine CeO<sub>2</sub> pourrait donc mener à des propriétés optiques intéressantes puisqu'en outre, la présence du fluor du fait de son caractère fortement électronégatif contribuerait à réduire la polarisabilité électronique du réseau et donc à abaisser l'indice de réfraction dans le domaine du visible par rapport aux oxydes à base de calcium et de cérium.

Au cours de ce chapitre, nous nous attacherons dans un premier temps à décrire la synthèse des oxydes et oxyfluorures à base de cérium et de calcium. La composition chimique et la structure cristalline des composés nouvellement synthétisés ont été rigoureusement déterminées. L'évolution des paramètres de maille et des longueurs de liaison métal-oxygène/fluor sera discutée. L'environnement local des ions fluorures sera ensuite identifié grâce à la RMN du fluor. La morphologie et la taille des particules ont été caractérisées par microscopie électronique à transmission. L'homogénéité cationique a également été étudiée à l'échelle de la dizaine de nanomètre. La présence des ions calcium et fluorure à proximité des ions cérium et oxygène vont modifier les propriétés d'absorption et de diffusion entraînant aussi une évolution du gap optique par rapport à CeO<sub>2</sub>. Les propriétés d'absorption UV de ces composés seront donc enfin évaluées et corrélées à la composition chimique et aux paramètres structuraux.

### II.2 Synthèse des oxydes et oxyfluorures à base de cérium

Yamashita et al.<sup>1</sup> ont proposé une synthèse d'oxydes Ce<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>O<sub>2-x</sub> par précipitation en milieu basique à partir d'une solution aqueuse de CeCl<sub>3</sub> et CaCl<sub>2</sub>. Deux méthodes ont été testées selon le pH du milieu réactionnel : pH = 7 et pH = 11. Dans le cas d'un pH basique uniquement, les résultats d'analyse chimique des composés synthétisés donnent des taux de

## Synthèse et étude structurale d'oxydes et oxyfluorures à base de cérium et de calcium

calcium très proches de ceux introduits initialement, la limite de solubilité du calcium dans la cérine se situant aux alentours de 20%. A pH = 7, le taux de substitution du calcium au cérium est très faible. Le pH semble donc être un paramètre essentiel. A partir de ces travaux et en tenant compte des différents domaines de précipitation des hydroxydes, le protocole a été optimisé pour la synthèse des oxydes afin d'augmenter la limite de solubilité du calcium dans la cérine. Par ailleurs, un nouveau mode opératoire a été défini pour la préparation des oxyfluorures  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x-y/2}F_y$ .

### II.2.a. Oxydes à base de cérium et de calcium

Une solution aqueuse de nitrate de cérium  $Ce(NO_3)_3$  et de chlorure de calcium  $CaCl_2$  ainsi qu'une solution de soude  $NaOH$  4M sont additionnées simultanément goutte à goutte dans de l'eau déminéralisée à 40-45°C sous agitation pour former l'hydroxyde mixte Ce-Ca. Les proportions initiales sont les suivantes :  $n_{Ce} + n_{Ca} = 1M$  et  $n_{NaOH} = 3*(n_{Ce}+n_{Ca})$ . Il se forme un précipité violet-rose. Une fois l'addition terminée, le pH est ajusté à 12,5 – 13 avec la solution de soude. Les ions  $Ce^{3+}$  sont alors oxydés par une solution de peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  (30%) introduit en quantité stoechiométrique par rapport au cérium. Le précipité devenu marron – orange est agité pendant 3h à 40-45°C, puis récupéré par centrifugation. Trois lavages à l'eau déminéralisée (pH ~ 7) ont été réalisés. Après séchage à l'étuve (100°C) pendant une nuit, puis calcination de 12h à l'air à 600°C, une poudre très fine et légèrement jaune est obtenue.

### II.2.b. Oxyfluorures à base de cérium et de calcium

Le protocole expérimental reste le même que ci-dessus pour l'obtention de l'hydroxyde mixte Ce-Ca. Après 3h ou 20h de maturation, le mélange réactionnel est versé dans une solution basique fluorée à pH = 12,5 - 13 préparée à partir de solutions de HF (30%) et de  $NaOH$  4M telles que  $F/Ca = 2$ . Cette solution est agitée pendant 1h à température ambiante. Le précipité est ensuite récupéré par centrifugation, lavé trois fois à l'eau déminéralisée, séché à l'étuve (100°C) une nuit puis enfin calciné à 600°C à l'air pendant 12h. La poudre obtenue est également très fine et légèrement jaune mais cependant plus blanche que celle des oxydes.

### II.3 Analyse élémentaire

La composition chimique en cérium, calcium et sodium des oxydes et oxyfluorures a été déterminée par WDS (Wavelength Dispersive Spectrometry) utilisant la microsonde SX 630 du laboratoire d'analyses CECAMA de l'Université Bordeaux 1, localisé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB). Les échantillons sont préalablement pastillés afin d'obtenir une surface relativement plane et améliorer ainsi la réponse du faisceau. Enfin, les pastilles sont recouvertes d'une fine couche d'or-palladium pour rendre les échantillons conducteurs.

La mesure du taux de fluor, quant à elle, a été confiée au Service Central d'Analyses (SCA) du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) de VERNAISON et réalisée par dosage à l'aide d'une électrode spécifique aux ions fluorures.

Enfin, afin de quantifier le taux de carbone éventuellement présent sous forme de carbonates ou de CO<sub>2</sub> adsorbé, une microanalyse C-H-N-S a été réalisée à l'aide d'un appareil Thermoelectron flash EA 1112 à l'ICMCB.

Les résultats des analyses chimiques pour les oxydes et oxyfluorures à base de cérium et de calcium ainsi que les quantités introduites initialement dans le milieu réactionnel sont exprimés en rapports atomiques par rapport au cérium et sont répertoriés dans les tableaux II-1 et II-2 respectivement. Les écarts types  $\sigma$  donnés entre parenthèses ont été calculés à partir

de cinq mesures ( $n$ ) pour chacun des échantillons à l'aide de la formule  $\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}}$ .

Pour le rapport atomique F/Ce, l'écart type est exprimé à partir de la mesure donnée par le SCA.



**Tableau II-1 : Analyse élémentaire des oxydes  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x}$  à base de cérium et de calcium (microsonde)**

Échantillons	Ca/Ce initial	Ca/Ce final	Na/Ce final
O1	0	0	0,094 (1)
O2	0,04	0,053 (1)	0,033 (5)
O3	0,11	0,081 (5)	0,018 (4)
O4	0,20	0,207 (4)	0
O5	0,28	0,273 (4)	0
O6	0,39	0,33 (1)	0
O7	0,54	0,414 (4)	0

**Tableau II-2 : Analyse élémentaire des oxyfluorures  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x-y/2}F_y$  à base de cérium et de calcium (microsonde pour les cations et électrode spécifique pour les ions fluorures)**

Échantillons	Ca/Ce initial	Ca/Ce final	Na/Ce final	F/Ce final
F1	0,04	0,051 (2)	0,035 (6)	< 0,01
F2	0,11	0,094 (3)	0,013 (2)	0,02 (1)
F3	0,18	0,156 (6)	0	0,03 (1)
F4	0,28	0,252 (5)	0	0,09 (1)
F5	0,39	0,342 (8)	0	0,23 (1)
F6	0,54	0,410 (4)	0	0,34 (1)
F7*	0,54	0,40 (3)	0	0,52 (1)

\* mélange contenant les compositions  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x-y/2}F_y$  et  $CaF_2$

Dans les oxydes comme dans les oxyfluorures, les rapports atomiques déterminés sur le produit final sont toujours plus faibles que ceux introduits initialement, excepté pour l'échantillon F1. Cette observation rend parfaitement compte de l'importance du pH dans la synthèse. En effet pour une substitution maximale du calcium dans la cérine, une étude de la précipitation de  $Ca(OH)_2$  en fonction du pH montre que pour des concentrations en ions  $Ca^{2+}$  de l'ordre de  $10^{-1}$  à  $10^{-2}$  mol.l<sup>-1</sup>, il est nécessaire de travailler à un pH supérieur à 12. Cette

valeur limite pour le pH est déterminée à partir du produit de solubilité de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  qui est de  $8.10^{-6}$ .<sup>2</sup> Ainsi, l'hydroxyde de calcium précipite systématiquement à pH basique et plus précisément à partir de  $\text{pH} = 12$  pour des concentrations en  $\text{Ca}^{2+}$  de  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$  et à  $\text{pH} = 12,5$  pour  $[\text{Ca}^{2+}] = 0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ . Cependant, malgré toutes les précautions prises pour avoir un pH très élevé et constant (contrôles réguliers du pH pendant la synthèse), il s'avère qu'une partie du calcium ne précipite pas. Deux hypothèses peuvent être émises. Tout d'abord, la mesure du pH au-delà de  $\text{pH} = 12$  n'est plus aussi fiable compte tenu de la stabilité des électrodes (résistantes aux ions fluorures) dans les milieux très basiques. Ensuite, il n'est pas exclu que le lavage du précipité final avec de l'eau déminéralisée, dont le pH n'excède pas 7, entraîne une solubilisation partielle des ions  $\text{Ca}^{2+}$ .

En ce qui concerne le rapport atomique F/Ce, celui-ci augmente avec le rapport atomique Ca/Ce. Le fluor montre ainsi une affinité particulière pour le calcium. De plus, il apparaît que le fluor se fixe davantage sur les composés riches en calcium puisque pour les faibles taux de calcium, il y a quatre fois moins de fluor que de calcium. En revanche, pour les composés riches en calcium, il se fixe presque 1 atome de fluor pour 1 atome de calcium. Alors que la quantité de fluor introduite au départ est  $\text{F/Ca} = 2$ , ce taux reste toujours inférieur à 1 dans le produit final. Par ailleurs, le rapport atomique  $\text{F/Ca} = 1,3$  pour le composé F7 s'explique par le fait qu'il s'agit d'un mélange de deux phases : une phase correspondant à un oxyfluorure de cérium et calcium et la phase  $\text{CaF}_2$ . La présence de  $\text{CaF}_2$  en tant qu'impureté dans cet échantillon a été révélée grâce à des études par diffraction des rayons X et par RMN développées dans les paragraphes II-7 et II-9 respectivement de ce chapitre.

Par ailleurs, la présence d'ions sodium provenant de la solution de soude a été mise en évidence pour les composés avec les plus faibles taux de calcium avec un rapport  $(\text{Ca}+\text{Na})/\text{Ce}$  toujours inférieur à 0,10. Dans une étude par RMN du sodium de composés similaires adoptant la structure fluorine (voir Chapitre III, paragraphes III-3.c.2 et III-7.b), les spectres SATRAS montrent une asymétrie de la transition centrale et un élargissement des bandes de rotation caractéristiques d'une distribution de gradients de champs électriques (GCE) et de déplacements chimiques isotropes. Les ions sodium se trouvent donc dans un milieu désordonné où le nombre et/ou la nature des anions voisins sont variables. Ainsi les ions  $\text{Na}^+$  appartiennent bien au réseau cationique au sein duquel les cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$  sont substitués aux ions  $\text{Ce}^{4+}$ .

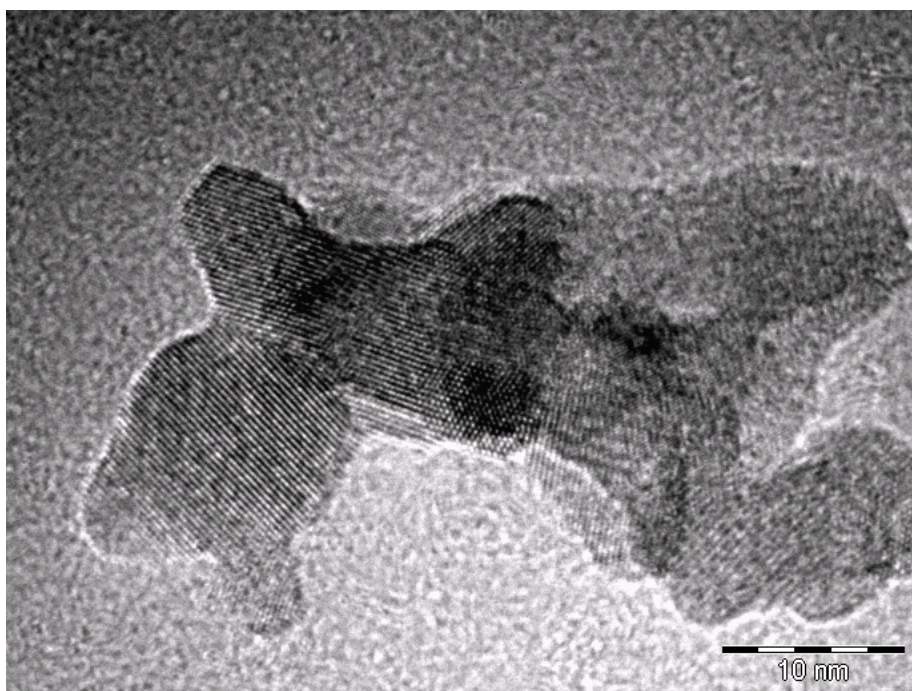
A la vue du tableau II-2, il faut noter également que les échantillons F6 et F7 ont le même taux de calcium et pourtant des taux de fluor différents. Dans un cas  $\text{F/Ce} = 0,34$  (F6) et le produit final est pur alors que dans l'autre  $\text{F/Ce} = 0,52$  (F7) et la synthèse conduit à un

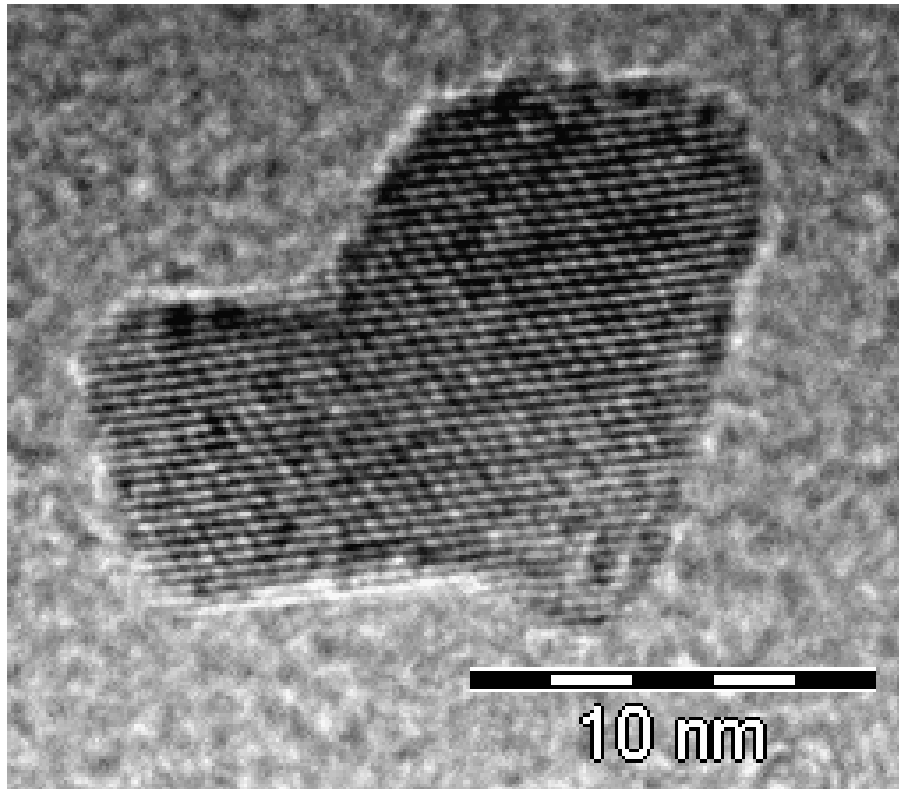
mélange de deux phases. Cette différence s'explique par un temps de maturation des particules d'oxyhydroxydes plus ou moins long : 3h pour l'échantillon F7 et 20h pour l'échantillon F6. Pour les taux élevés en calcium, une agitation de 3 h n'est pas suffisante pour une répartition homogène des atomes de calcium et de cérium. Il en résulte une certaine ségrégation des ions calcium et la fluoration entraîne donc inévitablement la formation de  $\text{CaF}_2$  puisque les ions calcium vont se lier préférentiellement avec les ions fluorures. Au contraire, lorsque le temps de maturation des particules s'accroît, les atomes de calcium se répartissent certainement de manière plus homogène dans la structure cérique et deviennent alors moins sensibles à un environnement fluoré. La formation de  $\text{CaF}_2$  est ainsi évitée et la synthèse conduit à un oxyfluorure Ce-Ca mixte avec des taux élevés en calcium et en fluor.

### **II.4 Morphologie, taille et composition chimique des nanoparticules**

#### II.4.a. Microscopie électronique en transmission (MET)

La taille des grains et la morphologie des poudres ont été étudiées par microscopie électronique à transmission. Les clichés de microscopie ont été réalisés à l'aide d'un microscope TECNAI F20 équipé d'un canon à émission de champ à 200 kV et avec une résolution de 0,24 nm. La préparation des échantillons consiste à placer sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone amorphe de la poudre en suspension dans le toluène suivi d'un séchage à l'air. Les images sont réalisées en champ clair.





*Figure II-1 : Clichés de microscopie électronique à transmission du composé  $Ce_{0,75}Ca_{0,25}O_{1,67}F_{0,17}$  (haut : agrégat de particules, bas : particule isolée)*

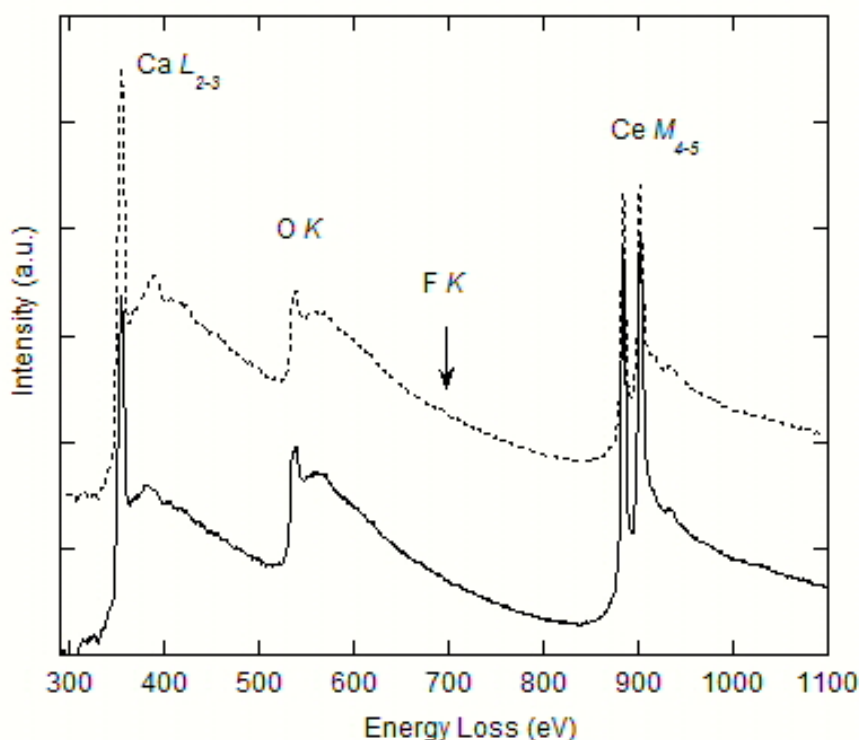
Les clichés de microscopie figure II-1 montrent des particules agrégées et plutôt hétérogènes en forme. Certaines particules ont pu être isolées dont les tailles sont comprises entre 10 et 15 nm. De plus, ces particules apparaissent monocristallines. En effet, leur diamètre n'excède pas le double de la taille des domaines de cohérence déterminée par la fonction de Thompson-Cox-Hastings ( $\tau_c = 9$  nm, tableau II-9).

#### II.4.b. Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS)

Afin d'étudier précisément l'homogénéité de composition des grains, des analyses par spectroscopie de perte d'énergie des électrons ont été réalisées sur les composés  $Ce_{0,75}Ca_{0,25}O_{1,67}F_{0,17}$  et  $Ce_{0,75}Ca_{0,25}O_{1,75}$ . L'acquisition des spectres EELS a été réalisée par Y. Kihn du Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES) de Toulouse sur le microscope Philips CM20 fonctionnant à 200 kV avec une résolution de 0,27 nm. L'analyse se fait à partir des seuils K de l'oxygène et du fluor, des seuils  $M_{4,5}$  du cérium et

des seuils  $L_{2,3}$  du calcium après extraction du fond continu. Pour l'observation des échantillons, la poudre a été broyée à sec dans un mortier en agate puis dispersée sur une microgrille de cuivre recouverte d'une pellicule à trous (holey carbon film).

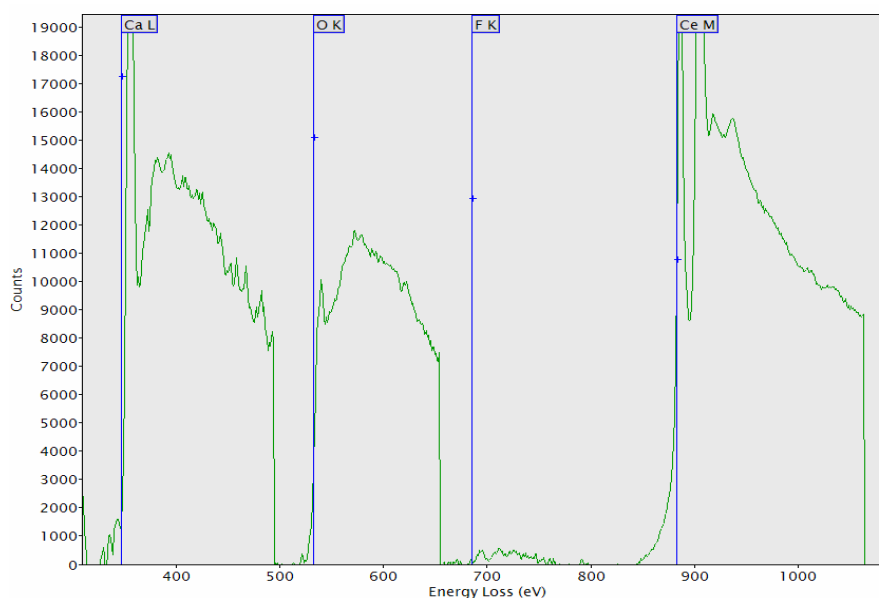
Deux spectres enregistrés sur des particules isolées et représentatifs de l'analyse effectuée sur l'ensemble des grains du composé  $Ce_{0,75}Ca_{0,25}O_{1,67}F_{0,17}$  sont représentés sur la figure II-2. Alors que les seuils du calcium, du cérium et de l'oxygène sont détectés sans problème, le seuil K du fluor est difficilement observable.



**Figure II-2.:** Spectres EELS enregistrés sur 2 grains au seuil  $M_{4,5}$  du cérium,  $L_{2,3}$  du calcium, K de l'oxygène et du fluor pour le composé  $Ce_{0,75}Ca_{0,25}O_{1,67}F_{0,17}$

Grâce à un zoom réalisé sur chacun de ces seuils (figure II-3) le fluor dont le seuil se situe à 686 eV a tout de même pu être clairement identifié. Ainsi les quatre éléments sont effectivement présents dans le composé mais l'intensité du seuil du fluor reste tellement faible du fait d'un rapport atomique F/O proche de 0,1 qu'il est très difficile de quantifier précisément le taux de fluor. En conséquence seul le rapport atomique Ca/Ce a pu être défini à partir d'environ 40 analyses réalisées sur le composé  $Ce_{0,75}Ca_{0,25}O_{1,67}F_{0,17}$ . La sonde d'analyse est de 27 nm et recouvre une ou deux particules. Par ailleurs avant d'effectuer les 40 mesures EELS, deux analyses avec des temps de pose différents (1s puis 20s) ont été menées sur une

même zone afin de contrôler l'effet du faisceau d'électrons sur la disparition ou la réduction éventuelle d'un élément au cours de la mesure. Aucune dégradation du composé n'a été observée : l'image reste la même et le taux Ca/Ce n'évolue pas. Le rapport cationique a été moyenné à Ca/Ce = 0,30 avec un écart type de 0,04 ce qui correspond à la valeur déterminée par microsonde (Ca/Ce = 0,34).



**Figure II-3 :** Zoom d'un spectre EELS réalisé sur un grain du composé  $Ce_{0,75}Ca_{0,25}O_{1,67}F_{0,17}$  aux seuils du calcium, de l'oxygène, du fluor et du cérium.

Des analyses similaires (sur environ 20 zones) ont également été réalisées sur l'oxyde correspondant  $Ce_{0,75}Ca_{0,25}O_{1,75}$  et montre que le rapport atomique Ca/Ce a pour valeur 0,29 avec un écart type de 0,04. Là encore cette valeur est en accord avec le taux déterminé par analyse microsonde (Ca/Ce = 0,33). Les mesures EELS confirment donc l'homogénéité cationique à l'échelle du nanomètre pour les oxydes comme pour les oxyfluorures à base de cérium et de calcium.

### II.5 Propriétés magnétiques

Afin de s'assurer de l'état purement tétravalent du cérium dans ces oxydes et oxyfluorures, des mesures magnétiques ont été réalisées sur les composés  $Ce_{0,91}Na_{0,09}O_{1,87}$  (O1),  $Ce_{0,75}Ca_{0,25}O_{1,75}$  (O6) et  $Ce_{0,75}Ca_{0,25}O_{1,67}F_{0,17}$  (F5). La présence de  $Ce^{3+}$  dans les

## Synthèse et étude structurale d'oxydes et oxyfluorures à base de cérium et de calcium

composés conduirait à des propriétés paramagnétiques de par la présence d'un électron célibataire sur les orbitales 4f du cérium.

Les propriétés magnétiques des composés ont été étudiées grâce à l'utilisation du magnétomètre de type SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) Quantum Design MPMS-5S localisé à l'ICMCB. Les mesures sont effectuées sur 100 à 200 mg de poudre. Le champ appliqué est de 4 T et la température varie de 4 à 300 K.

Dans ces composés, outre le cérium trivalent, aucun autre élément n'a été considéré pour leurs états paramagnétiques tel que  $O^- (2p^5)$  par exemple. Les mesures magnétiques ont donc pour but de révéler et éventuellement de quantifier le taux de cérium trivalent.

L'aimantation  $M$  d'une masse  $m$  de chaque échantillon a été mesurée à champ fixe  $H$  en fonction de la température  $T$ . La relation  $M = \chi \cdot H$  permet d'accéder à la valeur de la susceptibilité magnétique  $\chi$ . Cette valeur de susceptibilité mesurée comprend en réalité deux contributions : la susceptibilité paramagnétique et la susceptibilité diamagnétique ( $\chi_{mes} = \chi_{para} + \chi_{dia}$ ).  $\chi_{para}$  représente la susceptibilité paramagnétique due à la présence éventuelle de l'ion  $Ce^{3+}$ . La susceptibilité diamagnétique  $\chi_{dia}$ , quand à elle, négative et de valeur absolue faible est liée au mouvement des différents noyaux présents dans le composé et est indépendante de la température. La susceptibilité mesurée doit donc être corrigée de la susceptibilité diamagnétique.

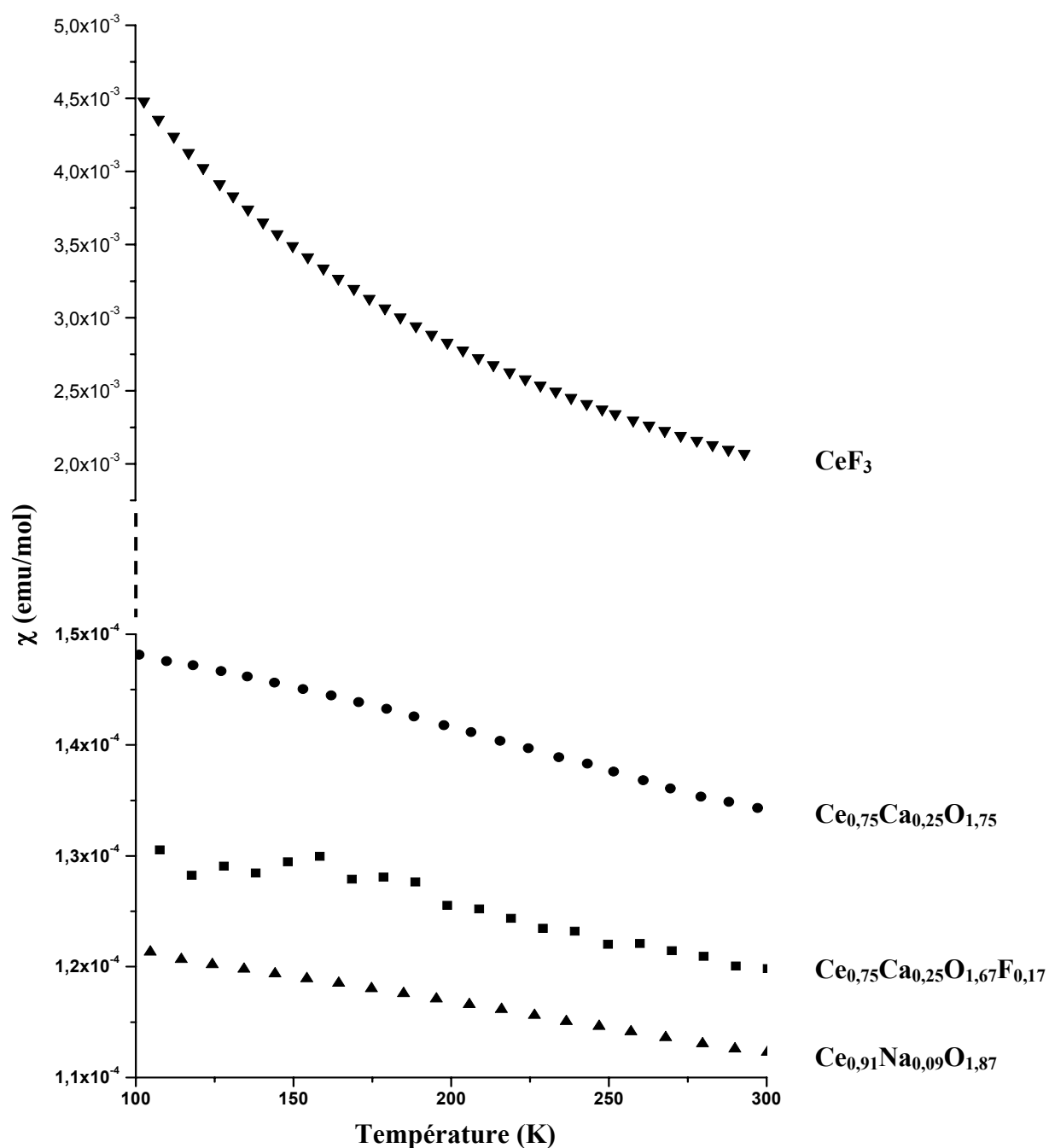


Figure II-4 : Evolution de la susceptibilité molaire  $\chi$  de  $\text{CeF}_3$  (▼) et des composés O1 :  $\text{Ce}_{0,91}\text{Na}_{0,09}\text{O}_{1,87}$  (▲), O6 :  $\text{Ce}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{O}_{1,75}$  (●) et F5 :  $\text{Ce}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{O}_{1,67}\text{F}_{0,17}$  (■) en fonction de la température.

Les courbes de susceptibilités molaires corrigées du diamagnétisme en fonction de la température sont illustrées figure II-4 pour les échantillons O1, O6, et F5. A titre de comparaison, la courbe de  $\text{CeF}_3$  qui contient 100% d'ions  $\text{Ce}^{3+}$  est également représentée. La figure II-5 montre que l'inverse de la susceptibilité molaire  $\chi^{-1}$  de  $\text{CeF}_3$  est une fonction



linéaire de la température à partir de 50K. Ainsi le comportement magnétique de CeF<sub>3</sub> suit une loi de Curie-Weiss donnée par l'expression :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p}$$

avec : - C la constante de Curie par mole de l'espèce paramagnétique

- T la variable température en Kelvin

-  $\theta_p$  un paramètre phénoménologique exprimé en Kelvin et qui représente les interactions d'échange :  $\theta_p = J/k$  où J est l'intégrale d'échange.

L'inverse du coefficient directeur de la droite  $\chi^{-1} = f(T)$  permet donc d'accéder à la valeur de la constante de Curie :  $\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} - \frac{\theta_p}{C}$ . Le moment effectif expérimental peut alors

être déduit par la relation qui lie la constante de Curie au carré du moment effectif :

$$\mu_{\text{eff}}^2 = \frac{3kC}{\mu_0 N_A \beta^2}$$

(avec  $\mu_0$  : perméabilité du vide et  $\beta$  : magnéton de Bohr)

Dans le système cgs,  $\frac{3k}{\mu_0 N_A \beta^2} \approx 8$  et donc  $\mu_{\text{eff}}^2 \approx 8 \times C$

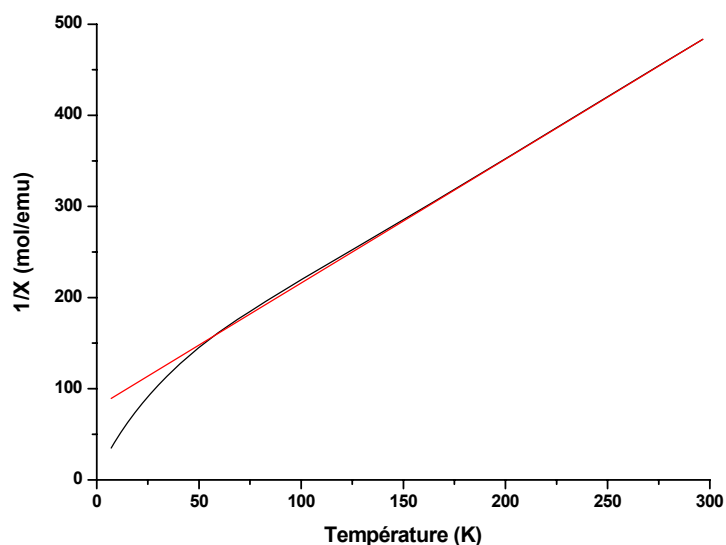
Ainsi par détermination graphique, la constante de Curie a été mesurée à 0,74 par mole de Ce<sup>3+</sup> (cf figure II-5). Le moment effectif est alors de 2,43  $\mu_B$ /atome de Ce. La valeur théorique du moment effectif de l'ion Ce<sup>3+</sup> peut être calculée à partir de sa structure électronique dans le cas d'un ion libre. Pour les terres rares, la contribution orbitale est particulièrement marquée et intervient dans le calcul du rapport gyromagnétique et dans celui du moment magnétique effectif et les relations à appliquer sont les suivantes :

$$\mu_{\text{eff}} = g \times \sqrt{J(J+1)} \quad \text{avec} \quad g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Pour un ion contenant N électrons célibataires le moment orbital L, le moment de spin S et le couplage spin-orbite J s'expriment par  $L = \sum_{i=1}^N l_i$ ,  $S = \sum_{i=1}^N s_i$ , et  $|L - S| < J < |L + S|$ . Le terme spectroscopique d'un tel ion est exprimé par  $^{2S+1}\Gamma_J$

Pour le cérium trivalent qui ne possède qu'un électron célibataire sur les orbitales 4f, N=1 et donc L = 3, S = 1/2 et J peut prendre les valeurs 5/2 et 7/2. Comme la couche externe est moins qu'à demi remplie, les règles de Hund imposent comme terme spectroscopique fondamental le terme où J = Jmin soit  $^2F_{5/2}$ . La valeur théorique de g est alors de 6/7 et

$\mu_{\text{eff}} = 2,54 \mu\text{B/mole}$  de cérium trivalent. Ainsi la valeur expérimentale est en accord avec la valeur théorique.



**Figure II-5 : Evolution de l'inverse de la susceptibilité molaire  $1/\chi$  de  $\text{CeF}_3$  en fonction de la température.**

Le tableau II-3 regroupe les susceptibilités magnétiques molaires corrigées du diamagnétisme de quelques composés à base de cérium mesurées à 300 K. Les valeurs de susceptibilités magnétiques des composés  $\text{Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  en tant que référence pour du cérium à l'état purement trivalent ainsi que  $\text{CeO}_2$  pour du cérium totalement tétravalent y figurent également.

**Tableau II-3 : Susceptibilités molaires  $\chi$  à 300 K**

<i>compositions</i>	<i><math>\chi</math> (emu/mol)</i>
$\text{Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_7^3$	$3,1 \cdot 10^{-3}$
$\text{CeF}_3$	$2,1 \cdot 10^{-3}$
$\text{CeO}_2^4$	$6,0 \cdot 10^{-5}$
$\text{CeO}_2$ (Alfa Products)	$5,1 \cdot 10^{-5}$
O1 : $\text{Ce}_{0,91}\text{Na}_{0,09}\text{O}_{1,87}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
O6 : $\text{Ce}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{O}_{1,75}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
F5 : $\text{Ce}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{O}_{1,67}\text{F}_{0,17}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$

Les courbes montrent que les oxydes et oxyfluorures à base de cérium et de calcium ont un comportement magnétique similaire avec des valeurs de susceptibilités très proches. Cependant, par rapport à la courbe de  $\text{CeF}_3$ , ces valeurs restent très faibles quelle que soit la température. Afin de conclure sur la présence ou non d'espèces paramagnétiques dans ces échantillons, des mesures de susceptibilités ont été faites sur un  $\text{CeO}_2$  commercial (Alfa Products). La valeur mesurée est en accord avec celle décrite dans la littérature. Les susceptibilités molaires de nos échantillons ( $1 \cdot 10^{-4}$  emu/mol) se situent entre celles des composés purement  $\text{Ce}^{3+}$  ( $2\text{-}3 \cdot 10^{-3}$  emu/mol) et celles des composés purement  $\text{Ce}^{4+}$  ( $5\text{-}6 \cdot 10^{-5}$  emu/mol). Ces résultats laissent donc supposer la présence d'une très faible quantité de  $\text{Ce}^{3+}$  dans les oxydes et oxyfluorures à base de cérium et de calcium. Néanmoins la valeur de la susceptibilité molaire reste si faible qu'il serait ambitieux de vouloir déterminer un taux de  $\text{Ce}^{3+}$ . Nous pouvons donc seulement affirmer qu'il y a très peu de cérium trivalent dans les oxydes et oxyfluorures à base de cérium et de calcium. Les ions cérium dans ces composés seront donc considérés par la suite comme tétravalents. Nous verrons également dans la suite que le traitement thermique sous argon à  $600^\circ\text{C}$  pendant 2h d'un oxyfluorure de cérium IV conduit à la formation d'un oxyfluorure de cérium III. Les mesures de susceptibilité magnétique ont permis de déterminer que seulement 9,5% de  $\text{Ce}^{3+}$  étaient présents dans l'échantillon avec une valeur de susceptibilité magnétique molaire à 300 K égale à  $1,94 \cdot 10^{-4}$  emu/mol (Chapitre IV, paragraphe IV-5).

Ainsi suite aux analyses élémentaires et aux études magnétiques, une formule générale peut être proposée pour les oxydes et les oxyfluorures :  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$  et  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x-y/2}\text{F}_y$  respectivement. Ces composés ne contiennent pas de taux de  $\text{Ce}^{3+}$  mesurables et présentent donc des lacunes anioniques suite à la substitution d'un élément divalent ou monovalent : le calcium ou le sodium au cérium. Pour les oxyfluorures ces lacunes vont être partiellement comblées par les ions fluorures.

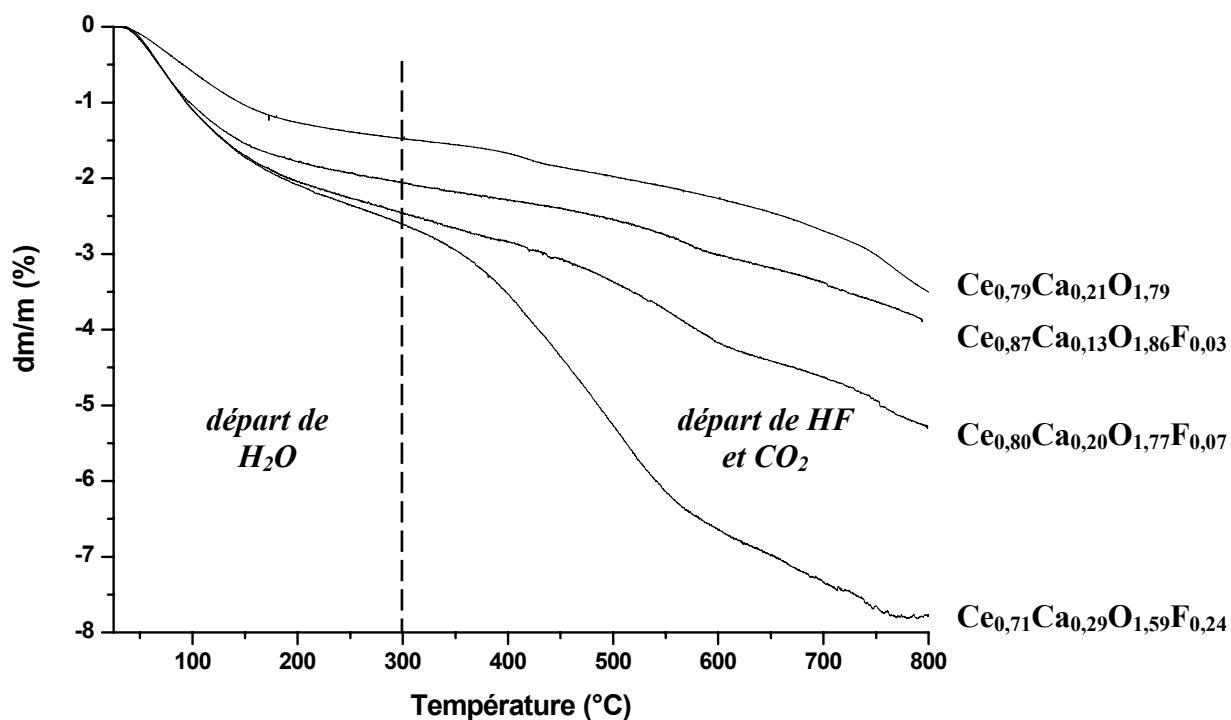
### **II.6 Comportement thermique des oxydes et oxyfluorures à base de cérium et de calcium**

Deux types d'analyses thermogravimétriques ont été menés sur les échantillons. Tout d'abord des mesures ATG ont été réalisées à l'ICMCB par P. Dagault sur une microbalance SETARAM MTB 10-8. Les échantillons sont portés à  $800^\circ\text{C}$  sous flux d'azote avec une vitesse de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ . Ensuite, les différentes pertes de masse observées ont été identifiées grâce

à une étude par thermogravimétrie couplée à la spectrométrie de masse (ATG-SM) réalisée par M. Feist de l'Institut für Chemie, Humboldt-Universität, Berlin. Les mesures ont été effectuées grâce à un thermoanalyseur Netzsch STA 409C sous un flux constant d'azote de 70 ml/min. Les échantillons sont portés à 850°C avec une vitesse de 10°C/min.

II.6.a. Analyse thermogravimétrique

Deux principales pertes de masse sont observées entre 25 et 800°C pour les oxyfluorures à base de cérium et de calcium. La première se situe entre 25 et 300°C et la seconde entre 300 et 800°C. Les courbes ATG des échantillons  $Ce_{0,87}Ca_{0,13}O_{1,86}F_{0,03}$  (F3),  $Ce_{0,80}Ca_{0,20}O_{1,77}F_{0,07}$  (F4),  $Ce_{0,71}Ca_{0,29}O_{1,59}F_{0,24}$  (F6) avec des rapports atomiques Ca/Ce et F/Ce croissants et de l'oxyde  $Ce_{0,79}Ca_{0,21}O_{1,79}$  (O5) sont représentées sur la figure II-6. Dans le tableau II-4 les pertes de masse ont été quantifiées pour chacun de ces échantillons. Les quantités  $\Delta m_1$  et  $\Delta m_2$  correspondent aux pertes de masse entre  $T_{amb}$  et  $T = 300^\circ C$  et entre  $T = 300^\circ C$  et  $T = 800^\circ C$  respectivement.



**Figure II-6 : Courbes thermogravimétriques des composés  $Ce_{0,87}Ca_{0,13}O_{1,86}F_{0,03}$ ,  $Ce_{0,80}Ca_{0,20}O_{1,77}F_{0,07}$ ,  $Ce_{0,71}Ca_{0,29}O_{1,59}F_{0,24}$  et  $Ce_{0,79}Ca_{0,21}O_{1,79}$ .**

D'après le tableau II-4 les pertes de masse  $\Delta m_1$  et  $\Delta m_2$  augmentent avec les rapports atomiques croissants Ca/Ce et F/Ce. Par ailleurs, la comparaison entre l'oxyde  $Ce_{0,79}Ca_{0,21}O_{1,79}$  et l'oxyfluorure correspondant  $Ce_{0,80}Ca_{0,20}O_{1,77}F_{0,07}$  montre que les pertes de masse de l'oxyde sont inférieures à celles de l'oxyfluorure.

**Tableau II-4 : Pertes de masse des oxydes et oxyfluorures à base de cérium et de calcium**

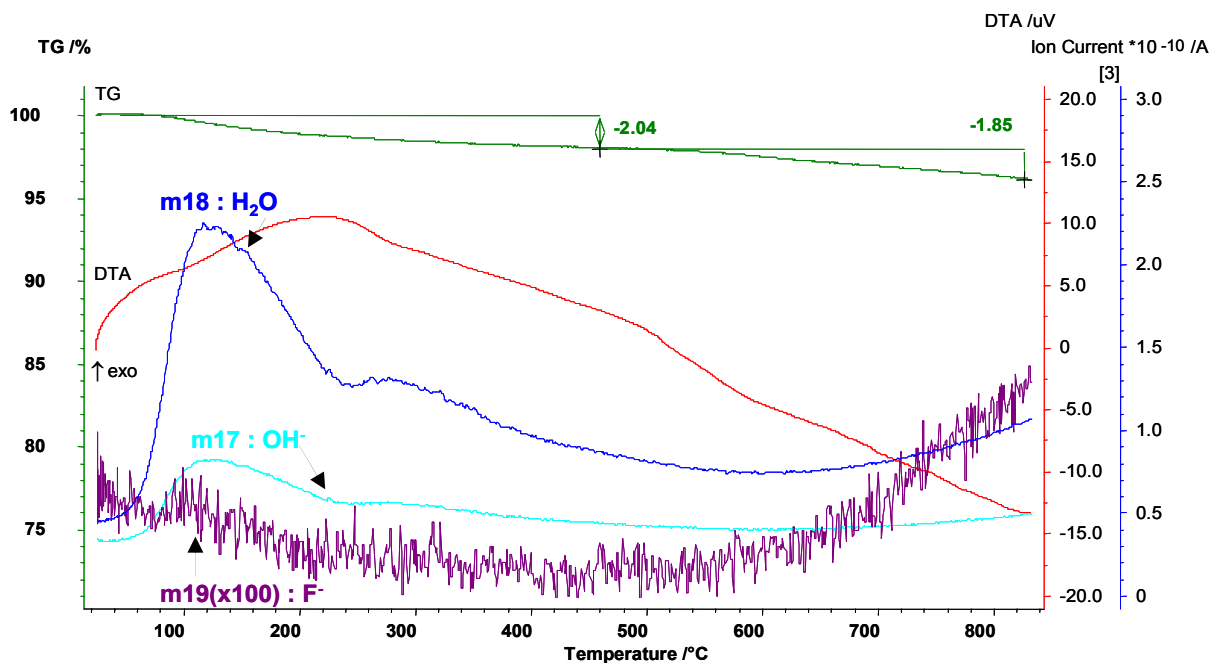
Echantillons	Ca/Ce	F/Ce	$\Delta m_1$ (% massique)	$\Delta m_2$ (% massique)
$Ce_{0,87}Ca_{0,13}O_{1,86}F_{0,03}$	0,15	0,03	-2,0	-1,9
$Ce_{0,80}Ca_{0,20}O_{1,77}F_{0,07}$	0,25	0,09	-2,4	-2,8
$Ce_{0,71}Ca_{0,29}O_{1,59}F_{0,24}$	0,41	0,34	-2,6	-5,1
$Ce_{0,79}Ca_{0,21}O_{1,79}$	0,27	0	-1,4	-2,0

#### II.6.b. Analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse

Afin de comprendre cette évolution par l'identification des pertes de masse, des études thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse ont été réalisées sur l'oxyfluorure  $Ce_{0,75}Ca_{0,25}O_{1,67}F_{0,17}$  (F5). Les résultats sont représentés figure II-7.

Ces courbes montrent que de 25 à 300°C, les pertes de masse sont essentiellement dues à un départ de  $H_2O$ . Compte tenu de la température de calcination à l'air (600°C), la présence d'hydroxydes dans les composés est exclue et  $\Delta m_1$  est donc attribuée à de l'eau physisorbée. En effet, la sensibilité à l'hydrolyse ou à la carbonatation de ces composés a pu être observée lors de la pesée des produits à la sortie du four après calcination à 600°C. A partir de 300°C une seconde perte de masse a été identifiée correspondant à du dioxyde de carbone suggérant la présence de carbonates liés au cérium et plus probablement au calcium, comme cela a déjà été publié.<sup>5,6</sup> Aux alentours de 600°C, une autre perte a été attribuée au départ de HF. Ainsi  $\Delta m_2$  est associée au départ du fluor et des carbonates. L'hypothèse selon laquelle ces composés contiendraient des carbonates liés au calcium est vérifiée par des pertes de masse  $\Delta m_2$  croissantes lorsque le taux de calcium augmente : du composé  $Ce_{0,87}Ca_{0,13}O_{1,86}F_{0,03}$  où Ca/Ce = 0,15 au composé  $Ce_{0,71}Ca_{0,29}O_{1,59}F_{0,24}$  où Ca/Ce = 0,41,  $\Delta m_2$  augmente de 3,2%. Mais dans cette augmentation de  $\Delta m_2$ , il faut également tenir compte du

taux de fluor qui croît du composé  $Ce_{0,87}Ca_{0,13}O_{1,86}F_{0,03}$  ( $F/Ce = 0,04$ ) au composé  $Ce_{0,71}Ca_{0,29}O_{1,59}F_{0,24}$  ( $F/Ce = 0,34$ ). Une perte totale de fluor pour ce dernier composé correspondrait à  $\Delta^{\text{th}}_m(F)$  de 3,2 % alors qu'elle ne serait que de 0,3 % pour le composé  $Ce_{0,87}Ca_{0,13}O_{1,86}F_{0,03}$ . La comparaison des pertes de masse de l'oxyde  $Ce_{0,79}Ca_{0,21}O_{1,79}$  avec celles de l'oxyfluorure correspondant  $Ce_{0,80}Ca_{0,20}O_{1,77}F_{0,07}$  ( $\Delta^{\text{th}}_m(F) = 0,9$ ) montre que  $\Delta m_2$  est plus faible de l'ordre de 0,8% en accord avec l'absence de fluor dans l'oxyde. La valeur  $\Delta m_1$  est également moins importante pour l'oxyde ce qui révèle donc une plus faible sensibilité à l'hydrolyse.



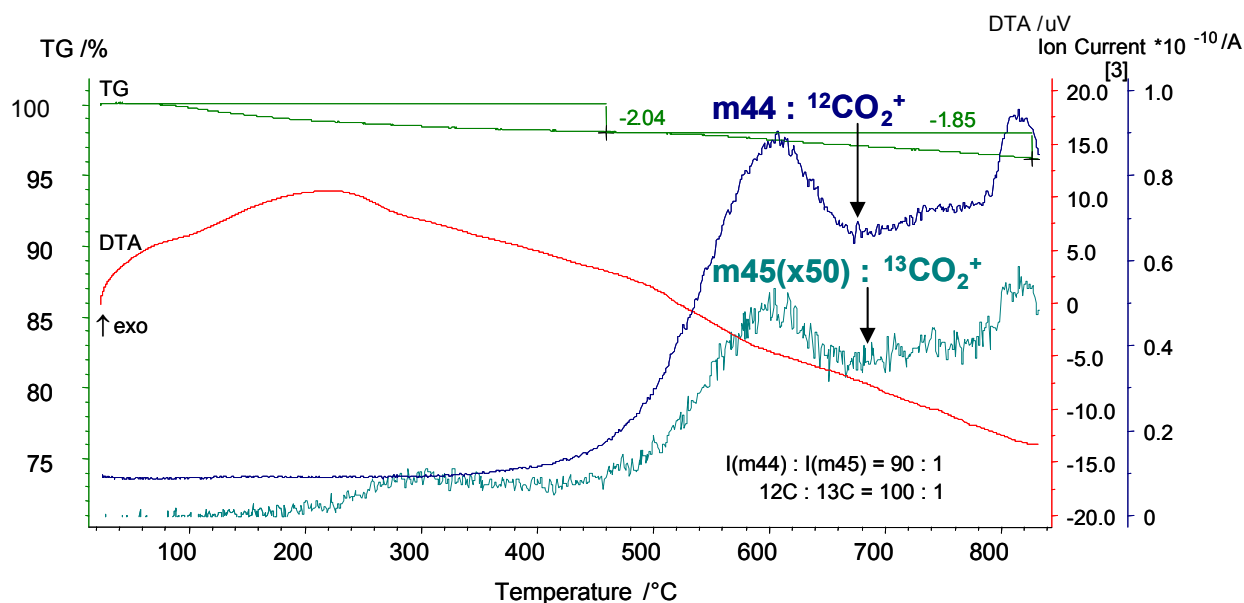


Figure II-7 : Analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse de l'échantillon  $Ce_{0,75}Ca_{0,25}O_{1,67}F_{0,17}$ .

## II.7 Diffraction des rayons X sur poudre : étude structurale et taille des cristallites

Une analyse par diffraction des rayons X sur poudre a été menée sur chaque échantillon afin non seulement de vérifier la pureté des composés synthétisés mais également afin d'apprécier l'influence de la substitution du calcium au cérium et également dans le cas des oxyfluorures, du fluor à l'oxygène.

Les diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés à température ambiante sur un spectrogoniomètre Philips PW 1050 en géométrie Bragg-Brentano utilisant la radiation  $K_{\alpha}$  d'une anticathode de cuivre ( $K_{\alpha_1} = 1,54059 \text{ \AA}$  et  $K_{\alpha_2} = 1,54441 \text{ \AA}$ ).

Pour quelques échantillons, une étude DRX plus approfondie a été menée grâce à l'utilisation d'un monochromateur PANalytical X'Pert Pro en géométrie Bragg-Brentano (Cu- $K_{\alpha_1} = 1,54059 \text{ \AA}$ )

Les conditions d'enregistrement sont résumées dans le tableau II-5 ci-dessous.

**Tableau II-5 : Conditions d'enregistrement des diagrammes de diffraction des rayons X**

	<b>Philips PW 1050</b>	<b>PANalytical X'Pert Pro</b>
<b>Longueur d'onde (Å)</b>	$K_{\alpha_1} = 1,54059$ $K_{\alpha_2} = 1,54441$	$K_{\alpha_1} = 1,54059$
<b>Domaine Angulaire en <math>2\theta</math> (°)</b>	5 - 110	15 - 120
<b>Pas d'enregistrement (°)</b>	0,02	0,017

Tous les composés cristallisent dans la structure de type fluorine (groupe d'espace :  $Fm\bar{3}m$ ) et les diffractogrammes sont indexés dans une maille cubique :

$$d_{hkl} = a/(h^2+k^2+l^2)^{1/2} \quad \lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}$$

#### II.7.a. Evolution des paramètres de maille et de la taille des cristallites

La figure II-8 présente les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des composés  $Ce_{0,91}Na_{0,09}O_{1,87}$  (échantillon O1),  $Ce_{0,87}Ca_{0,13}O_{1,86}F_{0,03}$  (échantillon F3),  $Ce_{0,75}Ca_{0,25}O_{1,67}F_{0,17}$  (échantillon F5) et  $Ce_{0,71}Ca_{0,29}O_{1,59}F_{0,24}$  (échantillon F6). Aucune phase cristallisée parasite n'est décelable sur les diffractogrammes ce qui témoigne de la pureté des échantillons. Un zoom de  $54$  à  $80^\circ$  en  $2\theta$  a été réalisé pour mieux juger de l'effet de la substitution du calcium au cérium. Les raies de diffraction se décalent vers les plus petits angles lorsque le rapport atomique Ca/Ce augmente. Cette évolution traduit l'augmentation du paramètre de maille dans les composés nouvellement synthétisés par rapport au paramètre de maille de la cérine, conséquence de la substitution aux atomes de cérium des atomes de calcium avec un rayon ionique plus important ; selon Shannon<sup>7</sup>, en coordinence 8,  $r_{Ce^{4+}} = 0,97 \text{ \AA}$  et  $r_{Ca^{2+}} = 1,12 \text{ \AA}$ . Cependant, ce décalage reste faible du fait des valeurs très proches des paramètres de maille de  $CeO_2$  et de  $CaF_2$  ( $5,41 \text{ \AA}$  et  $5,46 \text{ \AA}$  respectivement). Par ailleurs, le profil des diffractogrammes montre l'évolution de la largeur des raies avec le taux de calcium. En effet, lorsque celui-ci augmente, les raies s'élargissent ce qui traduit une diminution de la taille des cristallites et/ou une augmentation du taux de microcontraintes dans le réseau. Ainsi, les raies de diffraction du composé  $Ce_{0,71}Ca_{0,29}O_{1,59}F_{0,24}$  sont deux fois plus larges que celles du composé  $Ce_{0,91}Na_{0,09}O_{1,87}$ .



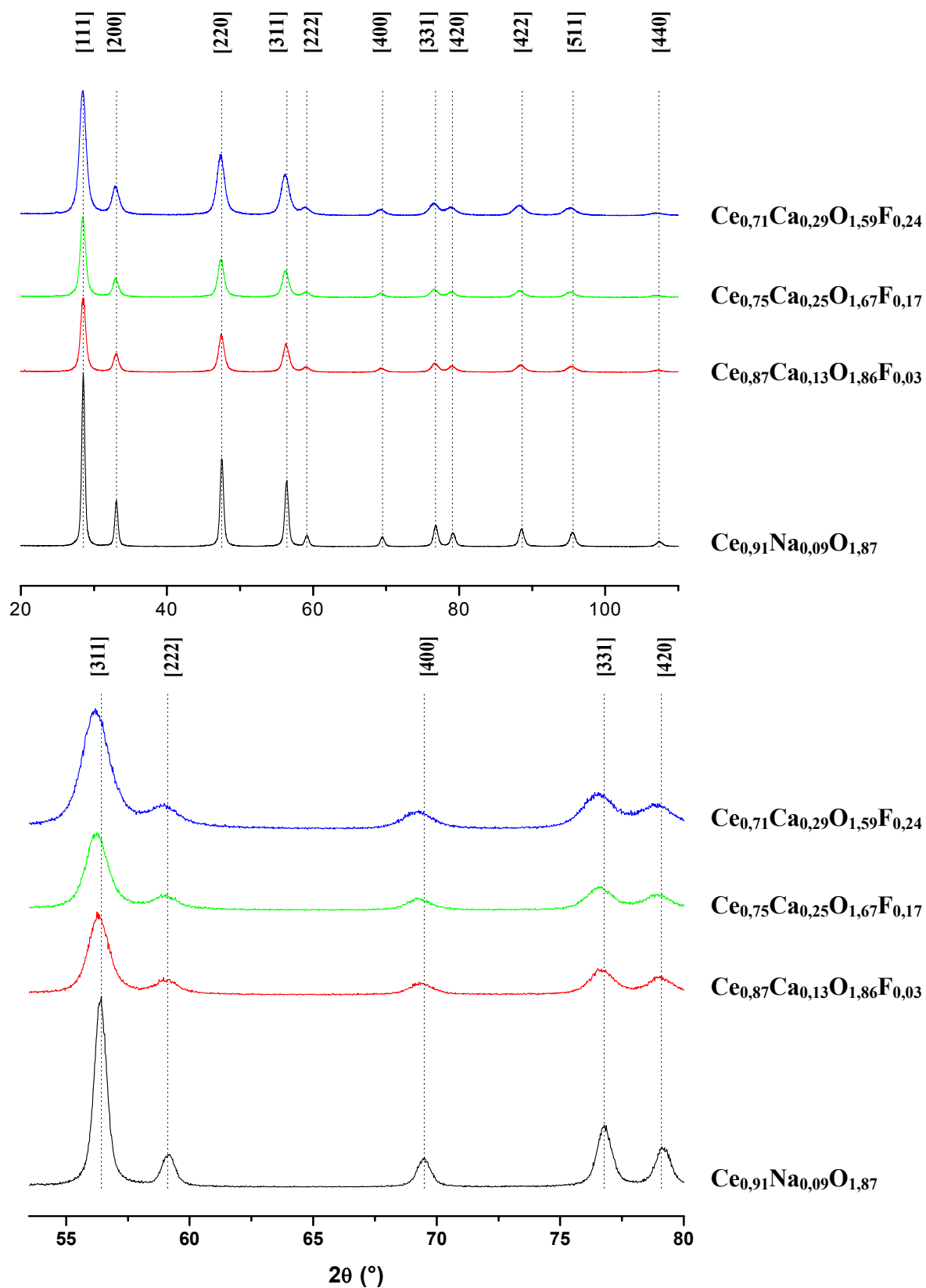


Figure II-8 : Evolution des diffractogrammes X des composés  $\text{Ce}_{0,91}\text{Na}_{0,09}\text{O}_{1,87}$ ,  $\text{Ce}_{0,87}\text{Ca}_{0,13}\text{O}_{1,86}\text{F}_{0,03}$ ,  $\text{Ce}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{O}_{1,67}\text{F}_{0,17}$  et  $\text{Ce}_{0,71}\text{Ca}_{0,29}\text{O}_{1,59}\text{F}_{0,24}$ .

Les paramètres de maille des différents composés synthétisés ainsi que les tailles des cristallites ont été obtenus par affinement de type Le Bail<sup>8</sup> (profile-matching) utilisant la fonction de Thompson-Cox-Hastings<sup>9</sup> (fonction 7 du programme Fullprof<sup>10</sup>). Cette fonction est principalement utilisée lorsque les raies de diffraction sont très élargies du fait de la taille réduite des domaines de cohérence ainsi que du taux de microcontraintes qui peuvent s'exercer dans le cristal. La fonction Thompson-Cox-Hastings prend en compte les contributions gaussiennes et lorentziennes aussi bien pour la taille des cristallites que pour les microcontraintes.<sup>11</sup> La fonction analytique qui rend compte de la forme des raies est une fonction dite de Pseudo-Voigt, combinaison linéaire d'une fonction gaussienne et d'une fonction lorentzienne. Dans le cas de contributions isotropes, l'élargissement des raies est décrit par 2 relations :

$$H_G^2 = (U+DST^2) \cdot \tan^2\theta + V \cdot \tan\theta + W + IG/\cos^2\theta$$
$$H_L = X \cdot \tan\theta + Y/\cos\theta$$

$H_G$  et  $H_L$  sont les contributions gaussienne et lorentzienne respectivement responsables de l'élargissement des raies.  $U$ ,  $V$  et  $W$  décrivent le profil instrumental. Leurs valeurs sont obtenues par affinement d'un composé de référence comme  $LaB_6$ , dont le diffractogramme a été enregistré dans les mêmes conditions, et dont les raies de diffraction sont si fines que l'élargissement n'est dû qu'à la contribution instrumentale gaussienne donnée par la loi de Caglioti<sup>12</sup> :

$$H_{ins,G}^2 = U \cdot \tan^2\theta + V \cdot \tan\theta + W$$

$IG/\cos^2\theta$  et  $Y/\cos\theta$  représentent les contributions gaussienne et lorentzienne respectivement qui rendent compte de la taille isotrope des cristallites, alors que  $DST \cdot \tan\theta$  et  $X \cdot \tan\theta$  sont les contributions gaussienne et lorentzienne respectivement des effets de microcontraintes. Lors de l'affinement, il a été remarqué que la contribution gaussienne des microcontraintes n'intervenait pas dans l'élargissement des raies ( $DST \cdot \tan\theta = 0$ ). Les paramètres de maille et les tailles des domaines de cohérence déterminés par profile-matching sont regroupés dans le tableau II-6. Les écarts types corrigés du facteur de Bérar sont indiqués entre parenthèses.

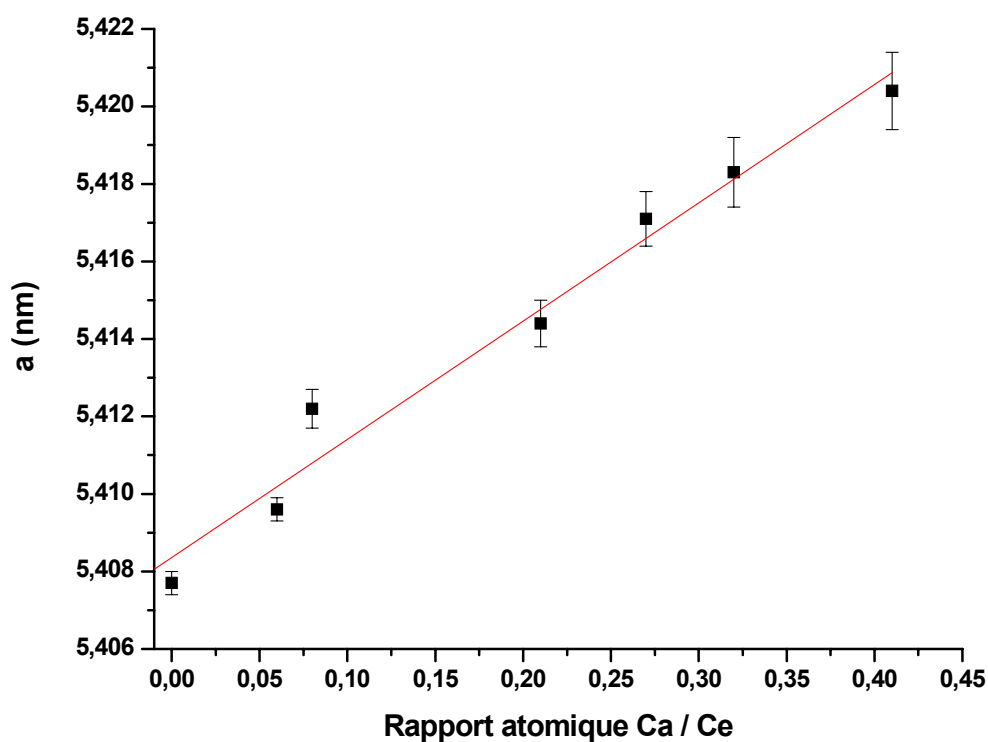
## Synthèse et étude structurale d'oxydes et oxyfluorures à base de cérium et de calcium

Les paramètres de maille varient entre 5,4077 (1) Å pour l'oxyde ne contenant pas de calcium à 5,4217 (4) Å pour l'oxyfluorure contenant les taux de calcium et de fluor les plus élevés. Ainsi le paramètre de maille évolue entre celui de CeO<sub>2</sub> et celui de CaF<sub>2</sub>. Entre les oxydes et les oxyfluorures à même taux de calcium, les valeurs des paramètres de maille sont très proches.

**Tableau II-6 : Paramètres de maille  $a$  et tailles des cristallites  $\tau_c$  obtenus par affinement des diffractogrammes X.**

	<i>Echantillons</i>	$a$ (Å)	$\tau_c$ (nm)		<i>Echantillons</i>	$a$ (Å)	$\tau_c$ (nm)
1	Ce <sub>0,91</sub> Na <sub>0,09</sub> O <sub>1,87</sub>	5,4077 (1)	15		Ce <sub>0,92</sub> Ca <sub>0,05</sub> Na <sub>0,03</sub> O <sub>1,91</sub> F <sub>0,00</sub>	5,4097 (1)	15
2	Ce <sub>0,92</sub> Ca <sub>0,05</sub> Na <sub>0,03</sub> O <sub>1,91</sub>	5,4096 (1)	16		Ce <sub>0,91</sub> Ca <sub>0,08</sub> Na <sub>0,01</sub> O <sub>1,90</sub> F <sub>0,02</sub>	5,4109 (2)	9
3	Ce <sub>0,91</sub> Ca <sub>0,07</sub> Na <sub>0,02</sub> O <sub>1,90</sub>	5,4122 (2)	11		Ce <sub>0,87</sub> Ca <sub>0,13</sub> O <sub>1,86</sub> F <sub>0,03</sub>	5,4138 (2)	10
4	Ce <sub>0,83</sub> Ca <sub>0,17</sub> O <sub>1,83</sub>	5,4144 (2)	10		Ce <sub>0,80</sub> Ca <sub>0,20</sub> O <sub>1,77</sub> F <sub>0,07</sub>	5,4162 (2)	9
5	Ce <sub>0,79</sub> Ca <sub>0,21</sub> O <sub>1,79</sub>	5,4171 (2)	9		Ce <sub>0,75</sub> Ca <sub>0,25</sub> O <sub>1,67</sub> F <sub>0,17</sub>	5,4201 (3)	9
6	Ce <sub>0,75</sub> Ca <sub>0,25</sub> O <sub>1,75</sub>	5,4183 (3)	7		Ce <sub>0,71</sub> Ca <sub>0,29</sub> O <sub>1,59</sub> F <sub>0,24</sub>	5,4217 (4)	7
7	Ce <sub>0,71</sub> Ca <sub>0,29</sub> O <sub>1,71</sub>	5,4204 (3)	7		Ce <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> O <sub>2-x-y/2</sub> F <sub>y</sub> + CaF <sub>2</sub>	5,4213 (3)	9

L'évolution du paramètre de maille affiné par la fonction de Thompson-Cox-Hastings pour les oxydes et les oxyfluorures à base de cérium et de calcium a été tracée en fonction du rapport atomique Ca/Ce sur les figures II-9 et II-10 respectivement.



*Figure II-9 : Evolution du paramètre de maille avec le rapport atomique Ca/Ce dans la série  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x}$ .*

Les barres d'incertitudes sur chaque point sont également représentées. Elles ont été calculées à partir de l'écart type multiplié par 3. Cette droite montre que le paramètre de maille croît de façon continue avec le rapport Ca/Ce, ce qui confirme la substitution du calcium au cérium dans la cérine.

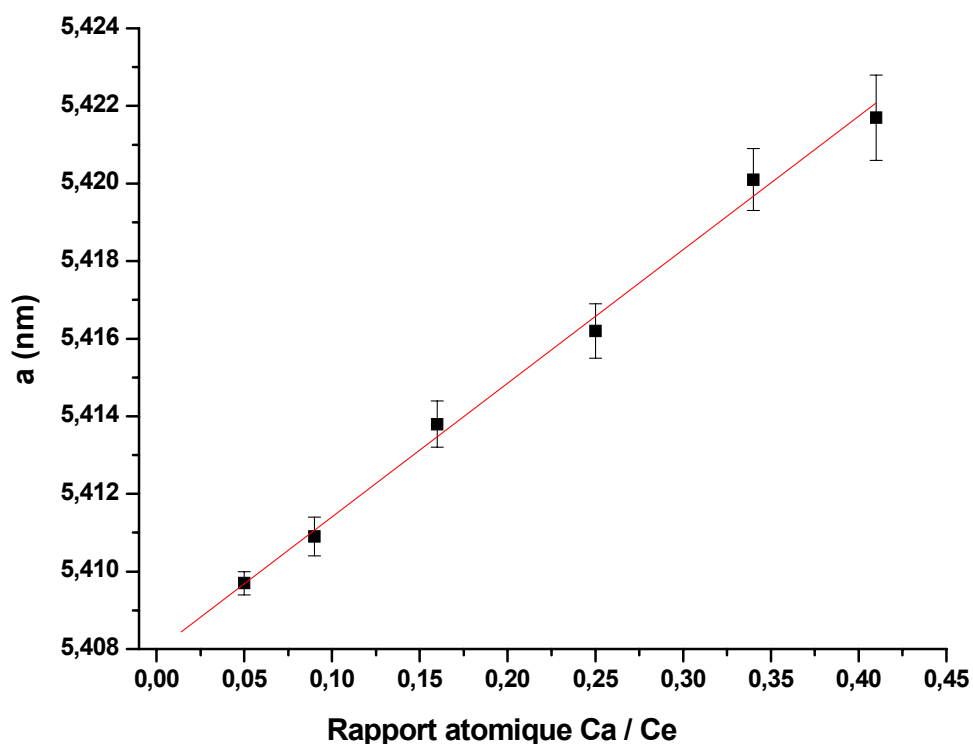


Figure II-10 : Evolution du paramètre de maille avec le rapport atomique Ca/Ce dans la série  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x-y/2}F_y$ .

La taille des cristallites se situe entre 7 et 16 nm selon le taux de calcium dans le composé. Ainsi lorsque celui-ci augmente, la taille des cristallites diminue en accord avec l'élargissement des raies de diffraction. Cependant aucune différence notable n'est observée entre la taille des domaines de cohérence des oxydes et des oxyfluorures ayant un même taux de calcium.

Souvent, les éléments alcalins ou alcalino-terreux sont des agents frittants qui favorisent la croissance des particules. Au contraire pour les oxydes et oxyfluorures à base de cérium et de calcium contenant également dans certains cas du sodium, les particules sont très divisées (environ 10 nm) et leur taille n'évolue pas. Pour expliquer ce phénomène il faut considérer les différences entre des paramètres comme l'électronégativité, la charge et le rayon ionique qui existent entre les ions calcium et les ions cérium ainsi qu'entre les ions fluorures et les ions oxygènes. Les ions  $Ca^{2+}$  privilégiant la coordination octaédrique avec les ions  $O^{2-}$  comme dans CaO, la substitution des ions  $Ca^{2+}$  aux ions  $Ce^{4+}$  en coordinence 8 dans la structure fluorine entraîne la stabilisation de lacunes anioniques et la formation de défauts dans les composés mixtes Ce-Ca à l'origine probablement de taille de particules de l'ordre de

la dizaine de nanomètres. Par ailleurs, alors que l'oxygène est dans un environnement octaédrique dans CaO, il est contraint de s'entourer de 4 cations dans CeO<sub>2</sub>. De même, la coordinence du fluor varie de 4 dans CaF<sub>2</sub> à deux dans CeF<sub>4</sub>. Ainsi, les longueurs de liaison anion-cation varient sur une gamme de 2,20 Å à 2,50 Å selon la nature de l'ion. Ces différentes longueurs de liaison se compensent plus ou moins pour que de telles compositions Ce<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>O<sub>2-x</sub> et Ce<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>O<sub>2-x-y/2</sub>F<sub>y</sub> puissent exister.

Des études récentes menées par Rodriguez et al.<sup>5</sup> sur les oxydes à base de cérium et de calcium préparés par microémulsion ont montré que la substitution des ions calcium aux ions cérium induit des tensions dans le réseau résultant de différences entre les deux espèces cationiques (charge, taille et coordination). En effet, la substitution d'un élément divalent tel que le calcium au cérium entraîne la formation de lacunes anioniques responsables de tensions dans la maille, ces microcontraintes s'intensifiant avec le taux de calcium. Le paramètre rendant compte des microcontraintes a été déterminé à partir du profil matching réalisé sur les diffractogrammes de ces composés à l'aide de la fonction Thompson-Cox-Hastings. La figure II-11 illustre l'évolution de ces microcontraintes au sein du réseau des oxydes et oxyfluorures à base de cérium et de calcium obtenus par précipitation en milieu basique, en fonction du rapport atomique Ca/Ce. Comme il a été remarqué précédemment, seule la contribution lorentzienne intervient dans le calcul des microcontraintes. La tendance déjà observée par Rodriguez et al.<sup>5</sup> se confirme ici c'est à dire que les microcontraintes augmentent avec le taux de lacunes et par conséquent avec le rapport atomique Ca/Ce. Par ailleurs, la comparaison entre les microcontraintes des oxydes et oxyfluorures pour les forts taux de calcium (Ca/Ce > 0,30) montre que les tensions sont plus intenses au sein des oxydes. La fluoration réduit en effet les microcontraintes au sein du matériau puisque les lacunes anioniques sont partiellement comblées par les ions fluorures.

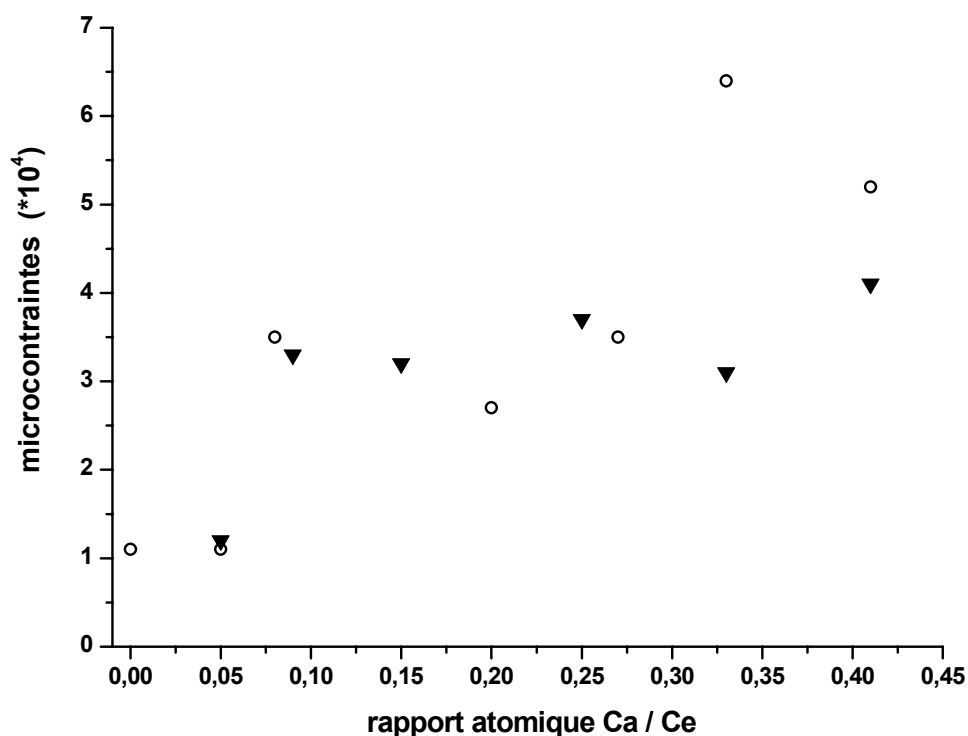


Figure II-11 : Evolution des microcontraintes avec le rapport atomique Ca/Ce pour les séries  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x}$  (○) et  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x-y/2}F_y$  (▼).

#### II.7.b. Observation de la phase $CaF_2$

La largeur des raies de diffraction ainsi que les valeurs très proches des paramètres de maille de  $CeO_2$  et  $CaF_2$  rendent l'observation de  $CaF_2$ , en tant qu'éventuelle phase parasite, très difficile. Ainsi, une analyse par diffraction des rayons X sur poudre plus approfondie a été nécessaire pour s'assurer de l'absence de  $CaF_2$  dans nos échantillons. Cette étude a tout d'abord été menée sur l'échantillon F7 dont l'analyse élémentaire annonce des taux de calcium et de fluor très élevés. Le diagramme RX du composé a été enregistré dans un premier temps sur un diffractomètre classique utilisant les deux radiations  $K_{\alpha_1}$  et  $K_{\alpha_2}$  du cuivre. Sur le diffractogramme de ce composé représenté sur la figure II-12, aucune raie caractéristique de la phase  $CaF_2$  n'est décelable : seules les raies de diffraction du composé  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x-y/2}F_y$  de structure fluorine sont observées.

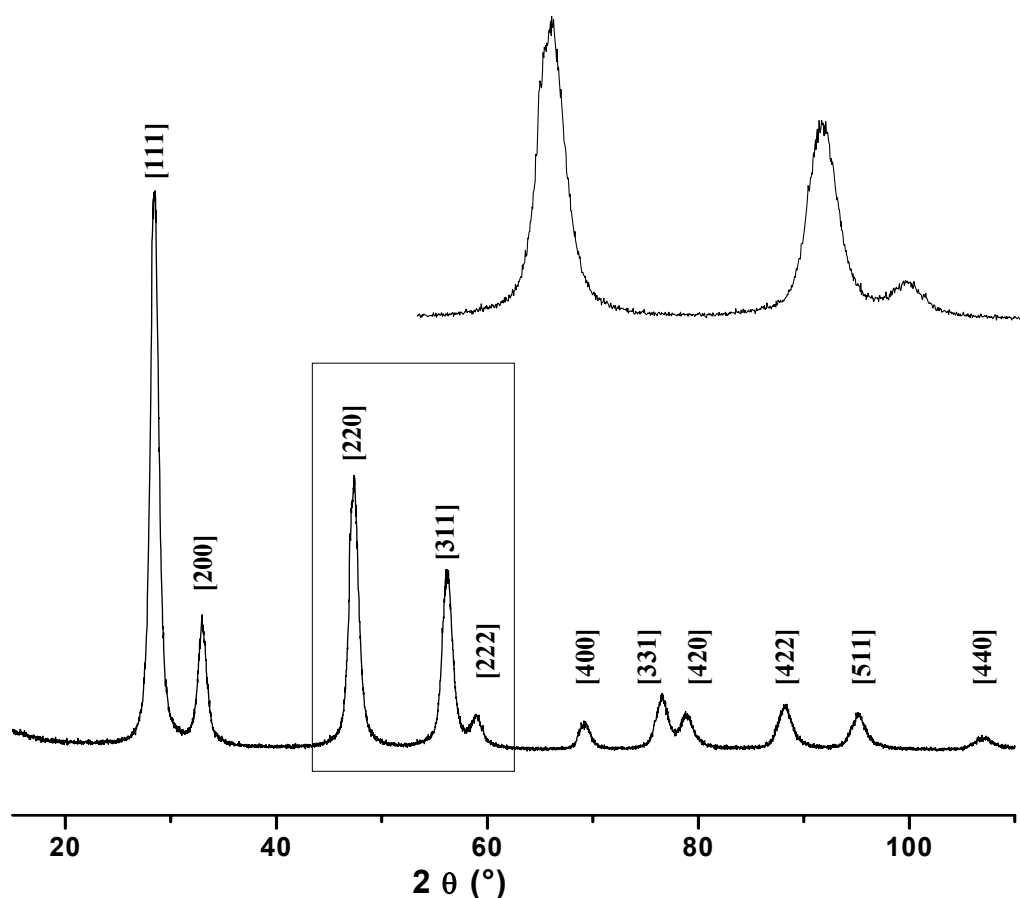


Figure II-12 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de l'échantillon F7 enregistré avec les radiations  $\text{Cu-K}_{\alpha_1}$ ,  $\text{K}_{\alpha_2}$ .

Dans un deuxième temps, ce même échantillon a fait l'objet d'une étude sur un diffractomètre n'utilisant que la radiation  $\text{K}_{\alpha_1}$  du cuivre et montre qu'en réalité  $\text{CaF}_2$  est présent dans l'échantillon F7. En effet, le diagramme de diffraction représenté sur la figure II-13 montre des épaulements sur la gauche des raies de diffraction principales qui correspondent au fluorure de calcium.

Dans le cas de ces composés très divisés, seule la suppression de la raie  $\text{K}_{\alpha_2}$  du cuivre sur les raies de diffraction permet l'observation de la phase  $\text{CaF}_2$ . L'échantillon F7 a donc été défini comme un mélange de deux phases :  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x-y/2}\text{F}_y + \text{CaF}_2$ . Suite à cette observation, il s'est avéré nécessaire de procéder pour l'ensemble de ces échantillons à une étude avec le diffractomètre utilisant uniquement la radiation  $\text{K}_{\alpha_1}$  du Cu pour s'assurer de l'absence de  $\text{CaF}_2$  dans les composés.



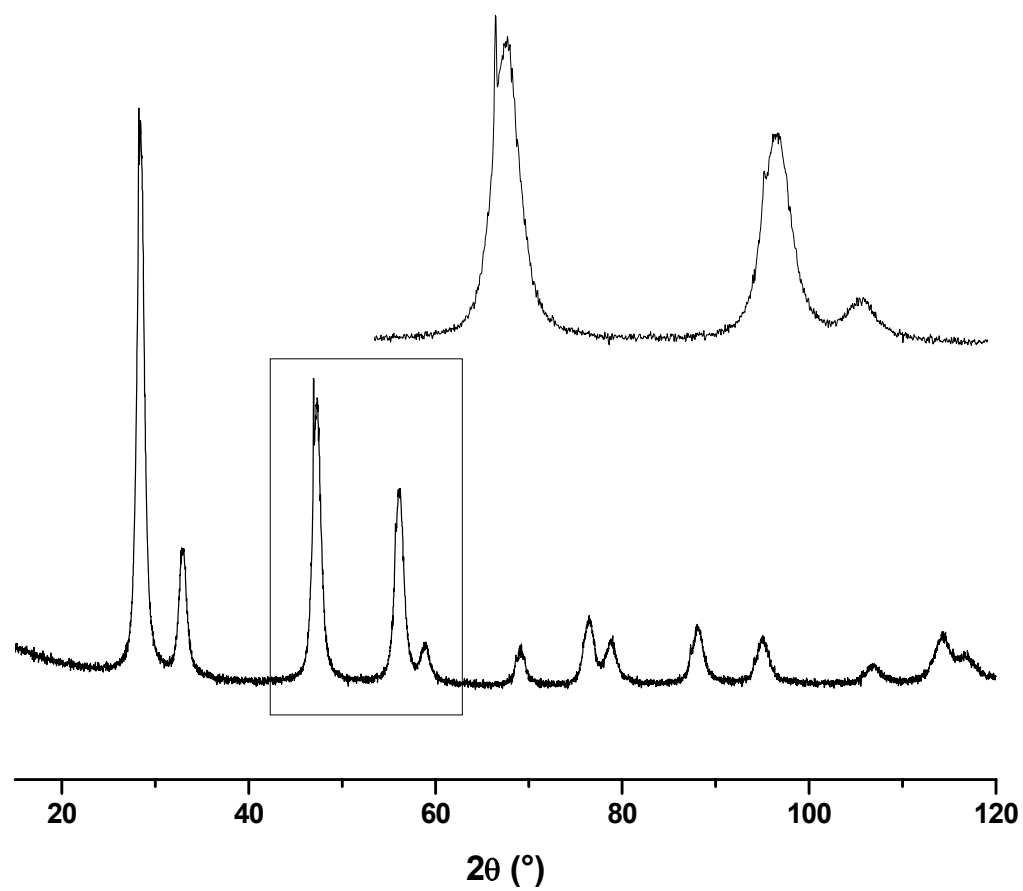
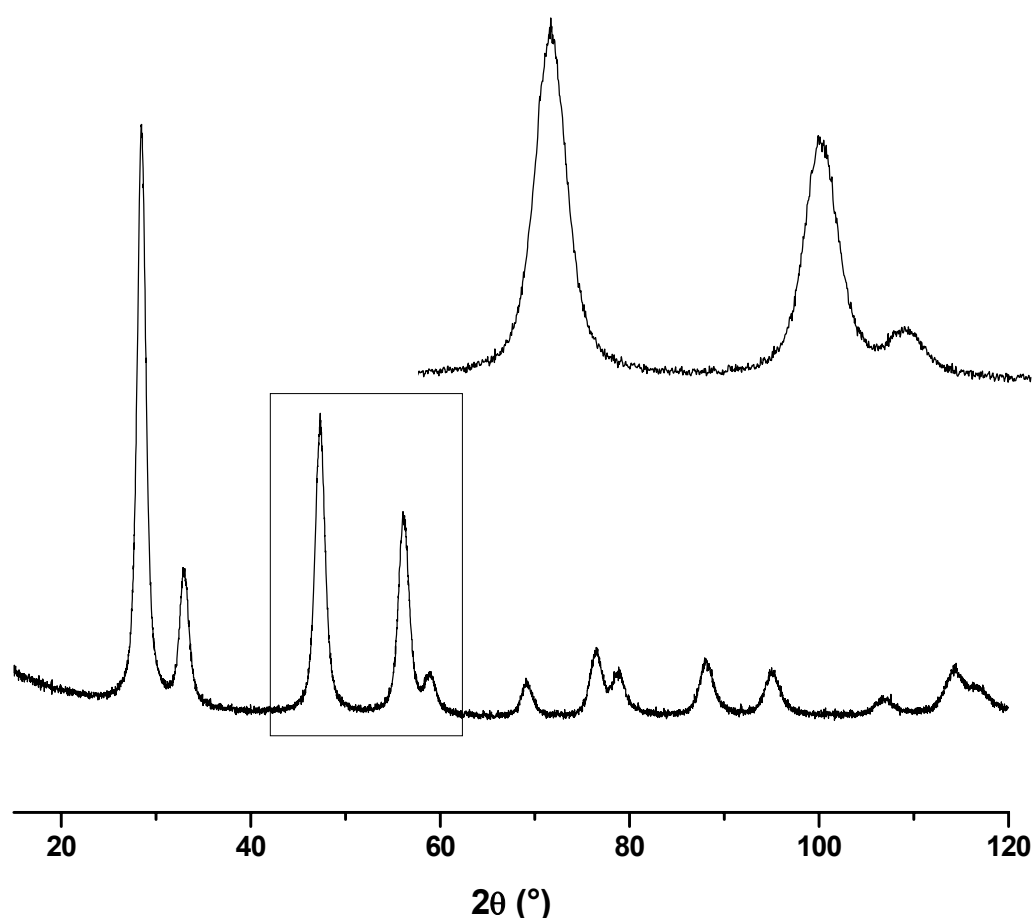


Figure II-13 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de l'échantillon F7 enregistré avec la radiation  $\text{Cu-}K_{\alpha_1}$ .



**Figure II-14 :** Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du composé  $Ce_{0,71}Ca_{0,29}O_{1,59}F_{0,24}$  (F6) enregistré avec la radiation  $Cu-K_{\alpha_1}$ .

Quel que soit le composé autre que l'échantillon F7, aucun diffractogramme ne présente de raie propre à la phase  $CaF_2$ , même sous la forme d'épaulements. Le diagramme de diffraction des RX du composé  $Ce_{0,71}Ca_{0,29}O_{1,59}F_{0,24}$  (échantillon F6) est présenté à titre d'exemple sur la figure II-14. L'absence de la phase  $CaF_2$  dans cet échantillon contrairement au composé F7 de même rapport atomique Ca/Ce, laisse supposer une limite de solubilité proche d'un rapport atomique Ca/Ce = 0,40 pour les oxydes comme pour les oxyfluorures. Cette différence de comportement entre les échantillons F7 et F6 de même rapport atomique Ca/Ce s'explique comme mentionné précédemment par un temps de maturation plus long de l'oxyhydroxyde avant fluoration dans le cas du composé  $Ce_{0,71}Ca_{0,29}O_{1,59}F_{0,24}$ . Par un simple calcul basé sur un modèle ionique sans lacune anionique, il est possible de déterminer la limite de solubilité théorique du calcium dans la cérine. Le rapport  $r_{cations}/r_{anions} = \sqrt{3}-1$  (Eq. II-

1) correspond à la limite théorique d'un empilement cubique compact où les anions occupent tous les sites tétraédriques. Les rayons ioniques de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Ce}^{4+}$  dans un environnement oxygéné sans lacune anionique et dans une coordination cubique sont donnés par les tables de Shannon :  $r_{\text{Ca}^{2+}} = 1,12 \text{ \AA}$  et  $r_{\text{Ce}^{4+}} = 0,97 \text{ \AA}$ . Le rayon ionique de l'oxygène en coordinence 4 est d'après ces mêmes tables de  $1,38 \text{ \AA}$ . L'équation II-1 devient alors :

$$\frac{x \cdot r_{\text{Ce}^{4+}} + (1-x) \cdot r_{\text{Ca}^{2+}}}{r_{\text{O}^{2-}}} = \sqrt{3} - 1 \quad \text{Eq. II-2}$$

La résolution de cette équation mène à une limite de solubilité  $x = 0,73$  et donc à une composition limite  $\text{Ce}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{O}_{1,73}$  très proche de la composition  $\text{Ce}_{0,71}\text{Ca}_{0,29}\text{O}_{1,71}$  obtenue expérimentalement. Cependant si le rayon ionique de l'oxygène n'est plus  $1,38 \text{ \AA}$  mais  $1,40 \text{ \AA}$  correspondant à la valeur la plus souvent utilisée, la limite de solubilité est fixée à  $0,64$  correspondant à la composition limite  $\text{Ce}_{0,64}\text{Ca}_{0,36}\text{O}_{1,64}$ . Cependant, dans les deux cas, ce modèle ne tient pas compte des lacunes anioniques qui ont été créées suite à la substitution d'un élément divalent comme le calcium au cérium. Les atomes de calcium et donc de cérium peuvent ainsi adopter différentes coordinations, probablement entre 6 et 8, au sein du composé. La présence de lacunes au sein du composé contribue alors à réduire la limite de solubilité du calcium dans la cérine puisqu'un nombre trop important de lacunes entraînerait de fortes tensions dans le réseau et déstabiliserait très certainement la structure. Par conséquent, la détermination de la limite de solubilité est en réalité plus complexe qu'il n'apparaît au départ. Néanmoins, il a été observé que les synthèses menées avec des rapports atomiques initiaux  $\text{Ca}/\text{Ce} = 1$  mènent à un mélange de phases :  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$  et  $\text{CaCO}_3$ .

Dans le cas des oxyfluorures, le rayon ionique du fluor est plus petit que celui de l'oxygène pour une coordinence tétraédrique :  $r_{\text{F}^-} = 1,31 \text{ \AA}$  selon Shannon.<sup>7</sup> Toujours dans le cas d'un empilement cubique compact, le rayon ionique du fluor dans  $\text{CaF}_2$  en considérant  $r_{\text{Ca}^{2+}} = 1,12 \text{ \AA}$  a été défini à  $r_{\text{F}^-} = 1,25 \text{ \AA}$  alors que dans  $\text{CeO}_2$ , le rayon ionique de l'oxygène a été calculé à  $r_{\text{O}^{2-}} = 1,38 \text{ \AA}$  si l'on considère  $r_{\text{Ce}^{4+}} = 0,97 \text{ \AA}$ . Même si cela n'a pas été observé expérimentalement, la fluoration des composés à base de cérium et de calcium devrait permettre d'augmenter la limite de solubilité grâce non seulement à une diminution du rayon anionique global mais également à une réduction du nombre de lacunes anioniques puisqu'elles sont partiellement compensées par la présence des ions fluorures. Le phénomène de ségrégation de la phase  $\text{CaF}_2$  observé entre les composés F6 et F7 peut être évité par un temps d'agitation plus long lors de la préparation des oxyhydroxydes. Ainsi un taux limite

## Synthèse et étude structurale d'oxydes et oxyfluorures à base de cérium et de calcium

Ca/Ce proche de 0,43 correspondant aux compositions  $Ce_{0,7}Ca_{0,3}O_{1,7}$  et  $Ce_{0,7}Ca_{0,3}O_{1,58}F_{0,25}$  peut être envisagé.

Des affinements de type Rietveld<sup>13</sup> ont été menés à partir des diffractogrammes utilisant la radiation Cu-K $_{\alpha 1}$ . Les affinements ont été réalisés sur les composés  $Ce_{0,75}Ca_{0,25}O_{1,67}F_{0,17}$  (F5) et  $Ce_{0,71}Ca_{0,29}O_{1,59}F_{0,24}$  (F6) avec les hypothèses suivantes :

- pour les oxyfluorures comme pour  $CaF_2$ , la symétrie des phases est cubique avec le groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$
- les atomes de calcium et de cérium occupent les sites 4a (0,0,0)
- les facteurs de forme atomique de l'oxygène et du fluor étant trop proches, les anions ne sont pas différenciés et se partagent les sites 8a ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ).
- les taux d'occupation sont fixés aux valeurs obtenues par l'analyse élémentaire

**Tableau II-7 : Sites atomiques, taux d'occupation, facteurs d'agitation thermique  $B_{iso}$  et facteurs de reliabilité pour les composés  $Ce_{0,75}Ca_{0,25}O_{1,67}F_{0,17}$  et  $Ce_{0,71}Ca_{0,29}O_{1,59}F_{0,24}$ .**

$Ce_{0,75}Ca_{0,25}O_{1,67}F_{0,17}$						
			$cR_p = 8,42$	$cR_{wp} = 7,88$	$R_{Bragg} = 1,82$	
Atome	Site	x	y	z	$B_{iso} (\text{Å}^2)$	Taux d'occupation (%)
Ce	4a	0	0	0	0,44 (2)	0,75
Ca	4a	0	0	0	0,44 (2)	0,25
O / F	8c	0,5	0,5	0,5	1,16 (8)	0,92

$Ce_{0,71}Ca_{0,29}O_{1,59}F_{0,24}$						
			$cR_p = 6,87$	$cR_{wp} = 6,67$	$R_{Bragg} = 1,64$	
Atome	Site	x	y	z	$B_{iso} (\text{Å}^2)$	Taux d'occupation (%)
Ce	4a	0	0	0	0,61 (2)	0,71
Ca	4a	0	0	0	0,61 (2)	0,29
O / F	8c	0,5	0,5	0,5	1,35 (9)	0,92

Le tableau II-7 résume les différents paramètres nécessaires à l'affinement (taux d'occupation, site cristallographique, position atomique), les facteurs d'agitation thermique  $B_{iso}$  affinés ainsi que les facteurs de fiabilité qui permettent de juger de l'accord entre les diffractogrammes expérimentaux et calculés. Le tableau II-8 rassemble les paramètres de maille et les tailles de cristallites affinés par la méthode de Rietveld en utilisant toujours la fonction de Thompson-Cox-Hastings. Ces valeurs sont en accord avec celles affinées par profile matching. La taille des cristallites des composés est d'environ 10 nm et les paramètres de maille évoluent entre 5,4170 (2) Å pour le composé  $Ce_{0,87}Ca_{0,13}O_{1,86}F_{0,03}$  et 5,4237 (2) Å pour le composé  $Ce_{0,71}Ca_{0,29}O_{1,59}F_{0,24}$ .

La figure II-15 illustre les diagrammes RX calculés et expérimentaux ainsi que la fonction différence pour les composés  $Ce_{0,71}Ca_{0,29}O_{1,59}F_{0,24}$ ,  $Ce_{0,75}Ca_{0,25}O_{1,67}F_{0,17}$  et le mélange  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x-y/2}F_y + CaF_2$ . Pour chaque diffractogramme, un zoom a été réalisé de 43 à 63° (2 $\theta$ ) pour visualiser la présence ou non des raies de diffraction de la phase  $CaF_2$ .

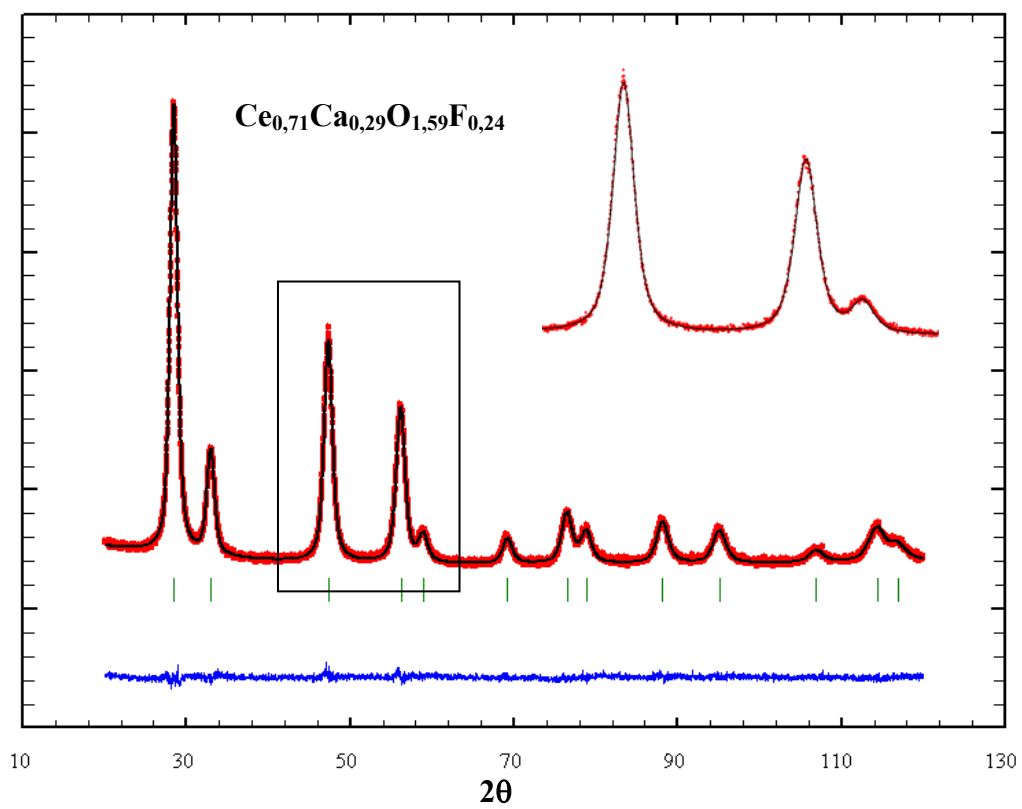
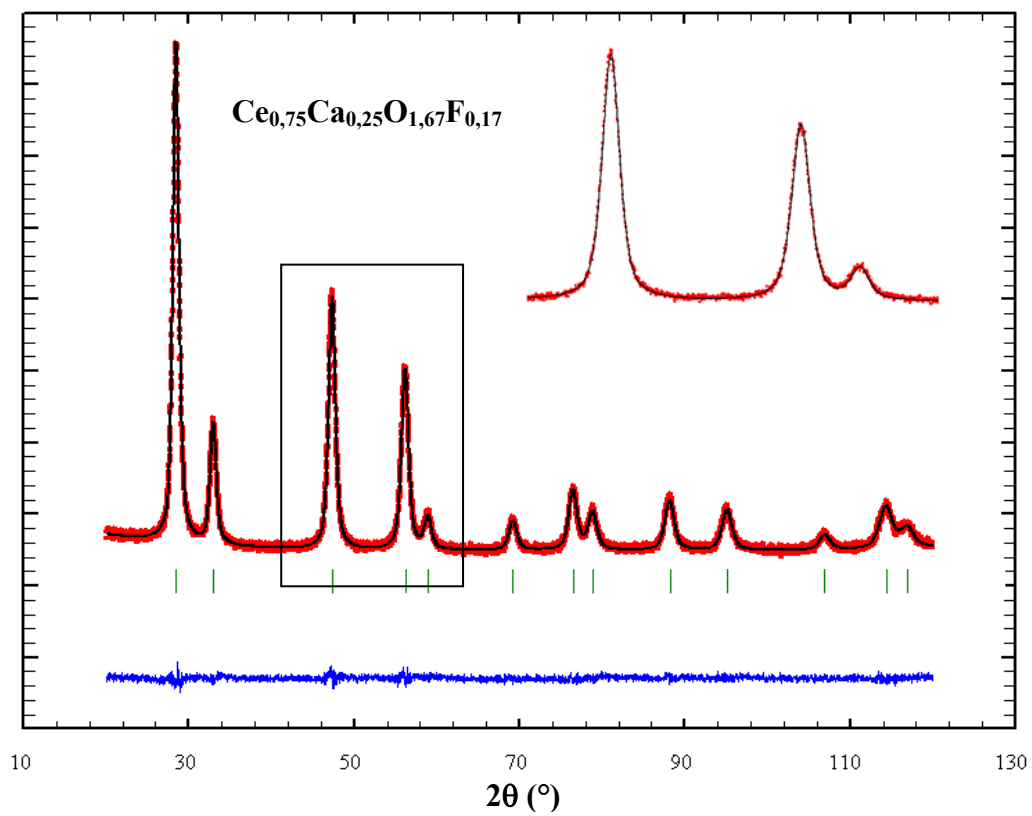
**Tableau II-8 : Compositions, paramètres de maille  $a$  et taille des cristallites  $\tau_c$  des composés  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x-y/2}F_y$  déterminés par affinement Rietveld**

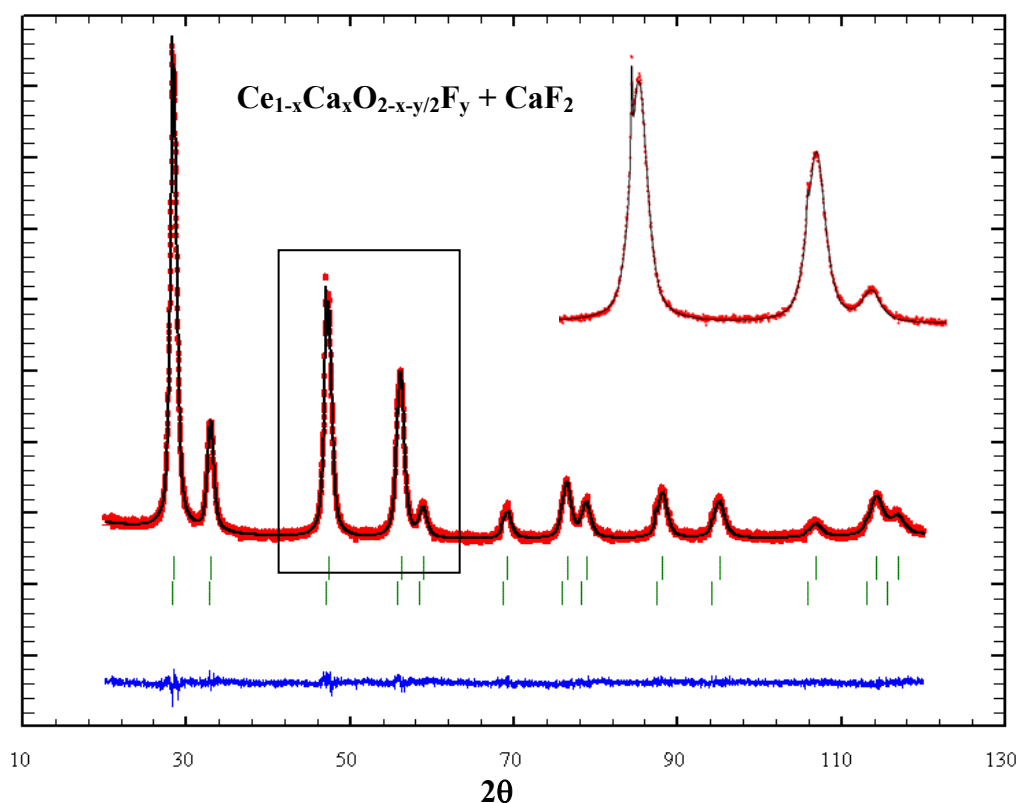
<i>Echantillon</i>	<i>Formule chimique</i>	$a$ (Å)	$d_{M-X}$ (Å)	$\tau_c$ (nm)
F6	$Ce_{0,71}Ca_{0,29}O_{1,59}F_{0,24}$	5,4237 (2)	2,3485 (1)	7
F5	$Ce_{0,75}Ca_{0,25}O_{1,67}F_{0,17}$	5,4233 (2)	2,3484 (1)	9
F3	$Ce_{0,87}Ca_{0,13}O_{1,86}F_{0,03}$	5,4170 (2)	2,3456 (1)	9
F7	$Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x-y/2}F_y$	5,4244 (1)		8
	+ $CaF_2$	5,4636 (2)		valeur très supérieure (raies DRX plus fines)

Dans le cas du mélange des phases  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x-y/2}F_y$  et  $CaF_2$ , l'affinement Rietveld a été réalisé en considérant les 2 phases. La figure II-15 montre que la phase  $CaF_2$  a bien été pris en compte dans l'affinement. Les paramètres de maille affinés 5,4244 (1) Å et 5,4636 (2) Å sont en accord avec un oxyfluorure de formule chimique générale  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x-y/2}F_y$  et le composé  $CaF_2$  respectivement. Par ailleurs, grâce à l'affinement Rietveld, il est possible de remonter à la quantité de  $CaF_2$  qui est dans ce composé d'environ 7 % atomique. Cependant cette valeur est à considérer avec beaucoup de précautions car le coefficient d'absorption linéaire n'a pas été pris en compte dans cet affinement. En effet, Brindley<sup>14</sup> montre que

lorsque deux phases ont des coefficients d'absorption linéaire et des tailles de cristallites différents, il se peut que l'une des deux phases possède des particules plus absorbantes vis-à-vis des RX et donc que l'intensité diffractée est en réalité plus faible que celle calculée. Des erreurs sont donc possibles dans l'estimation du rapport des 2 phases obtenu à partir des intensités des raies de diffraction. Ainsi pour un mélange de phases où l'une d'elles présente un produit  $\mu \cdot D > 0,01$ ,  $\mu$  étant le coefficient d'absorption et D la taille des particules, il faut introduire dans l'affinement un terme correctif d'absorption qui tiendra compte des différences entre les 2 phases. Dans le cas de l'oxyfluorure dont la taille des particules se situe aux alentours de 15 nm, le coefficient d'absorption linéaire a été calculé à partir des compositions  $\text{Ce}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{O}_{1,67}\text{F}_{0,17}$  et  $\text{Ce}_{0,71}\text{Ca}_{0,29}\text{O}_{1,59}\text{F}_{0,24}$  et correspond à une valeur d'environ  $1700 \text{ cm}^{-1}$ . Ainsi comme  $\mu \cdot D$  se situe aux alentours de  $2 \cdot 10^{-3}$  et est donc inférieur à 0,01, l'absorption des particules est négligeable et aucune correction ne doit être appliquée pour le calcul des intensités. Dans le cas de  $\text{CaF}_2$ , le coefficient d'absorption est de  $286 \text{ cm}^{-1}$  soit 6 fois plus faible. Toutefois, les raies de  $\text{CaF}_2$  n'apparaissant que sous la forme de raies plus fines à gauche des raies de l'oxyfluorure, la taille des cristallites n'a pu être définie pour  $\text{CaF}_2$ . Cependant des raies aussi fines pour la phase  $\text{CaF}_2$  suggère des tailles de cristallites beaucoup plus grandes que celles de l'oxyfluorure. Ici, l'absorption ne peut probablement pas être négligée et c'est pour cela que le résultat de la quantification de la phase  $\text{CaF}_2$  reste très incertain.

En ce qui concerne les composés  $\text{Ce}_{0,71}\text{Ca}_{0,29}\text{O}_{1,59}\text{F}_{0,24}$  et  $\text{Ce}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{O}_{1,67}\text{F}_{0,17}$ , pour lesquels la phase  $\text{CaF}_2$  n'a pas été décelée, un bon accord a été obtenu entre les diffractogrammes calculés et expérimentaux. D'après le tableau II-7, les facteurs d'agitation thermique augmentent avec le taux de calcium et le taux de fluor. Cette évolution de  $B_{\text{iso}}$  s'explique entre autres par la présence croissante du fluor et du calcium qui contribue à un certain désordre dans la structure puisque des liaisons Ce/Ca-O et Ce/Ca-F avec des distances différentes coexistent dans la structure. Nous ne pouvons relier la valeur de  $B_{\text{iso}}$  au taux de lacunes puisque celui-ci reste constant autour de 15 % quel que soit l'oxyfluorure considéré.





**Figure II-15 :** Représentation des diffractogrammes de rayons X expérimental (rouge) et calculé (noir) ainsi que la fonction différence (bleue) pour les composés  $Ce_{0,75}Ca_{0,25}O_{1,67}F_{0,17}$  (haut),  $Ce_{0,71}Ca_{0,29}O_{1,59}F_{0,24}$  (milieu) et  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x-y/2}F_y + CaF_2$  (bas). Les réflexions de Bragg sont indiquées par les traits verts.

Pour enfin discuter du taux de  $CaF_2$  dans les composés, la RMN du fluor apparaît comme la technique d'analyse appropriée pour déceler des traces de cette impureté mais également pour l'étude de la distribution cationique autour du fluor.

## II.8 Estimation des distances cation-anion à partir du modèle de Brown-Altermatt

Les longueurs de liaison Ce-F, Ca-F, Ce-O et Ca-O dans la structure fluorine ont été estimées grâce au calcul proposé par Brown et Altermatt basé sur la valence des liaisons.<sup>15</sup> Ce modèle décrit la relation entre la valence  $s$  et la longueur de liaison  $r$ . Ainsi la longueur de liaison  $r_{ij}$  entre un cation  $i$  et un anion  $j$  est reliée à la valence et à l'état d'oxydation de l'élément par l'expression suivante :

$$V_i = \sum_j s_{ij} = \sum_j \exp\left(\frac{r_0 - r_{ij}}{B}\right) \quad \text{Eq. II-3}$$



## Synthèse et étude structurale d'oxydes et oxyfluorures à base de cérium et de calcium

B est un paramètre tabulé dont la valeur est fixée à 0,37,  $V_i$  le degré d'oxydation de l'élément  $i$  et  $s_{ij}$  la valence de la liaison entre les éléments  $i$  et  $j$  (un cation et ses anions dans la première sphère de coordination). Enfin,  $r_0$  est un paramètre constant des liaisons  $i-j$  et a été affiné grâce à l'expression II-3 ci-dessus, à partir de distances inter-atomiques  $r_{ij}$  définies dans des composés de référence de structure connue comme  $CeO_2$ ,  $CeF_4$ ,  $CaO$  et  $CaF_2$  (tableau II-9). Une fois la valeur  $r_0$  définie pour chaque type de liaison, la distance inter-atomique  $r_{ij}$  peut être calculée tout en respectant la valence du cation ou la valence de l'anion. Il en résulte des couples de valeurs pour chaque longueur de liaison dans la structure fluorine où le cation est en coordinence 8 et l'anion en coordinence tétraédrique. Ces valeurs sont regroupées dans le tableau II-10.

**Tableau II-9 : Longueurs de liaison, coordinence cationique ou anionique et constantes  $r_0$  estimées dans les composés de référence  $CaO$ ,  $CeO_2$ ,  $CeF_4$  et  $CaF_2$ .**

Composés	Liaison chimique	Longueur de liaison (Å)	Coordinence [cation] / [anion]	Constante $r_0$ (Brown-Altarmatt)
$CeO_2$	Ce-O	2,343	8 / 4	2,0870
$CeF_4$ <sup>16</sup>	Ce-F	2,200-2,304	8 / 2	1,9866
$CaF_2$	Ca-F	2,365	8 / 4	1,8541
$CaO$ <sup>17</sup>	Ca-O	2,404	6 / 6	1,9965

**Tableau II-10 : Estimation des longueurs de liaisons  $M(Ce/Ca)-X(O/F)$  dans la structure de type fluorine basée sur le modèle de Brown-Altarmatt.**

$M-X$	$r_{cation}^*$ (Å)	$r_{anion}^*$ (Å)
Ce-O	2,343	2,343
Ca-O	2,510	2,253
Ce-F	2,243	2,500
Ca-F	2,367	2,367

\* en considérant la valence du cation ou de l'anion

Néanmoins, pour des systèmes avec des charges effectives équilibrées comme dans  $\text{CaF}_2$  ou  $\text{CeO}_2$ , une seule valeur  $r_{ij}$  est obtenue par composé pour les distances Ce-O et Ca-F. Par ailleurs, dans une structure fluorine hypothétique avec des charges effectives non équilibrées comme dans " $\text{CeF}_2$ " ou " $\text{CaO}_2$ ", le cérium a besoin de s'entourer d'ions fluorures à une distance de 2,243 Å alors que les ions  $\text{F}^-$  imposent des distances Ce-F plus grandes à 2,50 Å. Il en est de même pour les ions  $\text{Ca}^{2+}$  qui s'entourent d'ions oxygènes à une distance Ca-O de 2,51 Å alors que les ions  $\text{O}^{2-}$  imposent une distance Ca-O de 2,253 Å. Plusieurs tendances doivent donc être prises en compte quand les ions calcium et fluorures sont partiellement substitués aux ions  $\text{Ce}^{4+}$  et  $\text{O}^{2-}$  respectivement dans  $\text{CeO}_2$ . Il est donc particulièrement difficile d'estimer la valeur moyenne des longueurs de liaison Ce-F et Ca-O dans les composés  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x-y/2}\text{F}_y$  de structure fluorine. Cependant, les liaisons Ca-O et Ce-F entraînent des déséquilibres soit du côté de l'anion, soit du côté du cation. Il en résulte des contraintes et des relaxations au sein du réseau. Comme au contraire,  $\text{CeO}_2$  et  $\text{CaF}_2$  sont des systèmes avec des charges équilibrées et des longueurs de liaisons proches (2,367 Å et 2,343 Å pour les liaisons Ca-F et Ce-O respectivement), une ségrégation des ions fluorures autour des ions  $\text{Ca}^{2+}$  est fortement probable pour limiter la perturbation des liaisons dans les composés  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x-y/2}\text{F}_y$ .

### II.9 Etude par Résonance Magnétique Nucléaire du fluor (RMN $^{19}\text{F}$ )

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) exploite les propriétés associées à l'existence de spins nucléaires. Chaque atome ayant un noyau de spin non nul est une sonde RMN de la structure à l'échelle atomique. Parmi ces noyaux figure le fluor  $^{19}\text{F}$  d'abondance naturelle 100% et dont le spin nucléaire est  $I = 1/2$ . La RMN du fluor va permettre non seulement de vérifier la pureté des composés (absence de  $\text{CaF}_2$ ) mais également d'étudier la structure locale et l'environnement des ions fluorures ( $\text{Ce}^{4+}/\text{Ca}^{2+}$ ). Le principe de la RMN est développé en annexe.

L'étude RMN des échantillons a été réalisée par C. Legein, J.-Y. Buzaré et M. Body de l'Université du Maine. L'appareillage utilisé est le spectromètre Bruker Avance 300 (7T) avec une fréquence de Larmor de 282,18 MHz pour le noyau  $^{19}\text{F}$ .  $\text{C}_6\text{F}_6$  est la référence externe choisie pour la détermination du déplacement chimique isotrope ( $\delta_{\text{iso}}(\text{C}_6\text{F}_6) - \delta_{\text{iso}}(\text{CFCl}_3) = -164,2$  ppm). Les spectres ont été enregistrés en utilisant une sonde CP-MAS (Magic Angle Spinning) avec un rotor de 2,5 mm en mode simple pulse, suivi de l'acquisition du signal de

précession libre ou d'induction libre (FID : Free Induction Decay). La durée du pulse est de 1  $\mu$ s et le délai entre deux acquisitions du FID est de 1s. Les spectres RMN ont été enregistrés en rotation à l'angle magique (MAS : Magic Angle Spinning) à deux fréquences de rotation 20 kHz et 25 kHz afin de distinguer les bandes de rotation des pics isotropes du spectre. La reconstruction des spectres a été réalisée à partir du logiciel DMFIT,<sup>18</sup> qui prend en compte les bandes de rotation et qui utilise six paramètres ajustables : le déplacement chimique isotrope  $\delta_{iso}$ , le déplacement chimique anisotrope  $\delta_{aniso}$ , le paramètre d'asymétrie  $\eta$ , la largeur des raies, l'intensité relative des raies et enfin la forme des raies.  $\delta_{iso}$ ,  $\delta_{aniso}$ ,  $\eta$ , l'intensité relative des raies et la forme des raies sont supposés indépendants de la vitesse de rotation. Seules les valeurs  $\delta_{iso}$ , les intensités relatives et les largeurs de raies sont exploitées dans cette étude. Dans le cas des oxyfluorures  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x-y/2}F_y$ , 5 environnements différents peuvent être envisagés pour les ions fluorures qui se partagent les sites tétraédriques avec les atomes d'oxygène au sein de la structure fluorine. Le fluor peut être entouré de 4 ions  $Ca^{2+}$ , 4 ions  $Ce^{4+}$ , 3 ions  $Ca^{2+}$  et 1 ion  $Ce^{4+}$ , 2 ions  $Ca^{2+}$  et 2 ions  $Ce^{4+}$  ou encore 1 ion  $Ca^{2+}$  et 3 ions  $Ce^{4+}$ . Les probabilités de chaque situation ont été déterminées par un calcul purement statistique et sont regroupées dans le tableau II-11. Par exemple, pour la situation où le fluor est entouré de 1 ion  $Ca^{2+}$  et 3 ions  $Ce^{4+}$ , 4 organisations différentes des cations autour du fluor sont possibles ; le calcul sera donc le suivant pour la composition  $Ce_{0.75}Ca_{0.25}O_{1.67}F_{0.17}$  :

$$4 \times (0.25)^1 \times (0.75)^3$$

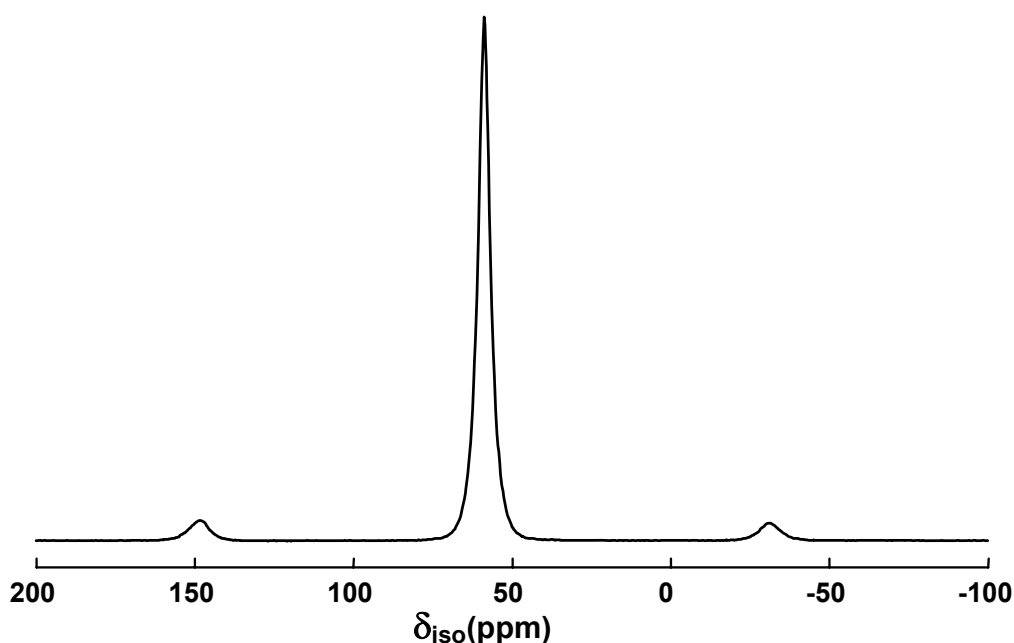
**Tableau II-11 : Probabilités des différents environnements du fluor pour les composés  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x-y/2}F_y$**

Echantillons	(O,F)Ca <sub>4</sub>	(O,F)Ca <sub>3</sub> Ce	(O,F)Ca <sub>2</sub> Ce <sub>2</sub>	(O,F)CaCe <sub>3</sub>	(O,F)Ce <sub>4</sub>
$Ce_{0.71}Ca_{0.29}O_{1.59}F_{0.24}$ (F6)	0,71	6,93	25,44	41,52	25,41
$Ce_{0.75}Ca_{0.25}O_{1.67}F_{0.17}$ (F5)	0,39	4,69	21,09	42,19	31,64
$Ce_{0.80}Ca_{0.20}O_{1.77}F_{0.07}$ (F4)	0,16	2,56	15,36	40,96	40,96
$Ce_{0.87}Ca_{0.13}O_{1.86}F_{0.03}$ (F3)	0,03	0,76	7,67	34,24	57,29

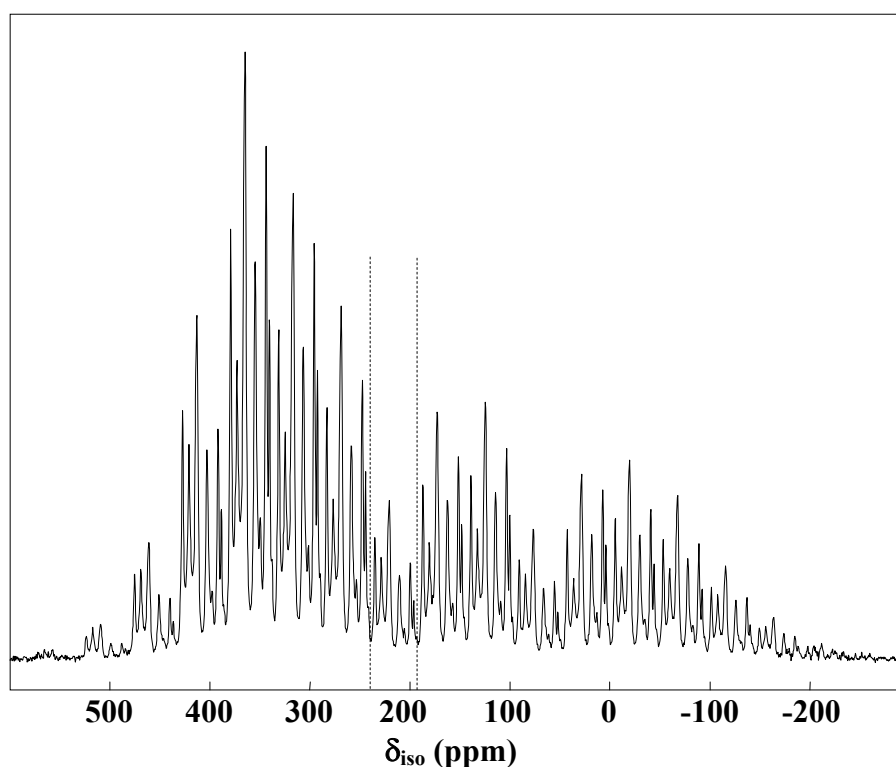
D'après ces calculs, il apparaît que quel que soit le taux de calcium dans les composés, les environnements les plus probables que privilégie le fluor sont ceux où les ions fluorures sont entourés d'au moins deux cations  $Ce^{4+}$ . Ceci est en accord avec un taux de cérium toujours plus important que celui du calcium. Par ailleurs, lorsque le rapport atomique Ca/Ce

diminue, le taux de calcium devient si faible que la probabilité qu'un fluor s'entoure de 3 ou 4 atomes de calcium devient négligeable au profit de la situation antagoniste où le fluor est entouré de 4 atomes de cérium. Cependant ce calcul est purement aléatoire et ne prend pas en compte les charges formelles et les rayons ioniques des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Ce}^{4+}$  ni l'affinité particulière des ions fluorures pour les ions calcium en coordinence cubique.

Les spectres RMN MAS de  $^{19}\text{F}$  des composés  $\text{CaF}_2$  et  $\text{CeF}_4$  sont présentés sur les figures II-16 et II-17 respectivement. Le déplacement chimique isotrope de  $\text{CaF}_2$  se situe à 58 ppm<sup>19</sup> (référence  $\text{C}_6\text{F}_6$ ). Le spectre RMN de  $^{19}\text{F}$  du composé  $\text{CeF}_4$  qui contient 7 raies isotropes s'étale de 195 à 235 ppm<sup>20</sup> par rapport à la référence  $\text{CFCl}_3$ . Considérant la relation entre les déplacements chimiques de  $\text{C}_6\text{F}_6$  et  $\text{CFCl}_3$  : ( $\delta_{\text{iso}}(\text{C}_6\text{F}_6)$  vs  $\text{CFCl}_3 = -164,2$  ppm), les 7 raies RMN caractéristiques de  $\text{CeF}_4$  se situent entre 359 et 399 ppm si l'on se réfère à  $\text{C}_6\text{F}_6$ . En outre, de part et d'autre de ces 7 raies isotropes, de nombreuses raies supplémentaires apparaissent sur le spectre de  $\text{CeF}_4$ . Ces raies correspondent à des bandes de rotation, très nombreuses et très intenses du fait d'une anisotropie de déplacement chimique élevée. Ce phénomène est ici amplifié sur le spectre de  $\text{CeF}_4$  enregistré à haut champ (CRMHT, Orléans), les bandes de rotation étant d'autant plus intenses que le champ est fort.



*Figure II-16 : Spectre RMN MAS de  $^{19}\text{F}$  du composé  $\text{CaF}_2$  (référence  $\text{C}_6\text{F}_6$ ).*



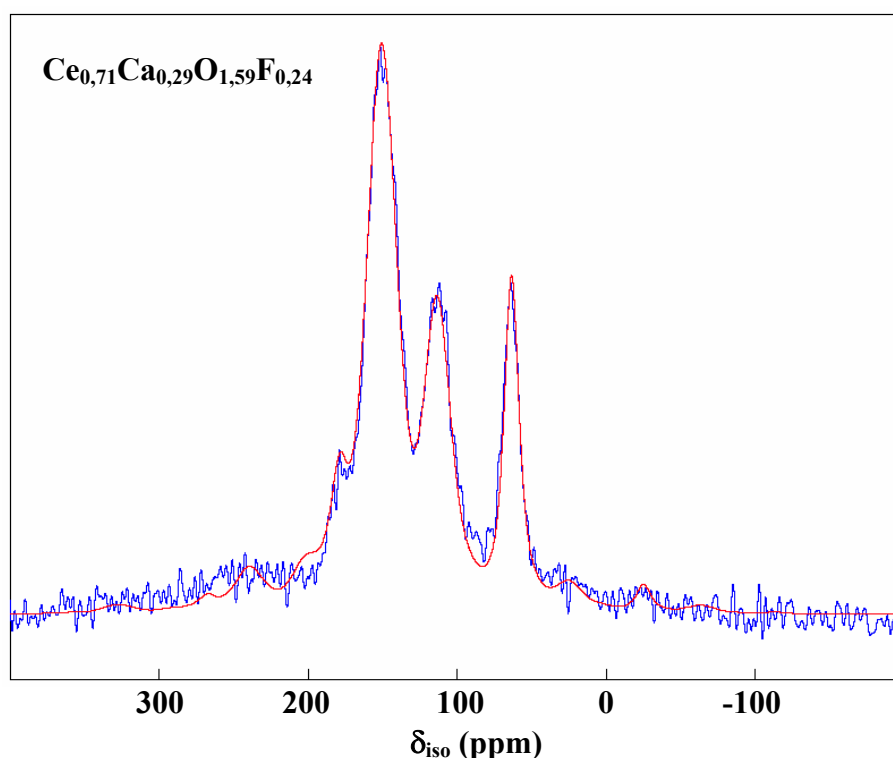
**Figure II-17 :** Spectre RMN MAS de  $^{19}\text{F}$  du composé  $\text{CeF}_4$  (référence  $\text{CFCl}_3$  ( $\delta_{\text{iso}}(\text{C}_6\text{F}_6)$  vs  $\text{CFCl}_3 = -164,2$  ppm)) enregistré avec un champ de 17,6 T et une fréquence de rotation de 34kHz. Les traits en pointillés délimitent le domaine des raies isotropes.

Les spectres RMN MAS de  $^{19}\text{F}$  des oxyfluorures sont illustrés sur la figure II-18, la ligne en trait rouge correspondant à la reconstruction des spectres réalisée avec 5, 4 ou 3 composantes larges situées entre 60 et 190 ppm. Le rapport signal sur bruit est faible pour tous les composés et décroît avec le taux de fluor malgré une augmentation du nombre de scans. Les spectres RMN présentent donc au plus 4 raies excepté pour l'échantillon F7 qui a été défini auparavant comme un mélange de deux phases. Le spectre RMN de cet échantillon comporte effectivement une raie fine supplémentaire à 58 ppm, signature du composé  $\text{CaF}_2$  et très proche de la raie à 63-65 ppm. Cette étude confirme donc l'analyse par diffraction des rayons X qui mettait en avant la présence de  $\text{CaF}_2$  dans l'échantillon F7. D'après l'intensité relative de cette raie RMN, le taux de fluor dans  $\text{CaF}_2$  pour cet échantillon est estimé à 1,3 %. Quant aux composés  $\text{Ce}_{0,71}\text{Ca}_{0,29}\text{O}_{1,59}\text{F}_{0,24}$ ,  $\text{Ce}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{O}_{1,67}\text{F}_{0,17}$  et  $\text{Ce}_{0,80}\text{Ca}_{0,20}\text{O}_{1,77}\text{F}_{0,07}$ , 4 raies RMN sont observées alors que pour le composé  $\text{Ce}_{0,87}\text{Ca}_{0,13}\text{O}_{1,86}\text{F}_{0,03}$  seules trois résonances apparaissent. Cependant quels que soient ces 4 échantillons, aucune raie à 58 ppm n'est décelable ce qui confirme l'absence de  $\text{CaF}_2$  dans tous les composés autres que

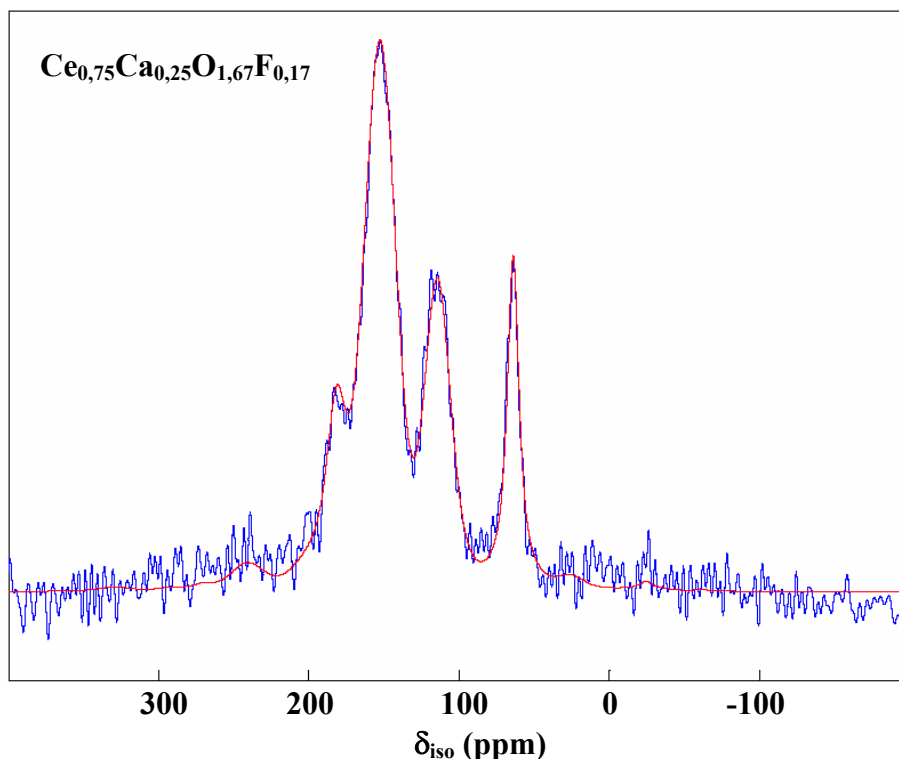
l'échantillon F7. Par ailleurs les raies RMN des échantillons sont très larges ce qui traduit un désordre local important autour des ions fluorures. Une telle distribution peut s'expliquer par l'occupation des mêmes sites cristallographiques pour les cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Ce}^{4+}$  (sites 4a) et les anions  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{F}^-$  (sites 8c) et par l'existence de lacunes anioniques entraînant des longueurs de liaison F-Ce et F-Ca différentes.

Les déplacements chimiques isotropes  $\delta_{\text{iso}}$  des raies RMN ainsi que leur intensités relatives sont regroupés dans le tableau II-12 pour chaque composition. Par la suite nous désignerons les résonances à  $\delta = 63-65$  ppm, 113-115 ppm, 150-160 ppm et 180-190 ppm par les raies 1, 2, 3 et 4 respectivement. Chacune des raies correspond à un environnement différent du fluor et donc à une distribution différente du calcium et du cérium autour du fluor. Contrairement aux prédictions du calcul purement statistique, 4 environnements au plus et non 5 existent en réalité dans ces composés.

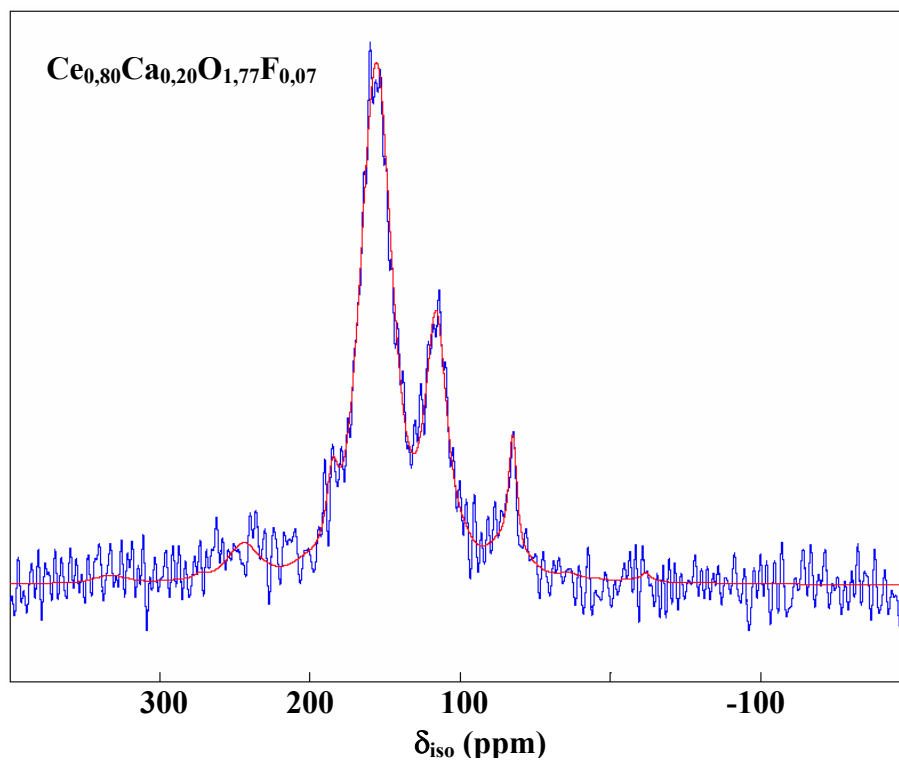
- a -



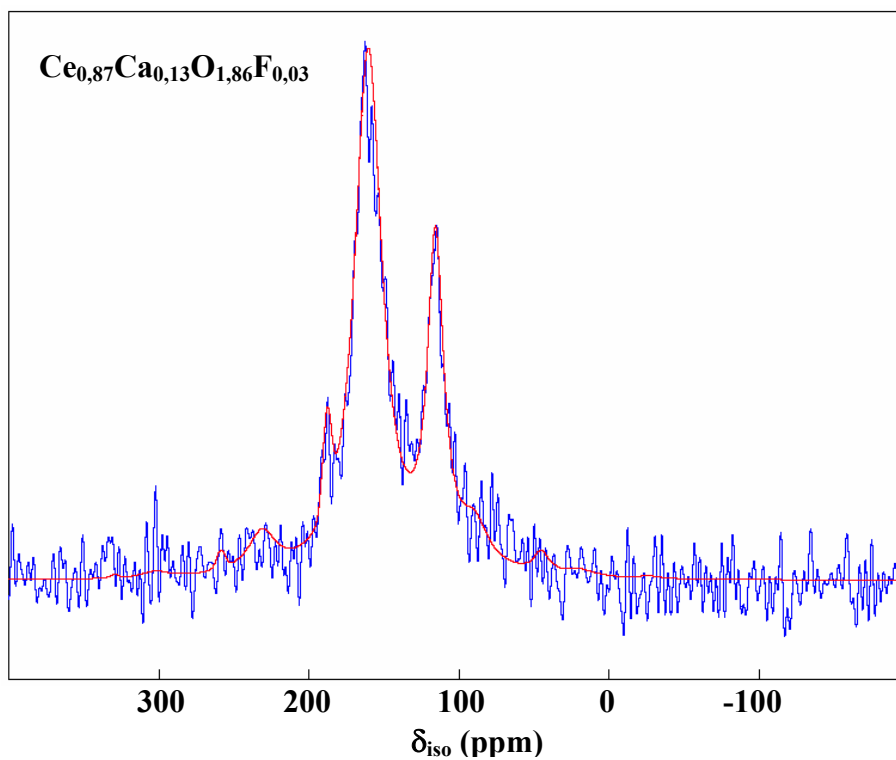
- b -



- c -



- d -



- e -

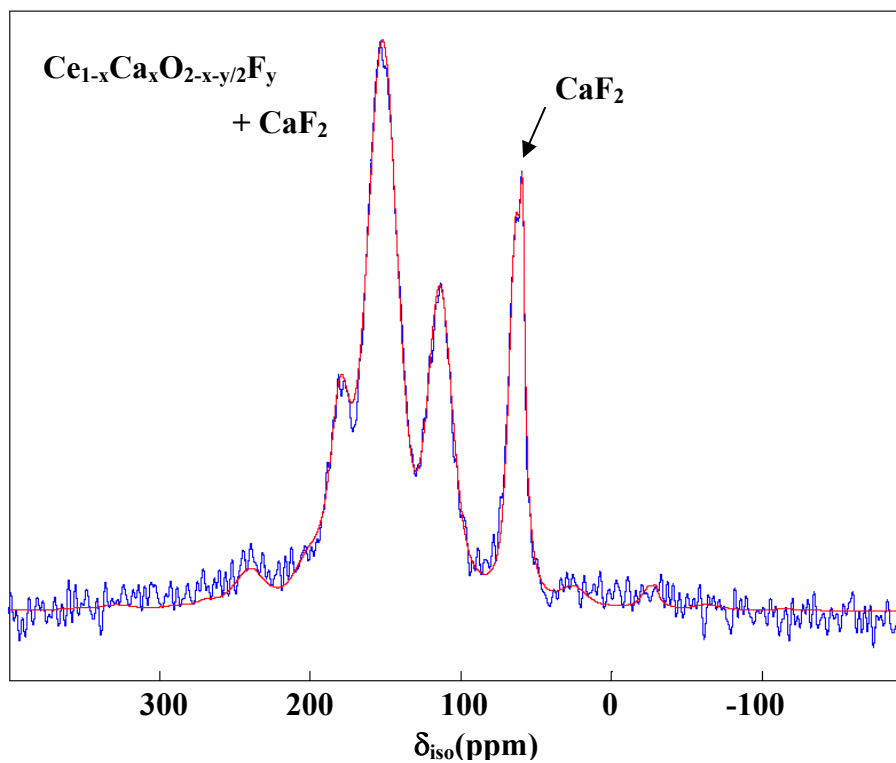


Figure II-18 : Spectres RMN MAS de  $^{19}F$  des composés a)  $Ce_{0,71}Ca_{0,29}O_{1,59}F_{0,24}$ , b)  $Ce_{0,75}Ca_{0,25}O_{1,67}F_{0,17}$ , c)  $Ce_{0,80}Ca_{0,20}O_{1,77}F_{0,07}$  d)  $Ce_{0,87}Ca_{0,13}O_{1,86}F_{0,03}$  et e)  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x-y/2}F_y$  +  $CaF_2$



**Tableau II-12 : Déplacements chimiques isotropes  $\delta_{iso}$  (ppm), intensités relatives  $I$  (%) et largeurs (ppm) des raies RMN du  $^{19}F$  pour les composés  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x-y/2}F_y$**

Echantillons	raie 1			raie 2			raie 3			raie 4		
	$\delta_{iso}$ ( $\pm 1$ )	$I$ ( $\pm 0,5$ )	largeur ( $\pm 0,5$ )	$\delta_{iso}$ ( $\pm 1$ )	$I$ ( $\pm 0,5$ )	largeur ( $\pm 0,5$ )	$\delta_{iso}$ ( $\pm 1$ )	$I$ ( $\pm 0,5$ )	largeur ( $\pm 0,5$ )	$\delta_{iso}$ ( $\pm 1$ )	$I$ ( $\pm 0,5$ )	largeur ( $\pm 0,5$ )
F3	/	0,0	/	115,5	25,8	13,5	160,5	71,1	22,0	188,0	3,1	6,5
F4	65,0	2,8	6,0	116,0	24,8	18,0	156,0	67,6	25,0	185,0	4,9	10,0
F5	64,0	13,0	9,0	114,5	24,4	21,0	152,5	45,2	24,5	181,5	17,5	18,0
F6	63,5	12,9	11,0	113,5	28,3	22,0	150,5	47,8	24,0	179,0	11,0	16,0
Attribution	FCa <sub>4</sub>			FCa <sub>3</sub> Ce			FCa <sub>2</sub> Ce <sub>2</sub>			FCaCe <sub>3</sub>		

D'après les figures II-19 et II-20, les déplacements chimiques isotropes et les intensités relatives des raies RMN varient avec les rapports atomiques Ca/Ce et F/Ca.

La raie 1 se situe à 63-65 ppm c'est-à-dire très proche du déplacement chimique isotrope du fluor dans le composé CaF<sub>2</sub> (58 ppm). Il est donc très probable que l'environnement de certains atomes de fluor dans ces composés soit semblable à celui du fluor dans CaF<sub>2</sub> c'est-à-dire que le fluor serait entouré de 4 atomes de calcium, situation que l'on noterait FCa<sub>4</sub>. Les autres déplacements chimiques isotropes sont plus proches du  $\delta_{iso}$  du fluor dans CaF<sub>2</sub> que du  $\delta_{iso}$  du fluor dans CeF<sub>4</sub>. De plus dans CeF<sub>4</sub>, le fluor est en coordinence deux avec les ions cérium alors que dans les composés  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x-y/2}F_y$ , de structure fluorine, les anions sont en coordinence tétraédrique. Il apparaît donc peu probable pour la stabilité de la structure fluorine que le fluor se trouve dans un environnement similaire à celui du fluor dans CeF<sub>4</sub> c'est-à-dire entouré de deux ions cérium.

L'attribution des raies RMN a été réalisée pour ces composés à partir du modèle de superposition proposé par B. Bureau et al.<sup>19</sup> utilisant des paramètres phénoménologiques. Ce modèle semi-empirique pour le calcul des déplacements chimiques isotropes des ions fluorures prend en compte les distances cation-anion. Dans ce modèle, le déplacement chimique isotrope peut s'exprimer comme la somme d'une constante diamagnétique et des contributions paramagnétiques des  $l$  cations environnants.  $\delta_{iso}$  se calcule donc grâce aux équations suivantes :

$$\delta_{iso/C_6F_6} = -127,1 - \sum_l \sigma_l \quad \text{Eq. II-4} \quad \text{et} \quad \sigma_l = \sigma_{l_0} \exp[-\alpha_l(d - d_0)] \quad \text{Eq. II-5}$$

$d_0$  représente la distance cation-fluor déterminée par la longueur de liaison dans le fluorure de référence.  $\sigma_{I_0}$  constitue le paramètre de la contribution cationique à l'écrantage et se déduit des mesures RMN réalisées sur le fluorure de référence correspondant selon la relation suivante :

$\delta_{\text{iso}/\text{CFCl}_3} = -127,1 - n\sigma_{I_0}$  (Eq. II-6),  $n$  étant le nombre de coordination de l'atome de fluor. Les paramètres phénoménologiques  $\alpha_1$ ,  $d_0$  et  $\sigma_{I_0}$  ont été précédemment déterminés pour les cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Ce}^{4+}$ .<sup>19,20</sup> Leurs valeurs sont regroupées dans le tableau II-13.

**Tableau II-13 : Paramètres  $\alpha_1$ ,  $d_0$  et  $\sigma_{I_0}$  pour les fluorures de référence  $\text{CaF}_2$  et  $\text{CeF}_4$**

Composés	$\alpha_1$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$d_0$ ( $\text{\AA}$ )	$\sigma_{I_0}$ (ppm)
$\text{CaF}_2$	2,976	2,367	-46,5
$\text{CeF}_4$	3,15	2,243	-253,9

Grâce à ce modèle, le déplacement chimique isotrope du fluor entouré de 4 atomes de calcium avec une distance interatomique F-Ca = 2,355 Å a été déterminé. La valeur  $\delta_{\text{iso}} = 64$  ppm ainsi calculée correspond effectivement au déplacement chimique de la raie 1 et se trouve être légèrement supérieure au  $\delta_{\text{iso}}$  du fluor dans  $\text{CaF}_2$ . La distance F-Ca = 2,355 Å utilisée dans ce calcul, rend compte du paramètre de maille plus petit et donc de la distance Ca-F plus courte dans les composés  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x-y/2}\text{F}_y$  (tableau II-8) que dans  $\text{CaF}_2$  (tableau II-9).

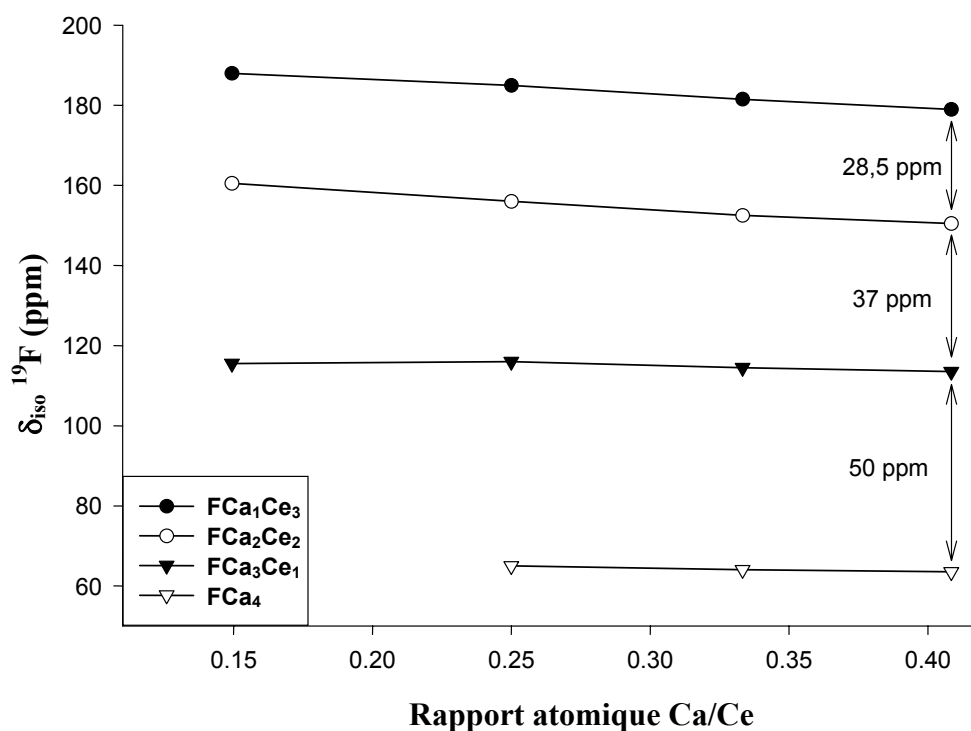
Par ce même calcul, un déplacement chimique de 115 ppm, correspondant à la résonance de la raie 2, est obtenu en considérant le fluor entouré de trois atomes de calcium et un atome de cérium avec des longueurs de liaison F-Ca = 2,355 Å et F-Ce = 2,54 Å ou encore F-Ca = 2,39 Å et F-Ce = 2,50 Å. Ces longueurs de liaison confirment les valeurs trouvées par le modèle de Brown-Altarmatt (tableau II-10).

Toujours avec le modèle de superposition, la raie 3 a été attribuée aux ions fluorures entourés de deux atomes de calcium et deux atomes de cérium. La raie 4 quant à elle correspond aux atomes de fluor entourés de 1 atome de calcium et 3 atomes de cérium.

D'après la figure II-19, la différence des  $\delta_{\text{iso}}$  entre les raies 1 et 2 est plus importante qu'entre les raies 2 et 3, elle-même plus importante que celle entre les raies 3 et 4. Ainsi, la substitution des ions  $\text{Ce}^{4+}$  aux ions  $\text{Ca}^{2+}$  dans l'environnement proche du fluor conduit à une

augmentation de  $\delta_{iso}$  de plus en plus faible. Cette évolution peut s'expliquer par le fait que la distance F-Ce (ou F-Ca) augmente avec le nombre d'ions  $Ce^{4+}$  autour des ions fluorures. La charge formelle de l'ion  $Ce^{4+}$  étant plus élevée que celle de l'ion  $Ca^{2+}$ , la substitution du cérium au calcium autour du fluor entraîne de fortes répulsions électroniques entre les cations dues à des variations notables de la polarisabilité de ces ions.

Quelles que soient les raies RMN c'est-à-dire quels que soient les environnements des ions fluorures, les valeurs des déplacements chimiques isotropes diminuent quand le taux de calcium dans les composés  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x-y/2}F_y$  augmente. Ceci traduit l'augmentation du paramètre de maille résultant de la substitution des ions calcium aux ions cérium dans la cérite. Néanmoins, les déplacements chimiques isotropes des raies 1 et 2 sont moins sensibles à l'augmentation du rapport atomique Ca/Ce que ceux des raies 3 et 4. Afin d'expliquer ce phénomène, il faut considérer les équations II-4 et II-5 et la valeur de  $\sigma_{i_0}$ , plus grande pour les ions  $Ce^{4+}$ . Ceci signifie que les contributions paramagnétiques des ions  $Ce^{4+}$  seront plus sensibles aux distances F-cation que celles des ions  $Ca^{2+}$ . Ainsi, les raies 3 et 4 correspondant à des environnements riches en cérium ( $FCa_2Ce_2$  et  $FCa_1Ce_3$  respectivement), la diminution du déplacement chimique isotrope sera donc plus prononcée pour ces deux résonances.



**Figure II-19 : Déplacements chimiques isotropes des quatre types d'environnement en fonction du rapport atomique Ca/Ce pour les oxyfluorures à base de cérium et de calcium.**

D'après le tableau II-12, les environnements majoritaires correspondent aux raies 2 et 3 c'est-à-dire aux configurations  $\text{FCa}_3\text{Ce}_1$  et  $\text{FCa}_2\text{Ce}_2$ . Dans le cas de l'échantillon  $\text{Ce}_{0,87}\text{Ca}_{0,13}\text{O}_{1,86}\text{F}_{0,03}$ , la raie 1 correspondant à l'environnement  $\text{FCa}_4$  disparaît ce qui s'explique par des taux de fluor et de calcium trop faibles pour donner lieu à une telle distribution au sein du composé et ce, malgré l'affinité particulière que présente les ions fluorures pour les ions  $\text{Ca}^{2+}$ . Cette évolution de la raie 1 est en accord avec les calculs de probabilités qui prévoient que la situation  $\text{FCa}_4$  a tendance à disparaître pour des taux faibles en calcium. Dans ce tableau, il apparaît également que la proportion des environnements  $\text{FCa}_3\text{Ce}_1$  reste constante et autour de 25% quel que soit le composé. De plus, dans le cas des échantillons F3, F4 et F5, lorsque le rapport atomique F/Ca croît, la proportion des environnements  $\text{FCa}_2\text{Ce}_2$  diminue alors que celle des environnements  $\text{FCa}_4$  et  $\text{FCa}_1\text{Ce}_3$  augmente.

Il faut souligner que les proportions de chaque environnement des ions fluorures déterminées à partir des intensités relatives des raies RMN sont totalement différentes de celles prévues par le calcul statistique (tableau II-11). Ainsi, les proportions des environnements où le fluor est entouré au minimum de deux ions  $\text{Ca}^{2+}$  sont toujours supérieures à celles prédites par le calcul à la différence de la configuration  $\text{FCa}_1\text{Ce}_3$  dont la proportion est systématiquement plus faible que les prédictions. En outre, l'environnement  $\text{FCe}_4$  n'existe pas au sein des composés  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x-y/2}\text{F}_y$  quel que soit le taux de calcium. En effet, un environnement où le fluor serait entouré de 4 atomes de cérium donnerait certainement lieu à un déplacement chimique beaucoup plus élevé et plus proche du déplacement chimique de  $\text{CeF}_4$  (360-399 ppm). Par ailleurs les calculs de Brown-Altératt montrent que le fluor qui est habituellement entouré de 2 ions  $\text{Ce}^{4+}$  dans  $\text{CeF}_4$  a besoin, pour satisfaire sa valence, d'une longueur de liaison Ce-F de 2,50 Å dans la structure fluorine où il est entouré de 4 ions  $\text{Ce}^{4+}$ . Pour que la structure de type fluorine reste stable, il paraît impossible que le fluor soit entouré de 4 atomes de cérium avec d'aussi grandes longueurs de liaison. La présence de sites  $\text{FCe}_4$  dans les composés  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x-y/2}\text{F}_y$  créerait donc trop de contraintes au sein de la structure puisque la distance anion-cation moyenne n'est que de 2,35 Å.

Comme chaque oxyfluorure présente un taux de fluor différent, il apparaît plus judicieux de discuter des résultats en considérant non plus des rapports atomiques mais les concentrations en fluor dans chacun de ces environnements pour pouvoir faire rigoureusement des comparaisons entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées des proportions de chaque environnement autour du fluor. Ces concentrations sont exprimées à partir des

## Synthèse et étude structurale d'oxydes et oxyfluorures à base de cérium et de calcium

intensités relatives des raies RMN multipliées par  $y/2$ . Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau II-14 ainsi que les valeurs obtenues en multipliant les calculs statistiques par  $y/2$ . Ce tableau montre que plus le nombre de calcium autour du fluor est important, plus grande est la concentration en fluor expérimentale comparée à celle calculée.

**Tableau II-14 : Concentrations calculées par la statistique et expérimentales (en gras italique) en fluor dans chaque environnement pour les composés  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x-y/2}F_y$ .**

Echantillons	FCa <sub>4</sub>	FCa <sub>3</sub> Ce	FCa <sub>2</sub> Ce <sub>2</sub>	FCaCe <sub>3</sub>	FCe <sub>4</sub>
Ce <sub>0,71</sub> Ca <sub>0,29</sub> O <sub>1,59</sub> F <sub>0,24</sub> (F6)	0,085 <b>1,55</b>	0,83 <b>3,40</b>	3,05 <b>5,74</b>	4,98 <b>1,32</b>	3,05 <b>0,00</b>
Ce <sub>0,75</sub> Ca <sub>0,25</sub> O <sub>1,67</sub> F <sub>0,17</sub> (F5)	0,033 <b>1,10</b>	0,40 <b>2,07</b>	1,79 <b>3,84</b>	3,59 <b>1,49</b>	2,69 <b>0,00</b>
Ce <sub>0,80</sub> Ca <sub>0,20</sub> O <sub>1,77</sub> F <sub>0,07</sub> (F4)	$6 \cdot 10^{-3}$ <b>0,10</b>	0,090 <b>0,87</b>	0,54 <b>2,37</b>	1,43 <b>0,17</b>	1,43 <b>0,00</b>
Ce <sub>0,87</sub> Ca <sub>0,13</sub> O <sub>1,86</sub> F <sub>0,03</sub> (F3)	0,00 <b>0,00</b>	0,011 <b>0,39</b>	0,12 <b>1,07</b>	0,51 <b>0,046</b>	0,86 <b>0,00</b>

Comme mentionné précédemment, le tableau II-14 montre que pour les environnements riches en calcium (FCa<sub>4</sub> et FCa<sub>3</sub>Ce<sub>1</sub>), les concentrations expérimentales en ions fluorures sont nettement supérieures à celles déterminées par le calcul statistique. Cette tendance peut s'expliquer par plusieurs facteurs comme l'affinité particulière que présentent les ions fluorures en coordinence tétraédrique pour les ions calcium dans la structure fluorine, les taux en ions Ca<sup>2+</sup> et F<sup>-</sup> et enfin les contraintes que les liaisons Ce-F induisent dans le réseau. Les valeurs des concentrations en ions fluorures pour chaque type d'environnement reflètent en effet les taux de calcium et de fluor dans les composés. Ainsi les concentrations des ions fluorures dans les sites FCa<sub>4</sub> sont toujours plus faibles que celles des ions fluorures dans les environnements FCa<sub>3</sub>Ce<sub>1</sub> ou encore FCa<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>, les taux de calcium et de fluor restant trop faibles par rapport au taux de cérium pour que la configuration FCa<sub>4</sub> soit majoritaire.

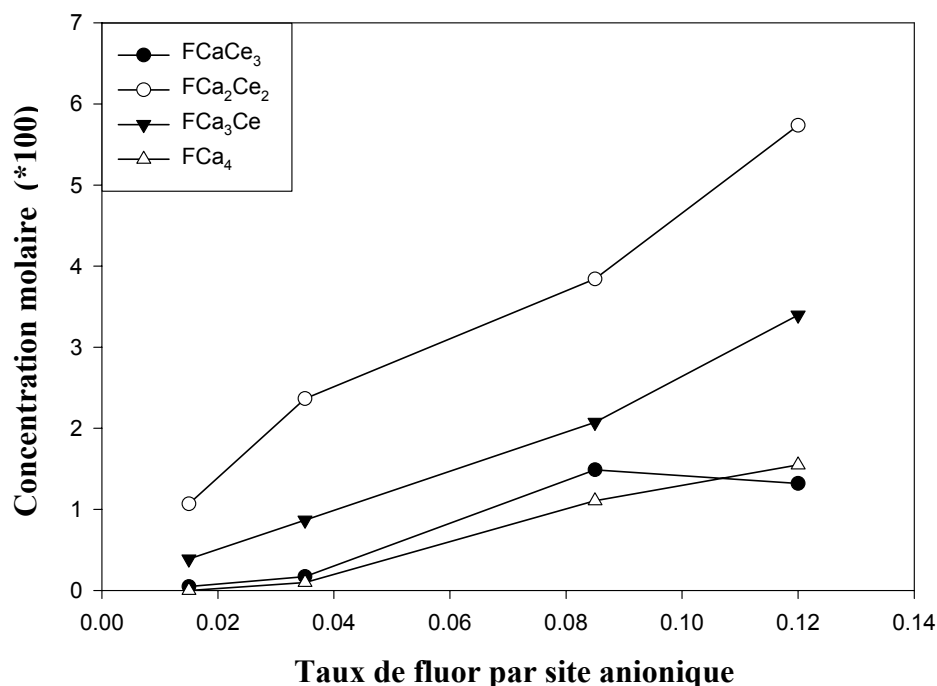
De plus, si l'on compare les échantillons F6 et F5, la concentration des environnements FCa<sub>4</sub> est plus importante (1,55 % et 1,10 % respectivement, tableau II-14) que la probabilité calculée des environnements (O,F)Ca<sub>4</sub> (0,71 % et 0,39 % respectivement, tableau II-11). La distribution des cations autour du fluor semble donc suivre une ou plusieurs règles précises impliquant la liaison chimique. Ainsi, les taux élevés en fluor et en calcium conduisent à une ségrégation des ions calcium et fluorures dans les composés. Cette tendance peut éventuellement conduire à la formation de CaF<sub>2</sub>, comme dans l'échantillon F7 qui présente le même rapport atomique Ca/Ce que l'échantillon F6 mais dont la préparation

diffère (cf partie II-3). Par ailleurs, les échantillons F5 et F6 présentent les mêmes proportions pour les environnements  $\text{FCa}_4$  correspondant à environ 13 % des sites. Ainsi, un temps de maturation des particules plus long permet d'obtenir un composé plus homogène dans la distribution des cations  $\text{Ca}^{2+}$  : la proportion des environnements  $\text{FCa}_4$  est donc moindre et la formation de la phase  $\text{CaF}_2$  est ainsi évitée. Le taux de fluor élevé dans l'échantillon F6 peut s'expliquer par une augmentation du taux d'environnements les plus stables ( $\text{FCa}_3\text{Ce}_1$  et  $\text{FCa}_2\text{Ce}_2$ ) et une diminution de la proportion d'environnement instable pour les ions fluorures ( $\text{FCa}_1\text{Ce}_3$ ) comparativement à l'échantillon F5.

Par ailleurs, pour les compositions à faible taux de calcium, les environnements  $\text{FCa}_2\text{Ce}_2$  prédominent largement avec une proportion de 70%. En conclusion, malgré la forte affinité des ions fluorures pour les ions calcium, un nombre important d'ions fluorures ont à la fois des cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Ce}^{4+}$  comme premiers voisins avec une préférence pour les ions calcium (l'environnement  $\text{FCa}_3\text{Ce}_1$  représente 25% des différentes distributions du fluor quels que soit les taux de calcium et de fluor).

Le tableau II-12 montre que dans le cas des échantillons F5 et F6 avec les taux en calcium et fluor les plus élevés, la proportion des environnements  $\text{FCa}_4$  n'évolue plus et reste stable autour de 13%. Ainsi la proportion des sites  $\text{FCa}_4$  semble atteindre un taux limite à partir du rapport atomique  $\text{Ca/Ce} = 1/3$  correspondant à la composition  $\text{Ce}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{O}_{1,67}\text{F}_{0,17}$ . Cette valeur peut s'expliquer en considérant la structure fluorine et les distributions cationiques et anioniques au sein du réseau. La structure de type fluorine peut être décrite comme un enchaînement de cubes liés par les arêtes où le cation est en coordinence 8 (cf figure I-1 du chapitre I). Dans les oxyfluorures à base de cérium et de calcium, les ions  $\text{Ca}^{2+}$  se répartissent aléatoirement au centre des cubes. Ainsi pour un taux  $\text{Ca/Ce} = 1/12$ , la probabilité que tous les atomes de cérium partagent une arête avec au moins un atome de calcium devient importante. Le fluor également réparti de façon aléatoire au sommet des cubes peut facilement se retrouver entouré d'un atome de calcium et de trois atomes de cérium. Lorsque les oxyfluorures contiennent 4 fois plus d'atomes de calcium, la probabilité de rencontrer un environnement  $\text{FCa}_4$  devient alors importante. Ainsi pour  $\text{Ca/Ce} = 1/3$  ( $4 \cdot 1/12$ ), la probabilité qu'un ion fluorure soit entouré de 4 atomes de calcium devient forte ce qui entraîne la formation de  $\text{CaF}_2$  pour  $x > 0,30$ . Ainsi atteint-on un taux limite de site  $\text{FCa}_4$  voisin de 12,5 % ( $1/8$ ) pour des compositions riches en Ca et F (composition critique  $\text{Ce}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{O}_{1,67}\text{F}_{0,17}$  décrite précédemment) dont le rapport atomique tend vers 1 et pour lesquelles le taux de lacunes anioniques tend vers  $1/12$ . Par ailleurs, la proportion de sites majoritaires  $\text{FCa}_2\text{Ce}_2$  évolue vers 50 % ( $1/2$ ) alors que celle des sites  $\text{FCa}_3\text{Ce}_1$  est de 25 %

(1/4) soit exactement les proportions d'atomes de cérium à distribuer sur les 4 sites possibles. Cette répartition à priori surprenante est gouvernée par l'affinité du fluor pour le calcium, la distribution de charges partielles autour du fluor et l'accroissement de la polarisation de la liaison liée à la présence de  $\text{Ce}^{4+}$ . Enfin, il convient de souligner que lorsque le taux de fluor croît, le taux de lacunes anioniques converge vers la valeur de 0,16-0,17 soit 8% du taux anionique global (1/12), valeur qui semble limiter les taux de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{F}^-$ .



**Figure II-20 :** Concentration molaire en fluor pour chaque environnement en fonction du taux de fluor par site anionique dans les échantillons  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x-y/2}\text{F}_y$ .

### II.10 Propriétés anti-UV

Les mesures de réflexion diffuse ont été réalisées sur un spectrophotomètre UV-Visible-IR double faisceau Varian Cary 5000 équipé d'une sphère d'intégration. L'absorption de l'échantillon est calculée par le rapport entre l'intensité du faisceau diffusé par la poudre ( $I$ ) et celle du faisceau de référence ( $I_0$ ). Dans le cas d'une poudre, la réflexion diffuse étant prépondérante par rapport à la réflexion spéculaire, on considère que la totalité du rayonnement incident est diffusée ou absorbée. Les propriétés d'absorption sont étudiées sur

une gamme de longueurs d'onde de 200 à 800 nm. Le produit de référence utilisé est le halon, composé qui réfléchit la quasi-totalité de la lumière incidente sur le domaine spectral mesuré. Les poudres sont préalablement tamisées (ouverture du tamis de 50  $\mu\text{m}$ ) afin de contrôler au mieux la granulométrie et pouvoir ainsi comparer les mesures entre les différents échantillons. La poudre est alors placée dans un porte-échantillon en quartz de diamètre interne de 20 mm puis plaquée contre la vitre de quartz.

Les spectres de réflexion diffuse des oxydes  $\text{Ce}_{0,83}\text{Ca}_{0,17}\text{O}_{1,83}$ ,  $\text{Ce}_{0,79}\text{Ca}_{0,21}\text{O}_{1,79}$  et  $\text{Ce}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{O}_{1,75}$  sont représentés sur la figure II-21a et ceux des oxyfluorures  $\text{Ce}_{0,87}\text{Ca}_{0,13}\text{O}_{1,86}\text{F}_{0,03}$ ,  $\text{Ce}_{0,80}\text{Ca}_{0,20}\text{O}_{1,77}\text{F}_{0,07}$  et  $\text{Ce}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{O}_{1,67}\text{F}_{0,17}$  sur la figure II-21b. On peut noter que ces composés présentent des seuils d'absorption autour de 400 nm.

Les indices de réfraction des composés  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x-y/2}\text{F}_y$  ont été évalués en considérant la loi de Gladstone-Dale<sup>21</sup>, relation empirique qui relie l'indice de réfraction  $n$  à la masse volumique  $\rho_m$  du composé :  $n = 1 + K\rho_m$  où  $K$  est le coefficient de réfraction. Ainsi, l'indice de réfraction moyen d'un composé peut être estimé par une combinaison linéaire des phases constitutives. Plus particulièrement, l'indice de réfraction des échantillons  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x-y/2}\text{F}_y$  s'exprimera en fonction des indices de réfraction des composés  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{CaF}_2$  dont les valeurs à  $\lambda = 550$  nm sont les suivantes :  $n(\text{CeO}_2) = 2,50$ ,  $n(\text{CaO}) = 1,80$  et  $n(\text{CaF}_2) = 1,50$ . Il apparaît alors clairement que la substitution du calcium au cérium ainsi que la fluoration ont pour effet d'abaisser l'indice de réfraction et donc d'améliorer la transparence du matériau comparativement au composé  $\text{CeO}_2$  pur.

Les courbes de réflexion diffuse des oxydes montrent un déplacement des fronts d'absorption relatifs au transfert de charge entre les orbitales 2p pleines de l'oxygène et les orbitales 4f vides du cérium vers les plus grandes longueurs d'onde lorsque le taux de calcium augmente. Au contraire dans le cas des oxyfluorures, le front d'absorption se déplace vers les plus faibles longueurs d'onde lorsque les taux de calcium et de fluor augmentent.

Une étude récente a pu mettre en évidence la relation entre la liaison chimique et le gap optique dans les composés  $\text{CeO}_2$  de structure fluorine et  $\text{SrCeO}_3$  de structure pérovskite.<sup>22</sup> En effet dans  $\text{CeO}_2$ , le cérium tétravalent est en coordinence 8 avec une longueur de liaison Ce-O de 2,34 Å alors que dans  $\text{SrCeO}_3$ , le cérium est dans un environnement octaédrique (coordinence 6) et la longueur de la liaison Ce-O est de 2,25 Å. Des variations comme la réduction de la coordinence et la diminution de la distance Ce-O associée à une augmentation du recouvrement orbitalaire  $\text{Ce}^{4+} - \text{O}^{2-}$  entraînent une déstabilisation des niveaux 4f, une stabilisation de la bande de valence (2p (O)) et un accroissement de cette largeur de bande.



Ceci conduit à une augmentation du gap optique puisque l'énergie associée au transfert de charge  $2p(\text{O}) \rightarrow 4f(\text{Ce})$  est de 3,1 eV (400 nm) pour  $\text{CeO}_2$  et de 3,5 eV (360 nm) pour  $\text{SrCeO}_3$ .

L'introduction progressive des ions calcium dans les oxydes à base de cérium contribue à augmenter le taux de lacunes anioniques dans le réseau et par conséquent à réduire la coordinence cationique globale. Par ailleurs, la présence de calcium dans la cérine conduit à une expansion de la structure et donc à une plus grande distance moyenne cation-anion. Les ions  $\text{Ca}^{2+}$  ont une préférence pour la coordinence octaédrique comme dans  $\text{CaO}$  avec des longueurs de liaisons Ca-O de 2,40 Å. Ainsi, la coordinence cationique moyenne des oxydes  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$  de structure fluorine étant de 8 et la distance cation-anion moyenne se situant autour de 2,35 Å, les ions  $\text{Ce}^{4+}$  se voient donc contraints à se trouver dans un environnement de coordinence plus importante que les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et avec de grandes distances Ce-O. En d'autres termes, les ions calcium forcent les ions cérium à devenir moins électropositifs que dans la cérine pure et à s'entourer d'oxygène à des distances plus grandes. Ainsi dans la série des oxydes, plus le taux de calcium est élevé, plus le caractère électropositif du cérium diminue ce qui a pour conséquence de réduire le gap optique associé au transfert de charge  $2p(\text{O}) \rightarrow 4f(\text{Ce})$  et donc de déplacer le front d'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde.

Dans le cas des oxyfluorures, le phénomène est inversé à cause de la présence de fluor, très électronégatif qui accroît l'ionicité de la liaison et contribue également à réduire le taux de lacunes anioniques. Les ions calcium ayant une affinité toute particulière pour les ions fluorures plutôt que pour les oxygènes dans les composés  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x-y/2}\text{F}_y$ , le calcium se trouve donc préférentiellement entouré d'ions  $\text{F}^-$  en coordinence 8 comme dans  $\text{CaF}_2$ . Comme il subsiste tout de même un certain taux de lacunes malgré la présence des ions fluorures, le cérium se trouve alors dans un environnement avec une coordinence réduite et donc des longueurs de liaison Ce-O plus courtes par rapport à  $\text{CeO}_2$  pur. Ainsi dans les oxyfluorures, la présence des ions calcium et des ions fluorures rend les ions cérium plus électropositifs que dans  $\text{CeO}_2$  pur. Il en résulte que plus les taux de calcium et donc de fluor seront élevés, plus le caractère ionique de la liaison Ce-O sera prononcé conduisant à une stabilisation de la bande de valence et un accroissement du gap optique ce qui se traduit par un déplacement du front d'absorption vers les plus petites longueurs d'onde.

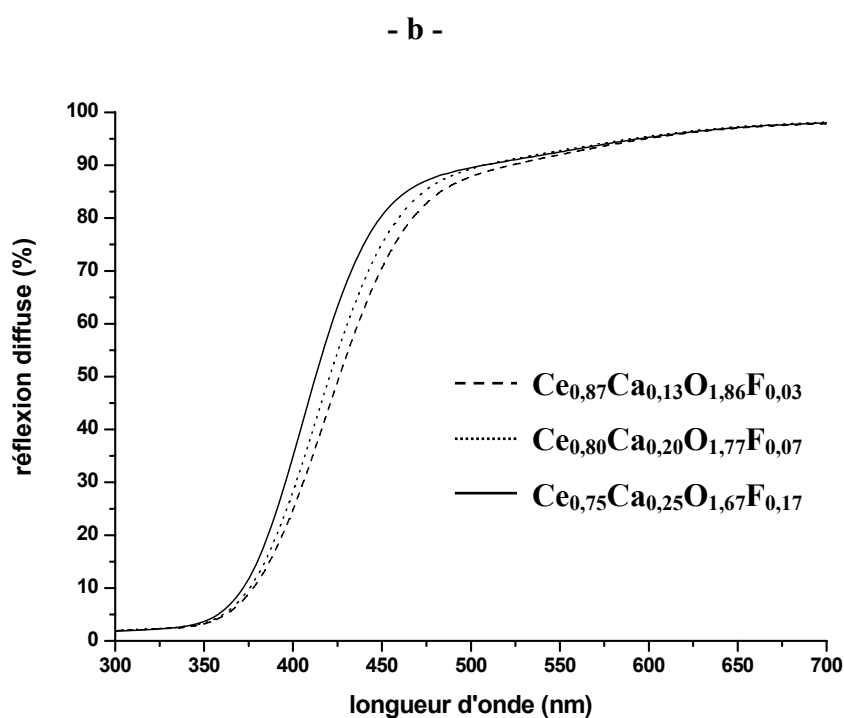
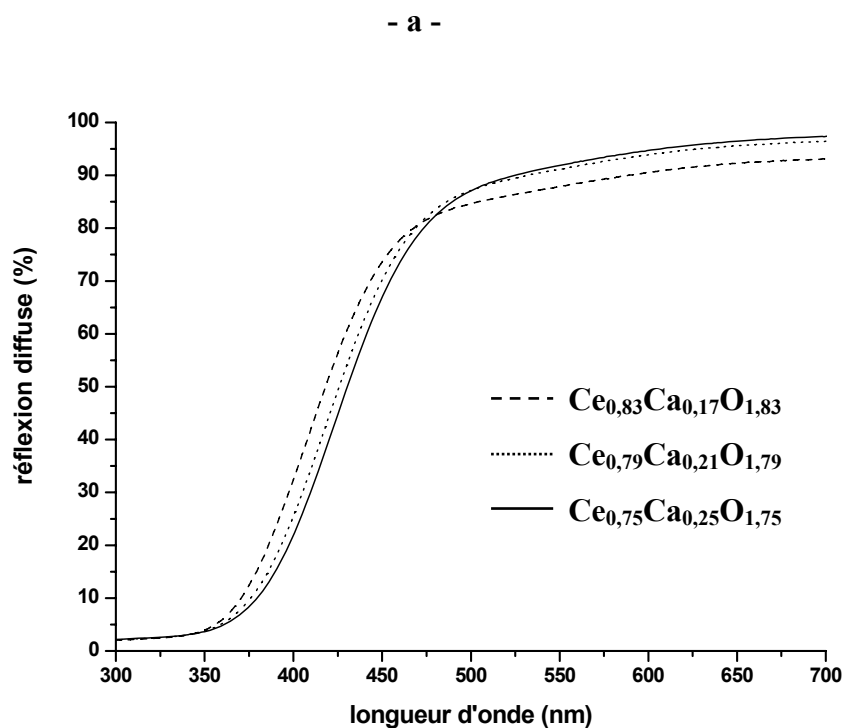


Figure II-21 : Spectres de réflexion diffuse dans l'UV-visible a) des oxydes et b) des oxyfluorures à base de cérium et de calcium.

### II.11 Conclusion

De nouvelles compositions  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x-y/2}F_y$  ont été obtenues à partir d'une co-précipitation en milieu basique fluoré. L'absence de cérium III a été mise en évidence par des mesures magnétiques. Cependant ces composés affichent une certaine affinité pour les carbonates et l'eau et ce d'autant plus que le taux de calcium augmente. Une limite de solubilité peut être proposée autour de 30% molaire d'ions  $Ca^{2+}$  pour cette solution solide. Les particules dont la taille avoisine les 10 nm présentent une bonne homogénéité cationique à l'échelle nanométrique. Enfin quatre environnements  $FCe_{4-n}Ca_n$  ( $n = 1, 2, 3, 4$ ) ont été identifiés pour le fluor grâce à la spectroscopie RMN. Les distributions les plus fréquentes sont  $FCa_2Ce_2$  et  $FCa_3Ce_1$  avec des proportions de 50% et 25% respectivement pour les plus forts taux de calcium et de fluor. L'affinité du fluor pour le calcium a également été démontrée à plusieurs reprises dans ce chapitre. Enfin l'évolution du gap optique a pu être expliquée sur la base du caractère plus ou moins électropositif des ions cérium dû au fait d'une part que les ions  $Ca^{2+}$  ont préférentiellement une coordinence octaédrique dans ces oxydes lacunaires en oxygène et d'autre part que la présence du fluor très électronégatif accroît le caractère ionique de la liaison.

### Références bibliographiques

- [1] M. Yamashita, K. Kameyama, S. Yabe, S. Yoshida, Y. Fujishiro, T. Kawai, T. Sato, *J. Mater. Sci.* **2002**, *37*, 683-687.
- [2] L. Pauling, General Chemistry, ed. 3<sup>rd</sup>, (W. H. Freeman and Co., San Francisco, 1970).
- [3] B. Tolla, A. Demourgues, O. Isnard, M. Menetrier, M. Pouchard, L. Rabardel, T. Seguelong, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 3131-3136.
- [4] P. Ratnasamy, D. Srinivas, C. V. V. Satyanarayana, P. Manikandan, R. S. S. Kumaran,; M. Sachin, V. N. Shetti, *Journal of Catalysis* **2004**, *221*, 455-465.
- [5] J. A. Rodriguez, X. Wang, J. C. Hanson, G. Liu, A. Iglesias-Juez, M. J. Fernandez-Garcia, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 5659-5669.
- [6] D. Wolf, M. Heber, W. Grünert, M. Muhler, *Journal of Catalysis* **2001**, *199*, 92-106.
- [7] R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **1976**, *32*, 751-767.
- [8] A. Le Bail, D. Louër, *J. Appl. Cryst.* **1978**, *11*, 50-55.
- [9] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *J. Appl. Cryst.* **1987**, *20*, 79-83.
- [10] J. R. Carjaval, FULLPROF Program, Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns, ILL, Grenoble, **1990**.
- [11] J. Rodriguez-Carvajal, T. Roisnel, "Line Broadening analysis using Fullprof", in Materials Science Forum (European Powder Diffraction Conference, EPDIC8, Uppsala, **2002**).
- [12] G. Caglioti, A. Paoletti, F. P. Ricci, *Nucl. Instrum. Methods* **1958**, *3*, 223-228.
- [13] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, **1969**, *2*, 65-71.
- [14] G. W. Brindley, *Phil. Mag.*, **1945**, *36*, 347-369.
- [15] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Cryst. B* **1985**, *41*, 244-247.
- [16] R. Schmidt, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, *625*, 605-608.
- [17] R. Ganguly, V. Siruguri, I. K. Gopalakrishnan, J. V. Yakhmi, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2000**, *12*, 1683-1689.
- [18] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J. O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 70-76.
- [19] B. Bureau, G. Silly, J. Emery, J.-Y. Buzaré, *Chem. Phys.* **1999**, *249*, 89-104.

[20] C. Legein, F. Fayon, C. Martineau, M. Body, J.-Y. Buzaré, D. Massiot, E. Durand, A. Tressaud, A. Demourgues, O. Péron, B. Boulard, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10636-10641.

[21] J. H. Gladstone, T. P. Dale, *Phil. Trans.*, **1863**, *153*, 317-344.

[22] F. Goubin, X. Rocquefelte, M.-H. Whangbo, Y. Montardi, R. Brec, S. Jobic, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 662-669.

## Chapitre III : Effet de la substitution du zirconium et de l'étain dans des oxydes et oxyfluorures à base de cérium et de calcium

<b>III.1 INTRODUCTION .....</b>	<b>97</b>
<b>III.2 SYNTHÈSE DES OXYDES ET OXYFLUORURES A BASE DE CERIUM .....</b>	<b>98</b>
<b>III.3 DETERMINATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES OXYDES ET OXYFLUORURES A BASE DE CERIUM, CALCIUM ET ZIRCONIUM.....</b>	<b>98</b>
III.3.a. Analyse élémentaire .....	98
III.3.b. Comportement magnétique.....	101
III.3.c. Etude RMN .....	102
<i>III.3.c.1. RMN <sup>19</sup>F</i>	102
<i>III.3.c.2. RMN <sup>23</sup>Na</i>	103
<b>III.4 ANALYSE STRUCTURALE DES OXYDES ET OXYFLUORURES A BASE DE CERIUM, CALCIUM ET ZIRCONIUM.....</b>	<b>104</b>
<b>III.5 DETERMINATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES OXYDES ET OXYFLUORURES A BASE DE CERIUM, CALCIUM ET ETAIN .....</b>	<b>113</b>
III.5.a. Analyse thermique .....	113
III.5.b. Analyse élémentaire .....	114
III.5.c. Observation des particules de $Ce_{0,61}Ca_{0,19}Sn_{0,20}O_{1,77}F_{0,08}$ et homogénéité cationique à l'échelle nanométrique.....	117
III.5.d. Comportement magnétique.....	118
<b>III.6 ANALYSE STRUCTURALE DES OXYDES ET OXYFLUORURES A BASE DE CERIUM, CALCIUM ET ETAIN.....</b>	<b>119</b>
<b>III.7 ETUDES RMN.....</b>	<b>123</b>

<b>III.7.a. RMN <sup>19</sup>F .....</b>	<b>123</b>
<b>III.7.b. RMN <sup>23</sup>Na .....</b>	<b>127</b>
<b>III.7.c. RMN <sup>119</sup>Sn .....</b>	<b>128</b>
<b>III.8 ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER (<sup>119</sup>Sn) .....</b>	<b>132</b>
<b>III.9 INFLUENCE DES CATIONS SUBSTITUANTS SUR LES PROPRIETES ANTI-UV .....</b>	<b>135</b>
<b>III.10 CONCLUSION .....</b>	<b>137</b>

### III.1 Introduction

Dans un solide cristallisé, l'environnement ou encore la symétrie du polyèdre de coordination associé à la configuration électronique du cation conditionne les propriétés opto-électroniques mais également les propriétés chimiques (stabilité, rédox...). Ainsi, la substitution au cérium tétravalent d'ions de polarisabilité et de taille variable va permettre, par modification de la liaison chimique, de moduler les propriétés physico-chimiques.

Dans le cadre de l'étude du système  $\text{CeO}_2 - \text{CaF}_2$ , l'insertion d'ions calcium dans le réseau de la cérine conduit à la stabilisation de lacunes d'oxygène qui sont alors partiellement compensées par les ions fluorures. Le but, dans ce chapitre, est d'introduire dans cette structure mixte, des cations tétravalents comme l'étain ou le zirconium d'électronégativité et de taille différentes de celles de  $\text{Ce}^{4+}$  afin d'étudier leur influence sur l'environnement local du cérium, sur le taux final de fluor et sur les propriétés physico-chimiques. En outre, le choix de cations tétravalents permet de limiter la formation de lacunes au sein de la cérine. Les oxydes et de surcroît les oxyfluorures à base de cérium de formule générale  $\text{Ce}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{M}_y\text{O}_{2-x}$  et  $\text{Ce}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{M}_y\text{O}_{2-x-w/2}\text{F}_w$  respectivement avec  $\text{M} = \text{Zr}^{4+}/\text{Sn}^{4+}$  ont été peu étudiés contrairement aux phases  $\text{Ce}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ .

D'après leurs caractéristiques, les ions  $\text{Zr}^{4+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$  apparaissent comme de bons candidats pour moduler les propriétés physico-chimiques du cérium. Ces ions sont susceptibles de s'insérer dans le réseau de la cérine mais on ne connaît pas clairement les limites de solubilité surtout dans le cas des ions  $\text{Sn}^{4+}$ . D'autre part, leur structure électronique  $4d^0(\text{Zr}^{4+})$  ou  $4d^{10}(\text{Sn}^{4+})$  et leur électronégativité vont contribuer à modifier la covalence de la liaison  $\text{M}^{4+} - \text{O}^{2-}$ . Ainsi le zirconium tétravalent est majoritairement en coordinence 7 (zircon  $\text{ZrO}_2$ ) mais peut également se trouver en coordinence 6 ou 8. L'étain tétravalent quant à lui adopte préférentiellement la coordinence 6 mais peut exceptionnellement se trouver en coordinence 7.<sup>1</sup> En conséquence, l'environnement et la longueur des liaisons Ce-O peuvent évoluer.

Lors de cette partie, la synthèse présentée dans le chapitre précédent est adaptée aux oxydes et oxyfluorures à base de cérium dans lesquels les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et/ou les ions  $\text{Zr}^{4+}/\text{Sn}^{4+}$  sont substitués aux ions  $\text{Ce}^{4+}$ . Les compositions chimiques seront déterminées grâce aux analyses élémentaires, aux mesures magnétiques et à l'analyse thermogravimétrique. L'environnement local des cations et des ions fluorures sera également étudié sur la base des études par RMN et résonance Mössbauer pour le noyau d'étain. Enfin, l'évolution du gap optique sera discutée en fonction des compositions chimiques.



### III.2 Synthèse des oxydes et oxyfluorures à base de cérium

Une solution de soude 4M et une solution aqueuse contenant du nitrate de cérium III  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , du chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$  et de l'oxychlorure de zirconium  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  sont additionnées simultanément dans de l'eau déminéralisée à une température d'environ 40-45°C. Le pH du mélange réactionnel obtenu après co-précipitation est ajusté à  $\text{pH} = 12,5$ . L'utilisation de l'eau oxygénée permet alors d'oxyder les ions  $\text{Ce}^{3+}$  en ions  $\text{Ce}^{4+}$ . Le mélange marron-orange est agité pendant 3h. Dans le cas des oxyfluorures, une solution basique ( $\text{pH} = 12,5$ ) fluorée préparée à partir d'une solution de soude NaOH et d'une solution de HF avec un rapport  $\text{F}/\text{Ca} = 2$  pour les composés Ce-Ca-Zr et  $\text{F}/\text{Zr} = 2$  pour les composés Ce-Zr est ajoutée brutalement à la solution contenant les oxyhydroxydes. Après 1h d'agitation à température ambiante, le précipité est récupéré par centrifugation, lavé plusieurs fois à l'eau déminéralisée, séché à 100°C à l'étuve sous air pendant une nuit et enfin, calciné à l'air à 600°C pendant 12h. Une fine poudre jaune est alors obtenue.

La synthèse des oxydes et oxyfluorures contenant de l'étain reste la même. Le précurseur d'étain est un chlorure d'étain IV pentahydraté  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et le pH est ajusté à  $\text{pH} = 12,3$  pour obtenir la co-précipitation des hydroxydes de calcium, de cérium et d'étain. Le produit final récupéré présente une couleur jaune plus prononcée que dans le cas des composés avec du zirconium comme élément substituant.

### III.3 Détermination de la composition chimique des oxydes et oxyfluorures à base de cérium, calcium et zirconium

#### III.3.a. Analyse élémentaire

La composition chimique cationique a été déterminée suite aux analyses par microsonde de Castaing (WDS) comme ce fut le cas pour les échantillons  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x-y/2}\text{F}_y$ . Le rapport atomique F/Ce des oxyfluorures a pu être exprimé grâce à la teneur massique en fluor déterminée par le Service Central d'Analyses du CNRS à Vernaison. Les résultats de ces analyses sont exprimés sous la forme de rapports atomiques et sont regroupés dans le tableau III-1 pour les oxydes (a) et pour les oxyfluorures (b). Le rapport atomique  $\text{Ca}/(\text{Ce}+\text{Zr})$  varie de 0 à 0,5 et de 0 à 9,5 pour  $\text{Zr}/\text{Ce}$ . Une étude antérieure<sup>2</sup> sur les oxydes ternaires Ce-Ca-Zr montre que  $\text{Ce}_{0,375}\text{Ca}_{0,25}\text{Zr}_{0,375}\text{O}_{1,75}$  devait correspondre à la composition limite avec les

rappports atomiques suivants :  $Zr/Ce = 1$  et  $Ca/(Zr+Ce) = 0,3$ . Dans notre étude et le cas des oxydes préparés par co-précipitation en milieu fortement basique, la substitution des ions zirconium aux ions cérium permet d'augmenter la limite de solubilité des ions calcium dans la cérine grâce à des effets de taille (rayons ioniques). Dans le chapitre précédent  $Ce_{0,71}Ca_{0,29}O_{1,71}$  et  $Ce_{0,71}Ca_{0,29}O_{1,59}F_{0,24}$  correspondent aux compositions limites dans la série des oxydes et des oxyfluorures à base de cérium et de calcium. Dans l'échantillon OZ5 de formule chimique  $Ce_{0,19}Ca_{0,27}Zr_{0,52}Na_{0,02}O_{1,7}$ , le rapport atomique  $Zr/Ce$  étant de 2,65 (2), le rapport  $Ca/(Ce+Zr)$  devient supérieur à 0,3 et égal à 0,385 (6). Par ailleurs, les analyses WDS montrent la présence d'ions sodium dans certains échantillons provenant de la solution de soude utilisée pour la co-précipitation et pour la régulation du pH tout au long de la synthèse. Seuls les composés sans calcium ou les composés ayant un rapport atomique  $Zr/Ce$  élevé sont concernés par la présence d'ions  $Na^+$ .

**Tableau III-1 : Analyse élémentaire des composés a)  $Ce_{1-x-y-z}Ca_xZr_yNa_zO_{2-x-3z/2}$  et b)  $Ce_{1-x-y-z}Ca_xZr_yNa_zO_{2-x-3z/2-w/2}F_w$  exprimée en rapports atomiques.**

- a -

<i>Echantillons</i>	<i>Compositions</i>	<i>Ca/Ce+Zr</i>	<i>Zr/Ce</i>	<i>Na/Ce+Zr</i>
OZ1	$Ce_{0,91}Na_{0,09}O_{1,87}$	0	0	0,094 (1)
OZ2	$Ce_{0,61}Ca_{0,18}Zr_{0,21}O_{1,82}$	0,22 (1)	0,34 (3)	0
OZ3	$Ce_{0,49}Ca_{0,18}Zr_{0,33}O_{1,82}$	0,224 (7)	0,67 (1)	0
OZ4	$Ce_{0,43}Ca_{0,24}Zr_{0,33}O_{1,76}$	0,32 (1)	0,76 (3)	0
OZ5	$Ce_{0,19}Ca_{0,27}Zr_{0,52}Na_{0,02}O_{1,7}$	0,385 (6)	2,65 (2)	0,023 (3)
OZ6	$Ce_{0,29}Ca_{0,10}Zr_{0,55}Na_{0,06}O_{1,81}$	0,119 (4)	1,87 (5)	0,070 (2)
OZ7	$Ce_{0,06}Ca_{0,32}Zr_{0,59}Na_{0,03}O_{1,64}$	0,491 (1)	9,48 (7)	0,043 (3)
OZ8	$Ce_{0,77}Zr_{0,19}Na_{0,04}O_{1,94}$	0	0,24 (1)	0,046 (8)
OZ9	$Ce_{0,68}Zr_{0,27}Na_{0,05}O_{1,93}$	0	0,39 (1)	0,057 (2)
OZ10	$Ce_{0,18}Zr_{0,69}Na_{0,13}O_{1,81}$	0	3,81 (4)	0,144 (9)

- b -

<i>Echantillons</i>	<i>Compositions</i>	<i>Ca/Ce+Zr</i>	<i>Zr/Ce</i>	<i>Na/Ce+Zr</i>	<i>F/Ce</i>
FZ1	Ce <sub>0,63</sub> Ca <sub>0,18</sub> Zr <sub>0,19</sub> O <sub>1,81</sub> F <sub>0,02</sub>	0,214 (1)	0,31 (2)	0	0,03 (1)
FZ2	Ce <sub>0,39</sub> Ca <sub>0,26</sub> Zr <sub>0,31</sub> Na <sub>0,04</sub> O <sub>1,67</sub> F <sub>0,03</sub>	0,37 (1)	0,79 (2)	0,054 (3)	0,08 (1)
FZ3	Ce <sub>0,78</sub> Zr <sub>0,18</sub> Na <sub>0,04</sub> O <sub>1,94</sub> F <sub>ε</sub>	0	0,23 (1)	0,047 (4)	<0,01
FZ4	Ce <sub>0,66</sub> Zr <sub>0,27</sub> Na <sub>0,07</sub> O <sub>1,90</sub> F <sub>ε</sub>	0	0,41 (3)	0,079 (7)	<0,01
FZ5	Ce <sub>0,17</sub> Zr <sub>0,69</sub> Na <sub>0,14</sub> O <sub>1,79</sub> F <sub>0,01</sub>	0	3,98 (2)	0,158 (4)	0,06 (1)

La substitution des ions sodium aux ions cérium peut s'expliquer en considérant les rayons ioniques des cations qui sont regroupés dans le tableau III-2 où figure également celui de l'étain en coordinence octaédrique.<sup>3</sup> Les électronégativités de ces éléments selon Allred et Rochow<sup>4</sup> sont également reportées dans ce tableau.

**Tableau III-2 : Caractéristiques physico-chimiques des ions Ce<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> et Sn<sup>4+</sup>**

<i>M<sup>n+</sup></i>	<i>Rayon ionique (Å)</i>	<i>Coordinence</i>	<i>Electronégativité</i>
Ce <sup>4+</sup>	0,97	8	1,08
Zr <sup>4+</sup>	0,84	8	1,22
Ca <sup>2+</sup>	1,12	8	1,04
Na <sup>+</sup>	1,16	8	1,01
Sn <sup>4+</sup>	0,69	6	1,72

Le zirconium présente un rayon ionique plus faible que celui du cérium. Il en résulte que la substitution d'un ion plus petit comme le zirconium à l'ion cérium a donc pour effet de stabiliser des ions plus gros comme les ions sodium pour compenser les effets stériques dans la maille. Le taux d'ions Na<sup>+</sup> augmente, et ce d'autant plus que le rapport atomique Zr/Ce est grand. Dans le cas de certains composés, l'absence des ions Ca<sup>2+</sup> qui en coordinence 8 ont une taille voisine de celle des ions Na<sup>+</sup>, permet aux ions sodium de se substituer encore plus facilement au cérium. Par ailleurs si l'on considère les électronégativités, les ions calcium et sodium sont tous deux plus électropositifs que le cérium et le zirconium et ont des valeurs quasi-semblables. Le sodium préférant s'entourer d'éléments plus électronégatifs, aura donc

plutôt tendance à s'entourer d'ions zirconium et cérium. Ceci rend également compte des taux de sodium plus élevés en absence de calcium. Le rapport atomique Na/(Zr+Ce) varie donc de 0 à 0,16 pour les oxydes comme pour les oxyfluorures. Par ailleurs, les taux de Na<sup>+</sup> restent toujours plus faibles que ceux de Ca<sup>2+</sup>, compte tenu du taux trop important de lacunes anioniques qui doit être stabilisé.

Les taux de fluor dans les oxyfluorures sont très faibles en comparaison des systèmes Ce-Ca fluorés du chapitre II. Le rapport atomique F/Ce le plus élevé est de 0,08 (1) pour la composition Ce<sub>0,39</sub>Ca<sub>0,26</sub>Zr<sub>0,31</sub>Na<sub>0,04</sub>O<sub>1,67</sub>F<sub>0,03</sub> par rapport à la valeur F/Ce = 0,34 (1) pour l'échantillon Ce<sub>0,71</sub>Ca<sub>0,29</sub>O<sub>1,59</sub>F<sub>0,24</sub>. La fluoration des oxydes contenant du zirconium apparaît difficile et ce d'autant plus quand les taux des alcalins ou alcalino-terreux sont faibles voire nuls dans le composé. En effet, l'affinité particulière du fluor pour le calcium a déjà été démontrée pour les phases Ce<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>O<sub>2-x-y/2</sub>F<sub>y</sub>. La présence d'ions Zr<sup>4+</sup> semble empêcher la substitution des ions fluorures aux ions O<sup>2-</sup>. Ce point sera discuté ultérieurement. Dans le cas des oxyfluorures à base de cérium et de zirconium et ne contenant pas de calcium, le taux de fluor est quasi-nul excepté pour le composé FZ5 où F/Ce = 0,06 (1). Cette différence de comportement vis à vis des ions fluorures s'explique par le taux de sodium élevé dans ce composé (Na/(Ce+Zr) = 0,16) et l'affinité que présente également le fluor vis à vis des ions sodium stabilisant ainsi les ions fluorures dans la structure.

### III.3.b. Comportement magnétique

Les susceptibilités magnétiques molaires  $\chi$  des oxydes et oxyfluorures contenant de l'étain et du zirconium en tant qu'éléments substituants ont été déterminées à partir de la mesure de l'aimantation M ( $\chi = M/H$ ) à 300 K avec un champ de 4 T sur un magnétomètre SQUID.

La susceptibilité molaire magnétique de CeO<sub>2</sub>, a déjà été déterminée et a pour valeur 6,0.10<sup>-5</sup> emu/mol à température ambiante.<sup>5</sup> Les valeurs de susceptibilités molaires des composés contenant du zirconium rassemblées dans le tableau III-3 sont du même ordre de grandeur et se situent autour de 2,5.10<sup>-5</sup> emu/mol. Ces valeurs permettent donc de conclure sur l'absence d'ions Ce<sup>3+</sup> (4f<sup>d</sup>) en tant qu'espèces paramagnétiques dans les composés contenant du zirconium que ce soit pour les oxydes comme pour les oxyfluorures.

**Tableau III-3 : Susceptibilités magnétiques molaires à température ambiante de  $CeO_2$ , des oxydes et des oxyfluorures de type  $Ce_{1-x-y-z}Ca_xZr_yNa_zO_{2-x-3z/2-w/2}F_w$ .**

Compositions	$\chi$ (emu/mol)
$CeO_2$	$6,0 \cdot 10^{-5}$
$Ce_{0,61}Ca_{0,18}Zr_{0,21}O_{1,82}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$
$Ce_{0,63}Ca_{0,18}Zr_{0,19}O_{1,81}F_{0,02}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$

### III.3.c. Etude RMN

L'étude RMN des échantillons a été réalisée par C. Legein, C. Martineau et J.-Y. Buzaré de l'Université du Maine.

La seule différence par rapport aux spectres du noyau  $^{19}F$  du chapitre II (II.9) est la séquence d'acquisition employée ; les spectres ont été enregistrés avec une séquence d'échos de Hahn synchronisés avec la fréquence de rotation. Les temps de recyclage sont égaux à 1s ou 10 s selon les composés.

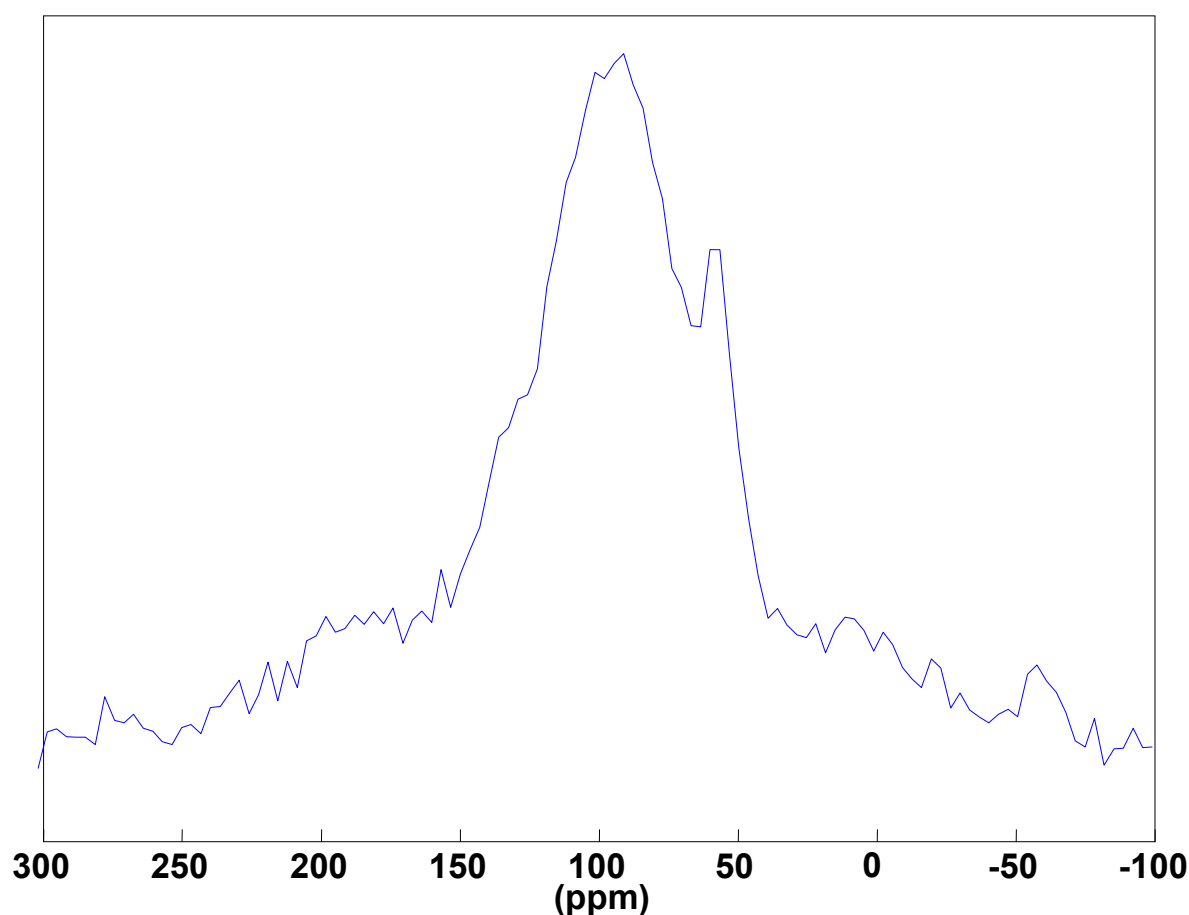
Les spectres SATRAS<sup>6,7</sup> (SATellite TRAnSition Spectroscopy) du noyau  $^{23}Na$  ( $I = 3/2$ , abondance naturelle 100%) ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance 300 (champ magnétique  $B_0$  : 7 T, fréquence de Larmor de  $^{23}Na$  : 79,4 MHz) en utilisant une sonde CP-MAS avec soit un rotor de 4 mm (fréquence de rotation inférieure ou égal à 15 kHz) soit un rotor de 2,5 mm (fréquence de rotation jusqu'à 35 kHz). Une solution de  $Na(NO_3)_3$  a été utilisée comme référence externe. Un champ Radio Fréquence (RF) faible (26 kHz) permet de se placer dans les conditions du régime linéaire.<sup>8</sup>

#### III.3.c.1. RMN $^{19}F$

Compte tenu des faibles teneurs en fluor, l'étude par RMN du  $^{19}F$  a permis de vérifier que les ions fluorures étaient réellement présents au sein des composés à base de zirconium. Ainsi, à titre d'exemple, une étude a été réalisée sur l'échantillon  $Ce_{0,17}Zr_{0,69}Na_{0,14}O_{1,79}F_{0,01}$ . Le spectre RMN MAS de  $^{19}F$  présente 3 raies à 57, 95 et 135 ppm. Les déplacements chimiques isotopes des composés NaF,  $ZrF_4$  et  $CeF_4$  sont les suivants :  $\delta_{iso}(NaF) = -57,5$

ppm<sup>9</sup>,  $\delta_{\text{iso}} (\beta\text{-ZrF}_4) = 174 \text{ à } 195 \text{ ppm}^{10}$  et  $\delta_{\text{iso}} (\text{CeF}_4) = 360 \text{ à } 399 \text{ ppm}^{10}$ .  $\beta\text{-ZrF}_4$  et  $\text{CeF}_4$  sont des isotopes et présentent 7 sites de fluors.

Comme le montre la figure III-1, la raie à 95 ppm est beaucoup plus large et est susceptible de cacher plusieurs environnements. En présence de trois cations, en l'absence de plusieurs échantillons avec des taux variables de ces trois cations et enfin étant donné le faible taux de fluor provoquant un faible rapport signal sur bruit de fond du spectre, toute tentative de quantification précise et d'attribution des raies de ce spectre serait hasardeuse. Néanmoins la largeur de raie traduit ici encore un environnement très désordonné des ions fluorures avec divers voisins ( $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ) ainsi que des longueurs de liaison variées.

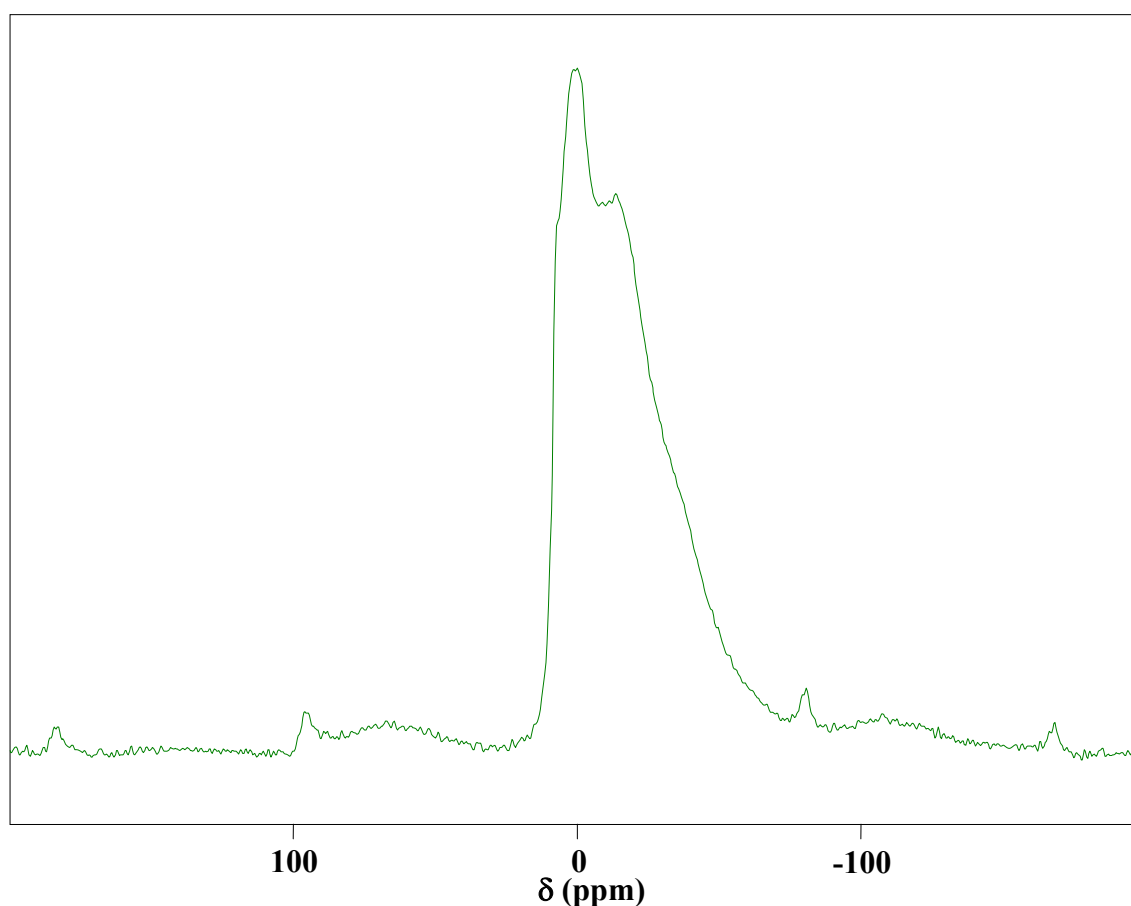


**Figure III-1 : Spectre RMN MAS de <sup>19</sup>F de  $\text{Ce}_{0,17}\text{Zr}_{0,69}\text{Na}_{0,14}\text{O}_{1,79}\text{F}_{0,01}$  (25 kHz).**

### III.3.c.2. RMN <sup>23</sup>Na

Une étude RMN du sodium a également été réalisée sur l'échantillon  $\text{Ce}_{0,17}\text{Zr}_{0,69}\text{Na}_{0,14}\text{O}_{1,79}\text{F}_{0,01}$  (FZ5). Le spectre SATRAS de <sup>23</sup>Na, illustré sur la figure III-2 montre la présence de 3 résonances qui se situent entre 0 et -50 ppm. La largeur des raies

traduit un environnement des ions  $\text{Na}^+$  très désordonné avec des longueurs de liaisons différentes et/ou des voisins de nature diverse. Par ailleurs, il convient de souligner que le déplacement chimique du sodium dans NaF est égal à 7,2 ppm par rapport à la référence NaCl.<sup>11</sup> Dans notre cas où  $\text{NaNO}_3$  est la référence externe utilisée pour la détermination du déplacement chimique isotrope ( $\delta_{\text{iso}}(\text{NaF}) - \delta_{\text{iso}}(\text{NaNO}_3) = 0,8 \text{ ppm}$ ), le déplacement chimique des ions sodium dans NaF se trouverait à 8 ppm. Ainsi, la présence des ions sodium en substitution des ions tétravalents au sein de la structure fluorine est clairement mise en évidence.

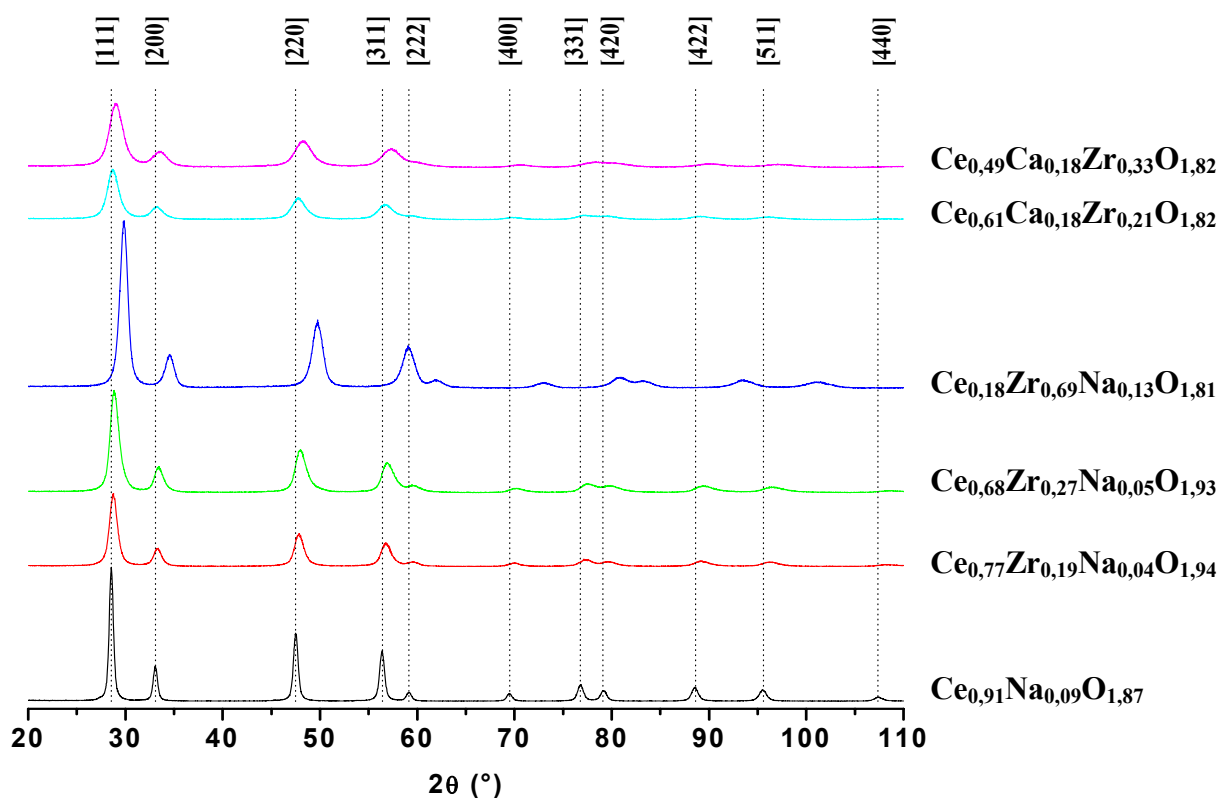


**Figure III-2 : Spectres SATRAS de  $^{23}\text{Na}$  de  $\text{Ce}_{0,17}\text{Zr}_{0,69}\text{Na}_{0,14}\text{O}_{1,79}\text{F}_{0,01}$  enregistré à 7 kHz.**

### III.4 Analyse structurale des oxydes et oxyfluorures à base de cérium, calcium et zirconium

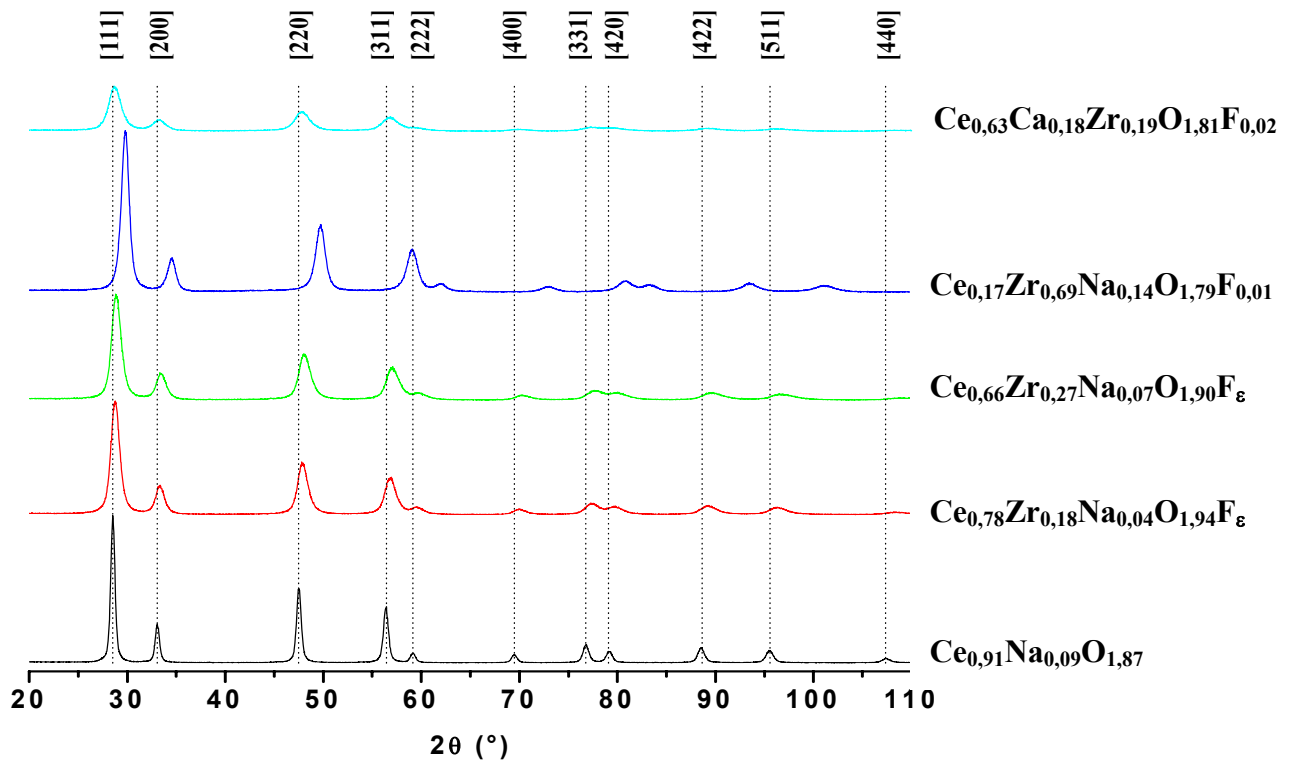
Les différentes compositions synthétisées ont été caractérisées par diffraction des rayons X, comme ce fut le cas pour la série des oxydes et oxyfluorures à base de cérium et de

calcium. Les conditions d'acquisition sur le spectrogoniomètre Philips PW 1050 et l'appareillage sont décrits dans le chapitre II-7. Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre de quelques oxydes et oxyfluorures sont illustrés sur les figures III-3 et 4 respectivement. Les oxydes  $Ce_{1-x-y-z}Ca_xZr_yNa_zO_{2-x-3z/2}$  et les oxyfluorures  $Ce_{1-x-y-z}Ca_xZr_yNa_zO_{2-x-3z/2-w/2}F_w$  adoptent tous la structure cubique de type fluorine avec le groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ . Les cations se répartissent aléatoirement dans les sites 4a et les anions dans les sites tétraédriques 8c. La comparaison des diffractogrammes des oxydes et des oxyfluorures montre un décalage des raies de diffraction vers les plus grands angles lorsque le taux de Zr augmente. L'origine de cette évolution s'explique par la substitution au cérium du zirconium de rayon plus petit (cf tableau III-2) engendrant ainsi un paramètre de maille plus faible que celui de la cérine pure. Par ailleurs, les raies de diffraction sont plus larges pour les composés contenant du calcium comparativement aux composés sans calcium comme en témoigne la comparaison des diagrammes RX sur les figures III-3 et 4.



**Figure III-3 :** Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des composés  $Ce_{0,91}Na_{0,09}O_{1,87}$  (OZ1),  $Ce_{0,77}Zr_{0,19}Na_{0,04}O_{1,94}$  (OZ8),  $Ce_{0,68}Zr_{0,27}Na_{0,05}O_{1,93}$  (OZ9),  $Ce_{0,18}Zr_{0,69}Na_{0,13}O_{1,81}$  (OZ10),  $Ce_{0,61}Ca_{0,18}Zr_{0,21}O_{1,82}$  (OZ2) et  $Ce_{0,49}Ca_{0,18}Zr_{0,33}O_{1,82}$  (OZ3).





**Figure III-4 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des composés  $Ce_{0,91}Na_{0,09}O_{1,87}$  (OZ1),  $Ce_{0,78}Zr_{0,18}Na_{0,04}O_{1,94}F_{\epsilon}$  (FZ3),  $Ce_{0,66}Zr_{0,27}Na_{0,07}O_{1,90}F_{\epsilon}$  (FZ4),  $Ce_{0,17}Zr_{0,69}Na_{0,14}O_{1,79}F_{0,01}$  (FZ5) et  $Ce_{0,63}Ca_{0,18}Zr_{0,19}O_{1,81}F_{0,02}$  (FZ1).**

Les paramètres de maille, les tailles des domaines cohérents ou cristallites ainsi que les microcontraintes dans le réseau ont été obtenus par profil matching utilisant la fonction de Thompson-Cox-Hastings<sup>12</sup> et sont regroupés dans le tableau III-4 ainsi que les formules chimiques des composés. Le paramètre de maille diminue quand le taux de zirconium augmente en accord avec l'évolution des raies de diffraction. Le paramètre de maille décroît de 5,4077 (1) Å pour  $Ce_{0,91}Na_{0,09}O_{1,87}$  (Zr/Ce = 0) à 5,1628 (43) Å pour  $Ce_{0,06}Ca_{0,32}Zr_{0,59}Na_{0,03}O_{1,64}$  (Zr/Ce = 9,5) dans la série des oxydes et de 5,3734 (4) Å pour  $Ce_{0,78}Zr_{0,18}Na_{0,04}O_{1,94}F_{\epsilon}$  (Zr/Ce = 0,2) à 5,1807 (7) pour  $Ce_{0,17}Zr_{0,69}Na_{0,14}O_{1,79}F_{0,01}$  (Zr/Ce = 4,0) dans la série des oxyfluorures.

En ce qui concerne la taille des domaines cohérents, elle peut être évaluée aux alentours de 10 nm : elle varie de 5 nm pour la composition  $Ce_{0,06}Ca_{0,32}Zr_{0,59}Na_{0,03}O_{1,64}$  à

15 nm pour la composition  $Ce_{0,91}Na_{0,09}O_{1,87}$ . Malgré des tailles quasi-similaires, il semblerait que la taille des cristallites des composés contenant du calcium soit plus faible.

**Tableau III-4 : Paramètres de maille  $a$ , tailles des cristallites  $\tau_c$  et microcontraintes dans le réseau déterminés à partir de l'analyse des profils de raies des composés a)  $Ce_{1-x-y-z}Ca_xZr_yNa_zO_{2-x-3z/2}$  et b)  $Ce_{1-x-y-z}Ca_xZr_yNa_zO_{2-x-3z/2-w/2}F_w$**

- a -

	Compositions	$a$ (Å)	$\tau_c$ (nm)	Microcontraintes ( $10^4$ )
OZ1	$Ce_{0,91}Na_{0,09}O_{1,87}$	5,4077 (1)	15	11
OZ2	$Ce_{0,61}Ca_{0,18}Zr_{0,21}O_{1,82}$	5,3741 (6)	7	130
OZ3	$Ce_{0,49}Ca_{0,18}Zr_{0,33}O_{1,82}$	5,3290 (7)	7	192
OZ4	$Ce_{0,43}Ca_{0,24}Zr_{0,33}O_{1,76}$	5,3275 (13)	7	255
OZ5	$Ce_{0,19}Ca_{0,27}Zr_{0,52}Na_{0,02}O_{1,7}$	5,2251 (25)	6	247
OZ6	$Ce_{0,29}Ca_{0,10}Zr_{0,55}Na_{0,06}O_{1,81}$	5,2323 (8)	9	158
OZ7	$Ce_{0,06}Ca_{0,32}Zr_{0,59}Na_{0,03}O_{1,64}$	5,1628 (43)	5	187
OZ8	$Ce_{0,77}Zr_{0,19}Na_{0,04}O_{1,94}$	5,3741 (3)	9	68
OZ9	$Ce_{0,68}Zr_{0,27}Na_{0,05}O_{1,93}$	5,3631 (11)	9	100
OZ10	$Ce_{0,18}Zr_{0,69}Na_{0,13}O_{1,81}$	5,1785 (10)	13	125

- b -

	Compositions	$a$ (Å)	$\tau_c$ (nm)	Microcontraintes ( $10^4$ )
FZ1	$Ce_{0,63}Ca_{0,18}Zr_{0,19}O_{1,81}F_{0,02}$	5,3679 (5)	7	142
FZ2	$Ce_{0,39}Ca_{0,26}Zr_{0,31}Na_{0,04}O_{1,67}F_{0,03}$	5,3271 (5)	8	182
FZ3	$Ce_{0,78}Zr_{0,18}Na_{0,04}O_{1,94}F_{\varepsilon}$	5,3734 (4)	8	70
FZ4	$Ce_{0,66}Zr_{0,27}Na_{0,07}O_{1,90}F_{\varepsilon}$	5,3523 (6)	9	111
FZ5	$Ce_{0,17}Zr_{0,69}Na_{0,14}O_{1,79}F_{0,01}$	5,1807 (7)	11	88

Le caractère fondant (abaissement du point de fusion) des ions  $Na^+$  comparativement à celui des ions  $Ca^{2+}$  est probablement à l'origine de la taille des cristallites plus grande dans les composés sans calcium et contenant du sodium. Par ailleurs, d'après le tableau III-4, les

microcontraintes sont en général plus importantes pour les composés avec du calcium. Cette observation corrobore les résultats précédents à savoir des tailles de cristallites plus faibles dans le cas des composés  $Ce_{1-x-y}Ca_xZr_yO_{2-x}$  et  $Ce_{1-x-y}Ca_xZr_yO_{2-x-w/2}F_w$  puisque les microcontraintes dans une structure sont en général plus importantes lorsque la taille des particules est faible. La taille des cristallites et les microcontraintes sont les deux paramètres à l'origine de l'élargissement des raies de diffraction. La remarque faite plus tôt sur des raies plus larges dans le cas des composés avec du calcium trouve donc ici pleinement son explication.

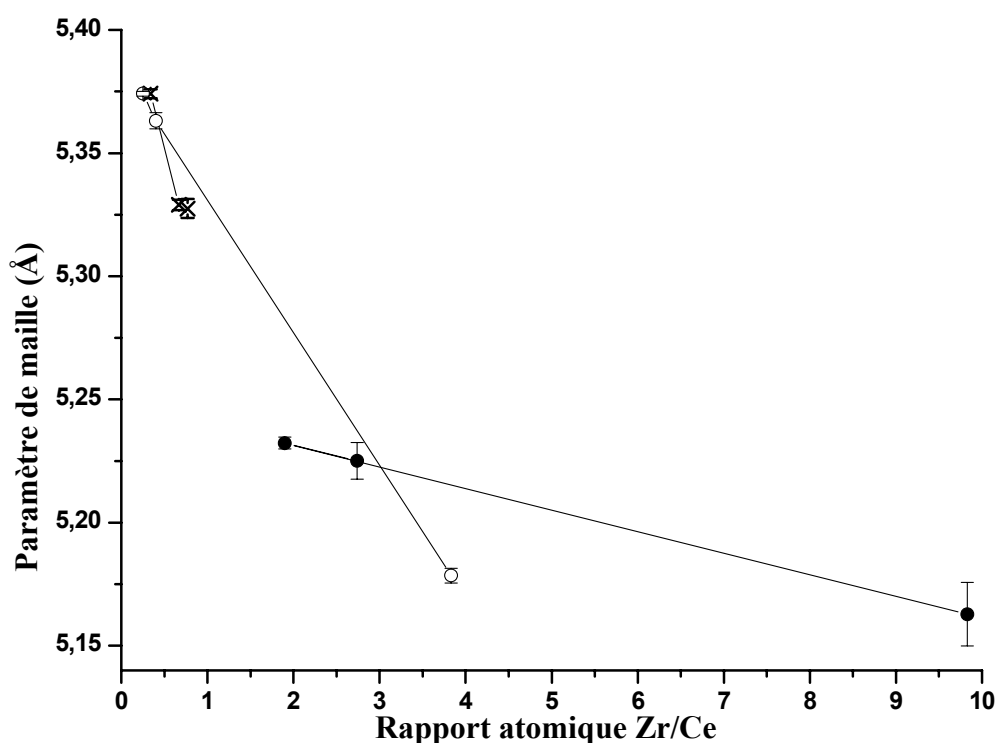
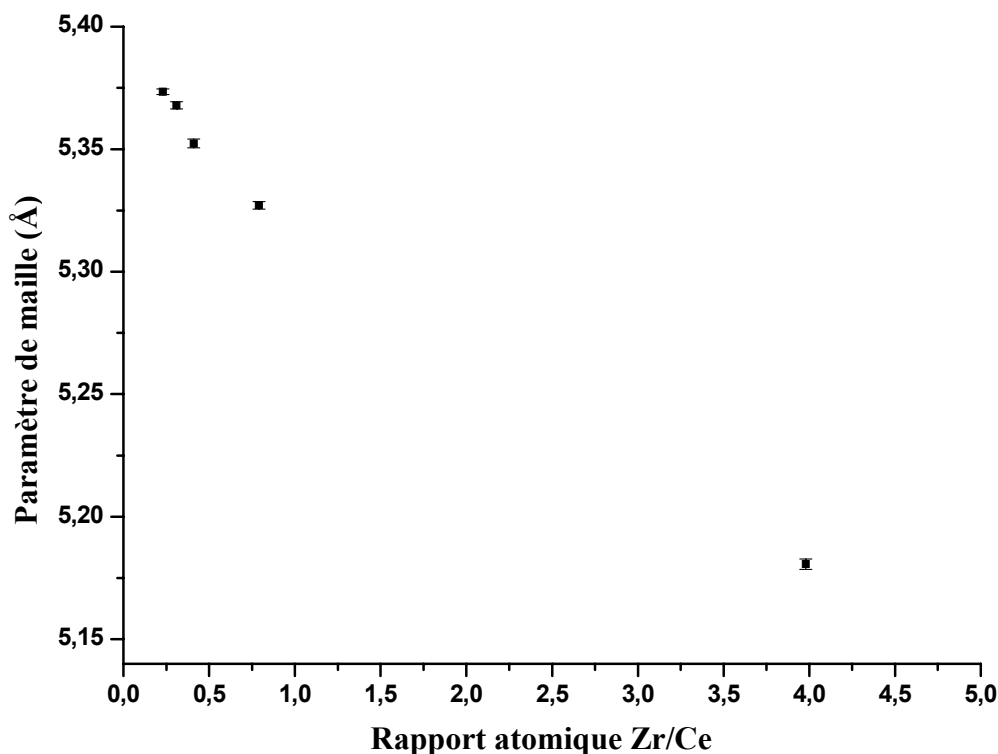


Figure III-5 : Evolution du paramètre de maille avec le rapport atomique Zr/Ce dans les oxydes  $Ce_{1-x-y}Ca_xZr_yO_{2-x}$  (x),  $Ce_{1-x-y-z}Ca_xZr_yNa_zO_{2-x-3z/2}$  (●) et  $Ce_{1-y-z}Zr_yNa_zO_{2-3z/2}$  (○).

L'évolution des paramètres de maille avec le rapport atomique Zr/Ce est illustrée sur la figure III-5 pour les oxydes et sur la figure III-6 pour les oxyfluorures. La figure III-5 présente trois variations linéaires correspondant aux trois types d'oxydes rencontrés dans la série des composés à base de cérium et de zirconium, c'est-à-dire les oxydes de formules générales  $Ce_{1-x-y}Ca_xZr_yO_{2-x}$ ,  $Ce_{1-x-y-z}Ca_xZr_yNa_zO_{2-x-3z/2}$  et  $Ce_{1-y-z}Zr_yNa_zO_{2-3z/2}$  pour lesquels le taux de lacunes anioniques dépend de la quantité des cations  $Na^+$  ou  $Ca^{2+}$ . La diminution du paramètre de maille avec l'augmentation du rapport atomique Zr/Ce est parfaitement illustrée

pour chacune de ces trois séries. En ce qui concerne les oxyfluorures, l'évolution du paramètre de maille en fonction du rapport atomique Zr/Ce représentée sur la figure III-6 suit la même tendance que celle observée pour les oxydes.



**Figure III-6 : Evolution du paramètre de maille avec le rapport atomique Zr/Ce dans les oxyfluorures  $Ce_{1-x-y-z}Ca_xZr_yNa_zO_{2-x-3z/2-w/2}F_w$**

A titre d'exemple, l'affinement de la structure de  $Ce_{0,17}Zr_{0,69}Na_{0,14}O_{1,79}F_{0,01}$  (Zr/Ce = 3,98) a été mené à partir du diagramme de diffraction des rayons X obtenus sur poudre grâce au monochromateur PANalytical X'Pert Pro dont l'appareillage et les conditions d'acquisition ont été décrits dans le chapitre II-7. L'affinement a été réalisé selon la méthode de Rietveld<sup>13</sup> à l'aide du programme Fullprof<sup>14</sup> et en utilisant la fonction de Thompson-Cox-Hastings. Les taux d'occupation ne sont pas affinés ; ils sont fixés aux valeurs déterminées par l'analyse élémentaire. La figure III-7 montre les diffractogrammes théorique et calculé ainsi que la fonction différence pour ce composé. Cette étude confirme la symétrie cubique du composé très riche en zirconium. Aucune distorsion quadratique,<sup>15</sup> ni surstructure n'ont été observées. Un bon accord est obtenu entre les diffractogrammes calculé et théorique comme le montrent les facteurs de fiabilité rassemblés dans le tableau III-5 résumant les résultats de l'affinement.

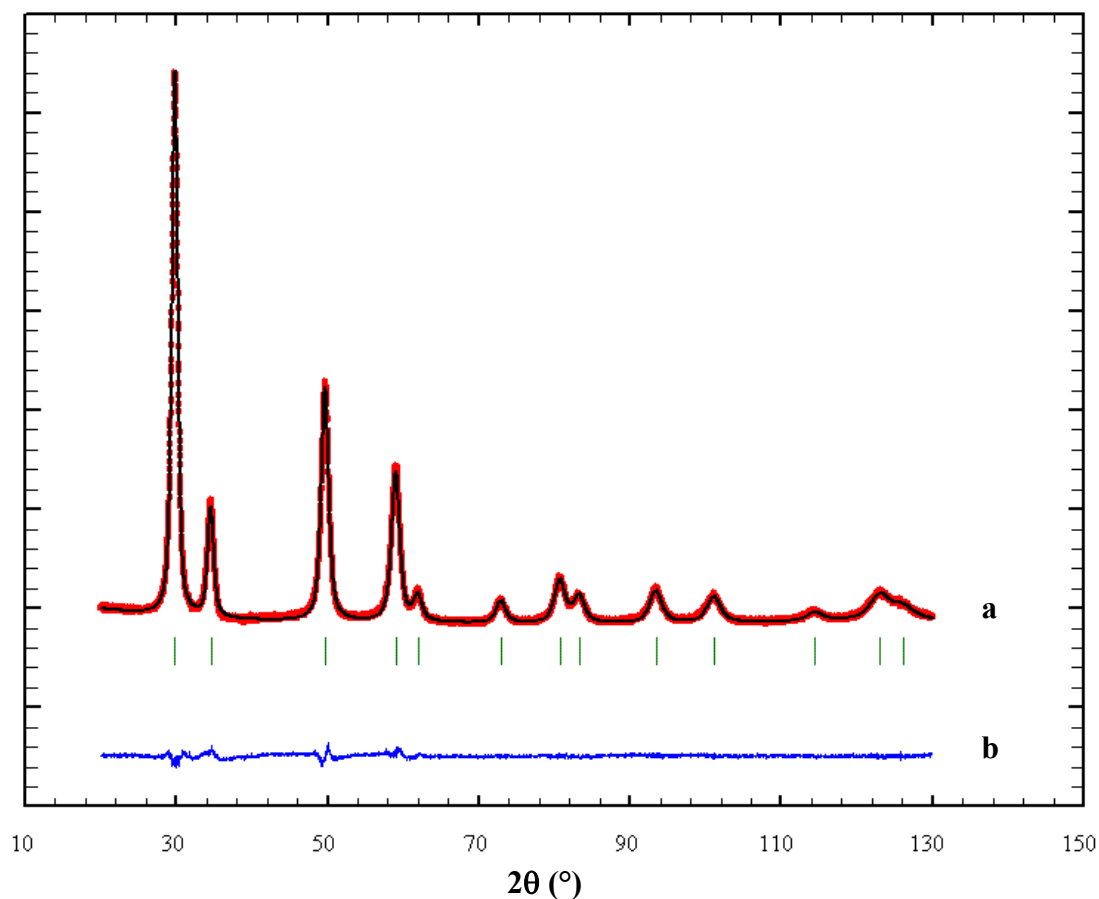


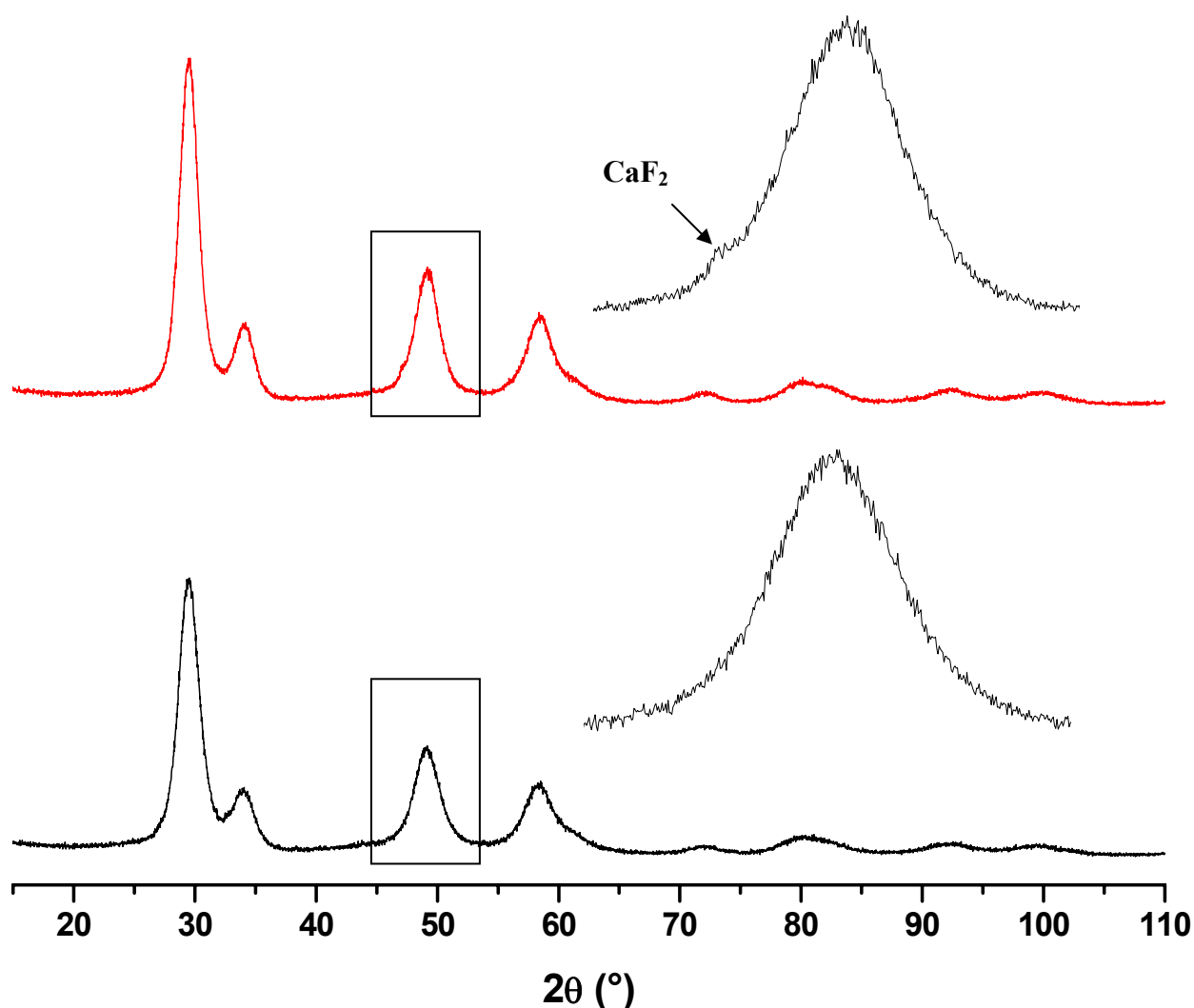
Figure III-7 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre du composé  $Ce_{0,17}Zr_{0,69}Na_{0,14}O_{1,79}F_{0,01}$  : a) observé (...), calculé (—) et b) diagramme différence.

Les réflexions de Bragg sont indiquées par les traits verts.

Tableau III-5 : Paramètre de maille, positions atomiques, facteurs d'agitation thermique  $B_{iso}$  et facteurs de reliabilité de la composition  $Ce_{0,17}Zr_{0,69}Na_{0,14}O_{1,79}F_{0,01}$

$Ce_{0,17}Zr_{0,69}Na_{0,14}O_{1,79}F_{0,01}$						
$a = 5,1841 (5) \text{ \AA}$			$cR_p = 6,03$	$cR_{wp} = 6,76$	$R_{Bragg} = 1,55$	
Atomes	Site	x	y	z	$B_{iso} (\text{Å}^2)$	Taux d'occupation (%)
Ce	4a	0	0	0	0,71 (5)	0,17
Zr	4a	0	0	0	0,71 (5)	0,69
Na	4a	0	0	0	0,71 (5)	0,14
O / F	8c	0,5	0,5	0,5	2,7 (2)	0,90

L'oxyde OZ5 a été préparé à partir des rapports atomiques initiaux suivants :  $\text{Ca}/(\text{Zr}+\text{Ce}) = 0,33$  et  $\text{Zr}/\text{Ce} = 2,26$ . Alors que la composition chimique théorique attendue est  $\text{Ce}_{0,23}\text{Ca}_{0,25}\text{Zr}_{0,52}\text{O}_{1,75}$ , l'analyse élémentaire montre qu'en réalité le produit synthétisé correspond à la formule chimique  $\text{Ce}_{0,19}\text{Ca}_{0,27}\text{Zr}_{0,52}\text{Na}_{0,02}\text{O}_{1,7}$ . Aucune phase parasite n'est décelée : le produit est pur comme illustré au bas de la figure III-8. La synthèse de l'oxyfluorure correspondant a été réalisée à partir des mêmes quantités initiales et du rapport atomique  $\text{F}/\text{Ca} = 2$ . La diffraction des RX sur poudre montre que dans le cas de la fluoration de l'oxyde OZ5, la synthèse conduit à l'obtention de deux phases comme le présente le diffractogramme en haut de la figure III-8. Un zoom de ce diffractogramme réalisé entre  $45$  et  $53^\circ$  en  $2\theta$  montre en effet la présence d'une phase parasite dont les raies de diffraction correspondent à la phase  $\text{CaF}_2$ . Cette impureté n'apparaît que sous la forme d'épaulements à gauche des raies de diffraction de la phase majoritaire correspondant à une structure de type  $\text{CeO}_2$  et qui peut donc être associée à un composé de formule général  $\text{Ce}_{1-x-y-z}\text{Ca}_x\text{Zr}_y\text{Na}_z\text{O}_{2-x-3z/2-w/2}\text{F}_w$ .



**Figure III-8 :** Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre de  $Ce_{0,19}Ca_{0,27}Zr_{0,52}Na_{0,02}O_{1,7}$  (bas) et du mélange  $Ce_{1-x-y-z}Ca_xZr_yNa_zO_{2-x-3z/2-w/2}F_w + CaF_2$  (haut) (composition théorique attendue :  $Ce_{0,23}Ca_{0,25}Zr_{0,52}O_xF_y$ ).

Ce même comportement est observé lors de la fluoration de l'oxyde  $Ce_{0,06}Ca_{0,32}Zr_{0,59}Na_{0,03}O_{1,64}$  (OZ7) puisqu'elle conduit à un mélange de deux phases  $Ce_{1-x-y-z}Ca_xZr_yNa_zO_{2-x-3z/2-w/2}F_w + CaF_2$ . Ainsi la fluoration des oxydes avec à la fois des taux de zirconium et de calcium élevés conduit à la formation de deux phases dont  $CaF_2$ , alors que l'oxyde correspondant est monophasé. Comme mentionné précédemment, les ions  $F^-$  présentent une affinité particulière pour les ions  $Ca^{2+}$  alors que les ions zirconium semblent limiter la stabilisation des ions fluorures dans le réseau fluorine. Dans la zircone, les ions  $Zr^{4+}$  sont en coordinence 7 avec les atomes d'oxygène. Ainsi, la présence de lacunes anioniques

résultant de la substitution du calcium au cérium pourrait favoriser la stabilisation des atomes de zirconium dans des environnements de coordinence 7. Lors de la fluoration des oxyhydroxydes, deux ions  $F^-$  vont être substitués à un ion  $O^{2-}$ . Il en résulte une diminution du taux de lacunes et donc une augmentation du nombre de voisins autour des ions zirconium, ainsi déstabilisés par rapport à leur coordinence privilégiée. Lorsque les oxyhydroxydes avec des taux élevés en zirconium et calcium sont fluorés, une compétition entre l'affinité des ions  $Ca^{2+}$  pour les ions fluorures et la limitation du nombre d'ions  $F^-$  autour des cations  $Zr^{4+}$  conduit à une ségrégation des ions  $Ca^{2+}$  et  $Zr^{4+}$  dans le composé et finalement à la formation du fluorure de calcium. Par ailleurs, l'étude d'oxydes ternaires Ce-Zr-Ca par Fernandez-Garcia et al.<sup>1</sup> révèle la présence de carbonates de calcium à la surface des composés. Ce travail a permis de conclure que les ions  $Ca^{2+}$  sont les derniers cations à précipiter expliquant ainsi la ségrégation des ions  $Ca^{2+}$  à la surface. Ce comportement est très certainement à l'origine de la formation de la phase  $CaF_2$  pour les taux cationiques  $Ca/(Zr+Ce)$  élevés.

### III.5 Détermination de la composition chimique des oxydes et oxyfluorures à base de cérium, calcium et étain

#### III.5.a. Analyse thermique

Le comportement thermique de  $Ce_{0,55}Ca_{0,15}Sn_{0,25}Na_{0,05}O_{1,73}F_{0,10}$  a été étudié par thermogravimétrie couplée à la spectrométrie de masse. Les analyses ont été réalisées à Berlin par M. Feist sur un thermoanalyseur Netzsch STA 409C décrit au chapitre II-6. Le thermogramme est présenté sur la figure III-9. Deux pertes de masse sont observées : la première entre 100 et 250°C attribuée au départ de l'eau et la seconde à partir de 800°C correspondant à une faible quantité de fluor.



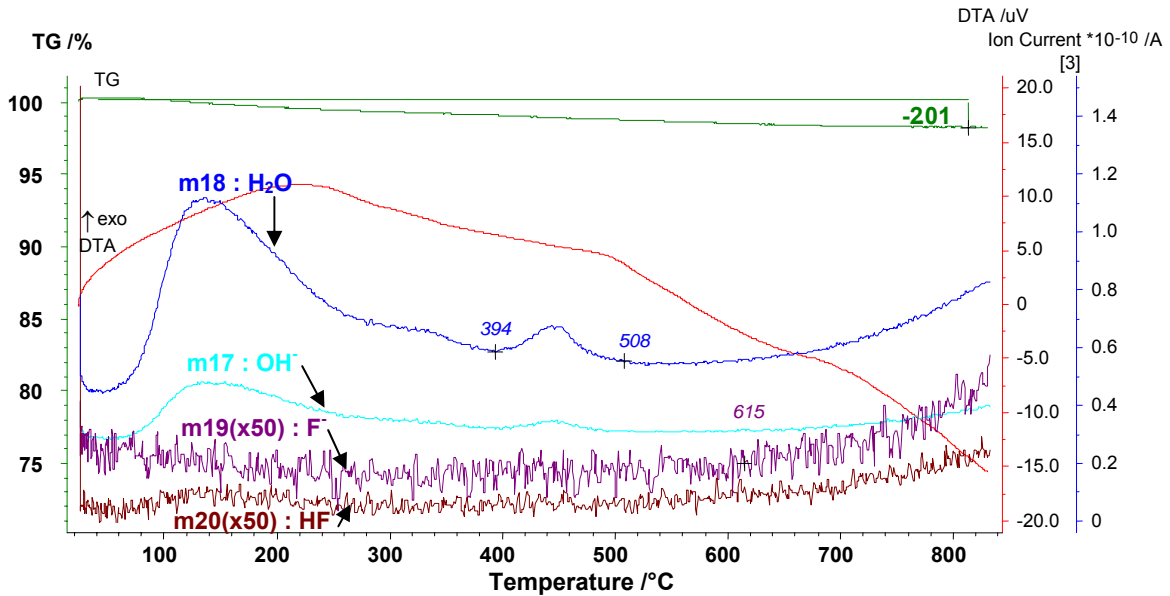


Figure III-9 : Courbe thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse pour le composé  $Ce_{0,55}Ca_{0,15}Sn_{0,25}Na_{0,05}O_{1,73}F_{0,10}$ .

### III.5.b. Analyse élémentaire

Le tableau III-6 regroupe les résultats des analyses élémentaires pour les oxydes et les oxyfluorures contenant de l'étain. Les rapports cationiques ont été déterminés à partir de la microsonde de Castaing par WDS (Wavelength Dispersive Spectrometry). La quantité de fluor a quant à elle été déterminée par le Service Central d'Analyses du CNRS à Vernaison. Le rapport atomique Ca/(Ce+Sn) évolue de 0 à 0,2 et celui de Sn/Ce de 0,3 à 0,5. Seules les compositions à taux d'étain élevés et proches de la limite de solubilité de l'étain dans la cérine ont été étudiées.

Pour les composés ne contenant pas de calcium, la limite de solubilité de l'étain dans la cérine correspond au rapport atomique Sn/Ce = 0,53 associé à la composition chimique  $Ce_{0,61}Sn_{0,32}Na_{0,07}O_{1,90}$ . Au-delà de cette valeur, il se forme du dioxyde d'étain  $SnO_2$  détecté par l'analyse DRX. Cependant cette limite de solubilité ne concerne que les oxydes puisque dans le cas des oxyfluorures, il n'est pas possible d'obtenir un composé avec un rapport atomique Sn/Ce supérieur à 0,37 correspondant à l'échantillon FS3 de formule chimique  $Ce_{0,62}Sn_{0,23}Na_{0,15}O_{1,76}F_{0,04}$ . La limite de solubilité de l'étain dans la cérine est donc abaissée lorsque l'oxyhydroxyde est fluoré. Comme l'étain possède la plus forte électronégativité et le plus petit rayon ionique comparativement aux autres cations du système (cf tableau III-2), les

ions  $\text{Sn}^{4+}$  préfèrent la coordinence octaédrique avec les atomes d'oxygène. Cependant le taux d'oxygène est moindre dans les oxyfluorures par rapport aux oxydes du fait de la substitution des ions fluorures aux ions  $\text{O}^{2-}$ . En d'autres termes, le nombre d'atomes d'oxygène disponibles dans les oxyfluorures pour se coordiner avec les atomes d'étain est réduit comparativement au cas des oxydes. De plus, la présence de fluor, à caractère très électronégatif contribue à accroître l'ionicté de la liaison alors que les ions  $\text{Sn}^{4+}$  préfèrent contracter des liaisons plutôt covalentes. Ainsi ces deux effets : réduction du taux d'oxygène global et accroissement de la ionicté de la liaison lié à la présence de fluor, font que la limite de solubilité de l'étain dans la cérine va diminuer pour les oxyfluorures par rapport aux oxydes. Pour les composés contenant également des ions calcium, les limites de solubilité du calcium et de l'étain dans la cérine n'ont pas été rigoureusement déterminées. Néanmoins, pour des rapports molaires  $\text{Ca}/(\text{Sn}+\text{Ce})$  voisins de 0,2, on note la formation de la phase  $\text{CaSnO}_3$  au-delà des rapports  $\text{Sn}/\text{Ce} = 0,480$  ou  $\text{Sn}/\text{Ce} = 0,455$  pour l'oxyde et l'oxyfluorure respectivement.

**Tableau III-6 : Analyse élémentaire des composés a)  $\text{Ce}_{1-x-y-z}\text{Ca}_x\text{Sn}_y\text{Na}_z\text{O}_{2-x-3z/2}$  et b)  $\text{Ce}_{1-x-y-z}\text{Ca}_x\text{Sn}_y\text{Na}_z\text{O}_{2-x-3z/2-w/2}\text{F}_w$  exprimée en rapports atomiques.**

- a -

<i>Echantillons</i>	<i>Compositions</i>	<i>Ca/Ce+Sn</i>	<i>Sn/Ce</i>	<i>Na/Ce+Sn</i>
OS1	$\text{Ce}_{0,54}\text{Ca}_{0,14}\text{Sn}_{0,26}\text{Na}_{0,06}\text{O}_{1,77}$	0,181 (4)	0,480 (7)	0,076 (9)
OS2	$\text{Ce}_{0,62}\text{Ca}_{0,18}\text{Sn}_{0,20}\text{O}_{1,82}$	0,215 (5)	0,33 (1)	0
OS3	$\text{Ce}_{0,67}\text{Sn}_{0,22}\text{Na}_{0,11}\text{O}_{1,84}$	0	0,323 (9)	0,120 (9)
OS4	$\text{Ce}_{0,61}\text{Sn}_{0,32}\text{Na}_{0,07}\text{O}_{1,90}$	0	0,53 (1)	0,074 (4)

- b -

<i>Echantillons</i>	<i>Compositions</i>	<i>Ca/Ce+Sn</i>	<i>Sn/Ce</i>	<i>Na/Ce+Sn</i>	<i>F/Ce</i>
FS1	$\text{Ce}_{0,55}\text{Ca}_{0,15}\text{Sn}_{0,25}\text{Na}_{0,05}\text{O}_{1,73}\text{F}_{0,10}$	0,191 (3)	0,455 (7)	0,058 (4)	0,18 (1)
FS2	$\text{Ce}_{0,61}\text{Ca}_{0,19}\text{Sn}_{0,20}\text{O}_{1,77}\text{F}_{0,08}$	0,230 (4)	0,334 (6)	0	0,13 (1)
FS3	$\text{Ce}_{0,62}\text{Sn}_{0,23}\text{Na}_{0,15}\text{O}_{1,76}\text{F}_{0,04}$	0	0,37 (6)	0,18 (3)	0,06 (1)

Ici encore, l'analyse élémentaire montre la présence d'ions sodium dans les composés ne contenant pas d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  mais également dans les composés présentant un fort taux d'étain. Le rayon ionique de l'étain en coordinence 6 est selon les tables de Shannon de

0,69 Å alors que ceux du cérium et du calcium en coordinence 8 sont plus grands : 0,97 Å et 1,12 Å respectivement. Lorsqu'un élément plus petit comme l'étain est substitué aux atomes de cérium et de calcium, la structure fluorine présente donc davantage d'espace disponible pour des ions plus gros comme le sodium dont le rayon ionique en coordinence 8 est de 1,16 Å, expliquant ainsi la présence de sodium dans les composés riches en étain. Le rapport atomique  $\text{Na}/(\text{Ce}+\text{Sn})$  est plus grand dans le cas des oxyfluorures que dans le cas des oxydes (cf échantillons OS3 et FS3). Ce comportement se comprend aisément par l'affinité des ions fluorures pour les ions sodium qui présentent une électronégativité plus faible que les autres éléments. Ainsi l'oxyfluorure FS3 ( $\text{F}/\text{Ce} = 0,06$ ,  $\text{Na}/(\text{Ce}+\text{Sn}) = 0,18$ ) stabilisera davantage d'ions sodium que l'oxyde correspondant OS3 ( $\text{F}/\text{Ce} = 0$ ,  $\text{Na}/(\text{Ce}+\text{Sn}) = 0,12$ ).

En ce qui concerne le taux de fluor, celui-ci évolue de 0,06 à 0,18 tout en étant plus élevé pour les composés contenant également des ions calcium en tant qu'éléments substituants. Ceci illustre une fois de plus l'affinité particulière des ions fluorures pour les ions calcium. Comme cela a été mentionné plus haut, les ions  $\text{Sn}^{4+}$  sont majoritairement liés aux atomes d'oxygène de par leur électronégativité. Même si le rapport  $\text{F}/\text{Ce}$  reste faible, la stabilisation des ions fluorures dans l'échantillon FS3 ne s'explique donc ni par le taux de calcium, ni par le taux d'étain mais par le taux de sodium important.

Par ailleurs, les composés contenant de l'étain stabilisent davantage d'ions fluorures que les composés avec du zirconium en tant que cation tétravalent substituant. Comme déjà mentionné dans la partie précédente pour les composés contenant du zirconium, la ségrégation des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Zr}^{4+}$  d'électronégativité semblable, semble être à l'origine de la formation de  $\text{CaF}_2$  pour des taux de calcium élevés. Au contraire, dans le cas des composés avec de l'étain la grande différence d'électronégativité entre les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$  conduit à la formation de la phase pérovskite  $\text{CaSnO}_3$  lorsque les rapports atomiques sont supérieurs à la limite de solubilité. Cette tendance montre que les ions calcium et étain sont intimement distribués dans le réseau fluorine sans aucune ségrégation. La stabilisation des ions fluorures par la présence des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$  est donc fortement favorisée dans les composés contenant de l'étain. Dans ces conditions, il est fortement probable que des ions fluorures se trouvent non seulement au voisinage des ions  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  mais également au voisinage des ions  $\text{Sn}^{4+}$ .

III.5.c. Observation des particules de  $\text{Ce}_{0,61}\text{Ca}_{0,19}\text{Sn}_{0,20}\text{O}_{1,77}\text{F}_{0,08}$  et homogénéité cationique à l'échelle nanométrique

Les particules de l'échantillon  $\text{Ce}_{0,61}\text{Ca}_{0,19}\text{Sn}_{0,20}\text{O}_{1,77}\text{F}_{0,08}$  ont été observées par microscopie électronique à transmission afin d'étudier leur morphologie et d'estimer leur taille moyenne. Les particules sont plutôt agglomérées et leurs tailles varient de 5 à 10 nm (figure III-10). Ces dernières peuvent donc être considérées comme monocristallines dans la mesure où le diamètre observé par MET n'excède pas le double de la taille des cristallites déterminée par affinement des diffractogrammes à l'aide de la fonction de Thompson-Cox-Hastings ( $\tau_c = 7$  nm, tableau III-8). Des analyses EDX ont également été menées dans le but d'évaluer l'homogénéité cationique au niveau de la particule. Les rapports atomiques déterminés sur plusieurs agglomérats de deux ou trois particules sont les suivants :  $\text{Ca}/(\text{Ce}+\text{Sn}) = 0,20$  (2) et  $\text{Sn}/\text{Ce} = 0,28$  (6). Ces valeurs montrent une très bonne homogénéité de la répartition des cations dans l'échantillon puisque les rapports atomiques évalués par microsonde et donc moyennés sur l'ensemble du matériau sont  $\text{Ca}/(\text{Ce}+\text{Sn}) = 0,23$  et  $\text{Sn}/\text{Ce} = 0,33$ .

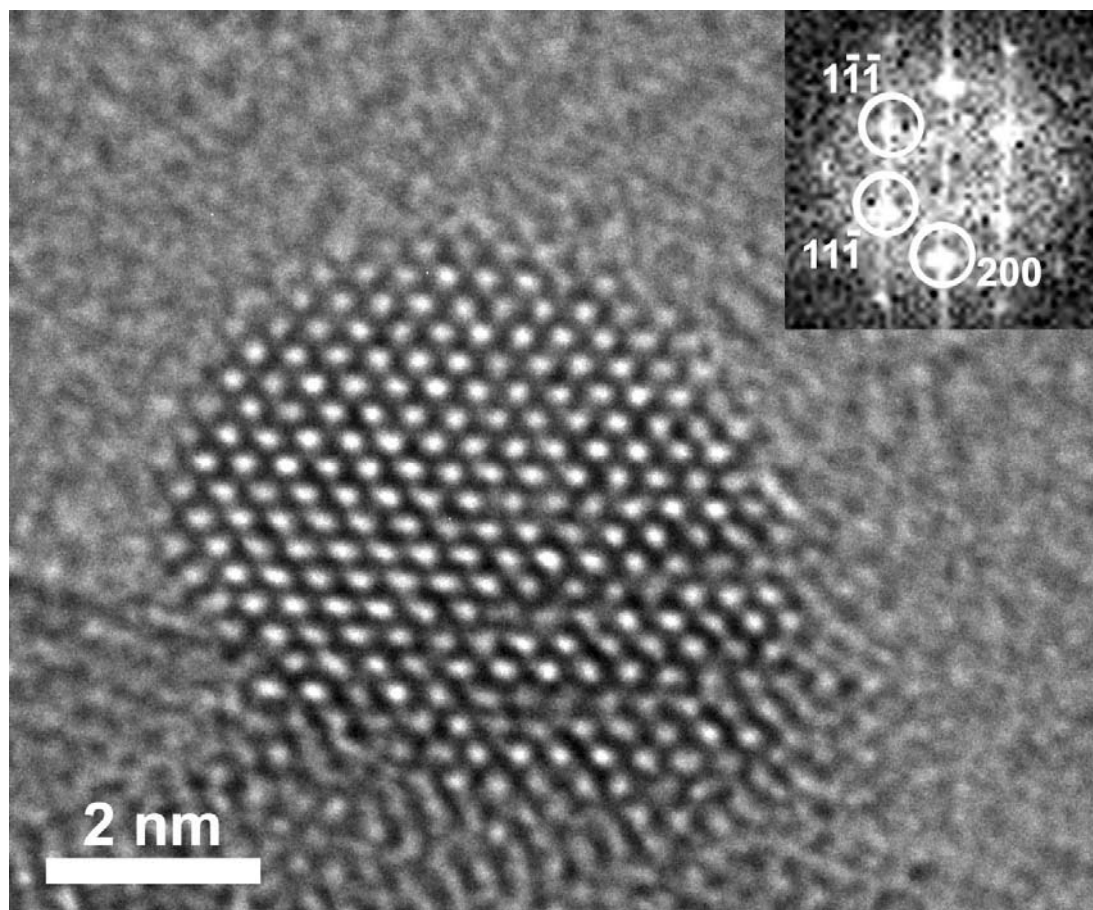


Figure III-10 : Clichés de microscopie électronique à transmission haute résolution (200 kV) d'une particule isolée de l'échantillon de composition  $Ce_{0,61}Ca_{0,19}Sn_{0,20}O_{1,77}F_{0,08}$ .

III.5.d. Comportement magnétique

Tableau III-7 : Susceptibilités magnétiques molaires à température ambiante de  $CeO_2$ , des oxydes et des oxyfluorures de type  $Ce_{1-x-y-z}Ca_xSn_yNa_zO_{2-x-3z/2-w/2}F_w$

Compositions	$\chi$ (emu/mol)
$CeO_2$ <sup>5</sup>	$6,0 \cdot 10^{-5}$
$Ce_{0,62}Ca_{0,18}Sn_{0,20}O_{1,82}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$
$Ce_{0,61}Ca_{0,19}Sn_{0,20}O_{1,77}F_{0,08}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$
$Ce_{0,67}Sn_{0,22}Na_{0,11}O_{1,84}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$
$Ce_{0,62}Sn_{0,23}Na_{0,15}O_{1,76}F_{0,04}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$

Les valeurs des susceptibilités magnétiques molaires  $\chi$  des oxydes et oxyfluorures contenant de l'étain sont regroupées dans le tableau III-7 dans lequel la susceptibilité molaire magnétique de  $\text{CeO}_2$ , figure également. Il apparaît que quelle que soit la composition, les oxydes et oxyfluorures présentent une susceptibilité magnétique légèrement inférieure à celle de  $\text{CeO}_2$ . Ces valeurs permettent de conclure sur l'absence de cérium trivalent dans ces composés.

### III.6 Analyse structurale des oxydes et oxyfluorures à base de cérium, calcium et étain

Les composés ont tous été caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre. Le spectrogoniomètre Philips PW 1050 utilisé pour cette étude DRX est décrit au chapitre II-7 tout comme les conditions d'acquisition. Les figures III-11 et 12 illustrent les diagrammes de diffraction des RX des oxydes et des oxyfluorures respectivement.

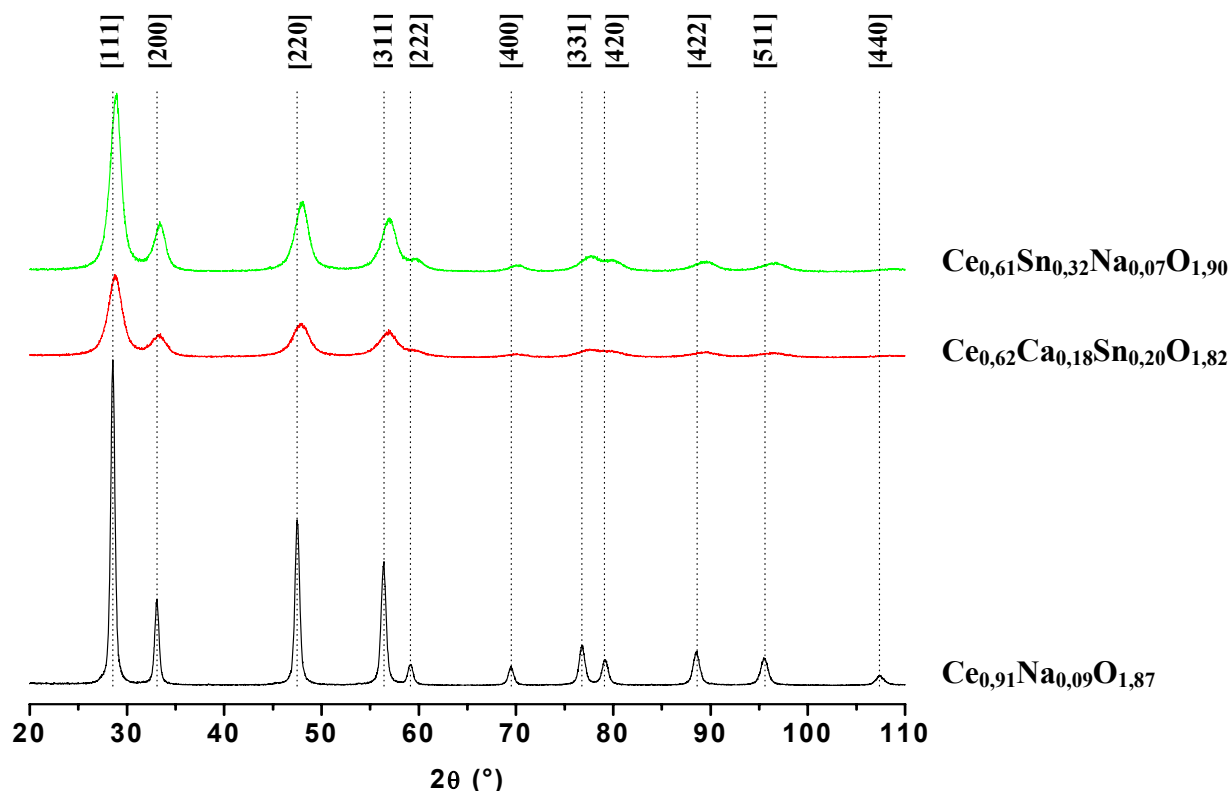
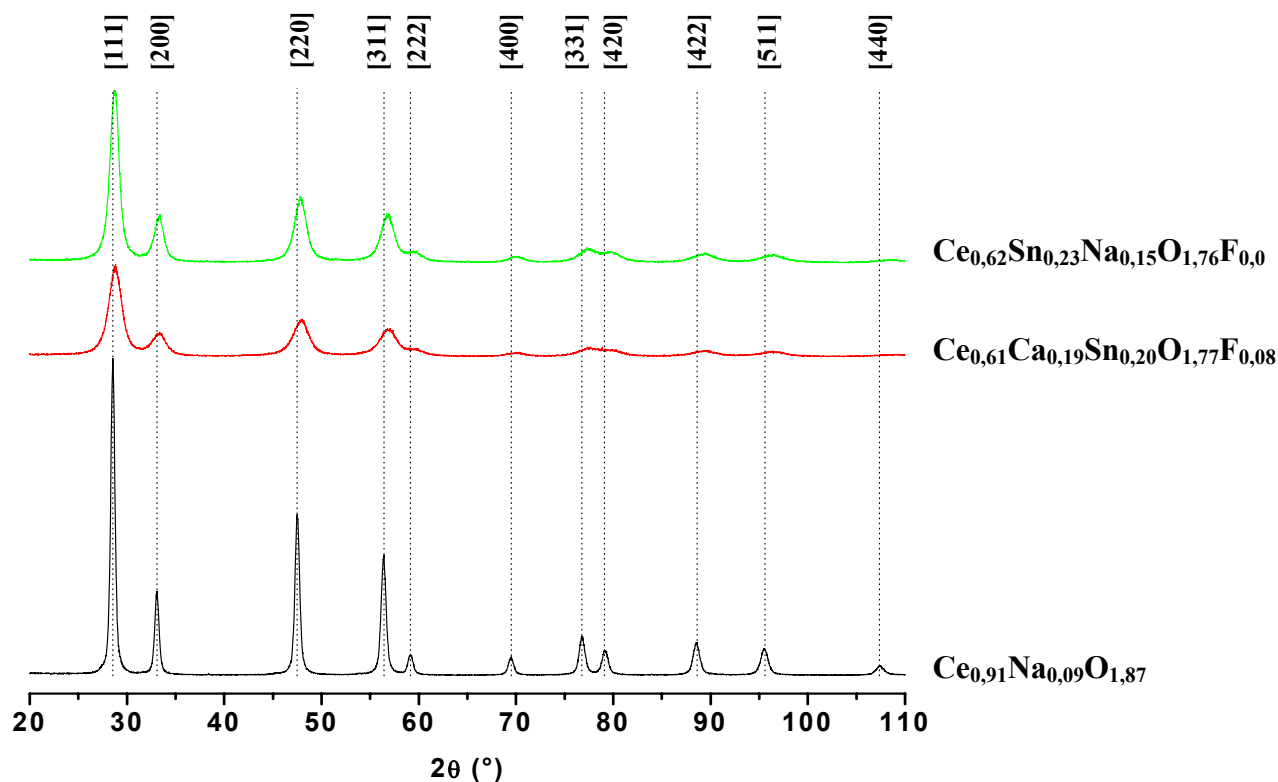


Figure III-11 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des composés  $\text{Ce}_{0,91}\text{Na}_{0,09}\text{O}_{1,87}$ ,  $\text{Ce}_{0,62}\text{Ca}_{0,18}\text{Sn}_{0,20}\text{O}_{1,82}$  (OS2) et  $\text{Ce}_{0,61}\text{Sn}_{0,32}\text{Na}_{0,07}\text{O}_{1,90}$  (OS4).



**Figure III-12 :** Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des composés  $\text{Ce}_{0,91}\text{Na}_{0,09}\text{O}_{1,87}$ ,  $\text{Ce}_{0,61}\text{Ca}_{0,19}\text{Sn}_{0,20}\text{O}_{1,77}\text{F}_{0,08}$  (FS2) et  $\text{Ce}_{0,62}\text{Sn}_{0,23}\text{Na}_{0,15}\text{O}_{1,76}\text{F}_{0,04}$  (FS3).

Les observations faites pour les systèmes contenant de l'étain sont les mêmes que dans le cas des échantillons avec du zirconium. Les raies de diffraction présentent en effet un déplacement vers les plus grands angles comparativement à la cériine pure illustrant ainsi la diminution du paramètre de maille suite à la substitution d'un élément de plus petite taille comme  $\text{Sn}^{4+}$  aux ions  $\text{Ce}^{4+}$ . Ce déplacement est d'autant plus important que le taux Sn/Ce est élevé pour les oxydes comme pour les oxyfluorures. Les affinements des profils de raies obtenus à partir des diffractogrammes des composés oxygénés et oxyfluorés permettent de déterminer les paramètres structuraux. Les paramètres de maille, la taille des cristallites et les microcontraintes dans le réseau ainsi déterminés par la fonction de Thompson-Cox-Hastings sont regroupés dans le tableau III-8.

**Tableau III-8 : Paramètres de maille  $a$ , tailles des cristallites  $\tau_c$  et microcontraintes dans le réseau déterminés à partir de l'analyse des profils de raies des composés a)  $Ce_{1-x-y-z}Ca_xSn_yNa_zO_{2-x-3z/2}$  et b)  $Ce_{1-x-y-z}Ca_xSn_yNa_zO_{2-x-3z/2-w/2}F_w$ .**

**- a -**

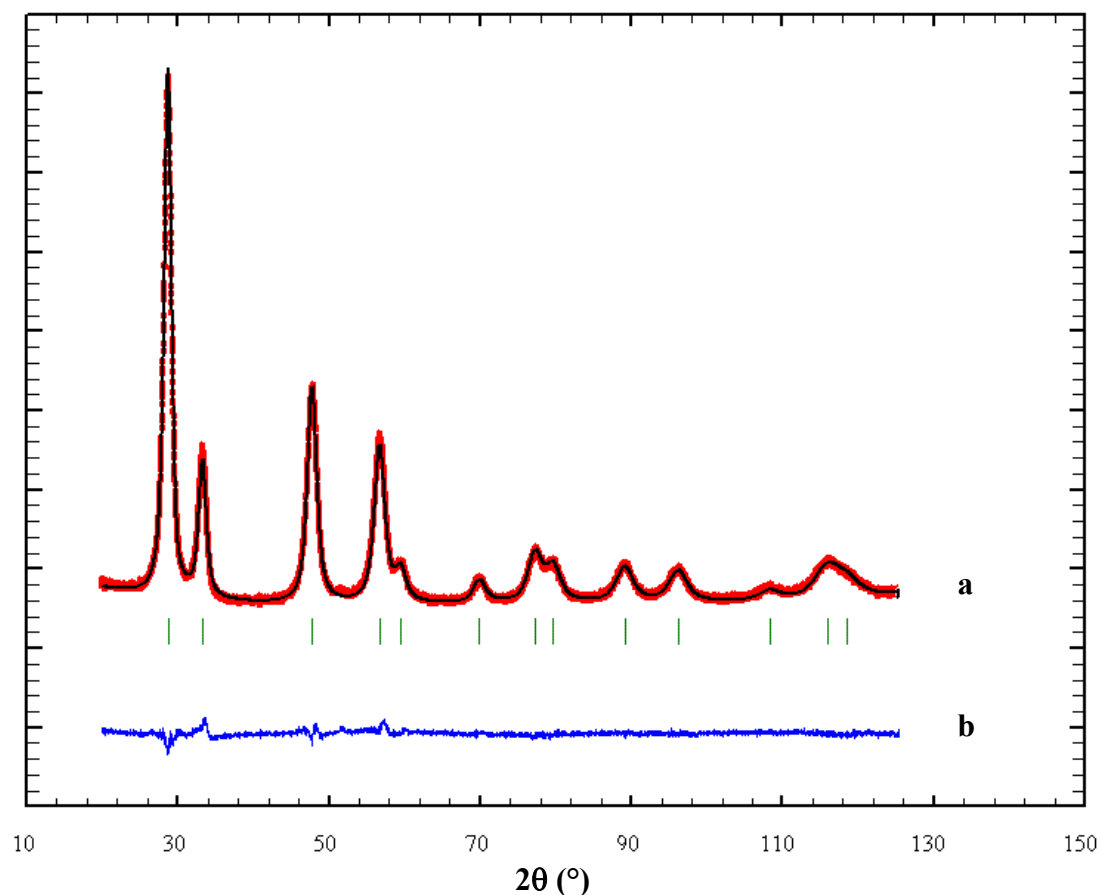
	<i>Compositions</i>	<i>a (Å)</i>	<i><math>\tau_c</math> (nm)</i>	<i>Microcontraintes (10<sup>4</sup>)</i>
OS1	$Ce_{0,54}Ca_{0,14}Sn_{0,26}Na_{0,06}O_{1,77}$	5,3761 (3)	9	127
OS2	$Ce_{0,62}Ca_{0,18}Sn_{0,20}O_{1,82}$	5,3674 (7)	6	188
OS3	$Ce_{0,67}Sn_{0,22}Na_{0,11}O_{1,84}$	5,3824 (2)	8	78
OS4	$Ce_{0,61}Sn_{0,32}Na_{0,07}O_{1,90}$	5,3678 (8)	8	150

**- b -**

	<i>Compositions</i>	<i>a (Å)</i>	<i><math>\tau_c</math> (nm)</i>	<i>Microcontraintes (10<sup>4</sup>)</i>
FS1	$Ce_{0,55}Ca_{0,15}Sn_{0,25}Na_{0,05}O_{1,73}F_{0,10}$	5,3747 (5)	9	156
FS2	$Ce_{0,61}Ca_{0,19}Sn_{0,20}O_{1,77}F_{0,08}$	5,3690 (6)	7	168
FS3	$Ce_{0,62}Sn_{0,23}Na_{0,15}O_{1,76}F_{0,04}$	5,3714 (5)	10	157

Les paramètres de maille évoluent de 5,3674 (7) Å pour le composé  $Ce_{0,62}Ca_{0,18}Sn_{0,20}O_{1,82}$  à 5,3824 (2) Å pour le composé  $Ce_{0,67}Sn_{0,22}Na_{0,11}O_{1,84}$ . La taille des cristallites se situe autour de 10 nm et plus la taille des domaines cohérents est petite, plus les microcontraintes dans le réseau sont importantes comme par exemple pour l'échantillon OS2. Ceci se traduit par un élargissement des raies de diffraction sur le diffractogramme de la figure III-11. Le diffractogramme de  $Ce_{0,62}Sn_{0,23}Na_{0,15}O_{1,76}F_{0,04}$  a également été enregistré sur le monochromateur PANalytical X'Pert Pro (figure III-13). L'appareillage et les conditions d'acquisition ont été décrits dans le chapitre précédent au paragraphe II-7.





**Figure III-13 :** Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre du composé  $Ce_{0,62}Sn_{0,23}Na_{0,15}O_{1,76}F_{0,04}$  : a) observé (...), calculé (—) et b) diagramme différence. Les réflexions de Bragg sont indiquées par les traits verts.

L'affinement selon la méthode de Rietveld a été réalisé en utilisant la fonction de Thompson-Cox-Hastings et en fixant les taux d'occupation aux valeurs déterminées par l'analyse élémentaire. Un bon accord est obtenu entre le diffractogramme expérimental et le diffractogramme calculé comme le montrent les facteurs de fiabilité regroupés dans le tableau III-9.

**Tableau III-9 : Paramètres de maille, positions atomiques, facteurs d'agitation thermique  $B_{iso}$  et facteurs de reliabilité de la composition  $Ce_{0,62}Sn_{0,23}Na_{0,15}O_{1,76}F_{0,04}$**

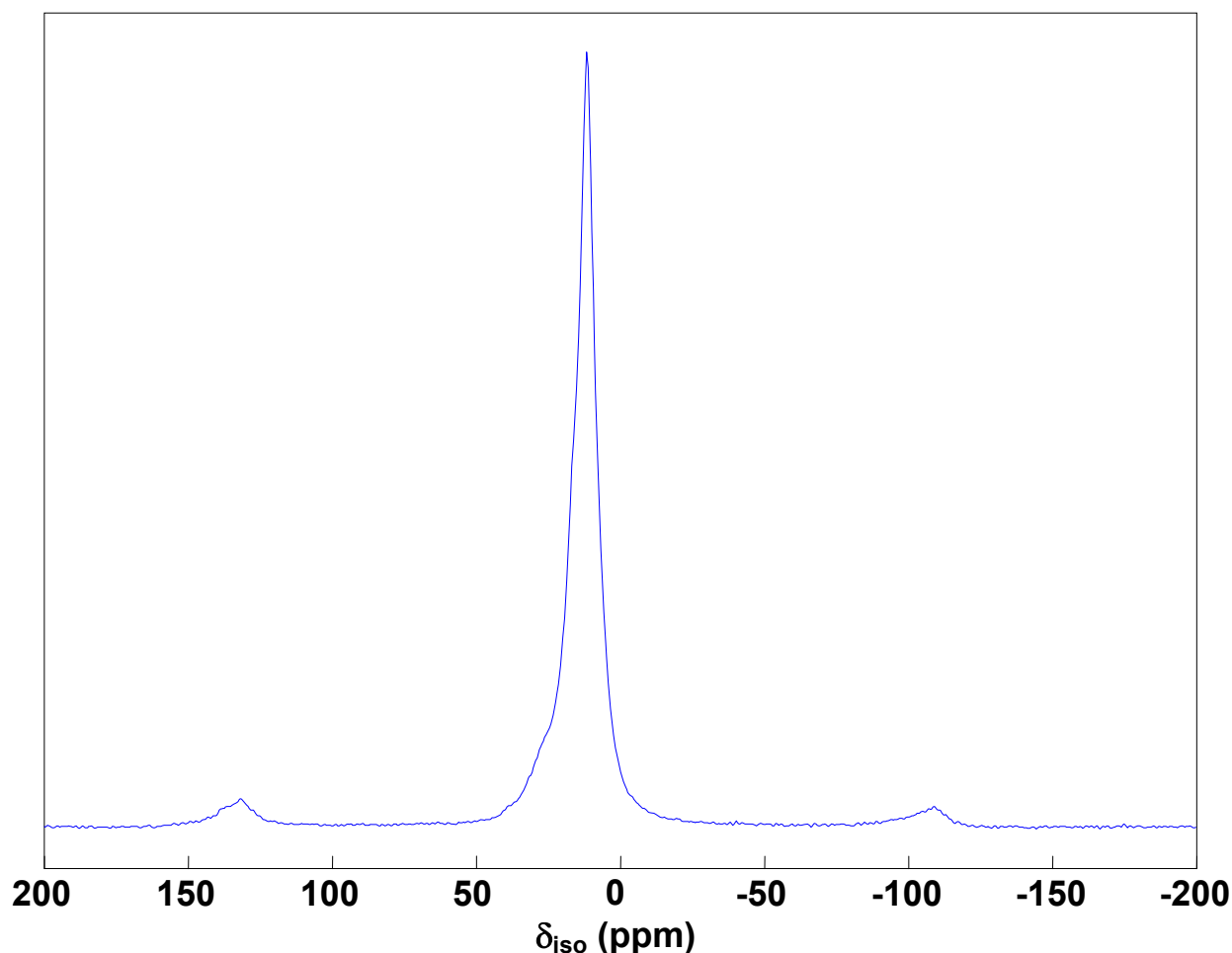
$Ce_{0,62}Sn_{0,23}Na_{0,15}O_{1,76}F_{0,04}$						
$a = 5,3769 (8) \text{ \AA}$			$cR_p = 6,00$	$cR_{wp} = 6,27$	$R_{Bragg} = 2,27$	
Atomes	Site	x	y	z	$B_{iso} (\text{\AA}^2)$	Taux d'occupation (%)
Ce	4a	0	0	0	0,17 (7)	0,62
Sn	4a	0	0	0	0,17 (7)	0,23
Na	4a	0	0	0	0,17 (7)	0,15
O / F	8c	0,5	0,5	0,5	2,9 (3)	0,90

### III.7 Etude RMN

L'étude RMN des échantillons a été réalisée par C. Legein, C. Martineau et J.-Y. Buzaré de l'Université du Maine. Le matériel et les conditions expérimentales sont les mêmes que celles présentées dans ce chapitre (III.3.c) pour les noyaux  $^{19}\text{F}$  et  $^{23}\text{Na}$ .

#### III.7.a. RMN $^{19}\text{F}$

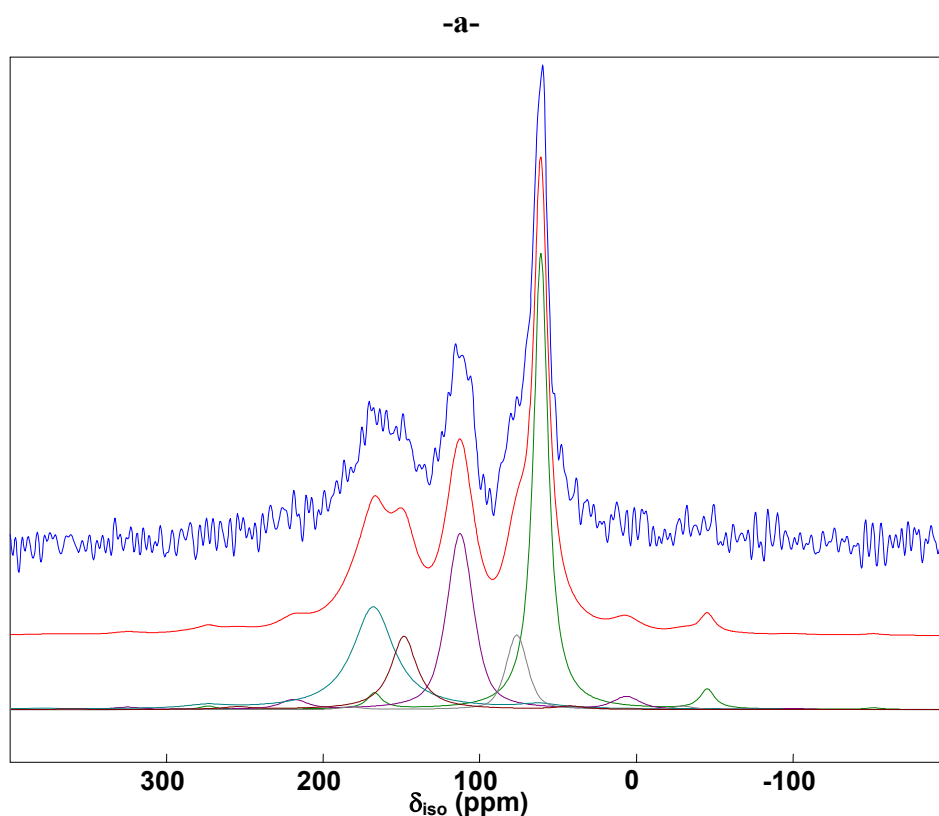
Les compositions  $Ce_{0,61}Ca_{0,19}Sn_{0,20}O_{1,77}F_{0,08}$  et  $Ce_{0,62}Sn_{0,23}Na_{0,15}O_{1,76}F_{0,04}$  ont fait l'objet d'une étude par RMN du fluor. Le spectre RMN MAS de  $^{19}\text{F}$  de  $\text{SnF}_4$  est représenté sur la figure III-14. Ce spectre est difficile à analyser en raison du couplage scalaire  $J^{19}\text{F}-^{117}\text{Sn}$  et  $^{119}\text{Sn}$ . Néanmoins, les deux valeurs de  $\delta_{iso}$  de  $^{19}\text{F}$  dans  $\text{SnF}_4$  se situent entre 10 et 20 ppm et une impureté donnant un signal aux alentours de 28 ppm a été détectée.



**Figure III-14 : Spectre RMN MAS de  $^{19}\text{F}$  de  $\text{SnF}_4$  (fréquence de rotation : 25 kHz).**

Le spectre RMN MAS de  $\text{Ce}_{0,61}\text{Ca}_{0,19}\text{Sn}_{0,20}\text{O}_{1,77}\text{F}_{0,08}$  est illustré sur la figure III-15-a où 5 résonances sont observées à 61, 76, 113, 148 et 168 ppm (cf tableau III-10). Quatre de ces raies à 61, 113, 148 et 168 ppm, ont déjà été observées pour les composés  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x-y/2}\text{F}_y$  et sont caractéristiques des environnements respectifs suivants :  $\text{FCa}_4$  (63-65 ppm),  $\text{FCa}_3\text{Ce}_1$  (113-116 ppm),  $\text{FCa}_2\text{Ce}_2$  (150-160 ppm) et  $\text{FCa}_1\text{Ce}_3$  (179-188 ppm). Cependant les déplacements chimiques isotropes des raies RMN à fort déplacement chimique ( $\delta_{\text{iso}} = 148$  et 168 ppm) sont moins grands que ceux observés dans les oxyfluorures à base de cérium et de calcium uniquement. Des différences apparaissent également au niveau des intensités des raies. Alors que l'environnement majoritaire pour les systèmes  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x-y/2}\text{F}_y$  est le site  $\text{FCa}_2\text{Ce}_2$  à  $\delta_{\text{iso}} = 150$  ppm, la plus forte proportion de fluor dans le cas des composés à l'étain correspond aux ions fluorures entourés de 4 ions  $\text{Ca}^{2+}$  à  $\delta_{\text{iso}} = 61$  ppm. Nous avons déjà mentionné que les ions  $\text{Sn}^{4+}$ , présentant une électronégativité importante par rapport aux autres éléments étudiés ont tendance à s'entourer préférentiellement d'ions oxygène. Les ions fluorures sont donc disponibles pour les ions  $\text{Ce}^{4+}$  et les ions  $\text{Ca}^{2+}$ . Dans le chapitre II de ce

manuscrit portant sur les systèmes  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x-y/2}F_y$ , le calcul basé sur le modèle de Brown-Altrematt<sup>16</sup> a montré que pour s'entourer d'ions cérium, le fluor impose une longueur de liaison Ce-F de 2,50 Å. Les oxyfluorures à base de cérium et de calcium ayant une distance cation-anion moyenne de 2,35 Å, la présence de sites riches en cérium déstabiliserait la structure, expliquant ainsi l'absence de sites  $FCe_4$ . Dans le cas des systèmes  $Ce_{1-x-y-w/2}Ca_xSn_yO_{2-x-w/2}F_w$ , le paramètre de maille étant plus faible suite à la substitution de l'étain de rayon ionique plus petit au cérium, la distance cation-anion n'est plus que de 2,32 Å ( $a = 5,3690$  Å). La diminution de la distance moyenne cation-anion laisse donc supposer que le réseau fluorine supportera encore plus difficilement la présence d'environnements riches en cérium avec des longueurs de liaison de 2,50 Å. Il en résulte que les environnements privilégiés dans les oxyfluorures contenant à la fois du calcium et de l'étain en tant que cations substituants seront ceux avec une majorité d'ions  $Ca^{2+}$  d'où une très forte proportion d'ions  $F^-$  entourés de quatre atomes de calcium. Ainsi, la diminution des valeurs des déplacements chimiques isotropes ainsi que la proportion de ces environnements sont très probablement associées à la présence des ions  $Sn^{4+}$  et à la diminution du nombre de cations  $Ce^{4+}$  au voisinage des ions fluorures.



- b -

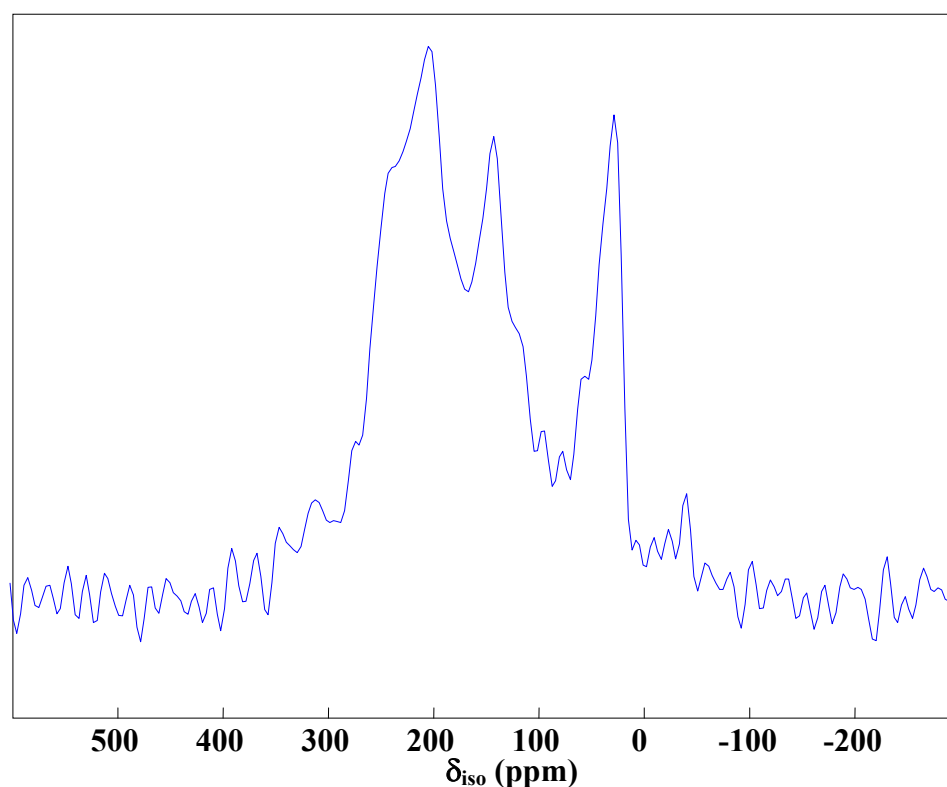


Figure III-15 : Spectres RMN MAS de  $^{19}\text{F}$  de a)  $\text{Ce}_{0,61}\text{Ca}_{0,19}\text{Sn}_{0,20}\text{O}_{1,77}\text{F}_{0,08}$  (30 kHz, en bleu le spectre expérimental, en rouge le spectre reconstruit à l'aide de cinq contributions montrées sous celui-ci) et b)  $\text{Ce}_{0,62}\text{Sn}_{0,23}\text{Na}_{0,15}\text{O}_{1,76}\text{F}_{0,04}$  (25 kHz).

$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	Intensité relative (%)
61	37
76	7
113	23
148	10
168	23

Tableau III-10 : Valeurs des déplacements chimiques isotopes et intensités relatives des raies RMN de  $^{19}\text{F}$  déduits à partir de la reconstruction du spectre RMN MAS de  $\text{Ce}_{0,61}\text{Ca}_{0,19}\text{Sn}_{0,20}\text{O}_{1,77}\text{F}_{0,08}$ .

Le spectre RMN MAS de  $^{19}\text{F}$  de  $\text{Ce}_{0,62}\text{Sn}_{0,23}\text{Na}_{0,15}\text{O}_{1,76}\text{F}_{0,04}$  est illustré sur la figure III-15-b. Le rapport signal sur bruit de ce composé est faible en accord avec le taux de fluor dans l'échantillon. Le nombre de raies observées est plus grand que pour les systèmes  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$ .

$_{y/2}F_y$  et  $Ce_{1-x-y-w/2}Ca_xSn_yO_{2-x-w/2}F_w$ , reflétant très certainement de plus nombreux environnements pour les ions fluorures dans ce composé. Par ailleurs, la nature de ces sites est différente puisque ce composé ne contient pas d'ions calcium. La reconstruction de ce spectre identifie 7 résonances à des déplacements chimiques isotropes de 30, 53, 113, 143, 177, 208 et 245 ppm.

### III.7.b. RMN $^{23}Na$

Une étude par RMN  $^{23}Na$  a été réalisée sur l'échantillon  $Ce_{0,61}Sn_{0,32}Na_{0,07}O_{1,90}$  afin de s'assurer que les ions sodium ont effectivement été substitués partiellement aux ions cérium. Le spectre SATRAS de ce composé représenté sur la figure III-16 présente une asymétrie de la raie centrale et un élargissement des bandes de rotation. Ces observations rendent compte de la présence d'ions sodium dans des environnements désordonnés avec différentes coordinences et différentes longueurs de liaison et permettent donc de conclure sur la présence des ions  $Na^+$  dans la structure fluorine.

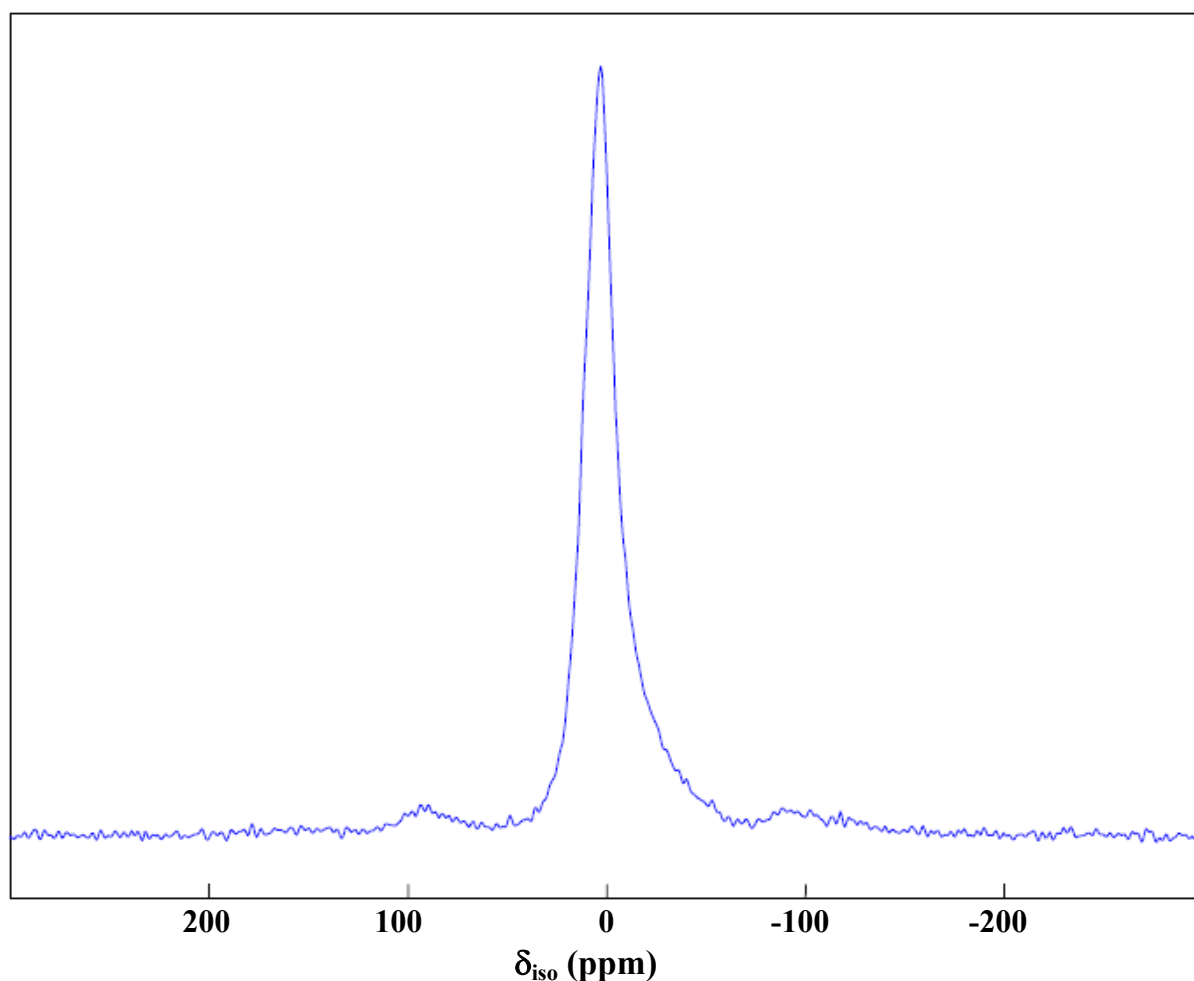


Figure III-16 : Spectre SATRAS de  $^{23}\text{Na}$  de  $\text{Ce}_{0,61}\text{Sn}_{0,32}\text{Na}_{0,07}\text{O}_{1,90}$  (7 kHz).

### III.7.c. RMN $^{119}\text{Sn}$

L'isotope 119 de l'étain, dont l'abondance naturelle est de 8,59 % possède un spin nucléaire non nul :  $I = \frac{1}{2}$ . Ce noyau a donc également été étudié en RMN du solide afin de discuter de l'environnement local de l'étain et de comparer ces résultats avec la spectroscopie Mössbauer. L'acquisition des spectres a été réalisée sur un spectromètre Bruker Avance 300 avec une fréquence de Larmor de 112,50 MHz pour le noyau  $^{119}\text{Sn}$ . Les spectres RMN MAS de  $^{119}\text{Sn}$  ont aussi été enregistrés à une fréquence de rotation à l'angle magique de 14 kHz en utilisant une sonde CP-MAS avec un rotor de 4 mm.  $\text{SnO}_2$  a été utilisée comme référence secondaire ( $\delta_{\text{iso}} = -604,3$  ppm /  $\text{Me}_4\text{Sn}$ ). La référence externe pour la détermination des déplacements chimiques isotropes est  $\text{Me}_4\text{Sn}$ . La reconstruction des spectres a été réalisée à partir du logiciel DMFIT.<sup>17</sup>

Les spectres RMN MAS de  $^{119}\text{Sn}$  des compositions  $\text{Ce}_{0,62}\text{Sn}_{0,23}\text{Na}_{0,15}\text{O}_{1,76}\text{F}_{0,04}$ ,  $\text{Ce}_{0,61}\text{Ca}_{0,19}\text{Sn}_{0,20}\text{O}_{1,77}\text{F}_{0,08}$  et  $\text{Ce}_{0,61}\text{Sn}_{0,32}\text{Na}_{0,07}\text{O}_{1,90}$  sont présentés sur la figure III-17. La largeur des raies RMN est caractéristique d'un environnement d'étain très désordonné dans les trois échantillons. L'environnement local des atomes d'étain identifié par RMN du solide dans le composé  $\text{Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_8$  de structure pyrochlore a été étudié lors de la thèse de Bruno Tolla (1999, Université de Bordeaux I). Le spectre RMN de  $^{119}\text{Sn}$  enregistré en rotation à l'angle magique et présenté sur la figure III-18 montre la présence de deux résonances correspondant à deux types d'environnements pour les atomes d'étain.<sup>1</sup> La première à -670 ppm a été attribuée aux ions  $\text{Sn}^{4+}$  en coordinence octaédrique et la seconde à -872 ppm aux ions  $\text{Sn}^{4+}$  en coordinence 7. Les raies larges des composés  $\text{Ce}_{0,62}\text{Sn}_{0,23}\text{Na}_{0,15}\text{O}_{1,76}\text{F}_{0,04}$ ,  $\text{Ce}_{0,61}\text{Ca}_{0,19}\text{Sn}_{0,20}\text{O}_{1,77}\text{F}_{0,08}$  et  $\text{Ce}_{0,61}\text{Sn}_{0,32}\text{Na}_{0,07}\text{O}_{1,90}$  s'étalent sur une gamme d'environ 100 ppm et sont centrées aux alentours de -625 ppm. Il en résulte une distribution de déplacements chimiques compatible avec une distribution d'environnements de coordinence 6 à 7. Dans le cas de l'oxyfluorure, un épaulement est observé sur la droite de la raie principale. Cette résonance minoritaire est plutôt centrée aux alentours de -690 ppm avec une largeur de raie de 35 ppm laissant supposer une coordinence supérieure des cations  $\text{Sn}^{4+}$  dans cette composition. Cependant, cette valeur de déplacement chimique reste faible devant celle de  $\text{Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_8$  à -872 ppm attribuée à des ions  $\text{Sn}^{4+}$  en coordinence 7 avec des atomes d'oxygène. Ainsi, il semble que la présence d'ions  $\text{F}^-$  à proximité des ions  $\text{Sn}^{4+}$  affecte les valeurs des déplacements chimiques isotropes.



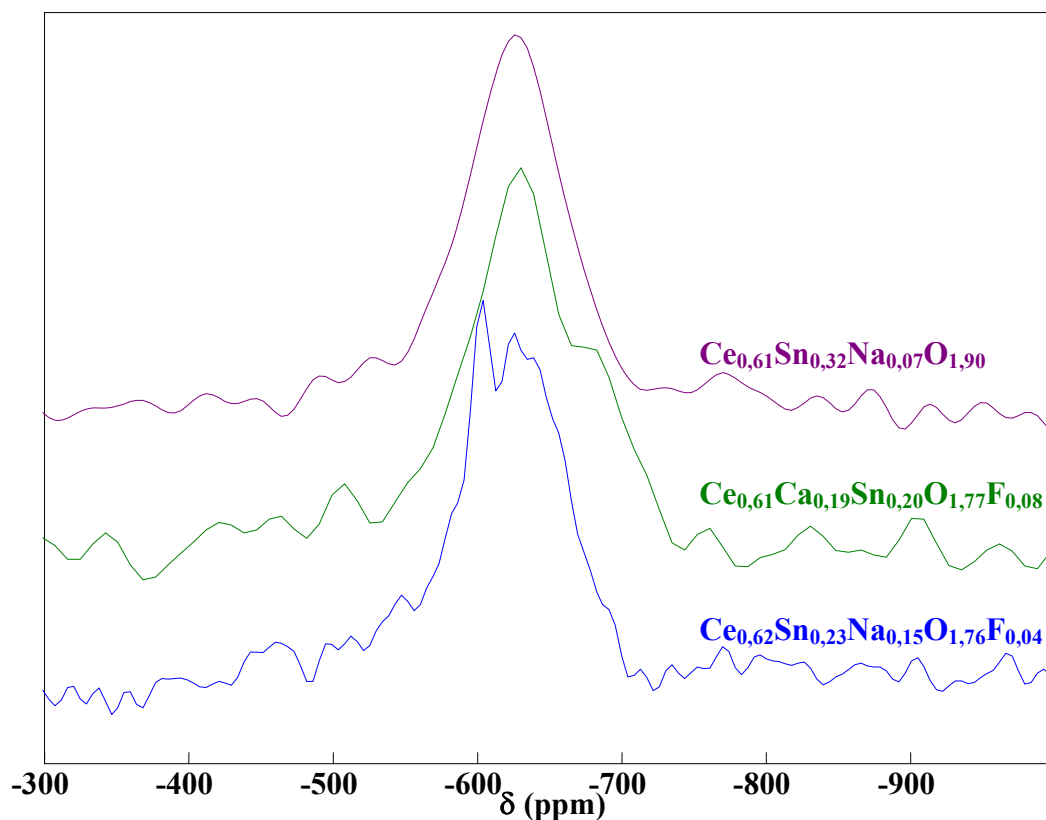


Figure III-17 : Spectres RMN MAS de  $^{119}\text{Sn}$  des composés  $\text{Ce}_{0,62}\text{Sn}_{0,23}\text{Na}_{0,15}\text{O}_{1,76}\text{F}_{0,04}$  (bleu),  $\text{Ce}_{0,61}\text{Ca}_{0,19}\text{Sn}_{0,20}\text{O}_{1,77}\text{F}_{0,08}$  (vert) et  $\text{Ce}_{0,61}\text{Sn}_{0,32}\text{Na}_{0,07}\text{O}_{1,90}$  (violet).

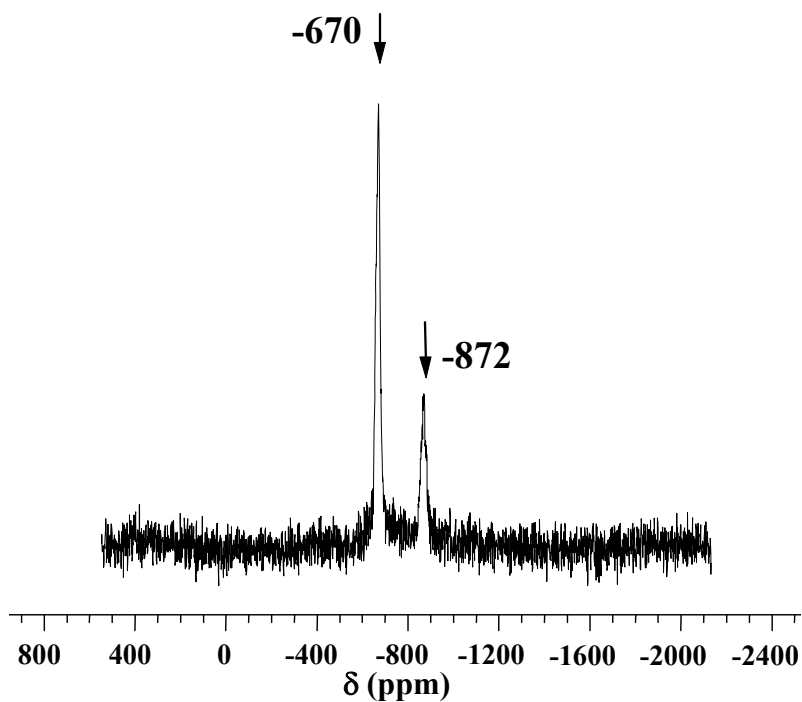


Figure III-18 : Spectre RMN MAS de  $^{119}\text{Sn}$  du composé  $\text{Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_8$ .<sup>1</sup>

Par ailleurs, en ce qui concerne le composé  $\text{Ce}_{0,62}\text{Sn}_{0,23}\text{Na}_{0,15}\text{O}_{1,76}\text{F}_{0,04}$ , une raie supplémentaire relativement fine est observée aux alentours de 600 ppm c'est-à-dire à un  $\delta_{\text{iso}}$  proche de celui de  $\text{SnO}_2$ . En effet, comme le montre la figure III-19, le spectre RMN MAS de  $^{119}\text{Sn}$  de  $\text{SnO}_2$  enregistré à 10 kHz présente une résonance à  $\delta_{\text{iso}} = -604,3$  ppm (référence  $\text{Me}_4\text{Sn}$ ). L'observation de cette résonance implique la présence d'un environnement supplémentaire pour les atomes d'étain. Une partie des ions  $\text{Sn}^{4+}$  de l'échantillon auraient des environnements similaires à ceux dans le composé  $\text{SnO}_2$ . Ceci confirme la limite de solubilité des ions  $\text{Sn}^{4+}$  dans la cérine déterminée dans le paragraphe III-5-b de ce chapitre et correspondant à la composition  $\text{Ce}_{0,62}\text{Sn}_{0,23}\text{Na}_{0,15}\text{O}_{1,76}\text{F}_{0,04}$  au-delà de laquelle il y a formation de la phase  $\text{SnO}_2$ .

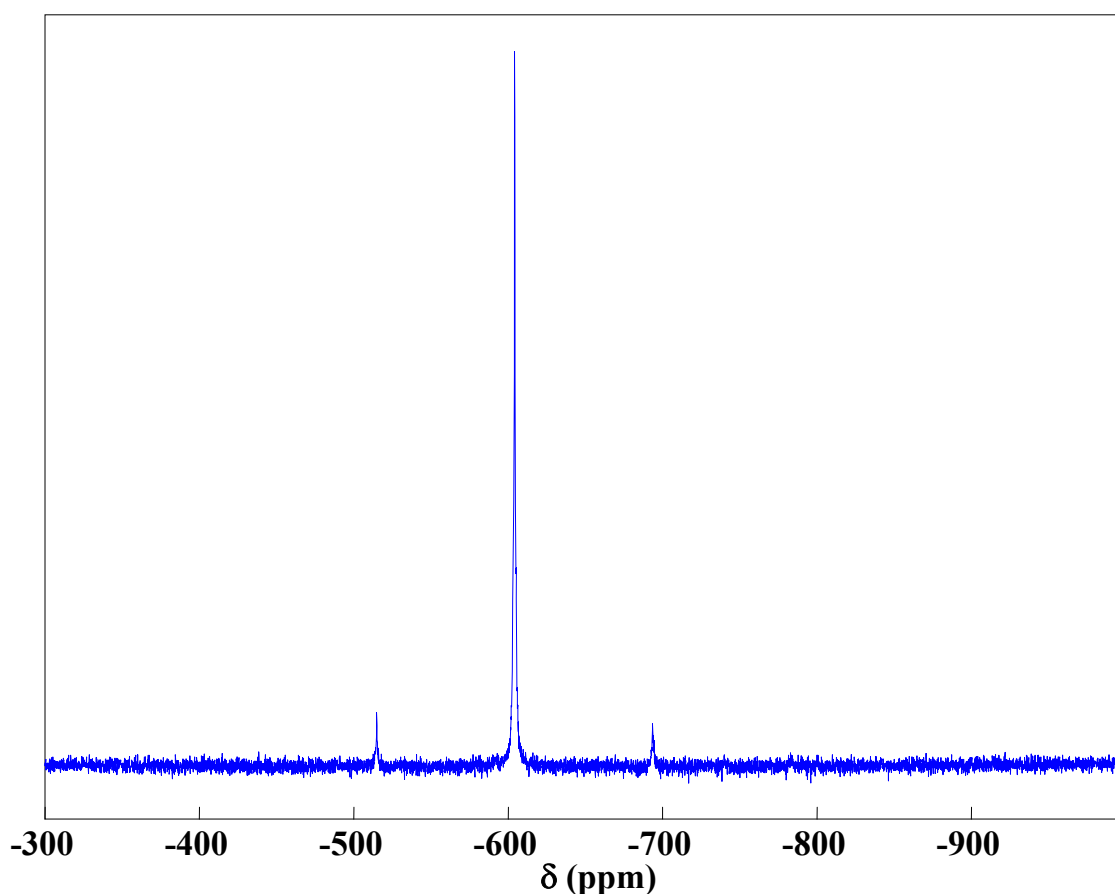


Figure III-19 : Spectre RMN MAS de  $^{119}\text{Sn}$  du composé  $\text{SnO}_2$ .

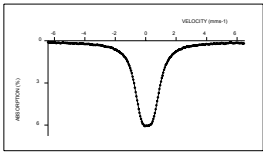
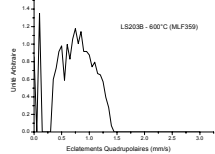
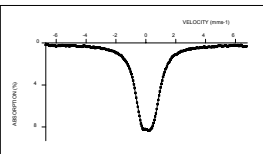
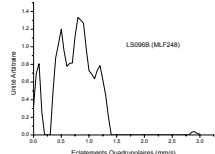
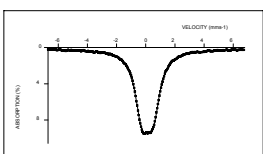
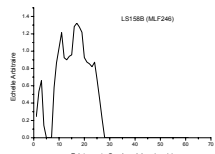
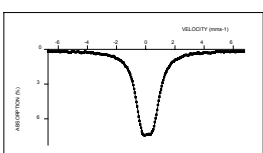
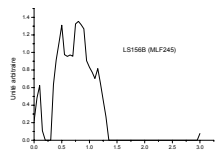
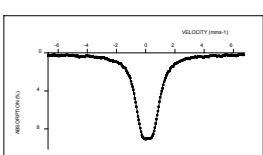
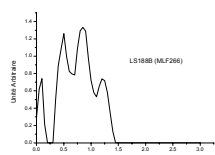
### III.8 Spectroscopie Mössbauer

Les expériences Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  ont été réalisées à l'ICMCB par A. Wattiaux. Les spectres de résonance Mössbauer sont enregistrés en transmission sur un spectromètre de type Hadler à accélération constante, muni d'une source  $\text{CaSnO}_3$  ( $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ) à température ambiante. La concentration en étain des échantillons ( $\sim 11\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) est telle que les élargissements de raie dus à l'épaisseur sont négligeables. Tous les déplacements isomériques ont pour référence  $\text{CaSnO}_3$  à 293 K.

L'intérêt de la spectroscopie Mössbauer est d'étudier les interactions hyperfines entre un noyau résonnant et son environnement local. Ainsi, la spectroscopie Mössbauer ou phénomène de résonance gamma nucléaire donne des renseignements locaux sur les noyaux qu'elle affecte et en particulier leur état de vibration, la densité électronique locale et le moment magnétique effectif. Ces données donnent notamment des renseignements sur l'état de valence des atomes correspondants et les liaisons qu'ils forment avec leurs voisins. Les paramètres utiles pour décrire les états d'oxydation, la covalence et la déformation du site sont au nombre de 3 :

- le déplacement isomérique  $\delta$
- l'éclatement quadrupolaire  $\Delta$
- la largeur de raie à mi-hauteur  $\Gamma$

La technique est plus amplement décrite en annexe. Les spectres Mössbauer des composés  $\text{Ce}_{0,62}\text{Sn}_{0,23}\text{Na}_{0,15}\text{O}_{1,76}\text{F}_{0,04}$ ,  $\text{Ce}_{0,55}\text{Ca}_{0,15}\text{Sn}_{0,25}\text{Na}_{0,05}\text{O}_{1,73}\text{F}_{0,10}$ ,  $\text{Ce}_{0,61}\text{Ca}_{0,19}\text{Sn}_{0,20}\text{O}_{1,77}\text{F}_{0,08}$ ,  $\text{Ce}_{0,62}\text{Ca}_{0,18}\text{Sn}_{0,20}\text{O}_{1,82}$ , et  $\text{Ce}_{0,61}\text{Sn}_{0,32}\text{Na}_{0,07}\text{O}_{1,90}$  sont représentés dans le tableau III-11.

Echantillons Distances M-O(F) (Å)	Spectres	Distribution de $\Delta$	Paramètres hyperfins (mm/s)
$Ce_{0,62}Sn_{0,23}Na_{0,15}O_{1,76}F_{0,04}$ $d_{M-O(F)} = 2,3259$ (2)			$\delta = 0,129$ $\Gamma = 1,00$ $\Delta^* = 0,71$
$Ce_{0,55}Ca_{0,15}Sn_{0,25}Na_{0,05}O_{1,73}F_{0,10}$ $d_{M-O(F)} = 2,3273$ (2)			$\delta = 0,138$ $\Gamma = 1,00$ $\Delta^* = 0,74$
$Ce_{0,61}Ca_{0,19}Sn_{0,20}O_{1,77}F_{0,08}$ $d_{M-O(F)} = 2,3248$ (3)			$\delta = 0,142$ $\Gamma = 1,00$ $\Delta^* = 0,76$
$Ce_{0,62}Ca_{0,18}Sn_{0,20}O_{1,82}$ $d_{M-O(F)} = 2,3242$ (3)			$\delta = 0,145$ $\Gamma = 1,00$ $\Delta^* = 0,74$
$Ce_{0,61}Sn_{0,32}Na_{0,07}O_{1,90}$ $d_{M-O(F)} = 2,3243$ (3)			$\delta = 0,150$ $\Gamma = 1,00$ $\Delta^* = 0,74$

**Tableau III-11 : Spectres Mössbauer, profils de distribution et paramètres hyperfins des composés  $Ce_{0,62}Sn_{0,23}Na_{0,15}O_{1,76}F_{0,04}$ ,  $Ce_{0,55}Ca_{0,15}Sn_{0,25}Na_{0,05}O_{1,73}F_{0,10}$ ,  $Ce_{0,61}Ca_{0,19}Sn_{0,20}O_{1,77}F_{0,08}$ ,  $Ce_{0,62}Ca_{0,18}Sn_{0,20}O_{1,82}$ , et  $Ce_{0,61}Sn_{0,32}Na_{0,07}O_{1,90}$ .**

Les spectres Mössbauer expérimentaux des cinq composés présentent la même allure et sont constitués d'une raie très large dont le déplacement isomérique est proche de 0,14 mm/s. Cette valeur, caractéristique des ions  $Sn^{4+}$  confirme l'absence d'ions  $Sn^{2+}$  au sein du matériau. Une telle largeur de raie laisse supposer la présence d'un doublet quadrupolaire.

Les déplacements isomériques  $\delta$  et les largeurs de raies  $\Gamma$  ont été déterminés par un premier calcul considérant l'existence d'un doublet quadrupolaire de raies lorentziennes. Les raies sont anormalement larges (1,1 à 1,3 mm/s) par rapport aux largeurs généralement rencontrées pour l'étain IV. Un second calcul a donc été réalisé en tenant compte d'une

distribution d'éclatements quadrupolaires. Pour cet affinement, les valeurs des déplacements chimiques  $\delta$  et des largeurs de raies  $\Gamma$  sont fixées et seules les valeurs de l'éclatement quadrupolaire moyen  $\Delta$  sont considérées comme variables. Les résultats de l'affinement (spectres et paramètres hyperfins) ainsi que le profil de distribution pour chaque composé sont reportés dans le tableau III-11. En première approximation, il apparaît que le déplacement isomérique augmente avec la diminution de la longueur moyenne de la liaison Sn-O(F) déterminée à partir du paramètre de maille affiné par la fonction de Thompson-Cox-Hastings (chapitre III-6, tableau III-8) et reportée dans le tableau III-11. Ceci est cohérent puisque plus  $\delta$  est élevé, plus la liaison est covalente en accord avec une distance Sn-O(F) plus courte.

L'ensemble des profils de distribution semble avoir la même enveloppe. Deux composantes peuvent être distinguées : une composante discrète de valeur moyenne  $\Delta = 0,10$  mm/s et une seconde composante très large dont la valeur  $\Delta$  s'étale de 0,30 à 1,40 mm/s. La faible valeur de  $\Delta$  liée à la composante discrète semble indiquer un environnement assez symétrique du site  $\text{Sn}^{4+}$  comme l'étain IV dans  $\text{CaSnO}_3$  ou  $\text{SnO}_2$ . La seconde composante, quant à elle, est constituée de trois domaines avec des valeurs de  $\Delta$  voisines de 0,50, 0,80 et 1,15 mm/s. La valeur de  $\Delta$  étant liée à la déformation du site, il semblerait donc que le site correspondant à  $\Delta = 1,15$  mm/s soit associé à des ions  $\text{Sn}^{4+}$  dans un environnement très déformé. Par ailleurs, la comparaison des distributions entre un oxyde et l'oxyfluorure correspondant montre que le fluor n'affecte aucunement les sites  $\text{Sn}^{4+}$ . Les ions  $\text{Sn}^{4+}$  se trouveraient donc essentiellement dans un environnement oxygéné en accord avec la forte électronégativité des ions  $\text{Sn}^{4+}$  comparativement aux ions  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$  qui entraîne préférentiellement la formation de liaisons covalentes oxygénées avec l'étain. De plus, le taux de fluor dans ces composés est tellement faible que la stabilisation de liaisons Sn-F devient encore moins probable. La différence entre les trois distributions de cette large composante résulte donc des proches voisins cationiques à savoir les ions  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$  et à leur répartition aléatoire autour de l'étain. Si l'on considère ces différents éléments, l'ion  $\text{Ce}^{4+}$  est l'ion le plus chargé. La perturbation au niveau des charges environnant les ions  $\text{Sn}^{4+}$  sera donc plus importante lorsque les ions  $\text{Ce}^{4+}$  seront dans leur entourage proche comparativement aux ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$ . Ainsi, le site le plus déformé ( $\Delta = 1,15$  mm/s) serait plutôt associé à un environnement de l'étain riche en cérium et le site le moins déformé ( $\Delta = 0,50$  mm/s) à un environnement dans lequel les ions  $\text{Na}^+$  et/ou  $\text{Ca}^{2+}$  seraient en proportion majoritaire. Le site à  $\Delta = 0,80$  mm/s correspondrait alors à une situation intermédiaire entre le site à  $\Delta = 0,50$  mm/s et le site à  $\Delta = 1,15$  mm/s. Cependant, contrairement à la RMN  $^{119}\text{Sn}$ , les spectres Mössbauer

et plus précisément les distributions d'éclatements quadrupolaires  $\Delta$  sont quasi-similaires entre les différents échantillons. Cette apparente contradiction pourrait s'expliquer par le temps de relaxation propre à chaque technique.

### **III.9 Influence des cations substituants sur les propriétés anti-UV**

Les spectres de réflexion diffuse des oxydes  $Ce_{1-x-y}Ca_xM_yO_{2-x}$  et  $Ce_{1-y-z}M_yNa_zO_{2-3z/2}$  avec  $M = Zr^{4+}$  ou  $Sn^{4+}$  sont représentés sur la figure III-20. Ces courbes montrent l'influence des cations tétravalents substituants sur les propriétés anti-UV. Quelle que soit la série des oxydes considérée, un déplacement vers les plus grandes longueurs d'onde est observé lorsque les ions  $M^{4+}$  sont substitués aux ions cérium. La substitution aux ions  $Ce^{4+}$  et  $Ca^{2+}/Na^+$  d'ions tétravalents plus électronégatifs  $Sn^{4+}$  ou  $Zr^{4+}$  ( $\chi(Zr^{4+}) = 1,22$  et  $\chi(Sn^{4+}) = 1,72$ ) dans les oxydes  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x}$  ou  $Ce_{1-z}Na_zO_{2-3z/2}$  modifie le caractère électropositif des ions  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  et par conséquent des ions  $Ce^{4+}$  à l'origine de l'évolution du gap optique associé à la bande de transfert de charge (BTC)  $2p(O) \rightarrow 4f(Ce)$ . Dans les composés  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x}$ , les cations  $Ca^{2+}$ , de par leur coordinence octaédrique privilégiée forcent les ions  $Ce^{4+}$  à devenir moins électropositifs que dans la cérine pure expliquant ainsi la diminution du gap optique avec le taux croissant d'ions  $Ca^{2+}$ . Par ailleurs, d'après l'étude par spectroscopie Mössbauer, les liaisons Sn-O sont plus covalentes dans la cérine que dans  $SnO_2$  et les ions  $Sn^{4+}$  présentent un caractère plus électronégatif ce qui renforce alors encore le caractère électropositif des ions  $Ca^{2+}$  (ou  $Na^+$ ). En conséquence, pour compenser cet effet, le cérium tétravalent va ainsi spontanément réduire son caractère électropositif qui se traduit par la stabilisation du niveau localisé 4f du cérium et la déstabilisation de la bande de valence à caractère 2p de l'oxygène. Cette évolution va être d'autant plus marquée avec des colorations jaunes de plus en plus nettes que l'électronégativité de l'ion tétravalent va croître. La diminution graduelle du gap optique trouve donc son explication comme pour le cas du calcium dans la modulation ou plus précisément la réduction du caractère ionique de la liaison  $Ce^{4+} - O^{2-}$  liée à la présence des cations  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$  dont l'électronégativité croît dans cette série.

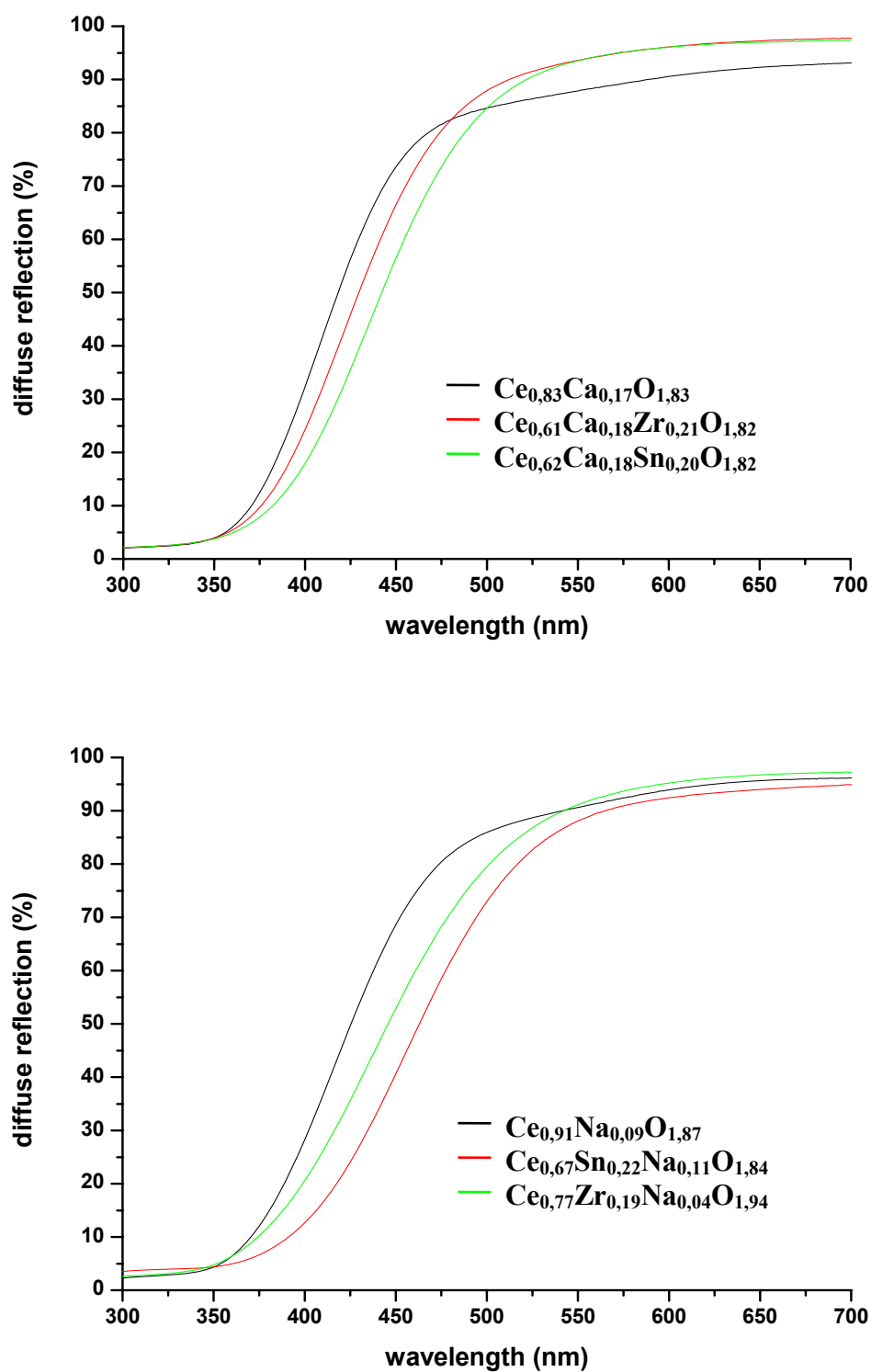


Figure III-20 : Spectres de réflexion diffuse dans l'UV-visible des composés  $\text{Ce}_{0.83}\text{Ca}_{0.17}\text{O}_{1.83}$ ,  $\text{Ce}_{0.61}\text{Ca}_{0.18}\text{Zr}_{0.21}\text{O}_{1.82}$  et  $\text{Ce}_{0.62}\text{Ca}_{0.18}\text{Sn}_{0.20}\text{O}_{1.82}$  (haut) et  $\text{Ce}_{0.91}\text{Na}_{0.09}\text{O}_{1.87}$ ,  $\text{Ce}_{0.67}\text{Sn}_{0.22}\text{Na}_{0.11}\text{O}_{1.84}$  et  $\text{Ce}_{0.77}\text{Zr}_{0.19}\text{Na}_{0.04}\text{O}_{1.94}$  (bas).

### III.10 Conclusion

Des nanoparticules d'oxydes et oxyfluorures à base de cérium (~ 10 nm) ont été préparées en milieu basique à partir de nitrates de cérium III. Dans ces composés de structure fluorine, les ions cérium sont à l'état purement tétravalent et divers cations ont été substitués aux ions  $\text{Ce}^{4+}$  : les ions sodium monovalents et les ions calcium divalents créant ainsi des lacunes anioniques au sein du réseau, mais également des cations tétravalents comme le zirconium et l'étain. Dans ce dernier cas, ce sont plus précisément les caractéristiques physico-chimiques comme le rayon ionique, la coordinence ou encore l'électronégativité des ions  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{Zr}^{4+}$  qui ont été considérées afin de modifier l'environnement local des ions cérium et les longueurs de liaison Ce-O. Ces changements au niveau du cérium induisent dans la structure de type fluorine des liaisons Ce-O plus ou moins ioniques selon l'élément substituant et ont ainsi permis d'expliquer l'évolution du gap optique.

En augmentant le pH (pH > 12) de la solution, on constate que la limite de solubilité des ions zirconium et calcium dans la cérine s'accroît, le rapport Ca/(Zr+Ce) passant de 0,3 cité dans la littérature à 0,38 dans ce travail. En effet, la substitution des ions zirconium de taille plus faible au cérium permet de stabiliser des ions de plus grande taille comme les ions calcium et ce d'autant plus que le taux de zirconium est élevé. Dans le cas des oxydes contenant de l'étain, la limite de solubilité des ions  $\text{Sn}^{4+}$  dans la cérine a pu être déterminée et correspond à la composition limite  $\text{Ce}_{0,61}\text{Sn}_{0,32}\text{Na}_{0,07}\text{O}_{1,90}$  (Sn/Ce = 0,53). Dans les oxyfluorures, ce taux limite est abaissé et correspond à la composition  $\text{Ce}_{0,62}\text{Sn}_{0,23}\text{Na}_{0,15}\text{O}_{1,76}\text{F}_{0,04}$  (Sn/Ce = 0,37), même s'il faut noter que le taux de sodium croît dans ce dernier composé.

Par ailleurs, les propriétés physico-chimiques des ions substituants ont également permis d'expliquer la fixation des ions fluorures préférentiellement au voisinage des ions  $\text{Sn}^{4+}$  via la présence d'alcalins ou d'alcalino-terreux. En revanche, pour des taux élevés en ions  $\text{Zr}^{4+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$ , la fluoration des oxydes conduit à la formation de  $\text{CaF}_2$  résultant d'une ségrégation des ions calcium et zirconium.

D'autre part, les investigations menées par RMN de l'étain et par spectroscopie Mössbauer ont montré l'existence de plusieurs sites pour les ions  $\text{Sn}^{4+}$  et notamment de deux sites plus ou moins distribués dans le cas de l'étude par résonance Mössbauer. Le premier site apparaît clairement plus covalent que l'autre pouvant correspondre à une coordinence supérieure à 6 de l'étain.



Enfin, la RMN du fluor montre, ici encore, l'affinité particulière des ions fluorures pour les ions calcium et sodium.

### Références bibliographiques

- [1] B. Tolla, A. Demourgues, O. Isnard, M. Menetrier, M. Pouchard, L. Rabardel, T. Seguelong, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 3131-3136.
- [2] Fernandez-Garcia, M.; Martinez-Arias, A.; Guerrero-Ruiz, A.; Conesa, J. C.; Soria, J. J. *Catal.* **2002**, *211*, 326-334.
- [3] R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **1976**, *32*, 751-767.
- [4] A.L. Allred, E.G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *5*, 264-268.
- [5] P. Ratnasamy, D. Srinivas, C. V. V. Satyanarayana, P. Manikandan, R. S. S. Kumaran,; M. Sachin, V. N. Shetti, *Journal of Catalysis* **2004**, *221*, 455-465.
- [6] J. Skibsted, N. C. Nielsen, H. J. Bildsoe, H. J. Jakobsen, *J. Magn. Reson.* **1991**, *95*, 88-117.
- [7] C. Jäger, B. Blümich, *Solid State NMR II* (Springer – Verlag, Berlin, 1994).
- [8] M. E. Smith, E. R. H. van Eck, *Prog. Nucl. Magn. Res. Spectrosc.* **1999**, *34*, 159-201.
- [9] B. Bureau, G. Silly, J. Emery, J.-Y. Buzaré, *Chem. Phys.* **1999**, *249*, 89-104.
- [10] C. Legein, F. Fayon, C. Martineau, M. Body, J.-Y. Buzaré, D. Massiot, E. Durand, A. Tressaud, A. Demourgues, O. Péron, B. Boulard, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10636-10641.
- [11] P. J. Dirken, J. B. H. Jansen, R. D. Schuiling, *Am. Mineral.* **1992**, *77*, 718-724.
- [12] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *J. Appl. Cryst.* **1987**, *20*, 79-83.
- [13] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, **1969**, *2*, 65-71.
- [14] J. R. Carjaval, FULLPROF Program, Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns, ILL, Grenoble, **1990**.
- [15] M. Thammachart, V. Meeyoo, T. Risksomboon, S. Osuwan, *Catal. Today* **2001**, *68*, 53-61.
- [16] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Cryst. B* **1985**, *41*, 244-247.
- [17] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J. O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 70-76.



## Chapitre IV : Sur de nouveaux oxyfluorures à base de cérium tétravalent

<b>IV.1 INTRODUCTION .....</b>	<b>143</b>
<b>IV.2 SYNTHÈSE DES OXYFLUORURES DE CERIUM ET ANALYSE ELEMENTAIRE .....</b>	<b>143</b>
<b>IV.2.a. Mode opératoire .....</b>	<b>143</b>
<b>IV.2.b. Détermination du taux de fluor .....</b>	<b>144</b>
<b>IV.3 COMPORTEMENT THERMIQUE DES OXYFLUORURES DE CERIUM .....</b>	<b>145</b>
<b>IV.3.a. Analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse de     l'échantillon Ce2B (sans H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, T<sub>calc.</sub> = 400°C, F/Ce = 0,15 (1)) .....</b>	<b>145</b>
<b>IV.3.b. Analyse thermogravimétrique des échantillons Ce1B, Ce1C, Ce2B et Ce2C     .....</b>	<b>146</b>
<b>IV.3.c. Analyse thermique différentielle de l'échantillon Ce2B .....</b>	<b>148</b>
<b>IV.4 ANALYSE STRUCTURALE DES OXYFLUORURES DE CERIUM .....</b>	<b>149</b>
<b>IV.4.a. Diffraction des RX des échantillons après calcination à l'air .....</b>	<b>149</b>
<b>IV.4.b. Diffraction des RX de l'échantillon Ce2B après traitement sous argon à     600°C .....</b>	<b>151</b>
<b>IV.5 COMPORTEMENT MAGNETIQUE DES OXYFLUORURES DE CERIUM .....</b>	<b>154</b>
<b>IV.6 ETUDE DE L'ENVIRONNEMENT LOCAL DES IONS FLUORURES DANS LES OXYFLUORURES DE CERIUM PAR LA RMN DU <sup>19</sup>F.....</b>	<b>156</b>
<b>IV.7 MORPHOLOGIE ET TAILLE DES PARTICULES OBSERVEES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION.....</b>	<b>161</b>

<b>IV.8 EVOLUTION DES PROPRIETES D'ABSORPTION DANS LA GAMME UV-VISIBLE .....</b>	<b>169</b>
<b>IV.9 CONCLUSION .....</b>	<b>172</b>

### IV.1 Introduction

L'objectif de ce travail de thèse étant la synthèse de matériaux à base de cérium présentant des propriétés anti-UV et un faible indice de réfraction, il était important d'étudier l'influence des cations et anions substituants dans le réseau de la cérine. La substitution d'éléments divalents ( $\text{Ca}^{2+}$ ) et tétravalents ( $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{Zr}^{4+}$ ) aux ions  $\text{Ce}^{4+}$  a été présentée dans les chapitres précédents. L'étude des oxyfluorures contenant uniquement du cérium fait l'objet de ce chapitre.

Les ions fluorures de part leur forte électronégativité et leur faible polarisabilité apparaissant comme d'excellents candidats en vue d'augmenter le gap optique et diminuer l'indice de réfraction de la cérine, il semblait judicieux d'étudier la fluoration de l'oxyde de cérium IV. Deux voies de synthèses seront comparées utilisant ou non le peroxyde d'hydrogène comme agent oxydant des ions  $\text{Ce}^{3+}$ . L'environnement local des ions fluorures sera déterminé par la RMN du  $^{19}\text{F}$ . L'influence de l'agent oxydant sur la stabilisation des ions fluorures et sur la morphologie des particules sera commentée et illustrée. Enfin, l'évolution des mesures de réflexion diffuse dans cette série de composés sera discutée.

### IV.2 Synthèse des oxyfluorures de cérium et analyse élémentaire

#### IV.2.a. Mode opératoire

A une solution aqueuse de nitrate de cérium III  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  est ajoutée goutte à goutte une solution d'hydroxyde de potassium jusqu'à l'obtention d'un pH très basique :  $\text{pH} = 12,5$ . Le précipité obtenu est blanc-jaune et très visqueux. Pour étudier l'influence de l'oxydation sur ces composés, les ions  $\text{Ce}^{3+}$  sont dans certains cas oxydés en ions  $\text{Ce}^{4+}$  par une solution de peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Le mélange réactionnel devient moins visqueux et le pH diminue. Celui-ci est donc minutieusement ajusté à  $\text{pH} = 12,5$  avec du KOH. Le mélange d'hydroxydes est ensuite versé dans une solution basique fluorée ( $\text{pH} = 12,5$ ) préparée à partir d'une solution de HF et d'une solution de KOH telle que le rapport atomique F/Ce = 1. Le mélange réactionnel est placé sous agitation pendant 4h à température ambiante. Le précipité est alors récupéré par centrifugation puis lavé trois fois à l'eau déminéralisée. La poudre obtenue est séchée à l'air (étuve,  $100^\circ\text{C}$ ) pendant une nuit puis enfin calcinée, après broyage, à  $400$  ou  $600^\circ\text{C}$  à l'air durant 12h.

Suite à la présence d'ions sodium détectés dans la structure de certains des composés  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x-y/2}F_y$  (chapitre II) et  $Ce_{1-x-y}Ca_xM_yO_{2-x-y/2}F_y$  avec  $M = Sn^{4+}, Zr^{4+}$  (chapitre III), la base utilisée dans la synthèse des oxyfluorures de cérium est non plus de la soude mais de la potasse afin d'éviter la création de lacunes anioniques résultant de la substitution des ions sodium aux ions cérium.

Les produits jaune clair obtenus seront dénommés Ce1 et Ce2 selon qu'ils ont été préparés ou non avec du peroxyde d'hydrogène. L'extension B et C désigne la température de calcination : 400 et 600°C respectivement. Le tableau IV-1 ci-dessous résume les conditions de synthèse de ces échantillons.

**Tableau IV-1 : Conditions de synthèse des oxyfluorures de cérium (température de calcination  $T_{calc}$  et oxydation ou non par  $H_2O_2$ ) et rapport atomique F/Ce déterminé sur le produit final.**

<i>Echantillons</i>	<i>T<sub>calc</sub> (°C)</i>	<i>(F/Ce)<sub>f</sub></i>
<b>Ce1 (oxydé par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</b>		
B	400	0,02 (1)
C	600	0,02 (1)
<b>Ce2 (sans oxydation)</b>		
B	400	0,15 (1)
C	600	0,03 (1)

### IV.2.b. Détermination du taux de fluor

Le rapport atomique F/Ce a été déterminé au Service Central d'Analyses du CNRS situé à Vernaison. Les valeurs sont regroupées dans le tableau IV-1 pour chaque échantillon.

L'échantillon Ce2B, synthétisé sans  $H_2O_2$  et calciné à 400°C, présente le taux de fluor le plus élevé ( $F/Ce = 0,15$ ). Au contraire, l'échantillon Ce1B préparé avec  $H_2O_2$ , contient très peu de fluor. L'oxydation ou non des ions  $Ce^{3+}$  par le peroxyde d'hydrogène en milieu basique est à l'origine de la stabilisation plus ou moins importante des ions fluorures dans la cérine. En effet, les ions fluorures présentant une affinité particulière pour les ions cérium

trivalents et étant donné que le précurseur de cérium est le nitrate de cérium III, les précipités dans lesquels les ions  $\text{Ce}^{3+}$  ne sont pas oxydés par  $\text{H}_2\text{O}_2$  stabilisent davantage les ions fluorures. Par opposition, les composés dans lesquels les ions  $\text{Ce}^{3+}$  sont oxydés en ions  $\text{Ce}^{4+}$  par  $\text{H}_2\text{O}_2$  s'entourent préférentiellement d'atomes d'oxygène. Ainsi le taux de fluor est plus important dans l'échantillon Ce2B traité sans  $\text{H}_2\text{O}_2$  que dans l'échantillon Ce1B. Il est important de souligner qu'à pH plus faible, autour de 10-11, le fluorure de cérium III peut être facilement stabilisé.

Par ailleurs, pour les échantillons calcinés à  $600^\circ\text{C}$ , le rapport atomique F/Ce reste très faible et proche de 0,02 quel que soit l'échantillon.

### **IV.3 Comportement thermique des oxyfluorures de cérium**

#### IV.3.a. Analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse de l'échantillon Ce2B (sans $\text{H}_2\text{O}_2$ , $T_{\text{calc.}} = 400^\circ\text{C}$ , F/Ce = 0,15 (1))

Le comportement thermique de l'échantillon Ce2B a été étudié par thermogravimétrie couplée à la spectrométrie de masse afin d'identifier les espèces chimiques gazeuses associées aux différentes pertes de masse. Les mesures ont été enregistrées par D. Denux à l'ICMCB sur une thermobalance SETARAM TAG-24 sur environ 30 mg d'échantillon sous un flux d'argon et avec une montée en température de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Le thermogramme représenté sur la figure IV-1 montre trois pertes de masse. La première observée entre la température ambiante et  $150\text{-}200^\circ\text{C}$  est attribuée au départ de l'eau. Les groupements hydroxyles et carbonates sont détectés entre  $150\text{-}200^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$ , température à laquelle débute le départ du fluor.



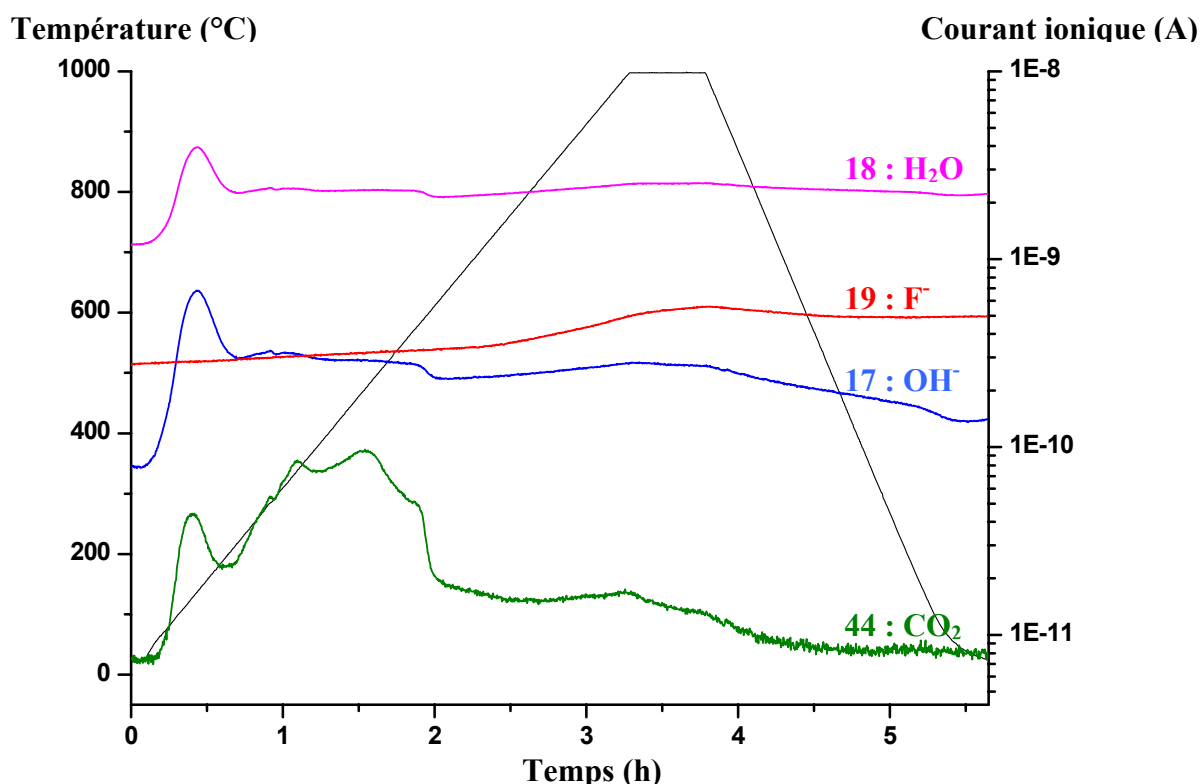


Figure IV-1 : Analyse thermogravimétrique couplée à la spectroscopie de masse de l'échantillon Ce2B.

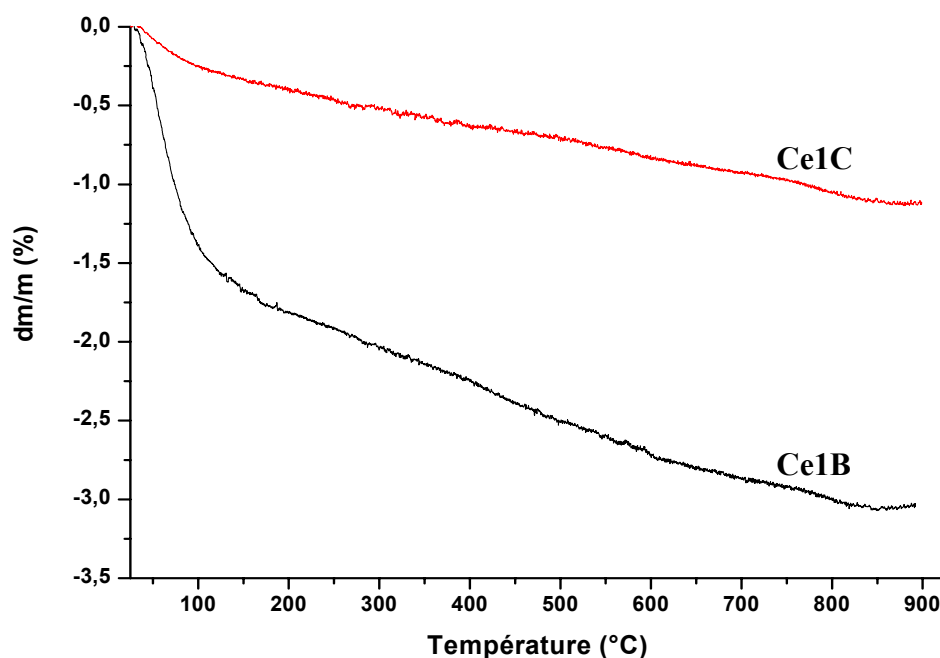
#### IV.3.b. Analyse thermogravimétrique des échantillons Ce1B, Ce1C, Ce2B et Ce2C

La décomposition thermique des échantillons Ce1B, Ce1C, Ce2B et Ce2C a été étudiée par simple analyse thermogravimétrique. Les mesures ont été réalisées par P. Dagault à l'ICMCB sur un appareil SETARAM MTB 10-8 de 25 à 900°C sous flux d'azote et avec une montée en température de 3°C/min. Les thermogrammes de ces quatre échantillons sont représentés sur la figure IV-2. Tout d'abord, il apparaît que la perte de masse totale est plus importante pour les échantillons calcinés à 400°C que pour ceux calcinés à 600°C. La perte de masse associée à l'eau qui a pu être identifiée entre 25 et 150 - 200°C par spectrométrie de masse, est plus importante pour l'échantillon calciné à 400°C et traité avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> c'est-à-dire l'échantillon Ce1B. Il en est de même pour le taux d'hydroxyles et de carbonates dont le départ est observé entre 150-200°C et 600°C. Cependant en ce qui concerne le départ du fluor, la perte de masse correspondante qui débute à 600°C est davantage prononcée dans le cas de l'échantillon Ce2B calciné à 400°C et synthétisé sans H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Cette dernière observation

est en parfait accord avec l'analyse élémentaire qui annonce un taux de fluor plus élevé pour l'échantillon Ce2B. De même, le départ de fluor est quasi-nul pour les échantillons calcinés à 600°C, confirmant ici encore les analyses élémentaires selon lesquelles le rapport atomique F/Ce est très faible (autour de 0,02). Les pertes de masse associées au départ de l'eau, des hydroxyles et des carbonates sont également beaucoup plus faibles lorsque les échantillons sont calcinés à 600°C comparativement à ceux calcinés à 400°C.

Le taux de fluor plus élevé dans le cas des composés synthétisés sans H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été expliqué auparavant comme résultant de l'affinité particulière que présentent les ions fluorures pour les ions Ce<sup>3+</sup> avant leur oxydation à l'air. Au contraire, la stabilisation des ions F<sup>-</sup> dans l'échantillon Ce1B est limitée puisque les ions Ce<sup>3+</sup> sont très rapidement oxydés en ions Ce<sup>4+</sup> sous l'action de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. De plus, la substitution partielle des ions fluorures aux groupements hydroxyles est très certainement à l'origine des faibles quantités d'eau adsorbées dans l'échantillon Ce2B riche en fluor et du caractère partiellement hydrophobe de cet échantillon.

- a -



- b -

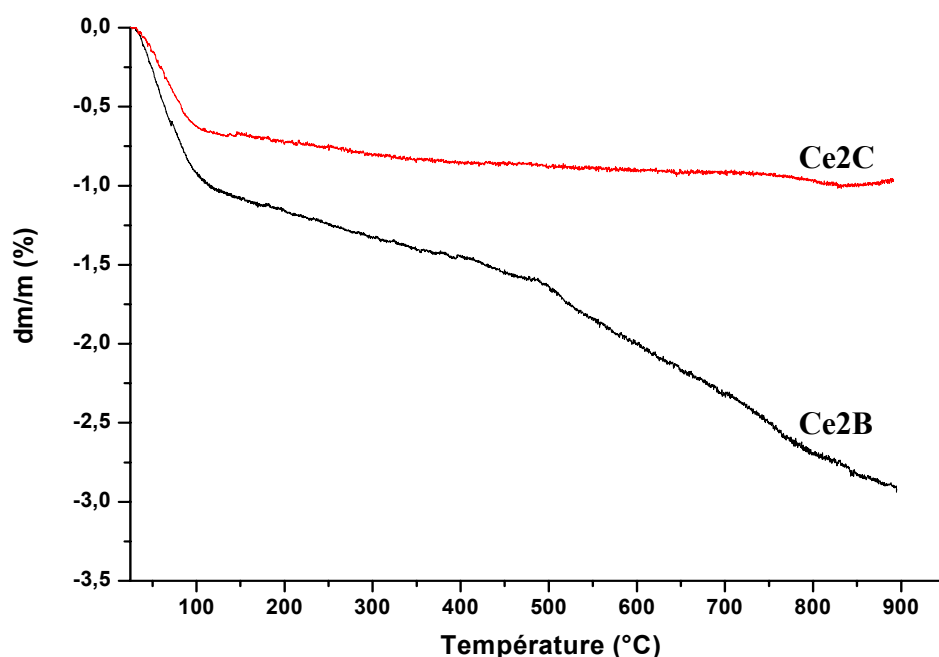
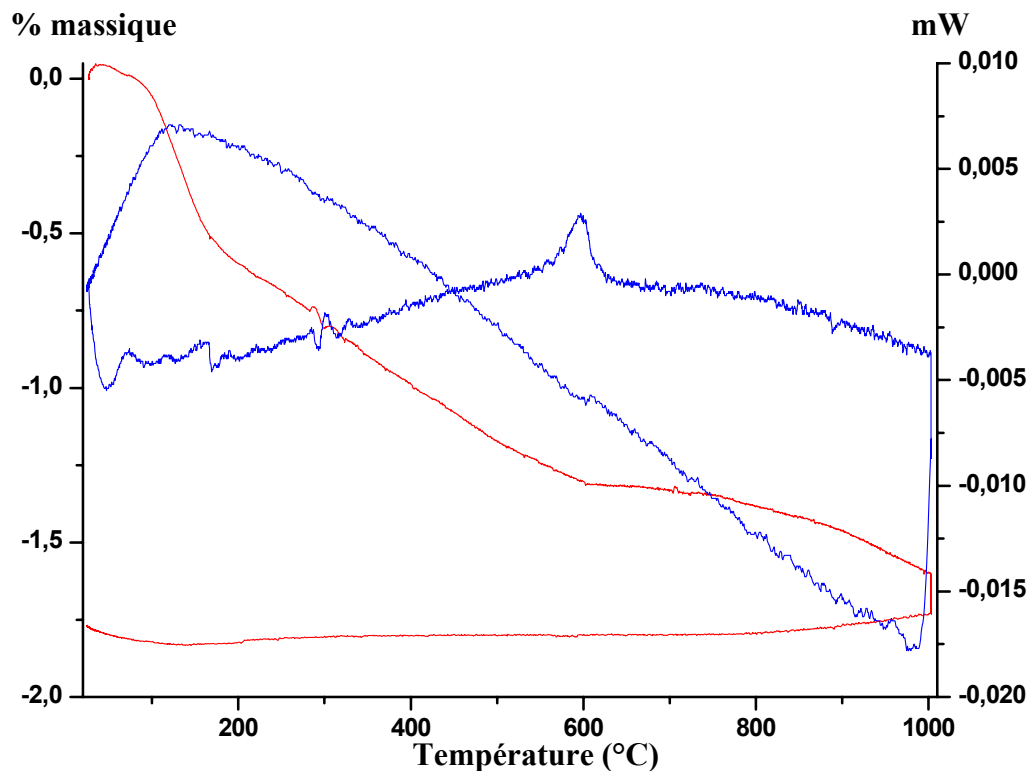


Figure IV-2 : Analyse thermogravimétrique des échantillons a) Ce1B et Ce1C, b) Ce2B et Ce2C.

#### IV.3.c. Analyse thermique différentielle de l'échantillon Ce2B

Parallèlement à l'ATG couplée à la spectrométrie de masse, une analyse thermique différentielle a été menée sur l'échantillon Ce2B de la température ambiante à 1000°C. L'appareillage et les conditions d'analyse sont décrits au point 3-a de ce chapitre. Le thermogramme ATD de l'échantillon Ce2B est représenté sur la figure IV-3. Cette analyse met en évidence un pic exothermique à 600°C vraisemblablement dû à la cristallisation d'une phase. Afin d'identifier cette nouvelle phase, l'échantillon Ce2B est soumis à un recuit à 600°C sous flux d'argon pendant 2h avec une montée en température de 5°C/min. Un changement de couleur est observé à l'issue du recuit : la poudre initialement jaune est devenue bleu-grise. La diffraction des rayons X permet l'identification de cette nouvelle phase, décrite dans la partie suivante au paragraphe IV.4.b.



**Figure IV-3 : Analyse thermogravimétrique (courbe rouge) et analyse thermique différentielles (courbe bleue) de l'échantillon Ce2B.**

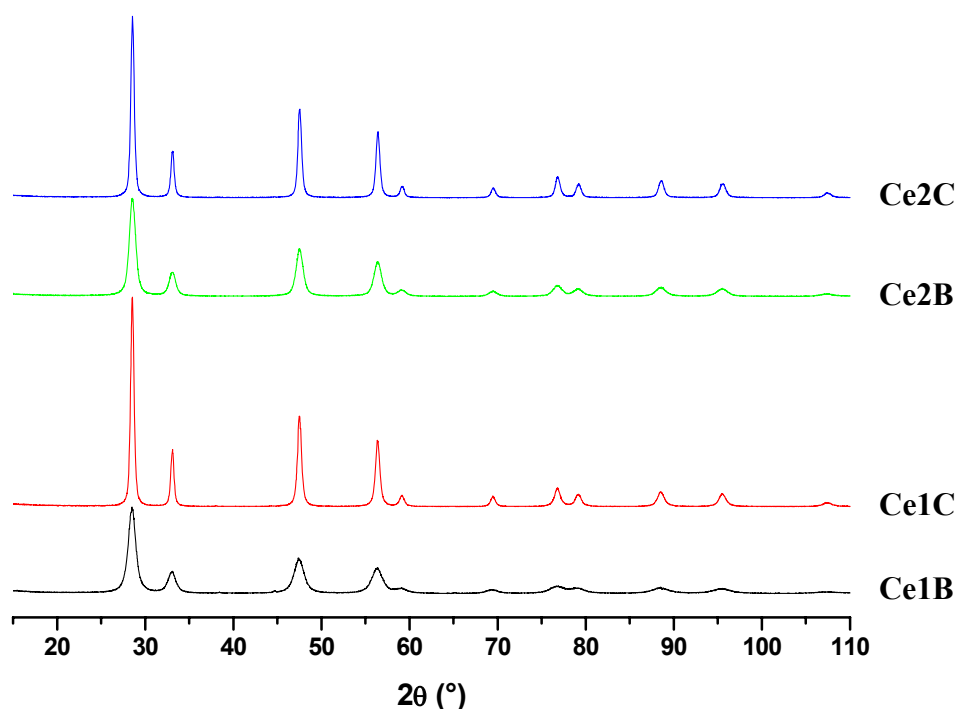
Pour conclure, les analyses thermiques confirment un taux plus élevé en fluor pour les échantillons traités sans peroxyde d'hydrogène contrairement aux échantillons dans lesquels les ions  $Ce^{3+}$  sont oxydés en ions  $Ce^{4+}$  par  $H_2O_2$ . En revanche, ces derniers possèdent des taux plus importants d'eau adsorbée et de groupements hydroxyles notamment pour les échantillons calcinés à  $400^\circ C$  à l'air. Il a été montré par ailleurs, que le traitement de l'échantillon Ce2B sous atmosphère d'argon conduit à la stabilisation d'une nouvelle phase à  $600^\circ C$ .

#### **IV.4 Analyse structurale des oxyfluorures de cérium**

##### IV.4.a. Diffraction des rayons X des échantillons après calcination à l'air

Les analyses par diffraction des rayons X sur poudre ont permis de vérifier la pureté mais également de déterminer les caractéristiques structurales. Les conditions d'acquisition

des diffractogrammes ainsi que l'appareillage sont décrits dans la partie II-7 du chapitre II. Les diagrammes de diffraction des oxyfluorures de cérium sont représentés sur la figure IV-4. Les diffractogrammes sont caractéristiques de la structure cubique de type fluorine.



**Figure IV-4 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des  $CeO_2$  fluorés après calcination à l'air.**

Les raies de diffraction des échantillons Ce1B et Ce2B sont plus larges que celles des oxyfluorures correspondants calcinés à 600°C. De plus, la largeur des raies de diffraction de l'échantillon traité avec  $H_2O_2$  et calciné à 400°C (Ce1B) est plus importante que celle des raies de diffraction de l'échantillon Ce2B traité sans  $H_2O_2$ . Comme il a été décrit dans le chapitre sur le système  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x-y/2}F_y$ , la largeur d'un pic de diffraction résulte de deux contributions : la taille des cristallites et les microcontraintes qui existent au sein du réseau. Ces deux contributions sont prises en compte dans l'affinement du profil des raies en utilisant la fonction de Thompson-Cox-Hastings.<sup>1</sup> Cet affinement permet de déterminer les paramètres de maille, la taille des cristallites et les microcontraintes (tableau IV-2). La taille des cristallites est de l'ordre de 10 nm pour les échantillons calcinés à 400°C et de 20 nm pour ceux calcinés à 600°C. Quel que soit l'échantillon, les paramètres de maille sont très proches

et concordent avec celui de la cérine pure (5,41 Å). Néanmoins, il apparaît que le paramètre de maille des oxyfluorures de cérium diminue légèrement lorsque la température de calcination augmente, en accord avec les résultats de la littérature sur les oxydes de cérium.<sup>2-4</sup>

**Tableau IV-2 : Paramètres de maille  $a$ , tailles des cristallites  $\tau_c$  et microcontraintes déterminés par affinement à partir des diffractogrammes des oxyfluorures de cérium.**

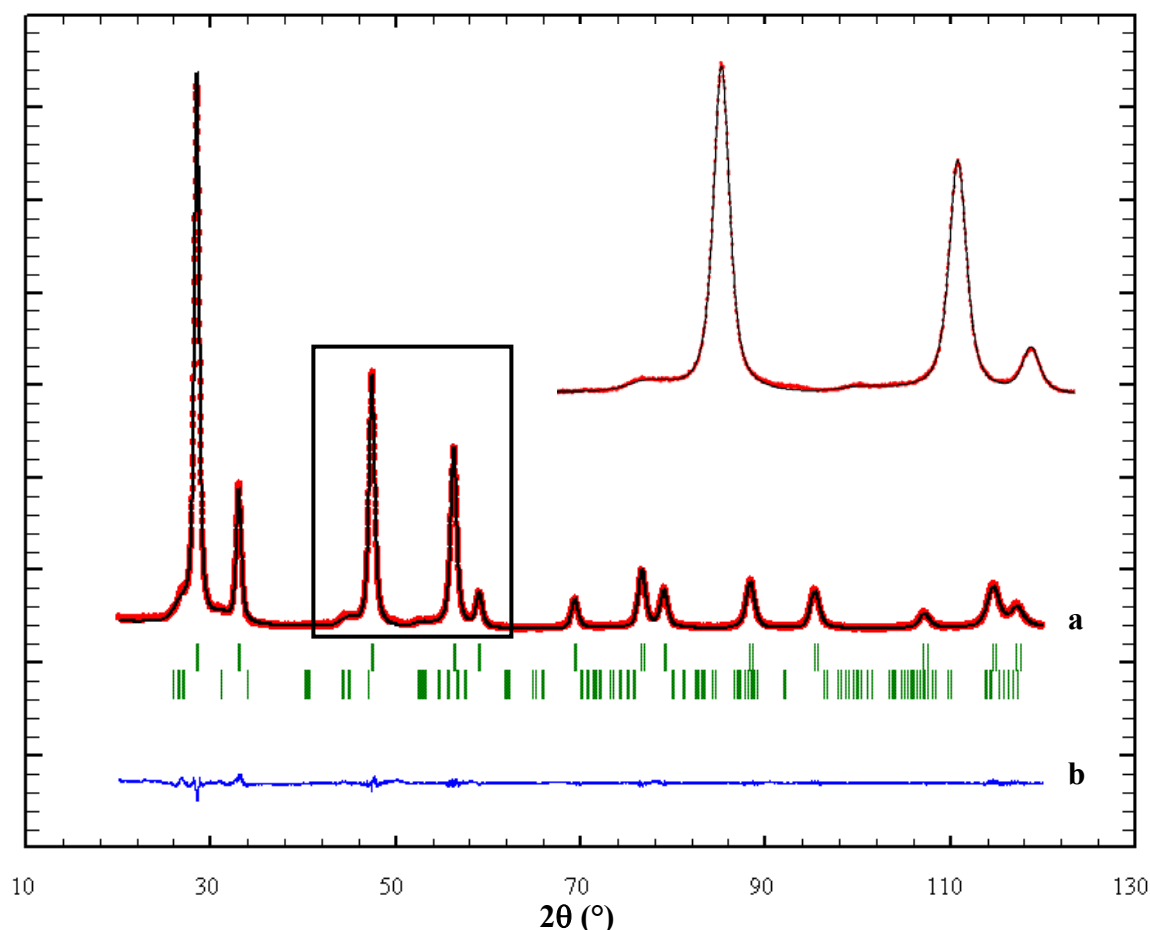
<i>Echantillons</i>	$a$ (Å)	$\tau_c$ (nm)	<i>Microcontraintes</i> ( $10^4$ )
Ce1B	5,4107 (2)	10	113
Ce1C	5,4083 (1)	23	36
Ce2B	5,4097 (1)	9	28
Ce2C	5,4073 (1)	18	10

Le taux de microcontraintes au sein du réseau est quant à lui très différent entre les échantillons Ce1 et Ce2. En effet, quelle que soit la température de calcination, l'échantillon synthétisé avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> présente jusqu'à quatre fois plus de microcontraintes que l'échantillon préparé sans H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et calciné à la même température. Cette observation explique l'élargissement si prononcé entre les raies de diffraction des échantillons Ce1B et Ce2B sur la figure IV-4. La fluoration d'un oxyde CeO<sub>2</sub> préparé avec du peroxyde d'hydrogène, conduit à un phénomène de compétition au sein du matériau entre les ions Ce<sup>4+</sup> stabilisés par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et les ions Ce<sup>3+</sup> stabilisés quant à eux par les ions fluorures. Il en résulte des tensions dans le réseau contribuant à la création de défauts ponctuels ou de défauts plus étendus comme des dislocations, d'où l'existence de microcontraintes plus importantes pour les échantillons Ce1B et Ce1C par rapport aux échantillons Ce2B et Ce2C respectivement.

IV.4.b. Diffraction des rayons X de l'échantillon Ce2B après traitement sous argon à 600°C

Le diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon Ce2B après traitement sous atmosphère d'argon pendant 2h à 600°C est représenté sur la figure IV-5. La position et l'intensité des raies sont en accord avec un mélange de deux phases : CeO<sub>2</sub> en tant que phase

majoritaire et une phase minoritaire responsable du pic exothermique détecté en ATD. La comparaison du diffractogramme de l'échantillon Ce<sub>2</sub>C calciné à 600°C à l'air (figure IV-4) et de l'échantillon Ce<sub>2</sub>B soumis à un recuit sous argon à 600°C, montre qu'un traitement thermique sous atmosphère d'argon conduit à la formation de deux phases alors que la calcination à l'air conduit à un composé monophasé de structure de type fluorine.

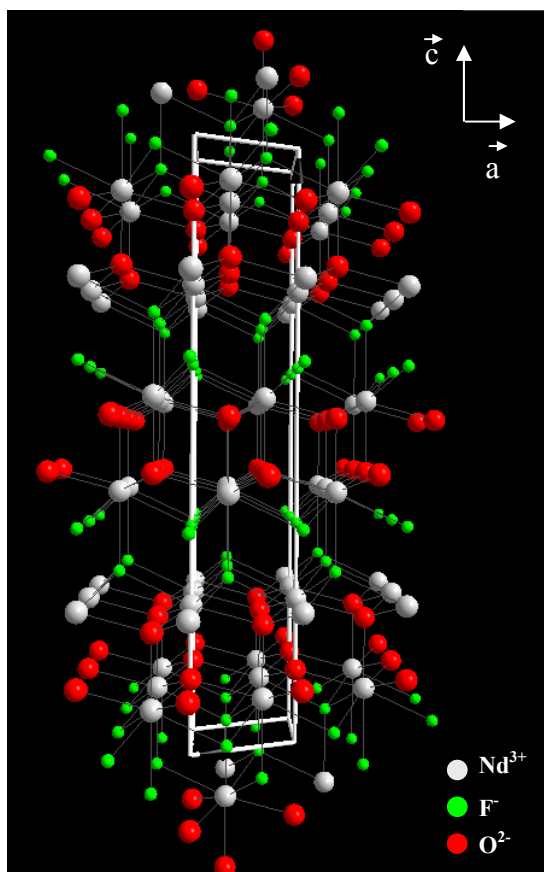


**Figure IV-5 :** Représentation du diffractogramme de rayon X expérimental (rouge) et calculé (noir) ainsi que la fonction différence (bleue) pour l'échantillon Ce<sub>2</sub>B soumis à un recuit de 600°C sous argon. (Zoom entre 41 et 61°)

Les réflexions de Bragg sont indiquées par les traits verts (haut : CeO<sub>2</sub>, bas : oxyfluorure de cérium).

Les oxyfluorures de cérium ont été étudiés par Besse<sup>5</sup> dans les années 60 et propose une maille rhomboédrique pour ce composé. Des travaux sur les oxyfluorures de lanthane LaO<sub>1-x</sub>F<sub>1+2x</sub> dont la structure peut être soit quadratique, soit rhomboédrique (0 < x < 0,737 : structure quadratique,<sup>6,7</sup> -0,106 < x < 0 : structure rhomboédrique<sup>6-9</sup>) ont déjà été publiés. La

transition entre la forme rhomboédrique et quadratique a lieu aux alentours de  $x = 0$  correspondant à la formule stoechiométrique  $\text{LaOF}$ . La structure rhomboédrique de l'oxyfluorure de lanthane a été décrite par Petzel et al.<sup>8</sup> et Roether<sup>9</sup> à partir d'une maille hexagonale contenant six unités formulaires. Enfin, la structure cristalline de  $\text{NdOF}^{10}$  (figure IV-6) a également été étudiée comme appartenant au groupe d'espace hexagonal  $R\bar{3}m$ .



**Figure IV-6 : Représentation de la structure cristalline de NdOF**

L'affinement du mélange  $\text{CeO}_2$  + oxyfluorure de cérium III a été réalisé en tenant compte de ces résultats préliminaires c'est-à-dire en considérant le groupe d'espace  $R\bar{3}m$  pour la phase correspondant à l'oxyfluorure de cérium III et  $Fm\bar{3}m$  pour la phase  $\text{CeO}_2$ .

Comme le montre la figure IV-5, un bon accord est obtenu entre le diffractogramme calculé par la fonction de Thompson-Cox-Hastings et le diffractogramme expérimental. Les paramètres de maille affinés sont les suivants :  $a = 4,035 (4) \text{ \AA}$  et  $c = 20,16 (3) \text{ \AA}$  pour l'oxyfluorure de cérium III et  $a = 5,4177 (5) \text{ \AA}$  pour la phase  $\text{CeO}_2$ . Les valeurs des



paramètres de maille de l'oxyfluorure de cérium III sont proches des valeurs déterminées pour les oxyfluorures de lanthanide  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_{1+2x}$ ,  $\text{CeOF}$  et  $\text{NdOF}$ .

Les paramètres rhomboédriques étant reliés aux paramètres hexagonaux par les formules ci-dessous, les valeurs de  $a$  et  $c$  des phases  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_{1+2x}$  proposées dans la littérature sont regroupées dans le tableau IV-3 où figurent également les paramètres de maille de  $\text{CeOF}$  et  $\text{NdOF}$ .

$$a_{\text{rh}} = \frac{(3a_{\text{hex}}^2 + c_{\text{hex}}^2)^{1/2}}{3} \quad \text{Eq. IV-1} \quad \text{et} \quad \sin\left(\frac{\alpha_{\text{rh}}}{2}\right) = \frac{3a_{\text{hex}}}{2 \cdot (3a_{\text{hex}}^2 + c_{\text{hex}}^2)^{1/2}} \quad \text{Eq. IV-2}$$

**Tableau IV-3 : Paramètres de maille  $a$  et  $c$  des oxyfluorures  $\text{CeOF}$ ,  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_{1+2x}$  et  $\text{NdOF}$**

	<b>a (Å)</b>	<b>c (Å)</b>
<b><u>CeOF</u></b> <sup>5</sup>	4,010	20,05
<b><u>LaO<sub>1-x</sub>F<sub>1+2x</sub></u></b> <b>x</b>		
-0.008 <sup>6</sup>	4,0670	19,9743
-0.022 <sup>6</sup>	4,0688	19,9700
-0.036 <sup>6</sup>	4,0676	19,9643
-0.106 <sup>6</sup>	4,0848	19,9379
0 <sup>7</sup>	4,0524	20,2120
0 <sup>8</sup>	4,0506	20,2098
0 <sup>9</sup>	4,0511	20,2191
<b><u>NdOF</u></b> <sup>10</sup>	3,95786 (2)	19,70025 (7)

#### **IV.5 Comportement magnétique des oxyfluorures de cérium**

Les susceptibilités magnétiques molaires des oxyfluorures de cérium calcinés à l'air à 400°C ont été déterminées à température ambiante à partir de la mesure de l'aimantation  $M$  ( $M = \chi \cdot H$ ). Ces mesures ont été réalisées à l'ICMCB sur un magnétomètre SQUID avec un champ magnétique de 4T. Les valeurs des susceptibilités molaires corrigées du diamagnétisme sont reportées dans le tableau IV-4 où figure également celle de la cérine pure.<sup>11</sup> Il apparaît que les susceptibilités molaires des échantillons Ce1B et Ce2B sont légèrement plus faibles mais du même ordre de grandeur que celle de  $\text{CeO}_2$ , composé ne

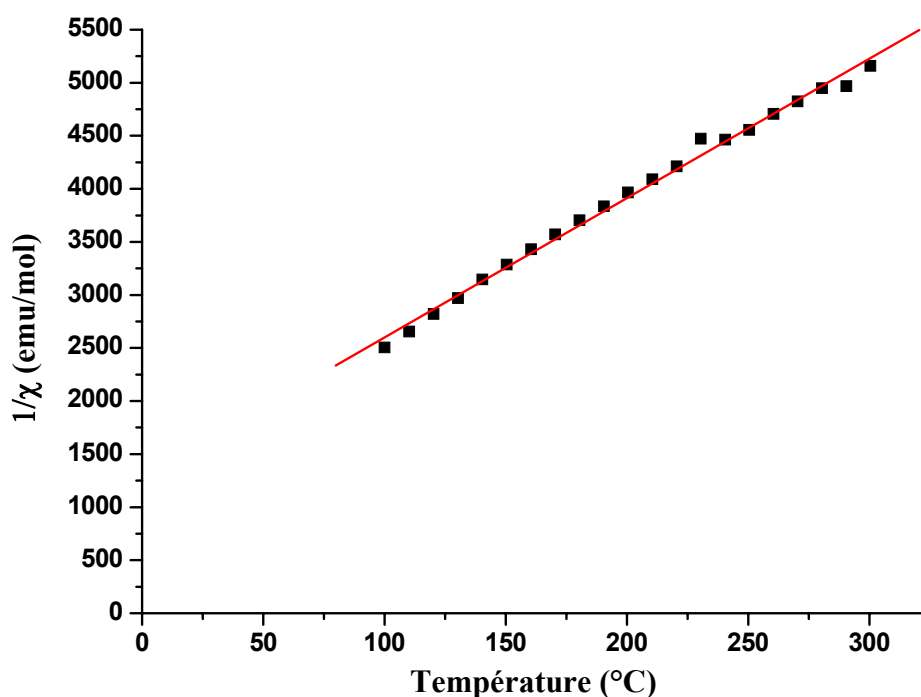
contenant que des ions cérium à l'état tétravalent. Ces échantillons ne contiennent donc pas d'ions  $Ce^{3+}$  ( $4f^1$ ) en tant qu'espèces paramagnétiques.

**Tableau IV-4 : Susceptibilités magnétiques molaires  $\chi$  à température ambiante des oxyfluorures à base de cérium après calcination à l'air à 400°C.**

<i>Echantillons</i>	<i><math>\chi</math> (emu/mol)</i>
$CeO_2$ <sup>11</sup>	$6,0 \cdot 10^{-5}$
Ce1B	$2,5 \cdot 10^{-5}$
Ce2B	$3,0 \cdot 10^{-5}$

Les propriétés magnétiques du mélange de phases : oxyfluorure de cérium III +  $CeO_2$  obtenu après traitement thermique sous argon ont été étudiées entre 100 et 300 K à partir des mesures de l'aimantation sur le magnétomètre SQUID de l'ICMCB avec un champ magnétique de 2T.

Le comportement magnétique de cet échantillon suit une loi de type Curie-Weiss : comme décrit dans le chapitre II. Une droite d'équation  $\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} - \frac{\theta}{C}$  est alors obtenue (figure IV-7). La constante de Curie C relative à une mole de composé peut alors être déduite du coefficient directeur de la droite. La valeur théorique calculée de la constante de Curie pour une mole de  $Ce^{3+}$  étant  $C_{th} = 0,806$  (cf chapitre II) et la valeur expérimentale déterminée graphiquement  $C_{exp} = 0,076$ , le taux d'espèces paramagnétiques  $Ce^{3+}$  et par conséquent la proportion de l'oxyfluorure de cérium III dans le mélange sont estimés à 9,5%.



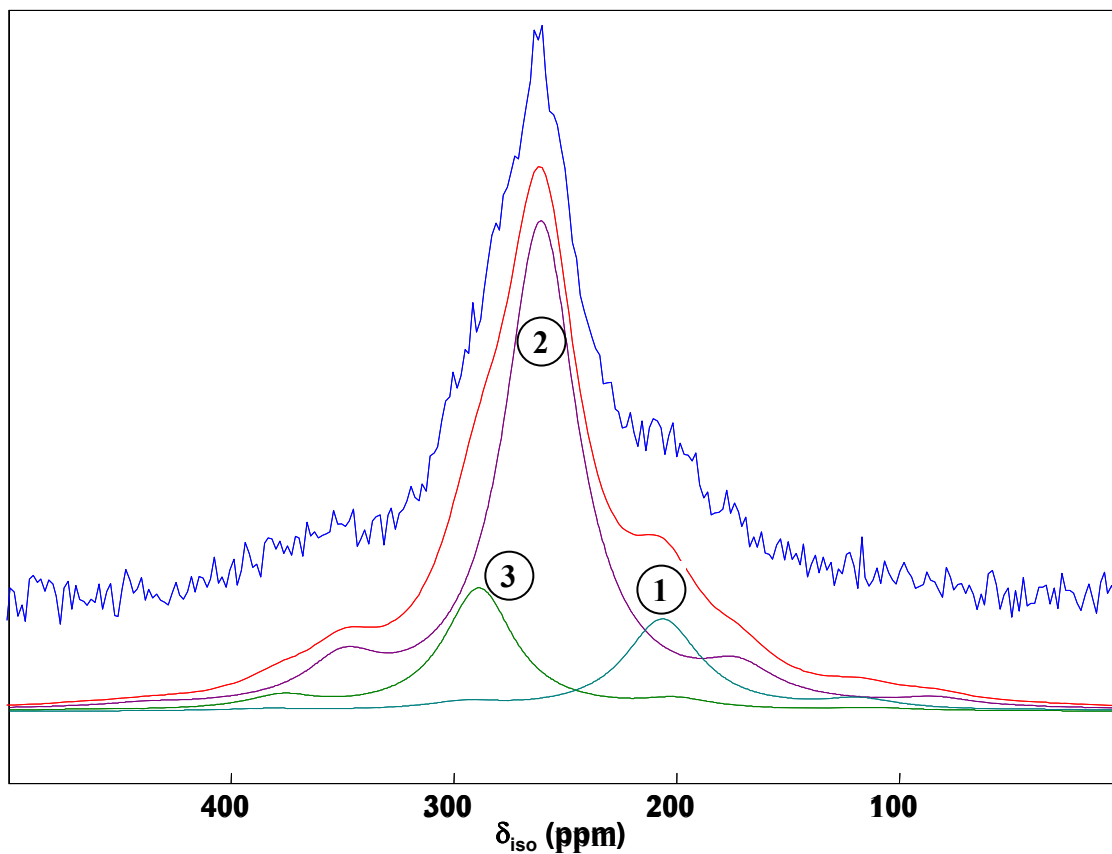
*Figure IV-7 : Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire  $1/\chi$  en fonction de la température pour le mélange de phases.*

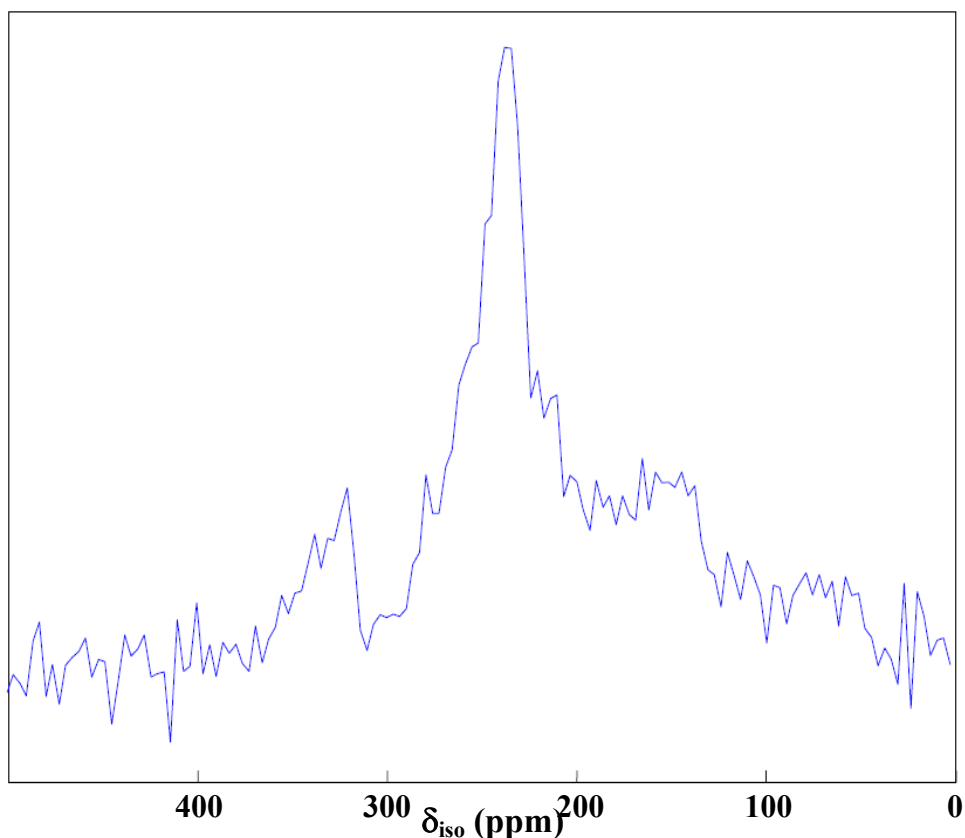
#### IV.6 Etude de l'environnement local des ions fluorures dans les oxyfluorures de cérium par la RMN de $^{19}\text{F}$ .

L'étude RMN du  $^{19}\text{F}$  des échantillons a été réalisée par C. Legein, C. Martineau et J.-Y. Buzaré de l'Université du Maine. Le matériel et les conditions expérimentales sont les mêmes qu'utilisées et présentées dans le chapitre III (III.3.c).

Les spectres RMN MAS du  $^{19}\text{F}$  des échantillons Ce1C et Ce2B sont présentés sur la figure IV-8. Le rapport signal / bruit est très faible dans le cas des deux échantillons et plus particulièrement dans le cas de l'échantillon Ce1C. Ceci est en accord avec l'analyse élémentaire qui annonce un taux de fluor  $\text{F/Ce} = 0,02$  (1) comparativement à  $\text{F/Ce} = 0,15$  (1) pour l'échantillon Ce2B. La reconstruction du spectre RMN de l'échantillon Ce2B, enregistré à 25 et 30 KHz, a été réalisée sur la base de 3 raies RMN associées à trois environnements fluorés différents entre 200 et 300 ppm. En ce qui concerne l'échantillon Ce1C, le taux de fluor est si faible qu'une reconstruction de spectre apparaît très difficile. Néanmoins le spectre RMN MAS du  $^{19}\text{F}$  de cet échantillon montre des raies de résonance très larges confirmant

ainsi la présence, même faible, du fluor dans le composé dans des environnements distordus et variés.





**Figure IV-8 :** Spectres RMN MAS du  $^{19}\text{F}$  des échantillons Ce2B (haut) : expérimental (bleu) / déconvolution (rouge) et Ce1C (bas) – 25 kHz.

Les déplacements chimiques isotropes et les intensités des résonances de l'échantillon Ce2B sont regroupés dans le tableau IV-5.

**Tableau IV-5 :** Valeurs des déplacements chimiques isotropes (ppm) et intensités relatives (%) des raies RMN du  $^{19}\text{F}$  déduits à partir de la reconstruction du spectre RMN MAS de l'échantillon Ce2B.

	$\delta_{\text{iso}} (\pm 1)$ (ppm)	I ( $\pm 0.5$ ) (%)
raie 1	203	13
raie 2	261	68
raie 3	292	19

Les trois raies RMN à  $\delta = 203, 261$  et  $292$  ppm seront désignées par la suite sous le nom de raies 1, 2 et 3 respectivement. Ces trois raies correspondent à trois environnements différents du fluor qui dépendent du nombre d'atomes de cérium et/ou des longueurs de liaison F-Ce autour des ions fluorures. Le modèle de superposition proposé par Bureau et al.<sup>12</sup> permet d'identifier les environnements des ions fluorures dans les oxyfluorures de cérium. Ce modèle a déjà été utilisé pour l'attribution des raies RMN du  $^{19}\text{F}$  dans le système  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x-y/2}\text{F}_y$  et est décrit dans le chapitre II au point 9. Comme pour ce système, la diminution du déplacement chimique isotrope entre 290 et 200 ppm observée dans le cas des oxyfluorures de cérium peut s'expliquer par une diminution du nombre d'atomes de cérium autour des ions fluorures. Le modèle de superposition montre selon cette hypothèse que le déplacement chimique isotrope des ions fluorures entourés de 3 atomes de cérium à des distances Ce-F de  $2,433 \text{ \AA}$  a pour valeur  $\delta = 292$  ppm. Cet environnement correspond au déplacement chimique isotrope expérimental de la raie 3. Dans ces mêmes conditions, la raie 2 peut être attribuée aux ions fluorures entourés de 2 atomes de cérium à une distance Ce-F de  $2,328 \text{ \AA}$ . Enfin, la raie 1 peut être associée aux ions fluorures avec seulement un atome de cérium dans leur entourage et une distance Ce-F affinée à  $2,160 \text{ \AA}$ . Par ce même modèle, une autre attribution des raies 1,2 et 3 peut être proposée. La raie 3 (292 ppm) serait associée à des ions fluorures entourés de quatre atomes de cérium à une distance Ce-F de  $2,525 \text{ \AA}$ , la raie 2 (261 ppm) à des ions  $\text{F}^-$  entourés de trois ions  $\text{Ce}^{4+}$  à une distance Ce-F de  $2,457 \text{ \AA}$  et enfin, la raie 1 (203 ppm) à des ions  $\text{F}^-$  bicoordinés avec des ions  $\text{Ce}^{4+}$  à une distance Ce-F de  $2,38 \text{ \AA}$ . Grâce au modèle Brown-Altarmatt<sup>13</sup> décrit dans la partie 8 du chapitre II, les distances Ce-F pour des ions  $\text{F}^-$  en coordinence 1 à 4 peuvent être estimées en considérant la valence des ions fluorures. Ces valeurs sont regroupées dans le tableau IV-6.

**Tableau IV-6 : Estimation des longueurs de liaisons Ce-X(O/F) pour les anions en coordinence 1 à 4 basée sur le modèle de Brown-Altarmatt.**

<i>Coordinence de l'anion</i>	<i>r*<sub>anion</sub> (Å)</i>
4	2,500
3	2,393
2	2,243
1	1,987

\* en considérant la valence de l'anion

Ces valeurs calculées sont inférieures à celle déterminées par le modèle de Bureau et al mais restent tout à fait satisfaisantes compte tenu des approximations faites dans chacun des deux modèles.

L'environnement le plus fréquent correspond à la raie 2 à  $\delta = 261$  ppm puisque l'intensité relative de cette raie est de 68%. Les ions fluorures sont donc préférentiellement entourés de deux atomes de cérium à une distance Ce-F de 2,328 Å ou encore de trois atomes de cérium à une distance Ce-F de 2,457 Å. Si l'on se réfère au composé  $\text{CeF}_4$ , les atomes de fluor sont en coordinence 2 avec une distance Ce-F comprise entre 2,200 Å et 2,304 Å. Il ne serait donc pas surprenant que dans les oxyfluorures de cérium où la distance moyenne Ce-O(F) est de 2,34 Å, le fluor se trouve majoritairement dans une telle coordinence qui correspond bien aux distances inter-atomiques. En considérant la distance moyenne Ce-X(O/F) de 2,34 Å dans ces échantillons, il apparaît en effet peu probable que les ions fluorures soient majoritairement entourés de trois ions  $\text{Ce}^{4+}$  à des distances de 2,457 Å. Ces considérations permettent de conclure que les ions  $\text{F}^-$  sont majoritairement dicoordinés avec les ions  $\text{Ce}^{4+}$  en accord avec la première attribution proposée par le modèle de B. Bureau ( $\text{FCe}_3$  : 292 ppm,  $\text{FCe}_2$  : 261 ppm,  $\text{FCe}$  : 203 ppm).

Les ions fluorures se trouvent toujours dans une coordinence inférieure à la coordinence tétraédrique attendue pour les anions dans la structure fluorine. Il en résulte que ces ions sont principalement localisés en surface où la coordinence est toujours inférieure à celle du volume. La contribution surfacique dans ces composés peut être estimée à partir de la taille des particules.

Dans le cas d'une poudre, la surface réelle est la somme de la surface des grains. Pour ce calcul, nous considérerons que tous les grains sont sphériques et qu'ils présentent tous le même rayon  $r$ , qui d'après les clichés de microscopie électronique présentés dans la partie suivante, peut être estimé à 5 nm (400°C) et 10 nm (600°C). Enfin, ces grains seront supposés avoir la même masse volumique  $\rho$ . Le volume  $v$  d'un grain étant :  $v = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$ , la masse  $m$

d'un grain s'exprime par  $m = \rho \cdot v = \rho \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$ . Par ailleurs, la surface  $s$  d'un grain est

$s = 4 \cdot \pi \cdot r^2$ .  $N$  grains représentent donc une masse  $M$  :

$$M = N \cdot m = N \cdot \rho \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \quad (\text{Eq. IV-5})$$

et la surface réelle s'écrit :

$$S_{\text{réelle}} = N \cdot s = N \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \quad (\text{Eq. IV-6})$$

D'après les équations IV-5 et IV-6, la surface réelle peut s'exprimer également de la façon suivante :

$$S_{\text{réelle}} = \frac{3 \cdot M}{\rho \cdot r} \quad (\text{Eq. IV-7})$$

La surface spécifique en unité de masse est alors :

$$S_{\text{spé}} = \frac{3}{\rho \cdot r} \quad (\text{Eq. IV-8})$$

Ainsi, la surface spécifique est inversement proportionnelle au rayon et cette relation montre que plus les grains sont petits, plus la contribution surfacique est élevée. Néanmoins, précisons que ce modèle n'est qu'approximatif puisque les particules sont rarement sphériques et rigoureusement de même taille.

Dans notre cas, la masse volumique de  $\text{CeO}_2$  étant de  $7,2 \text{ g/cm}^3$ , la surface spécifique calculée avec l'équation IV-8 se situe autour de  $83 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $400^\circ\text{C}$ ) et  $42 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $600^\circ\text{C}$ ). La contribution surfacique  $\frac{S_{\text{réelle}}}{V} = \frac{3}{r}$  est de 30% dans le cas des échantillons calcinés à  $600^\circ\text{C}$  alors qu'elle atteint les 60% pour ceux calcinés à  $400^\circ\text{C}$ . Ainsi, la contribution surfacique est très importante à une température de calcination de  $400^\circ\text{C}$ , ce qui laisse supposer un taux de fluor élevé, les ions  $\text{F}^-$  se situant en surface des échantillons.

Si l'on considère la structure fluorine et plus particulièrement les plans  $\{001\}$ ,  $\{011\}$  et  $\{111\}$  représentés sur la figure I-7 du premier chapitre de ce manuscrit, l'environnement des ions fluorures peut être précisé. Dans cette structure, la majorité des ions fluorures sont entourés d'ions cérium situés dans le plan  $\{001\}$  afin de satisfaire la coordinence 2 des ions  $\text{F}^-$  ( $\delta = 261 \text{ ppm}$ ). De même, la raie 3 correspond à des ions fluorures coordonnés avec trois atomes de cérium situés dans les plans  $\{011\}$  ou  $\{111\}$ . Enfin la raie situé à  $\delta = 203 \text{ ppm}$  est associée aux ions fluorures en coordinence 1 avec un atome de cérium également situé dans les plans  $\{011\}$  ou  $\{111\}$

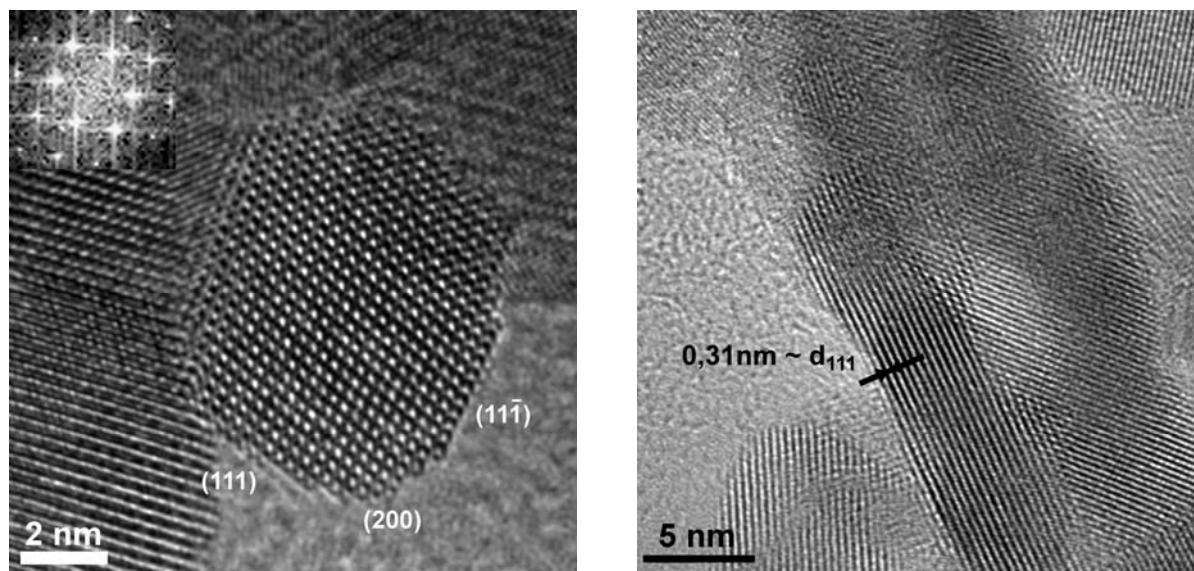
### IV.7 Morphologie et taille des particules observées par microscopie électronique à transmission

Les particules des oxyfluorures de cérium ont été observées en microscopie électronique à transmission (MET) par J. Majimel. Les études ont été menées au CREMEM de Bordeaux à l'aide du microscope JEOL 2200 FS équipé d'un canon à émission de champ travaillant à  $200 \text{ kV}$  et avec une résolution de  $0,23 \text{ nm}$ . Les poudres sont préalablement mises

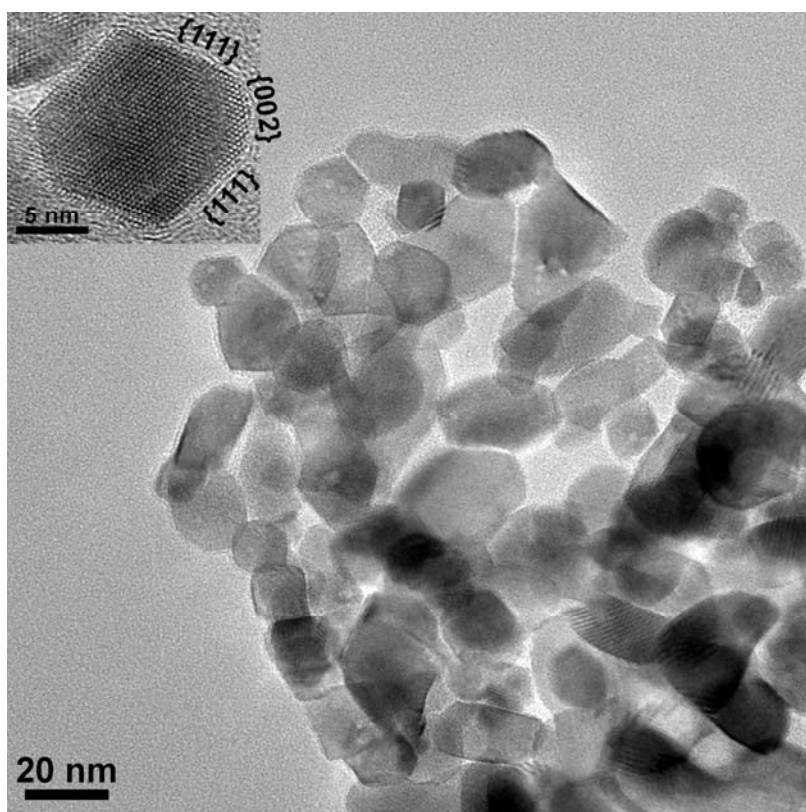


en suspension dans le méthanol, placées sur une grille de cuivre, recouvertes d'une membrane en carbone, puis séchées à l'air. Afin de décrire les échantillons de façon statistique, de nombreuses zones ont été observées et les clichés les plus représentatifs sont présentés. A noter enfin que toutes les images sont réalisées en champ clair.

Les clichés des échantillons Ce2B et Ce2C préparés sans H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> représentés respectivement sur les figures IV-9 et IV-10, montrent la présence de nanoparticules hexagonales et de quelques particules organisées sous forme de bâtonnets. Les particules hexagonales sont facettées selon les plans {111} et {002} avec des tailles variant de 5 à 15 nm pour Ce2B et de 15 à 30 nm pour Ce2C. La structure en bâtonnets correspond en réalité à plusieurs domaines nanocristallins unitaires - eux-mêmes de morphologies en forme de bâtonnets - alignés les uns par rapport aux autres mais avec de légères désorientations. De plus, ces alignements se font parallèlement aux plans {002} ou {111} des nanodomains unitaires. La taille des bâtonnets unitaires se situe autour de 50 nm pour l'échantillon Ce2C. En revanche, dans le cas de l'échantillon calciné à 400°C, les particules sont trop agglomérées pour que leur taille puisse être déterminée. Les bâtonnets apparaissent enfin en nombre plus important dans l'échantillon à 400°C. Par ailleurs, quelle que soit la température de calcination, les particules hexagonales sont en proportion nettement majoritaire par rapport aux particules sous forme de bâtonnets.



**Figure IV-9 : Clichés de microscopie électronique à transmission haute résolution (200 kV) des particules de l'échantillon Ce2B.**



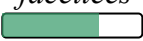

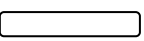
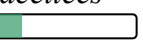


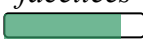
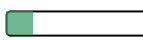
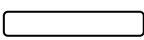
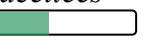
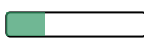
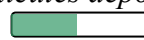
**Figure IV-10** : Clichés de microscopie électronique à transmission haute résolution (200 kV) des particules de l'échantillon Ce2C.

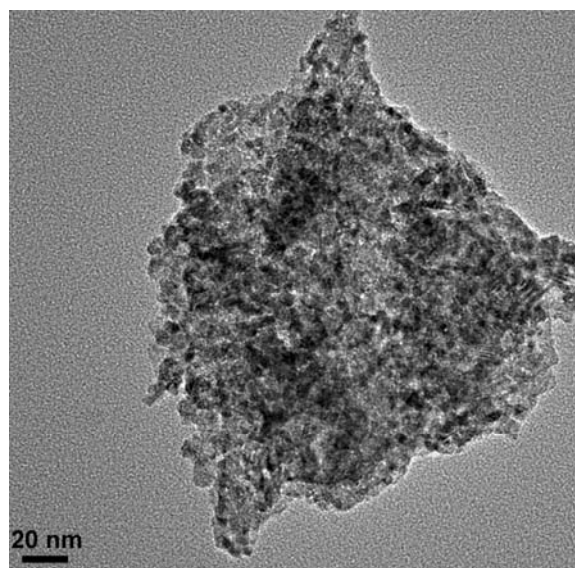
Comparativement aux échantillons Ce2B et Ce2C, l'oxydation des ions  $Ce^{3+}$  par  $H_2O_2$  entraîne des différences notables au niveau des morphologies des particules après calcination. En effet, les clichés de microscopie des échantillons Ce1B et Ce1C préparés avec du peroxyde d'hydrogène représentés respectivement sur les figures IV-11 et IV-12 mettent en évidence les différentes morphologies que nous pouvons rencontrer dans ces échantillons. Tout d'abord, des particules plutôt agglomérées de diverses morphologies et moins bien facettées que les particules synthétisées sans  $H_2O_2$  sont observées avec des tailles qui varient de 5 à 20 nm pour l'échantillon Ce1B et de 20 à 50 nm pour l'échantillon Ce1C. Des particules sous forme de bâtonnets sont également observées pour les deux échantillons avec des tailles variant de 30 à 150 nm pour l'échantillon Ce1C (figure IV-12B). Ces bâtonnets unitaires s'alignent dans une même direction et/ou s'empilent pour former des bâtonnets de tailles plus importantes et de contraste plus sombre (figure IV-12C). Tout comme pour les échantillons Ce2B et Ce2C, ces bâtonnets unitaires sont monocristallins et sont allongés selon des plans  $\{002\}$  et  $\{111\}$ . Mais la différence majeure par rapport aux échantillons étudiés

précédemment, est la présence de particules de dimensions plus importantes que les autres (jusqu'à 2  $\mu\text{m}$ ) et de morphologie plaquettaire. Au vu des clichés de diffraction de ces plaquettes comme présenté sur la figure IV-11C, il semble que ces objets soient monocristallins et ont leur normale orientée parallèlement à une direction  $\langle 111 \rangle$ . Cependant, un examen plus précis de ces clichés montre que les tâches de diffraction sont légèrement diffuses autour des positions respectives correspondant à un cliché d'axe de zone  $\langle 111 \rangle$ . Une étude en MET Haute Résolution montre ainsi que ces plaquettes sont composées d'une multitude de petits domaines monocristallins désorientés les uns par rapport aux autres mais dont la normale au plan d'observation est toujours orientée parallèlement à une direction  $\langle 111 \rangle$ . Il est enfin à noter que ces plaquettes sont en quantité plus importante pour l'échantillon calciné à 400°C et qu'un grand nombre d'entre elles est recouvert de particules non facettées pour l'échantillon à 600°C (figure IV-12D).

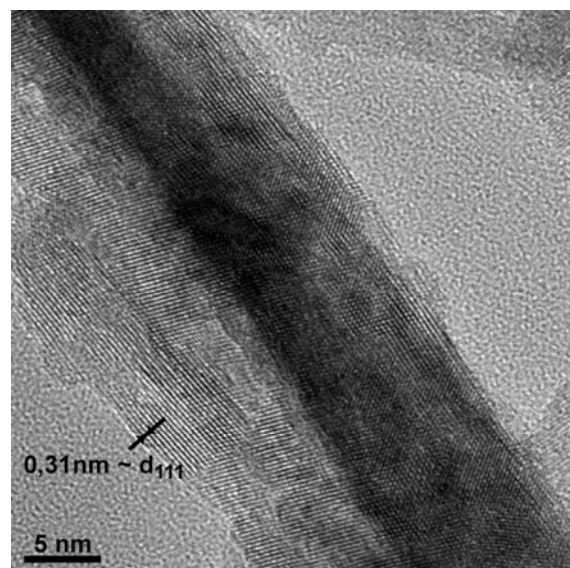
L'ensemble de ces résultats est résumé dans le tableau IV-7

**Tableau IV-7 : Représentation des proportions de chaque type de morphologie des particules pour les oxyfluorures de cérium.**

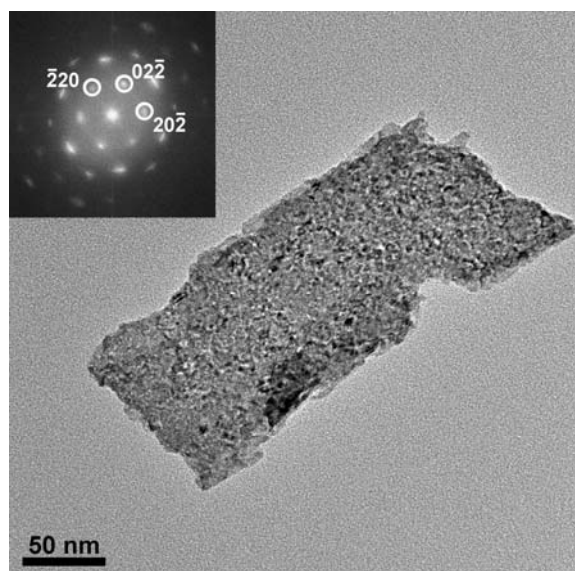
	Sans H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			Avec H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		
	Particules	Bâtonnets unitaires	Plaquettes	Particules	Bâtonnets unitaires	Plaquettes
400°C	<i>facettées</i> 			<i>non facettées</i> 		<i>sans particules déposées</i> 
600°C	<i>facettées</i> 			<i>non facettées</i> 		<i>avec et sans particules déposées</i> 



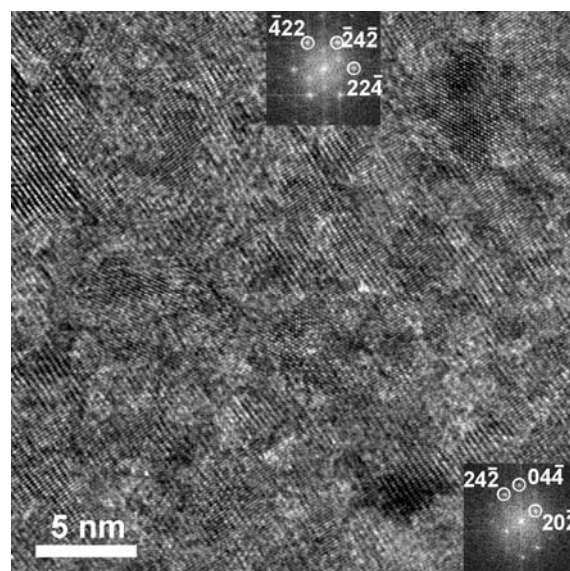
A



B

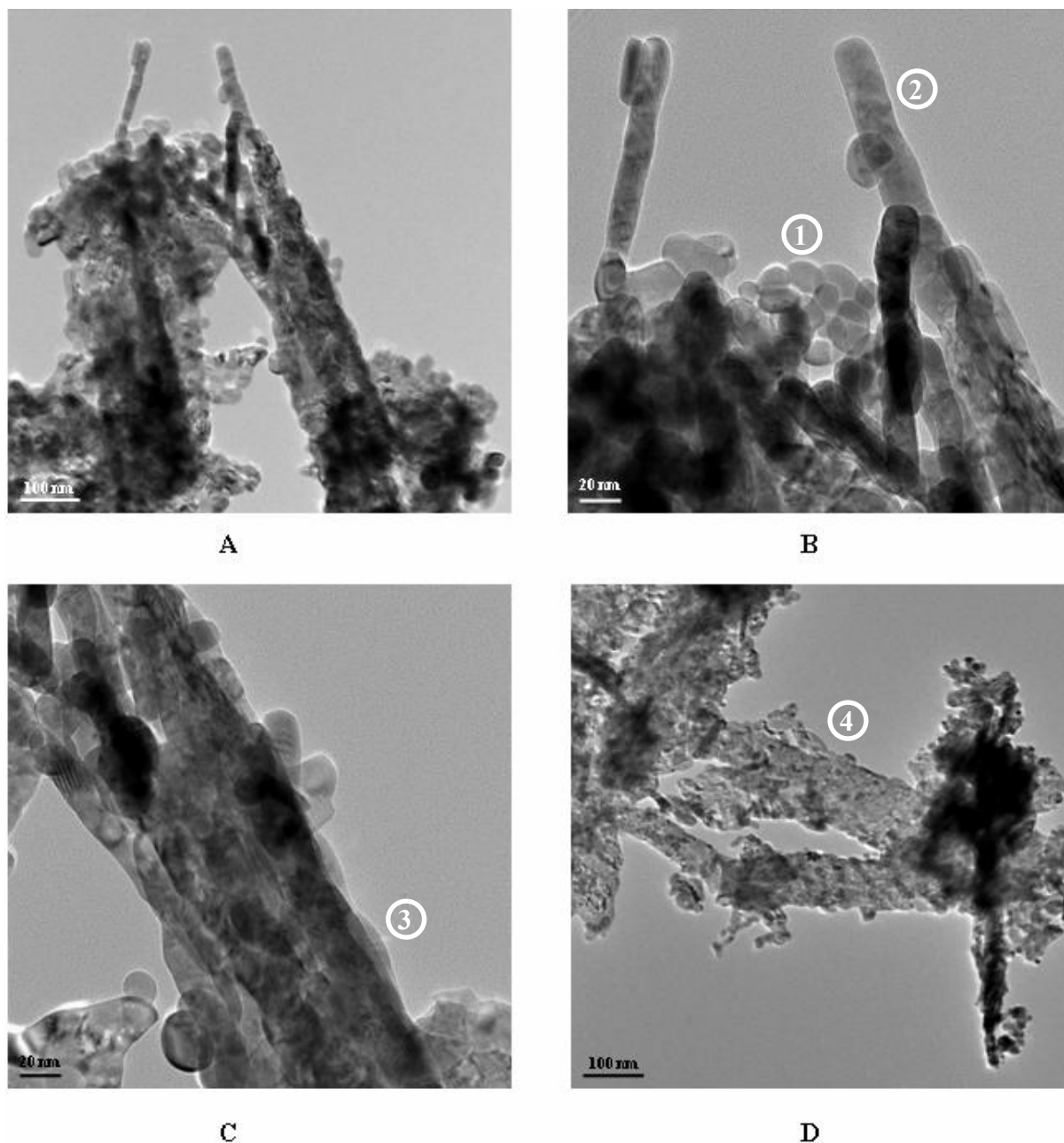


C



D

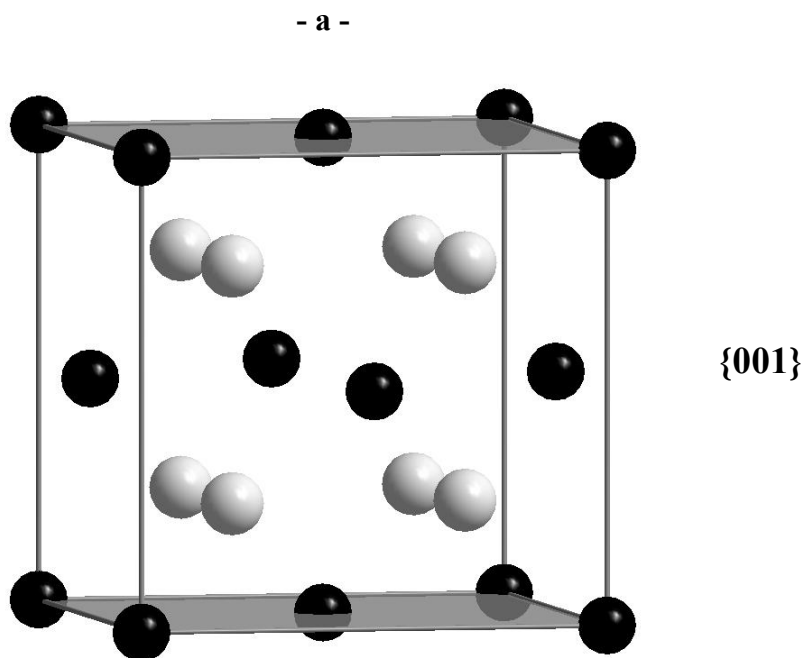
Figure IV-11 : Clichés de microscopie électronique à transmission haute résolution (200 kV) des particules des échantillons Ce1B. [D : zoom du cliché C].

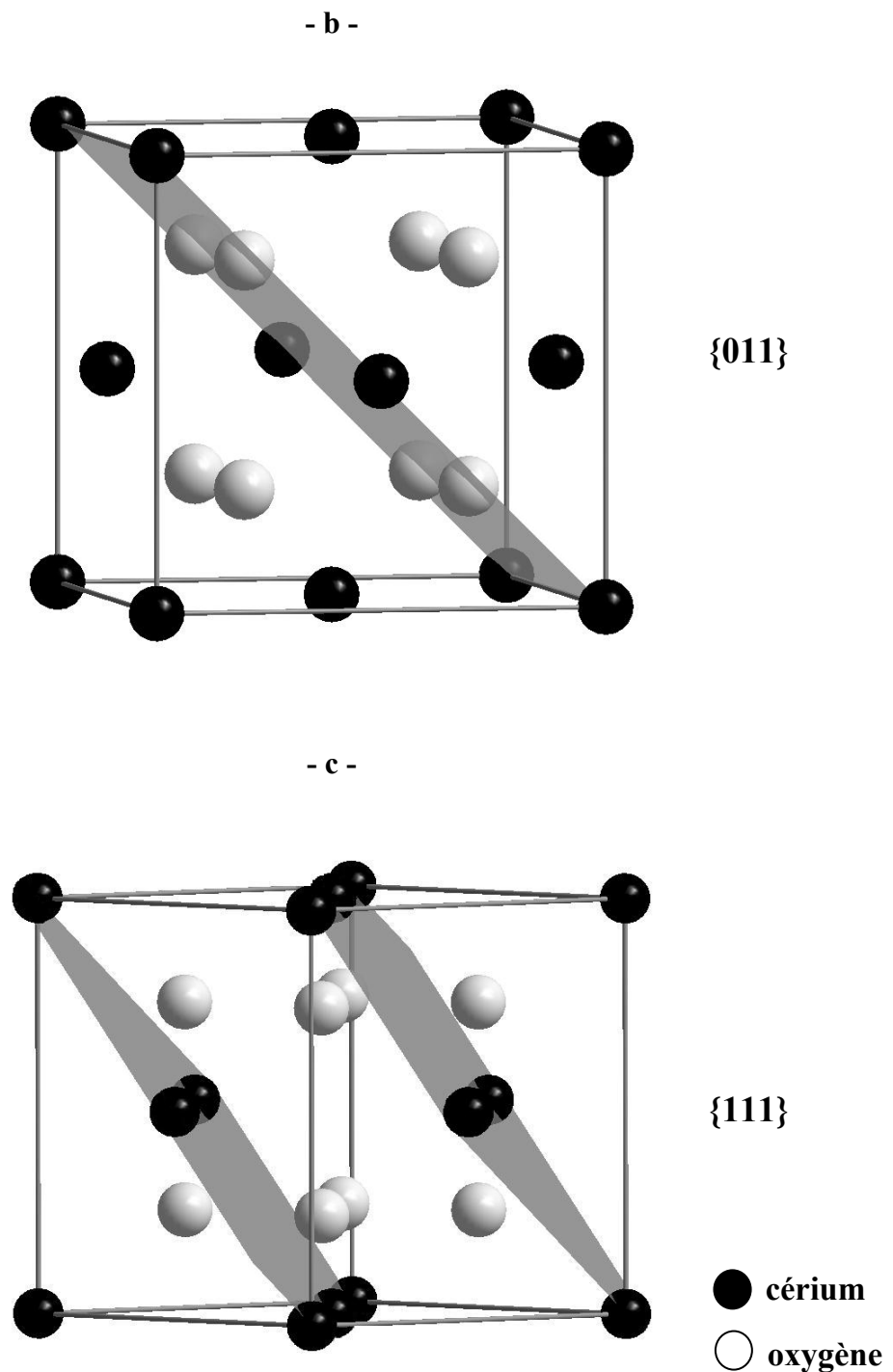


**Figure IV-12 : Clichés de microscopie électronique à transmission haute résolution (200 kV) des particules des échantillons Ce1C (1 : particules de morphologies diverses, 2 : bâtonnet unitaire, 3 : gros bâtonnet, 4 : plaquettes). [B et C : zooms du cliché A].**

La fluoration des échantillons entraîne la présence d'espèces ou de groupements de surface chargés  $Ce_2-F^0$ ,  $Ce_1-F^{-1/2}$  et  $Ce_3-F^{+1/2}$  en considérant la charge +4 des ions cérium et leur coordinence 8 (valence  $4/8 = +1/2$ ). D'après les représentations des plans  $\{001\}$ ,  $\{011\}$  et  $\{111\}$  de la structure de type fluorine sur la figure IV-13, l'entité bicoordinée est stabilisée sur le plan  $\{001\}$  et les deux autres espèces sur les plans  $\{011\}$  et  $\{111\}$ . Pour la synthèse d'oxydes de cérium en milieu alcalin ( $9 < \text{pH} < 14$ ), la détermination des constantes d'acidité

(MUSIC, chapitre I) montre que seules les espèces  $Ce_1-OH^{-1/2}$ ,  $Ce_2-OH^0$  et  $Ce_3-O^{-1/2}$  peuvent être stabilisées. Les groupements  $Ce_2-OH^0$  sont présents uniquement sur les plans  $\{001\}$  alors que les espèces  $Ce_1-OH^{-1/2}$  et  $Ce_3-O^{-1/2}$  apparaissent sur les plans  $\{111\}$  et  $\{011\}$ . Une variation de charges est ainsi observée sur ces plans en présence d'ions fluorures, puisqu'une des espèces fluorées stabilisées sur les plans  $\{111\}$  et  $\{011\}$  possède une charge positive ( $Ce_3-F^{+1/2}$ ), la charge des autres espèces moléculaires restant la même. Il en résulte de fortes variations de charges sur les plans  $\{011\}$  et  $\{111\}$ . L'attraction de ces plans par des forces électrostatiques entraîne une organisation bien particulière des domaines nanocristallins. Il faut enfin noter que les plans  $\{011\}$  contiennent à la fois des ions  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  mais également des anions  $O^{2-}/F^-$  alors que les plans  $\{001\}$  et  $\{111\}$  sont exclusivement cationiques (voir figure IV-13). La limitation de la croissance des plans de la famille  $\{011\}$  pourrait être alors due à la présence conjointe des ions  $F^-$  et  $O^{2-}$  ( $OH^-$ ) dans ce plan et hors du plan respectivement réduisant la charge de surface et les tensions interfaciales ( $Ce_3-F^{+1/2}$  et  $Ce_1-OH^{-1/2}$ ). En ce qui concerne les plans du type  $\{111\}$ , ils pourraient rester suffisamment chargés ( $Ce_3-O^{-1/2}$ ) et devraient alors croître de façon préférentielle.





*Figure IV-13 : Représentations des plans {001}, {011} et {111} dans la structure de type fluorine.*

Il faut souligner que la synthèse de l'oxyde de cérium à pH basique ( $\text{pH} > 12,5$ ) en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  mais en l'absence d'ions fluorures conduit, après calcination à  $T = 600^\circ\text{C}$ , à un grand nombre de particules sans forme particulière et quelques bâtonnets. Ainsi c'est bien

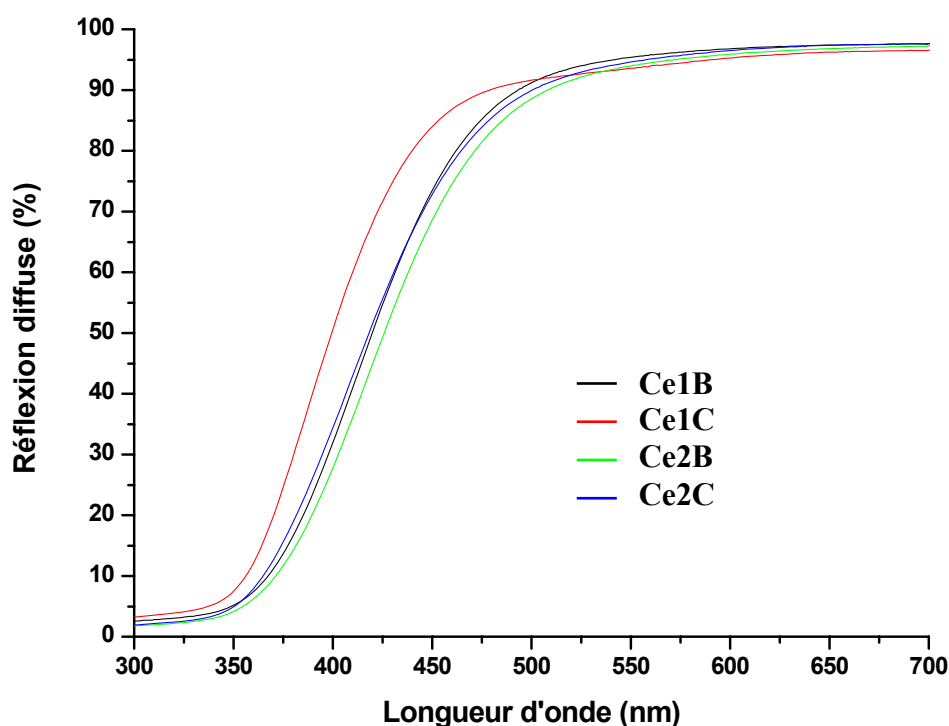
la présence combinée des ions fluorures et du peroxyde d'hydrogène qui contribue à la genèse de ces plaquettes constituées de nanodomains présentant la même orientation. L'oxydation des ions  $\text{Ce}^{3+}$  en ions  $\text{Ce}^{4+}$  crée des différences de charges au niveau des plans  $\{111\}$ ,  $\{110\}$  et  $\{001\}$  et les ions  $\text{F}^-$  qui présentent une plus forte affinité pour les cations  $\text{Ce}^{3+}$  contribuent également à faire évoluer les charges des plans  $\{111\}$  et  $\{110\}$  ( $\text{Ce}_3\text{-O}^{-1/2} \rightarrow \text{Ce}_3\text{-F}^{+1/2}$ ) permettant l'interaction électrostatique de nanodomains en majorité autour des plans  $\{110\}$ . Par ailleurs, les ions  $\text{F}^-$ , les groupements hydroxyles voire les ions  $\text{O}^{2-}$  sont plus accessibles au niveau des plans  $\{001\}$  et  $\{111\}$  (figure IV-13). L'absence d' $\text{H}_2\text{O}_2$  ou d'ions  $\text{F}^-$  dans la solution et au niveau du précipité va conduire après calcination à l'air à des particules présentant des densités de charges de surface au niveau notamment des plans  $\{111\}$  et  $\{001\}$  quasi-identiques. L'observation des nanoparticules synthétisées avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  en milieu basique et calciné à  $600^\circ\text{C}$  en l'absence de fluor montre en effet la présence de particules et de bâtonnets mais l'absence totale de plaquettes. L'oxydation des ions  $\text{Ce}^{3+}$  par  $\text{H}_2\text{O}_2$  en milieu fortement basique, alors que la présence d'ions  $\text{F}^-$  entretient la valence III du cérium, provoque une situation contraignante où des variations notables de charges de surface vont conduire à l'association de plusieurs nanodomains, tous orientés selon le même axe de zone  $\langle 111 \rangle$ . Par ailleurs, autour de ces nanodomains légèrement désorientés, des microcontraintes associées à des lacunes sont probablement présentes.

### IV.8 Evolution des propriétés d'absorption dans la gamme UV-visible

Malgré un taux de fluor nettement plus élevé pour l'échantillon calciné à  $400^\circ\text{C}$  ( $\text{F}/\text{Ce} = 0,15$  pour Ce2B et  $\text{F}/\text{Ce} = 0,03$  pour Ce2C), aucune différence notable au niveau de la morphologie des particules n'a été détectée entre les échantillons Ce2B et Ce2C. Seul un accroissement de taille avec l'augmentation de la température de calcination est observé. Les spectres de réflexion diffuse des échantillons représentés sur la figure IV-14 illustrent l'évolution des propriétés d'absorption dans l'UV-visible. Entre les échantillons Ce2B et Ce2C, le front d'absorption se déplace vers les plus petites longueurs d'onde (blueshift) lorsque la température de calcination croît c'est-à-dire lorsque la taille des particules augmente. Cette évolution du gap optique ne peut pas s'expliquer par la taille des particules puisque l'effet inverse (redshift) est attendu lorsque la taille des particules devient plus importante.<sup>14,15</sup> Des changements au niveau de la liaison chimique doivent donc être considérés afin de mieux appréhender une telle évolution des propriétés d'absorption.



L'échantillon à 400°C présente un taux important d'ions fluorures doublement coordonnés avec les ions  $\text{Ce}^{4+}$  comme le montrent les expériences de RMN du  $^{19}\text{F}$ . Ces ions fluorures se situent donc à la surface des particules. Il a par ailleurs été montré qu'un traitement thermique sous argon de cet échantillon conduit à la formation d'un mélange de phases  $\text{CeO}_2$  + oxyfluorure de cérium III, ce dernier pouvant se décrire à partir de couches oxygénées et fluorées de part et d'autre des atomes de cérium. Lorsque la température de calcination augmente, de 400 à 600°C, le départ des ions fluorures ainsi que des ions hydroxyles et des molécules d'eau contribue à la création de lacunes et la mobilité des ions augmente, la migration des ions  $\text{F}^-$  étant ainsi favorisée. A 600°C, des ions fluorures vont donc être stabilisés au sein du réseau. Le caractère ionique de la liaison devient alors plus prononcé ce qui contribue à augmenter le gap optique (blueshift).



**Figure IV-14 : Spectres de réflexion diffuse des  $\text{CeO}_2$  fluorés calcinés à 400°C et à 600°C.**

L'étude par RMN du  $^{19}\text{F}$  de l'échantillon Ce1C montre la présence d'une ou plusieurs raies très larges dont les déplacements chimiques sont en accord avec une coordinence des ions fluorures inférieure à 4. Comme pour les échantillons préparés sans  $\text{H}_2\text{O}_2$ , un déplacement du front d'absorption vers les plus petites longueurs d'onde est observé lorsque la température de calcination augmente (figure IV-14). Cependant la variation du gap optique

entre les échantillons Ce1B et Ce1C est beaucoup plus prononcée qu'entre les échantillons Ce2B et Ce2C. Il a déjà été mentionné que l'augmentation de la température de 400 à 600°C accroît la mobilité des ions au sein du réseau et contribue à la création de lacunes anioniques et cationiques. Néanmoins, la diffusion se fait probablement plus facilement au sein des plaquettes orientées suivant l'axe de zone  $\langle 111 \rangle$  et constituées de nanodomains. Ces désorientations locales peuvent être associées à la présence de défauts comme les lacunes anioniques ou cationiques à l'origine du taux élevé de microcontraintes de ces échantillons préparés avec  $H_2O_2$  (tableau IV-2, paragraphe IV-4-a). En effet, lorsque la température augmente, le départ des ions hydroxyles et des molécules d'eau favorise la diffusion des ions  $F^-$  et donc la création de lacunes anioniques et cationiques résultant de la migration des ions en accord avec l'équation d'électroneutralité. La migration des ions fluorures entraîne ainsi une ionicité plus marquée des liaisons chimiques Ce-X et par conséquent un gap optique à plus haute énergie. Grâce à la stabilisation de défauts tels que les lacunes anioniques mais également les lacunes cationiques, la coordinence des ions  $Ce^{4+}$  se trouve donc réduite au sein du réseau et les liaisons Ce-O deviennent probablement plus courtes. Il a été reporté dans le chapitre II relatif à l'évolution des propriétés d'absorption optiques du système  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x-y/2}F_y$ , que le gap optique du composé  $SrCeO_3$  dans lequel les ions cérium sont en coordinence octaédrique avec des distances Ce-O de 2,25 Å apparaît à plus haute énergie (3,5 eV) que le gap optique de la cérine pure  $CeO_2$  (3,2 eV) où les ions  $Ce^{4+}$  sont en coordinence 8 avec des distances moyennes Ce-O de 2,34 Å. Ainsi une calcination à plus haute température conduit à une augmentation du gap optique pouvant être associée à une diminution de la coordinence des ions cérium et également à une distance moyenne Ce-O plus courte.

Ainsi, l'origine de la variation importante du gap optique dans le cas des échantillons traités avec  $H_2O_2$  en milieu basique fluoré trouve une explication dans la stabilisation autour de ces nanodomains en interactions électrostatiques les uns par rapport aux autres, de défauts ponctuels ou lacunes dont la proportion devient importante, réduisant probablement la densité de la cérine ainsi que la coordinence du cérium tétravalent.

Pour résumer, l'absence de peroxyde d'hydrogène au sein d'une solution basique fluorée contenant du cérium trivalent permet après calcination du précipité, de limiter la présence de bâtonnets et empêche la formation de plaquettes. Cependant des particules hexagonales facettées sont en proportion majoritaire dans ces échantillons où les ions fluorures diffusent dans le réseau lorsque la température de calcination augmente. L'effet de l'agent oxydant en milieu basique devient drastique au niveau de la morphologie des particules et des propriétés optiques. Lorsque la température de calcination augmente, la

diffusion des ions fluorures dans le réseau conditionnée par la morphologie et l'orientation des particules devient très importante et est dans ce cas très favorable pour des plaquettes constituées de nanodomains légèrement désorientés les uns par rapport aux autres. Il en résulte des liaisons Ce-X plus ioniques et par conséquent un blueshift nettement plus prononcé entre les échantillons Ce1B et Ce1C qu'entre les échantillons Ce2B et Ce2C (figure IV-14).

### IV.9 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons pu présenter de nouveaux composés originaux à base de cérium et de fluor. L'environnement local des ions fluorures a été étudié par RMN du fluor et montre une majorité d'ions  $F^-$  en coordinence 2. Ces matériaux, de par leurs propriétés optiques, semblent prometteurs en particulier en ce qui concerne les échantillons préparés avec du peroxyde d'hydrogène. Cette étude a permis tout d'abord de mettre en évidence une corrélation morphologie - propriétés optiques et ensuite de l'expliquer par la création de défauts ponctuels au sein du réseau de la cérine de type lacunes, contribuant à la formation de cérine moins dense, probablement de plus faible indice de réfraction si on se réfère à la relation de Gladstone-Dale et d'une liaison  $Ce^{4+} - O^{2-}(F^-)$  à caractère plus ionique. Enfin, la formation d'un oxyfluorure de cérium III de structure rhomboédrique (groupe d'espace  $R\bar{3}m$ ) a pu être observée par traitement thermique sous argon de l'oxyfluorure de cérium IV synthétisé sans  $H_2O_2$  et calciné à  $400^\circ C$ .

Références bibliographiques

- [1] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *J. Appl. Cryst.* **1987**, *20*, 79-83.
- [2] V. Perebeinos, S. W. Chan, F. Zhang, *Solid State Commun.* **2002**, *123*, 295-297.
- [3] X. D. Zhou, W. Huebner, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 3512-3514.
- [4] S. Tsunekawa, R. Sahara, Y. Kawazoe, K. Ishikawa, *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *152*, 53-56.
- [5] J. P. Besse, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, *8*, 3095-3098.
- [6] A. K. Tyagi, *J. Mater. Sci. Lett.* **1995**, *14*, 1502-1504.
- [7] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **1951**, *4*, 231-236.
- [8] T. Petzel, V. Marx, B. Hormann, *J. Alloys Compounds* **1993**, *200*, 27-31.
- [9] U. Roether, Inauguraldissertation, Universität Freidberg **1967**.
- [10] L. Beaury, J. Derouet, J. Hölsä, M. Lastusaari, J. Rodriguez-Carvajal, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 1039-1043.
- [11] P. Ratnasamy, D. Srinivas, C. V. V. Satyanarayana, P. Manikandan, R. S. S. Kumaran,; M. Sachin, V. N. Shetti, *Journal of Catalysis* **2004**, *221*, 455-465.
- [12] B. Bureau, G. Silly, J. Emery, J.-Y. Buzaré, *Chem. Phys.* **1999**, *249*, 89-104.
- [13] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Cryst. B* **1985**, *41*, 244-247.
- [14] S. Tsunekawa, T. Fukuda, A. Kasuya, *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 1318-1321.
- [15] S. Tsunekawa, J-T. Wang, Y. Kawazoe, A. Kasuya, *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 3654-3656.



## Conclusion générale

Ce travail s'est articulé autour de la synthèse et de la caractérisation de nouveaux matériaux divisés présentant des propriétés d'absorption dans l'UV. La précipitation d'hydroxydes en milieu fortement basique ( $\text{pH} > 12$ ) suivie d'une calcination à 400 ou 600°C conduit à la formation de particules d'une taille de l'ordre de la dizaine de nanomètres et présentant une bonne homogénéité cationique. En milieu fluoré, cette voie de synthèse a, par ailleurs, permis de stabiliser des ions fluorures dans des réseaux de type fluorine à base de cérium avec des taux qui varient selon la nature des cations substituants. Trois séries de composés mixtes à base de cérium ont été préparées. Les ions divalents ( $\text{Ca}^{2+}$ ) ont été substitués aux ions  $\text{Ce}^{4+}$  conduisant à la formation de composés de formule générale  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x-y/2}\text{F}_y$ . La substitution des ions tétravalents ( $\text{Sn}^{4+}/\text{Zr}^{4+}$ ) aux ions cérium a également été réalisée pour obtenir les composés de type  $\text{Ce}_{1-x-y}\text{Ca}_x(\text{Sn}/\text{Zr})_y\text{O}_{2-x-w/2}\text{F}_w$ . Dans certains cas où le taux de calcium est faible voire nul ou encore lorsque le taux d'ions  $\text{Sn}^{4+}$  ou  $\text{Zr}^{4+}$  est très élevé, les ions  $\text{Na}^+$  provenant de la solution de soude utilisée pour la précipitation et la régulation du pH peuvent aussi être substitués aux ions  $\text{Ce}^{4+}$ . Enfin, des oxyfluorures à base de cérium tétravalent uniquement ont été synthétisés.

L'introduction des ions  $\text{Ca}^{2+}$  dans la cérine, a montré une limite de solubilité proche de  $\text{Ca}/\text{Ce} = 0,41$  pour les oxydes comme pour les oxyfluorures. Cependant, dans le cas des oxyfluorures à base de cérium et de calcium, un temps de maturation d'environ 20h a été nécessaire pour stabiliser les ions fluorures tout en évitant la formation de la phase  $\text{CaF}_2$ . Dans ces conditions, la composition limite correspond à  $\text{Ce}_{0,71}\text{Ca}_{0,29}\text{O}_{1,59}\text{F}_{0,24}$ . Quatre environnements différents ont été définis pour les ions fluorures grâce à la RMN du fluor :  $\text{FCa}_4$ ,  $\text{FCa}_3\text{Ce}_1$ ,  $\text{FCa}_2\text{Ce}_2$  et  $\text{FCa}_1\text{Ce}_3$ . Les résultats expérimentaux couplés au modèle semi-empirique de B. Bureau ont permis de proposer une loi reliant le déplacement chimique aux distances Ce-F et Ca-F pour chaque type d'environnement avec une coordinence tétraédrique des ions fluorures. Enfin, une ségrégation des ions  $\text{F}^-$  autour des ions alcalins ( $\text{Na}^+$ ) et alcalino-terreux ( $\text{Ca}^{2+}$ ) a pu ainsi être mise en évidence. Les propriétés d'absorption dans l'UV-visible associée au transfert de charges  $2p(\text{O}) \rightarrow 4f(\text{Ce})$  des oxydes et oxyfluorures modulées par le caractère plus ou moins électropositif des ions cérium engagés dans la liaison  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  évoluent en sens inverse. La fluoration conduit en effet à des composés avec un gap optique de plus grande énergie dû au caractère très électronégatif des ions fluorures qui

entraîne non seulement une stabilisation de la bande de valence mais traduit aussi le caractère plus électropositif des ions  $\text{Ce}^{4+}$  comparativement à la cérine pure.

Du fait de leur électronégativité plus forte, les ions  $\text{Zr}^{4+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$  substitués aux ions  $\text{Ce}^{4+}$  dans la cérine, limitent la stabilisation des ions  $\text{F}^-$  au sein du réseau. Cependant, malgré une électronégativité plus forte de l'étain, celui-ci, du fait d'une certaine affinité avec les ions calcium permet de fixer via les ions  $\text{Ca}^{2+}$  davantage d'ions fluorures que dans les composés contenant du zirconium. La fluoration des oxydes à base de cérium, calcium et zirconium avec des taux élevés en calcium et zirconium conduit à la formation de la phase  $\text{CaF}_2$  ce qui laisse supposer une ségrégation des ions  $\text{Zr}^{4+}$  et des ions  $\text{Ca}^{2+}$  dans le composé. L'étude de l'environnement local des ions  $\text{Sn}^{4+}$  montre une certaine covalence des liaisons  $\text{Sn-O(F)}$  associée probablement à une coordinence supérieure à 6 de ces ions, comme le montrent les études RMN et Mössbauer. La diminution du gap optique de ces composés par rapport aux composés  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x-y/2}\text{F}_y$  a également été expliquée par la réduction du caractère ionique de la liaison  $\text{Ce}^{4+}\text{-O}^{2-}$ .

La synthèse des oxyfluorures à base de cérium uniquement a permis d'obtenir, en fonction des conditions de synthèse oxydantes ou non (présence ou non d' $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et de la température de calcination, divers taux de fluor, morphologies et tailles de particules. D'excellentes propriétés d'absorption dans l'UV ont été obtenues pour ces composés avec un déplacement du gap optique vers l'UV. Ces propriétés sont fortement corrélées à la morphologie singulière des particules, à la migration des ions  $\text{F}^-$  et à la création de lacunes. Ces résultats apparaissent très prometteurs pour contrôler l'évolution du gap optique. Par ailleurs, une nouvelle phase correspondant à un oxyfluorure de cérium III a été révélée par traitement thermique sous argon d'un oxyfluorure de cérium IV.

Ainsi la forte affinité du fluor pour le calcium a permis de stabiliser des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{F}^-$  en substitution au sein de la cérine. L'ion  $\text{Mg}^{2+}$  de plus petite taille que l'ion  $\text{Ca}^{2+}$  pourrait alors jouer un rôle similaire mais le domaine de solubilité devrait être, pour des raisons stériques, radicalement différent. Qu'en est il alors de l'affinité des ions fluorures pour les ions  $\text{Zn}^{2+}$  pour lesquels des substitutions au sein de  $\text{CeO}_2$  ont été annoncées dans la littérature? Par ailleurs, il serait particulièrement intéressant d'optimiser les conditions de synthèse dans le cas des oxyfluorures de cérium présentés dans ce mémoire, afin de mieux contrôler la morphologie des particules et d'obtenir des matériaux plus homogènes. On pourra se placer notamment dans des conditions de précipitation homogène en travaillant par voie hydrothermale (bombe Parr, synthèse assistée par micro-onde). Les concentrations en sels et

en  $\text{H}_2\text{O}_2$  seront aussi adaptées. Il sera notamment intéressant de stabiliser l'oxyfluorure de cérium III pur en augmentant dans la solution le taux de fluor.





## **Annexes**

<b>ANNEXE 1 : DIFFRACTION DES RAYONS X SUR POUDRE.....</b>	<b>181</b>
<b>ANNEXE 2 : RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN).....</b>	<b>185</b>
<b>ANNEXE 3 : SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER .....</b>	<b>189</b>



# Annexe 1

## Diffraction des rayons X sur poudre

- Principe général

La diffraction des rayons X est une technique d'identification des phases cristallines (symétrie, groupe d'espace, paramètres de maille) qui fournit des informations sur la taille, les défauts ou encore la forme des domaines cristallins. Le faisceau de rayons X d'une source  $\text{CuK}_\alpha$  qui frappe un cristal ou une poudre cristallisée est diffracté par chaque famille de plans atomiques dès que la condition de Bragg est remplie :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

avec  $d$  = distance inter-réticulaire

$\theta$  = angle d'incidence des rayons X

$\lambda$  = longueur d'onde du faisceau

Il en résulte des pics de diffraction sur un diffractogramme dont la position en degré  $2\theta$  dépend de la distance inter-réticulaire. Les pics de diffraction sont caractérisés par trois types de paramètres : la position, l'intensité et la forme des raies. Les intensités théoriques des faisceaux diffractés comportent l'information sur les atomes contenus dans la maille et s'expriment par :

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 = F_{hkl} \times F_{hkl}^*$$

où  $F$  est un nombre complexe appelé facteur de structure :

$$F_{hkl} = \sum_j N_j f_j e^{i2\pi(h'x_j + k'y_j + l'z_j)}$$

Avec  $N_j$  = nombre d'atomes de type  $j$

$f_j$  = facteur de diffusion atomique des atomes de type  $j$

$x_j, y_j, z_j$  = coordonnées réduites des atomes de type  $j$

La résolution de la diffraction des rayons X est limitée aux phases présentes avec une teneur supérieure à 5% en poids.

Les différents composés préparés ont été caractérisés par diffraction des rayons X à température ambiante. La préparation des échantillons consiste à placer la poudre, préalablement tamisée, dans une plaquette en aluminium et à la tasser en favorisant l'orientation aléatoire des cristallites. L'analyse des diffractogrammes consiste à comparer le diagramme expérimental et le diagramme calculé (soit par affinement de type Le Bail, soit par affinement de type Rietveld) en utilisant la minimisation par la méthode des moindres carrés.

- Affinement de type Le Bail (profile matching)

La méthode de type Le Bail permet de positionner les raies et de vérifier le groupe d'espace sans prendre en compte les atomes de la maille. Cette approche aboutit à la détermination des paramètres de maille et des modules des facteurs de structure à partir de l'estimation des intensités diffractées. Il faut pour réaliser cet affinement connaître au préalable le groupe d'espace du composé et la valeur approximative des paramètres de maille. Le fond continu est modélisé par un polynôme d'ordre 5 et la forme des pics par une fonction de Pseudo-Voigt (PV) qui consiste en une combinaison linéaire d'une fonction gaussienne (G) et d'une fonction lorentzienne (L).

$$PV = \eta L + (1-\eta)G \quad (0 \leq \eta \leq 1)$$

La largeur d'un pic de diffraction résulte de trois contributions : la fonction instrumentale de l'appareillage concerné, la taille moyenne des domaines cohérents et enfin les microcontraintes. Avec la fonction 5 du programme FULLPROF, trois contributions gaussiennes isotropes décrivent la largeur à mi-hauteur H du pic de diffraction.

$$H^2 = (U+DST^2)\tan^2\theta + V\tan\theta + W + IG/\cos^2\theta = H_{ins}^2 + H_1^2 + H_d^2$$

Cependant cette fonction fait une approximation puisqu'en général la forme des raies n'est jamais purement gaussienne ( $\eta \neq 0$ ). La fonction instrumentale  $H_{ins}$  est donnée par la loi de Caglioti ( $H_{ins}^2 = U\tan^2\theta + V\tan\theta + W$ ).  $H_1^2 = IG/\cos^2\theta$  correspond à la contribution gaussienne associée à la taille des cristallites et  $H_d^2 = DST^2\tan^2\theta$  à la contribution gaussienne due aux microcontraintes.

Dans notre cas où les raies de diffraction sont très larges, la méthode 7 du programme FULLPROF dite fonction de Thompson-Cox-Hastings est utilisée. Celle-ci permet de déterminer la taille des cristallites et les microcontraintes au sein du réseau en considérant les contributions gaussiennes ( $H_G$ ) mais également lorentziennes ( $H_L$ ) des trois sources

d'élargissement d'un pic. La largeur à mi-hauteur d'une raie de diffraction s'exprime alors par les relations :

$$H^2_G = (U+DST^2)\tan^2\theta + V\tan\theta + W + IG/\cos^2\theta$$

$$H_L = X\tan\theta + Y\cos\theta$$

- Affinement de type Rietveld

L'affinement du profil par la méthode de type Rietveld réalisé sur certains de nos échantillons est une technique qui tient compte des contraintes structurales. Plusieurs paramètres structuraux peuvent ainsi être déterminés comme la position des atomes dans la structure, les taux d'occupation des atomes pour chaque site et les coefficients d'agitation thermique  $B_{iso}$  des atomes. Cet affinement nécessite une connaissance approchée de la structure cristalline du composé mais également la nature des atomes qui constituent la maille, les électrons étant impliqués dans la diffraction et intervenant dans l'expression des facteurs de structure. La qualité de l'affinement c'est à dire le bon accord entre les diffractogrammes calculé et expérimental est estimée à l'aide des facteurs de désaccord  $R_p$ ,  $R_{wp}$  et  $R_{Bragg}$  :

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{iobs} - y_{icalc}|}{\sum_i y_{iobs}} ; \quad R_{wp} = \left[ \frac{S}{\sum_i w_i y_{iobs}^2} \right]^{1/2} ; \quad R_{Bragg} = \frac{\sum_k |I_{kobs} - I_{kcalc}|}{\sum_k I_{kobs}}$$

avec  $S = \sum_i w_i (y_{iobs} - y_{icalc})^2$  et  $w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$

$i$  = nombre du pas de mesure

$y_{iobs}$  = nombre de coups observés au pas  $i$

$y_{icalc}$  = nombre de coups calculés au pas  $i$

$k$  = numéro de la réflexion considérée

$\sigma_i$  = écart type sur  $y_i$

$I_{kobs}$  = intensité observée estimée de la raie de diffraction  $k$

$I_{kcalc}$  = intensité calculée de la raie  $k$  (surface théorique de la raie de diffraction  $k$ )

Le facteur  $R_{Bragg}$  est le paramètre le plus significatif pour rendre compte de l'affinement des paramètres structuraux.

## Diffraction des rayons X sur poudre

---

$cR_p$  et  $cR_{wp}$  sont des facteurs de reliabilité plus significatifs que  $R_p$  et  $R_{wp}$  pour juger de la validité de l'affinement du profil,  $y_{iobs}$  n'incluant pas le fond continu.

$$cR_p = \frac{\sum_i |y_{iobs} - y_{icalc}|}{\sum_i |y_{iobs} - y_{ib}|} \quad ; \quad cR_{wp} = \left[ \frac{S}{\sum_i w_i (y_{iobs} - y_{ib})^2} \right]^{1/2}$$

$y_{ib}$  = nombre de coups observés au pas  $i$  attribués au fond continu.

## Annexe 2

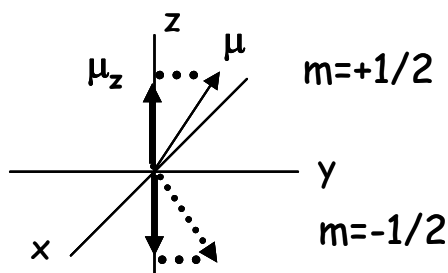
### Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La résonance magnétique nucléaire est une technique de spectroscopie qui s'applique à de nombreux états de la matière (liquide, solide, gaz, cristaux liquides...). Cette méthode est une sonde locale puisqu'elle permet d'étudier la réponse des noyaux de certains atomes soumis à un champ magnétique statique fort  $B_0$  et sollicités par un champ de radiofréquence  $B_1$  avec  $\|\vec{B}_1\| \ll \|\vec{B}_0\|$ . Tous les noyaux  ${}^A_ZX$  sont dotés d'un spin nucléaire  $I$  qui peut être nul ( $A$  et  $Z$  pairs), entier ( $A$  pair,  $Z$  impair) ou demi-entier ( $A$  impair). Lorsque le spin nucléaire est non nul, un moment cinétique lui est associé créant ainsi un moment magnétique de spin  $\vec{\mu}$ .

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$$

où  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique caractéristique de chaque noyau.

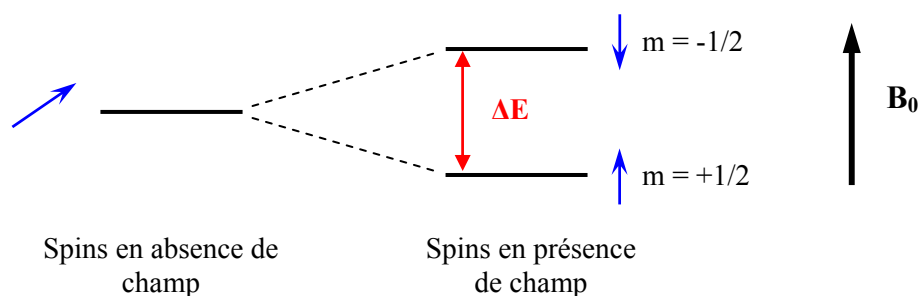
Prenons le cas d'un atome possédant un spin nucléaire  $I = 1/2$ , ce qui implique deux états de spin  $m = +1/2$  et  $m = -1/2$  (figure 2-1).



**Figure 2-1 : Représentation du moment magnétique  $\mu$  dans le repère  $(x,y,z)$  et de sa projection selon l'axe  $z$ .**

Lorsqu'un champ magnétique statique  $B_0$  est appliqué au système, il y a levée de dégénérescence des états de spin (effet Zeeman) donnant lieu à deux niveaux d'énergie différente ( $E = -m\hbar\gamma B_0$ ) (figure 2-2).





**Figure 2-2 : Représentation de la levée de dégénérescence des états de spin pour un spin nucléaire  $I = \frac{1}{2}$ .**

La différence d'énergie  $\Delta E$  entre ces deux niveaux s'exprime donc par la relation de Bohr :

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 = h\nu_0 \quad (\nu_0 = \text{fréquence de Larmor})$$

La RMN consiste à faire passer le moment magnétique nucléaire d'un état d'énergie (le plus faible) à l'autre (le plus élevé). La transition de l'état magnétique  $m = +1/2$  vers l'état  $m = -1/2$  correspond à un basculement du vecteur moment magnétique et nécessite l'application d'un champ magnétique alternatif  $B_1$  perpendiculaire à  $B_0$ . La transition a lieu lorsque le champ  $B_1$  tourne à la même fréquence  $\nu$  de rotation que les moments magnétiques  $\mu$  c'est-à-dire à la fréquence de Larmor du noyau considéré. Cet effet appelé la résonance s'observe donc quand :

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

A l'état solide, l'échantillon possède un nombre de degrés de liberté très réduit par rapport à l'état liquide. Les différentes interactions anisotropes qui interviennent dans le solide sont l'anisotropie de déplacement chimique, l'interaction dipolaire et l'interaction quadrupolaire. Le spectre RMN devient alors plus compliqué et peu exploitable comparativement à la RMN du liquide. En effet, les raies s'élargissent considérablement en raison de ces différentes interactions anisotropes qui ne sont moyennées par aucun mouvement comme ceci est le cas à l'état liquide.

Dans un échantillon, le noyau atomique subit le mouvement des électrons dans son environnement. Cet effet appelé blindage entraîne un changement de la fréquence de résonance magnétique par rapport à la fréquence  $\nu_{\text{réf}}$  d'une substance de référence. Ce changement de fréquence est appelé le déplacement chimique  $\delta$ . Le noyau considéré ne voit plus  $B_0$  mais  $B_0$  corrigé d'un terme  $\sigma$  appelé coefficient ou constante d'écran.

$$\delta(\text{ppm}) = \frac{\nu_0 - \nu_{\text{réf}}}{\nu_{\text{réf}}} \cdot 10^6 \quad \text{avec} \quad \nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} (1 - \sigma)$$

En RMN du liquide,  $\sigma$  est un scalaire alors qu'en RMN du solide,  $\sigma$  est un tenseur de rang 3 donnant ainsi lieu non plus à une raie mais à plusieurs raies.

L'interaction dipolaire est une interaction spatiale qui intervient en général entre spins voisins. Si la distance entre deux noyaux magnétiquement actifs est assez faible, il y a interaction dipolaire ce qui entraîne la présence de raies supplémentaires sur le spectre RMN (deux fréquences  $\nu_1$  et  $\nu_2$  au lieu d'une fréquence  $\nu_a$  dans le cas de deux noyaux de spins identiques ; ceci se traduit au niveau du spectre par deux pics fins dans le cas d'un cristal et par un doublet dit de Pake lorsque la RMN est réalisée sur une poudre où toutes les orientations des particules sont possibles).

Enfin, il existe également l'interaction quadrupolaire qui intervient pour les noyaux dont le spin est supérieur à  $\frac{1}{2}$ . Cette interaction a lieu entre le moment quadripolaire  $Q$  qui définit la distribution de charges dans le noyau et les gradients de champ électrique locaux. Là encore, les transitions entre les différents états magnétiques donnent lieu à plusieurs raies compliquant le spectre et ce d'autant plus lorsque l'analyse RMN est menée sur une poudre.

La rotation à l'angle magique (MAS : Magic Angle Spinning) est une technique de haute résolution en RMN du solide pour éliminer artificiellement les effets d'anisotropie de ces interactions au premier ordre. Ceci permet alors de se rapprocher des conditions d'enregistrement des spectres de RMN en phase liquide. Cette technique consiste à placer l'échantillon dans un rotor en rotation rapide autour d'un axe incliné par rapport à la direction du champ  $B_0$  d'un angle  $\theta$  tel que  $3\cos^2\theta - 1 = 0$  ( $\theta = 54,7^\circ$ ) comme représenté sur la figure 2-3. Si les interactions sont supérieures à la vitesse de rotation du rotor, il apparaît sur le spectre un peigne de bandes de rotation régulièrement espacées autour de la raie centrale  $\delta_{\text{iso}}$ . La vitesse de rotation du rotor se mesure entre deux bandes de rotation successives.

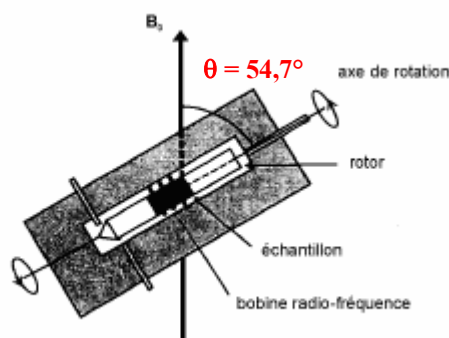


Figure 2-3 : Représentation d'une sonde MAS.



## Annexe 3

### Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer ou le phénomène de résonance gamma nucléaire est une technique d'analyse basée sur l'émission et l'absorption sans recul de photons gamma. La dénomination sans recul signifie que la perte d'énergie par dissipation dans le réseau cristallin lors de la réémission des photons gamma est nulle. Cette technique est une sonde nucléaire réservée à quelques dizaines de noyaux parmi les plus lourds du tableau périodique. Peuvent être cités entre autres  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$  et  $^{125}\text{Eu}$ . Elle permet d'étudier l'environnement local des noyaux qu'elle affecte et donne des renseignements sur l'état de vibration, la densité électronique, et le moment magnétique du noyau concerné. Il est alors possible de connaître l'état de valence, le nombre de coordination, le type d'environnement et sa déformation ou encore la température d'ordre magnétique des atomes correspondants dans le réseau cristallin.

Le phénomène de résonance gamma nucléaire se produit dans un solide lorsque l'énergie d'un photon  $\gamma$  émis par la désintégration d'un noyau spécifique correspond à l'énergie de transition électronique du noyau absorbeur qui par absorption du photon  $\gamma$  passe de l'état fondamental d'énergie  $E_0$  à un état excité d'énergie  $E_1$ . Le spectromètre Mössbauer est donc constitué d'une source de rayons  $\gamma$  (émetteur), d'un échantillon (absorbeur) et d'un détecteur. La source qui émet un rayonnement continu et monochromatique d'énergie  $E_0$  est déplacée par oscillations. L'énergie émise varie donc par effet Doppler autour d'une énergie de transition nucléaire bien précise.

Lors de l'émission d'un photon  $\gamma$ , le noyau d'un atome libre au repos doit reculer en raison de la conservation de l'impulsion. L'énergie du photon  $\gamma$  émis devient donc plus petite que l'énergie de la transition nucléaire d'une quantité correspondant à l'énergie de recul et devient alors trop faible pour que le photon soit réabsorbé par le noyau d'un atome identique. Il n'y a donc pas d'absorption résonante dans ce cas. Cependant dans les solides, en raison de la présence de liaisons fortes entre les atomes, l'énergie de recul est partagée entre tous les noyaux du cristal et devient donc négligeable face à l'énergie du rayonnement  $\gamma$ . L'émission d'un photon sans perte d'énergie devient donc possible. Il existe une probabilité finie  $f$  pour que la transition nucléaire se fasse sans excitation de phonons du réseau. La proportion  $f$  des

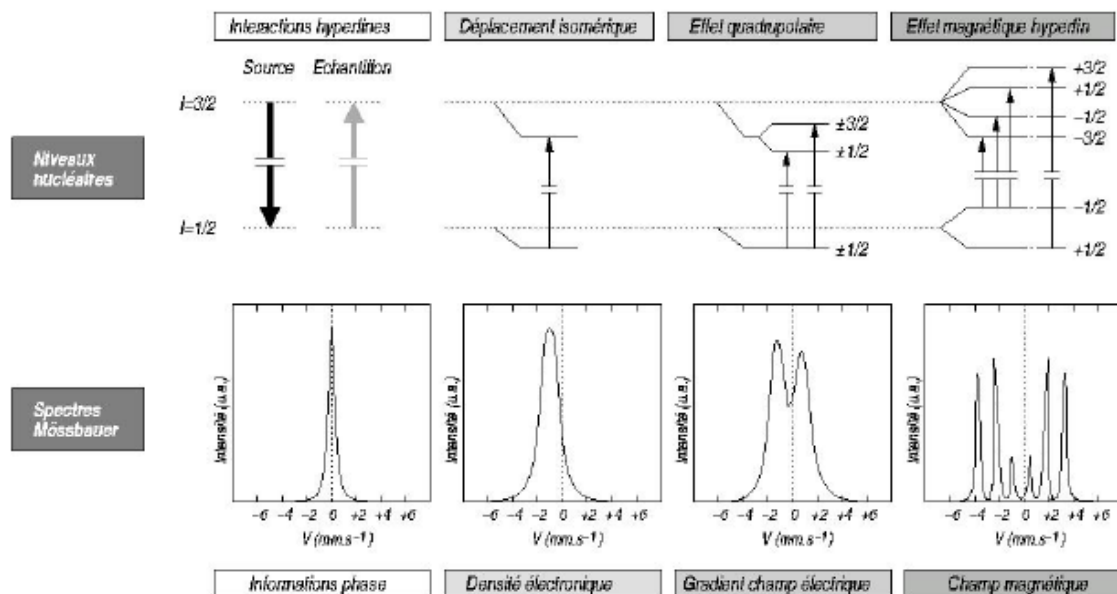
émissions sans recul appelé facteur de Lamb-Mössbauer dépend de la température et des énergies de vibration caractéristiques du solide.

Dans la matière, un noyau se trouve généralement dans un environnement électrique et magnétique créé par les électrons et les noyaux voisins. Ces effets sont à l'origine de perturbations des niveaux d'énergie nucléaires appelés interactions hyperfines. Ils entraînent des décalages en énergie ou une levée de dégénérescence des niveaux ce qui se traduit sur le spectre Mössbauer par un décalage des bandes d'absorption ou l'apparition de nouvelles bandes. La spectroscopie Mössbauer met en évidence trois types d'interactions hyperfines (figure 3-1) : le déplacement isomérique  $\delta$  ( $\text{mms}^{-1}$ ), l'effet quadrupolaire  $\Gamma$  ( $\text{mms}^{-1}$ ) et l'effet magnétique hyperfin  $H$  (T).

- le déplacement isomérique est directement relié à la densité électronique du noyau et décale l'énergie de tous les niveaux sans changer la forme du spectre lorsque les environnements électroniques du noyau émetteur et du noyau absorbeur sont différents. Ce décalage renseigne sur l'état de valence et de covalence ainsi que la coordinence de l'atome absorbeur.

- l'effet quadrupolaire résulte de l'interaction entre le moment quadripolaire (non nul si le spin  $I > \frac{1}{2}$ ) avec le gradient de champ électrique local engendré par une distribution asymétrique de la charge électronique du noyau résonant et des charges du réseau cristallographique. Il en résulte une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie excités. Ce paramètre hyperfin renseigne sur la symétrie et la distorsion des sites de l'atome absorbeur.

- l'effet magnétique hyperfin résulte de la polarisation de spin des électrons de cœur par les électrons de valence. Le champ magnétique hyperfin ainsi créé entraîne un dédoublement des niveaux énergétiques du noyau comparable à l'effet Zeeman. L'éclatement des raies étant directement proportionnel à l'induction magnétique des noyaux, il est possible grâce à cette technique d'analyse d'obtenir des informations sur le comportement magnétique des échantillons. Les transitions permises suivent la règle  $\Delta I = 1$  et  $\Delta m_I = 0, \pm 1$ .



**Figure 3-1 :** Représentation des effets des interactions hyperfines en spectroscopie Mössbauer pour un noyau de spin nucléaire  $I = \frac{1}{2}$ .

Dans le cas du noyau de l'étain ( $I = \frac{1}{2}$ ), seuls le déplacement isomérique et l'effet quadrupolaire interviennent. En effet, à l'état tétravalent comme à l'état divalent, l'étain ne possède pas d'électron célibataire susceptible d'induire une interaction magnétique dipolaire. Seules deux transitions sont donc observées sur le spectre Mössbauer des composés à base d'étain IV.



---

## Nouveaux oxydes et oxyfluorures divisés à base de cérium à propriétés anti-UV

---

Ce travail est relatif à la synthèse et la caractérisation structurale des oxydes  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x}$  et des nouveaux oxyfluorures  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x-y/2}F_y$ . Les oxydes  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x}$  ayant déjà fait l'objet de nombreuses études dans le cadre de l'absorption des rayonnements UV, l'originalité de ce travail consiste à introduire des ions  $Ca^{2+}$  et  $F^-$  au sein de la cérine  $CeO_2$  pour mener à des propriétés optiques intéressantes. La présence du fluor, du fait de son caractère fortement électro-négatif, contribue en effet à réduire la polarisabilité électronique du réseau et donc à abaisser l'indice de réfraction dans le domaine du visible par rapport aux oxydes à base de calcium et de cérium. L'environnement local des ions fluorures a été identifié grâce à la RMN du fluor. L'influence de cations tétravalents ( $Zr^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ) sur l'environnement local du cérium, sur le taux final de fluor et sur les propriétés physico-chimiques, est également présentée ainsi que la fluoration de l'oxyde de cérium IV.

Les propriétés d'absorption UV de ces composés sont évaluées et corrélées à la composition chimique et aux paramètres structuraux.

**Mots clés :** Cérium, Oxyde, Oxyfluorure, Fluorine, Diffraction des RX, RMN MAS  $^{19}F$ , Absorption dans l'UV.

---

## New divided Ce based oxides and oxyfluorides with UV shielding properties

---

This work deals with the synthesis and the characterization of  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x}$  oxides and new  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x-y/2}F_y$  oxyfluorides. The  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x}$  oxides are well known for their UV-shielding ability. Then, the original feature of this work is the incorporation of  $Ca^{2+}$  and  $F^-$  ions into ceria  $CeO_2$  leading to interesting optical properties. The strong electronegative character of  $F^-$  ions contributes to reduce the electronic polarizability of the network and then the refractive index in visible range compared to Ce-Ca based oxides.  $^{19}F$  NMR spectroscopy was used to study the local environment of fluoride ions. The cerium local environment, the final fluorine content and the physico-chemical properties depend also on the tetravalent cations ( $Zr^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ) partially substituted for  $Ce^{4+}$  cations. Finally, the fluorination of ceria is reported.

The UV-shielding properties of these compositions are evaluated and correlated to the chemical composition and to structural features.

**Key words :** Cerium, Oxide, Oxyfluoride, Fluorite, X-ray diffraction,  $^{19}F$  MAS NMR, UV shielding properties.