



**HAL**  
open science

# Influence de la morphologie d'oxydes à base de cérium sur les relations (micro)structures/propriétés

Cédric Féral-Martin

► **To cite this version:**

Cédric Féral-Martin. Influence de la morphologie d'oxydes à base de cérium sur les relations (micro)structures/propriétés. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2010. Français. NNT : 2010BOR14076 . tel-00558077

**HAL Id: tel-00558077**

**<https://theses.hal.science/tel-00558077>**

Submitted on 20 Jan 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



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



# THÈSE

PRÉSENTÉE A

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Cédric FERAL-MARTIN

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

**Influence de la morphologie d'oxydes à base de cérium sur les relations  
(micro)structures / propriétés**

Directeurs de recherche : M. A. Demourgues et M. J. Majimel

Soutenue le : 07 octobre 2010

Après avis de :

**M. Jean-Philippe JOLIVET**  
**M. Philippe-André BUFFAT**

Rapporteur  
Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

**M. Claude DELMAS**  
**M. Jean-Philippe JOLIVET**  
**M. Philippe-André BUFFAT**  
**M. Emmanuel ROHART**  
**M. Francisco CADETE SANTOS AIRES**  
**M. Jean ETOURNEAU**  
**M. Alain DEMOURGUES**  
**M. Jérôme MAJIMEL**

Président du Jury  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examinateur  
Examinateur  
Examinateur  
Co-directeur de thèse  
Co-directeur de thèse



*"La Nature agit toujours par les moyens qui sont les plus faciles de tous et les plus simples"*

**René Descartes (1596-1650)**

*"Toutes les sciences ont leur chimère, après laquelle elles courent, sans la pouvoir attraper; mais elles attrapent en chemin d'autres connaissances fort utiles"*

**Bernard le Bovier de Fontenelle (1657-1757)**

---



## *REMERCIEMENTS*

Ce travail de thèse a été effectué à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux. Je tiens à remercier dans ces premières pages tous ceux et celles qui ont participé à cette étude.

Tout d'abord, je remercie Mr. Claude Delmas, Directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et d'avoir présider mon jury de thèse.

J'exprime tout ma gratitude aux Professeurs Emérites : Jean-Pierre Jolivet, de l'Université de Paris Pierre et Marie Curie et Philippe-André Buffat, de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, qui ont bien voulu juger ce travail en qualité de rapporteurs.

Je remercie également Emmanuel Rohart, Directeur du secteur Recherche et Développement chez Rhodia à la Rochelle, Francisco José Cadete Santos Aires, Chargé de Recherche à L'Université de Lyon 1 Claude Bernard, et Jean Etourneau, Professeur Emérite de l'Université Bordeaux 1 d'avoir accepté de participer à mon jury de Thèse.

J'exprime toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse Jérôme Majimel, car il m'a donné la possibilité d'effectuer ce travail dans des conditions très favorables. Il m'a guidé avec beaucoup de compétences et je le remercie chaleureusement et sincèrement pour sa disponibilité, ses précieux conseils et son investissement personnel. J'ai eu beaucoup de chance de travailler avec une personne aussi compétente. Merci.

J'exprime aussi toute ma reconnaissance à mon autre directeur de thèse Alain Demourgues pour avoir accepté de co-encadrer ce travail. Je le remercie pour sa disponibilité, son dynamisme et son investissement personnel.

Maintenant, ce travail de thèse a été le fruit de nombreuses collaborations internes et externes au laboratoire. Mes remerciements vont donc aux très nombreuses personnes avec qui j'ai eu l'opportunité de travailler au cours de ces trois dernières années.

Tout d'abord, un grand merci au réseau de microscopie : Ileana Florea et Ovidiu Ersen de IPCMS de Strasbourg, Suzanne Giorgio et Claude Henry du CINAM à Marseille et enfin à Frédéric Momprou du CEMES de Toulouse.

---

Je remercie également Julien Jolly, Adeline Perro et Bertrand Pavageau du Laboratoire du Futur (LOF) Rhodia à Bordeaux, grâce à qui nous avons pu caractériser nos différents matériaux.

Je tiens enfin à remercier toutes les personnes avec qui j'ai pu travailler au sein même de l'institut : Mattieu Duttine, pour qui la RPE n'a plus aucun secret, Alain Wattiaux pour les mesures de spectroscopie Mössbauer, Le CREMEM, Elisabeth Sellier et Sonia Gomez pour la microscopie sous toutes ses formes, Laetitia Etienne pour les mesures ICP, Philippe Dagault pour les mesures ATG, Stanislav Pechev et Eric Lebraud pour les mesures par diffraction des rayons X, Stéphane Toulon pour son aide précieuse dans la recherche bibliographique, Carole Malburet pour sa patience dans l'établissement des ordres de mission aux derniers moments, et enfin Gérard Demazeau et Graziella Goglio pour les discussions éclairées sur la synthèse hydrothermale.

Je tiens à remercier les membres du Groupe 5 matériaux fonctionnalisés et plus particulièrement les membres "de l'unité Fluor", Etienne Durand le chef (que je remercie aussi pour les mesures ATG), Manuel Gaudon pour les vives discussions scientifiques...ou pas, Nicolas Penin le monsieur plus du groupe, Alain Tressaud et les autres thésards du groupe, Jo<sup>2</sup>, Romain et Iona. Mention particulière aux différents membres du LCME : Lionel, Excès (Romain) l'homme de science, Isabelle et enfin la fripouille (Yann) que nous avons accepté au sein du LCME.

Je tiens également à remercier les différents stagiaires que j'ai encadré au cours de ces trois ans et dont leurs contributions ont été très appréciées et productives : Julie, Maxime, Jonathan et Uli.

J'aimerais aussi remercier les personnes qui m'ont fait confiance lors de mes années universitaires et qui m'ont guidé vers la recherche : Etienne Gaudin, Véronique Jubéra, Rénal Bakov et Mona Treguer-Delapierre ainsi que la promotion 2007 Master 2 SPMI.

J'en profite également pour remercier le CIES et l'ensemble des enseignants avec qui j'ai pu travailler pendant mes trois années de monitorat à l'Université de Bordeaux 1, ce fut une expérience particulièrement enrichissante.

Pour finir, je tiens à remercier mes grands-parents pour leur soutien, belle-maman, et ma dernière pensée, très affectueuse de ces remerciements, appartient à ma Princesse qui a toujours été là à chaque instant de ma vie de doctorant et de ma vie. Merci pour tout Lucile.

---

# TABLE DES MATIÈRES

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b>	<b>6</b>
<b>I) Concepts Généraux : Origine de la forme des cristaux</b>	<b>10</b>
<b>I. 1) La Cristallographie Géométrique</b>	<b>10</b>
I. 1-1) <u>La loi de la constance des</u>	<b>12</b>
I. 1-2) <u>La loi des indices rationnels simples</u>	<b>12</b>
I. 1-3) <u>Loi de Symétrie</u>	<b>13</b>
<b>I. 2) Modèle Mathématique de Minimisation de l'Energie de Surface</b>	<b>15</b>
I. 2-1) <u>Le principe variationnel de Curie</u>	<b>15</b>
I. 2-2) <u>Théorème de Wulff</u>	<b>16</b>
I. 2-3) <u>Énergies de surfaces</u>	<b>17</b>
<b>I. 3) Choix du système étudié</b>	<b>19</b>
I. 3-1) <u>Modèle de la cristallographie géométrique appliquée à CeO<sub>2</sub></u>	<b>20</b>
I. 3-2) <u>Théorème de minimisation des énergies de surfaces appliqué à CeO<sub>2</sub></u>	<b>22</b>
<b>I. 4) Approche Chimique</b>	<b>25</b>
<b>II) Synthèse et étude structurale de particules de morphologie contrôlée de CeO<sub>2</sub> : Influence sur la réactivité de ces matériaux</b>	<b>35</b>
<b>II. 1) Approche expérimentale</b>	<b>35</b>
<b>II. 2) Résultats expérimentaux</b>	<b>42</b>
II. 2-1) <u>Paramètres généraux des protocoles expérimentaux</u>	<b>42</b>
II. 2-2) <u>Analyse élémentaire</u>	<b>43</b>
II. 2-3) <u>Synthèse de particules de tailles contrôlées</u>	<b>50</b>
II. 2-4) <u>Synthèse de nouvelles morphologies</u>	<b>54</b>
II. 2-4.1) <u>Protocoles expérimentaux</u>	<b>54</b>
II. 2-4.2) <u>Analyse élémentaire</u>	<b>54</b>

II. 2-4.2.1) <u>Etude en fonction de la température de synthèse de 100°C à 150°C</u>	54
II. 2-4.2.2) <u>Etude morphologique en fonction de la température de synthèse comprise entre 150°C à 180°C.</u>	62
II. 2-4.2.3) <u>Etude en fonction du temps de synthèse</u>	63
II. 3) <u>Mise en évidence des phénomènes de nucléation/croissance</u>	66
II. 3-1) <u>Généralités</u>	66
II. 3-2) <u>Influence du contre-anion sur les produits de réaction</u>	68
II. 3-3) <u>Mécanisme de germination croissance</u>	71
II. 3-4) <u>Obtention de bâtonnets de CeO<sub>2</sub></u>	77
II. 3-5) <u>Obtention de cubes de CeO<sub>2</sub></u>	81
II. 3-5.1) <u>Influence du temps de synthèse</u>	81
II. 3-6) <u>Proposition d'un modèle structural</u>	84
II. 3-6.1) <u>Passage de Ce(OH)<sub>3</sub> à CeO<sub>1,5</sub></u>	84
II. 3-6.2) <u>Passage de CeO<sub>1,5</sub> à CeO<sub>2</sub></u>	90
II. 3-6.3) <u>Mécanisme structural</u>	92
II. 3-7) <u>Transition structurale bâtonnets vers cubes de CeO<sub>2</sub></u>	93
II. 3-7.1) <u>Approche réactionnelle : Phénomène d'oxydation <i>in-situ</i></u>	93
II. 3-8) <u>Influence du contre-cation sur la formation des cubes de CeO<sub>2</sub></u>	99
II. 3-9) <u>Octaèdres et polyèdres de CeO<sub>2</sub></u>	104
II. 3-9.1) <u>Premier cas : les octaèdres</u>	109
II. 3-9.2) <u>Deuxième cas : les cuboctaèdres</u>	110
II. 4) <u>Évolution morphologique en fonction de la température</u>	112
II. 4-1) <u>Étude de MET <i>in-situ</i> des cubes de CeO<sub>2</sub></u>	112
II. 4-2) <u>Étude <i>ex-situ</i> des cubes de CeO<sub>2</sub></u>	113
II. 4-3) <u>Evolution morphologique en fonction de la température</u>	116

II. 4-4) <u>Evolution en fonction de la température des bâtonnets de CeO<sub>2</sub></u>	122
II. 5) Réactivité des différents matériaux obtenus	123
II. 5-1) <u>Matériaux présentant une morphologie cubique et octaédrique</u>	123
II. 5-1.1) <u>Calcul des surfaces spécifiques théoriques</u>	124
II. 5-1.2) <u>Spectroscopie infrarouge</u>	126
II. 5-1.3) <u>Analyse thermogravimétrique (ATG)</u>	128
II. 5-1.4) <u>Le processus de réduction à l'échelle microscopique</u>	131
II. 5-2) <u>Réactivité des matériaux présentant une morphologie bâtonnets</u>	136
II. 5-2.1) <u>Calcul des surfaces spécifiques théoriques</u>	137
II. 5-2.2) <u>Spectrométrie Infrarouge</u>	138
II. 5-2.3) <u>Analyse Thermogravimétrique (ATG)</u>	138
III) Influence de dépôt de métaux précieux en surface de particules de CeO <sub>2</sub> de morphologies contrôlées	146
III. 1) Approche bibliographique	146
III. 2) Approche expérimentale	149
III. 2-1) <u>Synthèse de matériaux Au/CeO<sub>2</sub> par déposition-précipitation</u>	149
III. 2-2) <u>Analyse élémentaire.</u>	150
III. 3) Etude de l'interface Au/CeO <sub>2</sub>	153
III. 3-1) <u>Au/CeO<sub>2</sub> cubes</u>	153
III. 3-2) <u>Au/CeO<sub>2</sub> octaèdres et polyèdres</u>	155
III. 3-3) <u>Au/CeO<sub>2</sub> bâtonnets.</u>	157
III. 4) Etude <i>in-situ</i> en fonction de la température	160
III. 4-1) <u>Matériaux Au/CeO<sub>2</sub> Polyèdres</u>	160
III. 4-2) <u>Matériaux Au/CeO<sub>2</sub> Cubes</u>	164

III. 4-3) <u>Matériaux Au/CeO<sub>2</sub> Bâtonnets.</u>	166
III. 5) Etude des propriétés de réactivité	171
III. 5-1) <u>Approche théorique</u>	171
III. 5-1.1) <u>Application au support CeO<sub>2</sub></u>	172
III. 5-1.2) <u>Application au métal précieux : l'or</u>	174
III. 5-2) <u>Démarche expérimentale</u>	175
III. 5-3) <u>Discussion sur la décomposition de l'isopropanol</u>	176
III. 5-3.1) <u>Matériaux CeO<sub>2</sub> de morphologies contrôlées</u>	176
III. 5-3.2) <u>Matériaux Au/CeO<sub>2</sub> de morphologies contrôlées</u>	181
 IV) Concepts Généraux, étude structurale et des propriétés de réactivité de matériaux dopé fer	 187
IV. 1) Introduction	187
IV. 2) Approche expérimentale	188
IV. 2-1) <u>Paramètres généraux des protocoles expérimentaux</u>	188
IV. 3) Matériaux de morphologies contrôlées de type CeO <sub>2</sub> : Y <sup>3+</sup>	189
IV. 3-1) <u>Protocole expérimental</u>	189
IV. 3-2) <u>Analyse élémentaire</u>	190
IV. 4) Matériaux de morphologie contrôlée de type CeO <sub>2</sub> : Fe	197
IV. 4-1) <u>Cubes de CeO<sub>2</sub>: Fe</u>	197
IV. 4-1.1) <u>Protocole expérimentale</u>	197
IV. 4-1.2) <u>Analyse élémentaire</u>	198
IV. 4-2) <u>Bâtonnets de CeO<sub>2</sub>: Fe</u>	202
IV. 4-2.1) <u>Protocole expérimental</u>	202
IV. 4-2.2) <u>Analyse élémentaire</u>	203
IV. 4-3) <u>Caractérisation structurale de matériaux de type CeO<sub>2</sub>: Fe</u>	204
IV. 5) Détermination structurale de matériaux de type Ce <sup>IV</sup> <sub>1-x</sub> Fe <sup>III</sup> <sub>x</sub> O <sub>2-x/2</sub>	207

---

IV. 5-1) <u>Etude RPE des composés de type <math>Ce^{IV}_{1-x}Fe^{III}_xO_{2-\frac{x}{2}}</math></u>	207
IV. 6) Proposition d'un modèle structural	218
IV. 7) Réactivité des différents matériaux obtenus	221
IV. 7-1) <u>Calcul et détermination des surfaces spécifiques théoriques/expérimentales</u>	221
IV. 7-2) <u>Spectroscopie Infrarouge</u>	222
IV. 7-3) <u>Analyse Thermogravimétrique (ATG)</u>	223
IV. 7-4) <u>Décomposition de l'isopropanol</u>	228
IV. 7-5) <u>Comparaison de la réactivité matériau Au/CeO<sub>2</sub> cubes et <math>Ce^{IV}_{1-x}Fe^{III}_xO_{2-\frac{x}{2}}</math></u>	230
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</b>	232
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	237

---

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les oxydes à bases de cérium ont fait l'objet de nombreuses études<sup>1-16</sup> ces dernières décennies. En effet, l'existence d'un double degré d'oxydation pour cet élément (+III, +IV) offre à ces matériaux une très forte capacité à adsorber/ désorber en surface de l'oxygène<sup>1, 17-29</sup>. Cette grande affinité vis-à-vis de l'oxygène, leur confère donc d'excellentes propriétés de réactivité pouvant être exploitées en conductivités ionique et électronique<sup>10-13</sup> ainsi que dans le domaine de la photocatalyse<sup>14</sup>. En outre, la relativement bonne stabilité thermique de ces matériaux leur octroie de très bons rendements dans le temps car ils sont peu sensibles au vieillissement<sup>15-16</sup>.

Cependant aux vues des caractéristiques précédemment énoncées, les oxydes à base de cérium<sup>1-9</sup> se révèlent être des matériaux de choix dans le domaine de la catalyse hétérogène<sup>1-9</sup>.

Les nombreuses études menées dans ce champ d'activité, ont à l'heure actuelle pour objectif, d'accroître la réactivité de ces oxydes, tout en élargissant leur gamme de températures optimales d'utilisation<sup>1, 17-29</sup>. La surface spécifique<sup>18, 30</sup> est l'un des paramètres sur lequel nous pouvons jouer pour améliorer les propriétés de ces matériaux. En effet, l'accroissement de l'aire de contact avec le milieu extérieur, induit une augmentation du nombre de sites potentiellement actifs en surface. Cependant, même si cette propriété accentue la réactivité de ces matériaux<sup>18-30</sup>, elle n'engendre pas un élargissement drastique du domaine de températures. Afin d'optimiser ce dernier, de nouvelles voies ont été suivies, telle que le dépôt de métaux précieux or<sup>31-38</sup> platine<sup>39-41, 43-44</sup> ou encore, palladium, et rhodium<sup>32, 34, 42-45</sup> à la surface des particules oxydes. Si cette alternative s'avère intéressante du point de vue des propriétés qu'elle engendre, elle impose toutefois un surcoût supplémentaire<sup>31-45</sup> non négligeable.

De ce fait, de nouvelles pistes d'optimisation de ces composés sont en cours d'étude. L'une des plus séduisantes serait de moduler les propriétés de matériaux  $Ce_{1-x}M_xO_{2-y}$  en contrôlant la morphologie des cristallites<sup>45-57</sup>.

Le contrôle de la morphologie est en effet, devenu l'un des challenges les plus recherchés de ces dernières années, challenge dans l'optimisation des propriétés<sup>45-50</sup> ou tout simplement challenge expérimental dans le design de particules<sup>51-57</sup>. Les diverses approches expérimentales ont ainsi abouti à une multitude de morphologies en ce qui concerne  $CeO_2$ , allant des plus simples comme les polyèdres<sup>45-48</sup>, aux plus complexes comme les fleurs<sup>56</sup> ou fagots<sup>53, 57</sup> de



particules. Néanmoins, même si ces études semblent montrer un intérêt certain à ce contrôle de morphologies, certains points ne sont toujours pas élucidés <sup>45, 58</sup> et quelques questions peuvent alors se poser comme : quelles sont les morphologies thermodynamiquement stables pour le système  $\text{CeO}_2$  ? Quels paramètres permettent de les contrôler ? Quels sont les mécanismes expliquant la genèse de ces différentes formes ?

Cette réflexion a constitué la base du travail présenté dans ce manuscrit et nous a animés pendant ces trois années. Les questions centrales auxquelles nous avons essayé de répondre, ou tout du moins, tenter d'apporter des éléments de réponse, sont le comment et le pourquoi du contrôle de morphologie sur ces systèmes oxydes. Quelles sont tout d'abord, les morphologies accessibles à notre système d'étude ? puis, en quoi la morphologie est un paramètre réellement pertinent dans l'optimisation des propriétés de réactivité.

Pour mener à bien cette étude, plusieurs axes de recherche seront développés.

Nous présenterons dans le premier chapitre de ce manuscrit, l'approche théorique que nous avons suivie afin de déterminer les différentes morphologies accessibles à  $\text{CeO}_2$ . Nous nous appuyerons pour cela sur des modèles mathématique et cristallographique.

Par la suite, nous détaillerons le procédé expérimental que nous avons retenu permettant d'obtenir les morphologies définies auparavant. Cette étude sera l'objet de la première partie du deuxième chapitre. L'obtention de quatre morphologies différentes (cubes, octaèdres, polyèdres et bâtonnets) nous amènera à approfondir les mécanismes de germination/croissance, mis en jeu au cours de la synthèse. Pour conclure ce chapitre, une caractérisation de la réactivité de ces matériaux sera présentée.

Le troisième chapitre de ce manuscrit sera consacré à l'étude réalisée sur des matériaux de type  $\text{Au/CeO}_2$ . Nous nous attacherons à approfondir plus particulièrement la compréhension de l'interface entre les particules d'or et celle d'oxyde de cérium de morphologies contrôlées. Pour clore ce chapitre, une étude de la réactivité de ces matériaux sera réalisée afin d'évaluer l'influence du dépôt de métaux précieux.

Enfin, le dernier chapitre, présentera les travaux réalisés sur le dopage des oxydes de cérium de morphologies contrôlées. Nous caractériserons dans un premier temps, les perturbations structurales résultant de cette substitution au sein du réseau de  $\text{CeO}_2$  puis nous évaluerons leur impact sur la réactivité.

# PREMIÈRE PARTIE



# CONTRÔLE DE LA MORPHOLOGIE

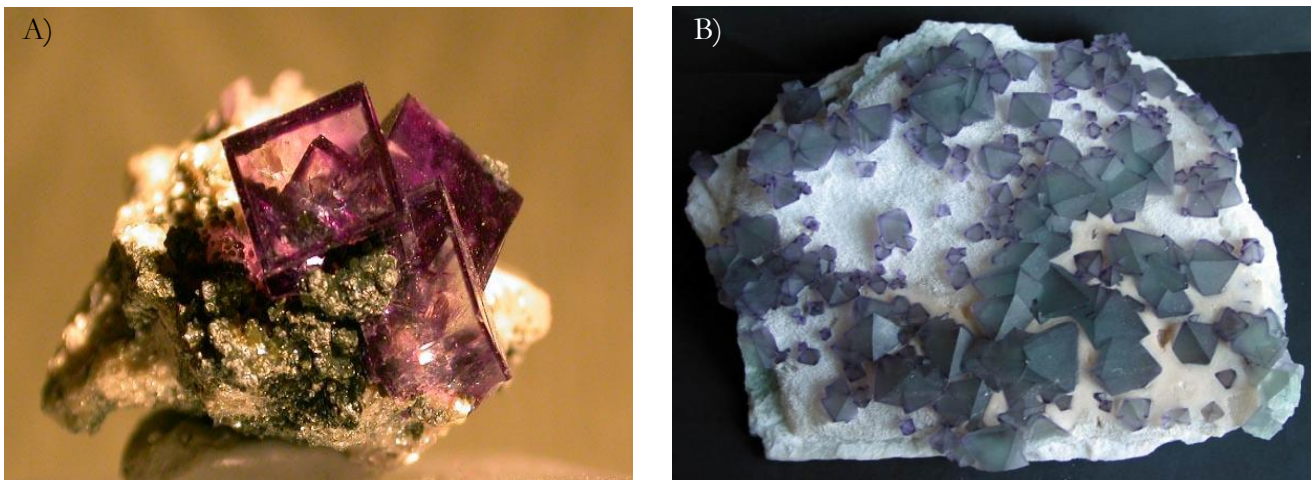
**SOMMAIRE****CHAPITRE 1**

I) Concepts Généraux : Origine de la forme des cristaux	10
I. 1) La Cristallographie Géométrique	10
I. 1-1) <u>La loi de la constance des</u>	12
I. 1-2) <u>La loi des indices rationnels simples</u>	12
I. 1-3) <u>Loi de Symétrie</u>	13
I. 2) Modèle Mathématique de Minimisation de l'Energie de Surface	15
I. 2-1) <u>Le principe variationnel de Curie</u>	15
I. 2-2) <u>Théorème de Wulff</u>	16
I. 2-3) <u>Énergies de surfaces</u>	17
I. 3) Choix du système étudié	19
I. 3-1) <u>Modèle de la cristallographie géométrique appliquée à CeO<sub>2</sub></u>	20
I. 3-2) <u>Théorème de minimisation des énergies de surfaces appliqué à CeO<sub>2</sub></u>	22
I. 4) Approche Chimique	25

## I) Concepts Généraux : Origine de la forme des cristaux

La silhouette d'une femme ou d'un homme, c'est-à-dire son aspect, son apparence extérieure, est le premier détail attirant notre attention. Cet exemple très simple, traduit l'importance que nous accordons à la notion des formes et cela est d'autant plus juste pour les cristaux, dont l'aspect extérieur, est l'une de leurs propriétés physiques les plus remarquables. Dans ce cas précis, une terminologie plus appropriée doit être employée, la morphologie, signifiant l'ensemble des faces qui sont développées par un cristal <sup>59</sup>.

Il existe dans la nature un grand nombre d'espèces cristallisées présentant des morphologies polyédriques plus ou moins complexes <sup>60</sup>. La fluorine, par exemple, présente en majorité une morphologie cubique ou octaédrique, figure 1.1, mais peut aussi présenter d'autres morphologies plus originales <sup>60</sup>. De ce fait, des modèles ont été élaborés afin d'interpréter et de comprendre l'origine de ces faciès <sup>59, 61-63</sup>. Il s'agit de la cristallographie géométrique <sup>59,61</sup>, qui est l'étude des polyèdres cristallisés, mais aussi du modèle mathématique de minimisation de l'énergie de surface appliqué aux cristaux <sup>62-63</sup>. Nous allons donc dans une première partie, exposer les principes fondamentaux de ces deux modèles.



**Figure 1.1:** Fluorine chinoise A) de morphologie cubique et B) octaédrique <sup>60</sup>

### I. 1) La Cristallographie Géométrique

Ce modèle est basé sur deux lois empiriques *la loi de la constance des dièdres* et *la loi des indices rationnels simples* <sup>59, 61</sup>.

Cependant avant de les développer, il nous faut introduire un certain nombre de notions fondamentales en cristallographie qui sont illustrées figure 1.2. **Le réseau** tout d'abord, qui est un ensemble de nœuds en trois dimensions. A partir de ce pavage, nous choisissons dans le cas

général, un système de coordonnées tels que  $x, y, z$  soient trois vecteurs de base non orthogonaux et de longueurs inégales. On appelle **plan réticulaire**, un plan qui passe par au moins trois nœuds de ce réseau. L'équation de ce plan est donnée par la relation :

$$hu + kv + lw = \text{Constante.}$$

$u, v, w$  étant les coordonnées des **nœuds** compris dans ce plan et les indices  $h, k, l$ , aussi appelés indices de Miller, les inverses des longueurs coupées par ce plan suivant  $x, y, z$ . En effet, si on pose  $v = w = 0$  on trouve que  $u = 1/h$ .  $h$  est donc la valeur réciproque du segment entre l'origine du repère et l'intersection du plan avec l'axe  $x$ . Cette observation nous permet d'introduire la notion de **réseau réciproque**.

Il s'agit d'un concept purement géométrique du réseau structural, permettant une vision plus simple des plans cristallins, de leurs directions ou encore des distances inter-réticulaires. Soit un réseau réel caractérisé par trois translations  $x, y, z$ . Nous construisons un réseau imaginaire sur trois vecteurs de bases  $x^*, y^*, z^*$  reliés aux vecteurs du réseau direct par une relation de réciprocité telle que :

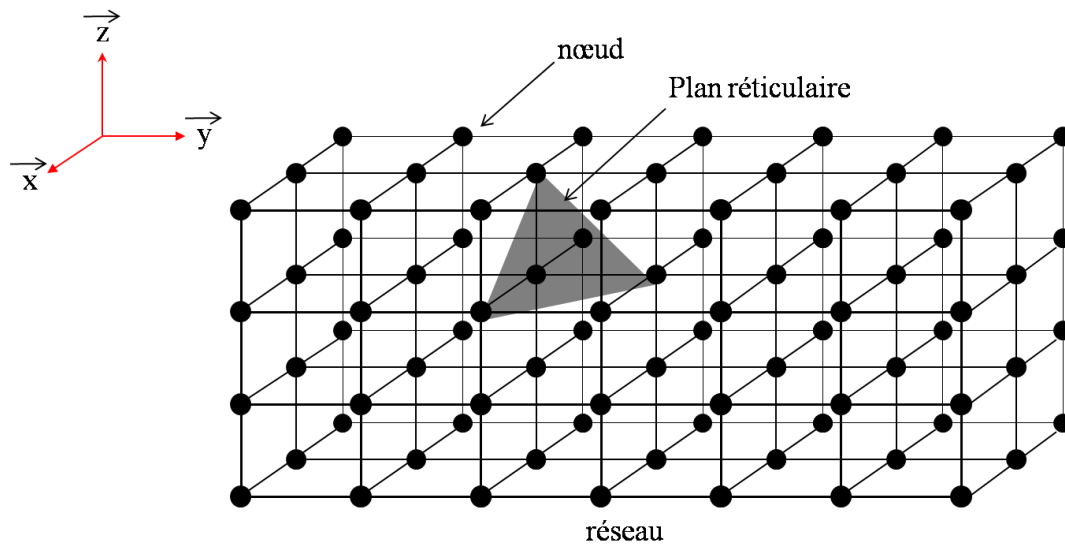
$$x \cdot x^* = 1 \quad y \cdot y^* = 1 \quad z \cdot z^* = 1$$

A partir de ce système de coordonnées réciproques, le vecteur  $r^* = hx^* + ky^* + lz^*$  représente la normale au plan  $hu + kv + lw = \text{Constante}$ . Les indices de Miller ( $h, k, l$ ) désignant l'orientation du plan. Sa norme est  $\|r^*\| = 1/d_{(hkl)}$ , où  $d_{(hkl)}$  est la distance du plan à l'origine c'est-à-dire entre deux plans consécutifs d'une même série. Le réseau réciproque est donc l'ensemble des vecteurs  $r^*$  tel que

$$r^* = hx^* + ky^* + lz \text{ avec } (-\infty < h, k, l < +\infty)$$

Ainsi, à chaque famille de plans réticulaires du réseau direct correspond un nœud du réseau réciproque. Si un nœud est proche de l'origine c'est-à-dire si les indices  $(hkl)$  sont petits, il représente une famille de plans réticulaires denses dont la distance inter-plan  $d$  est grande. Si au contraire un nœud est situé loin de l'origine,  $(hkl)$  grand, il symbolise des plans réticulaires proches mais peu denses.

Ces différents principes maintenant énoncés, nous pouvons présenter les différentes lois qui régissent la cristallographie géométrique. Nous posons cependant une hypothèse : les faces développées par un cristal doivent être **des plans particulièrement denses en nœuds**.



**Figure 1.2 :** Représentation des différentes notions de base de la cristallographie dans un repère unitaire orthonormé

**I. 1-1) La loi de la constance des dièdres**<sup>59, 61</sup>. Cette loi liée à l'observation des cristaux a tout d'abord été proposée en 1669 par le géologue danois Nils Steensen (1638-1686), puis elle fut généralisée et formulée définitivement en 1783 par le minéralogiste français Jean-Baptiste Louis Romé de l'Isle (1736-1790). Elle met en évidence que l'angle entre deux faces données ne change pas lors de la croissance du cristal, c'est-à-dire qu'il ne dépend pas de la distance des faces à un point donné. L'angle entre deux faces pour des cristaux de même variété cristalline est donc égal.

**I. 1-2) La loi des indices rationnels simples**<sup>59,61</sup>. Cette loi formulée en 1784 par le minéralogiste français René Just Haüy (1743-1822) explicite que la morphologie des cristaux n'est pas due au hasard. En effet, il a mis en évidence que les faces n'ont pas d'orientations quelconques, mais que leurs positions relatives par rapport aux autres faces est parfaitement bien définie. Pour le démontrer, nous devons choisir un système d'axes et de coordonnées relatives adaptés au cristal. Soient trois arêtes non coplanaires définissant les directions  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , il est alors possible de définir les rapports des longueurs  $x : y : z$  par l'utilisation d'un plan dont la direction est  $x + y + z$ . L'équation d'une face est ainsi donnée par la relation  $Hu + Kv + Lw = Constante$ , où les indices  $H, K, L$  déterminent l'orientation des différentes faces. Avec ce référentiel, toutes les faces d'un cristal vont couper ces axes à des distances formant entre elles des rapports de nombres entiers simples et premiers entre eux. Chaque face d'un cristal est ainsi définie par trois nombres entiers qui sont les rapports des distances auxquelles elles interceptent les axes de coordonnées. Cette notation dite "de Weiss" présente un inconvénient majeur à savoir l'utilisation du symbole  $[\infty]$  lorsqu'une face est parallèle à un ou plusieurs axes du trièdre choisi.

Pour cette raison, une autre notation est utilisée, la notation de Miller ou les indices  $h, k, l$  précédemment définis correspondent à l'inverse des rapports des distances interceptés sur les axes. Cette construction, liée à l'observation des cristaux, a permis de mettre en évidence que les coordonnées de toutes les faces d'un cristal sont de petits nombres entiers, premiers entre eux.

Nous pouvons donc en déduire que les indices de Miller sont les coordonnées du nœud représentant la normale à cette face dans le réseau réciproque. A toutes faces d'un cristal doit donc correspondre un vecteur normal aboutissant à un nœud du réseau réciproque sous-entendu que ce nœud soit proche de l'origine, pour vérifier notre hypothèse de départ.

Ces deux lois empiriques, liées à l'observation, ne peuvent expliquer à elles-seules la morphologie des cristaux. On doit prendre en compte une nouvelle donnée, la symétrie. En effet, l'approche décrite ne permet pas par exemple de prendre en compte les modes de réseaux car ils n'introduisent pas de nouveaux plans réticulaires. Or, ils modifient la densité de nœuds. Sachant que les faces d'un cristal sont des plans particulièrement denses en nœuds, la symétrie du réseau impacte forcément sur la morphologie du cristal. La symétrie étant un domaine très vaste en cristallographie, nous n'entrerons pas dans une explication détaillée. Nous allons simplement utiliser les outils de symétrie pour compléter notre étude et comprendre la morphologie des cristaux.

**I. 1-3) Loi de Symétrie**<sup>59,61</sup>. En cristallographie, nous désignons par "symétrie" l'invariance d'un objet ou d'une structure par rapport à certaines opérations. Nous savons qu'un cristal se définit comme la répétition régulière et périodique d'atomes ou groupe d'atomes dans l'espace. De ce fait, nous comprenons aisément que cette notion est indispensable pour interpréter les morphologies d'un cristal. René Just Haüy avait pressenti qu'il devait exister une unité élémentaire, qu'il avait nommée « molécule constituante », qui se répétait indéfiniment dans l'espace. Il l'avait démontré en reconstituant l'ensemble des cristaux de calcite  $\text{CaCO}_3$  à partir d'une unité rhomboédrique. Ce postulat, confirmé au début du XX<sup>ème</sup> siècle avec la découverte de la diffraction des rayons X, est la base de la cristallographie moderne<sup>61</sup>. La loi de Haüy fournit une relation simple entre la morphologie et la seule symétrie du réseau c'est-à-dire de la maille élémentaire définie par le système réticulaire, le système réticulaire étant le classement des cristaux suivant la symétrie de leurs réseaux. Une extension de cette loi a été énoncée par la loi de Bravais en 1848. Celle-ci distingue à l'intérieur des sept systèmes réticulaires 32 classes de symétrie, réparties en 14 modes de réseaux. Les modes de réseaux vont induire des absences systématiques de nœuds dans les réseaux réciproques tels que :

- $P$  aucune absence
- $I$  les nœuds n'existent que si  $h + k + l = 2n$
- $F$   $h, k, l$  même parité
- $A$   $k + l = 2n$
- $B$   $h + l = 2n$
- $C$   $h + k = 2n$

On constate aisément que pour une maille primitive (P) c'est-à-dire cubique simple, les plans les plus denses correspondent aux faces des plus faibles indices  $hkl$ . Cela n'est plus le cas dans les autres modes de réseaux. En effet, si dans un réseau cubique P les plans les plus denses sont les plans  $\{100\}$ , dans un réseau I cubique centré, ce sont les plans  $\{110\}$  alors que dans un réseau F cubique faces centrées, ces sont les plans  $\{111\}$ . De ce fait un réseau cubique P devrait développer préférentiellement les faces  $\{100\}$  qui sont celles d'un cube, les réseaux I celles du dodécaèdre rhomboïdal  $\{110\}$  et les réseaux F celles de l'octaèdre  $\{111\}$ . Cette évolution morphologique est largement observée dans la littérature et confirme le lien étroit entre le mode de réseau de la maille et la morphologie du cristal<sup>59-61</sup>.

Enfin, les 32 classes de symétrie, permettent de définir l'ensemble des cristaux selon leurs symétries morphologiques. Prendre en considération le groupe ponctuel de symétrie est obligatoire. En effet, si un cristal possède un plan de symétrie dans sa structure, cela signifie que les atomes à gauche du plan sont l'image exacte des atomes à droite de ce même plan. A tout plan réticulaire c'est-à-dire face du cristal à gauche, doit donc correspondre un plan identique à sa droite. Ainsi, le mode de réseau et les groupes ponctuels de symétrie imposent un certain nombre de contraintes sur les faciès des cristaux.

Toutes ces considérations géométriques, résultant tout d'abord de l'observation puis des principes de la cristallographie moderne, nous permettent de moduler en théorie la forme extérieure des cristaux. Malgré tout, cette description n'a pu se faire qu'en posant l'hypothèse suivante : les faces développées par un cristal doivent être **des plans particulièrement denses en nœuds**<sup>59-61</sup>. Si cette hypothèse permet d'appliquer ce modèle, il nous faut maintenant en apporter une justification rigoureuse<sup>62-63</sup>. Cela n'est pas du domaine de la cristallographie géométrique car elle fait intervenir des considérations énergétiques. Cependant, nous pouvons apporter intuitivement un début de réponse. Tout système tend à minimiser sa surface ou plus exactement à minimiser son énergie de surface. Ainsi, dans le cas d'un cristal, on peut corréler ces notions énergétiques au nombre de liaisons coupées par unité de plan. La surface la plus



économique d'un point de vue énergétique sera celle qui « cassera » le minimum de liaisons inter-plan. De ce fait, si la densité de nœuds est importante, le nombre de liaisons intra-plan est important et le nombre de liaison inter-plan faible. Ces derniers sont donc les plans les plus favorables énergétiquement.

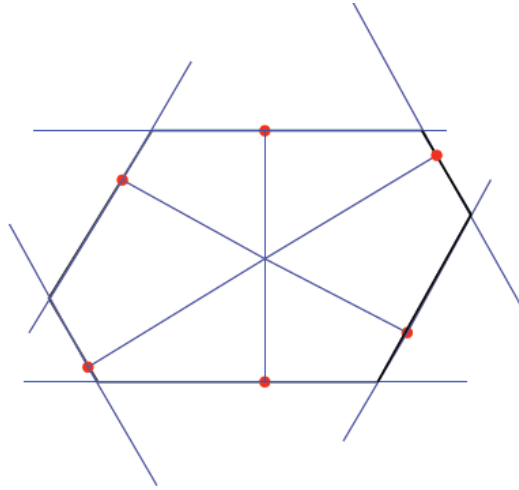
## I. 2) Modèle Mathématique de Minimisation de l'Energie de Surface<sup>62-63</sup>

Nous allons dans cette partie présenter deux aspects différents. Nous expliciterons tout d'abord les modèles qui ont été développés pour déterminer la forme d'équilibre des cristaux, à savoir, le principe variationnel de Curie<sup>62-63</sup> basé sur le modèle de la goutte sphérique de Gauss<sup>62-63</sup> puis la généralisation de ce principe avec le théorème de Wulff<sup>64-69</sup>. Nous illustrerons ensuite d'un point de vue mathématique la notion d'énergie de surface, ce qui nous permettra de confirmer l'hypothèse formulée dans la première partie : les plans développés par un cristal sont des plans relativement denses en nœuds<sup>62-63</sup>.

J. Carl. Friedrich Gauss (1777-1855) a proposé en 1830 un modèle permettant d'expliquer la forme d'une goutte d'un liquide incompressible à volume fixé. A l'équilibre, la goutte doit minimiser une énergie de surface proportionnelle à l'aire de son bord, c'est pourquoi elle est ronde. En modifiant un paramètre, celui de la tension superficielle vue comme une fonction sur les directions, il est possible d'expliquer la forme d'équilibre des cristaux. Cela a été réalisé en 1885 par Pierre Curie (1859-1906) qui a généralisé le modèle proposé par Gauss et l'a appliqué aux cristaux.

**I. 2-1) Le principe variationnel de Curie<sup>62-63</sup>.** Dans son énoncé, il affirme que l'énergie totale d'un système est tributaire de deux contributions : l'une proportionnelle au volume, l'autre à la surface. Ainsi, lorsqu'un corps se déforme, l'énergie en volume est constante et l'énergie totale du système varie proportionnellement à la surface. Sachant que tout système tend à minimiser son énergie, la surface de séparation doit donc être la plus petite possible et le corps prend une forme sphérique. Dans le cas d'un cristal, il existe différentes interfaces, d'énergie distincte. La forme la plus stable sera donc celle pour laquelle la somme des énergies à la surface est la plus petite<sup>63-69</sup>.

Dans son hypothèse, Curie expose que la tension de surface dépend de la direction de la normale à la face (pour mêmes milieux et matériaux)<sup>62-63</sup>. Si nous supposons maintenant que les tensions de surface sont connues pour toutes les directions du cristal, on peut définir son énergie de surface si et seulement si son bord possède en chaque point un plan tangent. On parlera alors de corps différentiable. Cette notion est démontrée figure 1.3<sup>62-63</sup>.



**Figure 1.3**<sup>62-63</sup> : Représentation du principe Variationnel de Curie où les points rouges représentent les directions des normales aux faces

Soit  $D$  un corps différentiable dans l'espace euclidien. On définit l'énergie de surface par

$$E(S) = \int_{\delta D} A(\vec{n}) \, d\sigma \quad (2.1)$$

où  $d\sigma$  est l'élément d'aire et  $\vec{n}$  le champ de vecteurs unitaire normal à  $\delta D$ .

Ce concept est repris et généralisé en 1901 par le physicien G. Wulff<sup>64-69</sup>. Son théorème explicite la forme que doit prendre un matériau déformable dont la tension de surface est donnée comme une fonction de la direction de la normale.

### I. 2-2) Théorème de Wulff<sup>64-69</sup>.

Soit  $A : U \rightarrow \mathbb{R}_+$  une fonction tension superficielle. Les corps qui, à volume donné, minimisent l'énergie de surface correspondante, sont obtenus par translation et homothétie à partir de la forme de Wulff.

$$W_A = \{x \in E^3 \mid \text{pour tout } u \in U, x \cdot u \leq A(u)\}. \quad (2.2)$$

Ce qui signifie que pour tout vecteur unitaire  $\vec{u}$ , on trace le plan  $P(\vec{u})$  orthogonal à  $\vec{u}$  et passant par le point d'abscisse  $A(\vec{u})$  sur la demi-droite de vecteur directeur  $\vec{u}$ . Soit  $D(\vec{u})$  le demi-espace bordé par  $P(\vec{u})$  qui contient l'origine. L'intersection de tous ces demi-espaces est  $W_A$ . Lorsque la fonction  $A$  est suffisamment différentiable, le bord de  $W_A$  est l'enveloppe de la famille de plans  $P(\vec{u})$ . Ce théorème mathématique peut se résumer en une simple construction géométrique. Si l'ensemble des tensions superficielles, c'est-à-dire énergie de surface de toutes les

directions, sont connues alors chaque direction coupera la courbe rouge au point situé à une distance de l'origine égale à la tension superficielle de la direction. Les perpendiculaires qui sont tracées délimitent un polygone curviligne, qui est la forme d'équilibre, figure 1.4<sup>62-63</sup>.

L'utilisation de ces deux modèles permet donc de prédire la forme d'équilibre d'un cristal quelconque à condition de connaître en tout point du cristal sa tension superficielle. Maintenant est-il possible de prédire les énergies des différentes faces d'un cristal ?

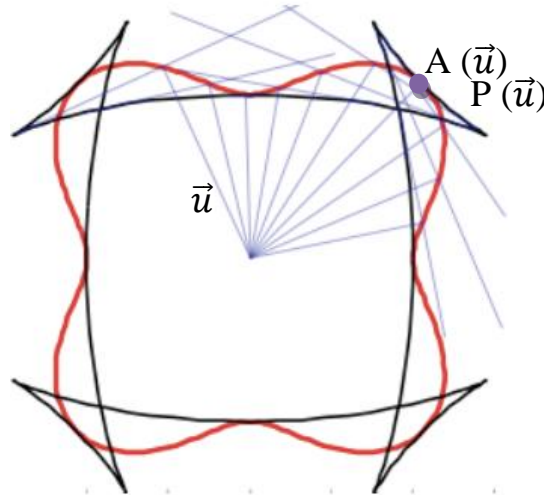


Figure 1.4<sup>62-63</sup>: Énoncé général du théorème de Wulff.

**I. 2-3) Énergies de surfaces**<sup>62-63, 64-69, 70-73</sup>. Il est indispensable dans un premier temps de poser les hypothèses nécessaires à la résolution de ce problème.

Soit un sous-ensemble discret  $M$  dans l'espace euclidien  $E^3$  que nous assimilons à l'ensemble des atomes d'un cristal idéal, invariant par rapport à un ensemble de translations  $G$ . A chaque paire  $m_1, m_2$  de points de  $M$ , on se donne, de façon invariante par  $G$ , une énergie d'interaction  $e(m_1, m_2)$ . Un cristal réel est un sous-ensemble fini  $B$  de  $M$ . On lui associe une énergie de surface, qui est la somme des  $e(m_1, m_2)$  pour toutes les paires  $m_1, m_2$  telles que  $m_1 \in B$  et  $m_2 \notin B$ . Il s'agit donc de l'ensemble des liaisons qu'il faut casser pour découper le sous-ensemble  $B$ . L'interaction  $e(m_1, m_2)$  est considérée à courte portée et attractive ( $e(m_1, m_2) \geq 0$ ), ce qui est normal pour respecter la cohésion du cristal. Si la distance  $|m_1 - m_2|$  dépasse une longueur caractéristique du matériau alors  $e(m_1, m_2) = 0$ , ce qui signifie que nous allons considérer dans ce problème que des interactions au premiers voisins<sup>62-63</sup>.

Nous venons de poser le cadre de ce problème. Il nous faut maintenant définir d'un point de vue mathématique la notion d'énergie de surface. Les couples  $(m_1, m_2)$  définissent les liaisons

dans le cristal tels que  $e(m_1, m_2) > 0$ . Une infinité d'autres liaisons sont donc obtenues si on leur applique un ensemble de translation  $G$ . Cette observation nous permet de poser les deux restrictions suivantes :

- deux liaisons choisies ne diffèrent pas par une translation de  $G$ .
- toute liaison s'obtient en translatant une liaison par un élément de  $G$ .

Soit un vecteur unitaire  $\vec{u}$ , l'énergie moyenne  $E$  des liaisons coupées par un plan orthogonal à  $\vec{u}$  vaut :

$$E = \sum_{(m_1, m_2)} e(m_1, m_2) | \vec{u} \cdot m_2 - \vec{u} \cdot m_1 | \quad (2.3)$$

Cette somme dépend de la manière dont les atomes sont organisés dans l'espace puisqu'il faut faire correspondre à chaque vecteur unitaire  $\vec{u}$  un plan orthogonal  $P(\vec{u})$ . Ce cas s'assimile donc plus à un cas particulier. Pour éviter cette restriction, il est nécessaire de considérer un plan courbe. Le plan  $P(\vec{u})$  sera orthogonal en tout point du plan courbe au vecteur unitaire  $\vec{u}$ , ce qui se traduit mathématiquement par :

$$E = \sum_{(m_1, m_2)} e(m_1, m_2) | \vec{u} \cdot m_2 + f(m_2) - \vec{u} \cdot m_1 + f(m_1) | \quad (2.4)$$

$f : A \rightarrow \mathbb{R}_+$  est une fonction périodique la tension superficielle  $A(\vec{u})$  est donnée par la relation  $A(\vec{u}) = \frac{1}{E}$

Au final, on peut généraliser cette démonstration par :

*Soit  $B \subset M$  un sous-ensemble de  $M$  qui minimise l'énergie de surface parmi tous les sous-ensembles de  $M$  ayant le même nombre  $N$  de points. Lorsque  $N$  tend vers l'infini, après translation et homothétie,  $B$  converge vers la forme de Wulff correspondant à la tension superficielle  $A$ .*

Cette démonstration met en évidence que les formes de Wulff minimisant l'énergie sont des polyèdres et que les plans à l'interface seront obligatoirement les plans qui vont couper relativement peu de liaisons. En effet, l'objectif est de minimiser la somme (2.4). Plus le nombre de liaisons à couper est important plus le nombre de couples  $(m_1, m_2)$  mis en jeu est important et plus l'énergie sera grande. Au contraire, s'il y a peu de liaisons à couper, le nombre de couple  $(m_1, m_2)$  est faible, la somme sur les couples  $(m_1, m_2)$  est minorée, l'énergie tend donc vers un

minimum. Nous venons ainsi de démontrer mathématiquement l'hypothèse posée dans la cristallographie géométrique à savoir que les faces développées par un cristal doivent être **des plans particulièrement denses en nœuds c'est-à-dire des plans qui permettent de couper le moins de liaisons inter-plans.**

Ces deux modèles différents dans leur approche, sont néanmoins complémentaires et permettent d'avoir une compréhension globale des phénomènes liés à la morphologie d'un cristal. Nous pouvons maintenant traiter le cas particulier de notre étude à savoir l'oxyde de cérium.

### I. 3) Choix du système étudié

Notre problématique de départ est de regarder si la morphologie d'un matériau influence sa réactivité c'est-à-dire influence le matériau dans sa capacité à capter et/ou libérer ses oxygènes<sup>1, 17-29</sup>. Nous savons depuis longtemps que le nombre de sites accessibles en surface joue un rôle prépondérant sur la réactivité propre du matériau<sup>1-9, 17-29</sup>. Cet argument met tout d'abord en évidence le rôle de la taille sur la réactivité d'un matériau<sup>18, 30</sup>. En effet, une augmentation de la surface spécifique permet d'accroître le nombre potentiel de sites de surface, ceux qui agit forcément sur la réactivité du matériau<sup>18, 30</sup>. Malgré tout, en contrôlant la forme des objets, il est aussi possible d'influer sur la réactivité<sup>45-50</sup>. En effet, la morphologie permet de sélectionner un type particulier de plans donc de sites en surface, ce qui doit induire une modification de la réactivité du matériau<sup>45-50</sup>. D'où, pour mener à bien notre étude, il nous faudra dé-corréler taille et forme afin de faire ressortir l'influence véritable de la morphologie.

Pour faciliter cette étude, il est nécessaire de choisir un oxyde simple, modèle, et actif en catalyse hétérogène. Un grand nombre d'oxydes répondent à ces critères. Nous pouvons notamment citer le dioxyde de titane,  $\text{TiO}_2$  qui est l'un des oxydes les plus étudiés dans la littérature car il est utilisé dans un grand nombre d'applications telles que la catalyse et la photo-catalytique<sup>74-78</sup> mais aussi des oxydes de fer<sup>79-80</sup>, zinc<sup>81-82</sup> et autres oxydes de métaux de transition et terres rares<sup>83-87</sup>.

En prenant en compte ces divers paramètres, notre choix s'est porté sur **le dioxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ )**<sup>1-58</sup>. Grâce à ses deux degrés d'oxydation stable, le cérium présente une forte affinité avec l'oxygène ce qui lui confère donc une forte capacité à libérer ses oxygènes de surface (réduction du cérium) ou à capter le dioxygène de l'air dans le but de combler les lacunes d'oxygène possibles en surface<sup>1, 17-29</sup>. Il s'agit de plus d'un oxyde simple pour lequel il est possible de contrôler de manière rigoureuse la taille des cristallites, ce qui nous permettra de voir

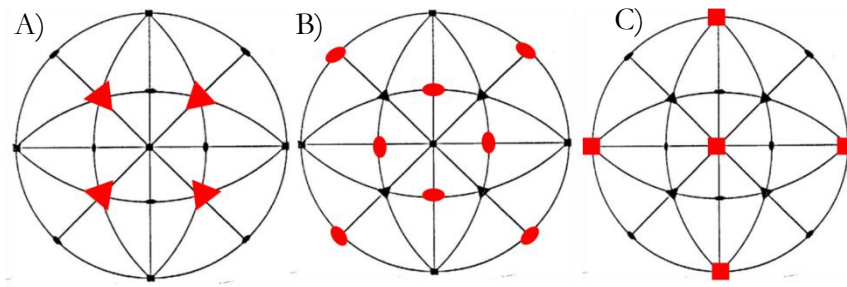
l'influence de la forme mais aussi de la taille sur sa réactivité. Il présente en outre, une très bonne stabilité thermique, propriété pouvant être très intéressante si on considère la stabilisation en température des différentes morphologies ainsi synthétisées<sup>15-16, 88-90</sup>.

Pour déterminer maintenant les morphologies thermodynamiquement accessibles à  $\text{CeO}_2$ , nous allons combiner les deux approches précédemment énoncées, à savoir la cristallographie morphologique et le théorème de minimisation des énergies de surfaces<sup>59, 61-63</sup>.

**I. 3-1) Modèle de la cristallographie géométrique appliquée à  $\text{CeO}_2$** <sup>59-61</sup>.  $\text{CeO}_2$  est un oxyde cristallisant dans une maille cubique de type fluorine ( $\text{CaF}_2$ ) dont le groupe d'espace est  $Fm\bar{3}m$ . Cette structure peut être décrite comme un empilement cubique faces centrées d'ions  $\text{Ce}^{4+}$ , dans laquelle tous les sites tétraédriques sont occupés par les ions  $\text{O}^{2-}$ . Elle peut être décrite d'une autre manière, comme un empilement cubique simple d'ions  $\text{O}^{2-}$  dans laquelle la moitié des sites cubiques est occupée par les ions  $\text{Ce}^{4+}$ . Deux notions importantes sont apportées par cette description sommaire : Le mode de réseau  $F$  et le groupe de symétrie  $m\bar{3}m$  qui apportent déjà un certain nombre d'informations tel que les différentes symétries de la maille et les absences systématiques de nœuds dans le réseau réciproque.

Tout système réticulaire est divisé en plusieurs classes de symétries telles que l'holoédrie<sup>59-61</sup>, qui regroupe l'ensemble des éléments de symétrie du système ou l'hémiédrie, qui regroupe la moitié des opérations de symétrie<sup>59-61</sup>. L'holoèdre du système cubique est la classe de symétrie  $m\bar{3}m$ , c'est-à-dire la classe de symétrie de  $\text{CeO}_2$ . Nous allons donc à partir du cube qui est la forme primitive de la maille, reconstruire l'ensemble des morphologies accessibles à ce système.

Dans le cas du cube, il existe six axes d'ordre 2, quatre axes d'ordre 3 et trois axes d'ordre 4, un centre d'inversion, six plans miroirs perpendiculaires aux axes d'ordre 2 et trois plans miroirs passant par le milieu des arêtes. Afin d'avoir une vision simplifiée de ces différentes opérations de symétrie, nous utilisons la projection stéréographique comme le montre la figure 1.5. La projection stéréographique est un outil géométrique permettant une reconstruction 2D d'un objet 3D et inversement<sup>59-61</sup>. Son principe est simple : imaginons le cube au centre d'une sphère. Nous regardons l'intersection de chacune des normales aux faces avec la sphère d'intégration, puis nous projetons le point d'intersection suivant le plan équatorial en direction de l'un des pôles de la sphère.

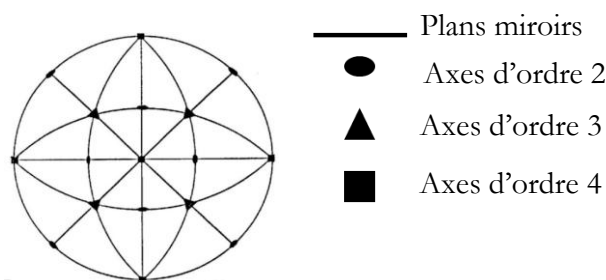


**Figure 1.5 :** Projection stéréographique des morphologies suivantes A) octaèdres B) dodécaèdre rhomboïdal et C) cubes

Lorsque les faces sont perpendiculaires aux axes d'ordre 4, nous obtenons un cube. Si les faces sont perpendiculaires aux axes d'ordre 3 c'est une forme octaédrique qui est obtenue et quand les faces sont perpendiculaires aux axes d'ordre 2, on obtient le dodécaèdre rhomboïdal. Cela est illustré figure 1.5. Suivant l'orientation utilisée, c'est-à-dire suivant un axe de symétrie privilégié ou non, sept morphologies sont accessibles d'un point de vue géométrique pour  $\text{CeO}_2$ . L'ensemble de ces morphologies est résumé dans le tableau 1.1 et suivant la figure 1.6 et 1.7.

Orientation	Formes	Indices de Miller
$\perp C_4$	Cubes	{100}
$\perp C_3$	Octaèdres	{111}
$\perp C_2$	Dodécaèdres rhomboïdaux	{110}
// $C_4$	Tétra-héxaèdres	{hk0}
// $C_2$	Trapézoèdres	{hkl} h<1
// $C_2$	Octaèdres pyramidés	{hkl} h>1
-	hexoctaèdres	{hkl}

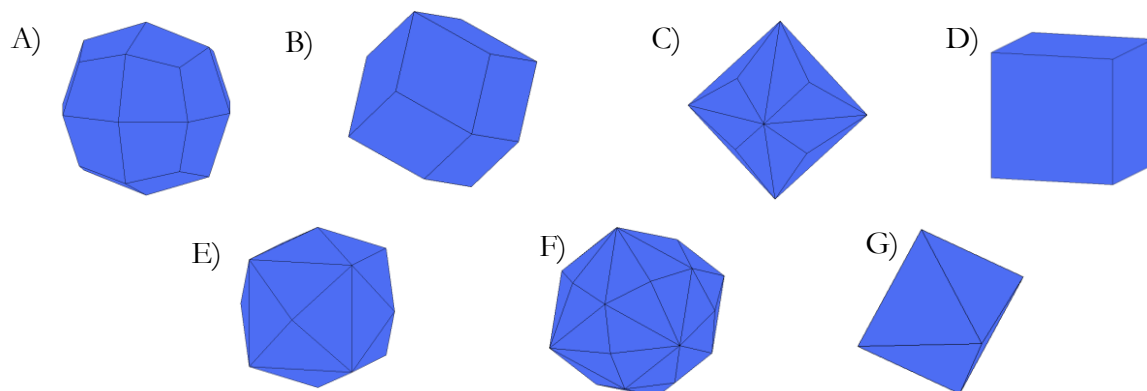
**Tableau 1.1 :** Résumé des différentes morphologies accessibles pour un système cubique de symétrie  $m\bar{3}m$



**Figure 1.6 :** Projection stéréographique des éléments de symétrie du groupe ponctuel de symétrie  $m\bar{3}m$ .

Le groupe de symétrie nous permet de sélectionner sept morphologies<sup>59-61</sup>. En utilisant maintenant le mode de réseau de  $\text{CeO}_2$  (mode F) et le fait que seuls les plans relativement denses en nœuds peuvent être exposés c'est-à-dire en utilisant la loi des indices rationnel simple, nous isolons trois morphologies accessibles pour  $\text{CeO}_2$  : l'octaèdre ne présentant que des plans  $\{111\}$ , le dodécaèdre rhomboïdal qui ne présente que des plans  $\{110\}$  et le cube ne présentant que des plans  $\{100\}$ .

En effet, le trapézoèdre ne peut présenter que les familles de plans  $\{311\}$  et  $\{113\}$ , le tétra-hexaèdre les familles de plans  $\{hk0\}$  mais différentes de la famille de plans  $\{110\}$ , l'octaèdre pyramidé les plans de la famille  $\{221\}$  et l'hexoctaèdre les plans de la famille  $\{321\}$ . Toutes ces morphologies présentent des plans dont les distances inter-plans sont proches c'est-à-dire qu'ils sont peu denses en nœuds. Un grand nombre de liaisons inter-plans doivent être coupées pour les obtenir en surface, ce qui en fait donc des plans de très haute énergie difficile à stabiliser.



**Figure 1.7 :** Morphologies 3D accessibles à  $\text{CeO}_2$  A) trapézoèdre B) dodécaèdre rhomboïdal C) Octaèdre pyramidé D) cube E) tétra-hexaèdre F) hexoctaèdre et G) octaèdre

### I. 3-2) Théorème de minimisation des énergies de surfaces appliqué à $\text{CeO}_2$ <sup>62-63</sup>

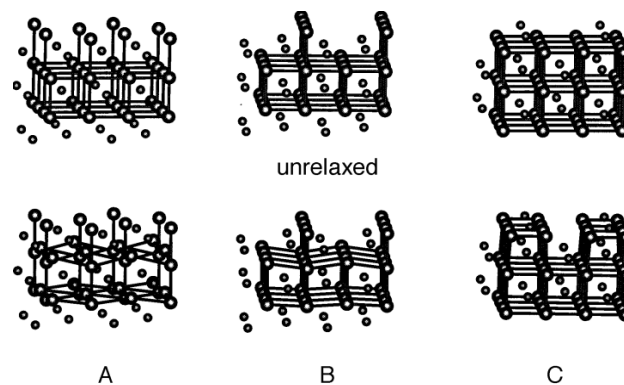
Nous venons d'isoler à partir de la cristallographie géométrique trois morphologies accessibles pour  $\text{CeO}_2$ . Nous allons maintenant déterminer la morphologie la plus stable d'un point de vue énergétique. Il nous faut donc dans un premier temps déterminer la densité cationique de chaque plan. Les plans  $\{111\}$  ont une densité de  $7,9 \text{ Ce/nm}^2$ , les plans  $\{110\}$  une densité de  $4,8 \text{ Ce/nm}^2$  enfin les plans  $\{100\}$  une densité de  $6,8 \text{ Ce/nm}^2$ <sup>91</sup>. Les plans les plus denses sont les plans  $\{111\}$ , ce qui est en accord avec la loi des indices rationnels simples<sup>59-61, 62-63</sup>.

Les énergies de surface sont directement liées (cf. paragraphe 2) aux nombres de liaisons coupées par unité de plan<sup>59</sup>. Les énergies des différents plans de  $\text{CeO}_2$  peuvent être déterminées, en première approximation, comme une fonction de la coordinence des atomes de surface.



Suivant les plans  $\{111\}$ , les atomes de cérium sont hepta-coordinés et les atomes d'oxygène sont tri-coordinés. En ce qui concerne les plans  $\{110\}$ , les atomes de cérium sont hexa-coordinés et chaque atome d'oxygène est tri-coordiné<sup>91</sup>. Nous ne pouvons pas en revanche pas appliquer directement ce raisonnement pour les plans  $\{100\}$ . En effet, la structure  $\text{CeO}_2$  peut se décrire comme une structure en couche ABAB ou les couches A ne sont constituées que d'atomes de cérium et les couches B que d'atomes d'oxygène. Ainsi, si le plan terminal  $\{100\}$  est un plan de cérium, chaque atome de cérium sera tétra-coordiné et l'oxygène aura sa coordinence respectée. Dans le cas contraire, l'oxygène sera bicoordiné et le cérium conservera sa coordinence.

L'équipe de **Vyas *and al***<sup>92</sup> figure 1.8, a montré dans leurs travaux les différentes terminaisons possibles pour les plans  $\{100\}$  de  $\text{CeO}_2$ , la configuration A étant la plus stable. Elle est obtenue par neutralisation dipolaire par des ions oxygènes interstitiels ce qui par conséquent minimise leur répulsion mais qui en fait malgré tout un plan de très haute énergie comme le montre l'annexe 1 récapitulatif de l'ensemble des énergies de surface calculé sur le matériau  $\text{CeO}_2$



**Figure 1.8**<sup>92</sup>: Différentes terminaisons possibles des plans  $(100)$ <sup>92</sup> A) neutralisation dipolaire avec des ions oxygènes interstitiel, B) identique à la configuration A mais relaxation des cérium seulement dans le plan  $(xy)$  et C) formation des défauts de Cérium

Nous trouvons donc l'évolution suivante  $\{111\} < \{110\} < \{100\}$ <sup>92</sup>. Cette évolution est confirmée quelque soit le modèle utilisé par de nombreux travaux dans la littérature, notamment par ceux du groupe de Sayle *et al*<sup>72-73, 93</sup> qui, à partir de modèles dynamiques de modélisation aboutissent aux mêmes conclusions<sup>72-73, 92-94</sup>. Les plans  $\{111\}$  sont les plans de plus faible énergie et les plans  $\{110\}$  ont une énergie de surface plus faible que les plans  $\{100\}$ . Cela peut paraître surprenant, sachant que la densité d'atomes par unité de plan est plus importante suivant les plans  $\{100\}$  (cf. la loi des indices rationnels simples). Cela est cependant cohérent au regard du

nombre de liaisons coupées par unité de plan. En effet, le calcul est basé sur la détermination de l'énergie interne du système U tel que :

$$U = \frac{1}{2} \left( \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{i \neq j} S_{ij} \right)$$

$q_i$  et  $q_j$  Étant les charges des atomes  $i$  et  $j$  et  $r_{ij}$  la distance interatomique. L'interaction coulombienne, principale interaction dans une structure ionique est décrite par le premier terme. Le second terme de cette expression modélise les interactions à courte distance. Son expression est généralisée par le potentiel de Buckingham :

$$S_{ij} = A e^{-\frac{r_{ij}}{\rho}} + \frac{C}{r_{ij}^6}$$

A,  $\rho$  et C étant des paramètres dépendants du matériau bien décrits dans la littérature, illustré Annexe 1. Le premier terme de ce potentiel de Buckingham modélise les interactions électroniques tandis que le second terme rend compte des interactions répulsives de Van der Waals<sup>70-73, 92-94</sup>. Nous avons ici montré qu'une minimisation de l'énergie de surface pouvait être directement reliée au nombre de liaisons coupées par unité de plan. Pour cela, nous avons considéré dans ce calcul, une seule sphère de coordinence par unité de plan et nous avons regardé l'évolution de l'énergie interne. Le détail de ce calcul est développé annexe 1 et les résultats sont illustrés tableau 1.2. Cette approche illustre une augmentation de l'énergie interne U lorsque la coordinence diminue. Elle met en évidence une déstabilisation du système avec une diminution de la coordinence et démontre que l'énergie de surface peut-être directement reliée au nombre de liaisons coupées par unité de plans en première approximation.

Coordinence des atomes	Energie interne U en kJ.mol <sup>-1</sup>
8	-36050
7	-32841
6	-29383
5	-25386
4	-20616

**Tableau 1.2:** Evolution de l'énergie interne d'une unité

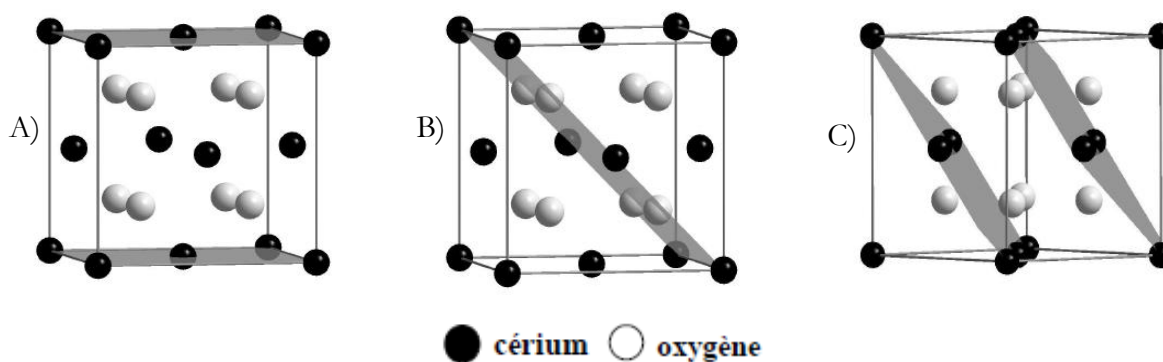
*Monomère de CeO<sub>2</sub> en fonction de sa coordinence*

A partir de ces données, nous pouvons en conclure que l'octaèdre est tout à fait envisageable puisqu'il sera constitué de la même famille de plans à savoir, les plans {111}. Cette morphologie en outre, répond à tous les critères de stabilités géométrique et énergétique et

correspond à la forme d'équilibre présenté par l'équipe de Vyas *et al*<sup>92</sup>. Par la suite, en couplant les deux approches présentées (énergétique et géométrique), l'obtention d'une morphologie présentant que des plans  $\{110\}$  à savoir, le dodécaèdre rhomboïdal, est envisageable. Par contre, l'obtention de cubes de  $\text{CeO}_2$  ne présentant que des plans  $\{100\}$  semble plus complexe car ces plans  $\{100\}$  sont hautement énergétiques<sup>70-73, 92-94</sup> (cf. annexe 1).

Malgré tout, cette approche nous conforte dans le choix du dioxyde de cérium car ces trois familles de plans ne présentent pas du tout les mêmes configurations atomiques en surface comme l'illustre la figure 1.9. Si la morphologie agit fortement sur la réactivité du matériau, cela doit être observable sur l'oxyde modèle que nous avons choisi.

Nous venons d'explicitier, d'un point de vue physique et géométrique, les différentes morphologies accessibles par le système étudié. Toutefois, si cette approche physique nous permet de justifier et d'appréhender un certain nombre de morphologies, elle ne nous fournit pas les outils permettant de les synthétiser sur une paillasse. Le travail du chimiste est donc prépondérant et incontournable dans la synthèse et la caractérisation de matériau de morphologies contrôlées. Plusieurs voies ont été imaginées et développées afin d'obtenir un contrôle de la forme des cristallites. En effet, il est nécessaire, expérimentalement, de contrôler la phase de croissance des particules. Pour cela, plusieurs pistes ont été explorées, nous pouvons citer notamment la précipitation sous une régulation en température<sup>96-100</sup>, ou encore les synthèses hydrothermales sub/surcritiques<sup>101-109</sup>.



**Figure 1.9**<sup>95</sup>: Configurations atomiques suivant les trois familles de plans de surfaces accessibles aux différentes morphologies de  $\text{CeO}_2$  a)  $\{100\}$ , b)  $\{110\}$  et c)  $\{111\}$

#### I.4) Approche Chimique

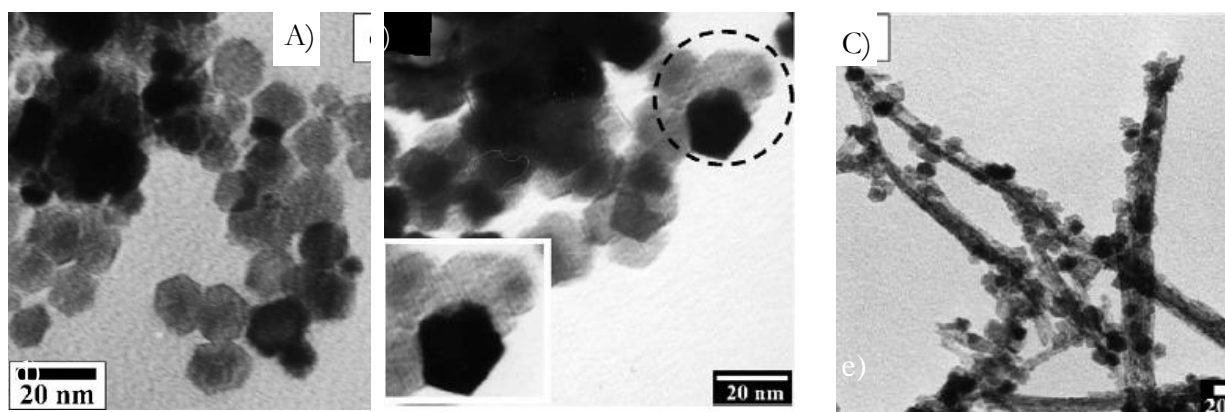
Un certain nombre d'approches expérimentales aboutissent au final à un contrôle de la forme et/ou de la taille de particules de  $\text{CeO}_2$ <sup>96-109</sup>. Au vue de la richesse bibliographique existant sur le sujet, l'objectif n'est pas de dresser une liste complète des différentes méthodes possibles et

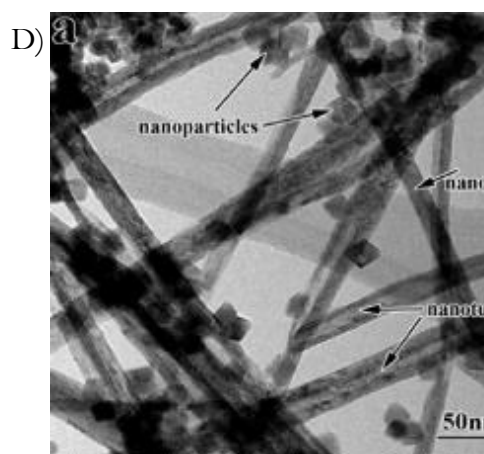
de leurs résultats mais plutôt de les confronter, les comparer afin d'en déduire la méthode la plus adaptée à notre problématique.

Expérimentalement, la méthode la plus aisée est **la précipitation homogène** d'un précurseur de cérium dans un milieu basique à pH et température contrôlés <sup>96-100</sup>. Après maturation de la solution ainsi obtenue, différents recuits sont nécessaires pour obtenir le matériau recherché. En jouant sur les conditions de synthèse, plusieurs morphologies sont accessibles, comme l'illustre la figure 1.10. La figure 1.10A présente les travaux obtenus par Chen, H.I *et al*<sup>99</sup> obtenu à 50°C sous agitation vigoureuse dans un mélange réactionnel eau/alcool. Nous observons majoritairement des particules cuboctaédriques. Ce même résultat est observé figure 1.10B alors que les conditions expérimentales sont différentes (température de réaction 70°C, pH de réaction compris entre 7 et 10).

Nous constatons cependant qu'en fonction du précurseur utilisé nitrate, chlorure ou de l'utilisation d'un certain nombre d'agents surfactants (mélange éthylène Glycol/PVP), il est possible d'obtenir des particules se présentant sous la forme de bâtonnets. Cela est illustré sur les figures 1.10C <sup>97</sup>. Plus encore, en jouant sur le temps de maturation 12 à 45 jours et sur les conditions de précipitation (environ 100°C), il est possible de former, figure 1.10E <sup>100</sup>, des nanotubes de CeO<sub>2</sub>.

Cette voie de synthèse est donc intéressante dans sa mise en place malgré l'utilisation de recuits ou de temps de maturation excessivement longs, mais inadaptée dans le cadre de notre étude. En effet, une seule morphologie est réellement accessible le cuboctaèdre et une possible modulation de la morphologie n'est envisageable qu'avec l'utilisation d'agents surfactants. En outre, nous observons que la sélectivité morphologique par ce protocole n'est importante qu'avec l'utilisation d'agents surfactants.





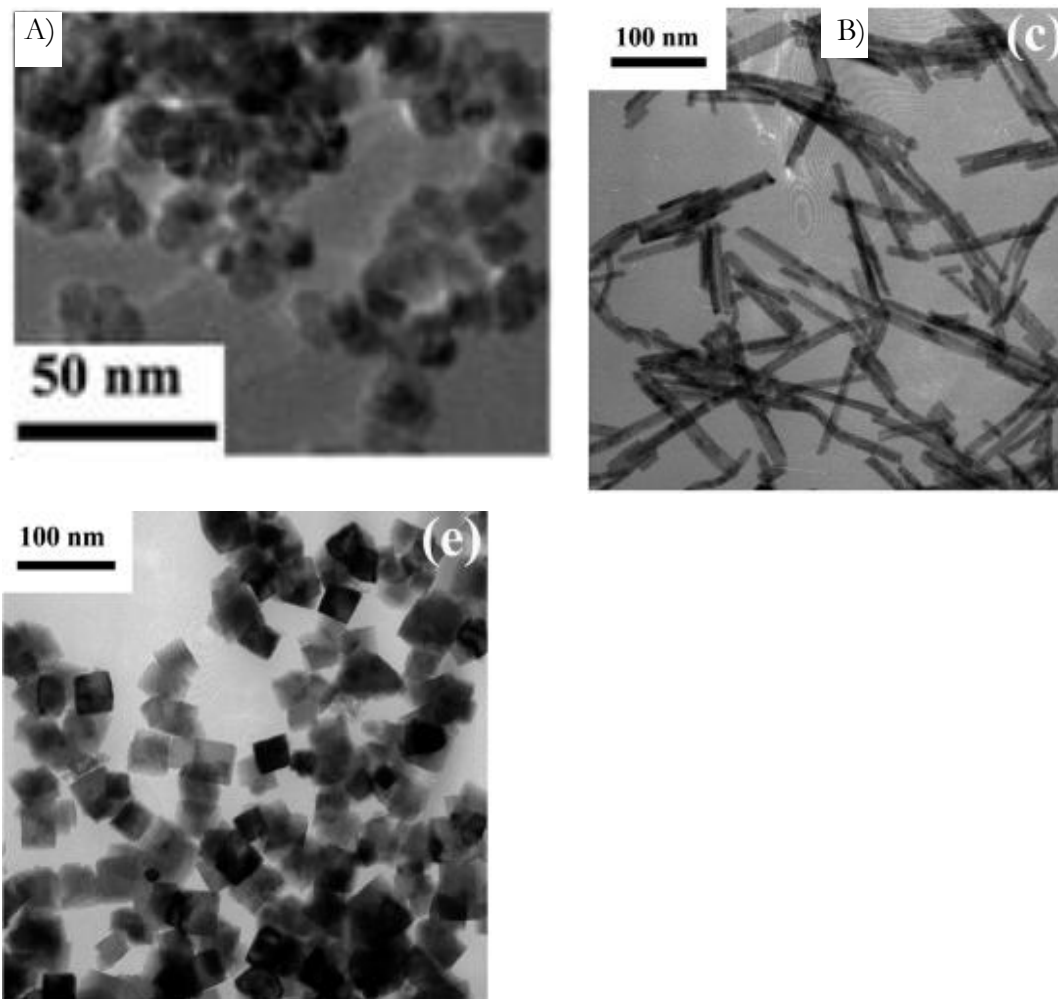
**Figure 1.10 :** A) Particules cuboctaédriques obtenues à partir du protocole provenant des travaux de Chang *et al*<sup>98</sup> B) et C) cuboctaèdres et bâtonnets provenant des travaux de Chen *et al*<sup>97</sup> et D) Nanotubes issus des travaux de Han, W.Q *et al*<sup>100</sup>.

A ce stade, nous allons négliger tous protocoles permettant une modulation de la morphologie grâce à l'utilisation d'agents surfactants<sup>101-103</sup>. En effet, la suppression des espèces adsorbées en surface des particules est par la suite compliquée du fait de la forte affinité existant entre la molécule utilisée et la surface de l'oxyde. Toute pollution en surface pourrait donc interférer et modifier la réactivité de surface et de ce fait, fausser notre analyse. Nous privilégierons donc une voie de synthèse vierge de tout élément surfactant.

Si la méthode la plus aisée à mettre en œuvre est la précipitation homogène à pH contrôlée, la technique expérimentale la plus communément utilisée dans la littérature est en revanche **la synthèse hydrothermale**<sup>46-50, 104-109</sup>. Ce procédé permet d'obtenir une large gamme de morphologies telles que des particules cubiques<sup>46, 106-107</sup>, cuboctaédriques<sup>46, 105</sup>, bâtonnets<sup>46, 104-105, 109</sup> et triangulaires<sup>51</sup>. Cette voie de synthèse offre aussi la possibilité de synthétiser des nanotubes de CeO<sub>2</sub><sup>108</sup>.

Même si toutes ces morphologies ont été obtenues par une méthode hydrothermale, il est toutefois possible de distinguer deux approches distinctes avec ou sans agents surfactants. Nous ne détaillerons pas la première citée dans ce manuscrit, pour les raisons énumérées précédemment<sup>101-103</sup>. L'autre approche, utilisée notamment par Mai, H.X *et al*<sup>46</sup>, n'utilise pas d'agent surfactant mais joue simplement sur le rapport  $r = [\text{OH}^-] / [\text{Ce}^{3+}]$ , le temps et la température de synthèse. Le résultat de leurs travaux est illustré figure 1.11. Nous observons ainsi, pour des rapports  $r$  élevés couplés à un temps synthèse de 24h et une température de 180°C, une morphologie cubique.

En modifiant la température de synthèse ( $180^{\circ}\text{C} \rightarrow 100^{\circ}\text{C}$ ), les particules se présentent sous la forme de bâtonnets tandis qu'en modifiant le rapport  $r$  tout en conservant le même jeu de paramètres température/temps ( $180^{\circ}\text{C}$ , 24h) la forme des particules obtenues est polyédrique.



**Figure 1.11**<sup>46</sup>: Modulation de la forme des cristallites de  $\text{CeO}_2$  en modifiant les conditions de synthèse température, temps et rapport  $r$  issus des travaux de Mai et al, H.X A) cuboctaédres, B) bâtonnets et C) Cubes.

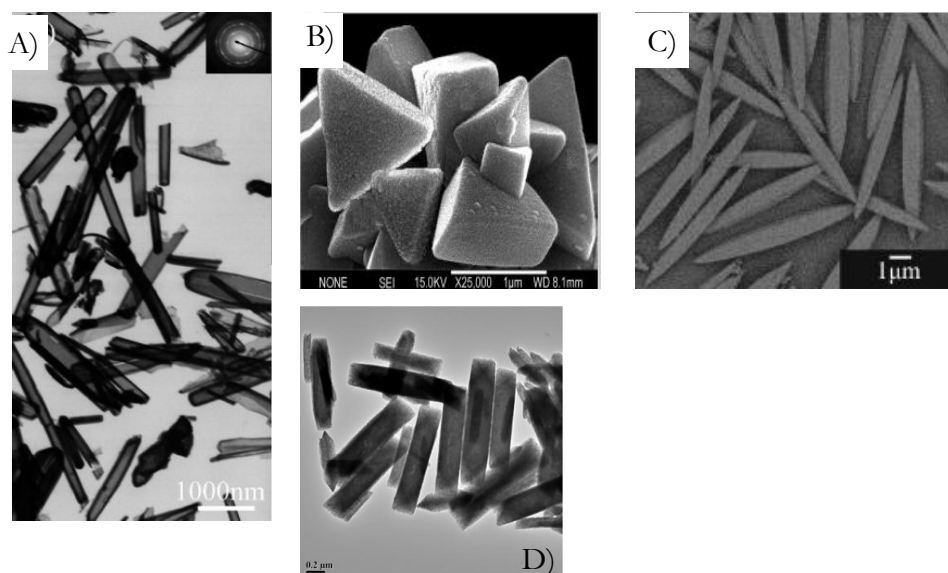
En modifiant le temps de synthèse hydrothermale, passage de 24 à 48h, une nouvelle morphologie est accessible, à savoir le nanotube, figure 1.12A<sup>108</sup>. Ainsi, la gamme de morphologies accessibles par une voie solvothermale<sup>46-50, 104-109</sup> est plus importante. En outre, à la différence de la précipitation homogène<sup>96-100</sup>, ces morphologies peuvent être obtenues sans l'ajout d'agents surfactants ce qui en fait donc une approche très intéressante dans le cadre de notre étude.

Nous notons cependant, que le choix du précurseur utilisé joue un rôle prépondérant sur la forme des particules obtenues. En effet, des différences notables sont observées lorsque le précurseur initial est de type nitrate<sup>46-50, 96-109</sup>, chlorure<sup>120, 123-124</sup> ou carbonate<sup>51, 118-121</sup>. Cela est dû à

la nature de la phase intermédiaire qui semble jouer un rôle non négligeable sur la forme finale des particules de  $\text{CeO}_2$ . En effet, la formation d'une phase métastable type hydroxyde de cérium est obtenu à partir des précurseurs de type nitrates ou chlorures. Puis par dissolution/recristallisation ou déshydratation/oxydation diverses morphologies de particules de  $\text{CeO}_2$  figures 1.11 et 1.12 sont obtenues.

Lorsque le précurseur de départ est un carbonate de cérium, une phase métastable hydroxy-carbonate de cérium est obtenue ce qui aboutit finalement à des morphologies triangulaires<sup>51</sup>, bâtonnets ou encore nanotubes des particules<sup>120-122</sup>. La modulation de ces morphologies à partir de la phase métastable hydroxy-carbonate de cérium est réalisable en modifiant les conditions de synthèse hydrothermale à savoir temps et température<sup>51, 120-122</sup>.

D'une manière générale, nous voyons donc qu'une large gamme de morphologies est accessible par synthèse hydrothermale. Malheureusement, comme de nombreux paramètres influencent la forme finale des particules, aucun mécanisme généralisé de germination/croissance pouvant expliquer les différentes morphologies de  $\text{CeO}_2$ , n'a pu être établi<sup>46, 51, 58, 140</sup>. Si certaines tendances semblent se dégager comme par exemple l'influence de la phase et/ou de la morphologie intermédiaire<sup>46, 51, 58, 140</sup>, il existe dans la littérature de nombreux mécanismes apportant une explication à la possible obtention des formes cubiques, bâtonnets, et cuboctaédriques des particules de  $\text{CeO}_2$ <sup>46, 58, 110-111</sup>. Les différentes hypothèses liées à la formation de ces diverses morphologies en font donc un sujet très présent dans la littérature<sup>46, 58, 110-111, 140</sup>.



**Figure 1.12:** A) Nanotubes de  $\text{CeO}_2$  obtenus par synthèse hydrothermale issus des travaux de Chen et al<sup>121</sup> et B)<sup>51</sup>, C)<sup>120</sup> et D)<sup>122</sup> différentes morphologies obtenues à partir d'une phase intermédiaire de type  $\text{CeOHCO}_3$ <sup>48, 114-115</sup>.

Ce procédé solvothermal présente donc de nombreux avantages tels que l'obtention d'une large gamme de morphologies ou bien la possibilité de moduler les formes de particules en jouant sur le précurseur de cérium <sup>46-57, 96-109, 118-124</sup>.

L'obtention de morphologies exacerbant qu'un seul type de plans en surface est par ailleurs un élément essentiel dans la compréhension de l'influence du type de plans exacerbé sur la réactivité des particules de CeO<sub>2</sub>.

Cette approche présente toutefois un inconvénient majeur, à savoir la durée de la synthèse. Classiquement, ce type de réaction s'effectue entre 24 et 48h mais peut aller dans le cas de CeO<sub>2</sub>, jusqu'à 72h <sup>123</sup>. Aussi, même si un contrôle réel de la forme est possible, nous observons que ces objets présentent une dispersion en taille importante <sup>46-50, 101-109</sup>.

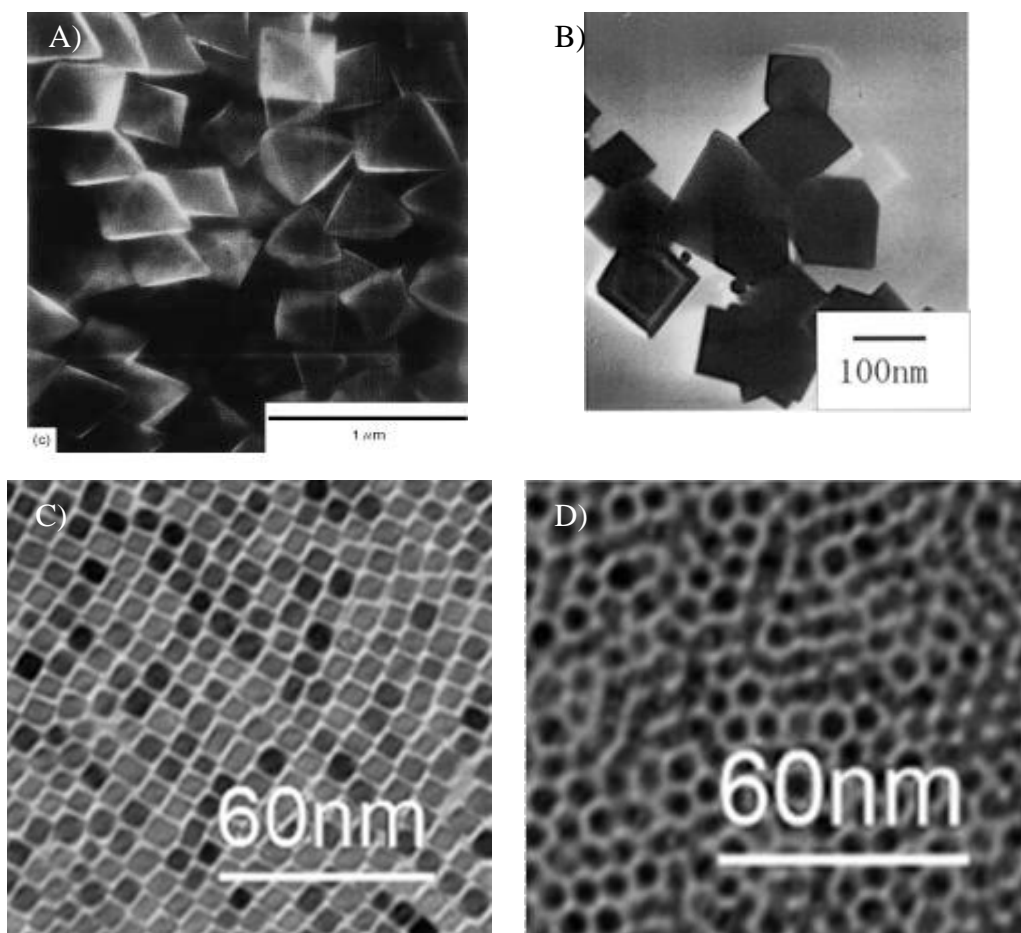
La synthèse par voie sub-critique (hydrothermale classique) présente donc un grand nombre d'avantages mais n'est-il pas possible de l'améliorer en réalisant la synthèse des cristallites de CeO<sub>2</sub> non plus dans un milieu sub-critique mais sur-critique <sup>112-113</sup>.

Expérimentalement cela a déjà été réalisé notamment par l'équipe d'Adschiri *et al* <sup>112-113</sup> qui ont synthétisé des particules de CeO<sub>2</sub> **par voie supercritique**. Dans ces conditions, la réaction s'effectue au dessus du point critique de l'eau (374.15°C et 221 bars) ce qui confère au milieu réactionnel des propriétés mixtes gaz/liquide. Cette démarche expérimentale présente un avantage indéniable vis-à-vis de la synthèse hydrothermale à savoir le temps de synthèse compris entre une centaine de millisecondes et une dizaine de secondes. Ainsi, Adschiri, T *et al* <sup>112-113</sup> ont mis en évidence l'obtention de particules de CeO<sub>2</sub> de morphologie contrôlée par synthèse hydrothermale en condition supercritique. Le résultat de leurs travaux est présenté figure 1.13.

Nous observons sur les clichés de microscopie électronique, la présence de particules octaédriques, figure 1.13A et plutôt cuboctaédriques, figure 1.13B, C et D <sup>112-113</sup>. Deux éléments essentiels semblent donc ressortir de ces différentes études : la faible sélectivité morphologique car seuls des morphologies polyédriques sont accessibles et la dispersité de ces morphologies qui ne permet en aucune manière d'isoler une géométrie bien définie.

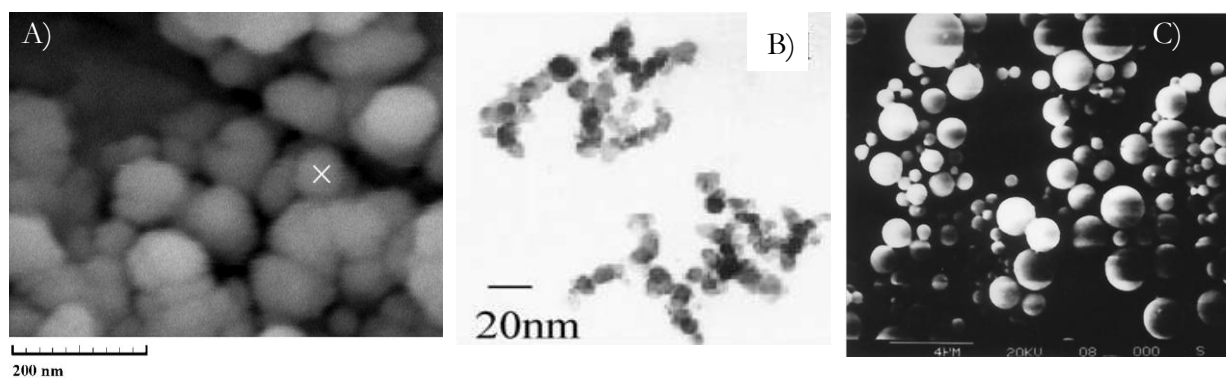
Au final, ces différents protocoles aboutissent à une somme de particules présentant différents faciès polyédriques. Cette méthode présente un avantage indéniable, le temps de synthèse mais la faible sélectivité morphologique en fait une méthode inadaptée dans notre cas.





**Figure 1.13**<sup>112-113</sup> : Clichés de microscopie électronique en transmission issus des différents travaux d'Adschiri et al A) octaèdres, B) cuboctaèdres, C) cuboctaèdres + cubes et D) cuboctaèdres

Pour être exhaustif sur les voies de synthèse possibles, il existe, dans la littérature, d'autres approches permettant la synthèse de particules de  $\text{CeO}_2$ . Nous pouvons notamment citer la voie sol-gel<sup>114-115</sup>, la synthèse par auto-combustion<sup>116</sup> ou encore la synthèse par spray pyrolyse<sup>117</sup>. Même si ces approches aboutissent à des matériaux dont la dispersité en taille est faible, elles ne permettent pas de synthétiser des particules de morphologie contrôlée de  $\text{CeO}_2$ . Par ces procédés, une seule et même morphologie est envisageable à savoir la sphère. Cela est illustré figure 1.14.



**Figure 1.14:** Particules de  $\text{CeO}_2$  obtenues à partir différentes voies de synthèses a) sol-gel issus des travaux de Taberi-Nassaj et al<sup>115</sup>, b) Auto-combustion issus des travaux de Meng et al<sup>116</sup> et c) spray pyrolyse issus des travaux Xu et al<sup>117</sup>.

En conclusion, les différents outils mis à la disposition des chimistes leurs a permis de développer un grand nombre de méthodes dans le but d'obtenir des particules de  $\text{CeO}_2$  de morphologie et/ou taille contrôlées, favorisées ou non d'un point de vue théorique.

Comme nous l'avons présenté, chaque approche possède ses avantages mais aussi, malheureusement ses inconvénients. Cela est résumé dans le tableau 1.3. La littérature est la chimie offrent un grand nombre de possibilités. Il nous sera donc possible de développer, adapter, améliorer une approche originale qui nous permet de synthétiser de particules de  $\text{CeO}_2$  de morphologies et tailles contrôlées

Techniques	Synthèse hydrothermale classique	Précipitation homogène	Synthèse hydrothermale sur-critique	Autres
Tailles contrôlées	×	×	×	×
Formes contrôlées	×	×	×	
Diversité morphologiques	×			
Formes et tailles contrôlées modulables				
simplicité de mise en œuvre	×	×		
Temps synthèse court			×	

**Tableau 1.3:** Récapitulatif des avantages inconvénients des différents protocoles décrits permettant la synthèse de particules de différentes morphologies de  $\text{CeO}_2$  sans l'apport d'agents surfactants.

## SOMMAIRE

### CHAPITRE 2

II) Synthèse et étude structurale de particules de morphologie contrôlée de CeO <sub>2</sub> : Influence sur la réactivité de ces matériaux	35
II. 1) Approche expérimentale	35
II. 2) Résultats expérimentaux	42
II. 2-1) <u>Paramètres généraux des protocoles expérimentaux</u>	42
II. 2-2) <u>Analyse élémentaire</u>	43
II. 2-3) <u>Synthèse de particules de tailles contrôlées</u>	50
II. 2-4) <u>Synthèse de nouvelles morphologies</u>	54
II. 2-4.1) <u>Protocoles expérimentaux</u>	54
II. 2-4.2) <u>Analyse élémentaire</u>	54
II. 2-4.1.1) <u>Etude en fonction de la température de synthèse de 100°C à 150°C</u>	54
II. 2-4.1.2) <u>Etude morphologique en fonction de la température de synthèse comprise entre 150°C à 180°C.</u>	62
II. 2-4.1.3) <u>Etude en fonction du temps de synthèse</u>	63
II. 3) Mise en évidence des phénomènes de nucléation/croissance	66
II. 3-1) <u>Généralités</u>	66
II. 3-2) <u>Influence du contre-anion sur les produits de réaction</u>	68
II. 3-3) <u>Mécanisme de germination croissance</u>	71
II. 3-4) <u>Obtention de bâtonnets de CeO<sub>2</sub></u>	77
II. 3-5) <u>Obtention de cubes de CeO<sub>2</sub></u>	81
II. 3-5.1) <u>Influence du temps de synthèse</u>	81
II. 3-6) Proposition d'un modèle structural	84
II. 3-6.1) <u>Passage de Ce(OH)<sub>3</sub> à CeO<sub>1,5</sub></u>	84
II. 3-6.2) <u>Passage de CeO<sub>1,5</sub> à CeO<sub>2</sub></u>	90
II. 3-6.3) <u>Mécanisme structural</u>	92

---

II. 3-7) <u>Transition structurale bâtonnets vers cubes de CeO<sub>2</sub></u>	93
II. 3-7.1) <u>Approche réactionnelle : Phénomène d'oxydation <i>in-situ</i></u>	93
II. 3-8) <u>Influence du contre-cation sur la formation des cubes de CeO<sub>2</sub></u>	99
II. 3-9) <u>Octaèdres et polyèdres de CeO<sub>2</sub></u>	104
II. 3-9.1) <u>Premier cas : les octaèdres</u>	109
II. 3-9.2) <u>Deuxième cas : les polyèdres</u>	110
II. 4) <u>Évolution morphologique en fonction de la température</u>	112
II. 4-1) <u>Étude de MET <i>in-situ</i> des cubes de CeO<sub>2</sub></u>	112
II. 4-2) <u>Étude <i>ex-situ</i> des cubes de CeO<sub>2</sub></u>	113
II. 4-3) <u>Evolution morphologique en fonction de la température</u>	116
II. 4-4) <u>Evolution en fonction de la température des bâtonnets de CeO<sub>2</sub></u>	122
II. 5) <u>Réactivité des différents matériaux obtenus</u>	123
II. 5-1) <u>Matériaux présentant une morphologie cubique et octaédrique</u>	123
II. 5-1.1) <u>Calcul des surfaces spécifiques théoriques</u>	124
II. 5-1.2) <u>Spectroscopie infrarouge</u>	126
II. 5-1.3) <u>Analyse thermogravimétrique (ATG)</u>	128
II. 5-1.4) <u>Le processus de réduction à l'échelle microscopique</u>	131
II. 5-2) <u>Réactivité des matériaux présentant une morphologie bâtonnets</u>	136
II. 5-2.1) <u>Calcul des surfaces spécifiques théoriques</u>	137
II. 5-2.2) <u>Spectrométrie Infrarouge</u>	138
II. 5-2.3) <u>Analyse Thermogravimétrique (ATG)</u>	138

## II) Synthèse et étude structurale de particules de morphologie contrôlée de CeO<sub>2</sub> : influence sur la réactivité de ces matériaux

### II-1) Approche expérimentale.

De nombreux protocoles de synthèse en milieu aqueux ont été développés au cours de ces dernières années afin d'obtenir des particules de CeO<sub>2</sub> de différentes morphologies<sup>46-57, 96-109, 112-113, 119-124</sup> comme décrit dans le chapitre I. Nous avons ainsi récapitulé les différentes approches accessibles et surtout listé les avantages / inconvénients de chacune d'entre elles. Pour mener à bien notre étude, nous avons choisi la synthèse offrant la plus grande diversité morphologique à savoir : la synthèse hydrothermale<sup>46-50, 104-109</sup>.

**Synthèse hydrothermale.** Ce procédé permet de synthétiser des matériaux cristallins, à des températures peu élevées (entre 100°C et 400°C) mais à des tensions de vapeurs importantes, tensions autogènes car ce type de synthèse s'effectue en autoclave fermé. De ce fait, l'obtention de phases cristallines plus complexes, métastables, est réalisable, même si à ce jour, aucune preuve irréfutable reliant l'influence des conditions expérimentales aux objets synthétisés n'a été apportée<sup>125-127</sup>. Nous savons qu'au cours de ce processus, les propriétés du solvant aqueux telles que constante diélectrique, viscosité et produit ionique, qui jouent un rôle fondamental sur les produits de réaction, sont fortement modifiées<sup>126</sup>. Si les phénomènes physico-chimiques mis en jeu au cours de la réaction sont largement perturbés, cela ne peut être sans conséquence sur les matériaux finaux.

Il est ainsi possible d'obtenir grâce à la synthèse hydrothermale, une large gamme de morphologies, telle que des cubes, des octaèdres, des cuboctaèdres, mais aussi des bâtonnets, voire des nanotubes<sup>46-50, 104-109</sup>. Malgré tout, ce protocole présente un inconvénient majeur à savoir : le temps de synthèse typiquement compris entre 24 et 96 heures. Pour ces raisons, nous avons opté pour une approche originale: la synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-ondes.

**Synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-ondes.** Les longueurs d'ondes  $\lambda$  du domaine micro-ondes sont comprises entre 1cm et 1m dans le spectre électromagnétique de la lumière. Il est couramment utilisé, dans les appareils domestiques, une source d'énergie de fréquence  $\nu$  égale à 2.45 GHz, (ce qui correspond à une longueur d'onde de 12.2 cm). Si nous appliquons la loi de Planck-Einstein

$$E = h\nu$$

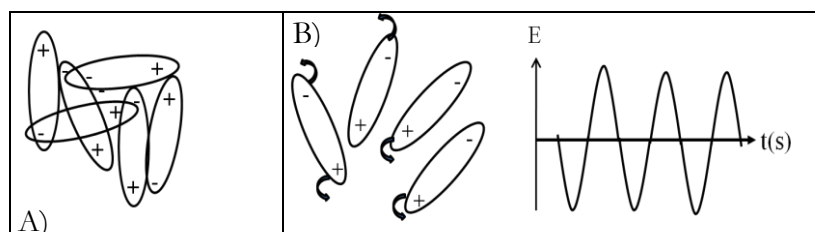
où  $h$  est la constante de Planck,  $\nu$  la fréquence et  $E$  l'énergie, nous trouvons que l'énergie

dégagée par un four micro-ondes est inférieure à  $1 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  c'est-à-dire qu'elle est insuffisante pour activer une réaction chimique (énergie de l'ordre d'une centaine de  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Néanmoins, elle est suffisante pour permettre une agitation des molécules. L'échauffement d'un produit par chauffage micro-ondes est ainsi dû à l'agitation des molécules par rotation dipolaire, et des ions par conduction ionique. Ce rayonnement ne peut donc interagir qu'avec des molécules dites polaires.

Soumise à aucune autre contrainte que l'agitation thermique, une molécule polaire adopte des orientations aléatoires dans l'espace. Sous l'effet d'un champ électrique, elle tend à aligner son dipôle dans la direction du champ. Par conséquent, si nous appliquons un champ alternatif haute fréquence, la fréquence de rotation moléculaire sera voisine de celle du rayonnement micro-ondes. L'orientation du dipôle changeant  $2,45 \times 10^9$  fois par seconde, cela va donc entraîner des frottements intermoléculaires permettant l'absorption de cette énergie, qui va se traduire alors par un échauffement interne très intense, localisé, mais surtout, instantané dans l'ensemble de la matière. Ce principe est illustré figure 2.1.

Il est bon de noter que les efforts technologiques récents ont grandement contribué à la reproductibilité des expériences (Cf. Annexe 2). Malgré tout, de nombreuses précautions doivent être prises afin de s'assurer de la meilleure reproductibilité possible <sup>128-129</sup>. Nous devons par exemple, éviter toute impureté dans le milieu réactionnel. Si tel est le cas, l'échauffement est très rapide mais hétérogène dans le milieu réactionnel, ce qui conduirait à des résultats biaisés et inexploitable.

Ce procédé, de synthèse solvothermale assistée par chauffage micro-ondes a déjà été utilisé dans la littérature afin d'obtenir des matériaux de très hautes surfaces spécifiques <sup>130-132</sup>, mais n'a à ce jour été que très peu utilisé pour l'obtention de matériaux à morphologies contrôlées <sup>133-135,141</sup>. Nous allons donc essayer de mettre au point une démarche expérimentale, permettant d'obtenir, par la voie de synthèse précitée, des particules de morphologies contrôlées de dioxyde de cérium.



**Figure 2.1 :** Influence du champ électrique sur des molécules dipolaires A) sans champ et B) avec un champ alternatif haute fréquence

Nous avons décrit ci-dessus l'approche expérimentale que nous allons développer afin de mener à bien notre étude. Nous allons maintenant présenter les différents outils et autres techniques permettant une caractérisation complète de nos matériaux car, au-delà du développement d'une nouvelle voie de synthèse, notre objectif sera d'appréhender à l'échelle microscopique les phénomènes responsables des propriétés macroscopiques de nos matériaux. La caractérisation devra donc s'étendre de l'échelle nanométrique avec l'analyse de la particule unique, jusqu'à l'échelle micrométrique et la prise en compte des propriétés de manière statistique.

**La microscopie électronique en transmission.** Ce procédé a été mis au point dans les années trente par Max Knoll et son étudiant Ernst Ruska. Une description détaillée du fonctionnement d'un microscope a été réalisée en Annexe 3.

Nous constatons que la MET présente de nombreux avantages puisqu'elle permet une étude de nos matériaux jusqu'à l'échelle atomique. Elle nous renseigne donc sur l'organisation atomique, microstructurale et morphologique des matériaux mais peut aussi apporter des indications chimiques grâce au couplage de ses différents modes de fonctionnement (Annexe 3). Des études dynamiques sont aussi envisageables par le biais des différentes techniques d'observation *in-situ*.

Cette méthode de caractérisation, aussi puissante soit-elle, présente cependant une étape limitante résultant du principe même de la technique : l'observation de l'échantillon. La visualisation étant réalisée en transmission, il est donc nécessaire d'avoir un échantillon très mince.

Pour cela, nous utilisons des grilles de trois millimètres de diamètre et de cent micromètres environ d'épaisseur en cuivre, recouverte d'un film amorphe de carbone. Nos échantillons se présentant sous forme de poudre, quelques milligrammes sont prélevés puis dispersés dans une solution alcoolique. Finalement, deux à trois gouttes sont déposées sur la grille qui sera analysée. Cette préparation minimaliste met en exergue le problème de l'échantillonnage. En effet, dans quelle mesure l'observation effectuée représente le matériau dans sa globalité ?

L'autre grande limitation de la MET est liée à sa méthode d'observation en transmission, ne nous apportant qu'une information 2D d'un objet 3D. Toute étude volumique est de ce fait impossible par MET. Cette restriction est un inconvénient important dans la détermination morphologique de nos objets.

En conclusion, la MET apporte des informations très intéressantes mais seulement à l'échelle locale (taille, forme en projection, structure, composition chimique des particules

observées). Il est donc nécessaire d'utiliser des techniques plus "globalisantes" afin d'apporter une notion statistique à toute observation réalisée. Ainsi, pour obtenir par exemple une valeur moyenne de la taille des cristallites, nous avons utilisé la diffraction des rayons X (DRX).

**Diffraction des rayons X (DRX).** Après la découverte des rayons X en 1895 par W. Röntgen (1845-1923) puis leur utilisation afin de caractériser la microstructure des cristaux (1912) par M. W. Laue (1879-1960), la diffraction des rayons X est devenue la technique de base pour toute caractérisation structurale.

Son principe est le suivant : un faisceau de rayons X, qui rencontre un échantillon cristallisé, est diffusé par chacun des atomes constituant ce matériau. Ces rayonnements diffusés interagissent entre eux, ce qui aboutit à des interférences constructives (les ondes s'additionnent) ou destructives (les ondes s'annulent). Cette interaction onde/matière induit donc des maxima (interférences constructives) dans le signal recueilli pour certains angles de déviation  $2\theta$  du faisceau, ce qui correspond au phénomène propre de diffraction. Ces pics de diffraction sont donc caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline et obéissent à une loi géométrique simple appelé loi de Bragg qui s'exprime de la manière suivante :

$$2d_{h,k,l} \sin(\theta) = n \lambda$$

où  $d_{h,k,l}$  est la distance inter-réticulaire des plans cristallins d'indices de Miller h, k, l,  $\theta$  l'angle d'incidence du faisceau incident par rapport à ces plans,  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident et n un nombre entier appelé "ordre de diffraction". La figure de diffraction autrement appelée diffractogramme est une conséquence de la périodicité du réseau cristallin.

Cette méthode nous apporte donc un grand nombre d'informations structurales et microstructurales, telles que la pureté phasique de nos matériaux, leur paramètre de maille ou encore leur classe de symétrie. Elle fournit aussi une information sur la taille des cristallites et leur taux de micro-contraintes.

L'ensemble de ces renseignements est accessible en affinant le profil d'un diffractogramme expérimental. Dans le cadre de notre étude, le paramètre qui nous intéresse est la taille des cristallites. En effet, en ayant accès à la taille moyenne des cristallites, il nous sera possible de faire un comparatif avec les distributions de taille des particules déterminées par MET et confirmer ou infirmer leur mono/poly-cristallinité. Une particule monocristalline ou cristallite est une particule dont les plans réticulaires ont une orientation uniforme dans tout le volume.

Pour cela, nous devons affiner la forme des pics de diffraction. Trois paramètres peuvent



alors intervenir : les caractéristiques propres à l'appareillage utilisé, la taille des cristallites et le taux de micro-contraintes présentes dans celles-ci.

**La fonction d'appareillage.** La géométrie de l'appareillage et les optiques utilisées contribuent à un élargissement des raies de diffraction. Afin d'exploiter le plus justement possible les données de DRX, nous devons soustraire au diffractogramme expérimental la contribution de l'appareillage. Expérimentalement, nous enregistrons le diffractogramme d'un composé standard bien cristallisé, puis après traitement, il est possible de tracer la courbe de résolution instrumentale.

**La taille des cristallites.** Avant toute chose, il nous faut définir la notion de taille de cristallites. Dans une poudre issue d'une préparation lambda, il n'y a pas de taille des cristallites mais plutôt une distribution de tailles que nous pouvons modéliser. Nous avons accès à cette information, grâce à la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction. En effet, ces largeurs sont inversement proportionnelles à la taille du domaine cohérent, dans la direction du vecteur de diffusion  $\vec{R}$ , tel que  $D = 0,888/L$ . Le vecteur de diffusion  $\vec{R} = \vec{k} - \vec{k}_0$  n'est en fait que la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  en tout point  $\vec{r}$  de l'atome, figure 2.2.

Ainsi, plus la largeur à mi-hauteur est importante, plus la taille des domaines de cohérence est petite. Par la suite, une moyenne arithmétique, telle que  $\langle L \rangle = \sum NL / \sum N$  est couramment utilisée nous permettant d'estimer la taille moyenne des domaines cohérents de diffraction à partir d'une distribution en tailles.

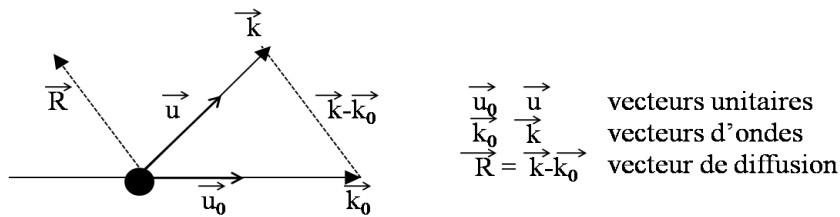


Figure 2.2: Principe de la diffusion atomique

**Le taux de micro-contraintes.** Les micro-déformations sont des variations locales des distances réticulaires  $d$ . Elles sont produites par des distorsions cristallines elles-mêmes générées par tout écart à la position d'équilibre (ou d'origine) des atomes dans le réseau. Au final, ces diverses contributions ont toujours un caractère gaussien et lorentzien. Il est donc nécessaire de prendre en compte ces diverses contributions dans l'affinement des profils des

différents diffractogrammes de  $\text{CeO}_2$ <sup>136</sup>. Nous pouvons alors noter  $\beta$ , la largeur à mi-hauteur des pics de DRX comme suit :

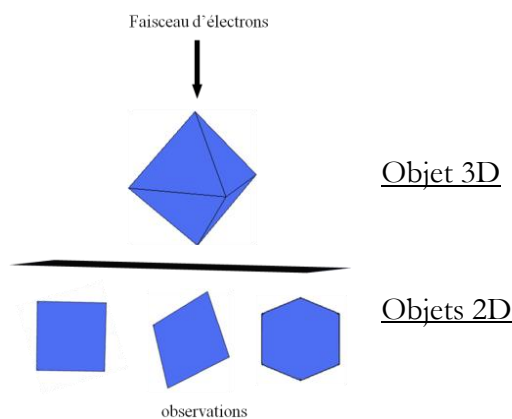
$$\begin{aligned}\beta(\text{obs}) &= \beta(d) + \beta(L) + \beta(\text{inst}) \\ &= \beta(d)l + \beta(d)g + \beta(L)l + \beta(L)g + \beta(\text{inst})l + \beta(\text{inst})g\end{aligned}$$

Avec  $\beta(\text{inst})g + \beta(\text{inst})l$  correspondant aux contributions gaussienne et lorentzienne de la fonction instrumentale,  $\beta(L)g + \beta(L)l$  correspondant aux contributions gaussienne et lorentzienne de la taille des cristallites et  $\beta(d)g + \beta(d)l$  correspondant aux contributions gaussienne et lorentzienne du taux de micro-contraintes.

La combinaison de la MET et de la DRX nous donne alors un grand nombre d'informations précises et complémentaires : tailles, mono-cristallinité des particules paramètres de maille, etc.

Venons-en au dernier point, central dans notre étude, qui est la détermination de la morphologie des particules. Les techniques exposées jusqu'à présent ne peuvent en effet rendre compte clairement de la morphologie des cristallites, sauf si les particules présentent un caractère anisotrope fort prononcé, détectable par DRX (anisotropie des pics de diffraction) et par MET (projection 2D anisotrope)

**Détermination de la morphologie 3D des particules.** Nous avons vu que la MET n'apporte qu'une information 2D d'un objet 3D. Dans quelle mesure l'observation d'un objet en projection est-elle le reflet de son volume ? Prenons comme exemple une des morphologies accessibles à  $\text{CeO}_2$ , à savoir l'octaèdre. Si l'octaèdre "tombe" sur la grille de microscopie sur un sommet, nous observons en projection un carré. S'il tombe sur une arête, nous voyons un losange et si c'est sur une face, un hexagone ou un losange (Cf. figure 2.3).



**Figure 2.3:** Projections 2D d'un octaèdre correspondant à diverses formes géométriques : cube, losange et hexagone

De ce fait, pour une caractérisation exhaustive de la morphologie d'un objet, la MET conventionnelle n'est pas suffisante à cause du faible degré d'inclinaison du porte-objet dans le microscope. Ceci ne nous permet pas d'avoir une idée précise de la morphologie des objets étudiés. Il est donc nécessaire d'utiliser une autre technique, afin de corroborer les observations 2D effectuées par microscopie électronique en transmission.

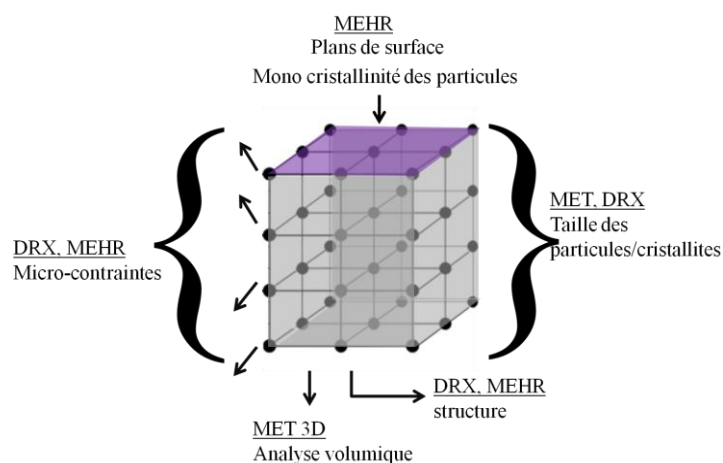
La technique de choix permettant de réaliser de telles observations est **la tomographie électronique**. Celle-ci nous permet, en effet, une reconstruction complète et en trois dimensions des particules à l'échelle du nanomètre. Nous avons pour cela, réalisé une collaboration avec Ovidiu Ersen et Ileana Florea de l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux (IPCMS) de Strasbourg (67).

Le principe de la technique est décrit Annexe 3. Sommairement, nous enregistrons un cliché de la projection d'une particule pour différents angles entre le faisceau d'électrons et l'axe de rotation du porte-objet utilisé (de  $-80^\circ$  à  $80^\circ$ ). Puis par reconstruction mathématique, il est possible de remonter à la forme 3D de la particule. Même s'il s'agit d'une méthode locale car une telle manipulation ne peut être effectuée sur un grand nombre de particules, elle permet de confirmer sans ambiguïté la morphologie réelle de nos produits de synthèse.

Une fois ces données collectées, il nous sera possible de faire correspondre sans approximation les sections 2D observées par MET conventionnelle aux formes 3D des objets et de tirer ainsi le plein potentiel des observations MET "de routine".

Par la complémentarité des différentes techniques qui viennent d'être présentées, une caractérisation complète et rigoureuse de nos objets est envisageable de l'échelle microscopique à

l'échelle macroscopique. Un schéma récapitulatif de ces diverses techniques et de leurs apports a été réalisé figure 2.4.



**Figure 2.4:** Résumé des différentes techniques utilisées et de leurs apports en termes de caractérisation des matériaux synthétisés.

## II. 2) Résultat expérimentaux

**II. 2-1) Paramètres généraux des protocoles expérimentaux.** Dans un premier temps, nous allons présenter le protocole de synthèse mis au point. Il a été élaboré à partir du protocole de synthèse hydrothermale, décrit par l'équipe de Mai *et al*<sup>46</sup>. Notre protocole s'appuie sur un précurseur de nitrates de cérium  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , dont la concentration massique est égale à  $496 \text{ g.l}^{-1}$  et sur deux solutions basiques différentes : une solution commerciale d'hydroxyde de sodium aqueux ( $\text{NaOH}$ ) à 35% massique et une solution commerciale d'hydroxyde d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) à 30% massique. Afin de pouvoir s'appuyer sur les données relatives aux protocoles décrits dans la littérature, nous avons choisi comme paramètre commun à toutes nos synthèses, le

$$\text{rapport : } r = \frac{n(\text{bases})}{n(\text{CeO}_2)}$$

Nous avons fait évoluer ce rapport de 4 à 175 afin de balayer une large gamme de conditions expérimentales.

En ce qui concerne les conditions de synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-ondes nous avons sélectionné une régulation en température avec les paramètres suivants : une puissance de 300 Watts, une température de  $180^\circ\text{C}$ , une durée de synthèse comprise entre 55 à 70 minutes dont une montée en température de 10 minutes.

Après synthèse, le produit obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau distillée. Nous avons

choisi deux séquences de lavage de 10 minutes chacune, ce qui permet au final d'obtenir des eaux de lavages proches d'un pH neutre, tout en minimisant les pertes des produits au cours de cette étape. Le matériau est ensuite récupéré par centrifugation (5000tr/minutes durant 5 minutes) puis séché à l'étuve pendant une à plusieurs heures minimum.

Les produits finaux ont une couleur blanc cassé à jaune pâle, typique de l'oxyde de cérium. À partir de ces paramètres généraux, nous avons établi trois protocoles de synthèse permettant l'obtention de différentes morphologies (Cf tableau 2.1).

	Ce (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		NH <sub>4</sub> OH		NaOH		H <sub>2</sub> O	Conditions micro-ondes	
	C (mol.L <sup>-1</sup> )	V (ml)	C (mol.L <sup>-1</sup> )	V (ml)	C (mol.L <sup>-1</sup> )	V (ml)	V (ml)	T (°C)	t (min)
Protocole 1	2,88	3,02	7,70	4.41	-	-	42,5	180	60
Protocole 2	0,1	18,95	7,70	10.3	12	20.6		180	45
Protocole 3	0,1	20	7,70	0,8	12	0,20	19	180	45

**Tableau 2.1:** Résumé des différents protocoles mis au point pour la synthèse de particules de CeO<sub>2</sub> présentant différentes morphologies.

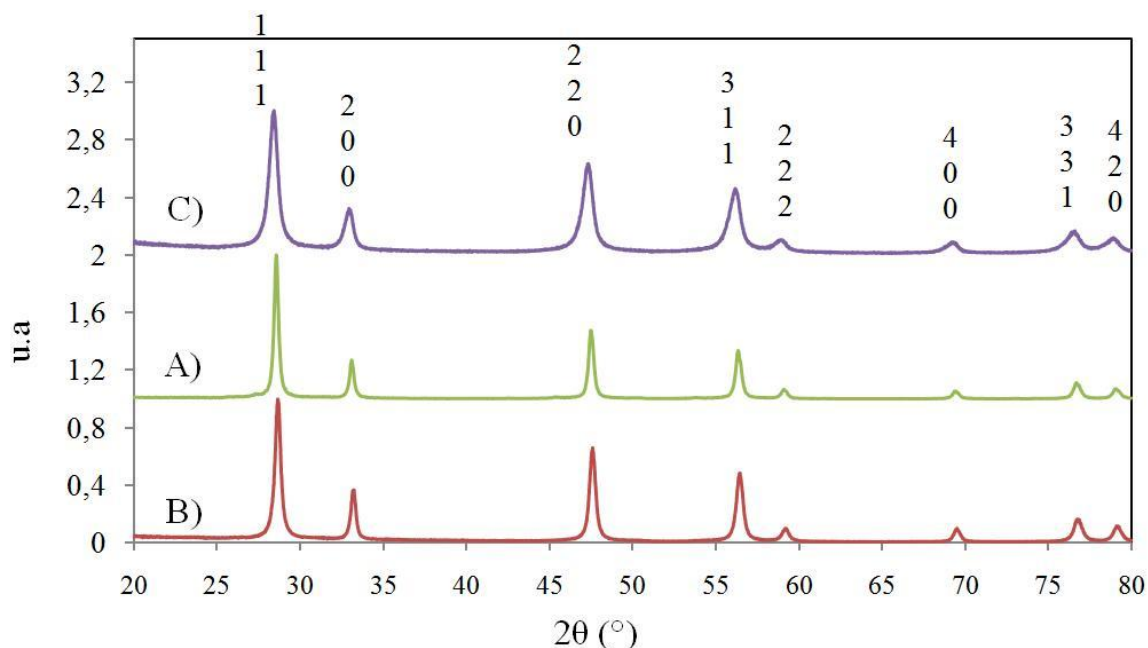
## II. 2-2) Analyse élémentaire

### Diffraction des rayons X sur poudres : détermination de la taille des cristallites

Une étude par diffraction des rayons X a été menée afin de vérifier dans un premier temps, la pureté phasique de nos produits. Par affinement avec la fonction 7 du programme FULLPROF (fonction de type Pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings) (Annexe 4), nous avons obtenu des informations structurales, telles que les paramètres de maille mais également, la taille des cristallites et le taux de micro-contraintes.

Tous nos composés cristallisent dans une structure de type de fluorine, de groupe d'espace ( $Fm \bar{3} m$ ). Aucune impureté cristallisée n'a été mise en évidence dans le domaine angulaire étudié. Cela est illustré figure 2.5. Les paramètres de maille déterminés pour ces matériaux sont respectivement  $(5,415 \pm 0,001)$  Å pour le protocole 1,  $(5,416 \pm 0,001)$  Å pour le protocole 2 et  $(5,415 \pm 0,001)$  Å pour le protocole 3. Après affinement, nous avons estimé la taille

moyenne des cristallites ainsi que leur taux de micro-contraintes. Ces différentes valeurs sont répertoriées dans le tableau 2.2.



**Figure 2.5:** Diffractogrammes RX des différents matériaux synthétisés par A) le protocole 1 B) le protocole 2 et C) le protocole 3, s'indexant à partir du groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$

Les paramètres microstructuraux, obtenus sur les matériaux synthétisés à partir des protocoles notés 1 et 2, sont similaires. Ils présentent des tailles moyennes de cristallites d'une vingtaine de nanomètres et de faibles taux de micro-contraintes. Cette dernière observation devrait se traduire sur les clichés de MET par des structures atomiques très régulières.

En ce qui concerne le protocole 3, nous observons de faibles tailles de cristallite (environ 10 nm) et un taux de micro-contraintes supérieur. Cette évolution est inhérente à la taille nanométrique des cristallites. En effet, une diminution de la taille induit une influence accrue de la surface et des possibles déformations locales de l'arrangement cristallin.

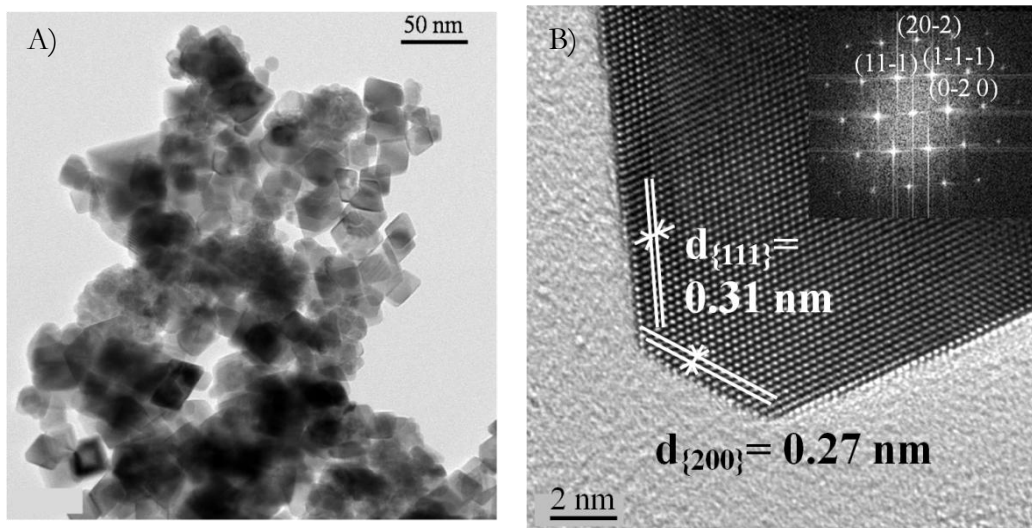
	Taille moyenne des cristallites en nm	Taux de micro-contraintes ( $\times 10^4$ )
Protocole 1	26 (4)	8,9 (0,1)
Protocole 2	21 (3)	7,0 (0,1)
Protocole 3	11 (1)	24,7 (0,1)

**Tableau 2.2 :** Récapitulatif des différents paramètres affinés à partir de la fonction 7 du programme FULLPROF pour les trois protocoles de synthèse.

Nous avons déterminé par cette étude, la taille moyenne des cristallites synthétisées à l'aide des différents protocoles présentés. De plus, elle a apporté, grâce à l'estimation du taux de micro-contraintes, quelques réponses sur l'organisation de ces cristallites que nous allons maintenant vérifier par microscopie électronique en transmission à une échelle plus locale.

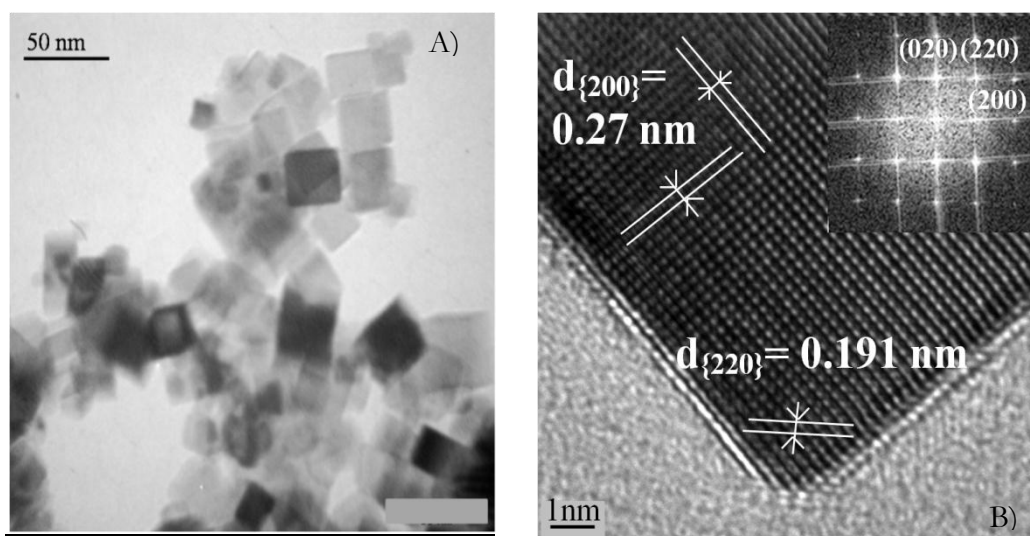
**Microscopie électronique en transmission.** Quelque soit le protocole utilisé, les particules synthétisées présentent des réseaux atomiques très réguliers et sont monocristallines. Ces observations confirment donc le résultat obtenu par affinement FULLPROFF ayant mis en évidence des faibles taux de micro-contraintes. De plus, nous pouvons affirmer dans les trois cas étudiés que la taille des cristallites déterminée par DRX correspond à la taille des particules observées par MET.

**Protocole 1.** La morphologie des particules de  $\text{CeO}_2$  obtenue à l'aide du protocole 1 est illustrée figure 2.6. En projection, elles adoptent une forme de losanges tronqués. En surface, deux familles de plans sont exacerbées. Les plans  $\{111\}$  de distance inter-réticulaire 0,312 nm et les plans  $\{200\}$  de distance inter-réticulaire 0,27 nm correspondant aux bouts coupés des losanges. On constate une grande homogénéité morphologique des particules puisque 90% des objets observés adoptent cette forme losange en projection. Par contre, une large distribution en taille, estimée entre 15 et 45 nm, est observée. Le cliché de diffraction électronique présenté en insert corrobore ces observations sur la nature des plans de surface des particules.



**Figure 2.6 :** Clichés de microscopie électronique en transmission : A) cliché conventionnel et B) de haute résolution, des particules de  $\text{CeO}_2$  synthétisées à l'aide du protocole 1. En insert, est présentée la transformée de Fourier associée à la particule de la figure 2.6 B

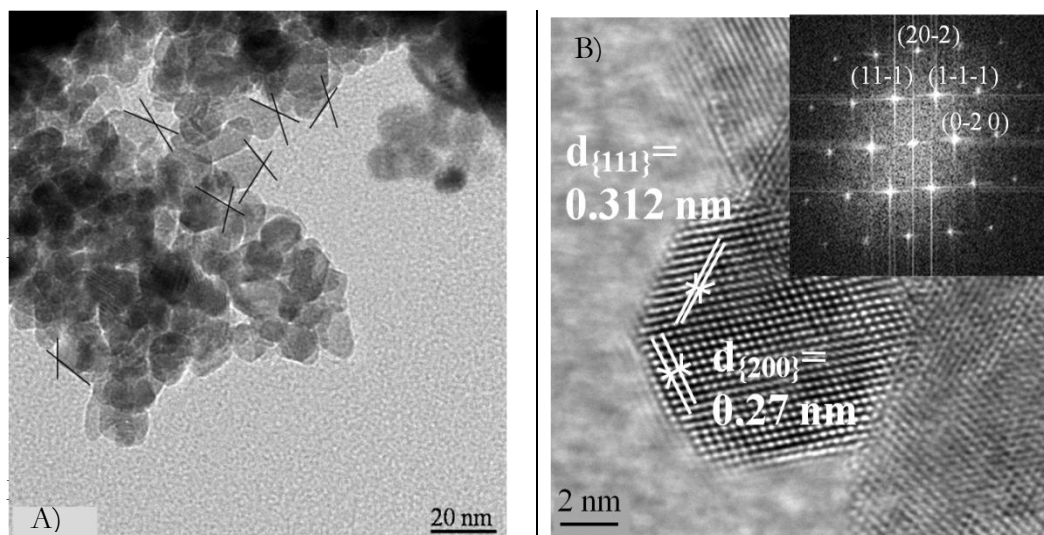
En projection, nous observons des particules à section carrée tronquée. Deux familles de plans sont exacerbées en surfaces : les plans  $\{200\}$  majoritairement, de distance inter-réticulaire 0,27 nm, et les plans  $\{220\}$  de distance inter-réticulaire 0,19 nm qui correspondent aux sommets coupés des carrés. Une grande homogénéité morphologique est aussi observée car plus de 90% de ces objets présentent une section carrée. Enfin, la distribution en tailles est moins importante comparée au protocole 1 puisqu'elle est comprise entre 15 et 35 nm. Les particules sur le cliché sont orientées suivant un axe de zone  $[100]$  et les tâches de diffraction s'indexent à partir des familles de plans  $\{200\}$  et  $\{220\}$ .



**Figure 2.7 :** Clichés de microscopie électronique en transmission : A) cliché conventionnel et B) de haute résolution, des particules de  $\text{CeO}_2$  synthétisées à l'aide du protocole 2. En insert, est présentée la transformée de Fourier associée à la particule de la figure 2.7B

**Protocole 3.** Les particules synthétisées à l'aide du protocole 3 sont présentées sur la figure 2.8. Elles adoptent en projection une morphologie hexagonale. Nous identifions, sur ces particules, les familles de plans  $\{111\}$  et  $\{100\}$  qui sont présentées en surface. L'étude microscopique de cet échantillon confirme la présence d'une seule et même morphologie mais le ratio des plans  $\{111\}/\{100\}$  en surface est hétérogène. La distribution en tailles observée dans le cas du protocole 3, est au contraire homogène puisque qu'elle est comprise entre 5 et 15 nm.





**Figure 2.8 :** Clichés de microscopie électronique en transmission : A) cliché conventionnel et B) de haute résolution, des particules à section hexagonale synthétisées par le protocole 3. En insert est présentée, la transformée de Fourier associée à la particule de la figure 2.8B

L'étude par microscopie électronique en transmission couplée à la DRX souligne le caractère monocristallin de l'ensemble de ces particules. En effet, dans tous les cas, la taille moyenne des cristallites estimée par DRX est comprise dans la distribution en tailles des particules calculée par MET. De plus, le protocole 2 donne lieu à des objets présentant en projection des sections différentes des objets obtenus par les deux autres voies de synthèse. En effet, les particules synthétisées via ces deux protocoles sont assez proches car les mêmes types de plans sont exacerbés en surface, seul le ratio  $\{111\}/\{100\}$  varie. Cette constatation peut donc suggérer la présence d'une seule et même morphologie. Afin de confirmer et justifié les observations par MET, une étude par tomographie électronique de ces objets a été réalisée.

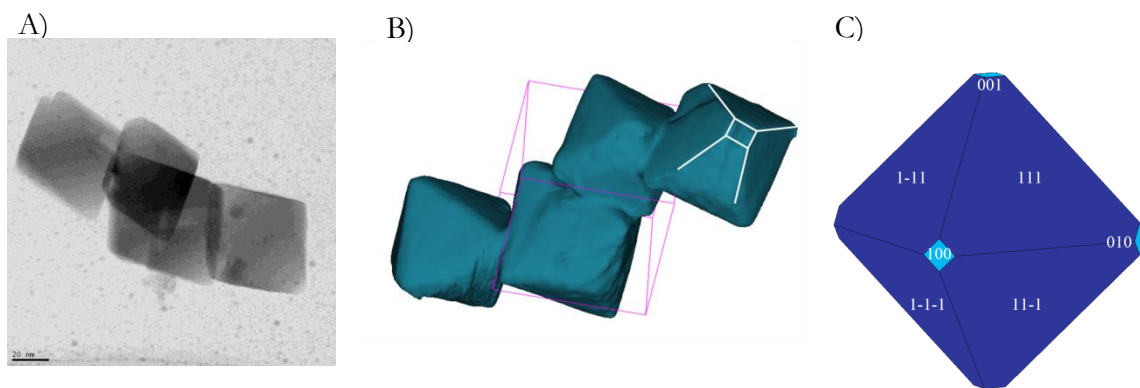
**Etude par Tomographie électronique.** Comme nous l'avons énoncé précédemment, cette étude a été réalisée en collaboration avec Ovidiu Ersen et Ileana Florea de l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux (IPCMS) de Strasbourg (67).

**Protocole 1.** Selon le principe énoncé ci-dessus, plusieurs clichés de MET sont acquis en faisant tourner l'échantillon à observer par rapport au faisceau d'électrons. Un cliché typique est présenté figure 2.9A et corrobore les précédents clichés obtenus par MEHR figure 2.6, à savoir une forme losange en projection.

Divers traitements mathématiques permettent ensuite de recréer une image en 3D des particules observées à partir de l'ensemble des clichés MET. Le résultat de cette reconstruction

est présenté figure 2.9B. Nous en déduisons que toutes les particules étudiées présentent une morphologie octaédrique. Celle-ci est en accord avec les points théoriques, présentés au chapitre 1, qui stipulent qu'une des morphologies accessibles à la classe de symétrie  $m\bar{3}m$  est l'octaèdre. L'animation 3D de cette reconstruction est visible sur le support CD joint au manuscrit.

Nous pouvons noter que, conformément à ce que laisse présager la figure 2.6, la proportion des plans  $\{100\}$  est très faible par rapport aux plans  $\{111\}$ . Pour conclure, une vision schématique de ces objets est présentée figure 2.9C.



**Figure 2.9:** A) Cliché de MET conventionnelle de particules synthétisées par le protocole 1, B) reconstruction de la morphologie 3D de ces particules obtenues par tomographie électronique et C) morphologie schématique des objets synthétisés à partir du protocole 1 avec indexation des plans de surface.

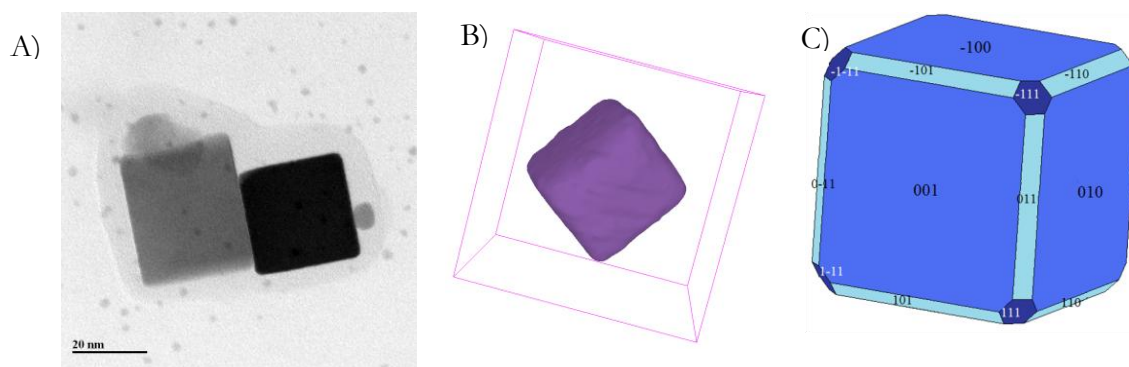
**Protocole 2.** Le résultat de l'étude par tomographie électronique des particules synthétisées par le protocole 2 est présenté figure 2.10. Ces objets présentent une morphologie cubique, ce qui est là-aussi tout à fait en accord avec l'étude théorique présentée dans le premier chapitre de ce manuscrit. Le cliché de MET conventionnel figure 2.10 A est similaire à celui précédemment présenté figure 2.7.

Malgré tout, une lecture attentive du cliché 2.10A nous permet de constater qu'il ne s'agit pas de cubes parfaitement isotropes mais de parallélépipèdes plus ou moins allongés. Cette anisotropie a également été mise en évidence par les analyses en MET haute résolution et DRX et elle sera commentée un peu plus loin (cf. chapitre II-3).

En regroupant les informations obtenues par tomographie électronique 3D et microscopie électronique en transmission, nous avons indexé les plans de surface de ces objets. Les résultats sont en accord avec les travaux de Kaneko *et al*<sup>106</sup>. Les faces du cube sont composées de plans  $\{200\}$  et les bords du cube sont composés des plans  $\{220\}$ . Cette forme induit la

présence de plans  $\{111\}$  aux sommets des cubes. Une vision schématique de ces objets a été réalisée figure 2.10 C.

Cette étude nous a permis de mettre en évidence un point très intéressant : la non-homogénéité morphologique de ces particules. En effet, la forme volumique s'apparente plus à un parallélépipède qu'à un cube. Cette originalité sera de nouveau rencontrée et explicitée un peu plus loin dans ce chapitre.



**Figure 2.10 :** A) Cliché de MET conventionnelle des particules synthétisées par le protocole 2, B) reconstruction de la morphologie 3D de ces particules obtenues par tomographie électronique et C) morphologie schématique des objets synthétisés à partir du protocole 2 avec indexation des plans de surface

**Protocole 3.** Cette étude, par manque de temps, n'a pu être réalisée pour les matériaux synthétisés par ce protocole. Cependant, en nous appuyant sur les travaux de la littérature<sup>100, 123</sup> ainsi que sur les résultats d'expériences obtenus à partir du protocole 1, la morphologie 3D des cristallites présentant une section hexagonale est en réalité le cuboctaèdre. Cette forme de particules est similaire à celle obtenue par précipitation homogène<sup>106, 137</sup> et elle résulte d'une modification du ratio de plans  $\{111\}/\{100\}$  en surface<sup>137</sup>.

A ce stade de l'étude, nous avons mis aux point différents protocoles de synthèse qui permettent d'obtenir des cristallites de  $\text{CeO}_2$  de formes contrôlées. La complémentarité des diverses techniques utilisées a permis une caractérisation complète et rigoureuse de ces objets. L'ensemble des résultats obtenus est récapitulé tableau 2.3.

La complémentarité DRX/ microscopie a permis de définir une taille moyenne des cristallites ainsi qu'un écart-type à la moyenne en confirmant, la présence de particules monocristallines, peu contraintes. Enfin, la dualité microscopie conventionnelle/3D permet de décrire de façon exhaustive la forme 3D des objets. Les différentes morphologies de  $\text{CeO}_2$  qui ont été isolées sont de plus en accord avec les morphologies attendues et prédéterminées dans le chapitre 1.

Expérimentalement, il semble que le paramètre pertinent soit le rapport  $r = \frac{n(\text{bases})}{n(\text{CeO}_2)}$  influant directement sur le pH et les propriétés du solvant, paramètres prépondérants dans la synthèse hydrothermale<sup>138-139</sup>.

Types de morphologies définies par Tomographie électronique	Taille moyenne des cristallites définie par DRX en nm	Taux de micro-contraintes ( $\times 10^4$ )	Distribution en taille définie par MET en nm	Taille moyenne et écart type en nm
Cubes	21 (3)	7,0 (0,1)	(15-35) > 90% des objets observés	22±6
Octaèdres	26 (4)	8,9 (0,1)	15-45 pour 70% des objets observés	26 ±15
Cuboctaèdres	11 (1)	24,7 (0,1)	(9-15) > 90% des objets observés	11 ± 2

**Tableau 2.3:** Récapitulatif de l'ensemble des résultats obtenus pour les matériaux synthétisés à partir des protocoles 1, 2 et 3

A ce stade, nous savons contrôler la forme des cristallites de  $\text{CeO}_2$ . Maintenant, pouvons-nous contrôler la forme et la taille de ces cristallites ? Cette approche est très intéressante dans la mise au point de matériaux à très forte réactivité.

En effet, la forme permet de sélectionner le type de plans (c'est-à-dire de sites) exacerbé en surface, et la taille (c'est-à-dire la surface spécifique) prédétermine le nombre de ces sites. Nous allons utiliser les protocoles déjà établis et les modifier afin d'obtenir un contrôle de la forme et de la taille des particules de  $\text{CeO}_2$ . Cette étude a été réalisée sur les morphologies cubiques et cuboctaédriques.

## II. 2-3) Synthèse de particules de tailles contrôlées.

**Synthèse de cristallites cubiques de tailles contrôlées.** La valeur du rapport  $r$  est toujours égale à 175. Le nombre de moles de nitrates de cérium  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , ajoutés goutte à goutte et sous agitation vigoureuse, vaut 0,001895 moles. Les quantités de matière d'hydroxyde d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) à 30% massique et de soude ( $\text{NaOH}$ ) à 35% massique du milieu réactionnel basique sont modifiées par rapport au protocole exposé précédemment et sont

répertoriées dans le tableau 2.4. La suite du protocole (lavage + séchage) est identique au protocole 2.

Ce (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		NH <sub>4</sub> OH		NaOH		Caractéristiques particules cubiques de CeO <sub>2</sub>		
C (mol.L <sup>-1</sup> )	V (ml)	C (mol.L <sup>-1</sup> )	V (ml)	C (mol.L <sup>-1</sup> )	V (ml)	∅ cristallites en nm DRX	micro-contraintes (×10 <sup>4</sup> ) DRX	taille particules en nm MET
0,1	15,6	7,70	33,6	12,075	0,75	11 (1)	10,9 (0,1)	(6-15) > 90% des objets observés
0,1	15,7	7,70	32	12,075	2,3	12 (1)	11,1 (0,1)	-
0,1	16,3	7,70	27,8	12,075	5,9	13 (1)	17,3 (0,1)	(11-23) pour 90% des objets observés
0,1	17,5	7,70	19,8	12,075	12,6	19 (2)	10,3 (0,1)	(18-37) pour 90% des objets observés
0,1	19	7,70	10,3	12,075	20,53	21 (3)	7,0 (0,1)	(15-35) > 90% des objets observés
0,1	19,8	7,70	4,4	12,075	25,75	26 (3)	10,2 (0,1)	-
0,1	20	7,70	1,5	12,075	28,16	28 (4)	10,5 (0,1)	-

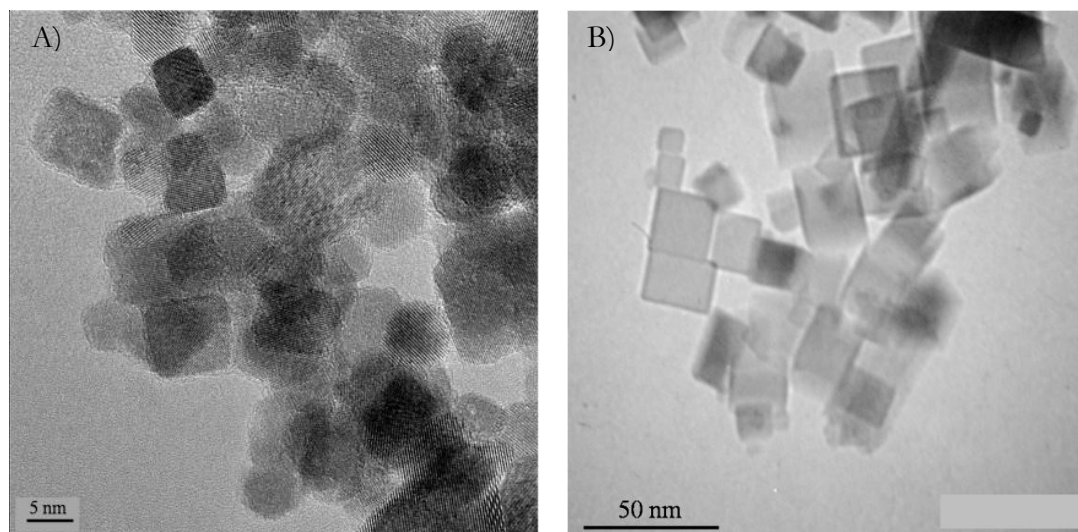
**Tableau 2.4 :** Descriptif des conditions expérimentales pour l'obtention de cubes de CeO<sub>2</sub> de tailles contrôlées

**Synthèse de cristallites cuboctaédriques de tailles contrôlées.** La valeur du rapport r est égale à 4 pour les protocoles A et B et vaut 175 dans le cas du protocole C. Les conditions de synthèse pour les protocoles A et B sont identiques à celles énoncées pour le protocole 3. Les produits issus du protocole C ont, quant à eux, subi un temps de synthèse plus long : 180°C pendant 120 minutes. L'ensemble des conditions de synthèses est récapitulé dans le tableau suivant.

Ce (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		NH <sub>4</sub> OH		NaOH		H <sub>2</sub> O	Caractéristiques particules cuboctaédriques de CeO <sub>2</sub>	
C (mol.L <sup>-1</sup> )	V (ml)	C (mol.L <sup>-1</sup> )	V (ml)	C (mol.L <sup>-1</sup> )	V (ml)	V (ml)	∅ cristallites en nm DRX	micro-contraintes (×10 <sup>4</sup> )
0,1	20	7,70	0,26	12,075	0,5	29.2	11 (1)	24,7 (0,1)
0,1	20	7,70	0,78	12,075	0.16	29	9(1)	17,4 (0,1)
0,1	15,4	-	-	12,075	22	-	44 (1)	1,0(0,1)

**Tableau 2.5:** Résumé des différentes synthèses faisant référence au protocole 3

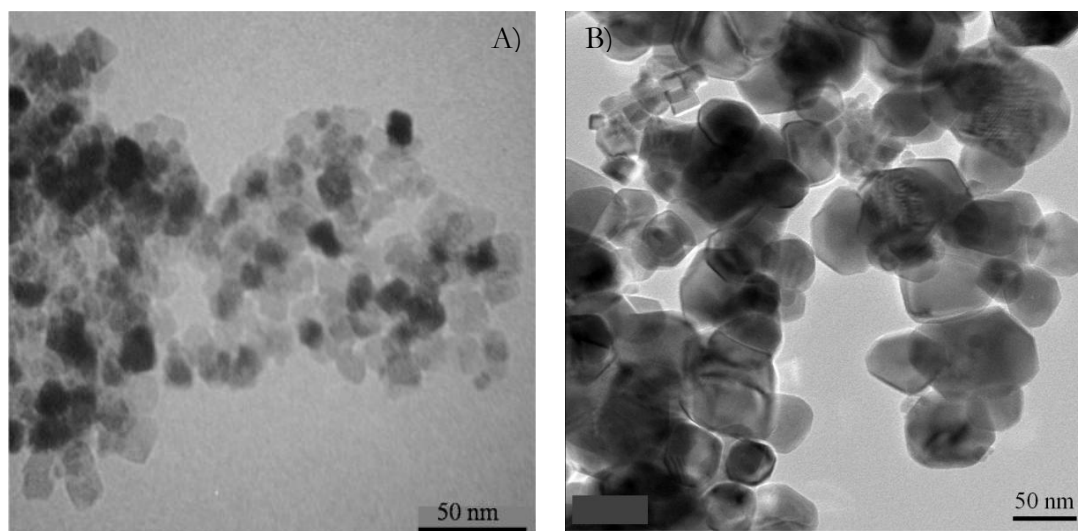
**Particules cubiques.** L'ensemble des résultats de cette étude est résumé tableau 2.4. Nous constatons une augmentation de la taille des cristallites de 11 nm à 28 nm, figure 2.11, en fonction du nombre de moles de NaOH dans le milieu réactionnel. Les mêmes formes de particules sont observées, ce qui n'est pas surprenant puisque nous avons utilisé le même protocole de base (cf. protocole 2) Il est ainsi possible de contrôler la taille des cristallites cubiques de CeO<sub>2</sub> en jouant sur le ratio  $n(\text{NH}_4\text{OH})/n(\text{NaOH})$ .



**Figure 2.11 :** Clichés de MET, de particules cubiques obtenues en modifiant le nombre de moles de solution d'ammoniaque A) 0.259 moles et B) 0.08 moles

**Particules Cuboctaédriques.** Nous avons vu que plusieurs protocoles de synthèse sont envisageables pour obtenir des particules de morphologies cuboctaédriques. Nous avons indiqué dans le tableau 2.5 les tailles moyennes ainsi que le taux de micro-contraintes de chacun de ces

protocoles. Dans tous les cas, le taux de micro-contraintes est faible, ce qui confirme la présence de cristallites peu déformées. Cependant, en fonction du protocole utilisé, nous constatons des tailles moyennes de particules différentes. Cela est confirmé par microscopie électronique en transmission figure 2.12, montrant la présence de particules dont les tailles sont drastiquement différentes. Nous observons que la gamme de tailles accessibles pour les cuboctaèdres (9 à 44 nm) est plus importante, comparée à la gamme de tailles accessibles pour les cubes (10 à 35 nm).



**Figure 2.12 :** Clichés de MET de particules cuboctaédriques obtenues A) via le protocole 3 A et B, et B) via le protocole 3C

Nous avons établi de nouveaux protocoles de synthèse permettant à la fois un contrôle de la taille et de la forme des particules  $\text{CeO}_2$ . Dans le cas des particules cuboctaédriques, nous avons vu que le paramètre ayant le plus d'influence sur la taille des cristallites est le temps de synthèse. Cette évolution est tout à fait logique, une explication rigoureuse étant apportée chapitre II.4. En ce qui concerne le contrôle de la taille des particules cubiques, cette évolution est plus complexe. En effet, comme nous allons le démontrer, le processus de formation des cubes de  $\text{CeO}_2$  est complexe. Malgré tout, nous constatons que deux paramètres expérimentaux sont modifiés au cours de cette évolution : la concentration en  $\text{OH}^-$  et la pression autogène au cours de la synthèse. Nous verrons par la suite chapitre 2.5, qu'il s'agit des paramètres clés permettant un contrôle de la taille des particules cubiques de  $\text{CeO}_2$ .

Nous avons su développer un nouveau protocole qui permette l'obtention de particules de formes et tailles contrôlées de  $\text{CeO}_2$ . Nous observons, que ces morphologies sont en très bon accord avec la théorie illustrée dans le premier chapitre de ce manuscrit. Cependant, comme nous l'avons remarqué (chapitre 1) et indiqué dans les différentes analyses réalisées par microscopie

électronique en transmission, un contrôle parfait de la morphologie est très compliqué sachant que dans notre cas nous n'utilisons aucun agent surfactant et que les matériaux obtenus se présentent sous forme de poudres et non sous une forme colloïdale.

Ainsi, une autre morphologie de particule totalement imprévisible d'un point de vue géométrique a toujours été rencontrée lors de la synthèse de cubes de  $\text{CeO}_2$ . Nous nous sommes donc intéressés à ce cas particulier en essayant de l'isoler. Pour cela nous avons adapté le protocole expérimental relatif à la synthèse de particules cubiques de  $\text{CeO}_2$  en faisant varier deux paramètres expérimentaux : le temps de synthèse et la température du traitement micro-ondes.

## **II. 2-4) Synthèse de nouvelles morphologies.**

**II. 2-4.1) Protocoles expérimentaux.** La valeur du rapport  $r$  est toujours égale à 175 et nous nous sommes fixés les quantités de matière suivantes : 0,0019 moles de nitrate de cérium  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  sont ajoutés goutte à goutte et sous agitation vigoureuse à 0,08 moles d'ammoniaque  $(\text{NH}_4\text{OH})$  à 30% massique et 0,248 moles de soude  $(\text{NaOH})$  à 35% massique. Le précipité obtenu est ensuite transféré dans un autoclave de 50 ml en téflon lequel est placé dans l'enceinte micro-ondes. Nous avons tout d'abord regardé l'influence de la température de synthèse (comprises entre  $100^\circ\text{C}$  et  $180^\circ\text{C}$  avec un temps de synthèse de 45 minutes) puis l'influence du temps de synthèse (température fixée à  $180^\circ\text{C}$  et un temps de synthèse variant de 2 à 120 minutes). Les produits obtenus étant par la suite lavés deux fois puis séché à  $100^\circ\text{C}$ .

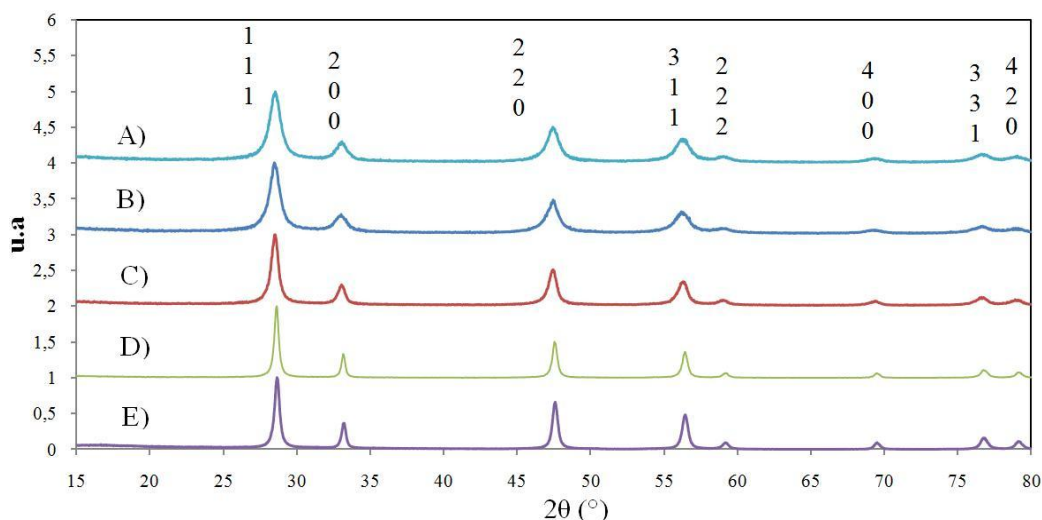
### **II. 2-4.2) Analyse élémentaire.**

#### **II. 2-4.2.1) Etude en fonction de la température de synthèses de $100^\circ\text{C}$ à $150^\circ\text{C}$**

**Diffraction des rayons X sur poudres : taille des cristallites.** Une étude par diffraction des rayons X a tout d'abord été réalisée. L'ensemble des diffractogrammes s'indexe avec la fiche JCPDF 34-0394 correspondant au dioxyde de cérium. L'évolution des différents diagrammes est illustrée figure 2.13. En fonction de la température de synthèse, la seule évolution notable et observable est, la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction. Aucune phase parasite cristallisée n'a été mise en évidence. Pour identifier quels paramètres influent sur cette largeur à mi-hauteur, des affinements avec la fonction 7 du programme FULLPROF (fonction de type Pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings) ont été réalisés. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 2.6.

Nous remarquons en fonction de la température une augmentation de la taille des cristallites ce qui était prévisible. Nous notons également une évolution inverse du taux de micro-contraintes (diminution en fonction de la température).





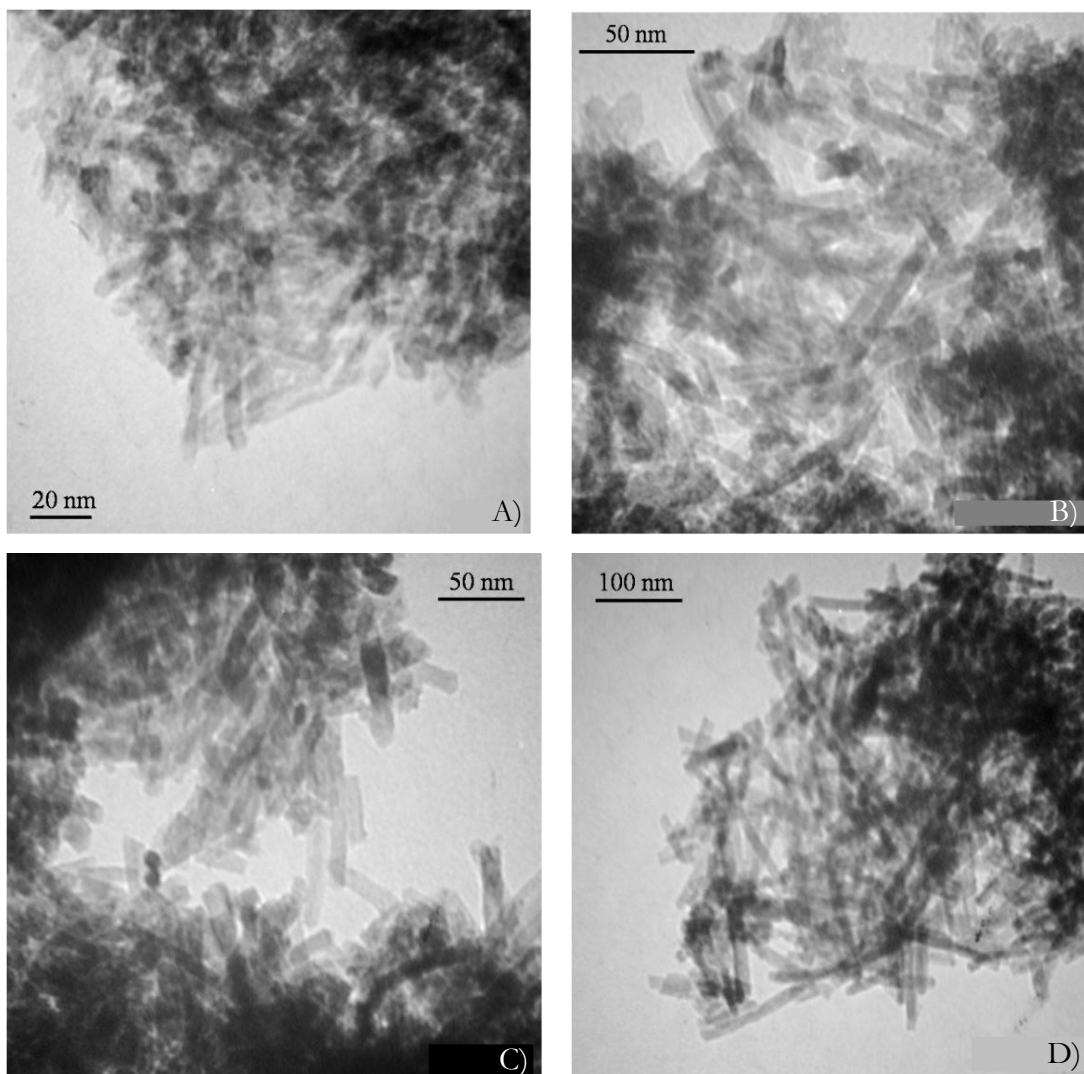
**Figure 2.13 :** *Diffractogrammes des rayons X des différents matériaux obtenus en modifiant la température de synthèse : A) à 100°C, B) à 110°C, C) à 120°C, D) à 140°C et E) à 150°C, pour un même temps de synthèse (45 minutes).*

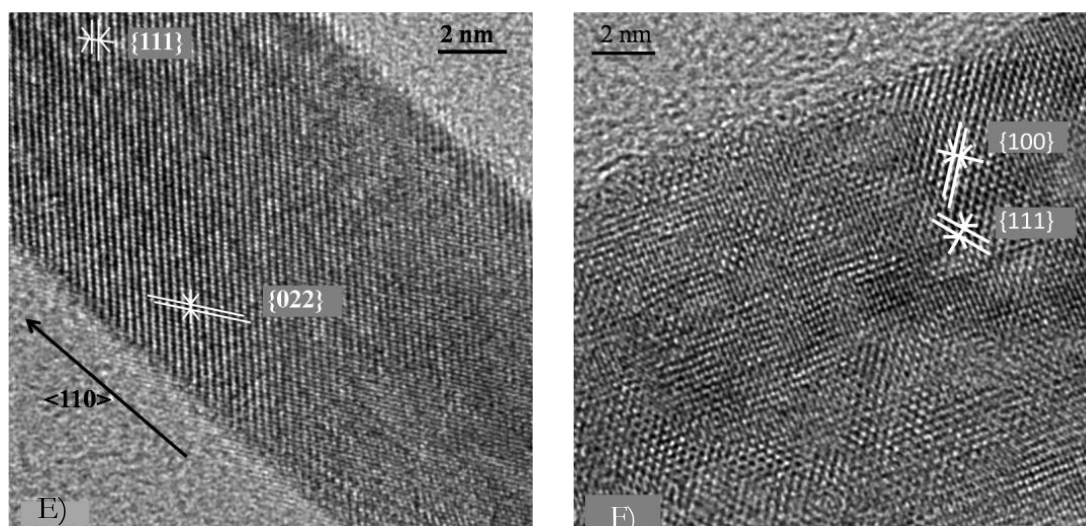
L'ensemble de ces résultats nous suggère, pour des températures de synthèse basses, la présence de petites cristallites à l'arrangement atomique relativement perturbé.

La modification de la température a par ailleurs fortement influé sur les propriétés microstructurales des matériaux synthétisés. Pour ces raisons, une étude MET a été réalisée afin d'imager et de caractériser les modifications qui sont engendrées à l'échelle locale. **Microscopie électronique en transmission.** Les observations réalisées sur les divers matériaux obtenus, en modifiant la température de synthèse, sont présentées figure 2.14. Pour des températures de synthèse comprises entre 100°C et 150°C, nous observons une seule morphologie en projection, à savoir le bâtonnet. Lorsque la température de synthèse augmente, nous pouvons constater deux évolutions : celle de la taille des particules et celle d'une meilleure définition de ces particules, c'est-à-dire la visualisation de particules beaucoup moins agglomérées. Même si leur taille est très hétérogène, la distribution de tailles des particules augmente. Plus exactement, l'amplitude de la distribution de tailles et les valeurs-limites sont différentes et croissent avec la température. L'ensemble des distributions de tailles des bâtonnets déterminées par MET est résumé dans le tableau 2.6.

Nous remarquons qu'il n'existe aucun lien direct entre la distribution de tailles de ces particules bâtonnets et la taille moyenne des domaines cohérents estimés par affinement des diagrammes de rayons X. Pour comprendre cette contradiction, une étude plus approfondie par microscopie électronique en transmission haute résolution (MEHR) a été réalisée. Nous

observons sur les figures 2.14 E et F, que ces bâtonnets présentent une microstructure très torturée semblant résulter d'un enchevêtrement de petites unités monocristallines.



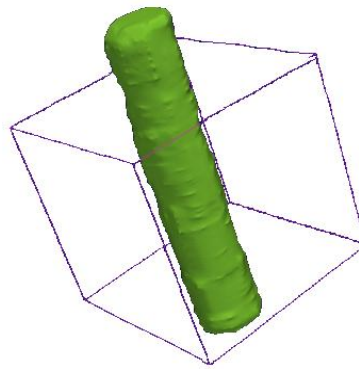


**Figure 2.14 :** Clichés de MET conventionnel et de haute résolution des particules de  $\text{CeO}_2$  obtenues à différentes températures A) à  $100^\circ\text{C}$ , B) à  $120^\circ\text{C}$ , C) à  $140^\circ\text{C}$ , D) à  $150^\circ\text{C}$ . Les figures E) et F) sont des zooms de différentes zones de bâtonnets du cliché D précédent

T ( $^\circ\text{C}$ ) de synthèse	t (min) de synthèse	Paramètre de maille ( $\text{Å}$ ) en nm	$\varnothing$ cristallites RX en nm	Micro-contraintes ( $\times 10^4$ )	Taille microscopie en nm
100	45	$5,432 \pm 0,001$	3,2 (0,5)	92,1 (0,3)	forte agglomération
110	45	$5,433 \pm 0,001$	3,0 (0,5)	86,5 (0,5)	(5-11) $\times$ (30-70)
120	45	$5,439 \pm 0,001$	3,5 (0,5)	69,9 (0,2)	(5-11) $\times$ (30-70)
140	45	$5,437 \pm 0,001$	3,9 (0,5)	48,3 (0,1)	(8-12) $\times$ (35-175)
150	45	$5,439 \pm 0,001$	5,4(0,5)	47,1 (0,2)	(15-25) $\times$ (55-280)

**Tableau 2.3 :** Récapitulatif des différents paramètres structuraux des particules bâtonnets, estimés par microscopie électronique en transmission et affinement FULLPROF, obtenu pour différents protocoles de synthèse

Afin de compléter l'étude morphologique sur ces particules, une étude par tomographie électronique a été réalisée. Le résultat de la reconstruction mathématique est présenté figure 2.15 (l'animation 3D est visible sur le support joint à ce manuscrit). Celle-ci confirme les observations précédentes réalisées en MET conventionnelle, à savoir que les particules présentent bien une forme bâtonnet. Nous pouvons de plus constater que ces particules possèdent un état de surface déformé présentant un grand nombre d'aspérités, les bâtonnets étant un assemblage de petites unités monocristallines, (dont les tailles sont mesurées en DRX). Nous pouvons donc imputer leur état de surface à cette microstructure particulière.

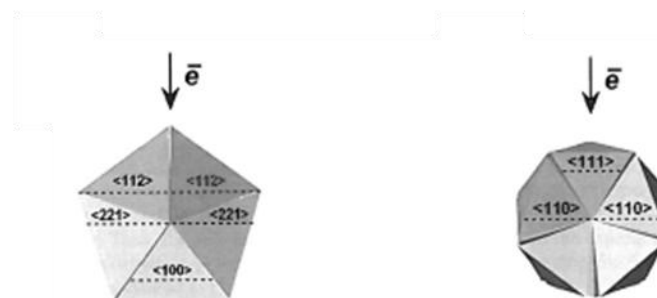


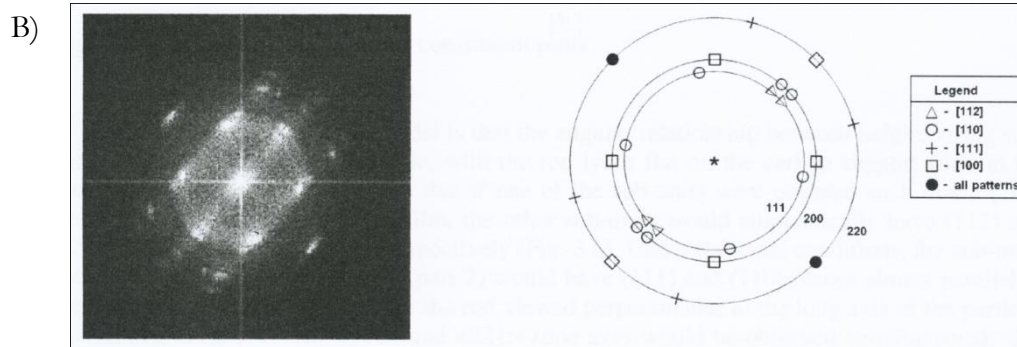
**Figure 2.15:** Tomogramme électronique d'une particule présentant une morphologie bâtonnet.

Pour compléter l'étude microstructurale des bâtonnets et ainsi mettre en évidence l'agencement des unités monocristallines, une étude approfondie a été menée en exploitant les transformées de Fourier calculées à partir de nos clichés de MEHR.

Expérimentalement, ce type d'étude a déjà été réalisé et présenté figure 2.16 par N.Bugayeva<sup>142-143</sup>. D'après ces travaux, l'observation d'un tel cliché de diffraction est due à l'arrangement orienté suivant un même axe, de sous-unités tétraédriques, lesquelles s'agencent les unes par rapport aux autres et aboutissent à des sections pentagonales<sup>137</sup>. Ainsi, chaque sous-unité présente sa propre orientation mais toutes possèdent une direction alignée avec l'axe  $\langle 110 \rangle$  du bâtonnet. Cette organisation particulière engendre certes une multiplicité de tâches sur le cliché de diffraction mettant en évidence la présence de domaines ordonnés mais en aucun cas un cliché d'anneaux, typique de nanomatériaux totalement désordonnés.

A)

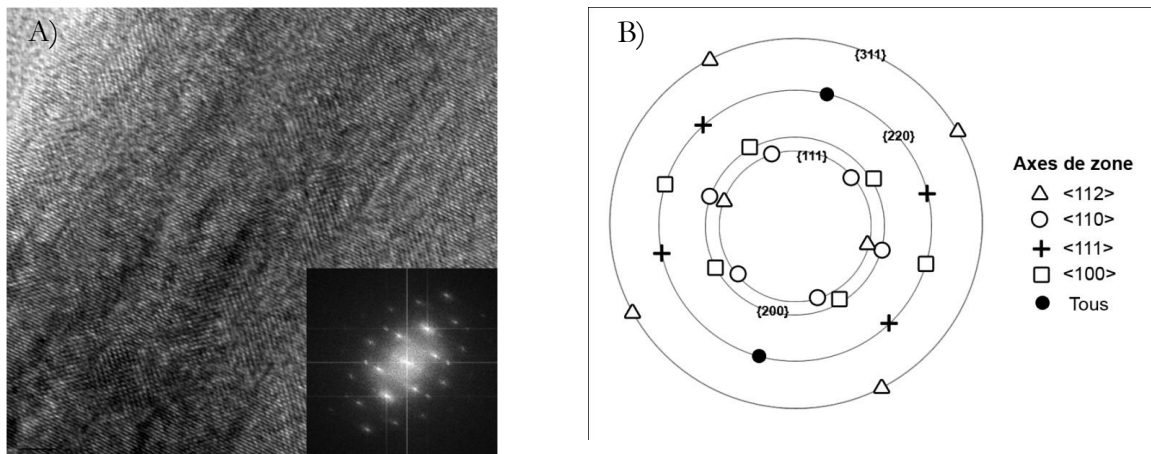




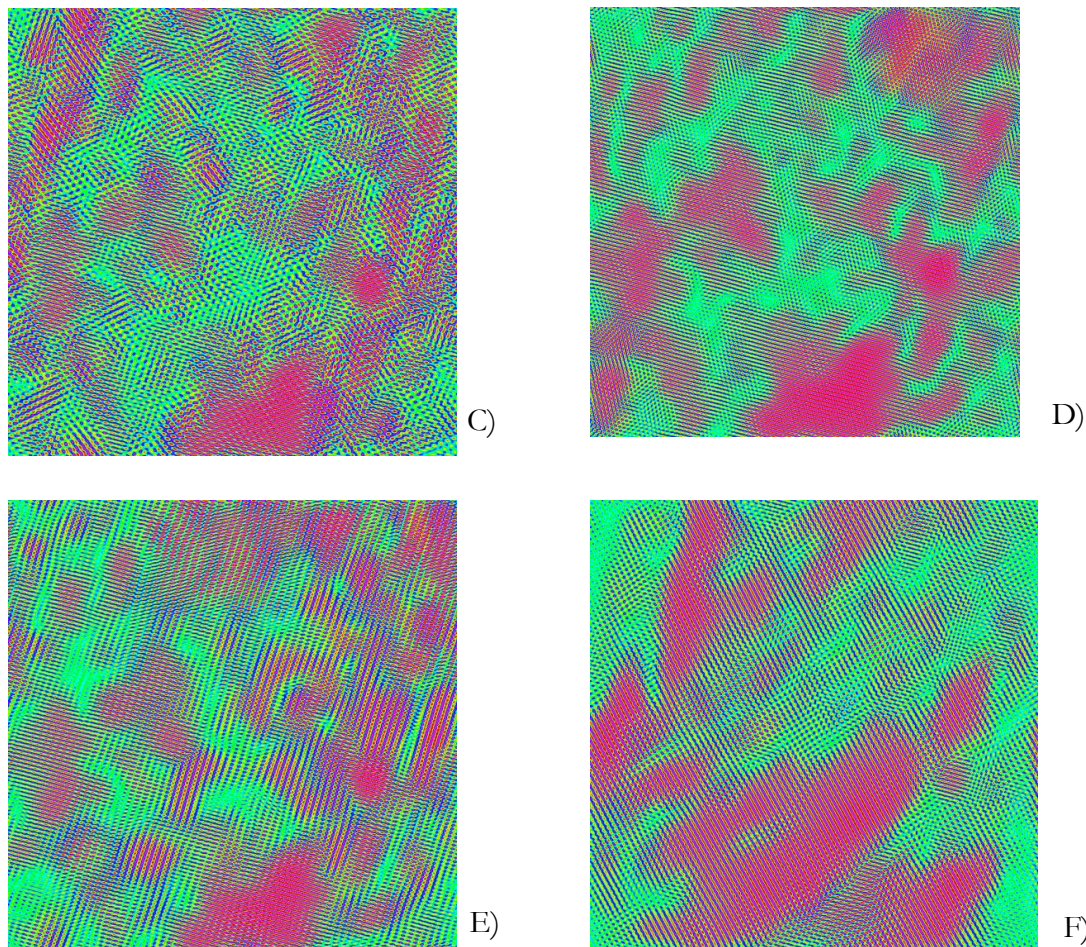
**Figure 2.16**<sup>142-143</sup> : A) Agencement de sous-unités tétraédriques permettant l'obtention de bâtonnets de  $\text{CeO}_2$  B) Cliché de diffraction électronique correspondant à cet agencement particulier.

Notre étude par diffraction électronique, présentée figure 2.17, met en évidence un cliché de diffraction comparable à celui présenté figure 2.16B. Les tâches de diffraction peuvent être indexées à partir de quatre axes de zone différents qui sont  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle 112 \rangle$ .

Grâce au logiciel Digital Micrograph<sup>®</sup>, nous avons pu différencier et imager les contributions de chacun de ces différents domaines au sein d'une même zone du bâtonnet (Cf. figure 2.17). Nous observons ainsi que les bâtonnets de  $\text{CeO}_2$  présentent une microstructure très torturées résultant d'un enchevêtrement de petites unités monocristallines. Cette observation se caractérise par la présence et la superposition de plusieurs zones qui présentent des orientations différentes sur les clichés de transformée de Fourier inverse (figure 2.17).





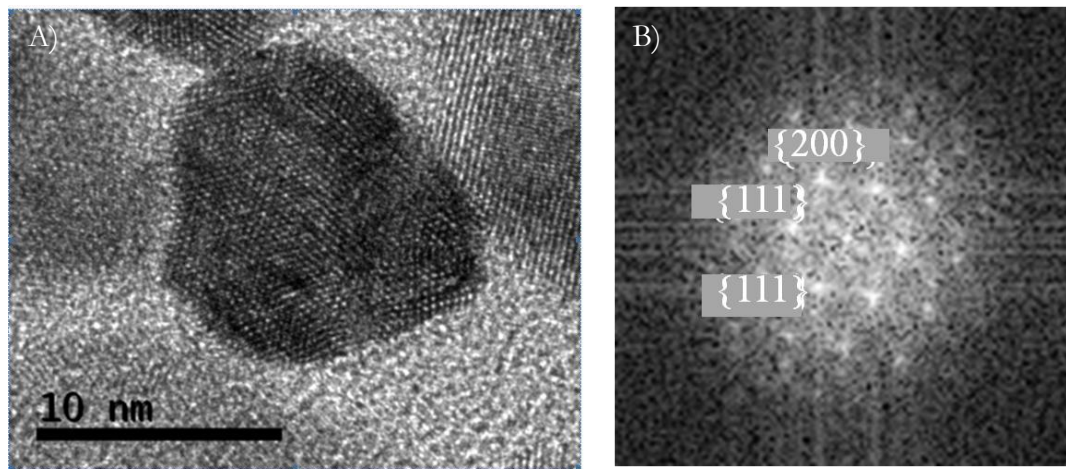


**Figure 2.17 :** A) Cliché MEHR d'une zone de bâtonnet. En insert, sa transformée de Fourier.  
 B) Schématisation des différents axes de zones identifiées. Transformée de Fourier inverse correspondant à la zone présentée sur le cliché A, calculée en appliquant des filtres sur les différentes tâches correspondant aux axes de zones  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 112 \rangle$  et  $\langle 200 \rangle$  respectivement figure C), D), E) et F), les zones rouges correspondant aux zones diffractantes.

Enfin, pour déterminer sans ambiguïté la direction de l'axe du bâtonnet, des échantillons ont été préparés par ultra-microtomie. Le matériau étudié est tout d'abord dispersé dans une résine, qui est moulée dans un cylindre de 3 mm de diamètre. Différentes sections sont ensuite découpées, amincies et analysées par MEHR. Statistiquement, il existe toujours des objets qui ont été coupés selon leur plan équatorial et qui montrent par conséquent leur section perpendiculaire au faisceau d'électrons.

Le résultat de cette expérience est présenté figure 2.18. Nous observons la section polyédrique d'un bâtonnet de  $\text{CeO}_2$ . L'analyse de la transformée de Fourier, associée à cette image, révèle que le bâtonnet étudié présente un axe de zone  $\langle 110 \rangle$ . Cette même observation a

pu être répétée sur divers bâtonnets, confirmant ainsi sans ambiguïté la direction privilégiée de croissance  $\langle 110 \rangle$  des bâtonnets de  $\text{CeO}_2$ .



**Figure 2.18 :** A) Section polyédrique d'un bâtonnet de  $\text{CeO}_2$  mettant en évidence un axe  $\langle 110 \rangle$  de ce même bâtonnet, B) Transformée de Fourier associée à la particule de la figure 2.18A

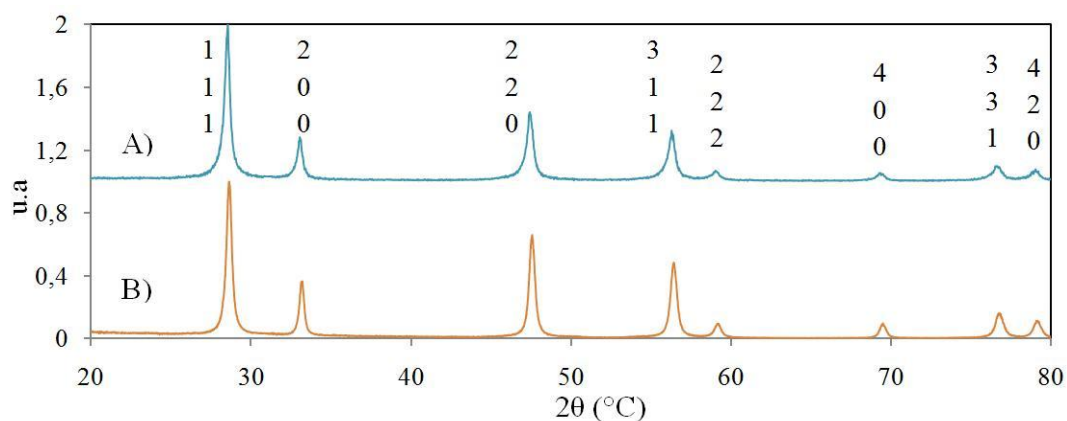
Cette étude par MET haute résolution, couplée à la diffraction électronique, montre de plus qu'il n'y a pas correspondance entre taille des bâtonnets et taille des domaines cohérents de diffraction. Ces bâtonnets résultent d'un assemblage orienté de sous unités nanométriques monocristallines correspondant à la taille des domaines de cohérence déterminés par DRX. De plus, leur structure, très perturbée par cet assemblage, explique les taux de micro-contraintes élevés déterminés par nos affinements. Même si nos observations expérimentales sont proches de celle décrite dans l'étude de Bugayeva<sup>142-143</sup>, nous ne sommes pas en mesure d'apporter des preuves expérimentales permettant de décrire cette morphologie comme l'assemblage de sous-unités tétraédriques.

Nous avons donc quasi-totalement décrit cette nouvelle morphologie très particulière et totalement différente des autres morphologies précédemment présentées grâce à la complémentarité des diverses techniques. Au terme de cette étude, nous savons donc synthétiser quatre différentes morphologies de particule de  $\text{CeO}_2$ .

Comme nous l'avons mentionné, l'obtention de bâtonnets de  $\text{CeO}_2$  a été possible en modifiant la température de synthèse de  $100^\circ$  à  $150^\circ\text{C}$ . Or, pour une température de synthèse de  $180^\circ\text{C}$ , nous obtenons une morphologie cubique, nous allons donc maintenant étudier le domaine de températures compris entre  $150^\circ\text{C}$  et  $180^\circ\text{C}$ .

### II.2-4.2.2) Etude morphologique en fonction de la température de synthèse comprise entre 150°C à 180°C.

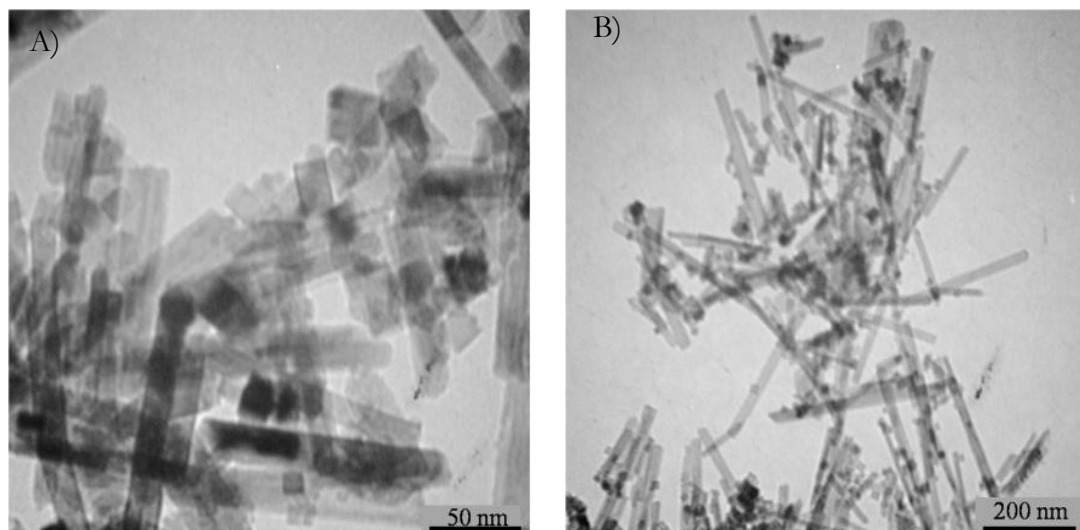
**Diffraction des rayons X sur poudres : taille des cristallites.** Les diffractogrammes obtenus pour les températures de synthèse s'étalant entre 160°C et 180°C sont présentés figure 2.19. Comme noté précédemment, la seule évolution observable est la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction. Nous avons donc réalisé des affinements avec la fonction 7 du programme FULLPROF (fonction de type Pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings) afin de déterminer la taille des domaines de cohérence ainsi que le taux de micro-contraintes. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 2.7.



**Figure 2.19 :** *Diffractogrammes des rayons X obtenus pour différentes températures de synthèses A) à 160°C et B) à 180°C pour un même temps de synthèse (45 min)*

**Microscopie électronique en transmission.** Nous observons sur les clichés MET des particules synthétisées à 160°C, figure 2.20, un mélange de morphologies, dans lequel les bâtonnets sont majoritaires mais où des cubes sont également présents. La distribution en taille des bâtonnets, estimée par MET, est égale à (25-35) × (200-400) nm, tandis qu'elle est égale à (20-30) nm pour les cubes. A noter que les résultats obtenus pour les particules synthétisées à 180°C ont déjà été présentés (Cf. protocole 2). Aucune autre particularité et/ou évolution n'a été mise en évidence par rapport à l'étude réalisée sur les cubes et bâtonnets de CeO<sub>2</sub>. Nous observons donc une transition morphologique bâtonnets → cubes suivant la température de synthèse. Celle-ci met ainsi en évidence que deux paramètres peuvent influencer sur la morphologie et la microstructure de CeO<sub>2</sub> à savoir, la température de synthèse et le rapport r.





**Figure 2.20 :** Clichés de microscopie électronique en transmission de particules de  $\text{CeO}_2$  obtenues à une température de  $160^\circ\text{C}$

T ( $^\circ\text{C}$ ) de synthèse	t (min) de synthèse	Paramètre de maille ( $\text{Å}$ ) en nm	$\varnothing$ cristallites en nm déterminés par DRX	Micro-contraintes ( $\times 10^4$ )	Taille microscopie en nm
160	45	$5,436 \pm 0,001$	9 (1)	36,5 (0,1)	(25-35) $\times$ (200-400) bâtonnets et (20-30) cubes
180	45	$5,415 \pm 0,001$	22 (3)	6,9 (0,1)	(15-35) > 90% des objets observés

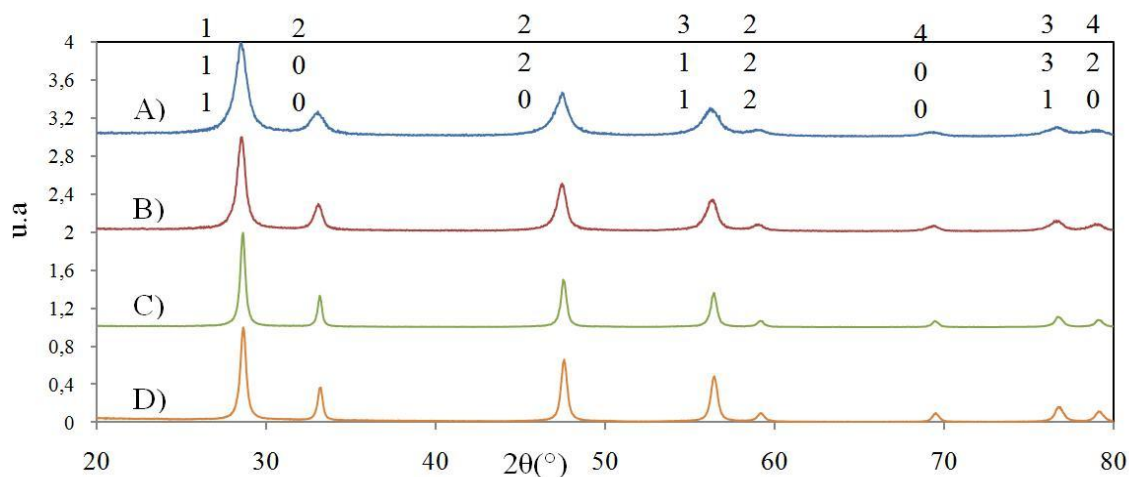
**Tableau 2.7 :** Récapitulatif des différents paramètres structuraux, estimés par microscopie électronique en transmission et affinement FULLPROF, obtenu pour différents protocoles de synthèse

### **II. 2-4.2.3) Etude en fonction du temps de synthèse.**

**Diffraction des rayons X sur poudres : taille des cristallites.** Les diffractogrammes obtenus pour les temps de synthèse 2, 5, 25 et 45 minutes sont répertoriés figure 2.21. Comme précédemment, la seule évolution observable est la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction. Aucune phase cristallisée parasite n'a été mise en évidence. Une étude par la fonction 7 du programme FULLPROF (fonction de type Pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings) a été réalisée et les résultats sont confinés dans le tableau 2.8.

Nous observons la même tendance que celle décrite précédemment en fonction de la température de synthèse, à savoir une diminution du taux de micro-contraintes et une augmentation de la taille des cristallites avec une augmentation du temps de synthèse. Plus

exactement, nous observons une évolution du taux de micro-contraintes allant d'une valeur proche de celles des bâtonnets (temps court) pour retomber à des valeurs typiques de celles des cubes (temps long). Cette évolution renforce l'hypothèse d'une transition de bâtonnets vers des cubes.



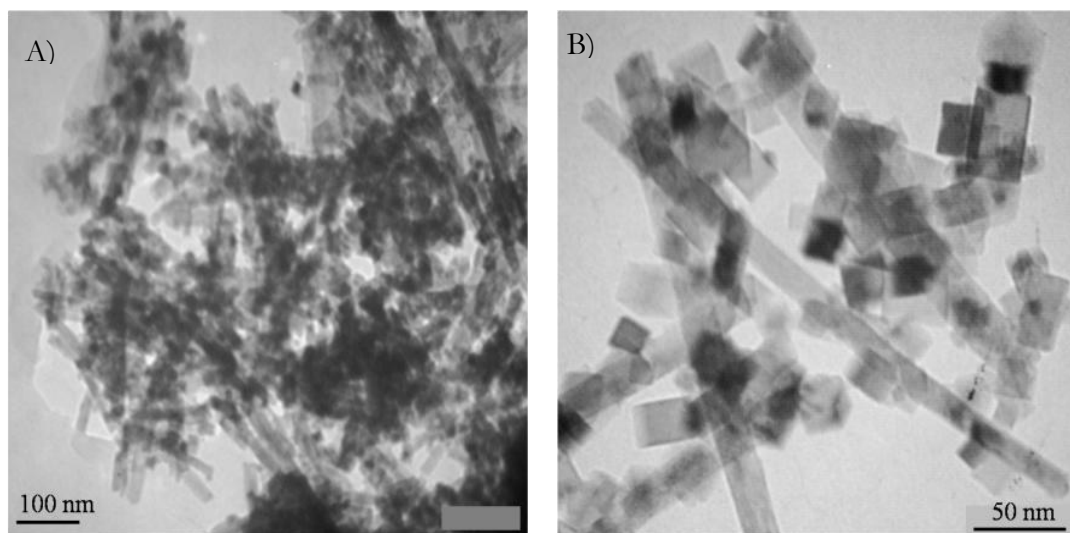
**Figure 2.21 :** Diffractogrammes RX obtenus pour les temps de synthèse A) de 2 minutes, B) de 15 minutes, C) de 25 minutes et D) de 45 minutes

T (°C) de synthèse	t (min) de synthèse	Paramètre de maille (Å) en nm	∅ cristallites en nm déterminés par DRX	Micro-contraintes ( $\times 10^4$ )	Taille microscopie en nm
180	2	$5,438 \pm 0,003$	6 (1)	39,2 (0,1)	(10-30) $\times$ (70-300)
180	5	$5,425 \pm 0,001$	10 (1)	42,5 (0,1)	(10-30) $\times$ (70-300)
180	25	$5,425 \pm 0,005$	20 (2)	11.8 (0.1)	(13-23) $\times$ (80-350) bâtonnets (19-27) cubes

**Tableau 2.8 :** Récapitulatif des différents paramètres structuraux des particules bâtonnets, estimés par microscopie électronique en transmission et affinement FULLPROF, obtenu pour différents protocoles de synthèse

**Microscopie électronique en transmission.** L'évolution des morphologies de  $\text{CeO}_2$  obtenues en modifiant le temps de synthèse est illustrée figure 2.22. Nous observons dans tous les cas un mélange de morphologies bâtonnets/cubes, ce ratio évoluant avec le temps de synthèse. Ainsi pour des temps de synthèse courts, de l'ordre de 2 à 15 minutes nous obtenons en majorité des bâtonnets. Pour des temps de synthèse plus longs, typiquement 45 minutes, des

particules cubiques sont observées (Cf. protocole 2). Enfin, lorsque le temps de synthèse est compris entre 15 et 45 minutes nous constatons un mélange plutôt homogène de ces deux morphologies. Les différentes études menées en MEHR sur ces synthèses aboutissent aux mêmes résultats que ceux montrés au cours de l'étude en températures à savoir l'évolution morphologique bâtonnets → cubes.

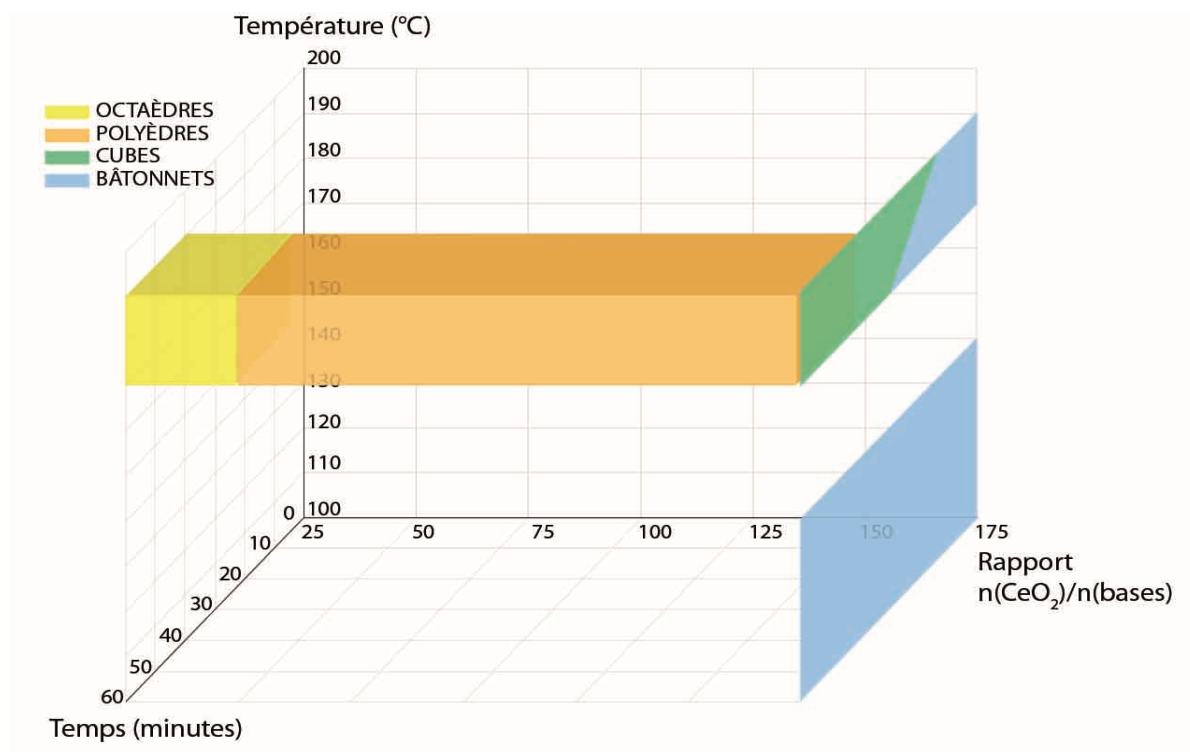


**Figure 2.22:** Clichés MET illustrant les différentes morphologies obtenues en modifiant le temps de synthèse  
A) 5 min et B) 25 min pour une même température (180°C)

Nous concluons cette partie en disant que nous avons mis au point des conditions expérimentales permettant d'obtenir par synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-ondes, différentes morphologies de  $\text{CeO}_2$ , (Cf. figure 2.23). Cette approche présente de nombreux avantages aussi bien d'un point de vue expérimental (temps de synthèse, préparation) que sur la sélectivité des morphologies accessibles (quatre morphologies différentes : cubes, cuboctaédres, octaédres et bâtonnets).

Les piliers de notre raisonnement depuis le début de notre étude reposent sur la géométrie de la phase cubique  $\text{CeO}_2$  et le fait que le système tend à minimiser son énergie de surface. Cependant, au cours de notre démarche expérimentale, nous avons rencontré une morphologie totalement imprévisible d'un point de vue géométrique et énergétique : le bâtonnet.

L'obtention de cette morphologie nous a interpellé, et nous nous sommes intéressés au(x) phénomène(s) de nucléation et de croissance qui en sont à l'origine



*Figure 2.23 : Schéma récapitulatif des différentes morphologies obtenues en fonction des paramètres expérimentaux utilisés.*

### II. 3) Mise en évidence des phénomènes de nucléation/croissance.

**II. 3-1) Généralités.** Nous allons tout d'abord présenter succinctement les différentes étapes influant sur la formation d'un solide en solution aqueuse<sup>126</sup>.

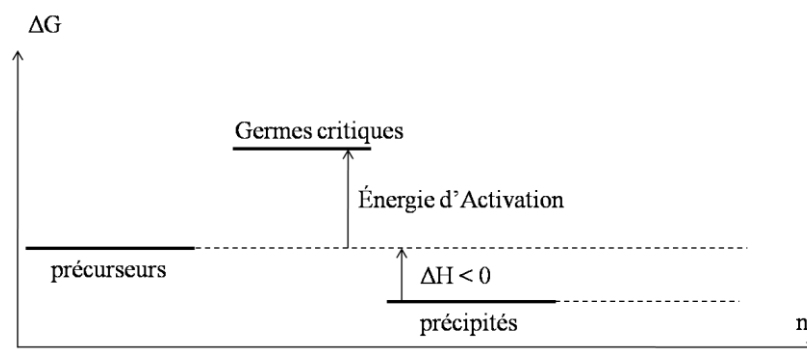
- Étape 1 : formation d'un précurseur de charge nulle,  $[M(OH)_n(OH_2)_{m-n}]^0$  brique moléculaire élémentaire et indispensable au processus de condensation. Ces molécules obtenues, la précipitation des premiers germes par condensation est alors possible. Il s'agit de l'étape 2 : la nucléation. Correspondant au premier stade de la formation du solide, ce processus est lié à l'enthalpie libre de formation  $\Delta G$  qui s'exprime sous la forme :

$$\Delta G = -nkT \ln S + n^{2/3} (36\pi v^2)^{1/3} \gamma$$

où T représente la température,  $\gamma$  l'énergie interfaciale, n le nombre de précurseurs, v le volume moléculaire, k la constante de Boltzmann et S le taux de sursaturation. Si S est supérieur à 1, c'est-à-dire dans des conditions de précipitation spontanée et si  $\gamma$  positive, l'enthalpie libre de formation passe par un maximum, comme le montre la figure 2.24.

L'instabilité des germes en solution conduit à leur croissance, étape 3, par incorporation de précurseurs qui sont toujours générés par l'étape de nucléation. En effet, les germes obtenus sont en équilibre instable au sein de la solution. Les germes « critiques » que nous pouvons aisément comparer à la génération du complexe activé en chimie organique (durée de vie de l'ordre de  $10^{-10}$  s) coïncident avec une variation maximale de  $\Delta G = f(n)$ , figure 2.24, ce qui signifie qu'une légère variation de leur taille conduit soit à leur croissance et donc au final à un précipité soit à leur dissolution.

Les processus chimiques de condensation mis en jeu dans cette étape sont les mêmes que dans l'étape 2, à savoir l'olation et/ou l'oxolation. L'olation est un processus de condensation par formation de ponts hydroxos tandis que l'oxolation entraîne la formation de ponts oxos entre les cations. La dernière étape de ce chemin réactionnel, l'étape 4, est le vieillessement des particules qui permet au système de tendre vers un état thermodynamiquement stable.



**Figure 2.24 :** Variation de l'enthalpie libre de formation des germes en fonction du nombre de précurseurs

Comme nous venons de le voir, le processus de germination/croissance en solution est complexe<sup>126</sup>. De ce fait, chacun des paramètres que nous avons choisis et utilisés aura un rôle non négligeable sur la formation et l'obtention des cristallites de  $\text{CeO}_2$  de morphologies contrôlées. Citons par exemple, la concentration du précurseur qui influe sur deux paramètres, la formation des précurseurs de charge nulle et le taux de sursaturation  $S$ . Cette dernière influe donc sur le nombre de germes et au final la taille des particules.

Autre paramètre non négligeable : la nature des contre-anions en solution<sup>126</sup>. La complexation des cations en solution par des anions est tout à fait possible et dépend étroitement des propriétés du solvant (pH, force ionique, affinité).

Nous obtenons alors l'équilibre suivant dans le cas du cérium :



Cet équilibre montre qu'il est alors possible de modifier la nature des précurseurs de charge nulle et de ce fait, de modifier le processus de condensation. Des exemples de la littérature illustrent ce phénomène<sup>144-145</sup>.

Il nous a donc semblé intéressant de regarder de plus près l'influence du contre-anion sur les morphologies des particules de  $\text{CeO}_2$  obtenues via les différents protocoles de synthèses présentés afin d'observer l'impact sur les morphologies des particules de  $\text{CeO}_2$  obtenues. Pour cela nous avons choisi un précurseur de type  $\text{CeCl}_3$ , alors que, nous le rappelons, toutes les synthèses présentées jusqu'alors étaient effectuées avec un précurseurs de type nitrates.

### **II- 3.2) Influence du contre-anion sur les produits de réaction**

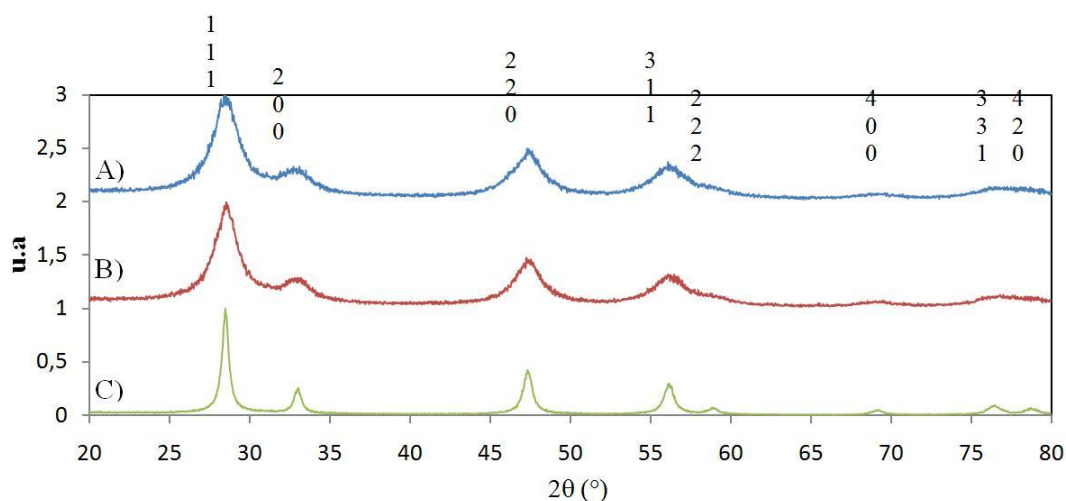
**Paramètres généraux des protocoles expérimentaux.** Nous avons choisi de reproduire deux protocoles précédemment détaillés. Dans un premier temps le protocole 2 aboutissant à des morphologies cubiques et bâtonnets car ces morphologies sont obtenues en ne faisant varier que le temps et la température de synthèse. Nous reproduirons ensuite le protocole 1 car celui-ci induit une modification du milieu réactionnel.

**Protocole 4 (équivalent au protocole 2 en changeant la nature du précurseur de cérium).** La valeur du rapport  $r$  utilisé dans ces différentes synthèses a été fixée à 175. Nous avons préparé une solution à 0,1 M de chlorure de cérium III ( $\text{CeCl}_3$ ) à partir d'une poudre hepta-hydratée de chlorure de cérium III. Ainsi 0,0019 moles de chlorure de cérium  $\text{CeCl}_3$  sont ajoutées goutte à goutte et sous agitation vigoureuse à 0,067 moles d'hydroxyde d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) à 30% massique et 0,247 moles de soude ( $\text{NaOH}$ ) à 35% massique. Le précipité obtenu est ensuite transféré dans un autoclave de 50 ml en téflon lequel est placé dans l'enceinte micro-ondes. Par la suite, nous avons fait varier la température de synthèse de 100°C à 180°C pour un temps de synthèse fixé à 45 minutes. Nous avons ensuite modifié le temps de synthèse de 10 à 45 minutes pour une température fixe de 180°C. Le produit obtenu est ensuite lavé deux fois puis séché à 100°C dans une étuve.

**Protocole 5 (équivalent au protocole 1 en changeant la nature du précurseur de cérium)** Cette synthèse a été réalisée avec un rapport  $r$  égal à 4. 0,0024 moles de  $\text{CeCl}_3$  sont ajoutées gouttes à gouttes et sous agitation vigoureuse à 0,0094 moles d'hydroxyde d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) à 25 % massique. La température de synthèse micro-ondes est fixée à 180°C pendant

45 minutes. Le produit obtenu est ensuite lavé deux fois puis séché à 100°C dans une étuve.

**Diffraction des rayons X sur poudres : taille des cristallites.** Une étude par diffraction des rayons X a été réalisée sur les matériaux synthétisés suivant le protocole 4. L'ensemble de ces diffractogrammes s'indexent avec la fiche JCPDF 34-0394 correspondant au dioxyde de cérium. Leur évolution est montrée figure 2.25. La seule évolution notable en fonction de la température et du temps de synthèse est la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction. En effet, aucune phase parasite cristallisée n'a été mise en évidence. Pour poursuivre cette investigation, une étude à l'aide du programme FULLPROFF résumée tableau 2.9, a été réalisée afin de déterminer la taille et les taux de micro-contraintes de ces cristallites.



**Figure 2.25 :** Diffractogrammes des rayons X obtenus à partir d'un précurseur chloré pour un temps de synthèse de 45 minutes a) 110°C, b) 120°C et c) 180°C.

T (°C)	t (min)	a (Å) en nm	∅ domaines cohérents en nm	Micro-contraintes ( $\times 10^4$ )
110	45	5,433 ± 0,004	3 (1)	72,3 (0,1)
120	45	5,4295 ± 0,010	3 (1)	87,6 (0,1)
180	45	5,430 ± 0,003	9(1)	36,9 (0,1)

**Tableau 2.9 :** Récapitulatif des différentes valeurs obtenues par les différents protocoles de synthèse et estimées par affinement FULLPROF.

La même observation que celle décrite paragraphe II.2 à savoir, faibles tailles de cristallites et forts taux de micro-contraintes est observée pour les températures de 110°C et 120°C. Pour la

synthèse réalisée à 180°C pendant 45 minutes, cela est tout à fait différent. En effet, le matériau présente des tailles moyennes de cristallites beaucoup plus faibles que celles obtenues avec un précurseur nitrate. Le taux de micro-contraintes est également non négligeable.

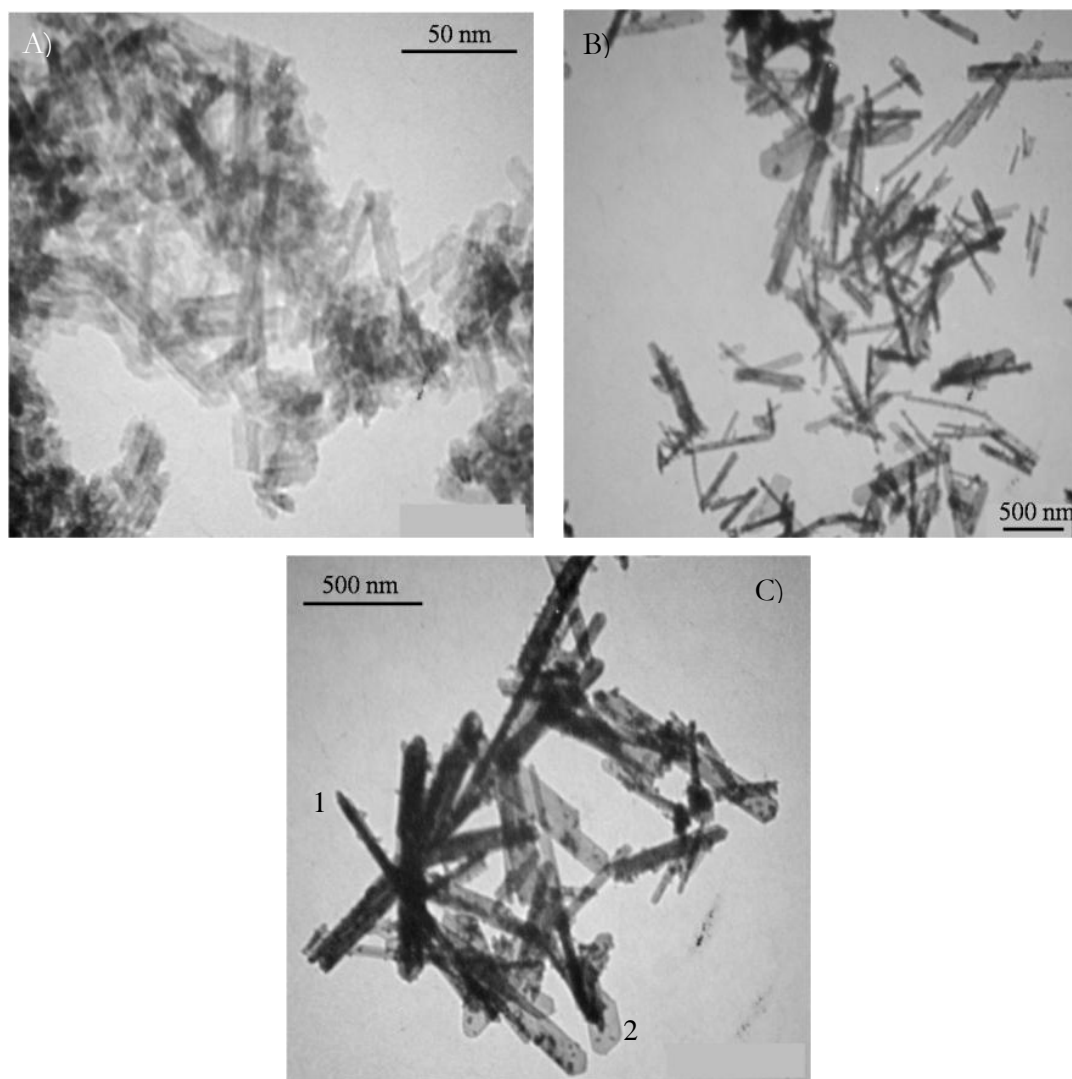
La modification du précurseur cationique semble induire certaines modifications à la vue des résultats obtenus par DRX. Afin de confirmer ces interprétations, ces échantillons ont été étudiés par microscopie électronique en transmission.

**Microscopie électronique en transmission.** Les morphologies des particules de  $\text{CeO}_2$ , obtenues en modifiant la température de synthèse avec un précurseur de type  $\text{CeCl}_3$ , sont présentées sur la figure 2.26. Pour une température de synthèse de 110°C, nous observons plutôt des bâtonnets. Cependant, aucune étude plus approfondie n'a pu être réalisée du fait de la forte agglomération des particules, figure 2.26A. Pour des températures de synthèse allant de 120°C à 180°C, figure 2.26B et C, nous observons qu'une seule et même morphologie, le bâtonnet. Cependant, ces bâtonnets ne se présentent pas de la même manière que ceux obtenus précédemment avec un précurseur nitrate.

En effet, deux types de particules anisotropes sont observables, se différenciant par leur rapport d'aspect. Nous pouvons ainsi distinguer des particules dont les largeurs sont faibles et que nous appellerons bâtonnets (repère 1, figure 2.26C) et des particules dont les largeurs sont plus conséquentes et que nous nommerons plaquettes (repère 2 figure 2.26C). La distribution des tailles obtenue par microscopie est résumée dans le tableau 2.10.

Nous observons donc qu'une simple modification du précurseur de départ induit des résultats totalement différents puisque nous observons dans le cas du précurseur nitrate une transition assistée par la température bâtonnets → cubes tandis que la morphologie bâtonnets est conservée avec un précurseur chloré. Cette étude dénote donc l'importance du contre-anion en solution et nous suggère qu'il joue un rôle prépondérant dans le phénomène de nucléation/croissance des particules de  $\text{CeO}_2$ .





**Figure 2.26 :** Clichés de MET de particules de morphologies contrôlées obtenues en modifiant la température de synthèse à temps constant (45 minutes) pour un précurseur de type  $CeCl_3$ , A) 110°C bâtonnets B) 120°C bâtonnets + plaquettes et C) 180°C bâtonnets + plaquettes

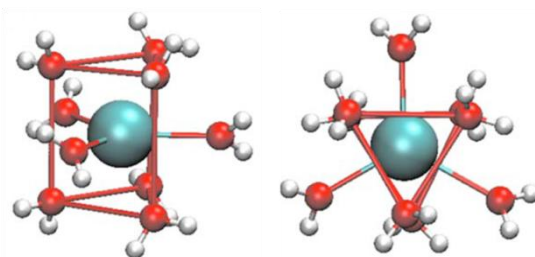
Nous allons maintenant essayer de proposer un mécanisme pouvant expliquer la formation de  $CeO_2$  de morphologies contrôlées en s'appuyant sur les observations expérimentales que nous venons de présenter. Comme nous l'avons mentionné, la globalité du phénomène de germination/croissance peut être décomposée en quatre étapes. Notre mécanisme suivra donc cette décomposition.

### **II. 3-3) Mécanisme de germination croissance**<sup>126</sup>

**Étape 1 : Génération des précurseurs de charge nulle :** Nous avons utilisé deux sources de cérium différentes : une poudre hepta-hydratée de chlorure de cérium III à 99% et une solution aqueuse de nitrate de cérium III dont la concentration massique en  $CeO_2$  vaut

496g.L<sup>-1</sup>. A partir de ces produits, nous avons préparé des solutions aqueuses de cérium à 0,1M.

Dans un premier temps, nous devons déterminer le type de complexes formés en solution aqueuse par l'ion Ce<sup>3+</sup>. Sachant que le nombre de molécules d'eau participant à la solvataion d'un cation en solution est directement lié à son effet polarisant, défini de la manière suivante :  $z/r^2$  ( $z$  étant le degré d'oxydation et  $r$  son rayon)<sup>126</sup>, nous en déduisons que le cation Ce<sup>3+</sup> en solution aqueuse est beaucoup plus polarisant (le rapport  $z/r^2$  vaut 2,50) que Na<sup>+</sup> (dont le rapport  $z/r^2$  est égal à 0,74). Cela suggère donc une forte solvataion de ce cation<sup>146-150</sup>. Cette observation a été confirmée par de nombreuses études sur la solvataion des lanthanides. Celles-ci ont mis en évidence des coordinences comprises entre 8 et 9 molécules d'eau<sup>148-150</sup>. Le cérium III en solution aqueuse adopte pour sa part une géométrie de type doubles anti-prismes trigonaux à faces communes comme le montre la figure 2.27. Il possède donc une coordinence de 9 en solution aqueuse avec une distance Ce-O égale à 2,5 Å.



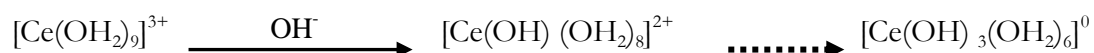
**Figure 2.27**<sup>149</sup> : Géométrie de l'ion Ce<sup>3+</sup> en solution aqueuse. Les atomes de cérium sont de couleur bleue les atomes d'oxygènes en rouge et les atomes d'hydrogène en blanc

Comme nous l'avons énoncé, il est possible de former en solution des complexes de type  $[\text{Ce}(\text{OH})_2]_{m-\alpha_a} \text{X}_a]^{(z-an)+}$ . Nous constatons d'après les travaux de la littérature, que les chlorures Cl<sup>-</sup> n'ont pas d'affinité particulière avec les lanthanides et plus particulièrement avec le cérium même à forte concentration en chlorures<sup>145</sup>. Ils sont de ce fait exclus de la première sphère d'hydratation et ne modifient pas le complexe de cérium III hydraté.

Cette conclusion est quelque peu différente dès lors que nous nous intéressons aux nitrates NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. En effet, un complexe de type  $[\text{Ce}(\text{NO}_3)(\text{OH})_7]^{2+}$  peut facilement se former en solution aqueuse lorsque les concentrations sont supérieures à 1M<sup>144</sup>. Dans notre cas, les concentrations sont trop faibles pour induire ce type de complexe (0,1M). Nous pouvons donc suggérer la présence d'un seul type de complexe au départ  $[\text{Ce}(\text{OH})_9]^{3+}$ .

Après suggestion de ce type de complexe cationique en solution, nous pouvons alors continuer notre raisonnement.

Lors de l'addition d'une goutte de base dans une solution cationique, il se produit un phénomène d'hydroxylation. Cela entraîne la formation du ligand hydroxo sur le complexe de départ <sup>126</sup>. La continuité de ce processus conduit ainsi à un complexe de charge nulle en solution. Dans notre cas :

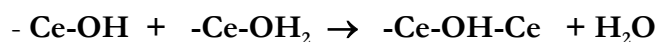


**Equation 1 :** Génération du précurseur de charge nulle dans nos conditions de synthèse

La brique élémentaire susceptible de se condenser est de type aquo-hydroxo de cérium III possédant trois groupements hydroxos et 6 groupements aquos. Ayant déterminé l'unité de base en cérium, passons maintenant aux phénomènes propres de nucléation/croissance.

**Étape 2 : Nucléation et croissance** <sup>126</sup> : Ce phénomène est soumis à certains facteurs tels que le taux d'hydrolyse  $h$  qui caractérise la fonctionnalité du cation dans le processus de condensation, la géométrie du complexe en solution qui peut limiter la propagation des chaînes suivant certaines directions et le taux de sursaturation conditionnant la précipitation du composé. Dans notre cas, cette étape est fortement dépendante du rapport  $r$  défini précédemment, c'est-à-dire du pH de la solution de départ. Le premier cas que nous allons considérer est le cas  $r = 175$  qui correspond à un domaine de pH proche de 14 (le milieu étant trop concentré, nous n'avons pu déterminer expérimentalement le pH).

Sachant que  $[\text{OH}^-] \gg [\text{Ce}^{3+}]$ , la précipitation du solide est spontanée. Le taux d'hydrolyse  $h \sim z$ , ce qui signifie que la condensation par olation, équation 2, de complexes électriquement neutres est illimitée. Dans la structure fluorine,  $\text{CeO}_2$ , le cérium est un élément tétravalent. Or, en solution, il présente un degré d'oxydation +3. Pour ces raisons, nous traiterons le cérium comme un élément trivalent, ce qui suggère un phénomène de condensation par olation et non par oxolation comme les éléments tétravalents.



**Equation 2 :** Mécanisme de condensation par olation

Dans ces conditions, la formation d'une phase solide correspondant au tri-hydroxyde de cérium (III),  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ , doit donc être observée au final.

Pour corroborer cette hypothèse de mécanisme réactionnel, nous avons élaboré des protocoles expérimentaux nous permettant de stabiliser cette phase métastable induite au cours du processus de formation de  $\text{CeO}_2$  à savoir le tri-hydroxyde de cérium  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ .

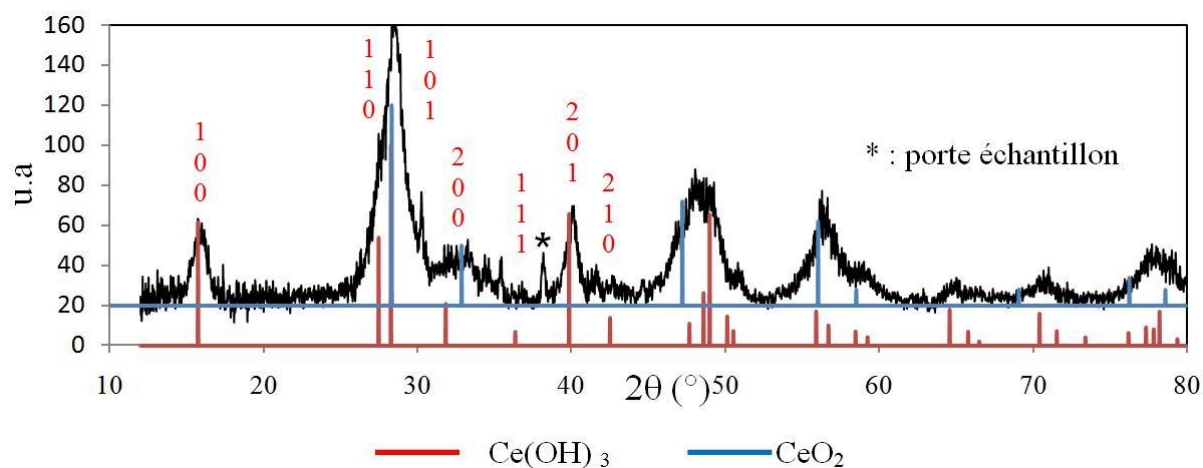
**Protocole 6.** Nous avons utilisé les produits suivants : 0,0019 moles de nitrate de cérium  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , ajoutées goutte à goutte et sous agitation vigoureuse à 0,08 moles d'hydroxyde d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) à 30% massique et 0,248 moles de soude ( $\text{NaOH}$ ) à 35% massique. Puis deux procédés de synthèse ont été utilisés :

- méthode A : une maturation de 4 h du milieu réactionnel à température et à pression ambiante puis centrifugation pendant 5 minutes à 5000tr/minutes. Un lavage à l'ammoniaque est ensuite réalisé puis le produit est séché à l'étuve pendant 2 heures. Avant étuvage, le produit se présente sous la forme d'une pâte très gélatineuse avec des teintes violettes. Après séchage, le produit est de couleur violet/noir et se présente sous l'aspect de cendres.

- méthode B : une synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-ondes à été réalisée à 100°C pendant 45 minutes. Le produit en sortie de micro-ondes est pâteux et de couleur violette. Après un lavage à l'ammoniaque, le produit est séché sur paillasse à température ambiante. Le même aspect que celui décrit précédemment est obtenu après séchage.

La figure 2.28 présente le diffractogramme obtenu pour un matériau synthétisé à partir de la méthode A du protocole 6. Ce produit est biphasé, la phase majoritaire étant le tri-hydroxyde de cérium  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ , accompagné d'une phase de type  $\text{CeO}_2$ . Une estimation de la taille moyenne des cristallites de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  a été réalisée par la méthode de Scherrer.

Nous avons trouvé des cristallites de l'ordre de 15 nm. L'impression visuelle de faible cristallinité du matériau (forte largeur à mi-hauteur des pics de diffraction à 28°, 30, 50° et 55° en  $2\theta$ ) tranchant avec cette valeur des tailles moyennes des domaines cohérents peut être imputée à la phase  $\text{CeO}_2$  et non à la phase  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ . Cette différence de cristallinité est par ailleurs logique car l'énergie apportée est certes suffisante pour activer la transformation phasique  $\text{Ce}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{CeO}_2$  mais insuffisante pour réorganiser cette nouvelle phase.

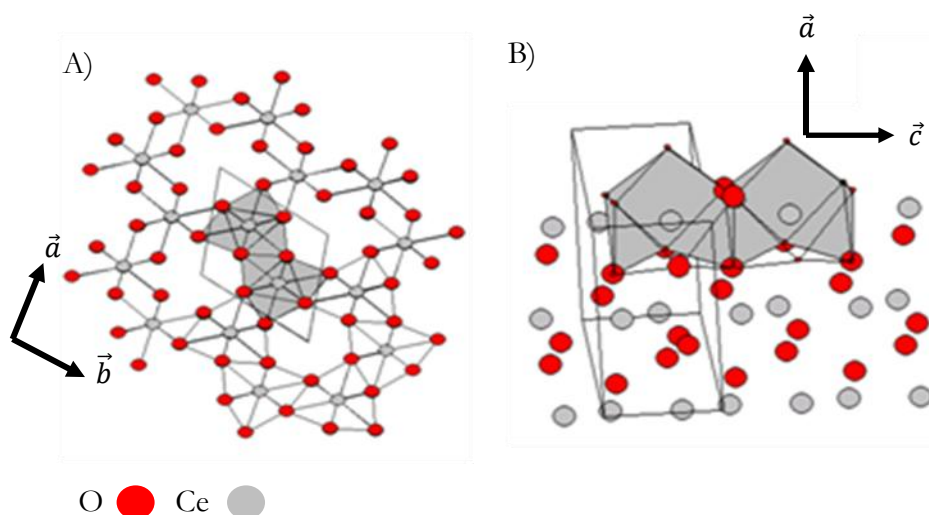


**Figure 2.28:** Diffractogramme RX (méthode A) d'un composé biphasé  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  et  $\text{CeO}_2$

La structure de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  identifiée pour la première fois en 1963, est résolue en 1979 par Mullica et *al*<sup>151</sup>. Leurs travaux ont montré que  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  appartenait au système réticulaire hexagonal de groupe d'espace  $P6_3/m$ . La figure 2.29 représente cette structure du tri-hydroxyde de cérium III. Nous pouvons alors observer plusieurs similitudes entre la géométrie du complexe  $[\text{Ce}(\text{OH}_2)_9]^{3+}$  et la structure de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ .

Tout d'abord la coordinence du cérium qui dans les deux cas est égale à 9, mais aussi, la conservation du complexe géométrique autour du cérium. En effet, la structure  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  peut se décrire comme un enchaînement suivant  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  de doubles anti-prismes triangulaires inversés à arêtes communes (figure 2.29A). Suivant  $\vec{c}$ , cet enchaînement s'effectue à faces triangulaires communes (figure 2.29B). Dans cette structure, les liaisons Ce-O hors du plan sont égales à 2,52 Å et à 2,563 Å pour les liaisons dans le plan.

Cette observation semble mettre en évidence qu'aucune direction n'est privilégiée au cours du processus de condensation par olation. Cette preuve, certes indirecte, renforce l'hypothèse d'un complexe hydraté non complexé par une espèce anionique qui, si tel était le cas, pourrait annihiler une direction de condensation.



**Figure 2.29 :** Représentation de la structure du tri-hydroxyde de Cérium III A) dans le plan  $(\vec{a}\vec{b})$  B) suivant la direction  $\vec{c}$

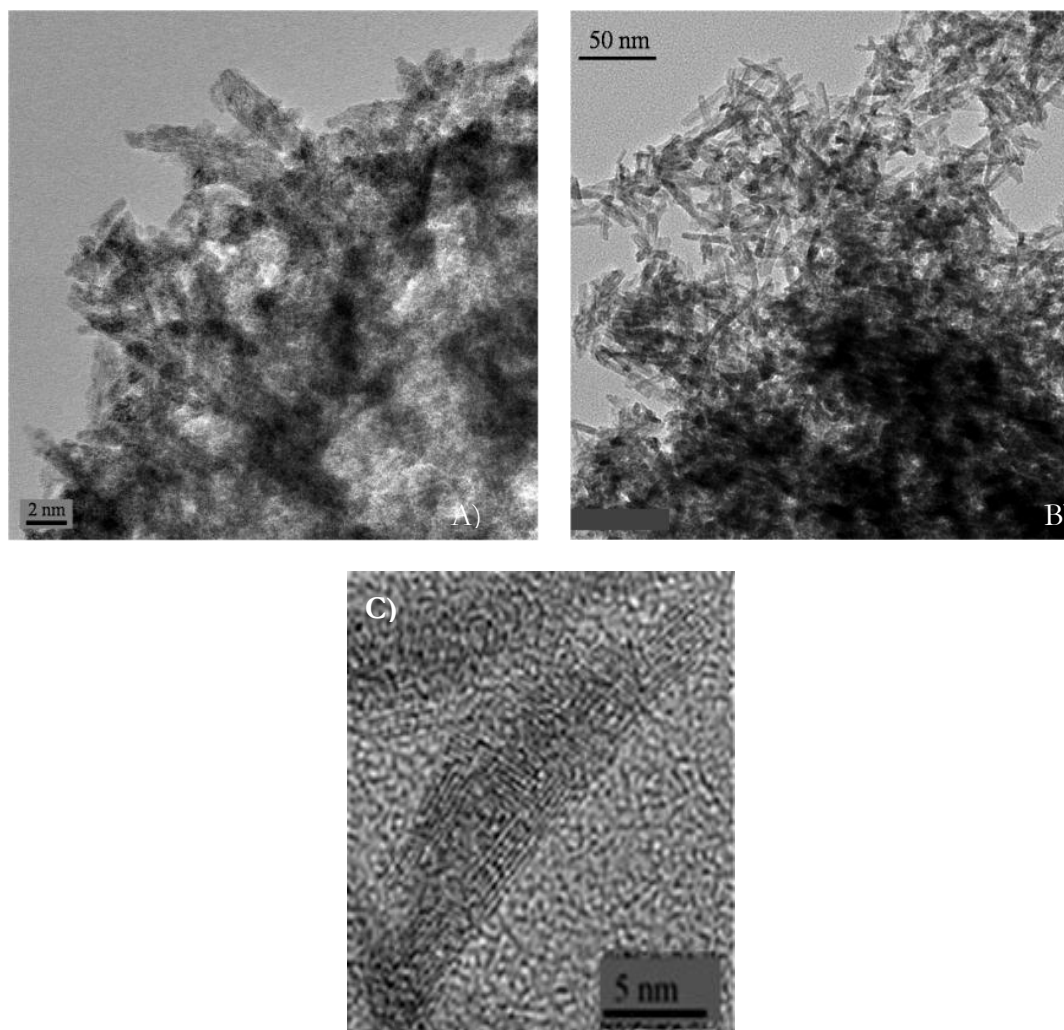
Intéressons nous maintenant à la suite du processus. La sursaturation d'ions  $\text{OH}^-$  dans le milieu réactionnel a pour conséquence d'engendrer un phénomène d'hydrolyse/condensation spontané. Ce dernier conduit très rapidement à des entités polycationiques très hydratées et chimiquement inertes. Ces particules, au cours de la phase de neutralisation s'agrègent à cause de l'annulation de leurs charges et cela aboutit à la formation d'un solide non structuré.

Cette agrégation de petites particules élémentaires a été observée expérimentalement. Les clichés MET de la figure 2.30, présentent en effet les particules obtenues après synthèse, suivant le protocole 6, mais pour différents temps de maturation : 5 minutes de maturation et pour 4h de maturation respectivement figures A) et B). Ces deux produits présentent des diffractogrammes semblables à ceux présentés figure 2.13, correspondant notamment aux matériaux de morphologie bâtonnets.

Dans le premier cas, figure 2.30A, l'observation a été rendue très compliquée par la forte agglomération des particules de tailles nanométriques. Aucune morphologie particulière n'a cependant été clairement mise en évidence, même si les particules semblent présenter une forme anisotrope.

Dans le deuxième cas, figure 2.30B, nous avons observé des particules présentant un rapport d'aspect très différent du cliché A et qui peuvent être assimilées à des bâtonnets dont la dispersion en tailles observée vaut  $(5-8) \times (25-30)$  nm. Ces particules présentent également un fort désordre apparent comme le montre la figure 2.30C. Ce cliché de microscopie met ainsi en évidence une structuration désordonnée qui rappelle la microstructure particulière des bâtonnets précédemment décrite (chapitre II-2.3). Cela semble donc renforcer l'hypothèse d'une agrégation

de particules élémentaire d'hydroxyde de cérium III au cours de la phase de neutralisation.



*Figure 2.30: Clichés MET de produits synthétisés selon le protocole 6 A) 5 minutes de maturation B) après 4 h de maturation des particules de  $\text{CeO}_2$  à température ambiante et C) mise en évidence de la nature désorganisée des bâtonnets.*

Intéressons nous maintenant au passage de la morphologie bâtonnets de la phase  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  aux morphologies bâtonnets et cubes de la phase  $\text{CeO}_2$ .

**II. 3-4) Obtention de bâtonnets de  $\text{CeO}_2$ .** L'obtention de bâtonnets de  $\text{CeO}_2$  est assez répandue dans la littérature <sup>46-47, 100, 102, 104</sup>. Or, comme cela a déjà été mentionné, cette forme est « interdite » d'un point de vue géométrique et énergétique. Certains auteurs <sup>46-47, 58, 110-111, 140</sup> ont cependant tenté d'expliquer ce phénomène.

Après précipitation d'un sel de cérium dans un milieu basique, il y a formation d'un tri-

hydroxyde de cérium III. Cette structure étant anisotrope, elle confèrerait cette morphologie aux particules de  $\text{CeO}_2$ . Les bâtonnets de  $\text{CeO}_2$  ne seraient donc en fait qu'une "image morphologique" de précurseur de départ. Cette remarque, même si elle apparaît logique, n'a pu être clairement mise en évidence, notamment grâce à des études en MET.

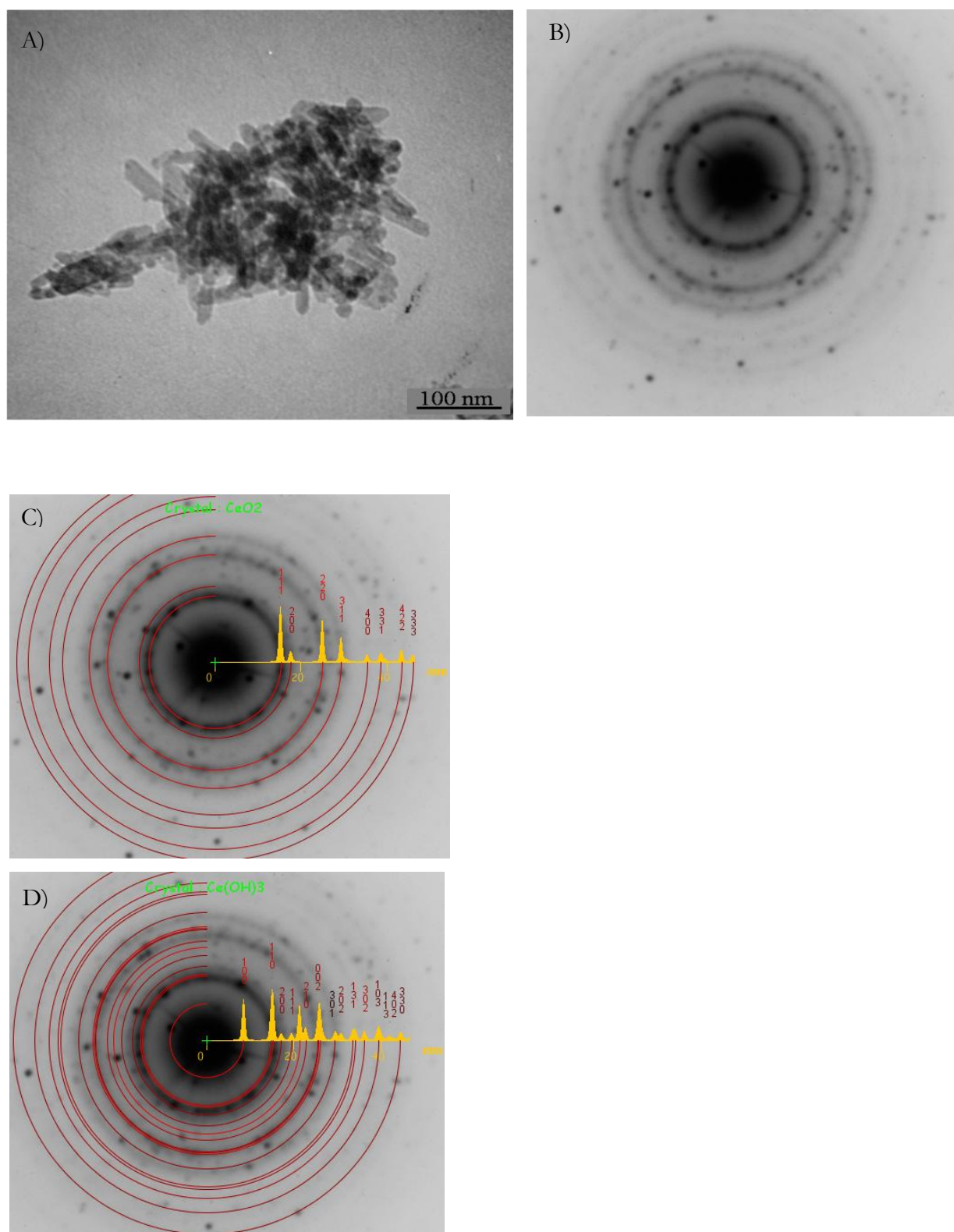
Comme nous l'avons énoncé précédemment, nos résultats expérimentaux concluent à la formation d'un solide de type  $\text{Ce(OH)}_3$  après l'étape de nucléation/croissance. D'une manière générale, les hydroxydes d'éléments trivalents sont instables et évoluent rapidement par modifications internes telles que des déshydratations ou des réarrangements cristallins vers la formation d'espèces de types oxy-hydroxydes ou oxydes hydratés. Grâce au protocole 6, nous avons pu isoler la phase métastable  $\text{Ce(OH)}_3$ . Nous avons ainsi pu l'étudier par microscopie électronique en transmission afin de confirmer l'hypothèse de la filiation directe entre ces particules métastables de la phase  $\text{Ce(OH)}_3$  et les bâtonnets de  $\text{CeO}_2$ .

Expérimentalement, de nombreuses précautions doivent être prises afin d'éviter l'oxydation du matériau. Ainsi, la grille de microscopie a été préparée par dispersion d'un minimum de poudre dans une solution d'ammoniaque, puis légèrement agitée afin de favoriser la dispersion de cette poudre. En effet, le passage aux ultra-sons ou dans un solvant aqueux, voire alcoolique, aboutit très rapidement à une dispersion jaune, caractéristique de l'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$ . La figure 2.28 illustre ces propos en présentant le diagramme de RX d'un de ces composés, qui s'avère être biphasé  $\text{Ce(OH)}_3/\text{CeO}_2$ , la phase  $\text{CeO}_2$  résultant de la forte capacité du matériau à s'oxyder.

Afin d'éviter l'oxydation du matériau à observer par MET, nous aurions pu utiliser un porte-objet de transfert sous vide. Celui-ci aurait ainsi permis d'éviter tout contact de l'échantillon avec l'air. Cependant, une fois placé sous le faisceau d'électrons du microscope, le tri-hydroxyde de cérium III aurait pu se déshydrater et la transition vers la phase  $\text{CeO}_2$  se produire. Nous avons donc opté pour un porte-objet refroidissant capable de travailler à la température de l'azote liquide annihilant ainsi tout échauffement de l'échantillon et le préservant le mieux possible sous sa forme  $\text{Ce(OH)}_3$ .

Les résultats de ces observations sont illustrés figure 2.31. Nous observons sur la figure 2.31A la présence de deux morphologies, à savoir des bâtonnets et des particules cuboctaédriques. Ces particules appartiennent à deux phases distinctes :  $\text{Ce(OH)}_3$  et  $\text{CeO}_2$ . Les figures 2.31C et D présentent en effet les indexations effectuées à l'aide du logiciel JEMS ® permettant de simuler les anneaux théoriques de ces deux phases



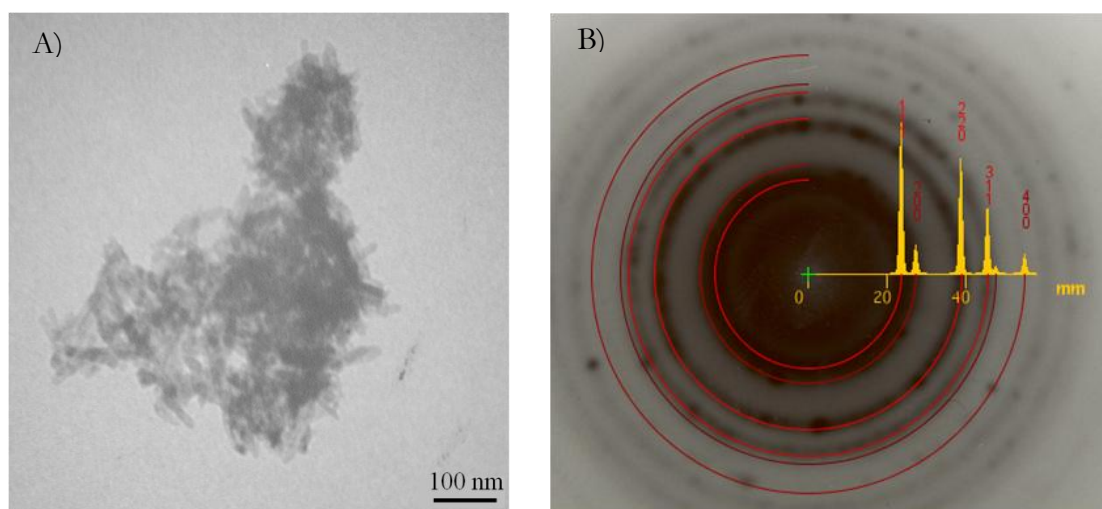


**Figure 2.31 :** A) Cliché de microscopie électronique de bâtonnets de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  et de particules de  $\text{CeO}_2$  B) Cliché de diffraction électronique de la zone observé à  $-150^\circ\text{C}$  C) correspondance entre les diagrammes expérimentaux et simulés de la phase  $\text{CeO}_2$  D) correspondance entre les diagrammes expérimentaux et simulés de la phase  $\text{Ce}(\text{OH})_3$

Malgré tout, nous observons deux types de réponses, l'une sous forme d'anneaux semblant correspondre plus particulièrement à  $\text{CeO}_2$  et l'autre sous forme de tâches de diffraction pouvant appartenir à  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  et  $\text{CeO}_2$ . Ces différences peuvent être expliquées par deux hypothèses, qui ne sont pas forcément décorélées l'une de l'autre. La première consiste à dire que les tailles des domaines de cohérence de  $\text{CeO}_2$  et de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  ne sont pas du même ordre de grandeur, les tâches de diffraction les plus intenses correspondant aux domaines les plus larges. La seconde s'appuie sur le fait que ces mêmes domaines de cohérence présentent, pour une famille, une orientation commune par rapport à l'axe du faisceau d'électrons, alors que pour l'autre famille, les orientations sont aléatoires donnant lieu à des anneaux de diffraction.

Manifestement, les deux structures  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  et  $\text{CeO}_2$  donnent donc lieu à deux microstructures différentes, corroborant ainsi l'analyse réalisée par DRX (figure 2.28). Nous pouvons alors nous avancer à dire que les particules de la phase  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  se présentent sous la forme de bâtonnets, celles de la phase  $\text{CeO}_2$  correspondant aux entités cuboctaédriques de la figure 2.31A.

Pour étayer cette hypothèse, nous avons observé *in-situ* dans le MET l'évolution de la microstructure du matériau lors d'une élévation de la température de  $-150^\circ\text{C}$  à  $15^\circ\text{C}$ . Le résultat de cette expérience est illustré figure 2.32. Nous observons tout d'abord, aucune modification flagrante sur le cliché MET figure 2.32A, puis nous constatons que les tâches de diffraction de l'image 2.33B associées aux plans  $\{100\}$ ,  $\{111\}$  et  $\{201\}$  de la structure hexagonale de la phase  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  ont disparu. Cela confirme d'une part, l'extrême utilité du porte-objet refroidissant que nous avons utilisé et d'autre part que, les formes des objets observés n'ayant pas changé, les bâtonnets de  $\text{CeO}_2$  sont directement issus de ceux de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ .



**Figure 2.32 :** A) Clichés de microscopie électronique de bâtonnets et des particules de  $\text{CeO}_2$  B) Cliché de diffraction électronique de la zone observé à  $15^\circ\text{C}$ .

Cette première étude nous renseigne ainsi sur le processus de germination/croissance des bâtonnets de  $\text{CeO}_2$ . Même si de nombreuses étapes du processus n'ont pas encore été développées, nous sommes en mesure d'affirmer que nous ne sommes pas dans un processus classique de dissolution/recristallisation pour obtenir ces dits bâtonnets, mais plutôt dans le cas d'une transformation à l'état solide.

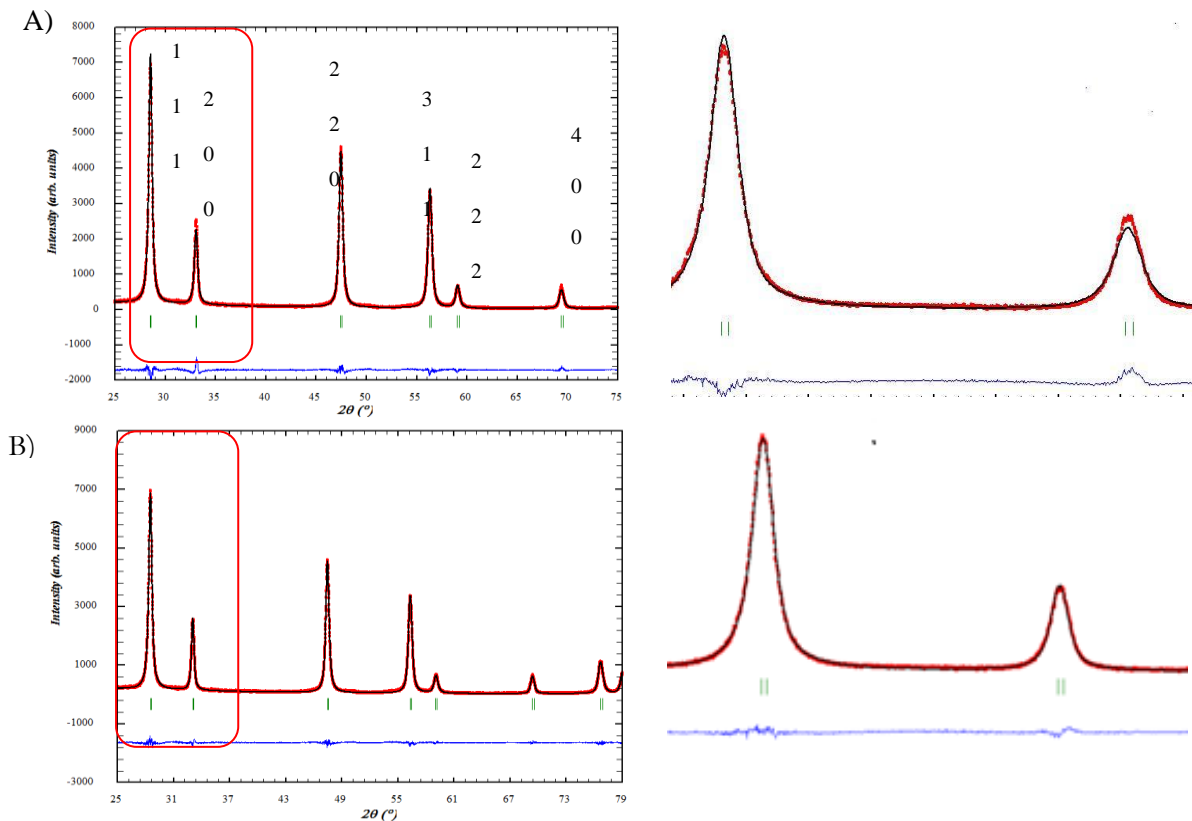
**II. 3-5) Obtention de cubes de  $\text{CeO}_2$ .** Comme nous l'avons précédemment énoncé, seul le protocole 2 aboutit à la formation de cristallites de  $\text{CeO}_2$  de forme cubique. En effet dans les mêmes conditions mais avec une source de type  $\text{CeCl}_3$ , les particules se présentent sous forme de plaquettes et de bâtonnets. La nature du contre-anion joue donc un rôle prépondérant. Nous avons constaté que les conditions (temps, température) du traitement thermique de la synthèse assistée par chauffage micro-ondes jouent elles aussi un rôle. Nous allons donc exploiter ces différentes preuves expérimentales afin de proposer une explication au processus de formation des cubes de  $\text{CeO}_2$ .

**II. 3-5.1) Influence du temps de synthèse.** Cet élément peut présenter un intérêt moindre par rapport aux deux autres paramètres préalablement cités mais il met en évidence un phénomène particulier, à savoir la coexistence des deux morphologies. A temps court, il y a prépondérance de la morphologie bâtonnets et à temps long prépondérance de la morphologie cubique. Aucune autre espèce ou morphologie intermédiaire n'a été mise en évidence. Nous pouvons donc être à priori, dans un phénomène plutôt classique de dissolution/recristallisation. Dissolution de la phase métastable  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  puis recristallisation de la phase stable à savoir  $\text{CeO}_2$ .

Si un tel processus venait à être engagé, les particules qui seraient formées devraient être isotropes. En effet, les plans de surface des particules cubiques étant tous de la même famille, à savoir les plans  $\{100\}$ , il n'y aurait aucune raison de privilégier un plan plutôt qu'un autre.

Cette argumentation théorique cependant n'a pas été observée expérimentalement. Nous en avons eu un aperçu figure 2.10 lors de la présentation de l'étude en tomographie électronique réalisée sur ces objets. Les « cubes » sont en effet apparus légèrement anisotropes, plutôt de forme parallélépipédique.

Nous avons alors repris plus attentivement notre analyse par diffraction des rayons X et nous avons procédé à un affinement avec le programme FULLPROFF. Le résultat de cet affinement est présenté dans le tableau 2.10 et figure 2.33. Nous y constatons que les cristallites « cubiques » sont en effet mieux décrites par un modèle anisotrope pouvant correspondre à une forme parallélépipédique. Nous avons également repris figure 2.34, les observations réalisées par tomographie électronique où nous vérifions sur la succession des reconstructions 3D l'anisotropie des particules « cubiques ». A noter que pour faciliter la lecture, nous continuerons à appeler de tels objets des cubes en gardant bien en mémoire leur aspect anisotrope.

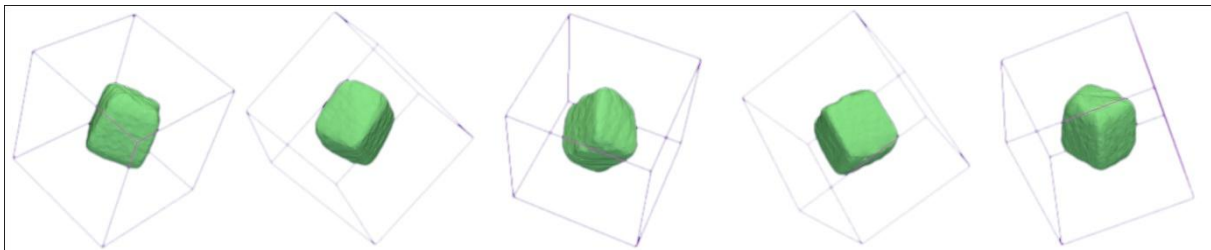


**Figure 2.33:** Affinements d'un produit présentant des cristallites cubiques réalisés à l'aide du programme FULLPROFF avec A) un modèle considérant des cristallites isotropes B) un modèle considérant des cristallites anisotropes.

	Affinement sans facteur anisotrope	Affinement avec facteur anisotrope
$R_{wp}$	9,55	8,71
$R_{exp}$	8,18	8,18
$R_p$	7,07	6,09
$\chi^2$	1,36	1,13

**Tableau 2.10 :** Comparatifs des résultats d'affinement FULLPROFF

Nous venons d'apporter expérimentalement un certain nombre d'éléments pour expliquer les mécanismes mis en jeu au cours de la synthèse. Ces diverses observations vont donc appuyer notre réflexion et nous permettre de proposer un mécanisme de formation pour les cubes et bâtonnets de  $CeO_2$ .



**Figure 2.34 :** série de reconstructions 3D extraites des expériences de tomographie électronique sur les « cubes » de  $CeO_2$

Tout comme dans le cas des bâtonnets, nous sommes dans le cas des cubes en présence d'une modification cristalline à l'état solide <sup>152</sup>. Cette transformation ne nécessite pas dans le cas des bâtonnets l'apport d'une énergie importante (pour preuve le passage de la phase  $Ce(OH)_3 \rightarrow CeO_2$  lors de la mise de l'échantillon dans le bain à ultra-sons  $Ce(OH)_3$  pour la préparation de la grille de MET). On nomme ce genre de réaction, transformation topotactique <sup>152</sup>. Dans notre cas, cette transformation est possible car il existe des relations géométriques simples, entre le système cubique ( $CeO_2$ ) et le système hexagonal ( $Ce(OH)_3$ ), données par la matrice de passage suivante équation 3 :

$$\begin{pmatrix} a_H \\ b_H \\ c_H \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} a_C \\ b_C \\ c_C \end{pmatrix}$$

**Equation 3 :** Matrice de passage d'un système cubique à un système hexagonal

### II. 3-6) Proposition d'un modèle structural

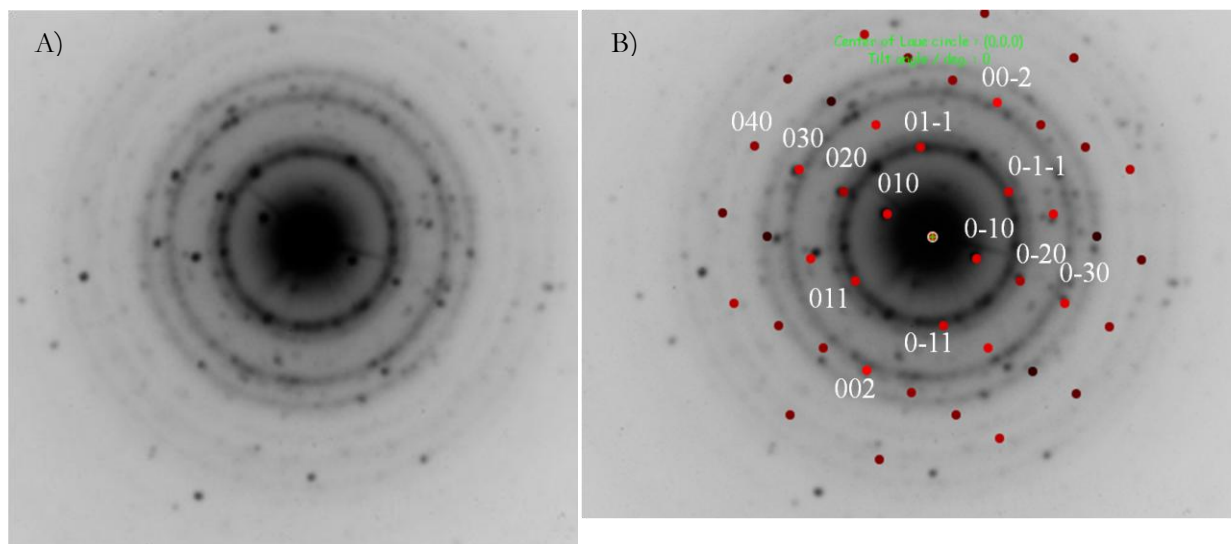
L'obtention de ces morphologies (cubes ou bâtonnets) est donc due à une réaction topotactique conservant la morphologie du précurseur métastable préalablement formé et/ou résultant de cette morphologie <sup>152</sup>. La mise en évidence de ce processus nous a donc amené à approfondir les divers mécanismes cristallographiques intervenant au cours de cette transformation. Pour mener à bien cette étude, nous allons tout d'abord nous pencher sur quelques travaux de la littérature.

L'obtention de bâtonnets d'hydroxydes de terres rares tels que  $Gd(OH)_3$  <sup>153</sup> ou  $Pr(OH)_3$  <sup>154</sup> ont déjà été relatées dans la littérature. Selon ces études, ces hydroxydes se présentent sous la forme de bâtonnets dont l'axe a été identifié comme étant la direction [001] d'une structure hexagonale. Dans notre cas, les bâtonnets ne sont pas monocristallins mais sont constitués d'une agglomération de petites entités cristallines (Cf. figure 2.14). Afin d'identifier l'axe de zone des bâtonnets de  $Ce(OH)_3$ , nous avons complété l'exploitation des clichés de diffraction électronique présentés figure 2.31.

Pour simplifier l'approche structurale de cette transformation, nous avons tout d'abord posé l'hypothèse que la déshydratation de  $Ce(OH)_3$  se produit dans un premier temps et conduit à une phase oxyhydroxyde de type  $CeO(OH)$ . Si cette déshydratation est totale, nous aboutissons à la structure  $CeO_{1,5}$  (que nous prendrons comme modèle pour la suite de notre explication) qui elle-même donne la phase  $CeO_2$  par oxydation. Nous décorrelons ainsi les deux phénomènes sous-jacents qui sont la déshydratation et l'oxydation de l'hydroxyde de cérium III.

**II. 3-6.1) Passage de  $Ce(OH)_3$  à  $CeO_{1,5}$ .** Comme nous l'avons dit, les tâches de diffraction peuvent être indexées par les deux types de structures, mais la présence de spots aux valeurs  $1/d$  les plus faibles, ne peut être associée qu'à une seule phase, à savoir  $Ce(OH)_3$ . Même s'il est difficile de déterminer un axe de zone privilégié à partir de ce cliché, nous avons tout de même la possibilité d'indexer les tâches de diffraction de l'anneau central à partir de différentes familles de plans possibles de la structure  $Ce(OH)_3$  à savoir {100} et {010}, car les trois directions {100} ne sont pas identiques dans un réseau hexagonal. Nous pouvons ainsi mettre en évidence un axe de zone privilégié [100]. Cela est illustré figure 2.35.

De plus, les bâtonnets étant posés à plat sur la grille, la direction de l'axe du bâtonnet doit être contenue dans la figure de diffraction 2.35. Nous avons donc le choix entre les directions  $[001]$ ,  $[010]$ ,  $[011]$  ou  $[0-11]$  comme axe des bâtonnets de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ .

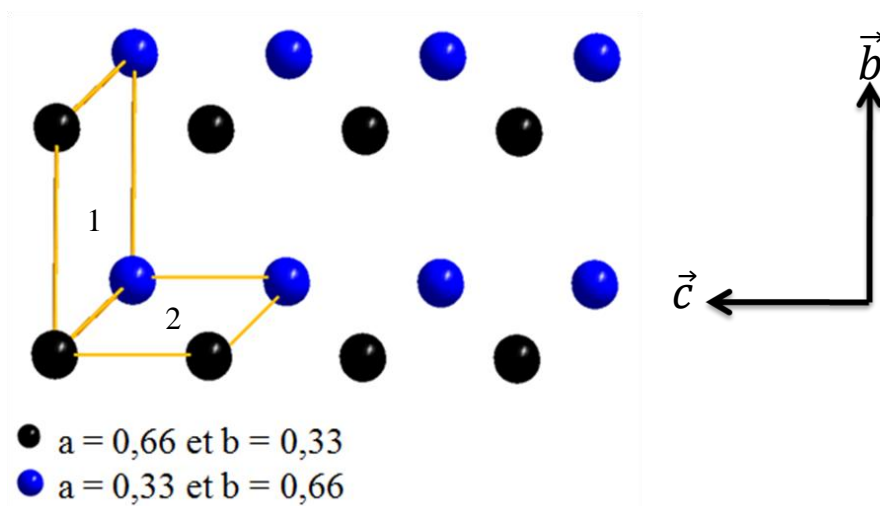


**Figure 2.35 :** A) Cliché de diffraction brut obtenu sur un amas de bâtonnets de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ , B) Mise en évidence d'un axe de zone  $[100]$  de la structure  $\text{Ce}(\text{OH})_3$

Nous savons en outre que la croissance d'une particule dans une direction privilégiée peut se traduire comme la répétition d'un modèle suivant cette direction. Pour ces raisons nous avons dessiné sur la figure 2.36, le réseau cationique de la structure de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  suivant un axe de zone  $[100]$ , c'est-à-dire dans le plan  $\vec{bc}$ , afin de visualiser la structure d'un bâtonnet "vue de dessus". D'après cette représentation, nous observons que la plus petite unité structurale se répétant dans le plan est le parallélogramme. Deux types de parallélogrammes sont envisageables. Le premier (noté 1 sur la figure 2.36) est suivant la direction  $\vec{b}$ , de dimensions  $a = b = 6,49\text{Å}$  et  $4,20\text{Å}$  pour la dernière direction. La répétition de ce motif se fait à faces communes suivant  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  mais en ligne brisée suivant cette dernière direction.

L'autre parallélogramme (noté 2 sur la figure 2.36) envisageable est suivant la direction  $\vec{c}$  de dimensions  $a = 6,49\text{Å}$ ,  $c = 3,8\text{Å}$  et  $4,2\text{Å}$  suivant la dernière direction. Comme dit précédemment, cet enchaînement se fait à faces communes dans les deux directions mais en ligne brisée cette fois-ci suivant  $\vec{b}$ .

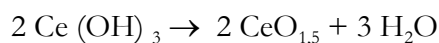




**Figure 2.36 :** Représentation du réseau cationique de la structure de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  suivant un axe de zone  $[100]$ .

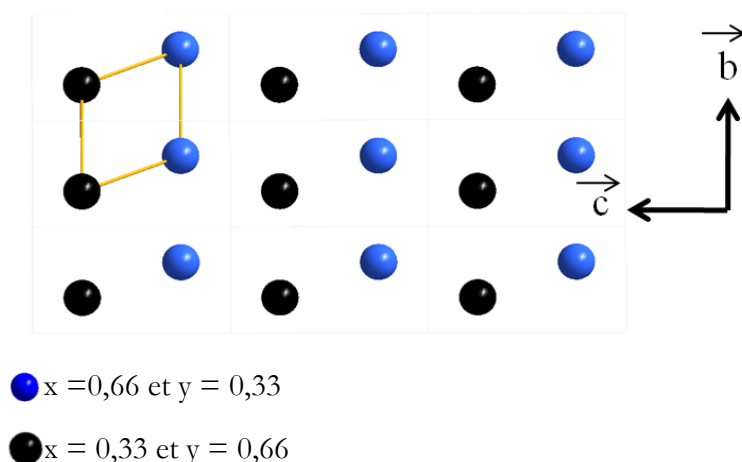
*Les sphères bleues et noires représentent les atomes de cérium*

L'objectif est maintenant d'identifier quels sont les réarrangements qui peuvent se produire au sein de ce réseau afin de transiter vers la structure du composé  $\text{CeO}_{1,5}$ . En effet, comme nous l'avons posé en hypothèse la première modification engendrée lors du passage de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  vers  $\text{CeO}_2$  est la déshydratation telle que



Cette dernière s'accompagne de la perte de 1,5 molécules d'eau par atome de cérium et aboutit à la formation d'un trioxyde de cérium III qui cristallise dans une maille de type hexagonal de groupe d'espace  $P\text{-}3m1$  et de paramètres de maille  $a = b = 3,88 \text{ \AA}$  et  $c = 6,001 \text{ \AA}$  (fiche JCPDS 23-1048). Dans cette structure, chaque atome de cérium est hepta-coordiné et les distances Ce-O sont égales à  $2,327 \text{ \AA} \times 3$ ,  $2,388 \text{ \AA}$  et  $2,682 \text{ \AA} \times 3$ . La représentation du réseau cationique de cette structure suivant l'axe de zone  $[100]$  est affichée figure 2.37. L'organisation du réseau cationique est identique à celle de la structure  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  présentée figure 2.36. En effet, nous observons que cette maille peut être reconstruite à partir d'une seule unité élémentaire qui est un parallélogramme de dimensions égales à  $3,88 \text{ \AA} \times 2$  et  $3,80 \text{ \AA}$

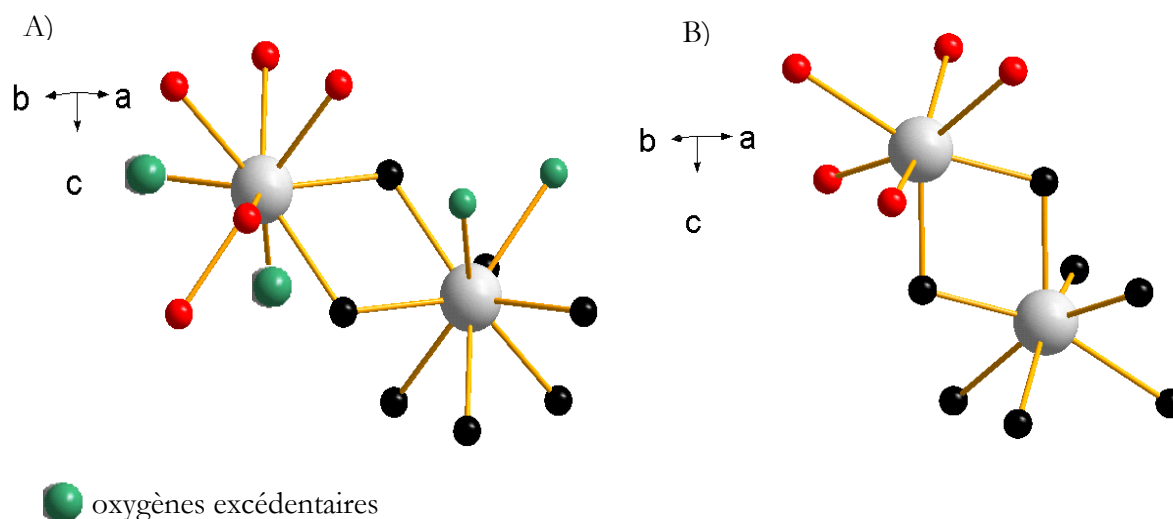




**Figure 2.37 :** Représentation du réseau cationique de la structure de  $Ce_2O_3$  suivant un axe de zone  $[100]$ . Les sphères bleues et noires représentent les atomes de cérium

Comme dans le premier cas traité l'enchaînement des parallélogrammes se fait à faces communes suivant  $\vec{a}$  et  $\vec{c}$ , et en ligne brisée suivant  $\vec{b}$ . D'une manière générale, nous observons que l'organisation cationique est conservée par le passage d'une structure à l'autre, la déshydratation ayant seulement engendré des jeux de distance cations-cations plus faibles.

Afin de concevoir la transformation structurale existant entre  $Ce(OH)_3$  et  $Ce_2O_3$ , nous allons considérer les polyèdres de coordination anioniques conformément à la figure 2.38. Nous observons, qu'en substituant les atomes d'oxygènes excédentaires sur la structure figure 2.38A, et sans réelle modification des différents polyèdres de coordination, il est possible de reconstruire directement les polyèdres présentés figure 2.38B. Les deux liaisons supplémentaires du polyèdres de  $Ce(OH)_3$  sont contenues dans le plan  $\overline{ab}$  ce qui sous-entend que la contraction suivant ce plan est plus importante. A partir de ces observations nous sommes donc en mesure de proposer un mécanisme de passage de la structure  $Ce(OH)_3$  vers celle de  $CeO_{1,5}$



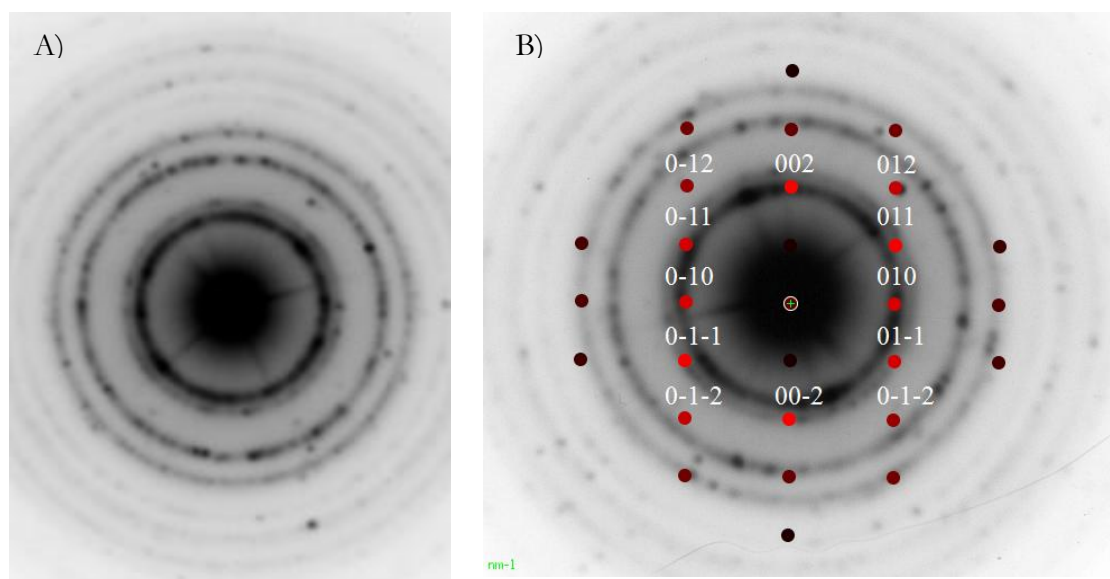
**Figure 2.38 :** Polyèdres de coordination de type A)  $CeO_7$ , dans  $Ce(OH)_3$  et B)  $CeO_7$ , dans  $Ce_2O_3$

La contraction la plus forte (de valeur 40%) étant suivant le plan  $\overline{ab}$ , nous pouvons penser que le polyèdre de départ est le parallélogramme, dont les dimensions sont égales à 6,49Å suivant  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$ . Le passage du parallélogramme de  $Ce(OH)_3$  vers celui de  $Ce_2O_3$  met en évidence un phénomène de contraction de maille tout à fait envisageable car il est engendrée par un phénomène de déshydratation et donc lié au départ d'atomes constitutifs de la structure. Mise à part cette dernière, l'enchaînement des parallélogrammes est conservé, et se fait à faces communes en ligne brisée suivant  $\vec{c}$ .

Nous venons de voir que cette modification structurale n'engendre que peu de modifications. Cela nous permet légitimement de valider l'hypothèse d'une transformation à l'état solide. Expérimentalement, l'observation du passage  $Ce(OH)_3 \rightarrow CeO_{1,5}$  est très difficile à mettre en évidence car les composés contenant du  $Ce^{3+}$  sont très difficiles à isoler. Malgré tout, l'étude par diffraction électronique mettant en évidence la présence puis la disparition de  $Ce(OH)_3$  doit nous aider à étayer cette hypothèse.

En effet, dans la colonne d'un MET si l'énergie apportée est suffisante pour déshydrater le composé, l'oxydation y est par contre difficile à envisager même si certaines études ont avancé qu'une réoxydation partielle de particules de cérine était envisageable<sup>208-210</sup>. Dans notre cas nous considérons, au vu des conditions expérimentales, qu'une oxydation du cérium n'est pas à prendre en compte (des composés réduits ont en effet été observés en marge de cette étude dans le MET servant à réaliser nos observations, et aucune réoxydation *in-situ* n'a été remarquée). La disparition de la phase  $Ce(OH)_3$  doit donc mener, ne serait-ce que pour un court instant, à une phase de type  $CeO_{1,5}$ .

En reprenant les clichés de diffraction électronique à basse température puis à température ambiante, nous observons dans tous les cas une phase de type  $\text{CeO}_2$  indexable à partir des anneaux de diffraction. Par la suite, nous observons une augmentation de l'intensité de ces anneaux sur le cliché à température ambiante ainsi que l'apparition de tâches de diffraction non attribuables à  $\text{CeO}_2$  ou à  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ . Ces tâches peuvent s'indexer comme des plans  $\{120\}$  de la phase  $\text{CeO}_{1,5}$  pouvant appartenir à un axe de zone  $[100]$  des particules de  $\text{CeO}_{1,5}$ . La direction de cet axe de zone serait donc identique à celle des particules de la phase  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  initialement présentes, ce qui semble tout à fait logique dans l'hypothèse d'une transformation à l'état solide. Cette analyse est illustrée figure 2.39.



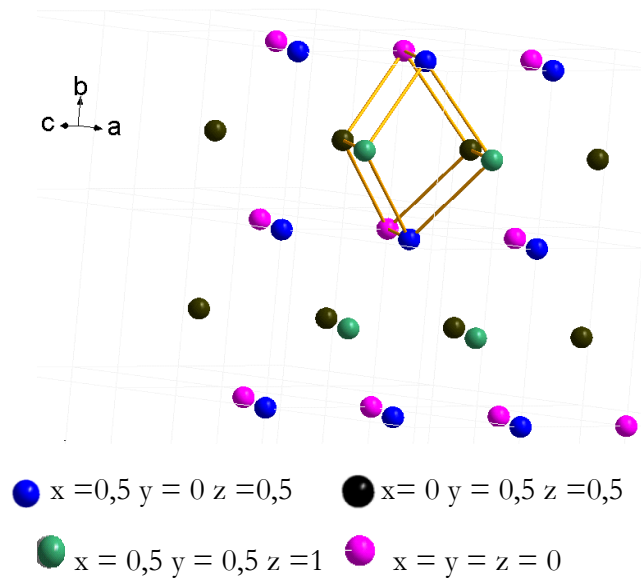
**Figure 2.39 :** A) Cliché de diffraction électronique obtenu à température ambiante sur l'amas de particules présenté figure 2.32, B) Mise en évidence d'une direction privilégiée  $[100]$  de la structure  $\text{CeO}_{1,5}$

Le passage de la phase  $\text{Ce}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{CeO}_{1,5}$  nous semble pouvoir être approuvé d'un point de vue théorique et expérimental. Ce type de réaction topotactique a déjà été mis en évidence dans la littérature notamment dans des études de transformations structurales de composés de type oxy-hydroxydes de fer vers des oxydes de fer, ou encore oxy-hydroxydes de manganèse vers des oxydes de manganèse<sup>155-159</sup>.

Dans tous les cas, ces études se sont intéressées aux réarrangements structuraux mis en jeu aux cours des phénomènes de déshydratation, c'est-à-dire en conservant le degré d'oxydation du cation. A ce jour, peu d'exemples de transformations topotactiques mettant en jeu une modification de la valence du cation, sont parus dans la littérature, la plupart des travaux ne

s'intéressant qu'aux modifications cristallographiques engendrées par une réduction du matériau  
160-161

**III. 3-6.2) Passage de  $\text{CeO}_{1,5}$  à  $\text{CeO}_2$ .** Il nous reste maintenant à étudier le passage de la structure  $\text{CeO}_{1,5}$  vers la structure  $\text{CeO}_2$ . Nous avons montré que le motif élémentaire  $\text{CeO}_{1,5}$  présente les mêmes caractéristiques structurales que l'unité de base  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ . Maintenant est-il possible de retrouver dans le réseau fluorine cette unité rhomboédrique ? Suivant une direction  $\langle 110 \rangle$  du réseau cubique nous observons que le motif élémentaire correspond à un parallélogramme régulier présentant trois jeux de distances Ce-O égales à  $3,82 \text{ \AA}$  (Cf. figure 2.40)



**Figure 2.40 :** Représentation du réseau cationique de la structure de  $\text{CeO}_2$  suivant un axe de zone  $\langle 110 \rangle$ . Les sphères bleues, roses, noires et vertes représentent les atomes de cérium.

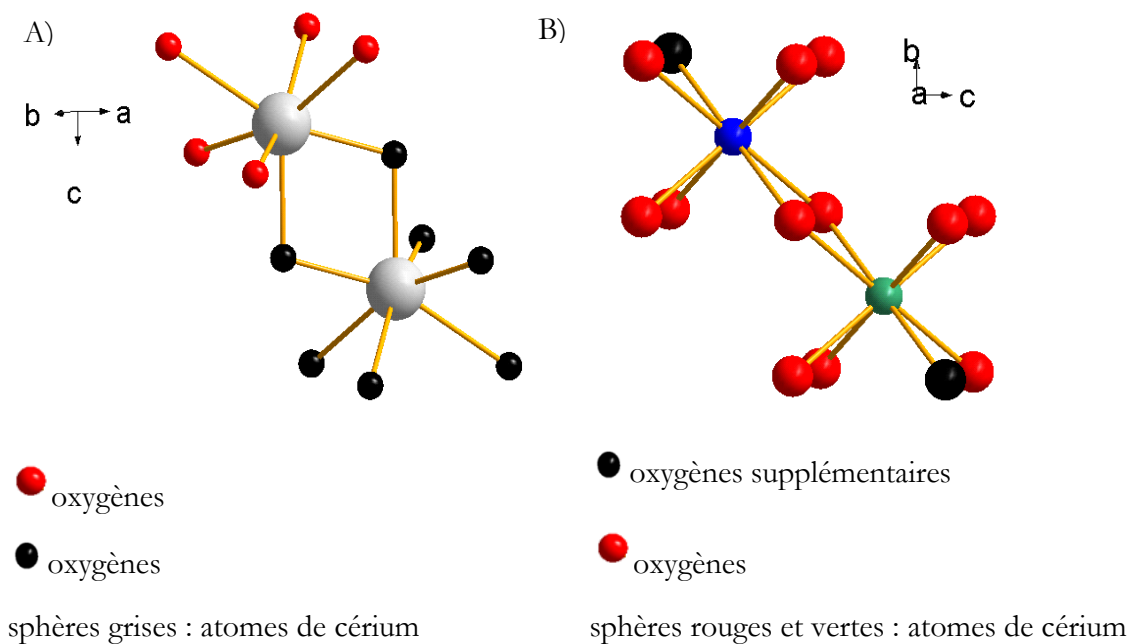
La répétition de ces parallélogrammes est à faces communes suivant une direction  $\langle 110 \rangle$  c'est-à-dire présentant le même type d'enchaînement que dans la structure de base  $\text{CeO}_{1,5}$ . Et la direction de l'enchaînement de ces motifs élémentaires correspond avec l'axe des bâtonnets de  $\text{CeO}_2$  que nous avons mis en évidence précédemment.

De plus, les dimensions du parallélogramme dans  $\text{CeO}_2$  sont proches de celles observées dans  $\text{CeO}_{1,5}$ . Une dilatation de 5% dans une direction et une contraction de 15% dans les deux autres dimensions seraient ainsi suffisantes pour accéder à la structure de  $\text{CeO}_2$ . Ces légères modifications structurales sont donc possibles avec un apport énergétique minime, ce qui peut expliquer le passage très aisé de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  à  $\text{CeO}_2$  (en transitant par une phase intermédiaire  $\text{CeO}_{1,5}$ ).

Si le motif cationique semble donc transposable de la structure hexagonale  $\text{CeO}_{1,5}$  à la structure cubique  $\text{CeO}_2$ , quelles modifications une telle transformation engendre-t-elle sur le complexe anionique  $\text{CeO}_7$  de la structure  $\text{CeO}_{1,5}$ ?

Tout d'abord, nous passons d'une coordinence 7 présentant trois jeux de distances à une coordinence 8 régulière. Ces représentations sont illustrées figure 2.41. Nous n'observons finalement que seule une légère modification du complexe anionique est engendrée : l'oxygène supplémentaire s'enchaîne suivant une direction  $\langle 011 \rangle$ .

Par la suite, l'oxydation du cérium entraîne de nombreuses modifications au niveau de la liaison chimique (caractère iono-covalent, électronégativité..) auxquelles nous ne pouvons malheureusement pas apporter de réponse en nous appuyant sur les résultats expérimentaux de cette étude. Malgré tout, cette transformation phasique aboutit sans grande modification à l'obtention d'une coordinence cubique régulière.



**Figure 2.41** : Polyèdres de coordination de type A)  $\text{CeO}_7$  dans  $\text{CeO}_{1,5}$  et B)  $\text{CeO}_8$  dans  $\text{CeO}_2$

Nous avons ainsi confirmé qu'il était possible, à partir d'une unité de base rhomboédrique de la phase  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ , de remonter à la structure cubique de  $\text{CeO}_2$  validant par là-même expérimentalement, le fait qu'une transformation de phase topotactique puisse passer d'une structure à l'autre tout en conservant la morphologie de la phase métastable.

**III. 3-6.3) Mécanisme structural** Si nous appliquons ce cheminement structural à notre cas d'étude, nous pouvons en déduire que l'obtention de bâtonnets de  $\text{CeO}_2$  semble suivre ce mécanisme. Une transformation de type déshydratation puis oxydation est peu coûteuse énergétiquement et facile à mettre en œuvre. Nous pouvons donc imaginer le mécanisme suivant : le traitement hydrothermal aboutit à une nanostructure sous forme bâtonnets de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  (mélange de consistance "pâteuse" et de couleur violette), le passage de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  bâtonnets à  $\text{CeO}_2$  bâtonnets n'ayant lieu qu'au cours de l'étape de séchage à l'étuve à  $100^\circ\text{C}$ . Ce traitement thermique peu énergétique se traduit par une déshydratation/oxydation superficielle et incomplète de la phase initiale.

De ce fait, la transformation ne s'effectue que sur quelques couches atomiques en commençant par la surface des particules. Il n'y a donc pas lieu d'avoir une transformation uniforme sur tout le volume du bâtonnet, ce qui peut expliquer la présence de sous-domaines au sein d'une même entité. Chaque sous domaine suit donc sa propre réorganisation et transite vers la phase  $\text{CeO}_2$  en conservant une orientation suivant une direction privilégiée  $\langle 110 \rangle$ , direction imposée par la transformation structurale précédemment décrite.

Cependant, l'énergie apportée par le recuit à l'étuve ne permettant pas une transformation volumique du bâtonnet de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ , les sous-domaines peuvent présenter de légères désorientations par rapport à leur axe  $\langle 110 \rangle$ , corroborant ainsi la caractérisation des bâtonnets, présentée figure 2.14.

Afin de généraliser ce processus, nous pouvons suggérer que l'obtention de bâtonnets de  $\text{CeO}_2$  résulte d'un processus déshydratation/oxydation par olation<sup>126</sup>, selon l'équation 4. En effet, ce mécanisme peut expliquer le passage de la phase hydroxyde à la phase oxyde hydraté.



**Equation 4 :** Mécanisme de condensation par olation

Pour finir, la déshydratation incomplète des bâtonnets a été mise en évidence par analyse ICP (Inductively Coupled Plasma) réalisée par Laëticia Etienne, ICMCB, (33), tableau 2.11. Cette technique permet de doser la quasi-totalité des éléments présents dans notre matériau, une fois celui-ci remis en solution. Nos produits n'étant composés que de cérium nous devrions retrouver, à partir de la concentration massique de cérium déterminée par ICP, la masse de produit mesurée avant dissolution (Cf. tableau 2.11).

Or, nous constatons une diminution de la masse du composé de 15 à 20% par rapport à la masse initiale du produit mesurée directement après l'étape d'étuvage. Aucun autre élément n'ayant été détecté par ICP, cette différence de masse ne peut donc être imputée qu'à une hydratation de notre composé qui de ce fait augmente artificiellement la masse initiale du composé, même après étuvage.

Morphologies	Masse initiale de CeO <sub>2</sub> mesuré en sortie d'étuvage en mg	Masse CeO <sub>2</sub> déterminé par ICP en mg	Différence de masse en %
Bâtonnets	10,8	9,18	15
Bâtonnets	10,3	8,36	20

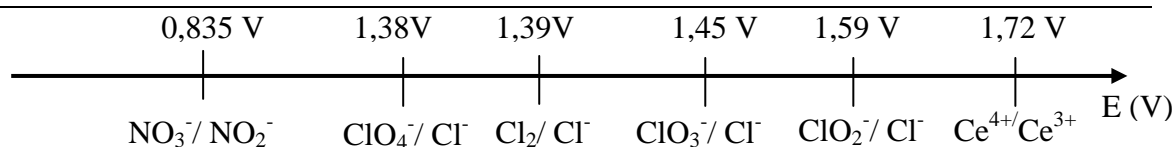
**Tableau 2.11:** Récapitulatif des résultats obtenus par ICP

### II. 3-7) Transition structurale bâtonnets vers cubes de CeO<sub>2</sub>

**II. 3-7.1) Approche réactionnelle : Phénomène d'oxydation *in-situ*.** D'un point de vue structural, nous ne notons aucune différence entre les cubes et les bâtonnets de CeO<sub>2</sub> puisqu'ils cristallisent tous deux dans une maille de type fluorine. Il semble donc que cette modulation de morphologie soit induite par les conditions physico-chimiques intrinsèques du milieu réactionnel. En effet, le traitement hydrothermal aboutit directement à CeO<sub>2</sub> (mélange blanc laiteux) dans le cas des cubes. Le phénomène d'oxydation/déshydratation a donc lieu *in-situ* dans l'enceinte micro-ondes. La seule possibilité envisageable semble donc être l'amorçage de cette transformation par une oxydation *in-situ* du précurseur Ce(OH)<sub>3</sub>.

Ce processus va être fonction de la nature du contre-anion en solution. Lorsqu'il s'agit du contre-anion Cl<sup>-</sup> aucun phénomène d'oxydation n'est observé et seuls des bâtonnets sont obtenus. A l'inverse, quand s'il s'agit du contre-anion NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ce phénomène d'oxydation a bien lieu et permet l'obtention de cubes de CeO<sub>2</sub>. S'il s'agissait d'un autre phénomène tel que l'oxygène dissout dans le milieu réactionnel, aucune différence ne devrait être observée en fonction du contre-anion car la quantité d'oxygène dissout est la même quelles que soient les conditions de synthèse utilisées.

Pour oxyder le Ce<sup>3+</sup> en Ce<sup>4+</sup>, il est nécessaire d'avoir dans le milieu réactionnel une espèce susceptible de se réduire<sup>162</sup>. Les principaux couples oxydant/réducteur, mis en jeu sont résumés figure 2.42.



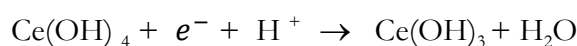
**Figure 2.42** : Couples oxydo/réducteur <sup>162</sup> pouvant être mis en jeu dans nos réactions

Les ions chlorures étant une espèce totalement réduite, ils ne peuvent jouer ce rôle. La formation d'ions perchlorates ( $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) est nécessaire en solution afin d'oxyder par la suite le cérium. En considérant les différents couples redox susceptibles d'être mis en jeu dans notre protocole, (voir figure 2.43), nous constatons qu'aucune espèce ne peut oxyder les ions chlorures. L'équilibre  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ , ne peut, lui non plus, oxyder le cérium. De ce fait, l'oxydation/déshydratation de l'hydroxyde de cérium en solution n'est pas réalisable. L'obtention d'une morphologie cubique à partir d'un précurseur chloré n'est donc pas possible et ce résultat est conforme à nos observations expérimentales.

- Le problème est différent dans le cas des ions nitrates. En effet dans la molécule ( $\text{NO}_3^-$ ), l'azote est au degré d'oxydation +5, totalement oxydé. Il ne peut donc que se réduire.

Le raisonnement que nous allons suivre s'applique pour les conditions thermodynamiques suivantes :  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $P = 1\text{Bar}$ . A partir de nos conditions de synthèse, il ne peut exister en solution que le couple suivant :  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ . Nous pouvons ensuite envisager la création des couples suivants :  $\text{NO}_3^-/\text{NO}$  et  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2$ . Cependant, n'ayant observé expérimentalement aucune vapeur brune lors de la synthèse de cubes de  $\text{CeO}_2$ , nous éliminerons les deux derniers couples précédemment cités.

Nous avons donc les deux demi-couples redox suivants, le diagramme de Pourbaix du cérium étant présenté figure 2.43 :



$$E(\text{Ce}(\text{OH})_3/\text{Ce}(\text{OH})_4) = 0,8355 - 0,0591\text{pH}$$



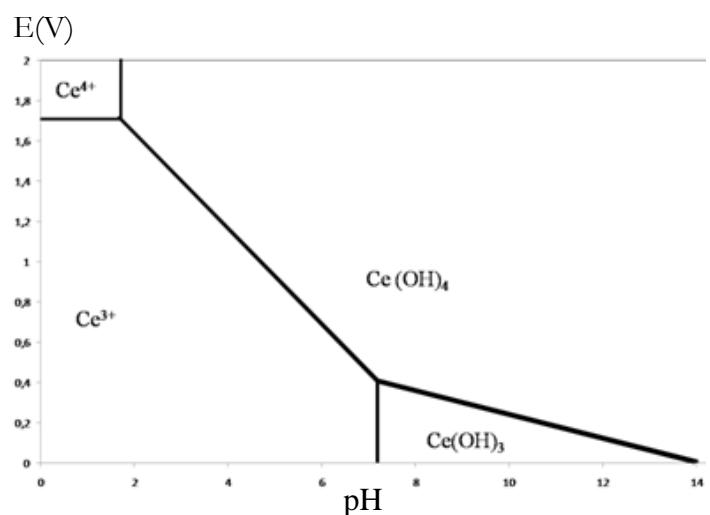
$$E(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) = 0,8350 - \frac{0,0591}{2} \text{pH}$$

Il est à noter que la présence d'une espèce de type  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  est une approximation de calcul. En effet une telle espèce n'existe pas en solution dans nos conditions expérimentales.

A  $\text{pH} = 14$  nous avons donc les potentiels suivants  $E(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) = 0,4213 \text{ V}$

$$E(\text{Ce}(\text{OH})_3/\text{Ce}(\text{OH})_4) = 0,0081 \text{ V}$$





**Figure 2.43:** Diagramme E-pH du Cérium,  $[Ce^{3+}] = 0.01M$

Nous observons donc qu'une oxydation du cérium III par les nitrates en solution est possible, conduisant ainsi à l'oxydation *in situ* de l'hydroxyde de cérium III au cours du traitement micro-ondes.

Les preuves expérimentales de cette oxydation *in-situ* sont difficiles à apporter car il faudrait analyser directement *in-situ* les espèces en solution sans perturber le cheminement réactionnel. Cependant nous savons que les ions nitrates ( $NO_3^-$ ) et nitrites ( $NO_2^-$ ) sont très stables en solution. On peut donc vraisemblablement imaginer que dans un milieu présentant une forte concentration en ions  $Na^+$ , la formation des phases  $NaNO_3$  et  $NaNO_2$  soient privilégiées. Ces différentes phases étant fortement solubles en milieu aqueux, il est nécessaire d'analyser non pas les eaux de lavage mais le milieu réactionnel en sortie de l'enceinte micro-ondes afin de vérifier leur formation.

Nous avons donc réalisé deux manipulations types qui permettent d'obtenir des cubes (produit 1) et des bâtonnets (produit 2) à partir des mêmes précurseurs et dans les mêmes conditions de pH (180°C, pH ~14 et temps variant de 5 à 45 minutes).

Sans étape de lavage, les produits récupérés en sortie de l'enceinte micro-ondes sont disposés dans une étuve à 100°C.

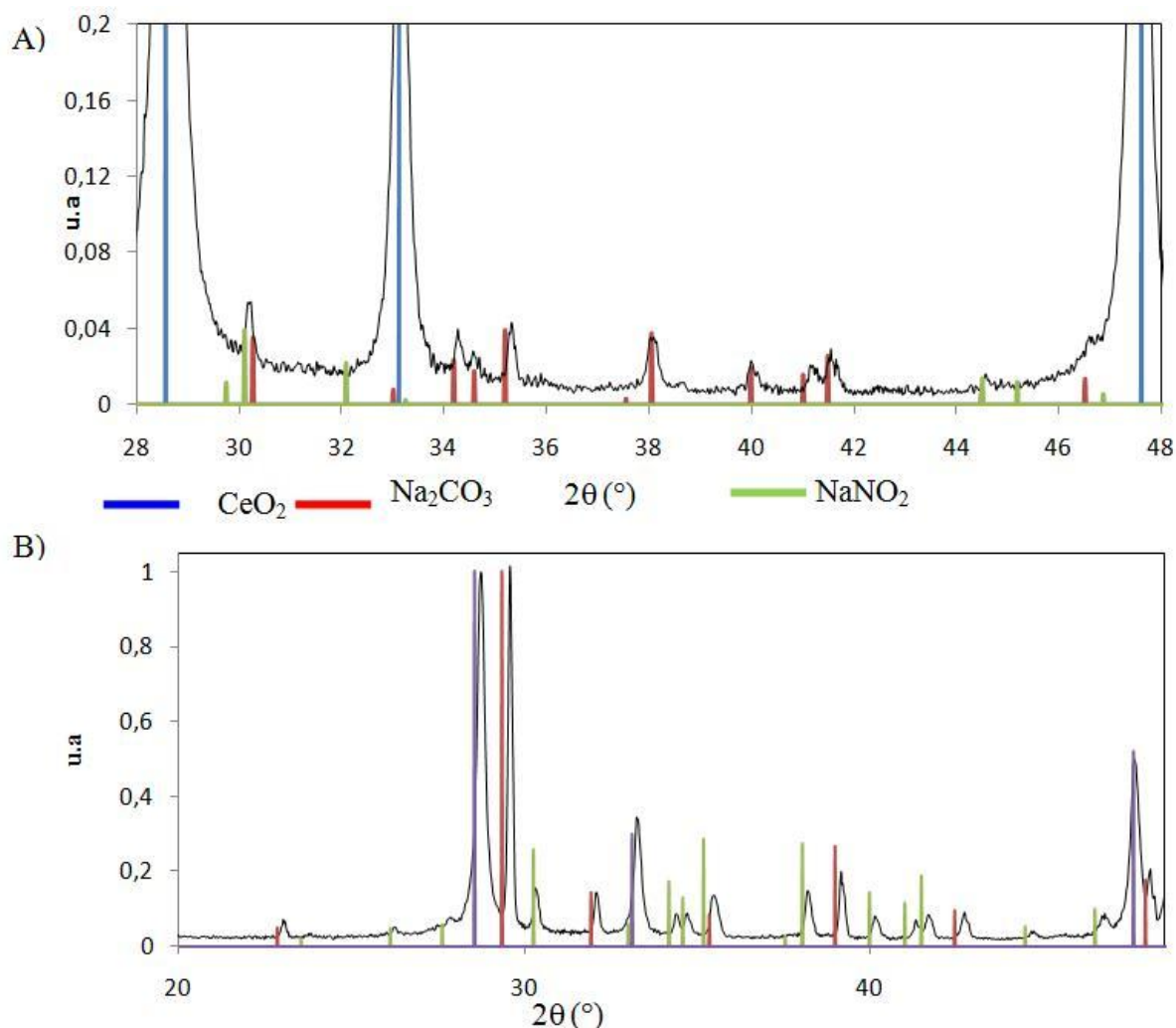
A la sortie de l'étuve nous obtenons dans les deux cas une poudre blanche. Afin de déterminer leurs compositions chimiques, une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée.

Le produit semble biphasé (Cf. figure 2.44A). Nous observons la présence de la phase  $CeO_2$  et d'une phase parasite  $Na_2CO_3$  résultant de la forte affinité entre le  $CO_2$  de l'air et un milieu fortement basique. Si nous approfondissons l'analyse du diffractogramme obtenu, nous

remarquons un manque d'intensité pour le pic de diffraction vers  $30^\circ$  en deux thêtas de la phase  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . En rajoutant le profil de diffraction de  $\text{NaNO}_2$  nous constatons que ce pic peut correspondre au pic majoritaire de  $\text{NaNO}_2$ .

Ainsi, même si cette observation est délicate car les intensités des pics concernés sont faibles, il semble qu'une phase de type  $\text{NaNO}_2$  puisse être obtenue. A noter que nous n'avons cependant pas observé de phase de type  $\text{NaNO}_3$ .

A l'inverse, dans le cas du produit 2, le diffractogramme obtenu est triphasé. Les phases  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{NaNO}_3$  y sont identifiables, figure 2.44B. Du fait de leur complexation avec les ions sodium, les nitrates ont forcément eu une influence moindre sur le composé  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ . La présence de ces phases parasites indique que les nitrates jouent bien un rôle prépondérant sur l'obtention de cubes de  $\text{CeO}_2$ .



**Figure 2.44 :** Diffractogrammes RX des différents produits obtenus après synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-ondes sans étape de lavage A) protocole permettant l'obtention de particules cubiques B) protocole permettant l'obtention de particules bâtonnets

Nous avons enfin montré figure 2.14, que pour un même temps de synthèse et en présence d'un précurseur nitrates, la morphologie finale que nous obtenons est dépendante de la température de l'enceinte micro-ondes : bâtonnets pour des températures inférieures à 180°C, cubes pour les températures supérieures. Ces synthèses réalisées à plus basses températures donnant un produit "pâteux" et violacé en sortie d'enceinte micro-ondes nous renseignent sur la présence de trihydroxyde de cérium dans le milieu réactionnel, (intervalence  $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$ ) L'oxydation n'a ainsi pas eu lieu dans le milieu réactionnel et il semble que celle-ci doive être thermiquement activée (nous obtiendrons par la suite des bâtonnets de  $CeO_2$  par déshydratation du précurseur  $Ce(OH)_3$ ).

Il nous reste maintenant à essayer de comprendre comment une entité bâtonnet peut se transformer en une entité cube. Puisque nous n'avons détecté la présence d'aucune autre forme de particule, même de petits clusters qui auraient pu servir de germes pour les cubes, il est vraisemblable que deux réactions doivent donc être concomitantes dans le milieu réactionnel afin de permettre la synthèse de cubes de  $CeO_2$  : l'oxydation assistée par la température que nous venons de montrer possible grâce à la présence des nitrates en solution et celle que nous qualifierons de " déstructuration " des bâtonnets, dans le sens d'une perte de la microstructure.

Le chauffage micro-ondes pourrait apporter dans un premier temps l'énergie nécessaire à une croissance anisotrope des cristallites primaires de  $Ce(OH)_3$  puis à la " déstructuration " des bâtonnets ainsi formés.

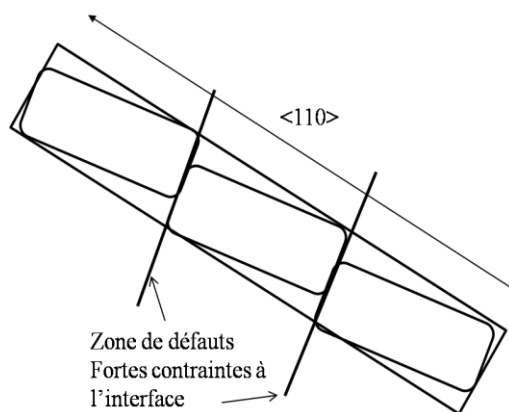
D'un point de vue schématique, l'oxydation d'un  $Ce^{3+}$  en surface des bâtonnets de  $Ce(OH)_3$  pourrait se comparer à un point de fissure dans le matériau. Cette oxydation s'accompagnerait instantanément d'un processus de déshydratation se propageant au sein du matériau et permettrait la transition d'une structure  $Ce(OH)_3$  vers une structure  $CeO_2$ .

Nous avons cependant montré qu'un bâtonnet tri-hydroxyde de cérium était en fait composé d'une agglomération de petites zones monocristallines. Tout comme dans le cas des bâtonnets de  $CeO_2$ , nous pouvons légitimement penser que les zones de contact entre ces entités monocristallines constituent des zones plus ou moins contraintes pour le matériau. Il est donc possible que la " vague " de structuration/cristallisation amorcée par l'oxydation de la surface d'un bâtonnet puisse être " bloquée " par ces zones de déformées. Nous pourrions alors assister à la décohésion des bâtonnets autour de ces zones de défauts, lieux de fortes contraintes mécaniques, pour finalement aboutir à la formation de cristallites servant de germes aux futures

particules "cubiques" de  $\text{CeO}_2$ , en réalité parallélépipédiques, qui finiraient de croître grâce à l'énergie micro-ondes apportée au système. Un tel processus est schématisé sur la figure 2.45.

Il nous est malheureusement impossible d'étayer ces hypothèses par une observation expérimentale. Il faudrait en effet pouvoir coupler une technique d'imagerie, telle que la MET à un environnement oxydant tout en réalisant ces observations en température... Cependant, en plus de l'absence de morphologie intermédiaire entre le bâtonnet et le cube et de l'anisotropie de ces derniers, une autre constatation expérimentale nous semble venir renforcer cette proposition de mécanisme. Nous avons en effet caractérisé par DRX une synthèse que nous pouvons qualifier d'intermédiaire permettant d'atteindre les tous premiers temps de création des cubes de  $\text{CeO}_2$ . La taille des domaines cohérents que nous avons pu extrapoler de ce diffractogramme est du même ordre de grandeur que les tailles des cristallites unités constitutives des bâtonnets de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  (Cf. figures 2.28 et 2.30).

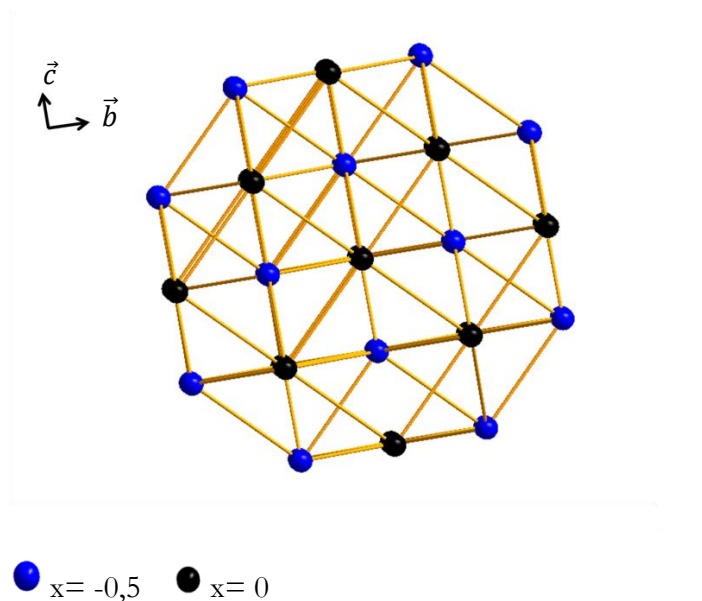
L'obtention de cubes de  $\text{CeO}_2$  pourrait donc suivre le même cheminement structural que l'obtention des bâtonnets avec pour différence l'apport d'énergie au système qui permettrait tout d'abord l'oxydation dans le milieu réactionnel et un morcellement de ces bâtonnets.



**Figure 2.45 :** Schéma succinct rendant compte de la brisure des bâtonnets.

Cette reconstruction a été modélisée à l'aide du logiciel Diamond (Cf. figure 2.46). Nous observons que l'empilement de parallélogrammes à faces communes suivant une direction  $\langle 110 \rangle$  peut aboutir à des sections carrées. De plus, nous pouvons constater la présence de chanfreins aux extrémités correspondant à des plans  $\{111\}$ , qui peuvent correspondre à ceux observés par tomographie électronique sur les cubes de  $\text{CeO}_2$  (Cf. paragraphe II-2).

Nous pouvons, constater que cette structure peut-être considérée comme un réseau cubique faces centrées, typique de  $\text{CeO}_2$ , orientée suivant un axe de zone  $\langle 100 \rangle$ . Il est à noter cependant que tous les atomes ne sont pas dans le même plan ce qui implique des distorsions relatives de la maille pour permettre le passage parfait de la maille hexagonale de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  à celle CFC de  $\text{CeO}_2$ , figure 2.46. Ces relatives distorsions sont nécessaires pour passer de l'une à l'autre des structures car il y a passage d'une coordinence [7] à [8]. Pour ces raisons nous avons calculé la dilatation de la maille qui est égale à 40% suivant  $\vec{b}$  et  $\vec{a}$  ce qui n'est pas excessif.



*Figure 2.46 : Reconstruction d'un motif cubique à faces centrées à partir d'une unité rhomboédrique en considérant simplement le réseau cationique. Les sphères rouges et noires correspondent aux atomes de cérium*

**II. 3-8) Influence du contre-cation sur la formation des cubes de  $\text{CeO}_2$ .** Nous avons enfin remarqué qu'un autre paramètre pouvait influencer sur l'obtention de particules de formes cubiques de  $\text{CeO}_2$  : la nature du contre-cation.

Nous allons tout d'abord présenter l'approche expérimentale que nous avons développée, puis nous essaierons d'en retirer quelques informations sur le mécanisme de germination/croissance de cette morphologie de particules.

**Protocole 7.** Ce nouveau protocole de synthèse a été réalisé en substituant la soude par la potasse (KOH). Pour cela nous utilisons des pastilles de KOH à 85% massique. Une solution de KOH à 12 M a ainsi été préparée afin de reproduire des conditions de synthèse identiques aux

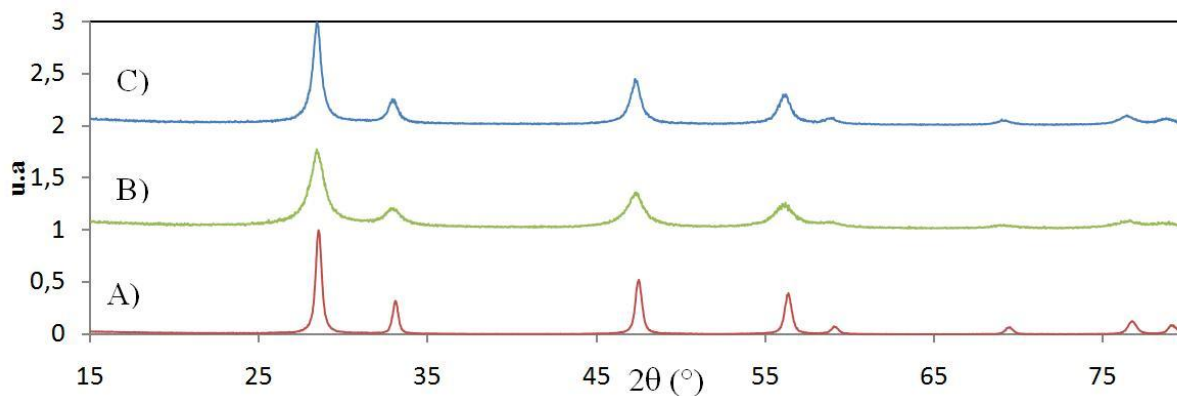
protocoles utilisant la soude. 0,0019 moles de nitrate de cérium sont ajoutées goutte-à-goutte et sous vive agitation à 0,078 moles d'hydroxyde d'ammonium à 25% massique et à 0,229 moles de Potasse (KOH) à 12 M. Pour un temps de synthèse fixe de 45 minutes, nous avons fait varier la température de synthèse de 180°C à 220°C. Le produit obtenu est ensuite lavé deux fois puis séché à 100°C dans une étuve.

La même synthèse a par ailleurs été réalisée en prenant cette fois-ci un précurseur de chlorures de cérium ( $\text{CeCl}_3$ ). Ainsi, 0,0019 moles de chlorure de cérium sont introduites goutte à goutte et sous vive agitation à 0,234 moles de KOH à 12M et à 0,0788 moles d'hydroxyde d'ammonium à 25% massique. Une synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-ondes est ensuite réalisée avec les paramètres suivants : 180°C et 45 min. Le produit obtenu est ensuite lavé deux fois puis séché à 100°C dans une étuve.

**Diffraction des rayons X sur poudres : taille des cristallites.** Une étude par diffraction des rayons X sur les matériaux synthétisés, suivant le protocole 7 a été réalisée. L'ensemble des diffractogrammes obtenus s'indexent avec la fiche JCPDF 34-0394 correspondant au dioxyde de cérium. Leur évolution en fonction de la température de synthèse est montrée figure 2.47. Nous observons des variations de la taille des domaines de cohérence, qui montrent une évolution de la cristallinité avec une augmentation de la température. Une étude à l'aide du programme FULLPROFF résumée tableau 2.12, a permis de déterminer la taille et les taux de micro-contraintes de ces cristallites.

Les caractéristiques des matériaux obtenus à partir d'un précurseur nitrate mettent en évidence une augmentation de la taille des cristallites lors d'une élévation de la température. Cependant, aucune évolution du taux de micro-contraintes n'est observée. La température a donc, seulement permis une augmentation de la taille moyenne des domaines diffractant.

En ce qui concerne l'étude réalisée sur le matériau synthétisé à partir d'une source chlorée, nous observons des caractéristiques identiques à celles obtenues précédemment et présentée paragraphe II. 2.

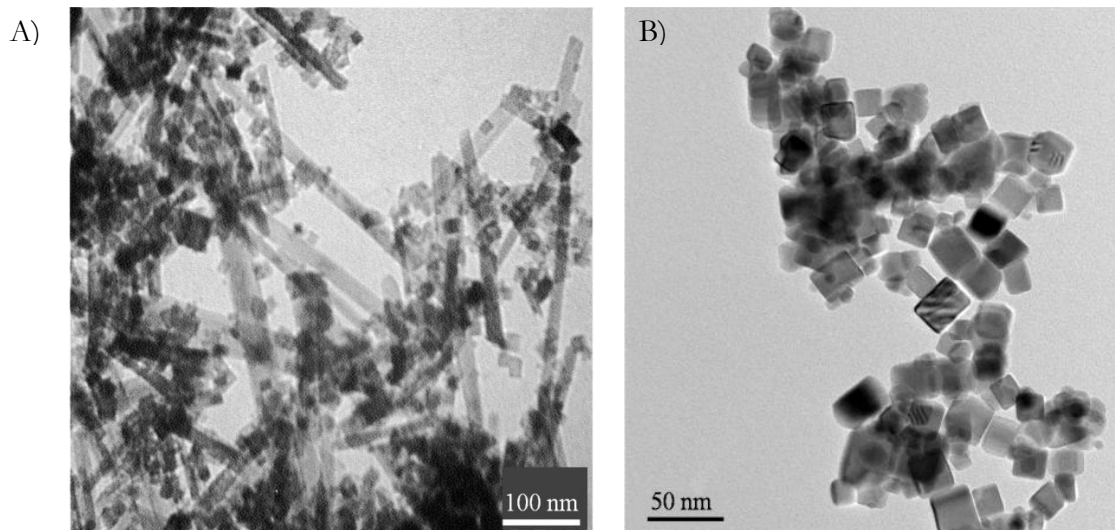


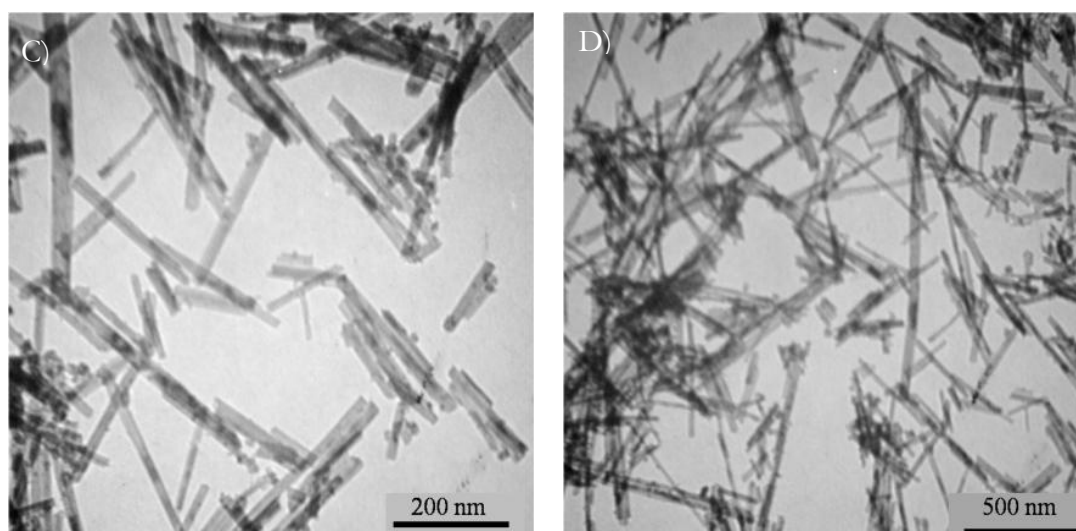
**Figure 2.47 :** Diffractogrammes RX obtenus à partir d'un précurseur nitrate et d'un milieu réactionnel potasse/ammoniaque pour des temps de synthèse de 45 minutes A) 220°C, B) 180°C et C) un précurseur chloré et un milieu réactionnel potasse/ammoniaque pour les paramètres de synthèses suivants 180°C, 45 minutes

synthèses	T (°C)	t (min)	a (Å) en nm	∅ cristallites déterminée par DRX en nm	Micro-contraintes ( $\times 10^4$ )
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /KOH	180	45	5,429 ± 0,004	5,5 (0,5)	22 (1)
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /KOH	220	45	5,4085 ± 0,005	19 (1)	17 (2)
CeCl <sub>3</sub> /KOH	180	45	5,430 ± 0,003	9(1)	36 (1)

**Tableau 2.12:** Récapitulatif des différentes valeurs obtenues par affinement FULLPROFF

Pour confirmer ces résultats et l'influence réelle de la température et de la nature des contre-cations sur les cristallites obtenues, une étude par microscopie électronique en transmission a été réalisée (Cf. figure 2.48).





**Figure 2.48 :** Clichés MET de particules de morphologies contrôlées obtenues en modifiant la température de synthèse à temps constant 45 min pour un précurseur de type  $Ce(NO_3)_3$  et un milieu réactionnel Potasse/hydroxyde d'ammonium A) 180°C, B) 220°C. C) et D) Cliché MET de particules de morphologies contrôlées obtenues pour des conditions de synthèse de 45 min, 180°C pour un précurseur de type  $CeCl_3$  et un milieu réactionnel Potasse/ammoniaque

Nous observons à 180°C, figure 2.48A la coexistence de deux types de morphologies, l'une majoritaire à savoir des bâtonnets et l'autre minoritaire des cubes. En réalisant le même type de synthèse à 220°C, nous obtenons cette fois-ci des particules cubiques sans aucun bâtonnet (relevons tout de même la présence de quelques particules cuboctaédriques qui ne représentent qu'une infime partie des objets observés). Aucune modification morphologique majeure n'est donc observée en modifiant le milieu réactionnel. Nous obtenons dans tous les cas une transition bâtonnets à cubes. Cette transition n'a pas lieu à la même température puisque l'utilisation d'une source NaOH permet cette transition à partir de 180°C alors qu'une source KOH ne la permet qu'à partir de 220°C. Ce résultat met donc en évidence le rôle du contre-cation en solution.

Les morphologies des particules obtenues à partir d'un précurseur  $CeCl_3$  et d'un milieu réactionnel  $NH_4OH/KOH$  sont présentées sur les figures 2.48C, et D. Une seule et même morphologie est observable quelle que soit la température, des bâtonnets. Ces particules ont un rapport d'aspect différent et très prononcé par rapport aux particules synthétisées à l'aide de précurseurs nitrates. En revanche leur section est identique à celle obtenue et observée précédemment.

Le sodium et le potassium sont deux alcalins présentant des propriétés physico-chimiques très proches en solution. Ils forment tous deux des complexes hydratés comprenant entre six et huit molécules d'eau. Cependant les rayons ioniques de ces deux éléments sont très différents,



1,16 Å pour le sodium en coordinence huit et 1,51 Å pour le potassium dans cette même coordinence <sup>163</sup>. On observe donc que  $r_{Na^+} \sim r_{Ce^{3+}} \neq r_{K^+}$ . Il est donc tout à fait probable que le sodium puisse rentrer dans la structure du tri-hydroxyde de cérium ce qui sous-entend la précipitation d'une phase de type  $Ce_{(1-x)}Na_x(OH)_{3-2x}$ . Dans le cas du potassium, la forte différence des rayons ioniques ne laisse en aucune manière présager de l'insertion de potassium dans la structure.

L'augmentation de la température nécessaire pour l'obtention des particules cubiques avec l'utilisation de la potasse en lieu et place de la soude, nous fait également penser que le sodium doit jouer un rôle dans l'obtention de cette morphologie. L'insertion du sodium doit assister soit l'oxydation dans le milieu réactionnel, soit la "déstructuration" des bâtonnets. Or, nous avons vu que quand le sodium interagissait avec les nitrates responsables de l'oxydation *in-situ*, il le fait en allant à l'encontre de cette étape d'oxydation (Cf. figure 2.44). Le sodium doit donc intervenir dans l'étape de "déstructuration" des bâtonnets.

Si nous reprenons l'hypothèse de la formation d'une phase  $Ce_{(1-x)}Na_x(OH)_{3-2x}$ , nous pouvons considérer que l'insertion du sodium dans la structure de l'hydroxyde et donc des bâtonnets, peut être considérée comme une perturbation structurale dans le réseau cristallin. Cette perturbation pourrait introduire des contraintes mécaniques supplémentaires et ainsi faciliter le morcellement de cette morphologie en germes engendrant les cubes de  $CeO_2$ . Le sodium, se trouvant initialement près des zones de fracture des bâtonnets, serait finalement expulsé de la structure et nous ne devrions plus en trouver la trace dans les cubes de  $CeO_2$ .

Nous avons alors cherché à mettre en évidence des différences de concentration en sodium en fonction des deux morphologies bâtonnets et cubes. Nous avons alors procédé à des analyses ICP dont les résultats sont répertoriés dans le tableau 2.13.

Une forte concentration en sodium est effectivement détectée sur nos échantillons présentant une morphologie bâtonnets tandis que cette concentration est drastiquement différente quand cette analyse est réalisée sur des échantillons présentant une morphologie cubique. De plus, l'analyse ICP renforce l'argumentation d'un phénomène d'oxydation/déshydratation *in-situ* des cubes de  $CeO_2$  car les produits finaux obtenus sont très peu hydratés, ce qui sous-entend non plus la formation d'un oxyde hydraté  $CeO_2 \cdot xH_2O$  mais celle tout simplement de l'oxyde.

Morphologies	Masse initiale en mg	Masse CeO <sub>2</sub> déterminé par ICP en mg	Différence de masse en %	Taux de sodium en mg.l <sup>-1</sup>
Cubes	11	10,86	1,28	0,54
Cubes	13,1	12,99	0,85	0,77
Bâtonnets	10,8	9,18	15	3,7
Bâtonnets	10,3	8,36	20	1,3

**Tableau 2.13 :** Récapitulatif des résultats obtenus par ICP sur les échantillons de différentes morphologies synthétisés à l'aide de soude et d'un précurseur nitrate.

Dans le cas du potassium, la structure de l'hydroxyde c'est-à-dire du bâtonnet n'est pas "fragilisée" par l'insertion d'ions potassium. Ce phénomène d'oxydation/déstructuration certes à lieu, mais à plus haute température, car il faut fournir plus d'énergie afin d'observer ce changement structural et morphologique.

Nous avons donc proposé dans cette partie un mécanisme permettant d'expliquer la formation de deux morphologies que sont les cubes et les bâtonnets

**II. 3-9) Octaèdres et Cuboctaèdres de CeO<sub>2</sub>** Nous allons considérer, dans ce cas-là, l'utilisation d'un précurseur aqueux Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> et un rapport  $r = \frac{n(\text{CeO}_2)}{n(\text{bases})}$  variant de 4 à 100. Pour l'obtention de ces morphologies, nous avons utilisé préférentiellement une source commerciale d'ammoniaque. L'hydroxyde d'ammonium est une base faible (pK<sub>A</sub> = 9,2), ce qui modifie de manière considérable le pH du milieu réactionnel par rapport au premier cas étudié. Dans cette partie, le paramètre pertinent sur lequel nous baserons notre raisonnement sera donc le pH qui, comme nous le savons, joue un rôle prépondérant dans tous les phénomènes des charges de surface.

**Principe d'hydratation des faces.** La notion de surface sous-entend que les atomes ne conservent pas leurs coordinences propres. L'hydratation consiste alors à compléter la coordinence de chaque atome à l'aide de molécules d'eau. Lorsque l'eau s'adsorbe à la surface, l'oxygène se lie au métal tandis que le proton se lie à l'oxygène. Il s'ensuit donc une rupture d'une des liaisons O-H de la molécule d'eau. La figure 2.49 illustre ce phénomène. D'une manière générale, le nombre de molécules d'eau pouvant s'adsorber sur une surface donnée est égal à 5 H<sub>2</sub>O/nm<sup>2</sup>. Cette limitation est due à l'encombrement stérique égal à 20Å<sup>2</sup><sup>91</sup> résultant de l'adsorption de molécules en surface. Dans ce modèle d'hydratation de surface, la coordinence des métaux est toujours satisfaite ce qui ne sera donc pas le cas pour l'oxygène.

Ainsi, suivant les plans  $\{111\}$  de  $\text{CeO}_2$ , chaque atome de cérium est hepta-coordiné tandis que l'oxygène est tri-coordiné. On attribue donc un groupement OH au cérium et l'hydrogène à l'oxygène pontant. L'hydratation complète de cette face nécessite  $7,9 \text{ H}_2\text{O}/\text{nm}^2$  et deux types d'hydroxydes sont présents : un hydroxyde relié à un atome de cérium noté Ce-OH et un hydroxyde relié à trois atomes de cérium noté  $\text{Ce}_3\text{-OH}$ <sup>91</sup>.

En ce qui concerne les plans  $\{110\}$  de la structure  $\text{CeO}_2$ , chaque atome de cérium est hexa-coordiné et chaque atome d'oxygène est tri-coordiné. Dans le cas présent une hydratation complète nécessite  $9,6 \text{ H}_2\text{O}/\text{nm}^2$  et les mêmes types d'hydroxydes sont présents en surface notés respectivement Ce-OH et  $\text{Ce}_3\text{-OH}$ <sup>91</sup>.

Enfin, dans le cas des plans  $\{100\}$  de  $\text{CeO}_2$ , nous utiliserons une terminaison anionique<sup>91,92</sup>. Les atomes d'oxygène sont de ce fait bicoordinés.  $6,8 \text{ H}_2\text{O}/\text{nm}^2$  sont donc nécessaires pour obtenir une hydratation complète de cette face sur laquelle n'est présent qu'un seul type d'hydroxyde relié à deux atomes de cérium noté  $\text{Ce}_2\text{-OH}$ <sup>91</sup>.

Cette démarche met en évidence la présence de différents sites en surface qui sont fonction du type de plan(s) présenté(s) par les particules de  $\text{CeO}_2$ .



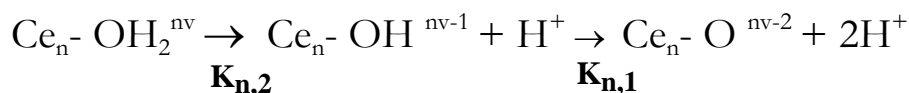
**Figure 2.49 :** Modèles d'hydratation de surface

Hiemstra *et al*<sup>164</sup> ont proposé un modèle théorique pour calculer les constantes d'acidité de chacun des sites de surface, à savoir le programme MUSIC (Multi Sites Complexation). Le principe mis en jeu est le suivant : la charge portée par chaque atome dans un cristal, peut être quantifiée à partir de la charge formelle de Pauling

$$\nu = Z/(CN) \quad \text{où } Z \text{ est la valence de l'ion et } CN \text{ sa coordinence.}$$

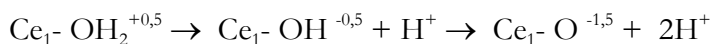
En surface, nous considérons une coordinence complète des cations après hydratation, cela n'étant pas valable pour l'oxygène). Nous avons de ce fait :  $n < CN(\text{O})$  atomes métalliques. Un site de type  $\text{Me}_n\text{-O}$  va donc porter un excédent de charge tel que :  $\delta = -2 + n\nu$ . Nous

obtenons alors les équilibres suivants dans lesquels  $K_{n,1}$  et  $K_{n,2}$  sont appelés les constantes de première et deuxième protonations



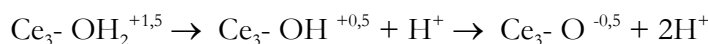
Ce raisonnement a également été appliqué au dioxyde de cérium dans le cadre de la thèse d'O.Spalla <sup>91</sup>. Comme énoncé précédemment, les plans {110} et {111} présentent les mêmes types de sites en surface : un site monocoordiné et un site tricoordiné.

### Sites monocoordinés.



### Sites tricoordinés,

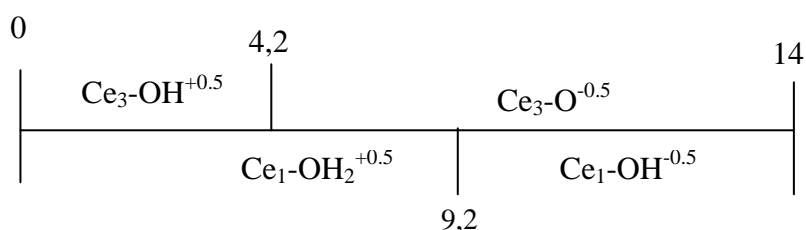
$$K_{1,2} = 10,36 \quad K_{1,1} = 24,16$$



$$K_{3,2} = -8,32 \quad K_{3,1} = 5,48$$

**Equation 5<sup>91</sup>:** Equilibres de première et deuxième protonations des sites suivant les plans {111} et {110} de la phase  $\text{CeO}_2$

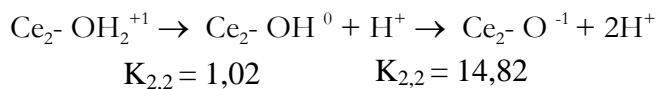
La première constante d'acidité du site monocoordiné est fortement positive ce qui sous-entend que la première protonation est toujours complète dans l'eau. Pour les sites tri-coordinés, nous remarquons que la seconde protonation est fortement négative. C'est donc un équilibre impossible à atteindre en milieu aqueux. Nous en déduisons, un équilibre possible pour chacun de ces deux sites dont l'évolution en fonction du pH est résumée dans le tableau suivant :



**Tableau 2.14<sup>91</sup>:** Evolution en fonction du pH des charges de surface suivant les plans {111} et {110} de la structure  $\text{CeO}_2$

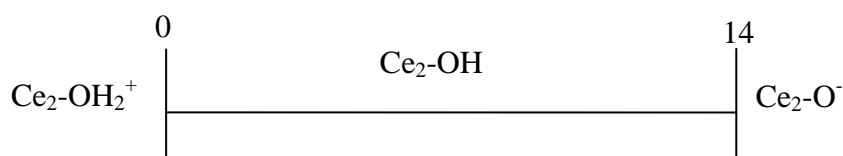
Il n'existe par contre qu'un seul type de site pour les plans {100} qui donne lieu à l'évolution suivante :

### Sites bicoordinés



**Equation 6<sup>91</sup>** : Equilibres de première et deuxième protonation des sites suivant les plans {100} de la structure  $\text{CeO}_2$

Dans toute la gamme de pH cette surface n'est pas chargée ce qui doit lui conférer des propriétés acido-basiques totalement différentes par rapport aux deux autres types de plans précités. Nous avons donc l'équilibre suivant en fonction du pH.



**Tableau 2.15** : Evolution en fonction du pH des charges de surface suivants les plans {100} de la structure  $\text{CeO}_2$ <sup>91</sup>

Nous avons donc déterminé la charge de chacun des sites de surface de  $\text{CeO}_2$  en fonction du pH. Dans toute la gamme de pH, les plans {110} et {111} sont chargés tandis que les plans {100} sont neutres. Les plans {111} et {110} portent les mêmes types de sites. Il sera donc difficile de les différencier et de les stabiliser séparément. Sachant que les plans {111} sont les plans de plus faible énergie et que leur taux d'hydratation complet est inférieur aux taux d'hydratation complet des surfaces de type {110}, il est probable que leur stabilisation soit prépondérante en milieu aqueux.

Pour des pH inférieurs à 9,2, les faces {111} et {110} sont chargées positivement. Les interactions électrostatiques entre ces faces chargées et les contre-anions en solution tels que les ions nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) devraient être fortement privilégiées<sup>91</sup>. De ce fait, une stabilisation des plans {111} et {110} est concevable dans cette gamme de pH. Du fait de la probable instabilité des plans {110} en solution, l'obtention de particules de forme octaédrique présentant majoritairement des plans de surface {111} est envisageable.

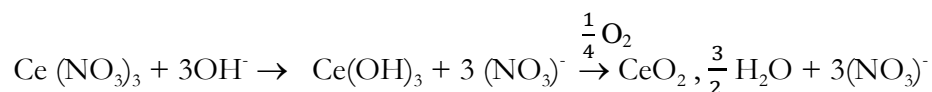
Lorsque le pH est supérieur à 9,2, deux possibilités existent :  
- Stabilisation des mêmes types de plans par les contre-cations en solution tels que les ions sodium

(Na<sup>+</sup>). Nous devrions alors obtenir, dans toute la gamme de pH, une seule morphologie à savoir des octaèdres.

- Non stabilisation des plans {111} par les contre-cations, qui conduit à deux types d'interfaces : des plans chargés négativement, très instables en solution et des plans neutres.

Ainsi, même si l'accumulation de matière semble plus aisée suivant les plans {100} du fait de leur neutralité, l'instabilité de plans {111} en solution doit jouer un rôle non négligeable. Pour des pH supérieurs à 9,2, nous devrions avoir un système totalement déstabilisé permettant peut-être l'obtention de morphologies autres que l'octaèdre.

Le rapport  $r$  choisi dans cette partie étant égal à 4, nous pouvons écrire de manière simplifiée l'équation bilan suivante :



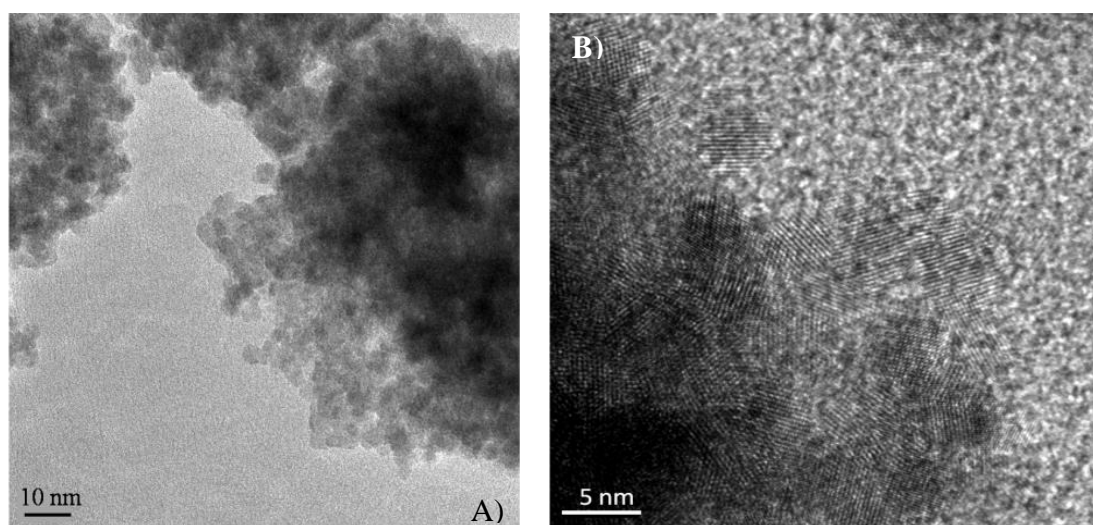
La concentration en OH<sup>-</sup> est donc plus ou moins équivalente à celle des ions Ce<sup>3+</sup>. Cela induit un taux de sursaturation  $S$  beaucoup plus faible. La précipitation spontanée de la phase solide n'est donc pas observée et nous sommes en présence d'un phénomène classique de nucléation/croissance.

Nous avons tout d'abord précipitation de la phase la plus soluble c'est-à-dire la moins stable thermodynamiquement, le tri-hydroxyde de cérium III. Cette phase étant instable, elle est plus sensible au processus de vieillissement, qui par nucléation hétérogène, entraîne la recristallisation de la phase la plus stable qui est dans notre cas CeO<sub>2</sub>. Ayant un taux de sursaturation faible, nous avons une forte distinction entre le processus de nucléation et le processus de croissance, cette dernière s'effectuant par incorporation de précurseurs continuant d'être générés par la phase de nucléation. Ce nouveau mode de nucléation ne peut en aucun cas aboutir à la formation de bâtonnets, mais simplement à la formation de petites cristallites de CeO<sub>2</sub> car il n'y a pas agglomération des précurseurs de charge nulle au cours du phénomène de nucléation/croissance.

Un tel phénomène a été observé expérimentalement par MET (Cf. figure 2.50). Nous constatons en effet dans des conditions identiques au premier cas traité figure 2.50B, la présence de particules de faibles tailles certes fortement agglomérées mais non texturées comme peuvent l'être les bâtonnets.

Nous avons déjà vu que le rôle oxydant des nitrates en solution était prépondérant dans la formation des cubes de  $\text{CeO}_2$ . Ils doivent dans le cas présent jouer le même rôle, à savoir favoriser l'oxydation du cérium et/ou faciliter la dissolution de l'hydroxyde de cérium ce qui par la suite facilite la recristallisation de la phase stable  $\text{CeO}_2$ .

Le rôle des nitrates est donc non négligeable dans la formation de petites cristallites de l'oxyde. A partir de ce type de germes nous allons pouvoir obtenir différentes morphologies : des octaèdres et des cuboctaèdres. Cependant, avant de continuer notre raisonnement nous devons rappeler deux notions importantes. Tout d'abord, la possibilité d'avoir en surface des particules complexées avec des entités anioniques  $\text{X}^{-126}$ , puis, le fait qu'il existe en solution une forte affinité entre le cérium et les ions nitrates<sup>91,144</sup>. Ces deux notions sont en effet excessivement importantes et vont nous aider à comprendre la formation de particules de formes octaédriques (majoritairement les plans  $\{111\}$ ) et cuboctaédriques (présence de deux familles de plans en surface  $\{111\}$  et  $\{100\}$ ). La sélection de ces dites morphologies étant tout simplement reliée au pH du milieu réactionnel.

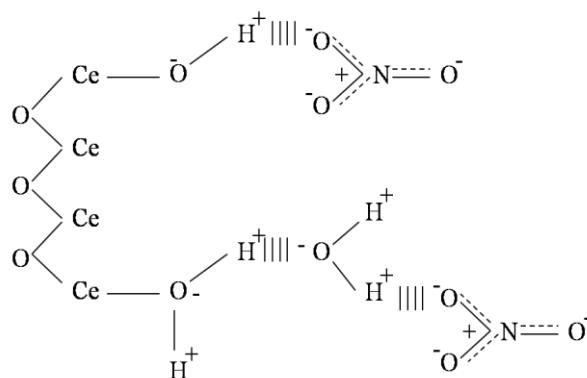


**Figure 2.50 :** Clichés de microscopie électronique en transmission haute résolution montrant le résultat d'une synthèse effectuée avec un long temps de maturation à température ambiante pour un rapport  $r = 4$

**II. 3-9.1) Premier cas : les octaèdres.** Comme nous l'avons présenté plus haut dans cette partie, une modification des charges de surface en fonction du pH est observée pour les plans  $\{111\}$  et  $\{110\}$ , les plans  $\{100\}$  n'étant pas chargés dans toute la gamme de pH<sup>91</sup>. Ainsi, pour un pH inférieur à 9,2, les plans  $\{111\}$  et  $\{110\}$  sont chargés positivement : une forte

interaction avec les ions ( $\text{NO}_3^-$ ) est alors envisageable. Les faces  $\{111\}$  sont les plans de plus grande stabilité thermodynamique (Cf. chapitre 1) et possèdent en outre, un taux d'hydratation maximal moindre par rapport aux plans  $\{110\}$ .

Toutes les conditions sont donc réunies pour que les plans  $\{111\}$  soient préférentiellement stabilisés en solution par interaction électrostatique, comme nous l'avons schématiquement représenté sur la figure 2.51. Nous avons ainsi mesuré le pH de fin de réaction, c'est-à-dire à la sortie du four micro-ondes. Lorsque les cristallites présentaient une morphologie octaédrique, les valeurs expérimentales mesurées étaient toujours inférieures à 9,2. Il y a donc bien une forte interaction entre les ions nitrates et les plans  $\{111\}$  de  $\text{CeO}_2$  en solution, l'accumulation des précurseurs de charge nulle s'effectuant alors préférentiellement suivant les faces  $\{100\}$  non chargées. Un tel procédé aboutit au final à la stabilisation des plans  $\{111\}$  en solution et donc à l'obtention d'une morphologie octaédrique.



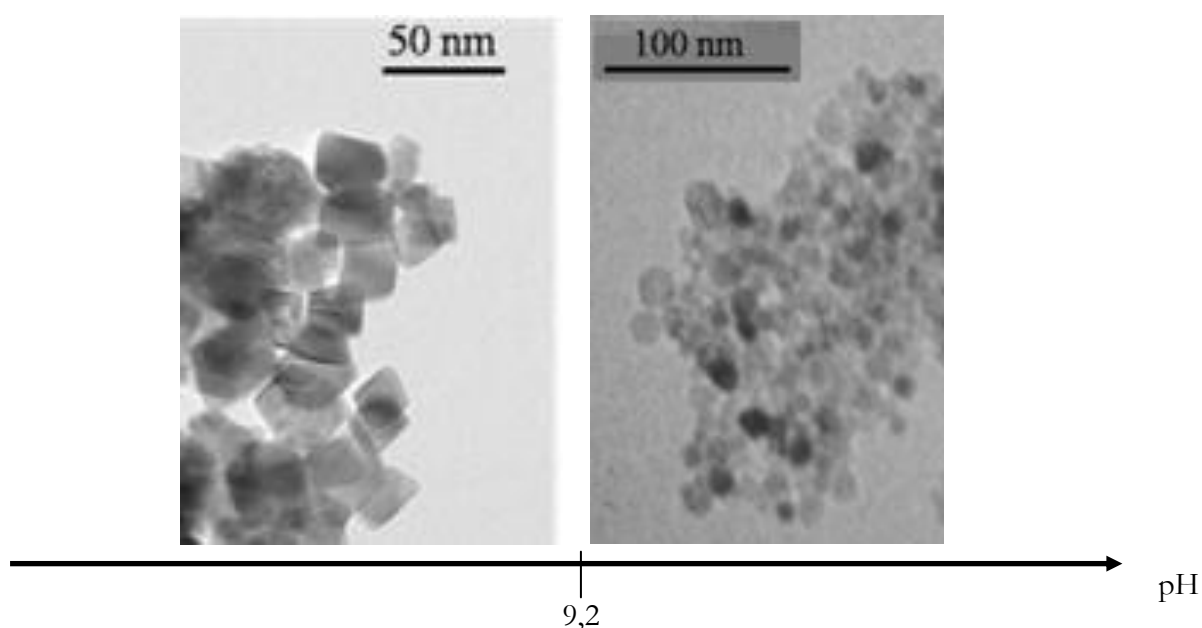
**Figure 2.51 :** représentation schématique de l'interaction électrostatique entre les plans  $\{111\}$  de  $\text{CeO}_2$  et les anions  $\text{NO}_3^-$

**II. 3-9.2) Deuxième cas : les cuboctaédres.** Le protocole de synthèse de particules cuboctaédriques en solution est similaire à celui décrit pour l'obtention de particules octaédriques à un paramètre près : le pH. Nous avons modifié notre protocole de synthèse afin d'obtenir en fin de réaction des valeurs de pH comprises entre 9,5 et 11. L'interaction entre les ions nitrates et les faces chargées de  $\text{CeO}_2$  est limitée par cette modification. En effet, pour des pH supérieurs à 9,2, les plans  $\{111\}$  sont chargés négativement, ce qui par conséquent induit des phénomènes de répulsion électrostatique entre les plans  $\{111\}$  de la cérine et les ions nitrates en solution. Nous avons donc une instabilité des germes de  $\text{CeO}_2$  préalablement formés, en solution, qui aboutit à une croissance double de ces germes. Les plans  $\{111\}$  seront partiellement stabilisés



par interaction électrostatique avec les ions nitrates en solution, mais d'une manière, ces plans-là seront beaucoup plus métastables que les plans  $\{100\}$ . Il y a donc compétition entre une croissance cinétique des plans chargés en solution, à savoir, les plans  $\{111\}$  et la stabilisation de ces mêmes plans par les ions nitrates en imposant par conséquent une croissance thermodynamique de plans non chargés les plans  $\{100\}$ . Une telle instabilité doit donc entraîner la formation de particules de forme polyédrique présentant les deux familles de plans  $\{111\}$  et  $\{100\}$  en surface.

L'obtention de particules de formes octaédriques et/ou cuboctaédriques est donc fortement dépendante du pH du milieu réactionnel, comme illustré par la figure 2.52.



**Figure 2.52:** Clichés MET illustrant l'évolution de la forme des particules en fonction du pH

Grâce aux différentes observations que nous avons effectuées, nous avons pu proposer un modèle de germination/croissance des différentes morphologies de particules de  $\text{CeO}_2$  obtenues par synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-ondes.

L'objectif premier, qui était la synthèse de particules de morphologies contrôlées avec une faible dispersion en tailles est maintenant atteint, avec la mise au point d'une démarche expérimentale nous permettant d'obtenir indifféremment des octaèdres, des cubes, des cuboctaèdres ou des bâtonnets. Cependant, notre but est de corréler l'influence de ces morphologies, et donc des plans de surface, sur les propriétés de ces matériaux. Sachant que ces objets seront soumis à des contraintes thermiques dans leurs conditions réelles d'utilisation, nous devons regarder si ces morphologies sont stables quelle que soit la température. Trop de travaux dans la littérature

semblent ignorer ce point, testant les matériaux de morphologies contrôlées jusqu'à des températures pouvant atteindre 600°C à 900°C<sup>165-166</sup>. Or, il nous serait impossible de décrire une quelconque influence des plans de surface de ces composés si la nature cristallographique de ceux-ci changeait lors de sollicitations thermiques.

Pour mener à bien cette réflexion, nous avons choisi de nous intéresser dans un premier temps aux cristallites cubiques de CeO<sub>2</sub>. Ces particules sont en effet très bien cristallisés et présentent des plans de surfaces bien identifiés et libres de toute zone de défaut. Ces différents éléments ont ainsi contribué à faciliter nos observations en MET et en MEHR. Deux approches ont donc été menées en parallèle : une étude de MET *in-situ* permettant de suivre directement l'évolution morphologique des cubes de CeO<sub>2</sub> lors d'une sollicitation thermique, et une étude *ex-situ* plus classique, consistant en différents recuits entre 300° à 600°C suivis d'observations *post-mortem*.

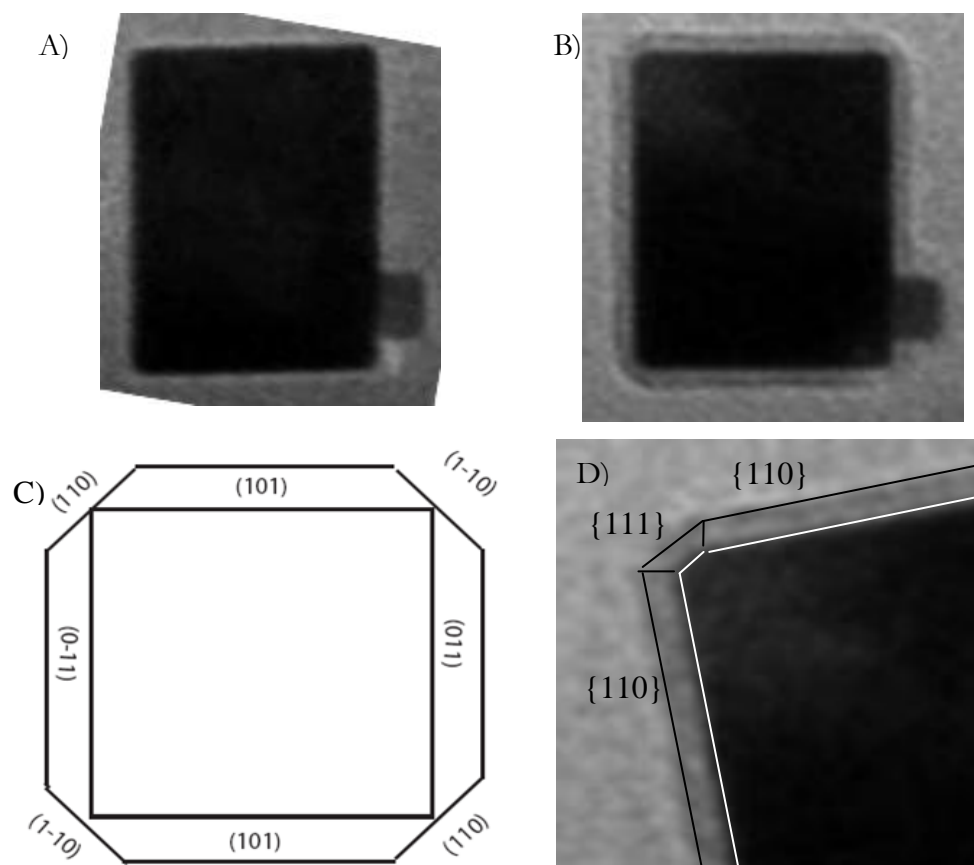
## II. 4) Évolution morphologique en fonction de la température.

**II. 4-1) Étude de MET *in-situ* des cubes de CeO<sub>2</sub>.** Cette étude a été réalisée en collaboration avec Frédéric Mompiau, du Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales (CEMES) de Toulouse (31). Elle nous a permis de suivre *in-situ*, à l'intérieur de la colonne du MET, les évolutions structurales et microstructurales de notre matériau lorsque celui-ci est soumis à une élévation de température. Pour cela, nous devons utiliser un porte-objet chauffant. Son fonctionnement est relativement simple. Il est constitué d'un matériau conducteur, qui va présenter une résistance lors du passage d'un courant électrique. Par effet Joule, nous aurons alors un échauffement de l'échantillon placé dans ce porte-objet. En contrôlant la puissance électrique délivrée, il est possible de contrôler la température.

Les clichés issus de la séquence *in-situ* illustrant les évolutions morphologiques de nos particules sont présentés figure 2.53. Dès 450°C, nous observons des modifications. Il y a tout d'abord une croissance des bords de la particule, c'est-à-dire des familles de plans {110}, ce qui entraîne une perte progressive de la forme cubique des cristallites de CeO<sub>2</sub>. Cette transformation des chanfreins {110} de la particule s'accompagne également d'une croissance des plans {111}, correspondant aux sommets de la particule cubique au détriment des plans {100} initialement présents.

Toutefois, les conditions particulières d'observation (colonne sous ultravide 10<sup>-6</sup> mbars, collisions électroniques) ne nous fournissent qu'une estimation de la température d'initiation de

cette transformation. Pour la confirmer, nous allons utiliser une méthode *ex-situ* plus classique consistant en différents recuits allant de 300°C à 600°C des cubes de  $\text{CeO}_2$  sous air suivis d'observations MET *post-mortem*.



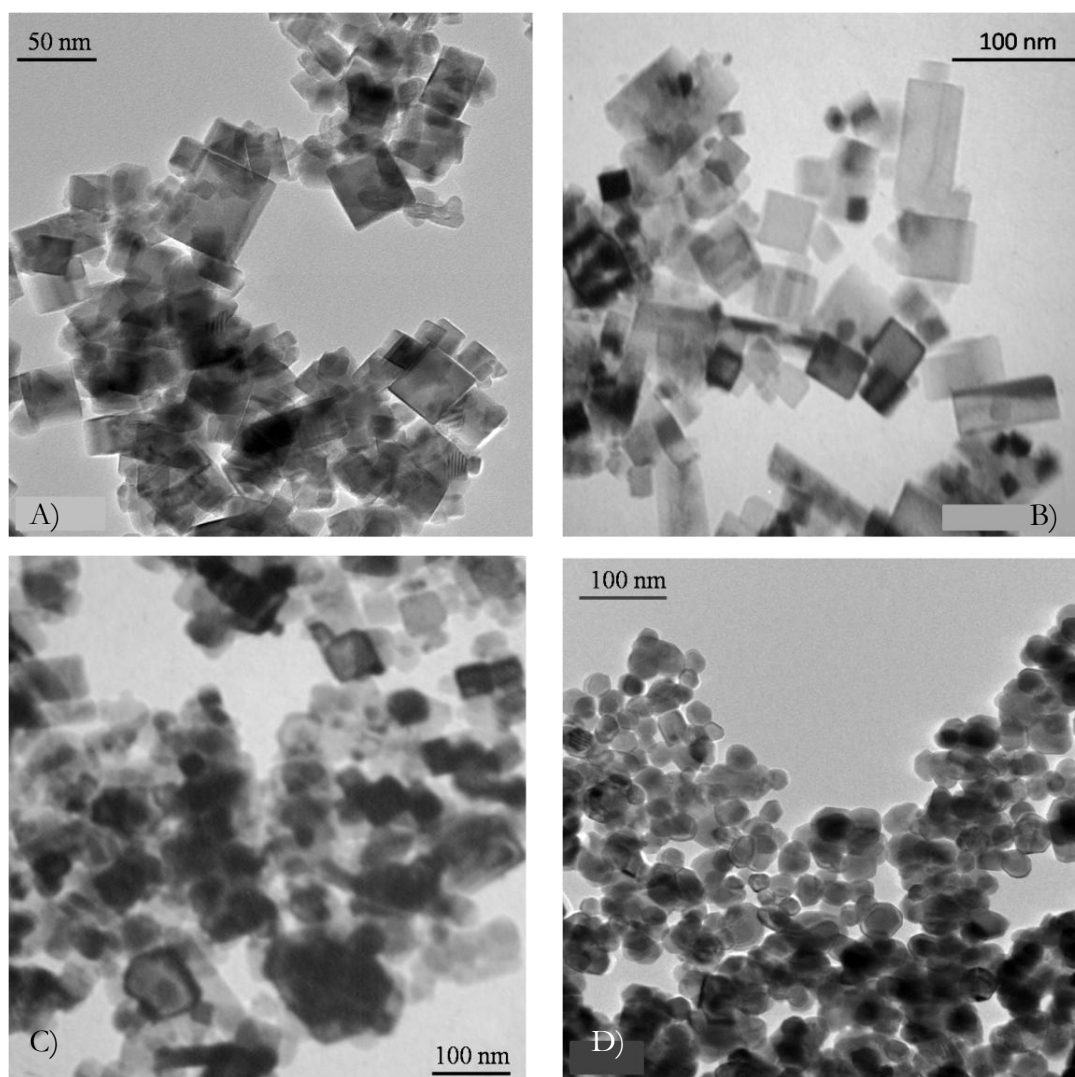
**Figure 2.53:** Clichés de MET issus de la séquence de chauffage *in-situ* montrant l'évolution morphologique des cubes de  $\text{CeO}_2$ . A) à température ambiante, B) à 450°C C) représentation schématique de la forme obtenue à 450°C et D) *zoom* d'un angle de la particule

**II. 4-2) Étude *ex-situ* des cubes de  $\text{CeO}_2$ .** Au-delà de la confirmation de la température d'amorçage des transformations morphologiques, cette étude doit également nous assurer de l'homogénéité des phénomènes. En effet, les transformations intervenant lors d'une sollicitation thermique ont été isolées de façon très précise par MET *in-situ*. Cependant l'observation n'a été réalisée que sur un seul objet. Nous avons donc procédé à différents recuits afin de pouvoir raisonner en termes statistiques.

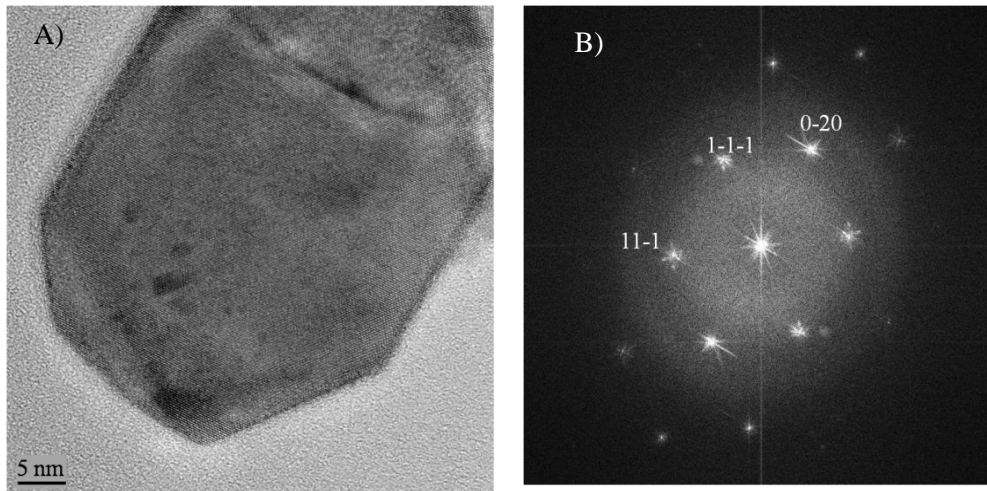
L'évolution morphologique des cubes de  $\text{CeO}_2$ , en fonction des différents recuits est présentée figure 2.54. Lorsque la température de recuit est inférieure à 400°C, nous observons

majoritairement des cubes de  $\text{CeO}_2$  (figure 2.54A et B), donc une conservation de la morphologie initiale des particules. A partir de  $500^\circ\text{C}$ , nous voyons un mélange de morphologies cubes et cuboctaédres (figure 2.54C). Finalement lorsque la température de recuit atteint  $600^\circ\text{C}$ , nous avons une perte totale de la morphologie cubique (figure 2.54D) au profit des cuboctaédres.

L'étude présentée figure 2.55, réalisée sur des particules recuites à  $600^\circ\text{C}$ , montre la coexistence de deux familles de plans en surface : les plans  $\{100\}$  et les plans  $\{111\}$  (particule en axe de zone  $[110]$ ). La croissance des plans  $\{111\}$  avec la température est donc confirmée.

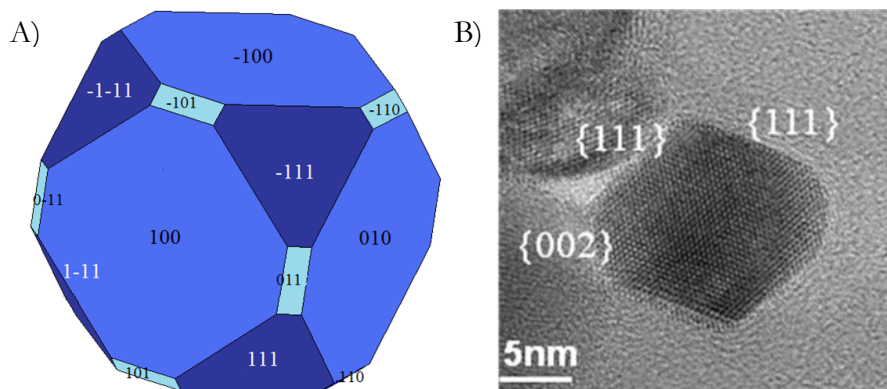


**Figure 2.54 :** Clichés de MET montrant l'évolution morphologique de cubes de  $\text{CeO}_2$  en fonction de différents recuits réalisés A) à  $300^\circ\text{C}$ , B) à  $400^\circ\text{C}$ , C) à  $500^\circ\text{C}$  et D) à  $600^\circ\text{C}$



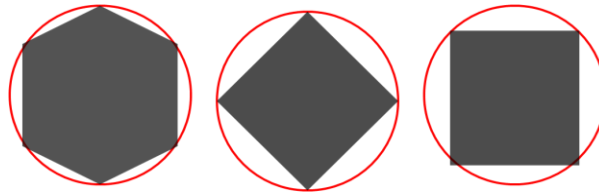
**Figure 2.55 :** A) Cliché de MEHR d'une particule de morphologie initiale cubique recuite à 600°C et B) sa transformée de Fourier associée.

A partir de ces observations nous pouvons proposer une explication de l'évolution morphologique des cubes de  $\text{CeO}_2$ . Avec une augmentation de la température, le système tend vers un équilibre thermodynamique, c'est-à-dire qu'il tend à minimiser son énergie de surface. Les plans ( $\{111\}$ ) étant les plans de moindre énergie (Cf. chapitre 1), ils vont préférentiellement se développer au détriment des deux autres familles de plans. Il est donc parfaitement logique d'obtenir des morphologies cuboctaédriques de  $\text{CeO}_2$ , présentant préférentiellement les plans  $\{111\}$  avec une augmentation de la température. La reconstruction de cette morphologie est présentée figure 2.56A. Par la suite, malgré divers recuits à très hautes températures, nous n'allons pas tendre vers une morphologie octaédrique mais nous stabilisons au contraire cette morphologie cuboctaédrique comme le montre la figure 2.56B



**Figure 2.56 :** A) Indexation des plans de surface d'un cube de  $\text{CeO}_2$  recuit à 600°C et B) Cliché de MET de cubes de  $\text{CeO}_2$  recuites à 1200°C sous air pendant 12h

**II. 4-3) Evolution morphologique en fonction de la température.** Cette dernière observation peut paraître surprenante car nous pouvons estimer que l'énergie de surface serait minimale si la particule ne présentait que les plans  $\{111\}$ . Cependant, il a été présenté dans la première partie de ce manuscrit qu'à volume constant, tout système tend à minimiser l'aire de sa surface. Dans le cas idéal, il s'agit de la sphère. En utilisant un modèle 2D pour les cristaux de  $\text{CeO}_2$  présentant des facettes bien identifiées, nous trouvons que la forme qui minimise l'aire de la surface pour un volume donné est l'hexagone régulier<sup>62-63</sup>. Elle correspond à la forme facettée la plus proche d'un cercle (Cf. figure 2.57).



**Figure 2.57 :** Insertion des différentes morphologies possibles pour un cristal dans un disque

Sachant que l'énergie de surface est directement reliée à l'aire de cette surface, il semble logique qu'une cristallite ayant adopté une morphologie cuboctaédrique, la conserve quelle que soit la température à laquelle elle est soumise et n'évolue pas vers une morphologie octaédrique qui présenterait certes un maximum de plans de moindre énergie mais qui n'adopterait pas une forme minimisant l'aire de la surface.

Pour aller un peu plus loin dans notre raisonnement, nous pouvons généraliser le modèle mathématique présenté dans le chapitre I<sup>62-63</sup> en fonction de la température, même s'il n'a pas été résolu analytiquement pour un espace 3D<sup>62-63, 167</sup>. La minimisation de l'énergie de surface se traduit par la minimisation de l'expression mathématique (2.4).

$$E = \sum_{(m_1, m_2)} e(m_1, m_2) \left| \vec{u} \cdot m_2 + f(m_2) - \vec{u} \cdot m_1 + f(m_1) \right| \quad (2.4)$$

Dans ce modèle, les points  $m_1$  et  $m_2$  sont statiques. Tous les points  $m_1$  appartiennent donc à l'ensemble  $M$  contrairement aux points  $m_2$ . Cela permet donc une application stricte et simple du raisonnement exposé dans le chapitre 1. D'un point de vue physique, si on assimile ces points à des atomes, ce modèle ne peut traduire qu'un seul état  $T = 0$ . Si  $T \neq 0$ , une probabilité de présence sur l'ensemble des configurations  $(m_1, m_2)$  rentre en jeu et les bords de l'ensemble  $M$  n'ont plus une délimitation définie. Dans ce cas précis, nous considérons qu'il ne peut y avoir d'atomes qu'aux nœuds de l'ensemble  $M$ . Nous pouvons modéliser donc un matériau par une

fonction  $\sigma : M \rightarrow \{-1,1\}$  avec  $\sigma(m) = -1$  signifiant pas d'atome et  $\sigma(m) = 1$  présence d'un atome.

Afin de simplifier analytiquement ce problème, il nous faut définir une région limitée de l'espace tel qu'un cube de coté  $N$  dans l'ensemble  $M$ . Cette restriction volumique implique des conditions aux limites :  $-1$  il n'y a pas d'atomes,  $+1$  présence d'un atome. La mesure de probabilité est donc dépendante de  $N$ . Cette approche, dérive du modèle de physique statistique à savoir le modèle d'Ising, modèle rendant compte des interactions locales existant entre particules

Nous devons donc redéfinir l'énergie de surface de notre système que l'on écrit comme une somme sur les configurations  $\sigma(m_1)\sigma(m_2)$ . Dans la direction du vecteur unitaire  $\vec{u}$ , on définit l'intersection du cube  $N$  avec l'ensemble  $M$  par  $D(\vec{u}, N)$ . Nous en déduisons deux extrêmes possibles, absence ou présence de matière. Ces mesures de probabilités sont exprimées par les fonctions de partitions  $Z$  absence de matière et  $Z'$  présence de matière sur la face arrière du cube et absence de matière sur la face avant du cube, telles que :

$$Z = \sum_{\sigma: D(\vec{u}, N) \rightarrow \mp 1, \sigma = -1 \text{ sur } \delta D(\vec{u}, N)} e^{-\beta H(\sigma)}$$

$$Z' = \sum_{\sigma: D(\vec{u}, N) \rightarrow \mp 1, \sigma = \mp 1 \text{ sur } \delta D(\vec{u}, N)} e^{-\beta H(\sigma)}$$

avec  $\beta = \frac{1}{kBT}$  et  $H(\sigma)$  l'énergie de surface des configurations  $\sigma(m_1)\sigma(m_2)$ . Appliqué à notre étude, cela implique des restrictions sur la tension superficielle  $A(\vec{u})$  dans la direction  $\vec{u}$  que l'on peut exprimer par la relation suivante :

$$A(\vec{u}) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N^2} \log \frac{Z}{Z'}$$

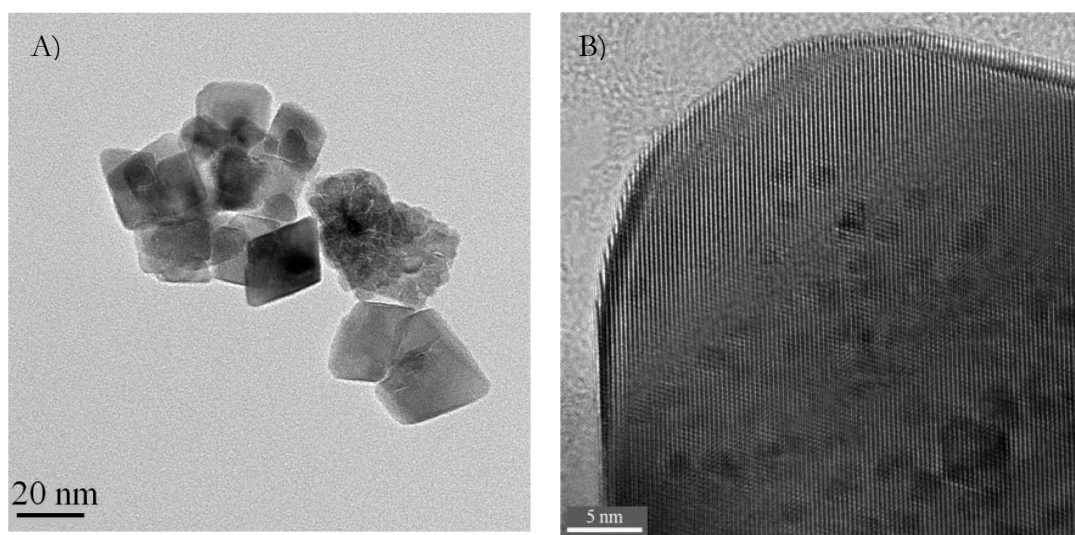
Cette nouvelle équation de la tension superficielle mesure la sensibilité à une condition aux limites d'un cube de coté  $N$  orienté suivant la direction du vecteur unitaire  $\vec{u}$ . Concrètement, l'application de cette équation à une forme de Wulff aboutit à un cuboctaèdre dont les arêtes et les coins sont arrondis ou plus exactement en prenant en compte la géométrie, indique la présence de chanfreins aux arêtes et coins d'un cube<sup>62-63</sup>. Une vision assez simpliste est présentée sur la figure 2.58A.

Lorsque  $T$  tend vers 0, nous obtenons des polyèdres de Wulff dont les sommets et les arêtes sont de mieux en mieux définies<sup>62-63</sup>. Au contraire quand  $T$  tend vers  $T_c$ , c'est-à-dire vers la température de sublimation/fusion du matériau, nous obtenons une forme de particules de plus





n'est pas conservée et tend vers une forme polyédrique permettant de minimiser là aussi, l'aire de la surface. Au départ comme nous le mentionne l'approche mathématique, nous observons des chanfreins aux sommets des octaédres de  $\text{CeO}_2$ , figure 2.59A. Puis cette fois-ci lors d'une élévation de la température, nous constatons que ce sont les plans  $\{100\}$  qui se développent afin d'obtenir à haute température une morphologie polyédrique.



**Figure 2.59:** Modification de la morphologie octaédrique à A) 180°C et B) 600°C

L'introduction du paramètre température dans le modèle mathématique de minimisation des énergies de surface<sup>62-63</sup> apporte ainsi une réponse quant à l'évolution des cubes de  $\text{CeO}_2$  vers une forme cuboctaédrique. Elle permet aussi d'expliquer la présence de chanfreins sur les cubes ainsi que sur les octaédres obtenus par synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-ondes.

La combinaison de différentes techniques de microscopie électronique (Tomographie électronique, microscopie électronique en transmission haute résolution et MET *in-situ* chauffant), couplée à des modèles mathématiques, permet de décrire de manière rigoureuse la forme des objets synthétisés, ainsi que l'évolution de leur forme en fonction de la température.

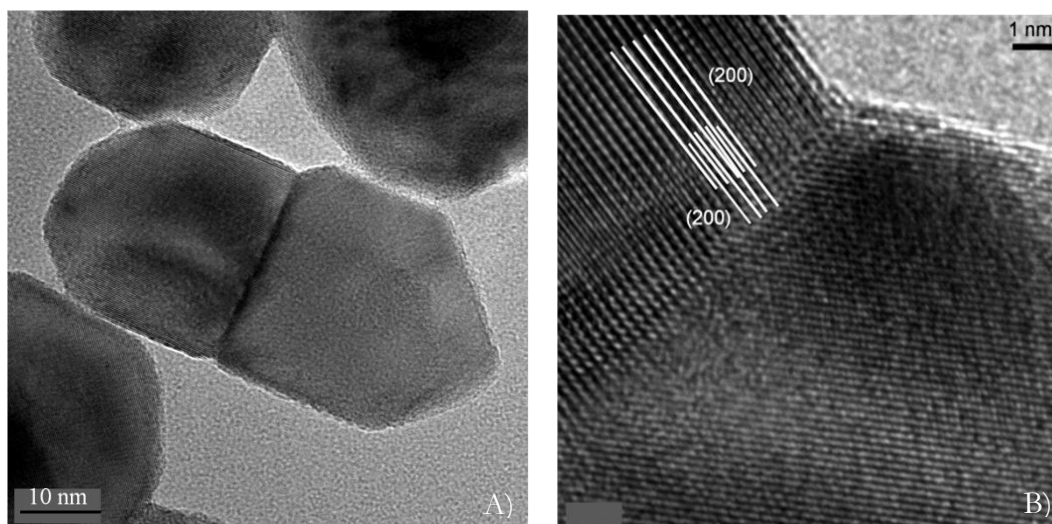
Nous venons de décrire l'évolution morphologique des cubes de  $\text{CeO}_2$ , cependant, un autre phénomène physique a été observé : il s'agit de l'évolution de la taille des cristallites en fonction de la température comme le montre le tableau 2.16. Nous observons une bonne corrélation entre la taille des particules estimée par microscopie électronique en transmission et la taille des cristallites estimée par la fonction 7 du programme FULLPROF. Nous pouvons

remarquer une distribution en tailles plus importante lorsque la température augmente et plus particulièrement pour les températures de 400°C et 500°C. Cette croissance particulière est due au phénomène de frittage des particules cubique de  $\text{CeO}_2$ <sup>153-154</sup>. Nous pouvons la décrire comme l'évolution d'un système constitué de particules individuelles suite à des traitements thermiques en l'absence de pression externe. Sous l'effet de la température, des ponts se forment tout d'abord entre les cristallites initiales qui s'associent pour former peu à peu des particules polycristallines. Puis, lorsque nous atteignons de plus hautes températures, l'agglomération des particules entraîne une densification du matériau, premièrement par élimination de la porosité ouverte (pores accessibles et connectés dans le matériau), puis par l'élimination de la porosité fermée (pores non accessibles et non connectés dans le matériau)<sup>169-172</sup>. Les réseaux des particules polycristallines s'adaptent enfin de façon à former une seule et même entité monocristalline.

Température de recuit	Formes des particules	Taille moyenne des particules (DRX) (nm)	Distribution en taille (MEHR) (nm)
175°C	Cubes	22	(15-35) nm
400°C	Cubes	38	(19-55) nm
500°C	Cubes/ cuboctaèdres	46	(23-64) nm
600°C	cuboctaèdres	48	(35-64) nm

**Tableau 2.16 :** Evolution de la taille de particules cubiques en fonction des différents recuits

Dans le cas de  $\text{CeO}_2$ , la densification du matériau est observée lorsque la température atteint de 1400°C-1600°C<sup>169-172</sup>. Même si de telles températures n'ont pas été recherchées dans notre étude, nous pouvons tout de même observer le frittage de cristallites cubiques primaires de  $\text{CeO}_2$  comme présenté figure 2.60. Une seule interface avec une relation d'orientation particulière a été mise en évidence, il s'agit de la relation suivante :  $(100)[100]_{\text{CeO}_2} // (100)[100]_{\text{CeO}_2}$ . Cette relation d'orientation est notée de la manière suivante (plan d'interface) [axe de zone  $\equiv$  orientation des particules].



**Figure 2.60:** Mise en évidence d'une seule relation d'orientation particulière à l'interface de deux particules cubiques de  $\text{CeO}_2$  en cours de frittage A) Vue globale de la particule B) mise en évidence de l'interface

Une coalescence de deux particules avec des orientations particulières sera d'autant plus facilitée que le désaccord paramétrique à l'interface est faible, l'apport d'énergie nécessaire à la réalisation de la jonction entre les deux réseaux cristallins étant alors minimale. Or, lors de leur évolution en température, nos particules ne présentent que deux types de plans en surface, les plans  $\{100\}$  et les plans  $\{111\}$ .

Le plan d'interface ne peut donc être choisi que parmi les deux précités. Le désaccord paramétrique étant par définition nul si les particules présentent toutes deux le même type de plan de part et d'autre de l'interface, nous pouvons nous attendre à trouver autant de particules frittant en présentant en vis-à-vis deux plans  $\{100\}$  ou bien deux plans  $\{111\}$ .

Cependant, nous ne constatons expérimentalement que la présence de plans d'interfaces  $\{100\}$ , plans majoritaires à la surface des cubes avant leur évolution engendrée par la température. Cela signifie donc que le frittage de deux particules intervient avant que les particules n'aient vu leur forme totalement changée. La modification de taille semble donc plus rapide que celle de forme.

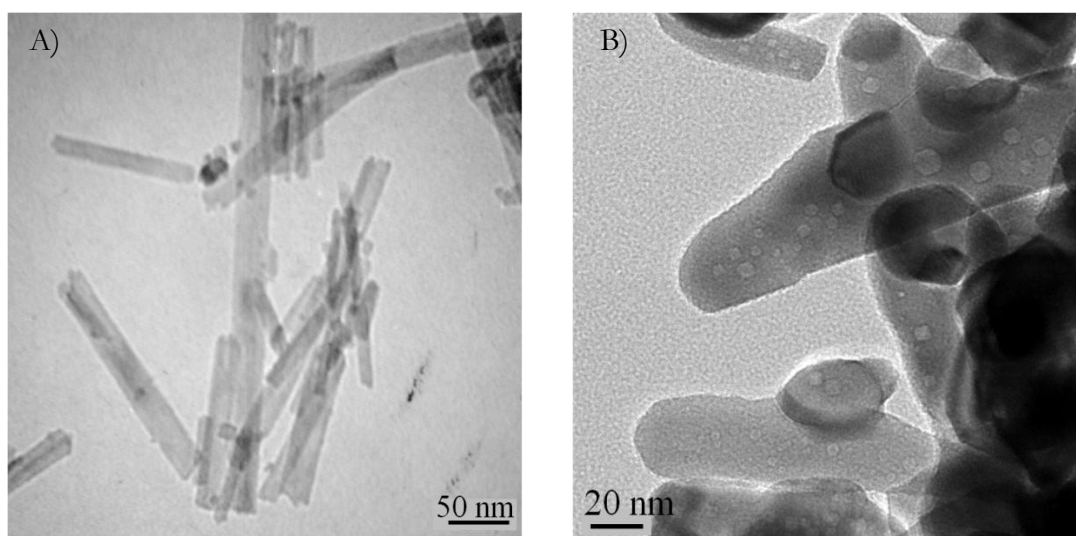
Nous avons ainsi mis en évidence, que sous l'effet de la température les deux phénomènes que sont le frittage des particules et la modulation de leur forme coexistent. Il est

cependant bon de noter que nos observations expérimentales ne permettent pas d'établir sans équivoque des domaines en température pour lesquels ces phénomènes sont prépondérants. Plusieurs paramètres pouvant influencer sur l'ordre et/ou la température d'apparition de chacun de ces phénomènes sont en effet à prendre en compte. Nous pouvons par exemple citer la vitesse de montée en température ou bien encore la probabilité de présence des particules.

Après nous être intéressés aux changements que subissent les cubes de  $\text{CeO}_2$  lors d'une élévation de température, nous allons essayer de reproduire la même méthodologie d'étude sur la morphologie bâtonnet.

**II. 4-4) Evolution en fonction de la température des bâtonnets de  $\text{CeO}_2$ .** Différents recuits ont été réalisés à  $600^\circ\text{C}$  et  $900^\circ\text{C}$  sur les bâtonnets de  $\text{CeO}_2$ . Les bâtonnets présentant en surface à la fois les plans  $\{100\}$  et  $\{111\}$ , nous pouvons nous attendre à retrouver les mêmes comportements que ceux décrits précédemment.

Les résultats expérimentaux obtenus pour les bâtonnets sont présentés figure 2.61. La principale conclusion est que nous n'observons pas d'évolution majeure de la morphologie bâtonnets. Malgré tout, nous observons un arrondissement des extrémités des différents bâtonnets. Nous pouvons donc légitimement penser que, puisque la forme est conservée, la nature des différents plans de surface l'est également. La première caractéristique que nous sommes d'avancer afin d'expliquer ces observations est la nature fautive des bâtonnets, ce qui n'est pas le cas des morphologies dont nous venons d'étudier le comportement en température. Nous pouvons donc imaginer que ces défauts freinent les réorganisations structurales qui auraient du être engendrées par une élévation de la température préservant ainsi la structure et la forme de ces objets.



**Figure 2.61 :** Etude en température réalisée sur des particules bâtonnets de CeO<sub>2</sub> A) Avant recuit et B) après recuit.

Une étude plus complète mériterait d'être menée afin de regarder de plus près quel est l'impact de la température notamment sur les défauts structuraux que nous avons identifiés dans la structure initiale des bâtonnets. Néanmoins, nous avons montré grâce à l'étude du comportement des cubes et des octaèdres, que si nous voulons pouvoir relier les propriétés aux différences de morphologies, il nous faudrait nous limiter à de températures n'excédant pas 500°C. Au-delà en effet, les comportements devraient, exception faite des bâtonnets, être relativement similaires puisque présentant les mêmes plans de surface.

Ces préliminaires étant établis, nous allons maintenant passer à l'étude proprement dite de la réactivité de ces matériaux. La première partie de cette étude sera consacrée à la détermination de l'état de surface de nos matériaux ainsi qu'à la mesurée des surfaces spécifiques développées.

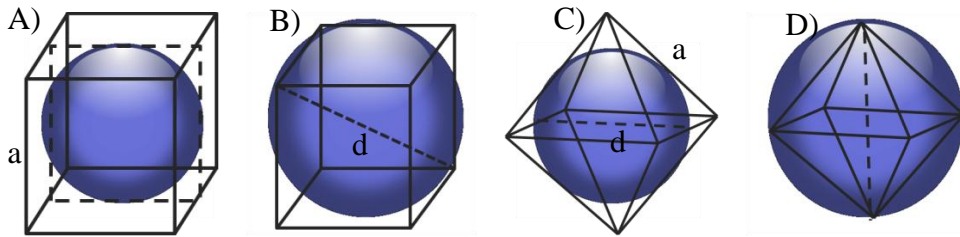
## II. 5) Réactivité des différents matériaux obtenus

**II. 5-1) Matériaux présentant une morphologie cubique et octaédrique.** Comme nous l'avons énoncé dans le chapitre 1, des études *ab-initio* ont montré qu'une modification de la réactivité est envisageable en fonction de la nature cristallographique des plans de surface des particules. Dans le cadre de cette étude nous avons synthétisé des objets modèles ne présentant qu'un seul type de plans en surface à savoir les plans {100} pour les cubes et les plans {111} pour les octaèdres. Notre démarche expérimentale nous permettra donc de vérifier si la nature cristallographique de ces surfaces joue un rôle sur la réactivité des objets.

Avant de réaliser cette étude, il nous faut déterminer les surfaces spécifiques de nos matériaux de morphologies contrôlées. Cette mesure donne en effet la surface réelle potentiellement réactive pour un objet lambda. Comme nous l'avons présenté dans la première partie, la taille des cristallites influant fortement sur leur réactivité, nous nous devons afin d'être cohérents et d'estimer les surfaces spécifiques de nos poudres pour distinguer les deux qui sont la taille et la morphologie. Une mesure de surface spécifique s'exprime en  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  et se calcule de la manière suivante :

$$S_{Spé} = \frac{\text{Surface réelle totale}}{\text{masse totale réelle}}$$

**II. 5-1.1) Calcul des surfaces spécifiques théoriques..** Nous avons déterminé par affinement FULLPROF la taille moyenne de cristallites assimilables à des sphères. Pour chacune des morphologies étudiées, deux cas limites sont donc envisageables, comme le montre la figure 2.62.



**Figure 2.62 :** Modèles utilisés pour déterminer les cas limites, du calcul de surfaces spécifiques pour des particules cubiques et octaédriques

Dans le cas du cube, figure 2.62A, le diamètre  $d$  de la sphère correspond à la longueur du cube de côté  $a$ . Figure 2.62B, ce diamètre correspond à la grande diagonale du cube. Nous pouvons donc déterminer les relations algébriques suivantes :

$$\text{Cas A : } \quad \underline{d = a} \quad \left\{ \begin{array}{l} S_{réelle} = 6 \times d^2 \\ m_{réelle} = \rho \times d^3 \end{array} \right\} = 6/(\rho \times d)$$

$$\text{Cas B : } \quad \underline{d = a \times \sqrt{3}} \quad \left\{ \begin{array}{l} S_{réelle} = 2 \times d^2 \\ m_{réelle} = \rho \times d^3 / 3 \times \sqrt{3} \end{array} \right\} = 6 \times \sqrt{3} / (\rho \times d)$$

Concernant les particules de morphologies octaédriques, le diamètre de la sphère  $d$  correspond figure 2.62C à la longueur de l'arête de la base de l'octaèdre tandis que figure 2.62D, ce même

diamètre correspond à la longueur pic à pic de l'octaèdre. À partir de ces données nous pouvons donc déterminer les relations algébriques suivantes :

$$\text{Cas C : } \underline{d = a} \quad \left\{ \begin{array}{l} S_{r\acute{e}elle} = 2 \times \sqrt{3} \times d^2 \\ m_{r\acute{e}elle} = \rho \times \sqrt{2}/3 \times d^3 \end{array} \right\} = 6 \times \sqrt{3} / (\sqrt{2} \times \rho \times d)$$

$$\text{Cas D : } \underline{d = 2 \times \sqrt{2} \times a} \quad \left\{ \begin{array}{l} S_{r\acute{e}elle} = \sqrt{3}/4 \times d^2 \\ m_{r\acute{e}elle} = d^3/24 \times \rho \end{array} \right\} = 6 \times \sqrt{3} / (\rho \times d)$$

$$\text{Dans tous les cas } \rho = \frac{(Z \times M)}{(a^3 \times N_a)} = 7,2 \text{ g.cm}^{-3} \quad \left\{ \begin{array}{l} M = 172,1188 \text{ g.mol}^{-1} \\ a = 5,411 \times 10^{-7} \text{ cm} \\ Z = 4 \\ N_a = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \end{array} \right.$$

À partir de ces relations, nous pouvons aisément quantifier un écart théorique sur la mesure de la surface spécifique de nos poudres de morphologies contrôlée. En reprenant les différentes tailles de cristallites évaluées par affinement FULLPROF, nous avons dressé le tableau suivant :

Morphologies	Taille des cristallites en nm	Surface spécifique borne inférieure en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	Surface spécifique borne supérieure en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	Mesure de surface spécifique expérimentale en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$
Octaèdres	25	40	55	35
Cubes	22	37	65	33

**Tableau 2.17 :** Comparaison des surfaces spécifiques théoriques et expérimentales de nos échantillons cubiques et octaédriques.

Nous observons dans tous les cas un bon accord expérimental/théorique avec la borne inférieure. La différence mesurée peut être imputée à un biais dans la mesure du par exemple à l'agglomération des particules. Nous constatons cependant que ces matériaux de morphologies différentes présentent malgré tout des surfaces spécifiques relativement similaires. Par cette approche, il est donc possible de mieux appréhender l'effet de la taille par rapport à leurs formes et ainsi de décoller l'influence de l'un et l'autre sur la réactivité de nos échantillons.

La similitude expérimentale/théorique souligne que les données recueillies, nous renseignent après affinement à l'aide du logiciel FULLPROF des diffractogrammes de rayons X, sur les valeurs du côté des cubes de  $\text{CeO}_2$  et de la longueur de l'arête de la base des octaèdres.

Elle indique de plus qu'un calcul théorique basé sur les données des expériences de DRX semble suffisant pour estimer dans un premier temps la surface spécifique de nos objets

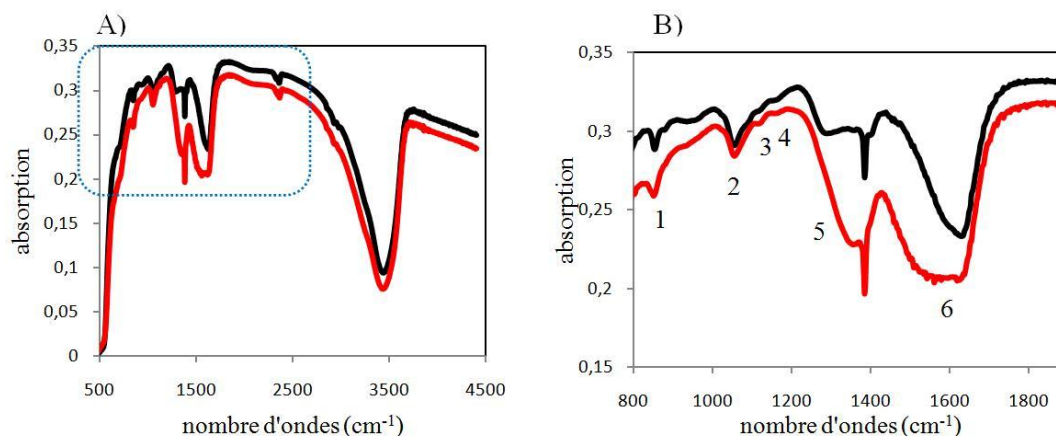
Tous les protocoles de synthèse présentés jusqu'alors ont été réalisés à basse température. Sachant que les oxydes à bases de cérium sont très sensibles à l'hydrolyse et à la carbonatation<sup>95</sup>, nous avons donc sondé par spectroscopie infrarouge, l'état de surface de nos composés. Une hydratation ou une carbonatation partielle de nos composés viendrait amplifier la perte de masse observée par analyse thermogravimétrique (ATG) et de ce fait, perturber notre analyse.

**II. 5-1.2) Spectroscopie infrarouge.** La spectroscopie infrarouge nous renseigne sur les modes vibratoires et rotationnels des molécules. Largement utilisée pour mettre en évidence les modes de vibration des molécules carbonées ou encore hydroxylées, elle est donc tout à fait adaptée dans le cas présent. Expérimentalement, cette étude a été réalisée en transmission à l'aide d'un spectromètre de type FT-IR Paragon 1000, Perkin-Elmer dans une gamme de nombres d'onde comprise entre 400 et 4500  $\text{cm}^{-1}$ . En ce qui concerne la préparation de l'échantillon, 5mg de produit ont été finement broyés avec 200 mg de bromure de potassium (KBr) afin de supprimer les effets de diffusion des gros cristaux. Par la suite, ce mélange a été compressé et une pastille translucide apte à l'étude a été obtenue. Les spectres expérimentaux sont présentés figure 2.63A.

L'allure globale des spectres infrarouges pour ces deux morphologies semble à première vue relativement identiques. En effet, malgré une résolution assez faible, nous observons sur les deux spectres vers 3500  $\text{cm}^{-1}$  une bande très large correspondant aux modes d'élongations  $\nu_{(\text{OH})}$  des hydroxydes libres absorbés en surface<sup>173</sup>.

Cependant, quelques disparités sont notables. Nous observons ainsi un phénomène d'absorption globalement plus important pour les octaèdres que pour les cubes.





**Figure 2.63 :** A) Spectres infrarouge obtenus sur des particules cubiques et octaédrique entre 500 et 4500  $\text{cm}^{-1}$   
B) entre 800 et 1900  $\text{cm}^{-1}$

— cubes

— Octaèdres

Nous remarquons pour les cubes l'absence d'une bande d'absorption vers 1360  $\text{cm}^{-1}$  et la présence d'une bande d'absorption beaucoup moins large vers 1600  $\text{cm}^{-1}$ . En raison de la complexité de l'allure des spectres entre 800 et 1800  $\text{cm}^{-1}$ , nous avons agrandi cette zone, figure 2.63B, afin de l'étudier. Nous avons pu observer les différents modes de vibrations répertoriés dans le tableau 2.18.

Groupements mis en jeu	Modes de vibration	Nombres d'onde (en $\text{cm}^{-1}$ )
Carbonates hydroxylés	$\Pi (\text{HCO}_3^-)$	828, 842
carbonates	$\Pi (\text{CO}_3^{2-})$	854, 856
Carbonates hydroxylés	$\nu (\text{HCO}_3^-)$	1022, 1045, 1599, 1613
carbonates	$\nu (\text{HCO}_3^-)$	1084, 1360, 1462, 1504, 1564
eau	$\delta (\text{OHO})$	1600, 1630

**Tableau 2.18**<sup>173-175</sup> : Différents modes de vibration des carbonates et de l'eau mis en évidence par spectroscopie infrarouge sur les cubes et les octaèdres de  $\text{CeO}_2$ .

L'un des domaines caractéristiques des carbonates est observable entre 800 et 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Les modes de vibration, notés 1, 2, 3 et 4, correspondent donc aux modes de vibration d'élongation et de déformation des groupements carbonates et carbonates hydroxylés<sup>174-175</sup>. La bande d'absorption fine observable à 1384  $\text{cm}^{-1}$  n'appartient pas aux composés étudiés. Elle est inhérente à la méthode expérimentale et peut-être attribuable à la préparation de l'échantillon (groupement  $-\text{CH}$  dû au nettoyage du porte-objet). La bande à 1360  $\text{cm}^{-1}$  noté 5, observable sur le spectre des octaèdres, peut être attribuée aux modes d'élongation des carbonates,  $\nu(\text{CO}_3^{2-})$ <sup>174</sup>. Enfin, la large bande observable entre 1500 et 1700  $\text{cm}^{-1}$  peut être scindée en deux parties : tout

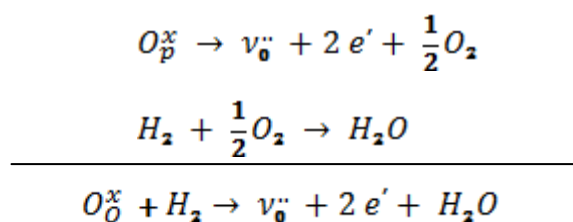
d'abord entre 1500 et 1650  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant aux modes d'élongation des carbonates et carbonates hydroxylés ainsi qu'aux modes de déformation des groupements hydratés <sup>174</sup>, puis entre 1650 et 1700  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant principalement aux modes de déformations de groupements hydratés  $\delta_{(OHO)}$  <sup>173-175</sup>.

Cette étude a donc mis en évidence des taux d'hydratation et de carbonatation plus important dans le cas de produits présentant une morphologie octaédrique par rapport aux produits présentant une morphologie cubique. Ces taux doivent induire des pertes de masse plus conséquentes dans le cas des matériaux premiers cités.

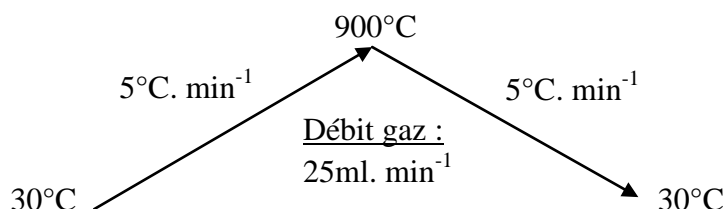
Nous allons donc maintenant évaluer la perte de masse de nos produits par analyse thermogravimétrique sous flux réducteur.

### II. 5-1.3) Analyse Thermogravimétrique (ATG).

Cette technique de caractérisation nous a permis de suivre l'évolution de la perte de masse de nos produits en fonction de la température, sous un flux gazeux de dihydrogène dilué dans un gaz neutre, l'argon. Le rapport massique utilisé a été le suivant  $(\text{Ar}/\text{H}_2)/(95/5)$ . Par ce principe, nous avons pu suivre en fonction de la température la réductibilité de nos matériaux. Le dihydrogène gazeux va interagir avec les atomes d'oxygène disponibles dans le matériau pour générer des molécules d'eau. Le bilan global de cette réaction peut-être résumé de la manière suivante



Nous allons donc observer si la nature cristallographique des plans de surface influe sur la capacité du matériau à libérer ses oxygènes lui conférant donc une réactivité particulière. Nous avons choisis les conditions expérimentales présentées ci-dessous :

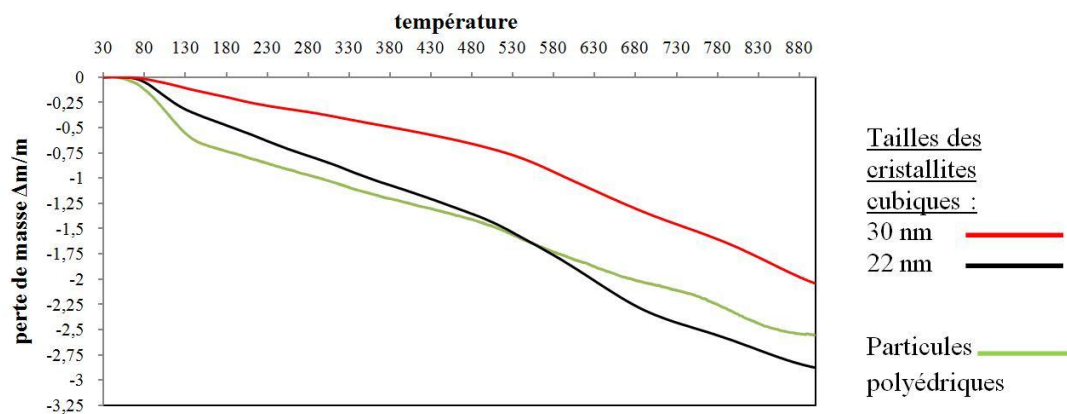


**Figure 2.64** : Conditions expérimentales utilisées lors des expériences en ATG

Afin d'être cohérents avec l'évolution en température de la morphologie de nos particules, nous scinderons l'évolution des courbes d'ATG présentées en deux : une première évolution  $\Delta m_1$  comprise entre 30°C et 500°C, correspondra à la réactivité propre des objets de formes particulières, puis une seconde évolution  $\Delta m_2$  comprise entre 500°C et 900°C rendra compte de la réactivité des particules de morphologie polyédrique.

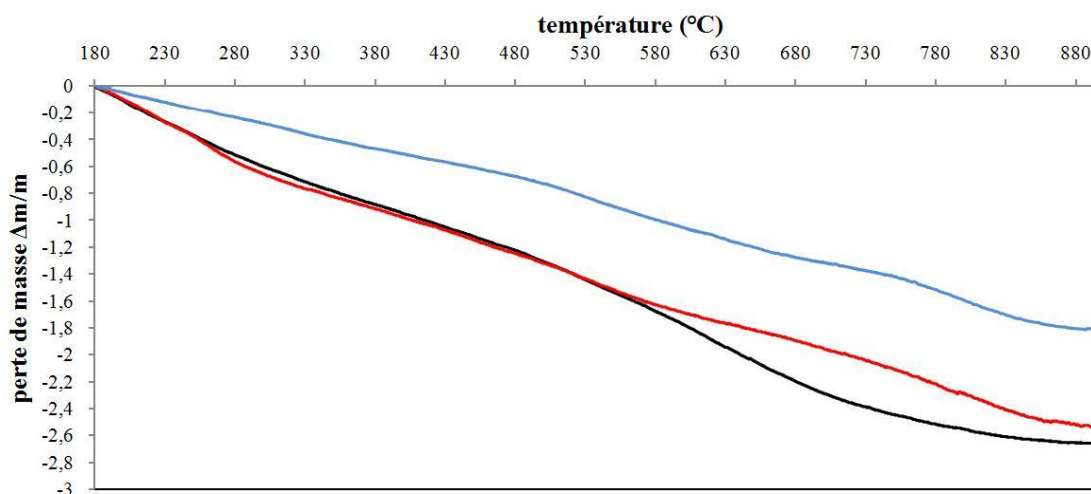
Cette gamme de températures significatives sera par ailleurs restreinte au domaine 180°C – 500°C. La littérature est en effet unanime sur le sujet et s'accorde à dire que les pertes observées pour des températures inférieures à 180°C correspondent principalement à l'eau physisorbée en surface des particules étudiées<sup>176-177</sup>. Nous allons donc redéfinir l'origine de nos courbes afin d'observer la réductibilité « réelle » de nos matériaux.

Nous présentons enfin figure 2.65 les courbes ATG correspondantes à des particules cubiques de différentes tailles. Nous y constatons une influence notable de la taille des particules sur les pertes de masse mesurées. Nous devons donc toujours garder à l'esprit ce paramètre lors des analyses que nous ferons des différentes courbes d'ATG. Enfin, il semblerait que les produits synthétisés par voie hydrothermale assistée par chauffage micro-ondes soient moins sensibles au phénomène d'hydratation de surface car la perte de masse pour des températures inférieures à 180°C est peu prononcée.



**Figure 2.65**: courbes ATG des particules cubiques de tailles différentes et cuboctaédriques

L'analyse ATG de particules cubiques et octaédriques est présentée sur la figure 2.66 et résumée dans le tableau 2.19. Nous observons des pertes massiques plus ou moins continues en fonction de la température et aucune différence forte n'est observée entre les cubes et les octaèdres de  $\text{CeO}_2$  dans le domaine de température compris entre 180 et 500°C.



**Figure 2.66 :** Courbes ATG obtenues pour des particules présentant des morphologies cubiques et octaédriques recalées à 180°C afin de s'affranchir des pertes de masses liées à l'eau physisorbée en surface des particules. La courbe rouge est associée à la perte de masse des particules octaédriques. La courbe noire est associée à la perte de masse des particules cubiques. La courbe bleue est associée à la perte de masse de particules cuboctaédriques

Echantillons	$\Delta m_1$ (%o massique)	$\Delta m_2$ (%o massique)
Cubes	-1,53	-1,42
Octaèdres	-1,77	-1,27

**Tableau 2.19 :** Récapitulatif des différentes pertes de masse observées par ATG

Cependant, d'après les mesures de surfaces spécifiques, nous savons que  $S_{\text{surfaces spécifiques cubes}} < S_{\text{surfaces spécifiques octaèdres}}$ . De plus, nous savons d'après l'étude par spectroscopie infrarouge que les particules octaédriques présentent des taux d'hydratation et de carbonatation supérieurs. En modifiant l'origine de nos courbes nous avons pu nous affranchir de la perte de masse engendrée par l'eau physisorbée. Ce même procédé n'est en revanche pas possible pour le phénomène de la décarbonatation qui n'intervient qu'à plus hautes températures (vers 300°C)<sup>178</sup>. Nous devons donc en tenir compte dans l'interprétation de nos courbes ATG.

De ce fait, même si nous n'observons aucune différence majeure entre ces deux courbes, il semble que le matériau présentant des particules cubiques soit légèrement plus réactif que le

matériau présentant des particules octaédriques. Ces observations expérimentales sont en accord avec les différentes approches théoriques de la littérature montrant une réactivité accrue des plans {100} par rapport aux autres types de plans<sup>92-94</sup>.

Cette première analyse a donc confirmé l'importance de la taille des particules sur la réactivité de ces matériaux mais elle a aussi souligné une contribution, certes mineure, de la morphologie sur la réactivité des ces objets. Malgré tout, quelles que soient soit la taille et la morphologie des cristallites, ces matériaux possèdent de réelles réactivités pouvant être très intéressantes dans le domaine de la catalyse hétérogène par exemple en comparaison de particules classiques de CeO<sub>2</sub>, figure 2.66.

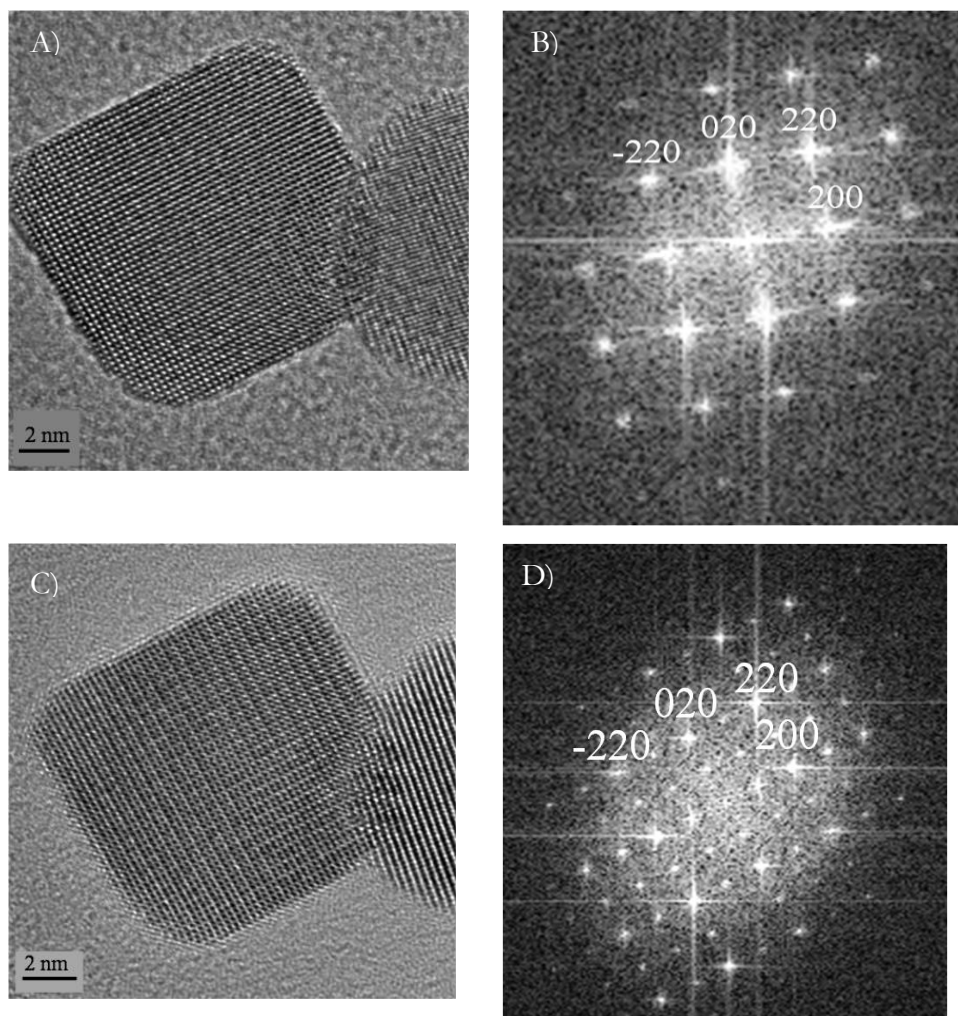
Nous allons maintenant essayer d'identifier les phénomènes microscopiques à l'origine de ces propriétés macroscopiques. Pour cela, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux particules cubiques de CeO<sub>2</sub>. Cette étude a été réalisée par microscopie *in-situ*, tout d'abord à Bordeaux (33) puis en collaboration avec Suzanne Giorgio et Claude Henry au Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille, CINaM (13).

#### **II. 5-1.4) Le processus de réduction à l'échelle microscopique.**

L'étude par MET *in-situ* menée à Bordeaux a été simple mais essentielle. Comme nous l'avons précédemment expliqué, l'image obtenue par HRTEM est due à l'interaction entre les particules du matériau étudié et le faisceau d'électrons. En focalisant suffisamment le faisceau d'électrons sur une zone très localisée de l'échantillon, nous pouvons reproduire artificiellement un environnement réducteur. En effet, par essence le faisceau d'électrons est électro-donneur donc réducteur. Cette interaction forcée avec les atomes de cérium constitutifs de notre matériau va favoriser la réduction  $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ . De plus, une intense focalisation du faisceau d'électrons sur une zone localisée va provoquer un gradient de température pouvant atteindre localement 150°C-200°C.

Nous pouvons observer sur la figure 2.67A une particule cubique isolée. Sa transformée de Fourier associée à l'image est présentée figure 2.67B. Elle correspond à un axe de zone <100> similaire à celui montré figure 2.7. Lors de l'exposition au faisceau d'électrons focalisé, des tâches supplémentaires, dites de sur-structure, apparaissent sur la transformée de Fourier (figure 2.67D). Ce réseau de sur-structure se formant avec un doublement du paramètre de maille de la structure initiale est attribué à l'apparition d'un sous réseau organisé de lacunes d'oxygène correspondant à l'apparition de cérium III dans la structure des particules observées. En ce qui concerne le faciès de la particule, figure 2.67C, aucune modification majeure n'a été observée. Nous pouvons donc

en conclure que le phénomène de réduction de la  $\text{CeO}_2$  est accompagné par la formation d'un sous réseau organisé de lacunes d'oxygène pouvant être imputé à deux phénomènes la température et/ou le faisceau d'électrons.



**Figure 2.67 :** Clichés de MEHR montrant l'évolution d'une particule cubique soumise à un faisceau d'électrons concentré A) cliché avant focalisation intense du faisceau B) la transformée de Fourier correspondante C) cliché pendant la focalisation du faisceau et D) transformée de Fourier correspondante

Des études plus précises de ce phénomène de réduction à l'échelle microscopique, voire nanoscopique, ont en outre déjà été réalisées, notamment par l'équipe de Crozier *et al*<sup>179-181</sup>. L'outil de choix pour observer ce genre de processus est la MET environnementale ou ETEM. Cette technique de microscopie consiste à soumettre un échantillon à un flux gazeux, ici réducteur, et observer *in-situ* les modifications engendrées par l'interaction entre ce flux gazeux l'échantillon.

L'équipe de Crozier a notamment à sa disposition un microscope leur permettant de coupler observations environnementales et analyses chimiques par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS). Ils ont ainsi montré que des particules de  $\text{CeO}_2$  soumises à un flux d' $\text{H}_2$  se réduisaient en créant dans un premier temps un réseau ordonné de lacunes d'oxygène (apparition d'un réseau de sur-structure similaire à celui présenté précédemment) puis une transition de phase  $\text{CeO}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3$  à  $700^\circ\text{C}$  sous flux réducteur<sup>179-181</sup>.

Nous avons donc initié une collaboration avec le CINaM afin de reproduire le même genre d'expérience à quelques détails près. Les expériences que nous allons présenter dans ce qui suit ont en effet été réalisées à température ambiante. Mais la plus grosse différence réside dans la possibilité offerte par le microscope du CINaM de procéder à la réoxydation de l'échantillon par l'envoi d'un flux d'oxygène dans la cellule environnementale du MET. Nous aurons donc la possibilité de suivre *in-situ* un cycle d'oxydoréduction.

L'appareillage expérimental utilisé à Marseille est composé d'une cellule environnementale qui permet de faire circuler un flux gazeux d'une pression de 4 mbars dans notre cas de dioxygène ( $\text{O}_2$ ) tout d'abord, puis de dihydrogène ( $\text{H}_2$ ) et enfin de nouveau de dioxygène ( $\text{O}_2$ ), afin de simuler un cycle d'oxydoréduction.

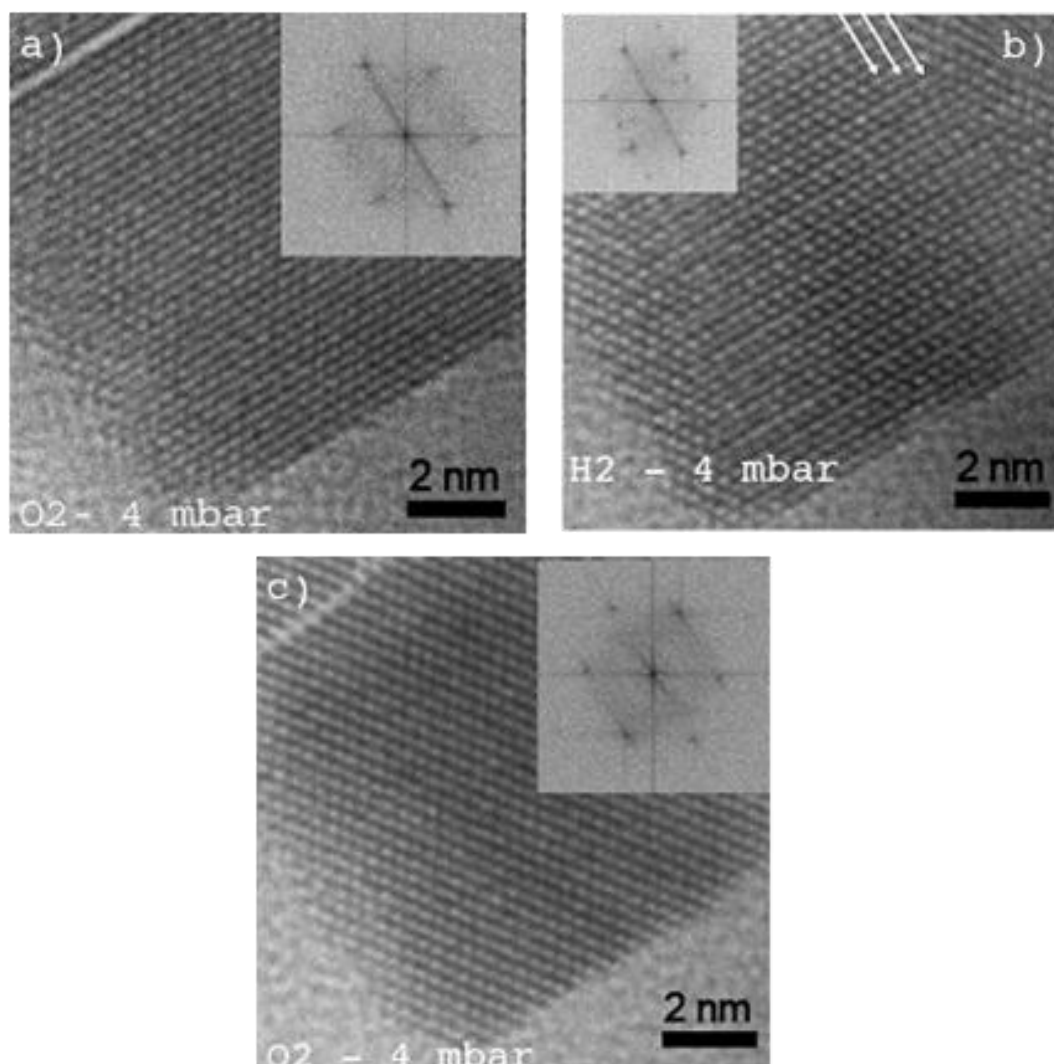
Les résultats obtenus sont présentés figure 2.68. Nous observons tout d'abord sous un flux gazeux de dioxygène figure 2.68A, une particule cubique de  $\text{CeO}_2$  orientée suivant une direction [110] (Cf. cliché de diffraction électronique présenté en insert). Le bord de la particule en bas à droite correspond à un plan {100}, tandis que la face latérale moins bien définie peut-être attribuée à un plan de type {110}.

Sous flux réducteur de dihydrogène, figure 2.68B, plusieurs phénomènes sont observés. Tout d'abord, l'apparition d'un réseau de sur-structure sur le cliché de diffraction électronique avec une distance réticulaire double de la distance inter-réticulaire des plans {220} de la structure initiale (tâche cerclée de blanc sur le cliché de diffraction).

Cette organisation est due à la formation d'une phase de type  $\text{CeO}_{2-x}$  en surface qui induit par diffusion anionique un arrangement régulier des lacunes d'oxygène. Nous observons de plus une meilleure définition de la face latérale par rapport à la figure 2.68A tandis que le bord de la particule en bas à droite ne semble subir aucune modification particulière.

Enfin, après quelques secondes de ré-oxydation sous flux de dioxygène figure 2.68C, nous constatons que la signature de la sur-structure n'est plus visible sur le cliché de diffraction et que

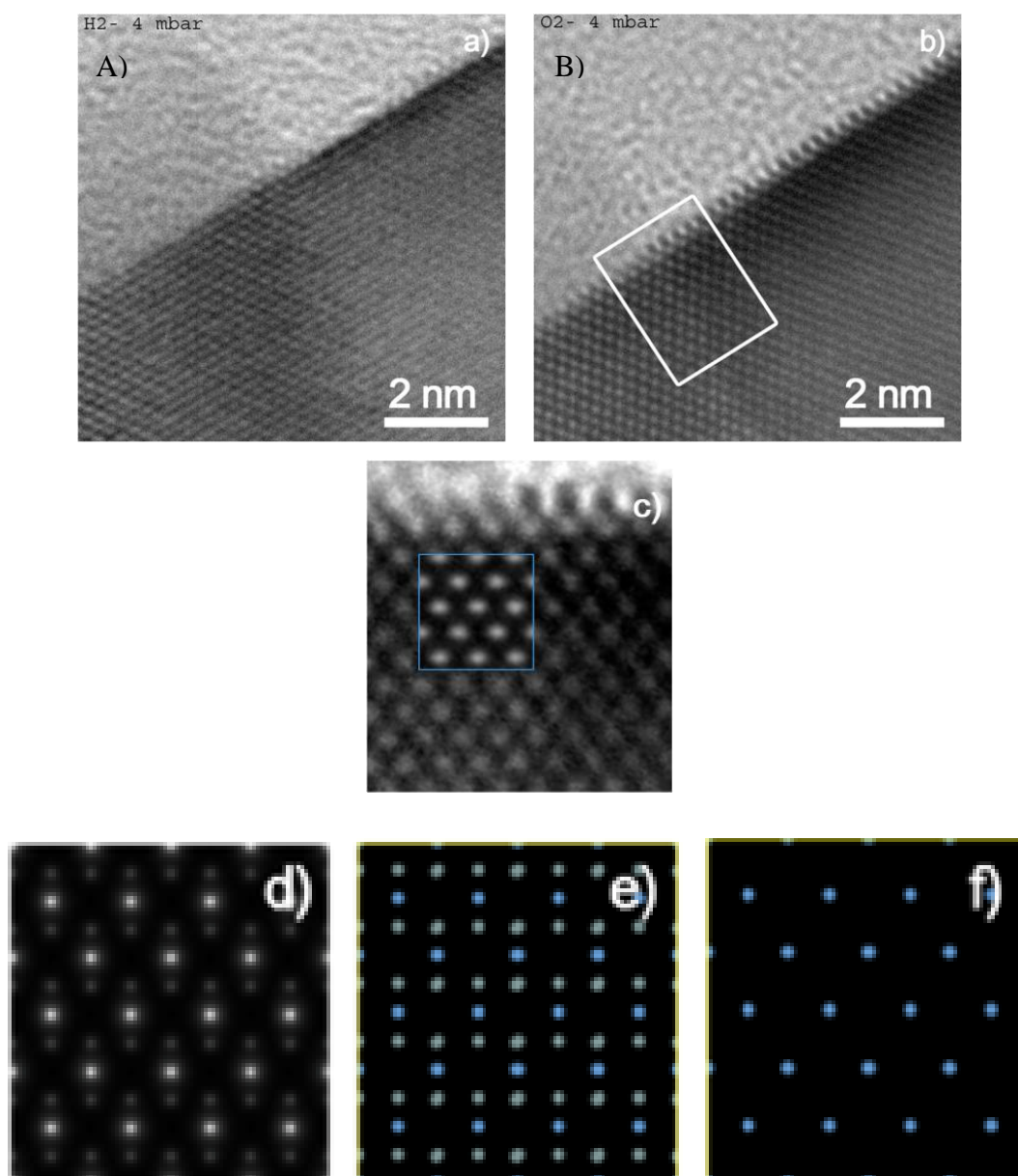
les faces de la particule semblent présenter des contrastes légèrement différents de ceux de la figure 2.68A.



**Figure 2.68 :** Clichés de MEHR issus de la séquence *in-situ* A) particule cubique avant réduction B) particule cubique après réduction et C) particule cubique après ré-oxydation. En insert sont présentés les clichés de diffraction correspondants. Les flèches de la figure B indiquent les positions des franges de Moiré.

Nous nous sommes alors plus particulièrement intéressés à l'évolution d'une des faces  $\{001\}$  d'un cube orienté dans une direction  $[110]$ . Cette observation a mis en évidence, au cours du processus de ré-oxydation figure 2.69B, l'apparition d'une couche atomique en surface non observable sous environnement réducteur (figure 2.69A). A partir de cette observation et du cliché de microscopie simulé figure 2.69C, nous avons attribué cette couche à des atomes d'oxygène (contraste sombre), ou plus exactement à des colonnes atomiques d'oxygène en surface.





**Figure 2.69 :** *Suivi in-situ, par MET environnementale, d'une surface  $\{100\}$  d'un cube de  $\text{CeO}_2$  orienté dans une direction  $[110]$  A) réduit sous 4 mbar de dihydrogène, B) ré-oxylé sous 4 mbar de dioxygène, et C) zoom de la surface après ré-oxylation corrélé avec une simulation MEHR (les contrastes blancs et noirs correspondant respectivement aux atomes de cérium et d'oxygènes). D) Potentiel projeté correspondant aux atomes de cérium, E) position des atomes (cérium bleu, oxygène gris) suivant la direction  $[110]$ , F) position des atomes de cérium dans la maille  $\text{CeO}_2$  orienté suivant une direction  $[110]$ .*

Plusieurs hypothèses sont envisageables afin d'interpréter l'apparition d'une couche atomique supplémentaire d'atomes d'oxygène :

- La première d'entre elles est d'ordre purement expérimental. Est-il possible que les diverses sollicitations auxquelles a été soumis le cube de  $\text{CeO}_2$  lui ait permis de mieux s'orienter par rapport au faisceau d'électrons ? Il nous serait ainsi possible de mieux imager la surface des particules et d'éventuellement observer ces colonnes atomiques d'oxygène.

- La création d'un réseau organisé de lacunes d'oxygène sous flux réducteur pourrait également favoriser un réarrangement de la structure anionique de la face  $\{001\}$ <sup>179-181</sup> de la particule. Les contrastes moins bien définis de la face, figure 2.68A, pourraient éventuellement signifier une moins bonne organisation atomique, nous empêchant d'imager la terminaison anionique de la face.

- Enfin, une dernière hypothèse, qui paraît peut-être la plus tangible, consiste à penser que l'état de surface carbonaté des cubes de  $\text{CeO}_2$  (Cf. figure 2.63) viendrait brouiller les contrastes de la surface des cubes. Le cycle d'oxydo-réduction subi par la particule aurait alors permis de désorber ces espèces, rendant ainsi l'observation de la surface des particules plus aisée.

Même si nous ne sommes pas en mesure de conclure sur l'une ou l'autre de ces hypothèses, nous constatons cependant que le matériau tend à réorganiser sa microstructure au cours d'un cycle d'oxydoréduction. Cette étude a également confirmé la création d'un réseau organisé de lacunes d'oxygène au cours du processus de réduction mais elle n'a pas mis en évidence la formation d'une phase de type  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , comme l'atteste les travaux de Crozier *et al*<sup>179-181</sup>. Cette non-observation peut être attribuée au fait que cette étude a été réalisée à température ambiante et non en fonction de la température.

**II. 5-2) Réactivité des matériaux présentant une morphologie bâtonnets** D'après l'étude MEHR, l'axe des bâtonnets est suivant une direction  $\langle 110 \rangle$  avec des plans  $\{100\}$  et  $\{111\}$  et  $\{110\}$  en surface. Ces mêmes plans apparaissent dans les cubes et les octaèdres. Malgré tout, le caractère poly-cristallin, et donc la présence de défauts, peut suggérer une réactivité différente de celle de ce genre de morphologies.

Afin d'être le plus rigoureux possible dans notre raisonnement, nous allons adopter la même démarche que précédemment, à savoir détermination de la surface spécifique théorique des bâtonnets, caractérisation de leur état de surface par spectrométrie infrarouge et enfin l'analyse de leur réactivité par des expériences d'ATG

**II. 5-2.1) Calcul des surfaces spécifiques théoriques..** Les bâtonnets obtenus par synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-ondes peuvent être assimilés à des cylindres de différents rayons  $r$  et hauteur  $h$ . Dans le cas présent, la taille des cristallites, déterminée par affinement FULLPROFF, n'est pas pertinente du fait de la non mono-cristallinité des particules. Cette approche théorique sera donc directement corrélée à l'étude par MET. Le volume et l'aire d'un cylindre sont donnés par les relations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathcal{A} = 2 \times \pi \times r \times (r + h) \\ \mathcal{V} = \pi \times h \times r^2 \end{array} \right\}$$

Nous en déduisons à partir de ces formules, la surface spécifique d'un cylindre telle que :

$$\left\{ \begin{array}{l} S_{réelle} = 2 \times \pi \times r \times (r + h) \\ m_{réelle} = \pi \times h \times r^2 \times \rho \end{array} \right\} = (2 \times (r + h)) / (\rho \times h \times r)$$

T (°C)	t (min)	Tailles mesurées par MET (section × longueur) en nm	Surface spécifique minimum m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	Surface spécifique maximum m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	Mesure de surface spécifique expérimentale en m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>
110,120	45	(5-11) × (30-70)	29	64	non mesurée
140	45	(8-12) × (35-175)	24	43	non mesurée
150	45	(15-25) × (55-280)	12	23	72
180	2	(10-30) × (70-300)	10	31	non mesurée
180	25	(13-23) × (80-350)	12	24	non mesurée
170	45	(10-30) × (116-400)	10	30	non mesurée

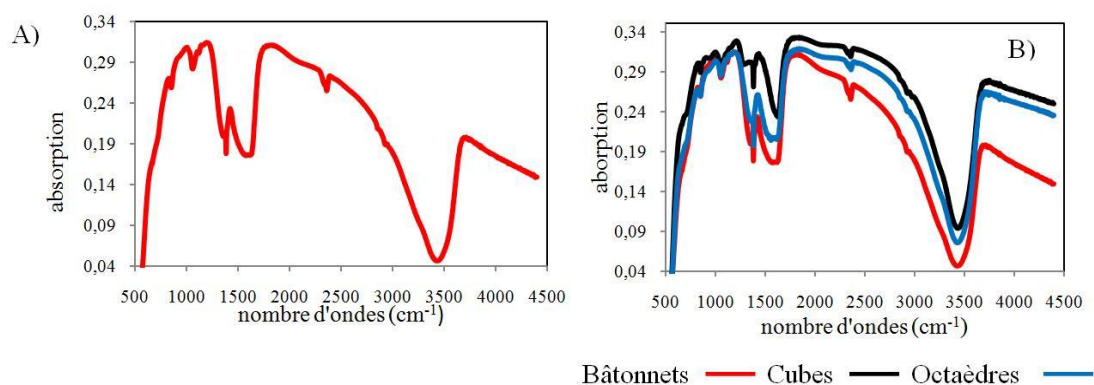
**Tableau 2.20 :** Récapitulatif des différentes surfaces spécifiques calculées pour une morphologie bâtonnet

Nous présentons dans le tableau 2.20 l'estimation théorique des surfaces spécifiques réalisée sur les différentes tailles de bâtonnets obtenues. Hormis pour les températures de 110 et 120°C, l'intervalle des surfaces spécifiques calculé est compris entre 10 et 40 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Nous avons donc des matériaux à faibles surfaces spécifiques théoriques.

Comme nous l'observons, il existe un écart important entre la mesure expérimentale et l'approche théorique. Or nos particules présentent un grand nombre de défauts en surface ce qui doit fausser les valeurs mesurées. Une détermination expérimentale correcte de la surface spécifique semble de ce fait compliquée à mettre en œuvre. Nous utiliserons donc le calcul théorique à partir des distributions en tailles estimées par MET.

Tout comme dans le cas des particules cubiques, nous allons commencer par caractériser l'état de surface de ces matériaux par spectrométrie infrarouge avant d'étudier par ATG leur réactivité.

**II. 5-2.2) Spectroscopie infrarouge..** Nous avons utilisé la même démarche expérimentale que précédemment et le résultat obtenu est illustré figure 2.70.



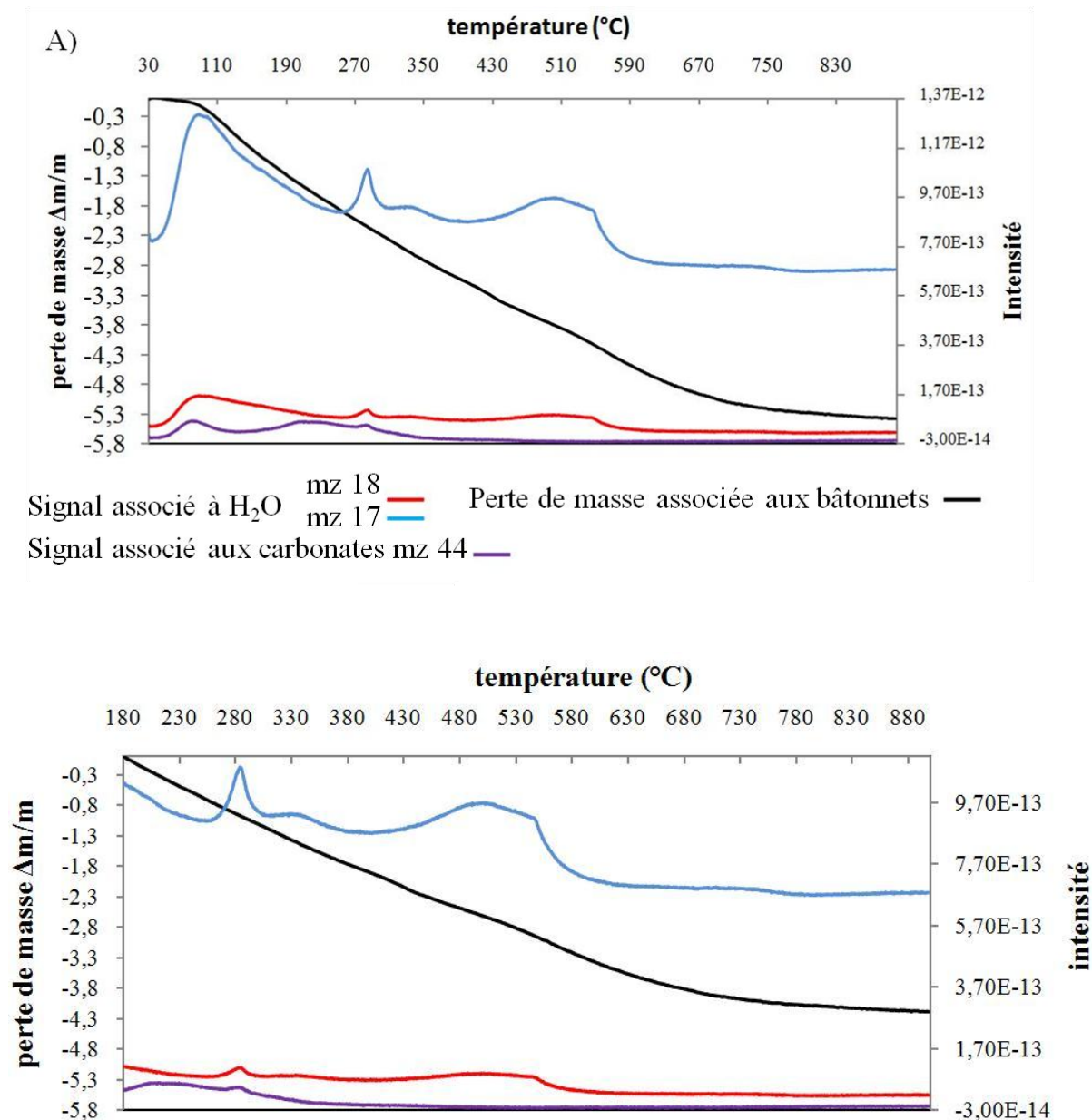
**Figure 2.70 :** A) Spectres infrarouges de bâtonnets de  $\text{CeO}_2$ , B) Comparatif des différents spectres infrarouges réalisés..

Nous observons figure 2.70A le spectre infrarouge obtenu pour un matériau présentant une morphologie bâtonnet. En comparant ce spectre à ceux déjà présentés figure 2.63, nous constatons la présence des mêmes groupements. La seule différence notable est l'absorbance qui met en évidence que ces particules sont plus hydratées et carbonatées<sup>173-175</sup>.

Nous allons donc maintenant regarder l'évolution de leurs pertes de masse en ATG.

**II. 5-2.3) Analyse Thermogravimétrique (ATG)** Le résultat ATG obtenu pour des particules présentant une morphologie bâtonnet est présenté figure 2.71. Cette étude a été couplée à un spectromètre de masse afin de visualiser les espèces générées pendant la réduction sous flux d'argon/hydrogène (5%).

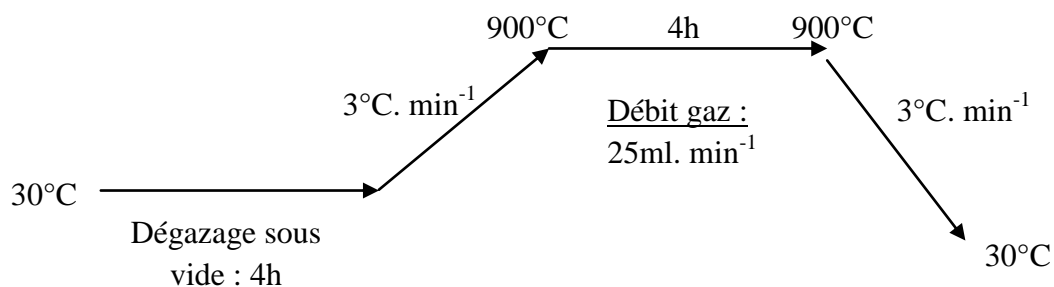
Nous observons après correction de l'origine, figure 2.71B, à peu près 4,3% de perte de masse à 900°C, soit une perte de masse deux fois plus importante par rapport aux particules cubiques et octaédriques (Cf. figure 2.66). Grâce au suivi réalisé par spectrométrie de masse nous voyons que le produit perd majoritairement de l'eau quelle que soit la température. Nous constatons la présence de deux pics à 280°C et 510°C dus aux fortes interactions oxygène-hydrogène. Il est bon de noter que la perte de carbonates est observée mais qu'elle reste mineure par rapport à la perte d'eau.



**Figure 2.71 :** Courbe ATG obtenue pour des bâtonnets de  $CeO_2$  dans un domaine de température compris A) entre  $30^\circ C$  à  $900^\circ C$  et B) entre  $180^\circ C$  et  $900^\circ C$

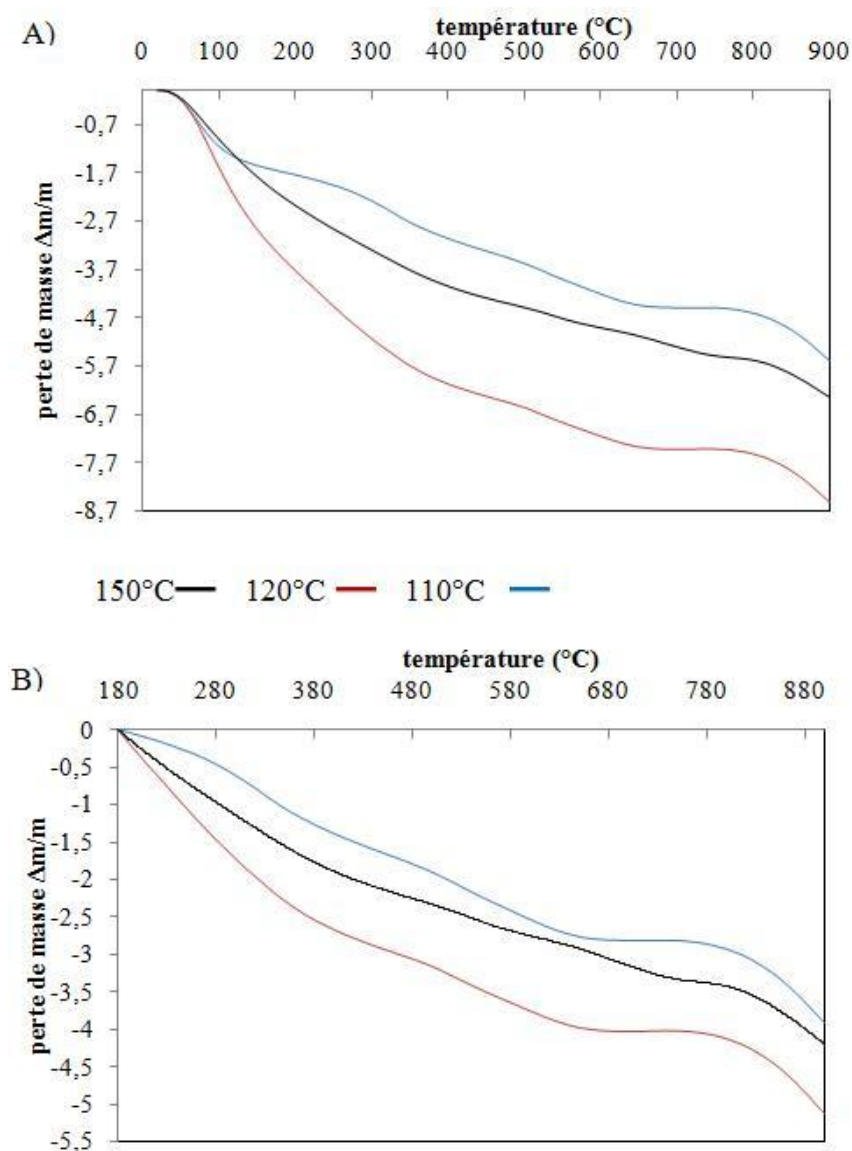
Les bâtonnets présentent donc une réactivité accrue par rapport aux autres morphologies testées jusqu'à présent. Nous avons alors décidé de pousser un peu plus loin l'étude de cette morphologie en regardant l'influence de certains paramètres de synthèse. Ce travail a été réalisé en collaboration avec Philippe Dagault du centre de ressources d'analyse thermique de l'ICMCB.

Nous avons choisi les conditions expérimentales présentées ci-dessous :



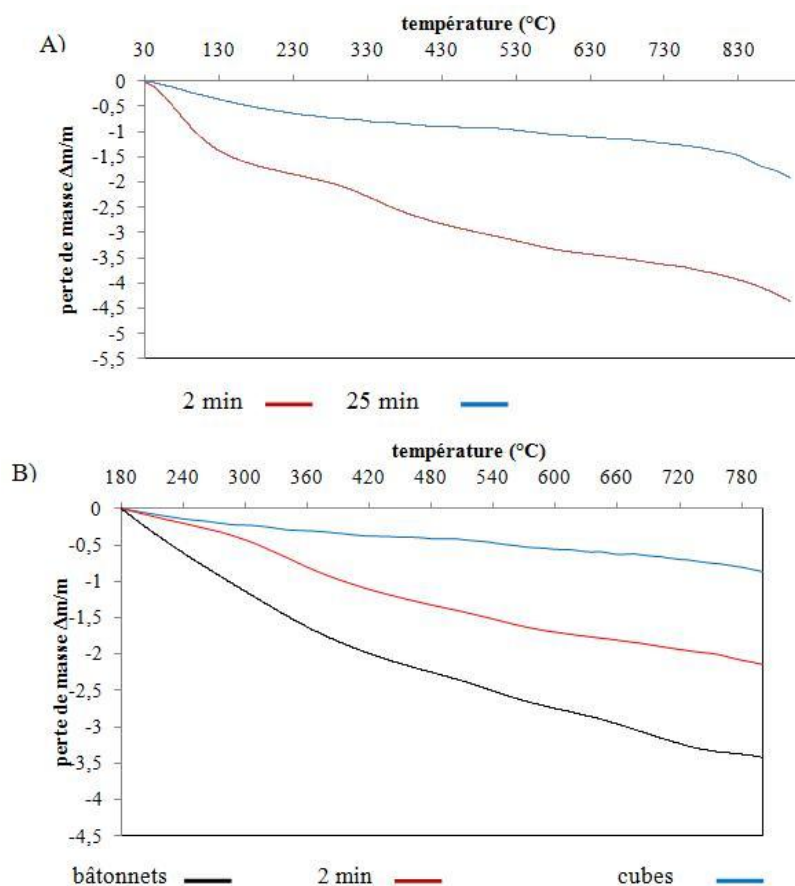
**Figure 2.72** : Mode opératoire utilisé pour les expériences ATG présentées ci-après

Nous avons tout d'abord regardé l'influence de la température de synthèse (Cf. figure 2.73). Les différentes valeurs de pertes de masse observées pendant cette étude sont récapitulées tableau 2.22. Malgré les différences constatées sur ces courbes, la température de synthèse ne semble pas agir de façon drastique sur la réactivité des bâtonnets. En effet, quelque soit le type de morphologies le potentiel de réductibilité maximum de  $\text{CeO}_2$  est le même et vaut 4,64% de perte de masse (correspondant à une transition de type  $\text{CeO}_2 \rightarrow \text{CeO}_{1,5}$ ). Les pertes de masse supérieures à 4,64% peuvent donc être attribuées à des espèces adsorbées en surface telles que des carbonates.



**Figure 2.73 :** Courbes ATG obtenues sous flux  $Ar/H_2$  (5%) pour différentes températures de synthèse 100°C, 120°C et 150°C A) 30°C-900°C B) 180°C-900°C

Les courbes ATG obtenues pour les produits présentant différents temps de synthèse, sont présentées figure 2.74. Nous savons expérimentalement, qu'une modification du temps de synthèse induit un mélange de morphologie cubes/bâtonnets. Ces courbes ATG traduisent donc l'évolution pouvant exister entre la courbe ATG obtenues pour des bâtonnets purs des et cubes purs comme l'atteste la figure 2.74.

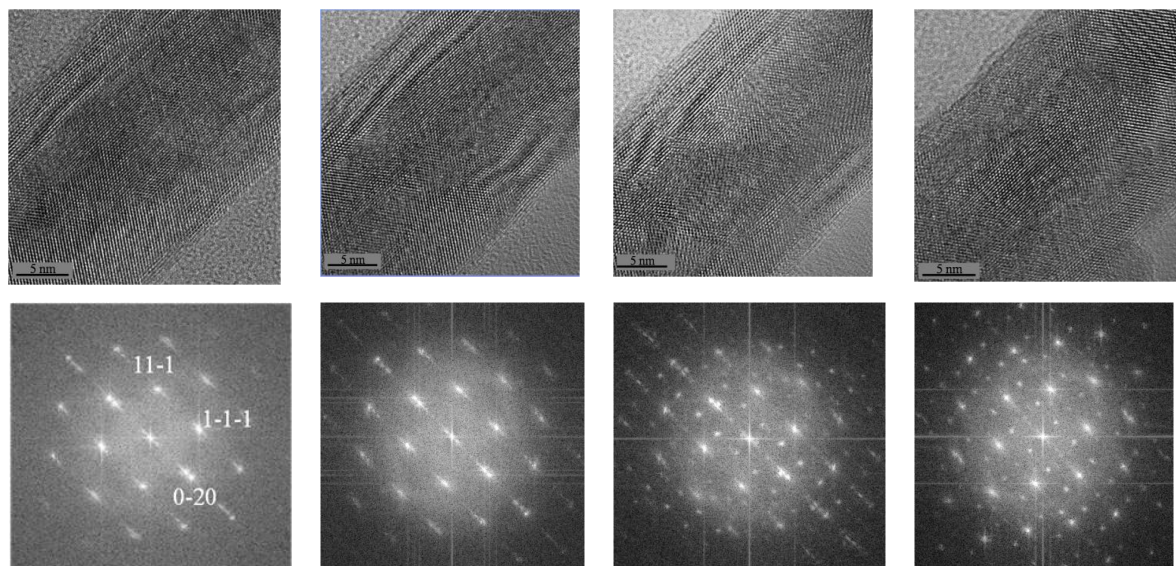


**Figure 2.74 :** Courbes ATG obtenues en modifiant le temps de synthèse des particules sur la base d'un protocole permettant d'obtenir des bâtonnets A) 180 $^{\circ}\text{C}$ -900 $^{\circ}\text{C}$  et B) Comparatif entre les courbes obtenues en modifiant le temps de synthèse et les bâtonnets obtenus à 150 $^{\circ}\text{C}$ .

Ainsi malgré les nombreux protocoles de synthèse existant pour la synthèse de bâtonnets se traduisant par différentes tailles de cristallites et de particules, cela ne semble jouer aucun rôle sur la réactivité de ces objets. Les différentes fluctuations observées pouvant s'expliquer par des taux d'hydratations et de carbonatation différents. Malgré tout, les matériaux présentant une morphologie bâtonnet sont plus réactifs et il nous a donc semblé intéressant d'étudier *in-situ* les phénomènes microscopiques mis en jeu au cours du processus de réduction afin de les comparer à ceux observés pour des particules cubiques.

Nous avons réalisé le même type d'expérience que celle décrite pour les particules cubiques de  $\text{CeO}_2$  à savoir, la réduction sous le faisceau d'électrons d'une zone d'un bâtonnet. Le résultat obtenu en fonction du temps d'exposition sous le faisceau est présenté figure 2.75.





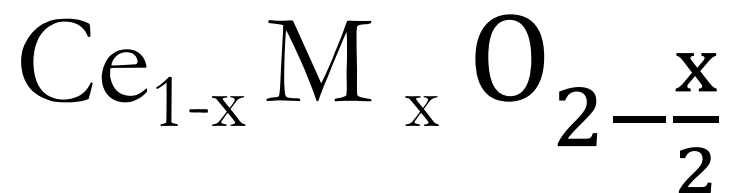
**Figure 2.75 :** Clichés MEHR et leurs transformées de Fourier associées montrant l'évolution de la microstructure d'un bâtonnet en fonction du temps d'exposition sous le faisceau d'électrons

Nous observons distinctement sur les clichés MEHR des franges de modulation de contraste qui traduisent des réorganisations de la structure des bâtonnets malgré une conservation de la morphologie. Au début de l'observation, la particule présente un axe de zone  $\langle 110 \rangle$ , les tâches de diffraction correspondent donc aux plans  $\{111\}$  et  $\{100\}$ . Nous observons par ailleurs la structure caractéristique d'un cliché de diffraction d'un bâtonnet avec le doublement de certaines tâches très proches (Cf. chapitre II-2).

Par la suite, sous l'effet du faisceau d'électrons, nous voyons apparaître sur l'image des lignes diffuses pouvant être assimilées à des franges de Moiré, c'est-à-dire à la superposition de deux réseaux organisés. En même temps et comme dans le cas des particules cubiques, des tâches supplémentaires sont observées sur la transformée de Fourier associée à la figure 2.78C. Elles mettent en évidence, l'apparition d'un réseau de surstructure de lacunes d'oxygène dans le matériau. Au final, nous observons un cliché de diffraction avec un réseau de surstructure présentant un paramètre de maille multiple de celui de la structure initiale de  $\text{CeO}_2$ . Par ailleurs, les tâches initialement doublées, voire triplées dans certains cas, sont maintenant mieux définies traduisant par là même une réorganisation du bâtonnet au profit d'une structure moins fautée.

Cette étude a tout d'abord mis en évidence que la nature des plans de surface des bâtonnets, identiques à ceux des cubes et des cuboctaèdres, ne suffit pas à expliquer l'amélioration de la réactivité de ces objets (Cf. chapitre 2.2). Par ailleurs, nous avons vu que les bâtonnets tendent à réorganiser leur microstructure au cours du processus de réduction. Il serait donc intéressant de voir l'influence d'un cycle oxydoréduction sur ces particules et ainsi constater si ce " désordre organisé " contribue à cette réactivité exacerbée.

# DEUXIÈME PARTIE



**SOMMAIRE**  
**CHAPITRE III**

III) Influence de dépôt de métaux précieux en surface de particules de CeO <sub>2</sub> de morphologies contrôlées	146
III. 1) Approche bibliographique	146
III. 2) Approche expérimentale	149
III. 2-1) <u>Synthèse de matériaux Au/CeO<sub>2</sub> par déposition-précipitation</u>	149
III. 2-2) <u>Analyse élémentaire.</u>	150
III. 3) Etude de l'interface Au/CeO <sub>2</sub>	153
III. 3-1) <u>Au/CeO<sub>2</sub> cubes</u>	153
III. 3-2) <u>Au/CeO<sub>2</sub> octaèdres et polyèdres</u>	155
III. 3-3) <u>Au/CeO<sub>2</sub> bâtonnets.</u>	157
III. 4) Etude <i>in-situ</i> en fonction de la température	160
III. 4-1) <u>Matériaux Au/CeO<sub>2</sub> Polyèdres</u>	160
III. 4-2) <u>Matériaux Au/CeO<sub>2</sub> Cubes</u>	164
III. 4-3) <u>Matériaux Au/CeO<sub>2</sub> Bâtonnets.</u>	166
III. 5) Etude des propriétés de réactivité	171
III. 5-1) <u>Approche théorique</u>	171
III. 5-1.1) <u>Application au support CeO<sub>2</sub></u>	172
III. 5-1.2) <u>Application au métal précieux : l'or</u>	174
III. 5-2) <u>Démarche expérimentale</u>	175
III. 5-3) <u>Discussion sur la décomposition de l'isopropanol</u>	176
III. 5-3.1) <u>Matériaux CeO<sub>2</sub> de morphologies contrôlées</u>	176
III. 5-3.2) <u>Matériaux Au/CeO<sub>2</sub> de morphologies contrôlées</u>	181

### III) Influence du dépôt de métaux précieux en surface des particules de CeO<sub>2</sub> de morphologies contrôlées

#### III. 1) Approche bibliographique

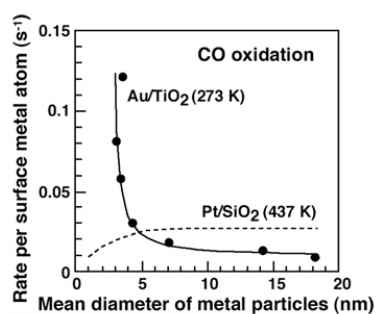
La problématique générale de notre étude repose sur la compréhension des phénomènes responsables des propriétés de réactivité de matériaux de type M/MO<sub>x</sub>, à l'échelle microscopique voire nanoscopique. Dans la première partie de ce manuscrit, nous avons étudié l'influence de la morphologie sur la réactivité du support CeO<sub>2</sub>. Ce chapitre sera donc consacré à la synthèse, à la caractérisation et à la compréhension des phénomènes régissant les propriétés des matériaux de type M/MO<sub>x</sub>.

De nombreuses voies ont été développées afin d'accroître la réactivité de matériaux oxydes et l'une des voies les plus répandue est le dépôt de métaux précieux en surface de ceux-ci. Par ce procédé, les interactions solide/gaz sont favorisées et selon le métal déposé, une sélectivité réactionnelle est envisageable. Pour ce faire, différents types de métaux précieux sont utilisés. Le catalyseur de Lindlar est par exemple un catalyseur à base de palladium déposé sur un carbonate de calcium, très actif dans l'hydrogénation des alcynes en alcènes<sup>182</sup>. En outre, le palladium<sup>34, 43-45</sup> est l'un des métaux précieux utilisé dans les matériaux constitutifs des pots catalytiques avec le platine<sup>40-41, 43-44</sup> et le rhodium<sup>42-43</sup>.

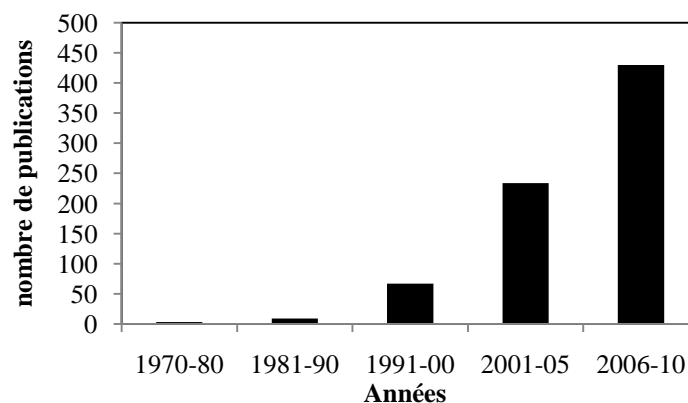
L'utilisation de ces métaux permet d'obtenir des sélectivités réactionnelles intéressantes mais ils ne sont généralement efficaces qu'à des températures supérieures à 400°C<sup>34,40-45</sup>. De nombreux efforts d'optimisation sont, à l'heure actuelle, effectués afin d'obtenir de fortes réactivités mais à plus basses températures. Pour cette raison, l'or<sup>33-38</sup> est une alternative très prometteuse car ce métal présente des sélectivités catalytiques très élevées à basses températures.

L'or, métal noble par excellence, a été très longtemps considéré comme inactif catalytiquement même si certaines études au cours des années soixante-dix ont montré une certaine réactivité dans des réactions de type hydrogénation<sup>183</sup>. L'intérêt de l'or en catalyse a pris de l'ampleur dans les années 80 avec les travaux d'une équipe japonaise dirigée par le Dr Haruta<sup>184</sup>. Ils ont en effet montré une activité et une sélectivité exceptionnelle des matériaux Au/TiO<sub>2</sub>, dans la conversion du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone et cela dans un domaine de températures compris entre -25°C et 70°C<sup>184</sup>. A ce jour, aucun autre métal n'est susceptible de catalyser cette réaction à de telles températures. Cette étude a mis en exergue que le paramètre pertinent est la taille des particules d'or, déposées en surface de l'oxyde de titane comme le

souligne la figure 3.1 issue des travaux de Haruta *et al*<sup>184</sup>. Il est ainsi noté que l'activité catalytique des matériaux est accrue lorsque la taille des îlots d'or est inférieure à 5 nm. Par la suite, le développement des procédés permettant la synthèse de particules d'or de tailles inférieures à 5 nm et cela de façon beaucoup plus routinière, a fortement contribué à l'étude et au développement de ce type de matériaux comme le souligne la multiplication des publications depuis les années 1980 (Cf. figure 3.2<sup>184</sup>). L'oxydation du CO en CO<sub>2</sub> à basse température par ce type de matériaux a donc ouvert la voie à de nouvelles possibilités applicatives.



**Figure 3.1:** Evolution des propriétés catalytiques en fonction de la taille des particules d'or déposées sur un support oxyde de titane (comparaison avec un catalyseur Pt/SiO<sub>2</sub><sup>184</sup>)



**Figure 3.2:** Evolution du nombre de publications portant sur l'étude catalytique de particules d'or supportées sur des oxydes (Source Scopus 2010<sup>185</sup>)

Les domaines d'application des matériaux de type métal précieux déposé sur un oxyde et leurs propriétés très intéressantes sont reconnus par la communauté scientifique, mais les phénomènes induisant cette réactivité n'ont pas encore été clairement élucidés. A ce jour, trois mécanismes ont donc été proposés dans la littérature<sup>186-187, 194-195</sup>.

Le premier ne fait intervenir que les nanoparticules d'or<sup>186</sup>, le support oxyde ne servant qu'à faciliter la dispersion de celles-ci. Ce mécanisme met donc en évidence le rôle des particules

d'or et plus particulièrement de leurs tailles qui, par effet quantique, favoriserait l'absorption/dissociation du dioxygène et activerait l'oxydation du CO en CO<sub>2</sub>.

Si le support ne joue aucun rôle dans les phénomènes catalytiques mis en jeu, aucune différence notable ne devrait être observée si la nature du support est modifiée. Or, cette tendance n'est pas vérifiée. En effet, de nombreux travaux mettent en évidence un lien non négligeable entre la réductibilité de ce support et la réactivité des matériaux Au/MO<sub>x</sub>. Plus le support est réductible plus la réactivité des matériaux est accrue à basses températures<sup>191-194</sup>. De ce fait, un deuxième mécanisme a été proposé faisant intervenir le métal précieux et le support réductible<sup>194, 195</sup>.

Dans ce mécanisme, un gaz, typiquement le CO, s'adsorbe à la surface des nanoparticules d'or puis, par diffusion de surface du métal précieux vers l'oxyde et plus précisément vers le point triple de l'interface Au/MO<sub>x</sub>, le phénomène d'oxydation du CO est activé<sup>195</sup>. Par la suite, l'interaction privilégiée dioxygène/support permet de réactiver le support<sup>195</sup>. Ce mécanisme prend donc en compte les différents aspects du catalyseur, à savoir réductibilité du support et taille des particules d'or<sup>195</sup> puisque l'évolution des propriétés catalytique est dépendante de la taille des particules (figure 3.1)

Un troisième mécanisme a enfin été proposé ne faisant intervenir là-aussi que les particules d'or<sup>188, 196-197</sup>. Cependant, à la différence du premier mécanisme proposé, la dispersion du métal précieux sur un oxyde réductible permet de créer à l'interface entre métal et oxyde des sites cationiques de type Au<sup>1</sup>-OH<sup>196-197</sup>, hautement réactifs, permettant de catalyser la réaction d'oxydation du CO en CO<sub>2</sub> à basses températures. Ce mécanisme ne fait donc pas intervenir directement la nature réductible du support<sup>188, 196-197</sup>.

Comme nous venons de le voir, il existe divers mécanismes permettant d'explicitier la réactivité des matériaux Au/MO<sub>x</sub><sup>186-187, 194-195</sup>. Notre objectif dans ce travail n'aura pas l'ambition d'explicitier le mécanisme d'oxydation du CO en CO<sub>2</sub>, mais plutôt d'approfondir les caractérisations microstructurales de ces matériaux afin d'évaluer quels paramètres peuvent influencer sur leur réactivité. Pour ces raisons, nous avons choisi d'étudier plus particulièrement l'interface or/support, qui est un paramètre intervenant dans deux des trois mécanismes proposés<sup>194-197</sup>. Nous nous intéresserons, par la suite, à la mobilité des îlots d'or sur la surface du support oxyde que nous détaillerons en fonction de l'interface présentée. Enfin dans une dernière partie, une étude de la réactivité des matériaux de type Au/CeO<sub>2</sub> et CeO<sub>2</sub> sera réalisée en suivant la réaction de décomposition de l'isopropanol.

### III. 2) Approche expérimentale.

Nous allons détailler, en premier lieu, le protocole expérimental mis au point pour synthétiser les matériaux Au/CeO<sub>2</sub>.

Il existe communément dans la littérature deux méthodes : par imprégnation ou par dépôt-précipitation<sup>31-38, 188-192</sup>. Le premier procédé consiste à immerger les particules de CeO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse contenant le précurseur d'or<sup>192, 198-200</sup>. Différents temps de maturation, températures de séchage et/ou recuits sont ensuite utilisés afin d'obtenir le matériau recherché<sup>198-200</sup>.

Le deuxième procédé consiste à disperser des particules de CeO<sub>2</sub>, préalablement synthétisées, dans une solution aqueuse à pH contrôlé<sup>31-38, 188-193</sup>. Par la suite, une solution contenant le précurseur d'or, chloré dans la plupart des cas, sera ajoutée goutte-à-goutte. La maturation de la solution finale pourra enfin être réalisée à température ambiante, en température ou par synthèse hydrothermale<sup>31-38, 188-193</sup>. Cependant quelle que soit la méthode utilisée, plusieurs étapes de lavage seront nécessaires afin d'enlever toutes traces d'ions chlorures, élément favorisant le frittage de l'or<sup>192, 201</sup> en surface des oxydes. Pour finir, différents séchages et/ou recuits sont réalisés.

Ces deux procédés aboutissent finalement à des matériaux de type Au/CeO<sub>2</sub>, avec une distribution de tailles, des particules déposées bien contrôlée<sup>31-38, 188-193</sup>. En effet, comme nous l'avons précédemment énoncé, la taille des îlots d'or est un paramètre prépondérant dans les propriétés de ces objets<sup>184, 191</sup>. Expérimentalement, il est possible de la contrôler en jouant sur la concentration du sel d'or, le temps de maturation ou la température de recuit<sup>184, 190-192</sup>. Le taux d'or déposé est un autre paramètre très important qui influe indirectement sur la taille des îlots.

En prenant en compte l'ensemble de ces informations, nous avons opté dans le cadre de cette étude pour la méthode dite déposition-précipitation. La préparation de matériaux présentant des îlots d'or de tailles comprises entre 2 et 5 nm est beaucoup plus aisée par cette méthode, ce qui confère une meilleure réactivité à ces objets<sup>188-193</sup>. De plus, notre objectif n'étant pas d'optimiser obligatoirement les propriétés de ces matériaux, mais plutôt, de caractériser l'interface métal/oxyde afin d'analyser les phénomènes mis en jeu, tous nos protocoles ont donc été réalisés avec des taux d'or compris entre 1 et 2% massique afin de faciliter les observations par microscopie électronique en transmission.

#### III. 2-1) Synthèse de matériaux Au/CeO<sub>2</sub> par déposition-précipitation.

Le précurseur aurique, KAuCl<sub>4</sub>, sera utilisé dans l'ensemble de nos protocoles car il est beaucoup plus stable à l'air ambiant que le précurseur HAuCl<sub>4</sub>, couramment utilisé comme source

aurique. Le principe de notre calcul initial est simple. À partir de la masse totale ( $m_{CeO_2} + m_{KAuCl_4}$ ) et du pourcentage massique d'or souhaité, nous calculons la masse du précurseur aurique nécessaire à prélever. Pour cela nous utilisons la relation suivante :

$$m = \frac{m_{totale} \times M_{KAuCl_4}}{M_{Au}} \times \% \text{ massique d'or}$$

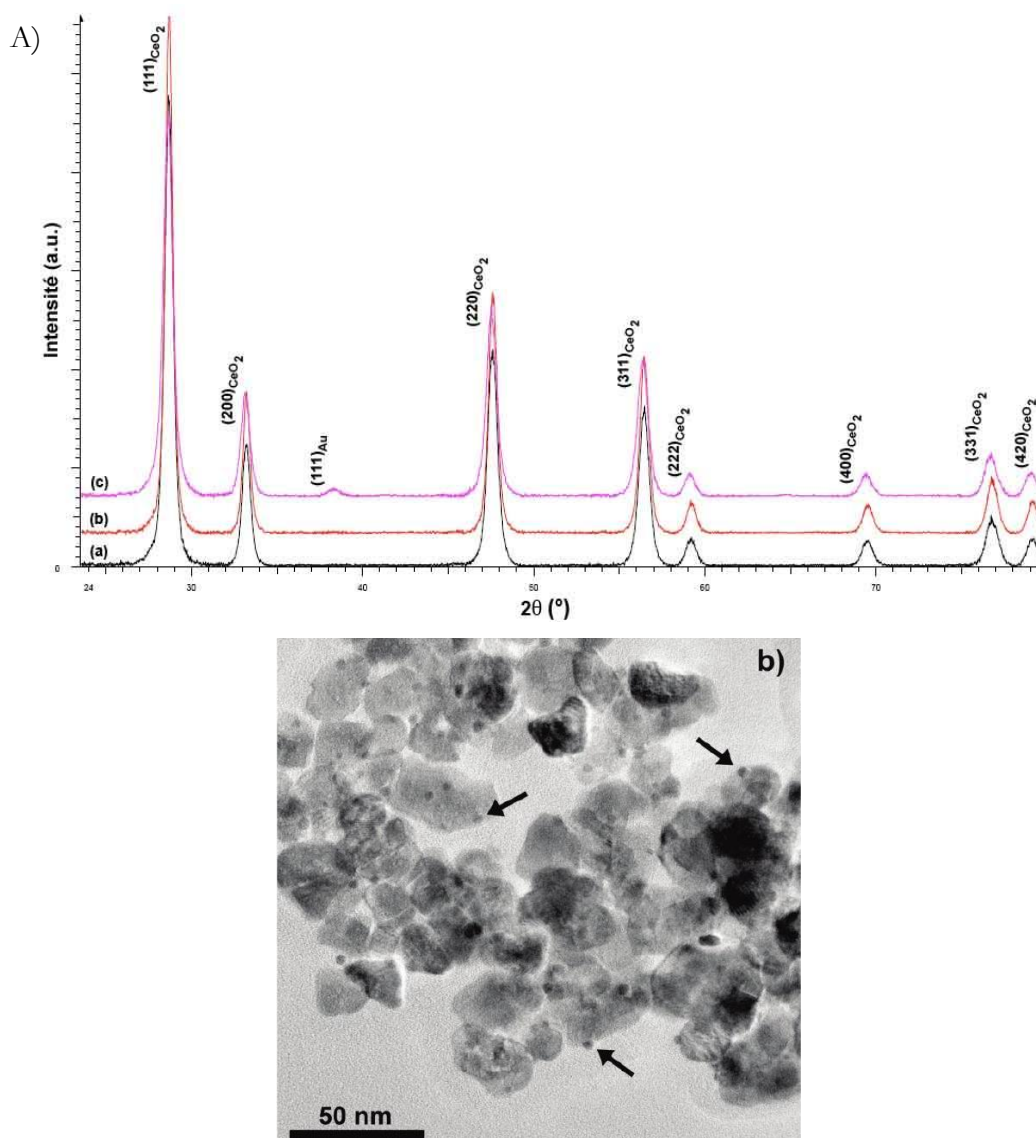
Par la suite, nous en déduisons la masse de cérine telle que  $m_{CeO_2} = m_{totale} - m_{KAuCl_4}$

La quantité de cérine ainsi déterminée, et préparée selon les protocoles décrits chapitre II, est dispersée sous agitation vigoureuse à 70°C dans une solution aqueuse tamponnée à pH 8. Une solution aurique de 25 ml est préparée puis introduite goutte à goutte à l'aide d'une burette graduée dans le milieu réactionnel. Le système est ensuite laissé sous agitation vigoureuse à 70°C, à pH égal à 8 durant 4 heures. Le produit récupéré par centrifugation (5000 tr/minutes, 10 minutes) est alors lavé grâce à une solution aqueuse d'hydroxyde d'ammonium à 6M durant 1h pour enlever toute trace de chlorures dans le milieu réactionnel<sup>192, 202</sup>. Pour finir, une étape de séchage de quelques heures à l'étuve (100°C), et un recuit à 300°C durant 3h sont réalisés. Les produits obtenus se présentent sous la forme d'une poudre de couleur violette, dont la teinte est dépendante du taux massique d'or. Ce protocole de dépôt de particules d'or a été réalisé sur l'ensemble des morphologies de CeO<sub>2</sub> synthétisées et présentées dans le chapitre II et cela pour différents taux d'or allant de 1 à 2% massique.

### **III. 2-2) Analyse élémentaire.**

**Détermination de la taille des îlots d'or déposés.** Comme dans toutes les études présentées jusqu'alors, nous avons caractérisé nos produits par DRX afin de vérifier leur pureté phasique et de contrôler si le dépôt d'or avait bien été effectué, figure 3.3A. Nous nous sommes aperçus que le pic  $\{111\}_{Au}$  de plus forte intensité n'était présent que sur quelques échantillons. Pour cette raison, nous avons couplé ces analyses DRX à des observations en MET voire MEHR. Nous avons constaté que les matériaux présentant un signal de l'or en DRX étaient ceux pour lesquels la synthèse conduisait à des îlots d'or d'une taille supérieure à 5 nm (en l'occurrence, autour de 10 nm), figure 3.3B. Au contraire, les matériaux qui présentent des particules d'or déposées, d'une taille inférieure ou égale à 5 nm, ne présentent pas sur le diffractogramme des pics associés à l'or métallique.





**Figure 3.3**<sup>193</sup> : A) Diffractogrammes RX obtenus pour diverses synthèses du matériau Au/CeO<sub>2</sub> avec un taux d'or de 2% massique. Les courbes (a) et (b) présentent des tailles de particules d'or inférieures à 5 nm et supérieures à 5 nm. B) Cliché de MET correspondant au diffractogramme (c). Les flèches mettent en évidence la présence des particules d'or.

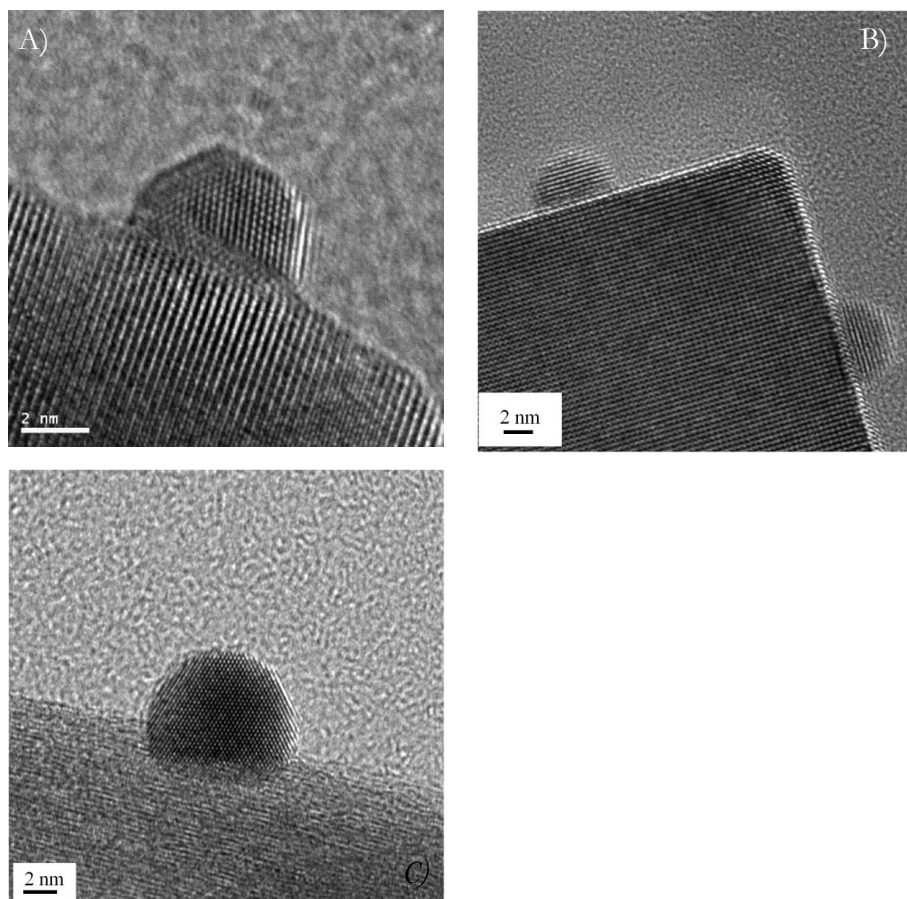
La MET haute résolution a donc été la technique de choix, nous permettant une caractérisation sans équivoque de nos composés. Les clichés obtenus, pour les matériaux correspondant à des îlots déposés sur des particules de CeO<sub>2</sub> de différentes morphologies, sont présentés figure 3.4.

Quel que soit le matériau étudié, les tailles des îlots d'or calculées à partir de ces clichés MEHR sont toujours comprises entre 2 et 5 nm et les particules présentent toujours la même morphologie en projection, à savoir un polyèdre tronqué. Cette forme est tout à fait caractéristique de l'or, si nous considérons le théorème de Wulff-Kaishew<sup>202-203</sup>, puisqu'elle

résulte d'une croissance thermodynamique par épitaxie d'un système cubique faces centrées.

La croissance épitaxiale correspond à la croissance orientée d'une phase cristallisée sur une autre<sup>204</sup>. Deux cas sont possibles, l'homo-épitaxie, relative à la croissance dirigée d'un cristal sur un autre cristal de même nature chimique et l'hétéro-épitaxie qui est la croissance d'un cristal sur un autre cristal de nature chimique différente<sup>204</sup>.

Dans le cas étudié, la croissance épitaxiale de l'or sur le support  $\text{CeO}_2$  s'apparente à une croissance par hétéro-épitaxie, assistée cependant car les deux matériaux cristallisent dans le même groupe d'espace. A la vue des clichés de la figure 3.4, la nature cristallographique des plans de surface du support n'influe pas sur la forme des îlots d'or. Cette adaptation sur les différentes formes des supports  $\text{CeO}_2$  doit fortement modifier leur interface. Pour ces raisons, une étude plus approfondie de cette dernière a été réalisée en fonction des différentes morphologies des particules oxydes.

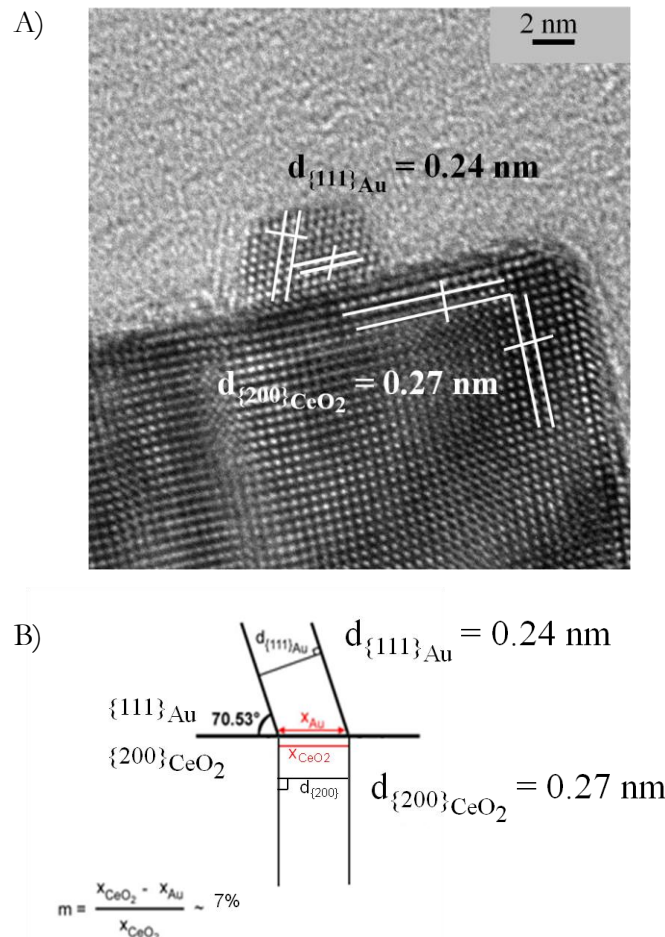


**Figure 3.4 :** Clichés MET haute résolution mettant en évidence l'obtention des matériaux de type A)  $\text{Au}/\text{CeO}_2$  octaèdres, B)  $\text{Au}/\text{CeO}_2$  cubes et C)  $\text{Au}/\text{CeO}_2$  bâtonnets

### III. 3) Etude de l'interface Au/CeO<sub>2</sub>

#### III. 3-1) Au/CeO<sub>2</sub> cubes.

Menée par microscopie électronique en transmission haute résolution cette étude a mis en évidence une seule relation d'orientation entre les îlots d'or et les cubes de CeO<sub>2</sub>, à savoir  $(010)[100]_{\text{CeO}_2} // (111)[\bar{1}10]_{\text{Au}}$ . Cette relation est illustrée sur la figure 3.5A. Par mesure de cohérence avec la littérature nous utiliserons dans le présent manuscrit la nomenclature suivante (plan à l'interface) [axe de zone d'observation de la particule]// (plan à l'interface) [axe de zone d'observation de la particule] Le plan d'interface correspond dans le cas présent à un plan  $\{100\}$  de CeO<sub>2</sub> comme il en a été fait mention dans le chapitre précédent. Si nous calculons le désaccord paramétrique, également appelé misfit, existant entre les plans d'or et d'oxyde de cérium à l'interface, nous trouvons une valeur d'environ 7%, (Cf. figure 3.5B).

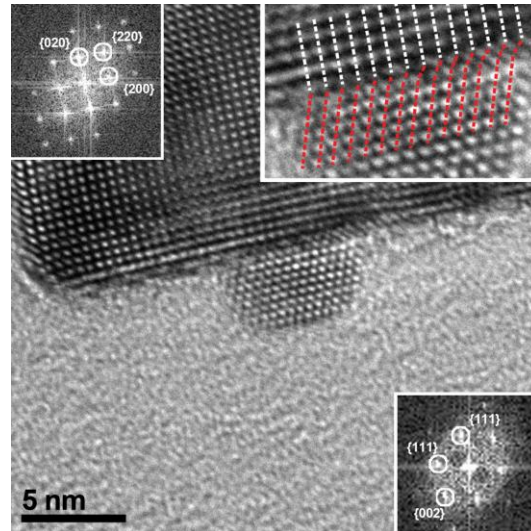


**Figure 3.5:** A) Cliché de microscopie électronique en transmission haute résolution d'un îlot d'or déposé sur un cube de CeO<sub>2</sub>, permettant de déterminer la nature des plans d'or et de CeO<sub>2</sub> se faisant face de part et d'autre de l'interface. B) Détermination théorique du misfit à l'interface entre un plan  $\{100\}$  de CeO<sub>2</sub> et un plan  $\{111\}$  de l'or.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la croissance d'îlots d'or à la surface de  $\text{CeO}_2$  s'effectue par hétéro-épitaxie. Même si l'or et le dioxyde de cérium cristallisent dans une structure de type cubique faces centrées, la différence de paramètres de maille entre ces deux structures va induire, à l'interface, ce que nous appelons un désaccord paramétrique. Des modèles ont été proposés dans la littérature notamment par Matthews *et al* <sup>205</sup> afin de décrire les mécanismes mis en jeu lors de la création d'une interface. Ils ont ainsi défini une épaisseur critique, (quelques couches atomiques) au-delà de laquelle l'énergie élastique emmagasinée devient supérieure à celle associée au champ de déformation d'une dislocation. Le système devenant alors instable, la couche se relaxe en développant des dislocations à l'interface, afin accommoder le désaccord paramétrique. Une dislocation est par définition, un défaut linéaire (1D) correspondant à une discontinuité du réseau cristallin.

En conclusion, la compensation des contraintes aux interfaces peut induire deux types d'interface : plastique ou élastique. La valeur du désaccord paramétrique ainsi que la taille de la couche épitaxiée déterminent l'une ou l'autre de ces interfaces <sup>205</sup>.

Dans le cas du système étudié, la distribution en taille des îlots d'or, considérés comme la phase épitaxiée, est comprise entre 2 et 5 nm ce qui induit entre 8 et 20 colonnes atomiques à la perpendiculaire du plan d'interface. Combiné à cette faible épaisseur, la valeur somme toute minimale du désaccord paramétrique (environ 7%), va générer préférentiellement une interface élastique. Si cette interface devait être plastique, nous devrions observer une dislocation tous les quatorze plans réticulaires afin de compenser intégralement le misfit à l'interface. Or, comme nous le voyons sur la figure 3.6, la continuité des plans cristallins est assurée de part et d'autre de l'interface, signature d'une interface élastique dans le cas des matériaux de type  $\text{Au/CeO}_2$  cubes, sans présence de dislocation.



**Figure 3.6:** Cliché MEHR mettant en évidence une interface élastique entre les cubes de  $\text{CeO}_2$  et les îlots d'or déposés en surface

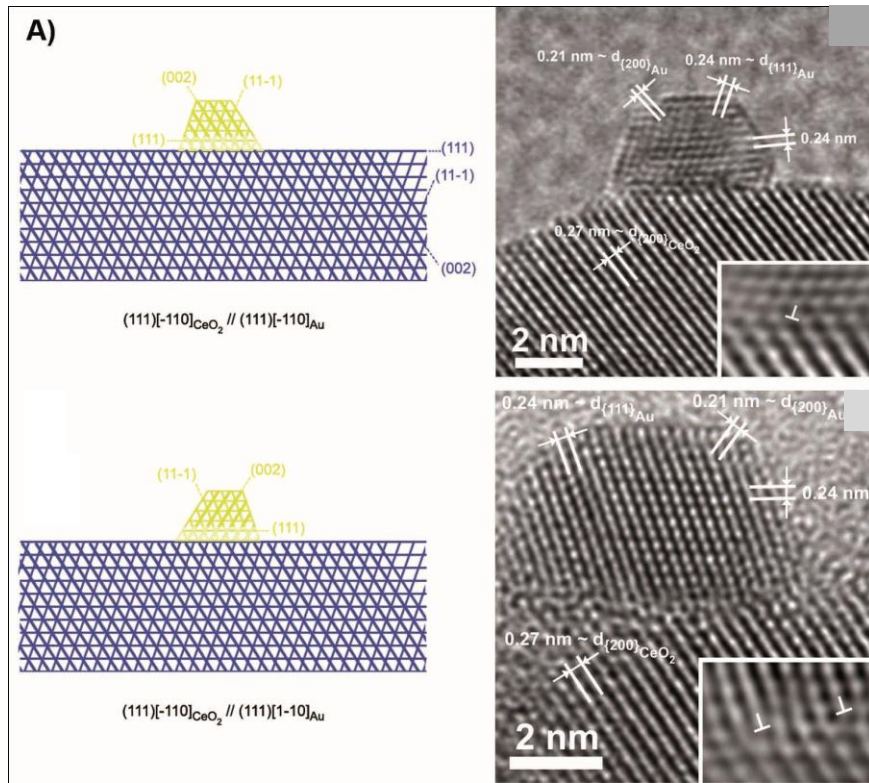
### III. 3-2) Au/ $\text{CeO}_2$ octaèdres et cuboctaèdres.

Une étude par microscopie électronique en transmission haute résolution a aussi été réalisée sur les morphologies octaédriques et polyédriques du support  $\text{CeO}_2$ . Pour des particules polyédriques, deux relations d'orientation déjà observées dans la littérature<sup>169-173</sup>, ont été retrouvées, à savoir:

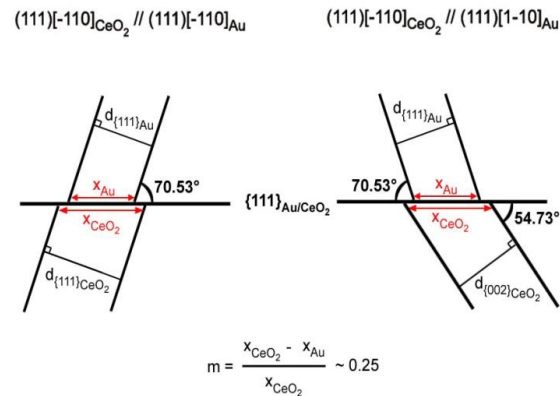
$$(111)[\bar{1}10]_{\text{CeO}_2} // (111)[\bar{1}10]_{\text{Au}} \text{ et } (111)[\bar{1}10]_{\text{CeO}_2} // (111)[\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Au}}.$$

Dans ces deux cas, les plans parallèles aux interfaces sont les mêmes, mais les deux relations sont l'image l'une de l'autre suivant un plan miroir, perpendiculaire au plan d'interface  $\{111\}$  de  $\text{CeO}_2$  (Cf. figure 3.7).

Pour ces deux relations d'orientation, le désaccord paramétrique théorique déterminé par le calcul est égal à 25%, ce qui sous-entend la création d'une dislocation tous les quatre plans réticulaires pour le rattraper. Expérimentalement, figure 3.8, nous observons bien la présence d'une dislocation, approximativement tous les quatre plans réticulaires, ce qui confirme la nature plastique de l'interface entre les cuboctaèdres de  $\text{CeO}_2$  et les îlots d'or déposés, à la différence de l'interface observée précédemment.



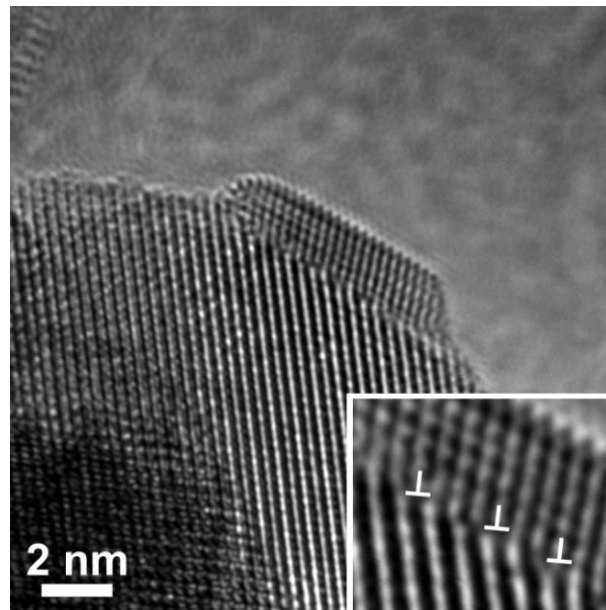
B)



**Figure 3.7**<sup>193</sup>: A et B) Clichés MEHR du système Au/CeO<sub>2</sub> cuboctaèdres mettant en évidence les deux relations d'orientation C) Calcul théorique du désaccord paramétrique mis en jeu pour chacune des relations d'orientation

La création de cette zone de défaut a lieu dans le réseau de l'or car il s'agit non seulement de la phase épitaxiée mais aussi du matériau le plus mou. Il est enfin intéressant de noter que même si les interfaces avec les îlots d'or sont de natures différentes selon que le support adopte une morphologie cubique ou octaédrique, aucune différence flagrante (forme des îlots, taille) n'a été observée pour les particules d'or.

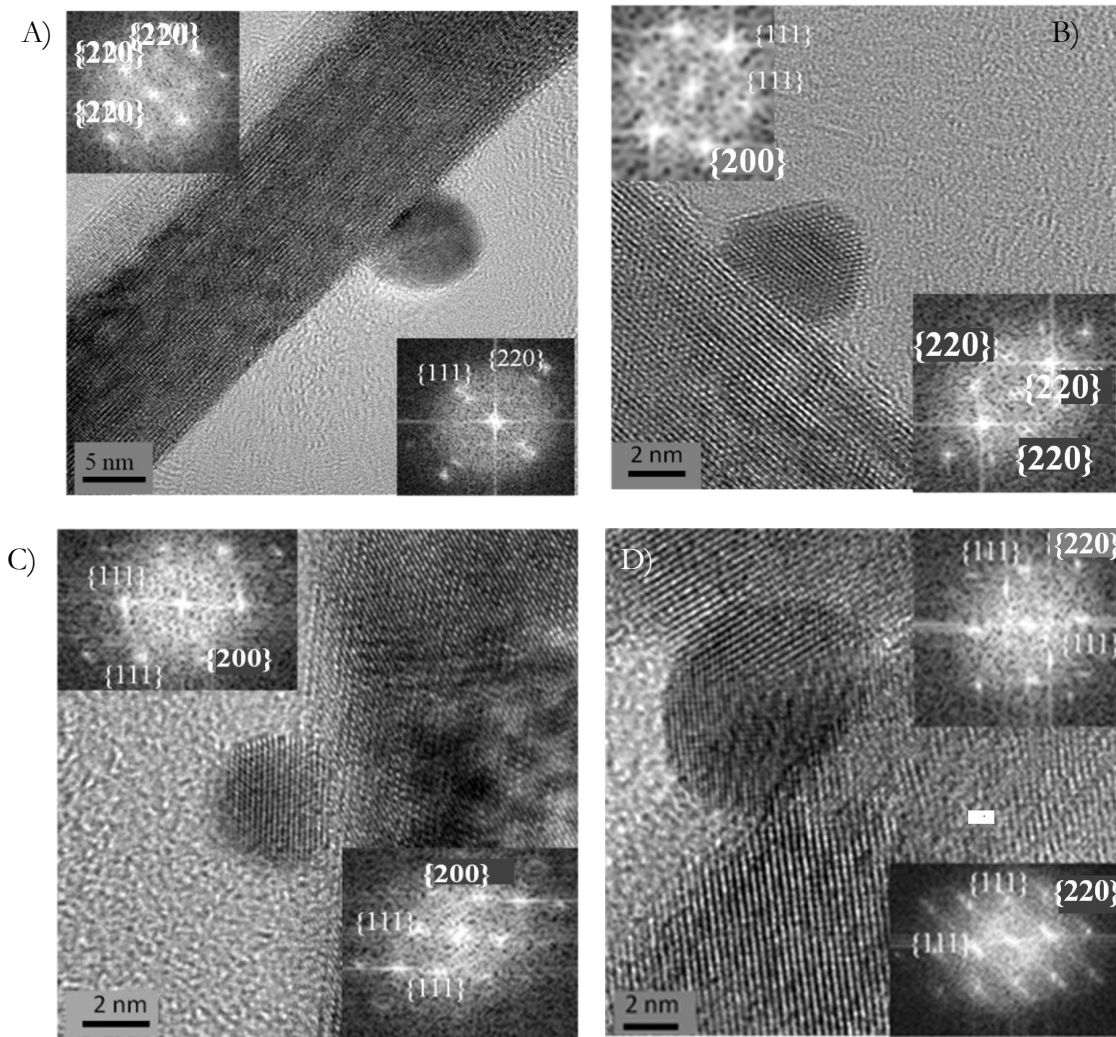




**Figure 3.8**<sup>193</sup>: Clichés MEHR mettant en évidence une interface plastique entre les cuboctaèdres de  $\text{CeO}_2$  et les îlots d'or déposés en surface

**III. 3-3) Au/ $\text{CeO}_2$  Bâtonnets.** La microstructure particulière des bâtonnets a compliqué l'étude de l'interface Au/ $\text{CeO}_2$  et aucune tendance systématique n'a pu être mise en évidence. En effet, la forte concentration de défauts en surface des bâtonnets vient tout d'abord perturber nos observations et semble de plus être le paramètre gouvernant le dépôt d'or. Différents points de nucléation sont ainsi possibles, favorisant de ce fait la germination d'îlots en de nombreux lieux.

Différentes orientations et relations d'orientation ont ainsi pu être mises en évidence et sont récapitulées figure 3.9. Elles traduisent parfaitement la nature déformée des bâtonnets. Plusieurs types de plans à l'interface  $\{111\}$ ,  $\{110\}$  et  $\{100\}$  du support  $\text{CeO}_2$  sont accessibles tandis que l'or peut présenter deux types de plans à l'interface  $\{111\}$  et  $\{100\}$ . Les diverses relations d'orientation illustrées figure 3.9 et les désaccords paramétriques qui leur sont associés sont récapitulés dans le tableau 3.1. Dans tous les cas, le calcul du désaccord paramétrique a mis en évidence la présence d'une interface plastique. Malheureusement, la nature fautée des bâtonnets ne nous a pas permis de bien orienter l'îlot et le support sur un même cliché afin de mettre en évidence les réseaux de dislocations



**Figure 3.9 :** Clichés MEHR mettant en évidence les diverses relations d'orientation sur les matériaux de type Au/CeO<sub>2</sub> bâtonnets. En insert en haut, la transformée de Fourier associée à la particule d'or du cliché, en insert en bas, la transformée de Fourier associée à la particule de CeO<sub>2</sub> du cliché.

Relations d'orientation	Désaccords paramétriques	Clichés MEHR correspondant
$(110)[111]_{\text{CeO}_2} // (111)[112]_{\text{Au}}$	~ 13%	3.9A
$(110)[111]_{\text{CeO}_2} // (111)[110]_{\text{Au}}$	~ 14%	3.9B
$(100)[110]_{\text{CeO}_2} // (100)[110]_{\text{Au}}$	~ 25%	3.9C
$(111)[110]_{\text{CeO}_2} // (111)[110]_{\text{Au}}$	~ 25%	3.9D

**Tableau 3.1:** Récapitulatif des différentes relations d'orientation et misfits associés aux clichés MEHR de la figure 3.9



Malgré tout, nous pouvons penser que cette liste des relations d'orientation n'est pas exhaustive et qu'une multiplication des observations pourrait en révéler de nouvelles. Nous n'avons par exemple pas retrouvé la relation d'orientation mise en évidence pour les cubes de  $\text{CeO}_2$ . Or, nous avons montré chapitre II-2 que les bâtonnets de  $\text{CeO}_2$  exacerbent en surface des plans  $\{100\}$ , les îlots peuvent donc, en théorie, venir se déposer sur ces plans.

Nous venons ici de caractériser par microscopie électronique en transmission haute résolution, l'interface des matériaux de type  $\text{Au/CeO}_2$  pour différentes morphologies du support oxyde. Nous avons mis en évidence pour les cubes, les octaèdres et les cuboctaèdres, deux types d'interfaces, plastique et élastique, respectivement lorsque les particules d'or sont déposées sur les plans  $\{111\}$  ou  $\{001\}$  des particules de  $\text{CeO}_2$ . Nous avons en revanche systématiquement observé, dans le cas des bâtonnets de  $\text{CeO}_2$ , des interfaces de type plastique quelle que soit la nature cristallographique du plan d'interface.

Ayant mis en évidence ces diverses interfaces, nous nous sommes intéressés à leur influence sur le comportement des îlots d'or lorsque nos matériaux sont soumis à une élévation de température.

En conditions réelles d'utilisation<sup>194</sup>, ces matériaux, peuvent en effet être soumis à des contraintes thermiques. La conséquence première de cette élévation de température est le frittage des îlots d'or qui peuvent alors atteindre des tailles supérieures à 5 nm et devenir inactif, catalytiquement parlant. Une étude en température de nos matériaux semble donc nécessaire afin d'appréhender les mécanismes pouvant limiter leur durée de vie<sup>193</sup>. En outre, étudier le rôle de l'interface sur le comportement de ces îlots en fonction de la température pourrait améliorer notre compréhension des différents phénomènes mis en jeu et éventuellement permettre d'optimiser la durée de vie de ces matériaux.

Cette étude a été réalisée sur les matériaux  $\text{Au/CeO}_2$  cubes, cuboctaèdres et bâtonnets, le comportement des matériaux  $\text{Au/CeO}_2$  octaèdres pouvant être assimilé à celui des matériaux de type  $\text{Au/CeO}_2$  cuboctaèdres.

L'utilisation d'un porte-objet chauffant, comme lors de l'étude présentée au chapitre II-4 sur l'évolution de la morphologie des cubes de  $\text{CeO}_2$  lors d'une évolution en température, s'avère être inadaptée dans ce cas. En effet, la montée en température de la grille MET va provoquer la dilatation de cette dernière et donc induire une dérive de la zone observée. Ceci est contradictoire avec des observations en haute résolution qui sont indispensables dans l'observation des mouvements des îlots d'or à l'échelle nanométrique.

D'après les travaux de Buffat *et al*<sup>211</sup>, les températures de fusion des particules d'or, dont le diamètre est inférieur à 20 nm et sous un vide comparable à celui rencontré dans des colonnes des MET, sont inférieures à une centaine de degrés. Pour simuler une telle augmentation de températures *in-situ* dans le microscope, nous avons utilisé l'effet local provoqué par le faisceau d'électrons lorsque celui-ci est suffisamment concentré sur la zone à observer. Cette technique permettra donc une élévation de température suffisante pour provoquer le mouvement des îlots d'or, sans pour autant induire de dérive de l'échantillon observé.

### III. 4) Etude *in-situ* en fonction de la température

Il existe déjà dans la littérature un certain nombre de travaux relatant le comportement d'îlots d'or sous l'effet électronique d'un MET<sup>206-210</sup>. C'est notamment le cas des études réalisées par Akita *et al*<sup>208-210</sup> qui concernent l'interaction or/oxyde<sup>206-210</sup>. À travers ces études, nous constatons que l'évolution des îlots déposés n'obéit pas à une loi unique mais est dépendante de nombreux paramètres tels que la tension d'accélération du microscope, la nature des îlots déposés (tailles, nombres) mais aussi la nature du support oxyde. Une mobilité individuelle des atomes d'or en surface de leur support<sup>206-210</sup> a été montrée, mais aussi une possibilité d'encapsulation de l'îlot après réduction du support<sup>212, 217</sup>. Nous allons donc essayer d'approfondir ces travaux, en discutant notamment de l'influence de la nature de l'interface Au/CeO<sub>2</sub> sur ces phénomènes. Il est enfin bon de noter que la réduction de notre support CeO<sub>2</sub> sera concomitante à l'échauffement local produit par le faisceau, ce dernier étant par nature électro-donneur (Cf. chapitre II-5).

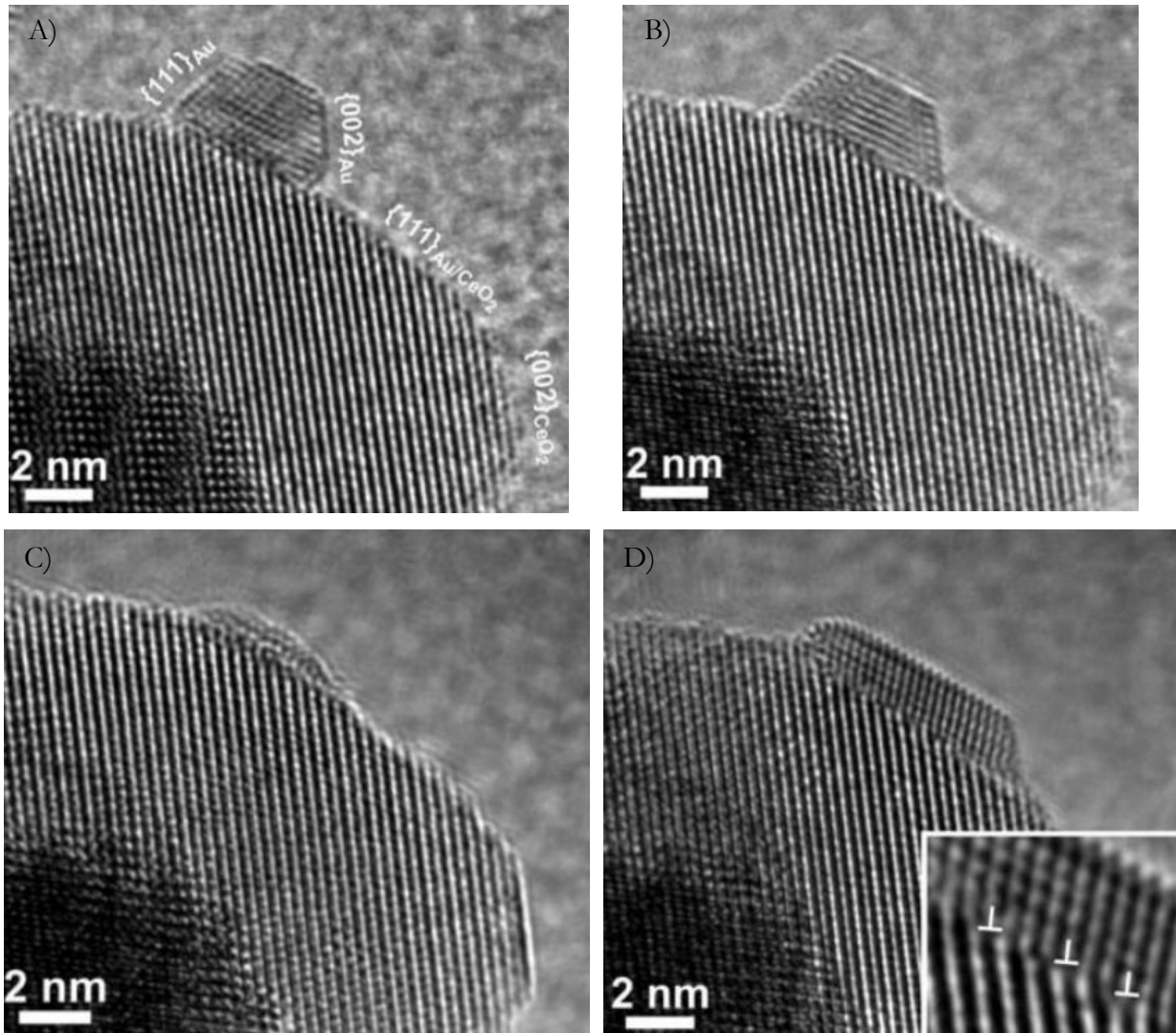
#### III. 4-1) Matériaux Au/CeO<sub>2</sub> Cuboctaédres.

Quelques images clés de la séquence enregistrée sur des matériaux Au/CeO<sub>2</sub> cuboctaédres sont présentées sur la figure 3.10 (l'intégralité de la séquence *in-situ* filmée étant disponible sur le CD joint au présent manuscrit).

La focalisation du faisceau d'électrons sur la zone d'interface entre l'or et CeO<sub>2</sub> induit dans un premier temps, une mobilité des atomes d'or dépeuplant ainsi l'îlot couche atomique par couche atomique (Cf. figure 3.10B). Après un temps d'exposition plus long, nous observons que l'îlot a quasi-totalement disparu mais qu'il reste toujours à l'emplacement initial, une couche désorganisée, figure 3.10C pouvant être assimilée à des couches atomiques d'or résiduelles.

Par la suite, nous procédons à l'étalement du faisceau d'électrons, qui va induire une baisse de la température de la zone d'interface. Nous observons alors que les atomes d'or reviennent un par un vers la zone où se trouvait précédemment l'îlot d'or pour aboutir finalement

à une reformation de l'îlot initial, (Cf. figure 3.10D). En revanche cette étude par MET *in-situ* ne nous permet pas de conclure s'il y a reformation et conservation du volume de l'îlot de départ. Nous constatons simplement une augmentation de la longueur d'interface et par conséquent une diminution de la hauteur de l'îlot.



**Figure 3.10 :** Clichés de MEHR extraits de la séquence *in-situ* enregistrée lors de la focalisation du faisceau d'électrons sur la zone d'interface A) Îlot de départ B), C) Îlot après quelques secondes et quelques minutes respectivement sous le faisceau et D) Îlot reformé après étalement du faisceau ( dans l'encart est présentée la zone d'interface on se trouve le réseau de dislocation)

Cette reformation de l'îlot d'or met plus nettement en évidence que, sur le cliché de départ, un réseau de dislocation à l'interface, servant à relaxer le désaccord paramétrique existant entre l'or et  $\text{CeO}_2$ . Cependant plus surprenant, l'îlot reformé, figure 3.10D, présente la relation

d'orientation miroir à celle présentée figure 3.10A. Malheureusement, nous n'avons à ce jour aucune hypothèse pouvant expliquer ce comportement.

Une élévation de la température induit une forte mobilité des atomes d'or sur les plans {111} de l'oxyde de cérium, ce qui a pour principale conséquence, une modification de la morphologie (en projection) de la particule d'or déposée. Au départ, l'îlot présente une longueur d'interface autour de 2 nm. Cette même longueur d'interface est supérieure à 5 nm après mouvement et reformation de l'îlot.

Nous pouvons alors nous demander si cette modification a des répercussions sur l'activité catalytique du matériau car même s'il possède encore des atomes de basses coordinences qui sont responsables de leur forte réactivité, leur nombre est moindre par rapport à la taille et à la forme de l'îlot initial. Nous pouvons donc supposer que cette modification de forme de l'îlot va impacter négativement sur la réactivité du matériau, mais à ce jour aucun test catalytique macroscopique n'a encore été réalisé après un tel traitement.

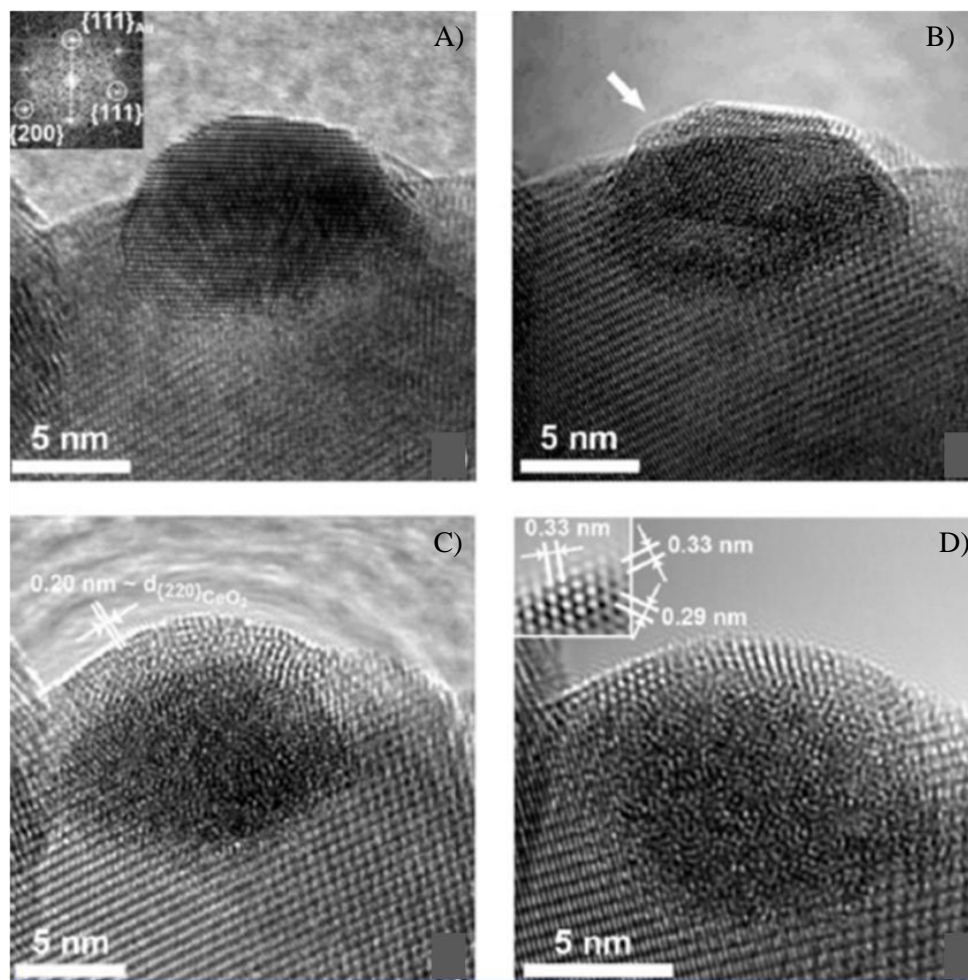
Une autre étude a été réalisée sur ce type de support, lorsque la taille des îlots d'or déposés à la surface de l'oxyde était supérieure à 5 nm. L'évolution observée est totalement différente. En effet, la focalisation du faisceau d'électrons entraîne comme dans le premier cas une mobilité des atomes d'or et donc un dépeuplement de l'îlot, mais après un temps d'exposition plus long, nous n'observons pas la déstructuration de ce dernier mais nous voyons plutôt apparaître un phénomène d'encapsulation de cet îlot par le support.

Quelques images clés de la séquence enregistrée sur un tel matériau sont présentées figure 3.11. L'intégralité de la séquence *in-situ* filmée est disponible sur le CD joint au présent manuscrit.

Nous observons un comportement différent en fonction de la taille de l'îlot. Cette différence peut s'expliquer de la manière suivante. Cet îlot étant plus grand que le premier présenté, sa température de fusion lui sera tout d'abord supérieure, de même que le nombre d'atomes d'or le constituant. A concentration équivalente du faisceau électronique, le temps mis pour le dépeupler totalement sera donc beaucoup plus important que dans le cas précédent.

Le support  $\text{CeO}_2$  aura donc le temps nécessaire pour se réduire (Cf. chapitre II-5) avant que l'îlot n'ait complètement disparu. La persistance de la particule d'or ordonnée à la surface du support oxyde laisse donc la possibilité au système de former un alliage AuCe au niveau de l'interface comme le soulignent les travaux d'Akita<sup>208-210</sup>. Cet alliage une fois formé, va engendrer l'encapsulation de l'îlot d'or par une couche dans un premier temps amorphe qui va progressivement présenter une structure pouvant être associée à celle d'une cérine partiellement réduite.

Ce phénomène d'encapsulation, communément appelé SMSI (Strong Metal Support Interaction)<sup>212-217</sup> a été particulièrement bien décrit dans les travaux Liotta *et al*<sup>217</sup>. Cependant, même si ce phénomène de SMSI a été souvent mentionné pour des matériaux de type métal précieux déposé sur un oxyde, c'est la première fois qu'il est étudié de manière dynamique



**Figure 3.11**<sup>197</sup>: Clichés MEHR issus de la séquence vidéo *in-situ* mettant en évidence le phénomène d'encapsulation de l'îlot d'or A) Système initial (en insert est indexée la transformée de Fourier associée à l'îlot d'or B) Même zone après exposition sous le faisceau d'électrons. La flèche indique les prémices de la formation de la couche encapsulante amorphe C) et D) îlot d'or encapsulé (en insert de la figure D est présenté un zoom de cette couche avec la mesure de quelques distances réticulaires).

Enfin, pour conclure, nous pouvons discuter de la nature cristallographique de la phase encapsulante. La création de lacunes d'oxygène, au sein de la matrice, active la mobilité des atomes de cérium, permettant ainsi d'encapsuler dans le cas présent l'îlot d'or par une fine couche de 2 nm de dioxyde de cérium. Cela est confirmé par la mesure de la distance inter-réticulaire  $\{111\}$  en surface, figure 3.11D.

Par la suite, les travaux d'Akita ont montré par mesure EELS (Electron, Energy Loss Spectroscopy) la présence de  $\text{Ce}^{3+}$  ce qui sous-entend la formation d'une couche encapsulante de dioxyde de cérium partiellement réduite de type  $\text{CeO}_{2-x}$ . La géométrie de l'axe de zone couplée aux calculs des distances inter-réticulaires nous permet d'établir une première sélection dans la détermination de la structure cristallographique de cette couche, figure 3.11D.

En ne prenant en compte que le paramètre de maille  $a$ , compris entre 11,4 et 11,6Å, il pourrait s'agir d'une phase de type  $\text{CeO}_{1,5}$  de groupe d'espace  $\text{Ia}\bar{3}$ . Ce type de structure ayant été déterminé par calcul *ab-initio*.

Cependant, en considérant les fortes distorsions locales qui sont mises en jeu par le phénomène d'encapsulation, cette phase encapsulante peut être identifiée comme  $\text{CeO}_{1,66}$ , de groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  et de paramètre de maille  $a$ , compris entre 5,7 et 5,8Å. Des études en cours doivent donc nous permettre de sélectionner l'une ou l'autre de ces hypothèses.

**III. 4-2) Matériaux Au/CeO<sub>2</sub> Cubes.** La même expérience avec des conditions expérimentales identiques à celle utilisées pour des matériaux Au/CeO<sub>2</sub> cuboctaédres a été réalisée sur des particules de type Au/CeO<sub>2</sub> cubes. Celle-ci est illustrée figure 3.12. Nous avons observé dans un premier temps le même type de comportement, à savoir une mobilité des couches atomiques d'or à la surface du support CeO<sub>2</sub> sous le faisceau d'électrons.

Cependant, après une longue exposition sous le faisceau, tous les atomes constitutifs de l'îlot ont totalement migré. Il n'existe à l'emplacement initial aucune couche atomique d'or même désorganisée, comme cela était le cas pour les cuboctaédres de CeO<sub>2</sub>. Après étalement du faisceau nous n'observons pas non plus de reformation de l'îlot.

Cette expérience met en exergue une forte mobilité des atomes d'or qui, même après étalement du faisceau, ne permet pas une reconstruction ne serait-ce que partielle de l'îlot de départ. Nous avons donc des atomes d'or qui sont dispersés sur le support CeO<sub>2</sub> soit sous la forme de nano-couches atomiques, soit de façon isolée, puisque nous n'avons pas constaté la

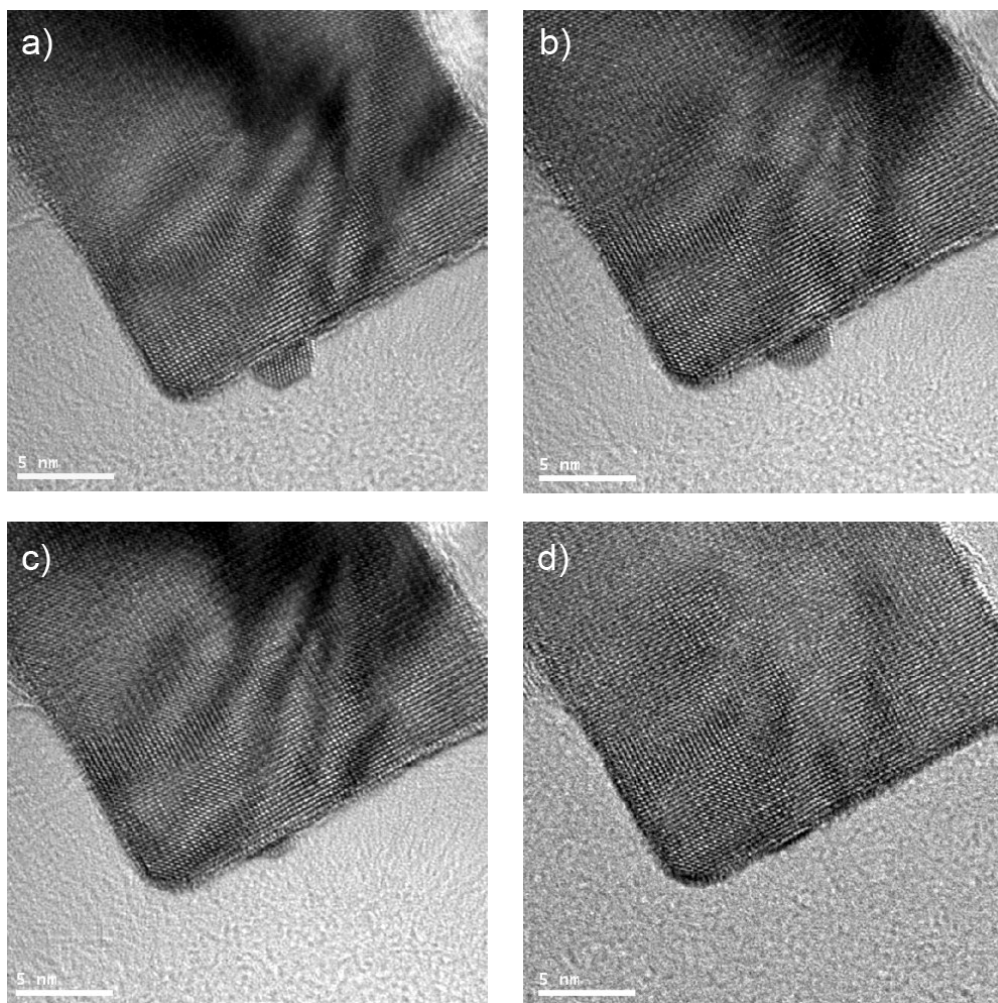
reformation de l'îlot en un autre point de la surface du cube de  $\text{CeO}_2$  servant de support à l'îlot initial. Malheureusement, nos observations MEHR n'ont pas réussi à le mettre en évidence. Cette forte mobilité des atomes d'or est à relier directement au rôle de l'interface sur le comportement en température des îlots d'or.

Dans le cas des cuboctaèdres, l'interface entre le support  $\text{CeO}_2$  et l'or est plastique. La présence de dislocations à cette interface induit donc des zones de contraintes, qui peuvent s'apparenter à des points d'ancrage pour les atomes d'or sur le support  $\text{CeO}_2$ . L'apport d'énergie du faisceau d'électrons, n'est donc pas suffisant pour dépeupler totalement l'îlot.

De ce fait, une ou deux couches atomiques de l'îlot, certes désordonnées, restent à leur position initiale. L'or ayant une très grande affinité avec lui-même, après étalement du faisceau, les atomes d'or dispersés sur la surface de  $\text{CeO}_2$  reviennent se lier à cette couche d'or et reforment un îlot qui adoptera, dans le cas que nous avons étudié, une configuration à l'interface différente.

Dans le cas des cubes, il s'agit d'une interface élastique ne présentant pas de dislocations. L'énergie nécessaire pour rompre les liaisons à l'interface, sera donc moins importante puisqu'aucune zone de défauts ne viendra ancrer les atomes d'or. L'îlot d'or pourra donc complètement se dépeupler et, aucune couche d'or ne subsistant à son emplacement initial, l'îlot ne pourra se reformer, faute de point de nucléation privilégié.

Il est à noter que nous n'avons pas reproduit l'expérience conduisant à l'encapsulation des îlots d'or sur les cubes de  $\text{CeO}_2$  car la très grande homogénéité des synthèses n'a pas permis l'obtention d'îlots d'or dont la taille était supérieure à 5 nm.



**Figure 3.12 :** Clichés MEHR issus de la séquence *in-situ* mettant en évidence la mobilité des atomes d'or à la surface d'un cube de  $\text{CeO}_2$ . A) îlot d'or avant exposition sous le faisceau d'électrons. B) Illustration de la mobilité des atomes d'or sous le faisceau d'électrons. C) Disparition totale de l'îlot d'or après un long temps d'exposition et D) non restructuration de l'îlot après étalement du faisceau

**III. 4-3) Matériaux Au/CeO<sub>2</sub> bâtonnets.** L'étude de la mobilité des îlots d'or a été également réalisée pour les supports présentant une morphologie bâtonnet. Comme nous l'avons souligné dans la partie traitant de l'interface Au/CeO<sub>2</sub> bâtonnets, il existe un certain nombre d'interfaces et de relations d'orientation possibles pour cette famille de matériaux mais à chaque fois, l'interface devrait être plastique à la vue des valeurs des différents désaccords paramétriques.

Sachant que la mobilité des îlots d'or est dépendante de la nature de l'interface, nous pourrions supposer que les mêmes tendances devraient être observées pour les nanoparticules d'or déposées sur des bâtonnets, à savoir disparition-reformation de l'îlot pour les plus petits



d'entres eux ( $< 5$  nm) et encapsulation pour les autres. Or, nos observations expérimentales ont révélé des comportements différents.

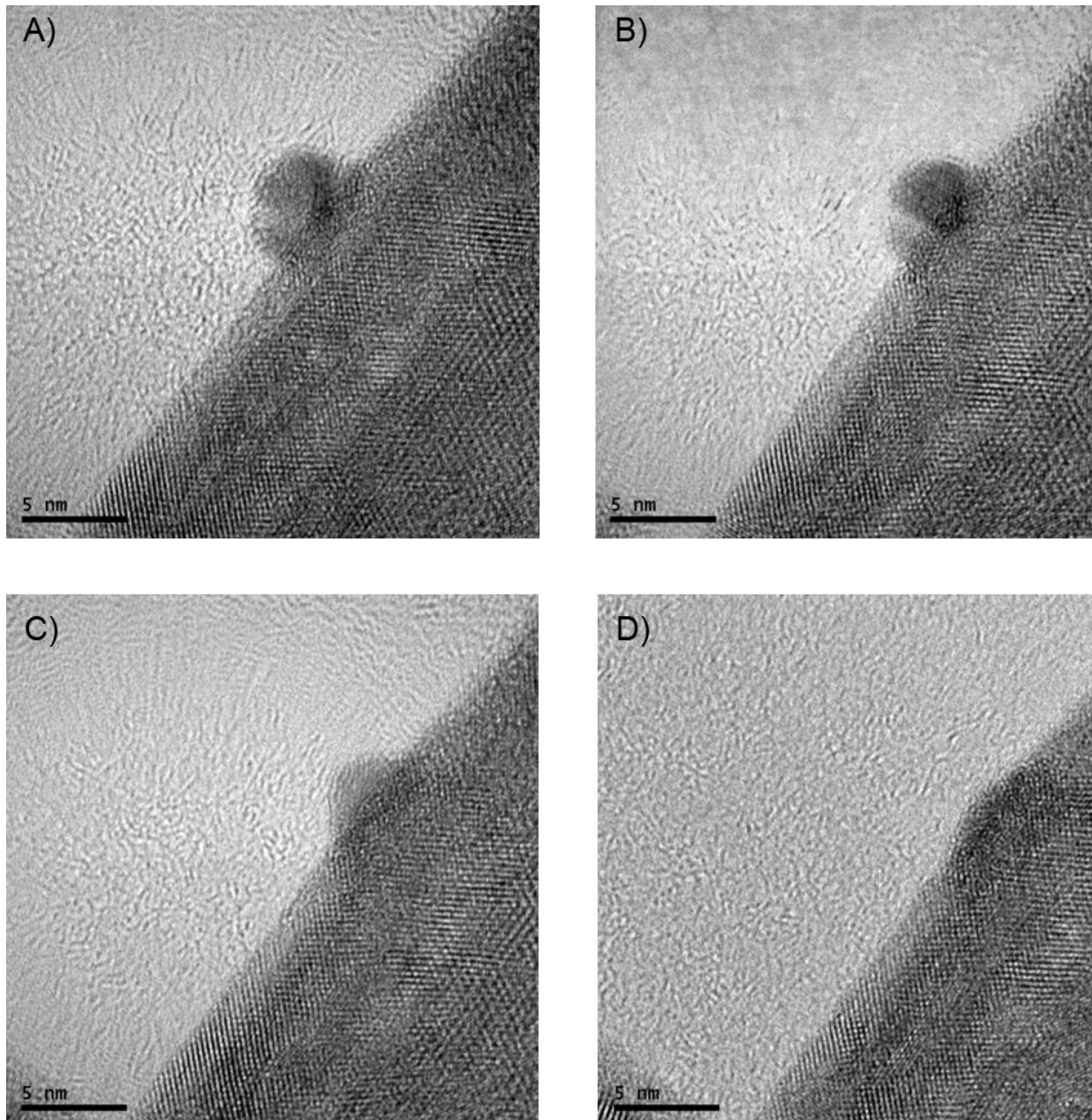
Quelques images-clés de la première séquence enregistrée sur des matériaux Au/CeO<sub>2</sub> bâtonnets, mettant en évidence le premier comportement observé, sont présentées sur la figure 3.13 (l'intégralité de la séquence *in-situ* filmée étant disponible sur le CD joint au présent manuscrit). Dans le cas présent, l'îlot, de départ présente une taille inférieure à 5 nm. Dans un premier temps, nous avons observé, sous le faisceau d'électrons une mobilité des couches atomiques d'or à la surface du support CeO<sub>2</sub>.

Cependant, après une longue exposition sous le faisceau, tous les atomes constitutifs de l'îlot ont totalement migré. Il n'existe à l'emplacement initial aucune couche atomique d'or même désorganisée. Comme dans le cas des cubes de CeO<sub>2</sub> après étalement du faisceau, nous n'observons pas de reformation de l'îlot. Ce premier comportement est assez surprenant. En effet vu la nature supposée plastique de l'interface Au/CeO<sub>2</sub> bâtonnets, nous nous serions plutôt attendus à un comportement similaire aux matériaux de type Au/CeO<sub>2</sub> cuboctaédres. Plusieurs hypothèses sont alors envisageables.

La première d'entre-elles nous amène à remettre en question la présence d'un réseau de dislocations à l'interface entre l'îlot d'or et la particule support. La structure très déformée des bâtonnets ne nous a en effet jamais permis de bien orienter à la fois l'îlot et le support afin de mettre clairement en évidence les dislocations.

Nous pouvons par ailleurs nous demander si cette structure déformée des bâtonnets ne favorise pas précisément l'adaptation du réseau de l'oxyde de cérium à celui de l'or, malgré les valeurs des désaccords paramétriques qui peuvent être importantes. Les atomes d'or ne seraient alors pas ancrés par ces dislocations et présenteraient un comportement similaire à celui observé pour les matériaux Au/CeO<sub>2</sub> cubes.

Nous pourrions également imaginer que la structure contrainte des bâtonnets puisse fragiliser les liaisons à l'interface entre l'or et la cériine du fait d'une organisation moins régulière. L'énergie apportée par le faisceau pourrait donc être suffisante, même dans le cas de la présence de dislocations, pour dépeupler totalement l'îlot d'or, reproduisant là-aussi le comportement des matériaux Au/CeO<sub>2</sub> cubes.



**Figure 3.13:** *A) îlot d'or avant exposition sous le faisceau d'électrons B) Illustration de la mobilité des atomes d'or sous le faisceau d'électrons, C) Disparition totale de l'îlot d'or après un long temps d'exposition et D) Non restructuration de l'îlot après étalement du faisceau*

Un autre comportement tout aussi surprenant a été observé sur ce type de matériau. Afin d'approfondir notre analyse, nous avons couplé deux techniques à savoir : l'imagerie pour visualiser directement le mouvement de l'îlot et la transformée de Fourier calculée en temps réel afin de suivre l'évolution de la structure du matériau et plus particulièrement celle du support.

Nous avons choisi pour cette expérience un îlot dont la taille est inférieure à 5 nm, figure 3.14A. Après une courte durée d'exposition sous le faisceau d'électrons, nous observons une réduction du support qui se traduit par l'apparition de tâches de surstructure sur la transformée de Fourier présentée en insert, figure 3.14B. L'îlot d'or n'a, quant à lui, pas subi de transformation morphologique significative, juste une toute petite augmentation de la surface de contact avec le support.

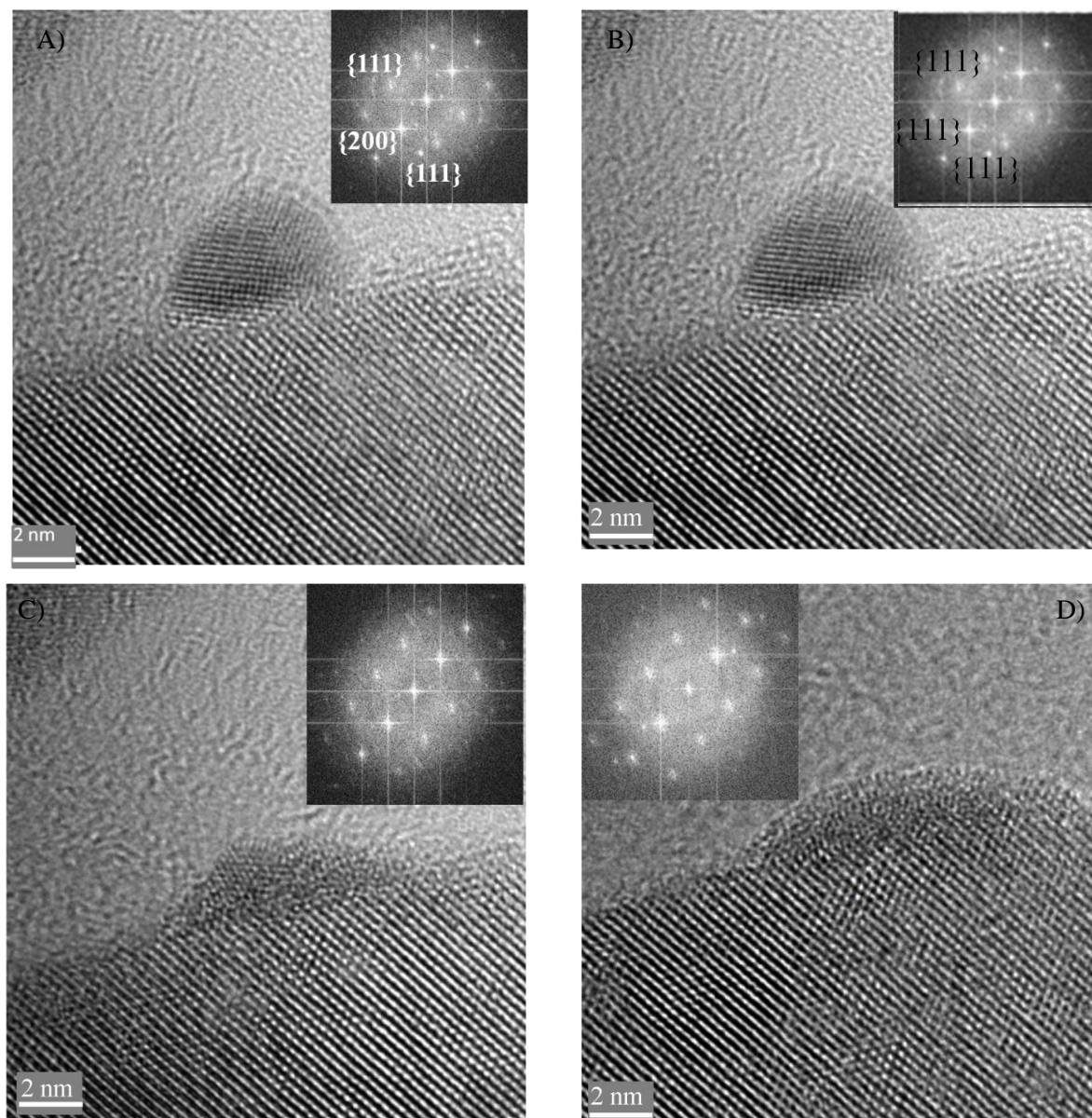
Puis, au fur et à mesure du processus de réduction, nous observons une disparition de ce réseau de surstructure (Cf. figure 3.14C). Ce genre de comportement a déjà été étudié dans la littérature notamment par le biais des travaux de Leroy Eyring<sup>218-221</sup> qui ont mis en évidence la formation de différents composés réduits à la sous-stœchiométrie en oxygène bien définie, présentant chacun des signatures distinctes en diffraction<sup>218-221</sup>.

Le phénomène de disparition de ces tâches de surstructure est donc à relier au fait que nous devons nous situer entre deux phases réduites définies à ce moment précis de l'expérience. Les atomes d'or montrent alors une certaine mobilité et nous observons le dépeuplement de l'îlot. Jusqu'ici, le comportement du matériau est conforme à ce que nous avons décrit pour une interface plastique et de petits îlots d'or.

Cependant, si nous poursuivons l'observation, nous mettons en évidence le phénomène d'encapsulation des couches d'or résiduelles par une couche de CeO<sub>2</sub> partiellement réduite comme nous l'avons déjà présenté mais pour un îlot de taille double (Cf. figure 3.14D).

L'îlot d'or observé figure 3.14 ayant les mêmes caractéristiques de taille et de forme initiales que celui observé figure 3.11, les différences de comportements du matériau ne peuvent être attribuées qu'au support lui-même. Nous avons vu chapitre II- 5 que les bâtonnets présentent une réactivité accrue par rapport aux autres types de morphologie. La réduction sous faisceau en une phase CeO<sub>2-x</sub> s'en trouvera donc accélérée par rapport aux autres morphologies (citons par exemple le cas du polyèdre de la figure 3.10).

Grâce aux atomes d'or présents à la surface du bâtonnet partiellement réduit, le phénomène d'encapsulation pourra avoir lieu, contrairement au cas du matériau Au/CeO<sub>2</sub> polyèdre où la réduction du support n'intervenait qu'après dépeuplement total de l'îlot.



**Figure 3.14 :** Evolution *in situ* sous irradiation électronique d'un 'îlot d'or déposé sur un bâtonnet de  $\text{CeO}_2$  à divers temps de l'analyse A) îlot initial, B), C) évolution sous le faisceau d'électrons et D) îlot au final

En conclusion de cette étude, nous pouvons mettre en lumière plusieurs paramètres plus ou moins indépendants régissant la mobilité des îlots d'or à la surface de  $\text{CeO}_2$  et donc indirectement, la durée de vie de ces catalyseurs :

- La nature de l'interface proposée, plastique ou élastique
- La taille de l'îlot déposé initialement à la surface du support oxyde
- La réactivité du support oxyde.

Ayant maintenant caractérisé ces matériaux  $\text{Au/CeO}_2$  de différentes morphologies, nous allons nous intéresser à l'évolution des propriétés catalytiques de ces objets grâce à une

collaboration développée avec Bertrand Pavageau et Julien Jolly du Laboratoire du Futur (Rhodia) à Bordeaux (33).

### III. 5) Etude des propriétés catalytiques.

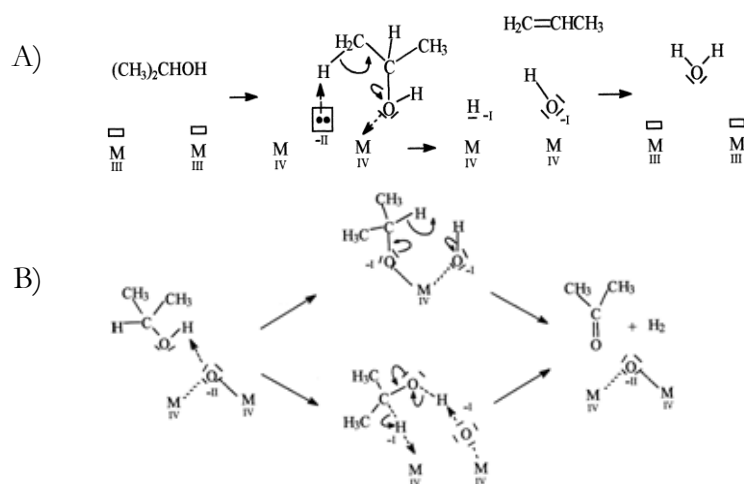
#### III. 5-1) Approche théorique.

Le caractère acido-basique de la surface des oxydes est un paramètre prépondérant en catalyse<sup>222, 225</sup>. Afin d'accéder à cette information, l'une des techniques possibles est de suivre en fonction de la température, des réactions modèles telles que la décomposition de l'isopropanol<sup>226-237</sup>. Ce choix nous permettra de visualiser la réactivité de nos matériaux et ainsi déterminer l'influence réelle de la morphologie du support et du dépôt d'or.

Il est admis dans la littérature, que la décomposition de l'isopropanol aboutit :

- majoritairement, au propène par déshydratation, et sous l'action des sites acides de surface et/ou des couples acides/bases en surface<sup>233-234, 236</sup>
- minoritairement, à l'acétone, par oxydation ménagée sous l'action des sites basiques de surface et/ou des paires acides/bases en surface<sup>233, 234</sup>.

L'un des schémas réactionnels possibles, figure 3.15, qui a été proposé pour illustrer ces deux mécanismes est issu des travaux de A. Chambellan *et al*<sup>230</sup>. Il met en évidence, figure 3.15A, la formation d'un intermédiaire alkoxyde dans la réaction de déshydratation de l'isopropanol<sup>230, 234</sup>. Le mécanisme de déshydrogénation fait lui aussi intervenir un intermédiaire alkoxyde mais la différence de configuration géométrique, et plus particulièrement le rôle du proton en position  $\alpha$  sur l'intermédiaire alkoxyde, implique l'activation de ce dernier, qui se traduit alors par un état transitionnel différent aboutissant finalement à la déshydrogénation de l'isopropanol et à la formation de l'acétone<sup>230, 234</sup>.



**Figure 3.15**<sup>230</sup>: Schémas réactionnels possibles A) dans le processus de déshydratation de l'isopropanol et B) dans le processus d'oxydation ménagée de l'isopropanol.

Quel que soit le processus retenu, des sites oxydants (acide de Lewis) et réducteurs sont nécessaires afin respectivement de capter et de décomposer l'isopropanol. Comme nous l'avons mentionné précédemment, ces deux phénomènes sont liés à la présence des paires acides/bases en surface. Nous allons donc, sommairement définir cette notion.

Il existe de nombreuses approches dans la littérature pour définir cette notion, nous pouvons notamment citer les théories de Bronsted-Lowry<sup>59</sup> ou encore celle de Lewis<sup>59, 239</sup>. Dans la théorie de Bronsted-Lowry (1923), un acide se définit comme une espèce susceptible de donner un proton et une base, comme une espèce apte à capter un proton. Si nous nous référons à la théorie de Lewis (1923), un acide se décrit comme une espèce acceptant un doublet électronique et une base, comme une espèce susceptible de céder sa paire d'électrons. Cette deuxième définition permet de décrire un grand nombre de réactions acide-base incluant aussi le cas particulier énoncé dans la théorie de Bronsted-Lowry.

Ainsi, l'isopropanol via l'oxygène ou le groupement hydroxyle va céder des électrons et se comporter comme une base de Lewis mais un atome d'hydrogène peut aussi capter un doublet d'électrons et se comporter comme un acide de Lewis. Pour le matériau Au/CeO<sub>2</sub> les ions Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> considérés comme des cations polarisables se comportent plutôt comme des bases de Lewis alors que les lacunes d'oxygènes se comportent plutôt comme des acides de Lewis.

### III.5-1.1) Application au support CeO<sub>2</sub>

Chapitre II, nous avons montré, qu'une modification des conditions de pH, lors de la

synthèse, engendrait des comportements acido-basiques différents en surface. En ce qui concerne, les octaèdres de  $\text{CeO}_2$ , exacerbant préférentiellement les plans  $\{111\}$ , deux types de sites autour de l'oxygène sont accessibles l'un basique  $\text{Ce}_3\text{-O}^{-0,5}$ , l'autre plutôt acide  $\text{Ce}_1\text{-OH}_2^{+0,5}$ .

Les plans  $\{100\}$  des cubes de  $\text{CeO}_2$  présentent majoritairement des sites neutres autour de l'oxygène alors que les bâtonnets et les cuboctaèdres de  $\text{CeO}_2$ , qui peuvent présenter les deux familles de plans  $\{100\}$  et  $\{111\}$  en surface exacerbent majoritairement des sites autour de l'oxygène basiques suivant les plans  $\{110\}$  et  $\{111\}$  et des sites neutres suivant les plans  $\{100\}$ <sup>91</sup>.

Un récapitulatif de ces divers caractères acido-basiques impliquant les oxygènes et les ions  $\text{Ce}^{4+}$  de surface a été réalisé tableau 3.2.

Morphologie	pH de synthèse	Plans de surface	Sites accessibles
Octaèdres	< 9,2	$\{111\}$	$\text{Ce}_3\text{-O}^{-0,5}$ $\text{Ce}_1\text{-OH}_2^{+0,5}$
Cubes	~ 14	$\{100\}$	$\text{Ce}_2\text{-OH}^\circ$
bâtonnets	~ 14	$\{100\}$ , $\{111\}$	$\text{Ce}_2\text{-OH}^\circ$ $\text{Ce}_3\text{-O}^{-0,5}$ $\text{Ce}_1\text{-OH}^{-0,5}$
Cuboctaèdres	> 9,2	$\{111\}$ , $\{100\}$	$\text{Ce}_2\text{-OH}^\circ$ $\text{Ce}_3\text{-O}^{-0,5}$ $\text{Ce}_1\text{-OH}^{-0,5}$

**Tableau 3.2 :** Récapitulatif des différents caractères acido-basiques en surface suivant les plans de  $\text{CeO}_2$

Nous venons de voir que les matériaux synthétisés présentent majoritairement des sites basiques en surface. Cela a également été observé indirectement par spectroscopie infrarouge (chapitre II).

En effet, les spectres infrarouges mettent en évidence la présence de carbonates à la surface de nos matériaux, résultant de l'absorption de  $\text{CO}_2$ . Or, l'une des molécules les plus communément utilisées dans la littérature, afin de sonder la surface d'un catalyseur et de mettre en évidence la présence de sites basiques, est précisément le dioxyde de carbone<sup>238-239</sup>. La forte affinité de cette molécule avec la surface de nos matériaux apporte donc indirectement une preuve de la présence de sites basiques en surface et conforte la démarche expérimentale et théorique que nous venons de présenter. Un contrôle de la morphologie du support permet donc de privilégier un type de site en surface, ce qui induit la possibilité de moduler la réactivité et/ou sélectivité de la (les) réaction(s) mise(s) en jeu.

Malgré tout, un site basique d'un plan  $\{111\}$  ne peut en aucun cas présenter les mêmes propriétés qu'un site suivant un plan  $\{100\}$  du fait de leur géométrie, de leur réactivité ou de la mobilité des différentes espèces. Par exemple, lors de l'absorption de groupements hydroxyles, un transfert électronique s'opère vers la surface, qui est fonction de la coordinence du cation, de son



électronégativité ou encore de la longueur de liaison absorbat / substrat <sup>225</sup>.

Ce transfert de charge électronique est inversé lors de l'absorption de protons sur un oxygène de surface. De ce fait, cette interaction absorbat / substrat plus ou moins forte modifie le caractère labile du proton et induit donc une modification de son acidité. Si dans le cas de CeO<sub>2</sub>, nous pouvons corrélérer en première approximation cette évolution à la coordinence de l'oxygène de charge formelle n+ de l'entité Ce<sub>n</sub> - OH<sup>n+</sup>, nous pouvons établir l'ordre d'acidité suivant : Ce<sub>3</sub>-OH > Ce<sub>2</sub>-OH > Ce<sub>1</sub>-OH qui va traduire la labilité du proton du groupement OH. L'ordre de basicité se surface se décline donc de la manière suivante: Ce<sub>1</sub>-OH > Ce<sub>2</sub>-OH > Ce<sub>3</sub>-OH

Expérimentalement, nous devrions donc observer une différence dans les profils catalytiques enregistrés en fonction des différentes morphologies de CeO<sub>2</sub>, ou des similitudes, car les cuboctaèdres par exemple exacerbent les mêmes types de plan que les cubes et les octaèdres.

**III. 5-1.2) Application au métal précieux : l'or.** La configuration électronique de la couche de valence de l'or s'écrit de la manière suivante : 5d<sup>10</sup>, 6s<sup>1</sup>. L'orbitale sphérique 6s est donc à demi-remplie. Deux possibilités sont alors envisageables afin de stabiliser cet élément : remplir ou vider la sous-couche 6s.

Dans le premier cas, l'or jouerait le rôle d'un acide de Lewis, alors que dans le second, il se comporterait comme une base de Lewis. La géométrie sphérique de l'orbitale, liée à une faible densité d'état fait que l'or se comporte plutôt comme un acide de Lewis <sup>225, 241</sup>. Cette observation est applicable pour une grande majorité de métaux tels que le cuivre ou encore l'argent <sup>241</sup>. Le principal rôle de l'or dans ce procédé est donc de faciliter l'accrochage de l'isopropanol (site acide) et de favoriser ainsi la déshydrogénation de l'isopropanol comme cela a été vérifié dans la littérature par les travaux de Ruszel *et al* <sup>242</sup>.

De plus, si les catalyseurs or/support doivent générer de nouvelles propriétés, nous pouvons nous poser la question du rôle de l'interface, plastique ou élastique, sur la réactivité de ces matériaux.

Enfin, comme nous l'avons souligné au début de ce paragraphe, la décomposition de l'isopropanol aboutit à deux composés, le propène et l'acétone. En comparant les énergies d'activation de ces deux produits de réaction, nous observons dans tous les cas  $E_a(C_3H_8O) < E_a(C_3H_6)$  <sup>234</sup>. Une augmentation de la température doit donc nécessairement se traduire par une augmentation de la sélectivité en propène. Cette donnée sera de première importance dans l'interprétation des courbes de thermographie infrarouge que nous serons amenés à discuter.

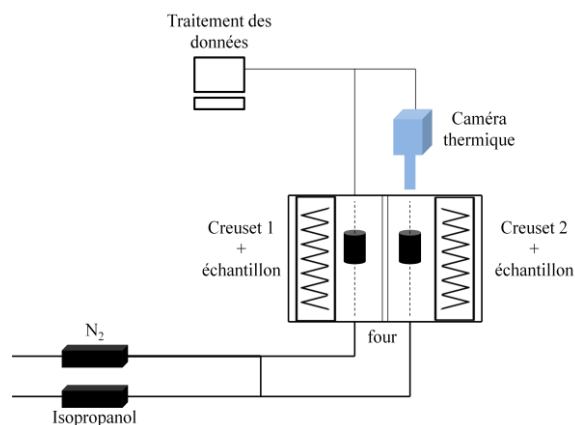


### III. 5-2) Démarche expérimentale..

La technique de thermographie infrarouge a été mise au point au laboratoire du futur (LOF, Pessac) dans le cadre de la thèse de M<sup>r</sup> Julien Jolly. Cette dernière consiste à suivre la réaction de décomposition de l'isopropanol par mesure des profils thermiques des différentes réactions.

L'ensemble du schéma expérimental est résumé sur la figure 3.16. Deux creusets, contenant chacun le produit à analyser, sont utilisés et subissent le même traitement thermique à savoir une montée en température de  $3^{\circ}\text{C. min}^{-1}$  jusqu'à  $500^{\circ}\text{C}$ . La première chaîne de montage est soumise à un flux gazeux de diazote, et sera utilisée comme étalon, tandis que la seconde chaîne de montage est soumise à un flux gazeux d'isopropanol dilué dans un flux de diazote. Cette deuxième chaîne de montage est le lieu de réaction de décomposition catalysée par nos matériaux. Nous testerons dans un premier temps les matériaux  $\text{CeO}_2$  de morphologies contrôlées, sans ajout de métal précieux, puis nos matériaux de type  $\text{Au/CeO}_2$ .

Pour suivre le profil thermique de cette réaction, une caméra infrarouge, reliée à un ordinateur permettant d'enregistrer toutes les fluctuations de température à la surface du catalyseur, est placée au-dessus de cette chaîne. Finalement, après traitement des données, nous traçons le signal de la dérivée de la température de réaction en fonction de la rampe de montée en température à laquelle est soumis le matériau étudié.



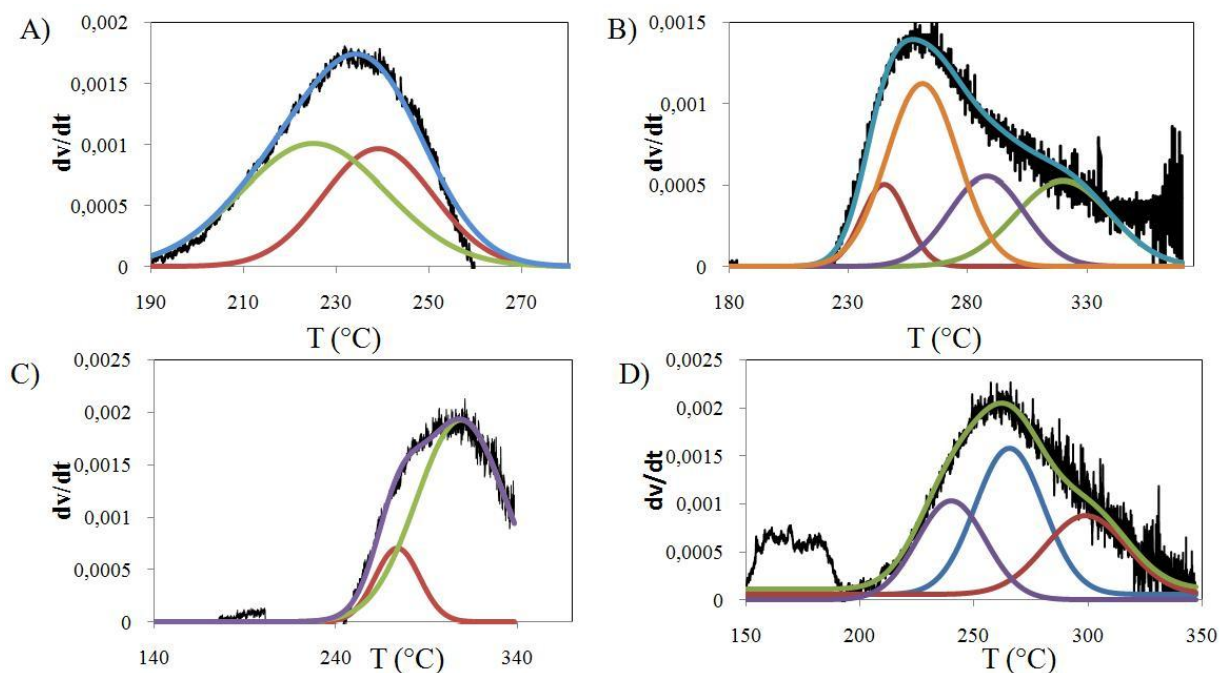
*Figure 3.16 : Schéma expérimental récapitulatif de la technique de thermographie infrarouge dans le cas particulier de l'oxydation de l'isopropanol*

L'intensité du signal proprement dite n'est pas représentative de la capacité catalytique du matériau car elle dépend de nombreux paramètres extrinsèques à cette manipulation comme par exemple, la pulvérencence du matériau. Malgré tout, elle donne une information réelle sur le domaine des températures dans lequel intervient ce phénomène.

Pour conclure, un couplage thermographie infrarouge et spectrométrie de masse n'a pu être réalisé en sortie de cette manipulation. Nous serons de ce fait, dans l'impossibilité de déterminer expérimentalement les espèces en sortie. Cependant, un comparatif peut-être réalisé entre les différents produits issus des réactions sur les divers supports testés, et une approche théorique peut être envisagée au regard de la littérature existante.

### **III. 5-3) Discussion sur la décomposition de l'isopropanol.**

**III. 5-3.1) Matériaux CeO<sub>2</sub> de morphologies contrôlées.** Nous allons dans un premier temps commenter les résultats obtenus pour le support seul CeO<sub>2</sub>, figure 3.17A. Nous observons dans le cas des octaèdres, un phénomène exothermique débutant à une température de 190°C et présentant un maximum aux alentours de 240°C. Pour le matériau présentant des cristallites polyédriques ce phénomène intervient à partir de 230°C et atteint un maximum vers 260°C. Pour le matériau ayant des cristallites cubiques, un seul pic exothermique est observé. Il commence à une température de 240°C et présente un maximum aux alentours de 320°C. Enfin, pour le matériau présentant des cristallites bâtonnets, figure 3.16D, deux phénomènes sont observés, le premier compris entre 150°C et 180°C et le deuxième commençant à 200°C et présentant un maximum à 250°C.



**Figure 3.17:** Courbes de thermographie infrarouge obtenues et déconvoluées en fonction de la température dans le processus de décomposition de l'isopropanol A) Octaèdres, B) Cuboctaèdres, C) Cubes et D) Bâtonnets

Après déconvolution des courbes, à l'aide du logiciel Excel, certaines tendances semblent se dégager. Deux contributions à 225°C et 240°C sont observables sur la courbe des octaèdres et deux contributions à 274°C et 309°C sont aussi isolées sur la courbe de thermographie infrarouge des particules cubiques.

En ce qui concerne la courbe des particules polyédriques quatre contributions ont été mises en évidence à 245°C, 261°C, 288°C et 320°C. Enfin, sur la courbe des bâtonnets trois contributions sont présentes à 240°C, 260°C et 300°C. Nous allons maintenant chercher à comprendre quelles peuvent être les raisons de l'apparition de ces différents pics. Une de ces raisons pourrait être la présence des différents sites de surface ou plus exactement, à la capacité que possède chaque plan à capter l'isopropanol.

Pour que le catalyseur soit efficace, il est nécessaire d'avoir en surface des sites d'oxydation (un acide de Lewis) afin de capter l'isopropanol. Par la suite, un transfert sur un site réducteur (base de Lewis) permet d'obtenir la décomposition de l'isopropanol. La présence de sites basiques est évidente quelque soit le type de plans exacérés. La différence ne peut donc se faire que sur les sites acides de surface et de ce fait, sur la capacité du matériau à capter l'isopropanol. Nous allons passer en revue les différents plans présents dans nos matériaux

**Les plans {100} associés aux particules cubiques.** Ils ne présentent qu'un seul type de sites en surface  $Ce_2-OH$  à caractère amphotère. Or, nous venons de voir que quelque soit le produit obtenu des paires acide/bases doivent donc être générées en surface sous peine de ne pouvoir donner lieu à aucun phénomène. Nous pouvons donc extrapoler que ces paires sont activées sous l'effet de la température. Le site oxydant serait ainsi associé aux  $Ce^{4+}$  et le site réducteur aux  $Ce^{3+}$  de surface générés, sous l'effet de la température. Par ailleurs la formation de  $Ce^{3+}$  conduit également à la génération de lacunes d'oxygène qui présentent un caractère acide de Lewis.

**Les plans {111} des particules polyédriques et des bâtonnets.** Deux sites sont accessibles suivant ce plan. Les sites  $Ce_3-O^{-0,5}$  et  $Ce_1-OH^{-0,5}$  qui possèdent un caractère basique du fait des conditions de synthèse à  $pH > 9,2$ , seul la réduction du  $Ce^{4+}$  à la surface de ces plans activerait la formation de lacunes d'oxygène et donc de site de Lewis.

**Les plans {111} de particules octaédriques** présentent eux-aussi deux types de site en surface mais de nature différente aux plans {111} des particules polyédriques. En effet, les particules octaédriques sont synthétisées à un  $pH$  inférieur à 9,2. De ce fait les deux sites mis en jeu ne sont plus  $Ce_3-O^{-0,5} / Ce_1-OH^{-0,5}$  mais  $Ce_3-O^{-0,5} / Ce_1-OH_2^{+0,5}$  qui présentent respectivement un caractère basique et acide au sens de Lewis.

Si nous comparons maintenant les résultats expérimentaux obtenus pour ces différents matériaux avec l'approche théorique décrite ci-dessus, nous sommes en mesure de relier l'ensemble des signaux à la présence des différents sites acides et basiques au sens de Lewis.

**Corrélation expérience/théorie.** Dans le cas des cubes, une activation thermique est nécessaire afin de créer des couples acides/bases en surface. Par ce principe, nous expliquons l'apparition d'un phénomène exothermique mais qui doit être à plus haute température que pour les autres familles de matériaux. Cette explication est confirmée par l'approche expérimentale. Les cubes de  $CeO_2$  présentent deux contributions à hautes températures, soient à  $274^\circ C$  et  $309^\circ C$ .

En ce qui concerne les autres morphologies, il nous est difficile de déterminer quelles sont les paires acides/bases les plus réactives vis-à-vis de la décomposition de l'isopropanol, cette information ne pouvant être obtenue qu'expérimentalement. De ce fait, nous en déduisons d'après l'expérience, que les couples  $Ce_3-O^{-0,5} / Ce_1-OH_2^{+0,5}$  des particules octaédriques sont plus réactifs vis-à-vis de la décomposition de l'isopropanol que les couples  $Ce_3-O^{-0,5} / Ce_1-OH^{-0,5}$  car la réponse exothermique, est obtenue à plus basse température,  $225^\circ C$  et  $240^\circ C$  comparé à la

réponse exothermique des particules polyédriques et bâtonnets (245°C et 260°C).

Nous pouvons suggérer, que d'un point de vue théorique, la présence d'acidité de Lewis sur les plans {111} des particules octaédriques ne nécessiterait pas la réduction des  $Ce^{4+}$  en  $Ce^{3+}$  et la création de lacunes d'oxygène (acide de Lewis) car les sites de Lewis sont déjà présents via les groupements  $Ce_1-OH_2^{+0,5}$ , ce qui n'est pas le cas des plans (111) des cuboctaèdres et des bâtonnets.

Il ressort donc de cette étude que nous pouvons corréliser la décomposition de l'isopropanol à la présence de paires acides/bases différentes. Nous avons de plus montré, que chaque signal peut être déconvolué en deux composantes. Nous pouvons assimiler le début de chaque signal à la formation d'acétone (contribution basse température), puis en augmentant la température nous aboutissons majoritairement à la formation de propène (contribution haute température)<sup>234</sup>. Enfin, il est à noter que le pic à haute température des bâtonnets se déconvolue en un nombre impair de contributions. Cependant, cela ne remet pas en question notre approche, mais souligne seulement que deux de ces contributions sont quasi-superposables et donc non détectables lors de la déconvolution.

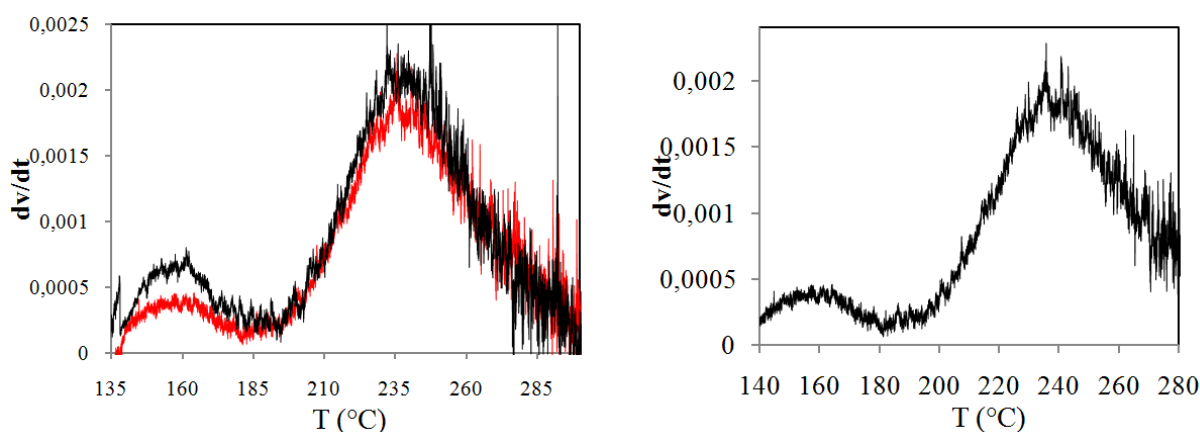
Cette approche nous permet ainsi d'explicitier les différents signaux de thermographie infrarouge obtenus à l'exception du signal à 160°C pour des particules bâtonnets.

Si nous nous limitons aux paires acides/bases en surface, il est impossible d'expliquer l'obtention d'un signal exothermique à très basse température, sachant de plus que les paires  $Ce_3-O^{-0,5} / Ce_1-OH_2^{+0,5}$  ne sont pas initialement présentes en surface des bâtonnets. Nous avons donc affaire à un autre phénomène. Nous savons, d'après les travaux de thèse A. Ouquour que l'eau s'absorbe sur les mêmes sites que l'isopropanol<sup>234</sup>. En outre, l'ajout d'eau pendant le processus inhibe la décomposition de l'isopropanol<sup>234</sup>. Les bâtonnets de  $CeO_2$  sont des particules fortement hydratées (Cf. chapitre 2). Une augmentation de la température va donc favoriser la désorption des molécules d'eau physisorbées, ce qui peut induire une adsorption plus aisée de l'isopropanol sur les sites laissés vacants par ces molécules. Ainsi, le processus de déshydratation du matériau va accélérer la réaction de décomposition de l'isopropanol et cela à plus basse température. Les bâtonnets étant fortement fautés, nous pouvons extrapoler le fait que se soient ces zones de défauts qui jouent un rôle majeur dans ce processus. Cette approche corrobore de plus les résultats obtenus par ATG qui mettent en évidence une forte perte d'eau à basse température (Cf. figure 2.71)

Afin de confirmer cette approche, une étude plus approfondie de ces matériaux a donc été réalisée, l'objectif étant, de visualiser le comportement de ce matériau lors d'un cyclage en température. Figure 3.18A nous observons les signaux infrarouges obtenus suite à plusieurs cycles en température. La courbe 1 correspondant au premier cycle, est similaire à celle déjà présentée figure 3.16D. Deux signaux sont dissociables, l'un à basse température débutant vers 135°C l'autre à plus haute température commençant à 200°C.

Après un premier cycle et donc un traitement thermique à 500°C, ce produit subit un nouveau cycle en température + isopropanol (Cf. courbe 2 figure 3.18A). Le comportement est exactement le même que celui de la courbe 1 : un traitement thermique n'influe en rien sur la réponse exothermique, mais encore plus intéressant, la réponse à très basse température est toujours présente.

De ce fait, nous pouvons la relier à la microstructure des particules et non à un effet quelconque d'espèces adsorbées en surface. Enfin un troisième cycle a été réalisé sur ce matériau, figure B et le profil est identique aux deux premières courbes présentées.



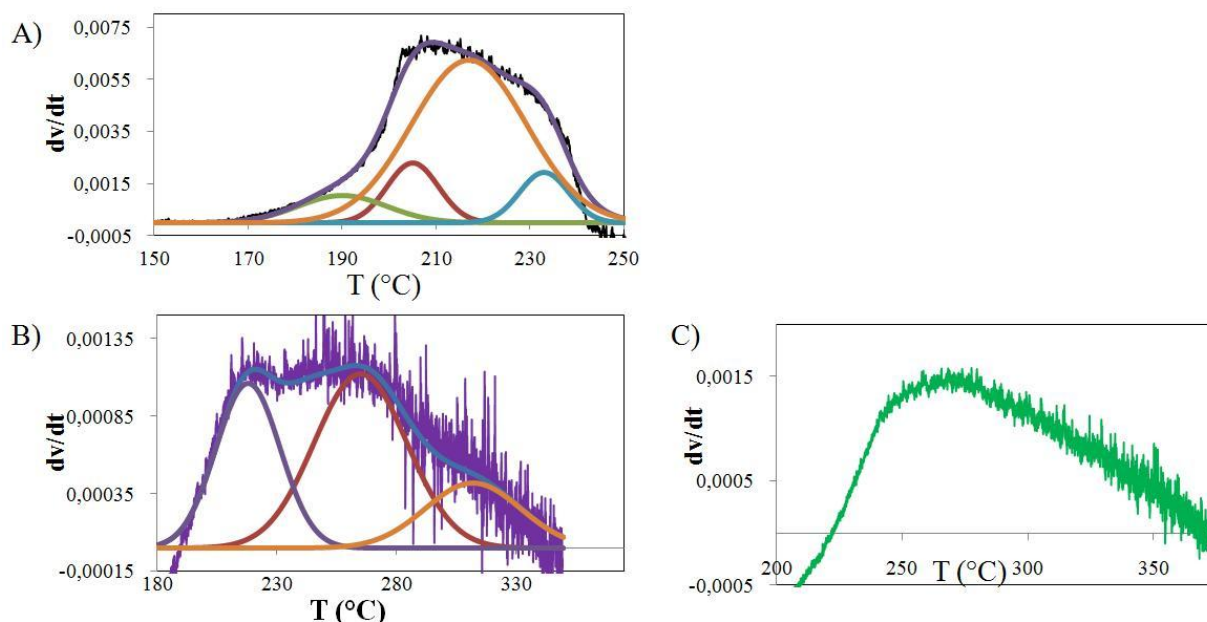
**Figure 3.18 :** A) Courbes de thermographie infrarouge pour des bâtonnets obtenues en fonction de la température mesurant la décomposition de l'isopropanol après un cycle courbe 1 (noir), après deux cycles courbes 2 (rouge) et B) après trois cycles.

Même s'il nous est impossible de conclure sur l'hypothèse de la déshydratation du matériau révélant des sites très actifs pour la décomposition de l'isopropanol, nous observons que cette réponse est toujours présente même après trois cycles en température. Cette étude nous conforte dans l'hypothèse que les bâtonnets présentent des sites, permettant une décomposition rapide et à très basse température de l'isopropanol pouvant être révélés par le phénomène de

déshydratation, mais plus certainement pouvant être reliés directement à la texturation de ces particules et à leurs nombreux défauts de surface.

D'après l'étude réalisée nous sommes en mesure d'affirmer que les particules octaédriques et bâtonnets présentent une réactivité à plus basse température vis-à-vis de la décomposition de l'isopropanol par rapport aux particules polyédriques et cubiques. Cette étude souligne donc là-aussi l'importance de la morphologie, car ce paramètre permet de révéler ou non pour la réaction étudiée des sites intéressants en surface.

**III. 5-3.2) Matériaux Au/CeO<sub>2</sub> de morphologies contrôlées.** Nous venons d'expliquer l'évolution des courbes obtenues pour les supports seuls. Nous allons maintenant commenter les résultats obtenus pour les matériaux de type Au/CeO<sub>2</sub> (Cf. figure 3.19A). Pour les particules d'or supportées sur des bâtonnets de CeO<sub>2</sub>, le phénomène exothermique commence à une température de 165°C et présente un maximum aux alentours de 200°C. Pour la courbe Au/CeO<sub>2</sub> associée aux octaèdres, le début du phénomène intervient vers 190°C et son point maximum est atteint à une température de 210°C. La courbe Au/CeO<sub>2</sub> associée aux cubes présente quant à elle un maximum vers 255°C et le début du phénomène se situe à une température de 220°C



**Figure 3.19 :** Courbes de thermographie infrarouge obtenues et déconvoluées en fonction de la température dans le processus de décomposition de l'isopropanol A) Au/CeO<sub>2</sub> Bâtonnets, B) Au/CeO<sub>2</sub> octaèdres et C) Au/CeO<sub>2</sub> cubes.

Le résultat des déconvolutions des différentes courbes est récapitulé tableau 3.3.

morphologies	températures maximales déterminées par déconvolution en (°C)	températures maximales déterminées par déconvolution en (°C) pour le support seul
Au/CeO <sub>2</sub> octaèdres	215, 240, 260, 310	235, 240
Au/CeO <sub>2</sub> bâtonnets	185, 200, 215, 235	245, 260, 310
Au/CeO <sub>2</sub> cubes	255, 300	274, 310

**Tableau 3.3:** Récapitulatif des résultats obtenus après déconvolution des courbes de thermographie infrarouge de matériaux de type Au/CeO<sub>2</sub>

Quelle soit la morphologie du support, le dépôt d'or a permis d'obtenir une réactivité vis-à-vis de l'isopropanol à plus basse température. Ce résultat est en accord avec les travaux déjà publiés et les données théoriques énoncées précédemment<sup>245-248</sup>. L'or se comporte comme un acide de Lewis<sup>241</sup>, il va ainsi favoriser la capture des molécules d'isopropanol et de ce fait, accélérer le processus de décomposition de l'isopropanol et cela à plus basse température<sup>243-244, 245-248</sup>. Mais ce ne peut être le seul facteur. La forme et la taille des îlots d'or étant identiques quelle que soit la morphologie de support, si seul le dépôt d'or est prépondérant, nous devrions obtenir les mêmes courbes quel que soit le support. Or, ce n'est pas le cas. Nous pouvons légitimement penser que d'autres phénomènes rentrent en jeu.

Dans le cas des matériaux, Au/CeO<sub>2</sub> octaèdres et Au/CeO<sub>2</sub> cubes, nous observons un effet drastique de l'or sur la réactivité vis-à-vis de l'isopropanol. Le début du phénomène exothermique intervenant vers 220°C et le maximum étant atteint vers 255°C pour les matériaux de type Au/CeO<sub>2</sub> cubes. Dans le cas des matériaux de type Au/CeO<sub>2</sub> octaèdres le début du phénomène intervient à 190°C et présente un maximum à 220°C.

Les températures de départ des deux phénomènes ne sont pas identiques ce qui semble souligner dans les deux cas un rôle non négligeable du support au cours du processus. En effet, même si l'or joue le même rôle, l'interaction or/support influe fortement sur la réactivité de ces matériaux. Les supports de morphologies différentes tout d'abord, puisqu'ils permettent d'obtenir une réponse exothermique à plus basse température dans le cas des particules octaédriques vis-à-vis des particules cubiques. Ensuite l'interface or/support. La rapidité du phénomène exothermique dans le cas des matériaux Au/CeO<sub>2</sub> octaèdres (début du phénomène exothermique 195°C maximum 215°C) peut être associée à l'interface plastique associée à ces matériaux qui permet une forte mobilité des espèces à l'interface.



L'interface élastique dans l'autre cas (début du phénomène 225°C maximum à 255°C) ne permet pas d'obtenir la même efficacité.

Nous observons dans le cas du matériau Au/CeO<sub>2</sub> cubes une contribution haute température (300°C) pouvant être attribué au support seul. Dans le cas des matériaux Au/CeO<sub>2</sub> octaèdres la contribution à 260°C peut être attribué aux plans {111} et celle à 300°C aux plans {100} qui sont envisageables car les chanfreins des octaèdres correspondent à des plans {100}.

Dans le cas des bâtonnets de CeO<sub>2</sub>, quatre maxima à 185°C, 200°C, 215 et 235°C sont observés. Nous constatons, comme dans le cas des autres matériaux un déplacement du pic exothermique vers les basses températures, le début du phénomène intervenant à partir de 170°C. Cela est dû comme nous l'avons suggéré dans la première partie de ce paragraphe au support seul. A partir de 190°C l'évolution rapide du signal exothermique peut être corrélée à l'interaction or/isopropanol. L'interface or/bâtonnet ou la texturation particulière de ces particules peut expliquer la rapidité du phénomène de décomposition de l'isopropanol. Comme dans le cas des autres matériaux, la rapidité du phénomène intervenant à basse température semble privilégier la déshydrogénation de l'isopropanol au détriment de la déshydratation.

Malgré tout, la perte de réactivité à basse température peut être reliée à deux phénomènes qui sont, les traitements thermiques du matériau, réalisés à 300°C durant 3h et au fait que l'or va principalement se déposer sur les zones de défauts de la matrice, zones responsables de la réactivité à très basses températures des supports seuls. Le cyclage effectué sur les particules bâtonnets semble minimiser le premier phénomène cité car aucune différence flagrante n'a été observée sur ces courbes de thermographie infrarouge (Cf. figure 3.18).

La seconde hypothèse doit donc être privilégiée. De plus, il est bien connu dans la littérature que les zones de défauts vont constituer des points de nucléations privilégiés. Nous pouvons donc légitimement penser que ces défauts de surface vont être "masqués" par le dépôt d'or.

En conclusion, l'or permet dans tous les cas un abaissement des températures de décomposition de l'isopropanol. De plus à partir de ces résultats, nous pouvons affirmer que deux paramètres doivent être pris en compte afin d'expliquer les propriétés de réactivité de surface des matériaux Au/CeO<sub>2</sub>: la nature de l'interface entre l'or et son support et la cristallographie de la surface du support oxyde. Cette dernière notion permet de sélectionner les sites de surface les plus réactifs alors que la nature de l'interface permet quant à elle d'accroître ou

non la diffusion des atomes d'oxygènes en surface permettant ainsi, une réactivité accrue de ces matériaux.

Dans le cas particulier des bâtonnets purs de  $\text{CeO}_2$ , les défauts de surface semblent aussi catalyser et accroître l'oxydation de l'isopropanol. Nous observons ensuite pour les matériaux où l'or est déposé sur ces mêmes bâtonnets, un effet bénéfique du métal précieux identique à celui que nous venons de décrire mais présentant une contrepartie moins intéressante atténuant les propriétés à très basses températures du support.

Nous venons de voir dans ce chapitre que le dépôt de métaux précieux à la surface de nos particules d'oxydes de morphologies contrôlées pouvait mener à une amélioration de leur réactivité. Une autre voie peut cependant être suivie pour optimiser ces propriétés : le dopage intrinsèque de la matrice de  $\text{CeO}_2$ . Nous allons développer cette approche dans le chapitre suivant.

**SOMMAIRE**  
**CHAPITRE IV**

<b>IV) Concepts Généraux, étude structurale et des propriétés de réactivité de matériaux dopé fer</b>	<b>187</b>
IV. 1) <u>Introduction</u>	187
IV. 2) <u>Approche expérimentale</u>	188
IV. 2-1) <u>Paramètres généraux des protocoles expérimentaux</u>	188
IV. 3) <u>Matériaux de morphologies contrôlées de type CeO<sub>2</sub>: Y<sup>3+</sup></u>	189
IV. 3-1) <u>Protocole expérimental</u>	189
IV. 3-2) <u>Analyse élémentaire</u>	190
IV. 4) <u>Matériaux de morphologie contrôlée de type CeO<sub>2</sub>: Fe</u>	197
IV. 4-1) <u>Cubes de CeO<sub>2</sub>: Fe</u>	197
IV. 4-1.1) <u>Protocole expérimentale</u>	197
IV. 4-1.2) <u>Analyse élémentaire</u>	198
IV. 4-2) <u>Bâtonnets de CeO<sub>2</sub>: Fe</u>	202
IV. 4-2.1) <u>Protocole expérimental</u>	202
IV. 4-2.2) <u>Analyse élémentaire</u>	203
IV. 4-3) <u>Caractérisation structurale de matériaux de type CeO<sub>2</sub>: Fe</u>	204
IV. 5) <u>Détermination structurale de matériaux de type Ce<sup>IV</sup><sub>1-x</sub> Fe<sup>III</sup><sub>x</sub> O<sub>2-<math>\frac{x}{2}</math></sub></u>	207
IV. 5-1) <u>Etude RPE des composés de type Ce<sup>IV</sup><sub>1-x</sub> Fe<sup>III</sup><sub>x</sub> O<sub>2-<math>\frac{x}{2}</math></sub></u>	207
IV. 6) <u>Proposition d'un modèle structural</u>	218
IV. 7) <u>Réactivité des différents matériaux obtenus</u>	221
IV. 7-1) <u>Calcul et détermination des surfaces spécifiques théoriques/expérimentales</u>	221
IV. 7-2) <u>Spectroscopie Infrarouge</u>	222
IV. 7-3) <u>Analyse Thermogravimétrique (ATG)</u>	223
IV. 7-4) <u>Décomposition de l'isopropanol</u>	228

IV. 7-5) <u>Comparaison de la réactivité matériau Au/CeO<sub>2</sub> cubes</u> <u>et <math>Ce_{1-x}^{IV}Fe_x^{III}O_{2-\frac{x}{2}}</math></u>	230
---	-----

<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</b>	232
------------------------------------	-----

## IV) Concepts généraux et études structurales de composés oxydes à base de cérium. Influence sur la réactivité.

### IV. 1) Introduction

La démarche expérimentale mise au point dans le cadre de cette étude avait pour objectif, d'étudier l'influence de la morphologie sur la réactivité d'un matériau modèle de type, nanoparticules d'or supportées sur CeO<sub>2</sub>. Les résultats ont été présentés dans les premières parties de ce manuscrit.

Comme nous l'avons souligné, l'or métallique, même s'il permet de diminuer les températures de réactions et d'améliorer la sélectivité des produits, annihile les propriétés intrinsèques de réactivité du support. Pour ces raisons, une nouvelle voie d'optimisation conservant les caractéristiques liées au contrôle de morphologie, a été envisagée, à savoir, le dopage de la matrice CeO<sub>2</sub>. Cette approche a été largement étudiée dans la littérature <sup>1-14, 24-29, 244, 249-253</sup>.

L'objectif principal de ces travaux était d'accroître la réactivité du cérium tout en conservant la structure dans laquelle il cristallise. En effet, en substituant au cation métallique Ce<sup>4+</sup> des cations de degrés d'oxydation, d'électronégativité et de rayons ioniques différents, des modifications de la liaison chimique et du réseau cristallin sont induites, modulant ainsi les propriétés physico-chimiques de CeO<sub>2</sub>. A ce titre, nous pouvons citer les travaux réalisés sur des compositions CeO<sub>2</sub> dopés par diverses terres rares tels, que le praséodyme <sup>24,249</sup> le gadolinium <sup>87, 250</sup> ou encore des matériaux de type Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> <sup>25, 251-253</sup>.

Cependant, très peu d'études se sont intéressées au contrôle de morphologies des particules d'oxydes dopées, du fait de la complexité des mécanismes mis en jeu <sup>254</sup>. D'une manière générale nous observons dans la littérature, diverses compositions substituées dont les cristallites présentent principalement une morphologie cuboactaédrique. Ce résultat est très probablement à relier à une minimisation de l'énergie de surface des particules, induite par les conditions de synthèse mises en place pour atteindre la composition chimique désirée <sup>153-154, 249-253</sup>.

La volonté d'obtenir une composition chimique cible semble donc guider ces travaux, au détriment de l'obtention de particules de forme particulière. Notre objectif dans cette partie sera de "renverser" cette situation pour placer la notion de contrôle de morphologie au centre de nos préoccupations. Nous chercherons ainsi à comprendre comment moduler les diverses conditions de synthèse afin de reproduire sur des particules substituées, les morphologies que nous avons obtenues sur l'oxyde de cérium pur. Un contrôle de la taille et de la forme des cristallites sous-entend une parfaite compréhension des phénomènes de germination-croissance de CeO<sub>2</sub>.

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre II, différents mécanismes sont à considérer afin d'expliquer la genèse des morphologies de  $\text{CeO}_2$ , évoluant vers la situation la plus stable thermodynamiquement (cubes ou octaèdres) ou lié au processus intrinsèque de germination (bâtonnets).

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons montrer comment l'élément substituant va influencer les mécanismes de germination / croissance des particules. Pour mener et illustrer cette étude, nous avons opté pour **l'yttrium**<sup>29, 255-260</sup>. L'yttrium est stabilisé dans les oxydes uniquement à l'état trivalent  $\text{Y}^{3+}$ . Il possède des propriétés physico-chimiques proches du cérium (taille du cation en coordinence 8, électronégativité) malgré une charge plus faible.

Dans une seconde partie, nous nous sommes intéressés à un élément radicalement différent du point de vue des propriétés physico-chimiques et sur lequel nous avons réalisé une étude beaucoup plus approfondie : **le fer**<sup>27, 79-80, 261-261</sup>. Il présente plusieurs états d'oxydation ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{5+}$ ) et peut être stabilisé dans différents environnements (sites de coordinences 4, 5, 6 et 8). De plus, cet élément présente un caractère plus acide que les ions  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ .

En sélectionnant cet élément, nous avons voulu nous intéresser, en plus des propriétés (la substitution du fer au cérium améliore fortement les propriétés de réactivité de  $\text{CeO}_2$ <sup>24, 228-229</sup>), à l'obtention et à l'organisation cristallographique de particules oxydes à base de cérium, ce qui a constitué une étude fondamentale de notre part.

Le but final, ambitieux soit-il, vise à proposer des principes généraux qui nous permettront d'une part de mieux maîtriser les aspects du dopage des particules de morphologies contrôlées mais aussi d'être prédictif sur le comportement de ces objets. Ceci concrétisé, il nous sera alors possible de corréler la microstructure aux propriétés redox de ces matériaux. Pour mener à bien ces études, nous appliquerons la même méthodologie que celle détaillée dans les chapitres précédents à savoir des caractérisations structurales, microstructurales, et chimiques de ces objets puis le test de leur réactivité à l'aide d'expériences d'ATG et de thermographie infrarouge.

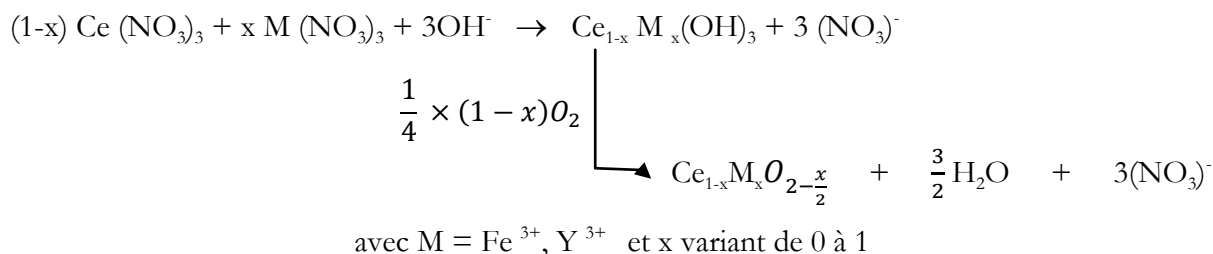
## IV. 2) Approche expérimentale

### IV. 2-1) Paramètres généraux des protocoles expérimentaux.

Nous avons pris, comme base de départ, les protocoles présentés dans les chapitres précédents, mis au point pour  $\text{CeO}_2$ .

Ces derniers ont été établis à partir d'un précurseur de nitrates de cérium  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , dont la concentration massique est égale à  $496 \text{ g.l}^{-1}$  et de deux solutions basiques différentes : une solution commerciale d'hydroxyde de sodium aqueux ( $\text{NaOH}$ ) à 35% massique et une solution

commerciale d'hydroxyde d'ammonium à 30% massique. La substitution sera réalisée, quant à elle, à partir de précurseurs commerciaux de nitrates de fer et d'yttrium, à partir desquelles nous avons préparé des solutions de différentes concentrations. L'équation générale simplifiée de la réaction peut s'écrire de la manière suivante :



Nous avons ensuite sélectionné une régulation en température pour le chauffage assisté par micro-ondes, avec les paramètres suivants : une puissance de 300 Watts, une gamme de températures comprises entre 180°C et 200°C, une durée de synthèse comprise entre 10 et 100 minutes et une montée en température de 10 minutes. Après synthèse, le produit obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau distillée. Nous avons choisi deux séquences de lavage de 10 minutes chacune, ce qui permet au final d'obtenir des eaux de lavages proches d'un pH neutre, tout en minimisant les pertes de produit au cours de cette étape. Le matériau est ensuite récupéré par centrifugation 5000tr/minutes durant 5 minutes puis séché à l'étuve pendant trois heures minimum.

#### IV. 3) Matériaux de morphologie contrôlée de type $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\frac{x}{2}}$

**IV. 3-1) Protocole expérimental.** Nous avons utilisé, comme procédure de départ, le protocole 2 (cf. chapitre II.2). L'ensemble des conditions expérimentales utilisées est récapitulés dans le tableau 4.1.

Substitution x	Ce (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		NH <sub>4</sub> OH		NaOH		Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		Conditions micro-ondes	
	C (mol.L <sup>-1</sup> )	V (ml)	C (mol.L <sup>-1</sup> )	V (ml)	C (mol.L <sup>-1</sup> )	V (ml)	C (mol.L <sup>-1</sup> )	V (ml)	T (°C)	t (min)
0,02	0,1	18,05	7,70	10,38	12	20,14	0,025	1,47	180	45
0,06	0,1	14,87	7,70	10,38	12	20,14	0,025	4,52	180	45
0,095	0,1	15,3	7,70	9,7	12	18,66	0,025	6,12	180	45
0.1	0,1	15,22	7,70	9,6	12	18,75	0,025	6,76	180	10

0,1	0,1	15,22	7,70	9,6	12	18,75	0,025	6,76	180	20
0,2	0,1	12,22	7,70	8,7	12	17	0,025	12,3	200	60
0,3	0,1	9,8	7,70	7,9	12	15,3	0,025	16,8	200	90
0,35	0,1	8,77	7,70	7,6	12	14,75	0,025	18,8	200	90
0,4	0,1	7,78	7,70	7,3	12	14,17	0,025	20,4	200	100
0,5	0,1	6,1	7,70	6,8	12	13,08	0,025	24,4	200	90
0,7	0,1	3,1	7,70	5,9	12	11,58	0,025	29,2	200	120

**Tableau 4.1 :** Récapitulatif des différentes conditions de synthèse, mises au point dans le cas de la préparation de matériaux de type  $Ce_{1-x}Y_xO_{2-\frac{x}{2}}$

#### IV. 3-2) Analyse élémentaire.

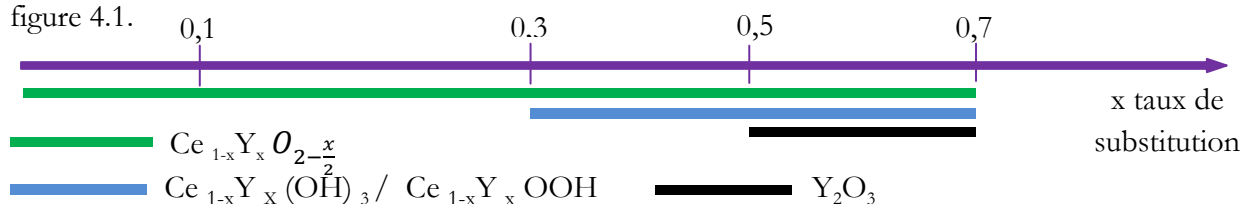
##### Diffraction des rayons X sur poudres.

Une étude par diffraction des rayons X a été menée afin de vérifier, dans un premier temps, la pureté phasique des produits. En effet, le système  $CeO_2$ - $Y_2O_3$ , présente des divergences par rapport aux règles de Hume-Rothery<sup>263</sup>. Une miscibilité partielle de l'yttrium dans  $CeO_2$  doit donc être observée. Les différents diffractogrammes obtenus sont présentés figure 4.2.

Pour un taux de substitution x en yttrium compris entre 0,02 et 0,3, une seule phase est observée, cristallisant dans une structure de type fluorine de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ . Il s'agit d'une phase de type,  $CeO_2$ , correspondant à la solution solide de type  $Ce_{1-x}Y_xO_{2-\frac{x}{2}}$ , dans l'approximation qu'il n'y ait que du  $Ce^{4+}$ .

A partir d'un taux de substitution x égal à 0,3, nous observons l'apparition d'une deuxième phase cristallisée (Cf. figure 4.1, flèches bleues) pouvant s'apparenter à l'hydroxyde, comme nous le verrons par la suite (structure hexagonale de groupe d'espace  $P6/3m$ ) et dont le pourcentage de présence augmente en fonction du taux d'yttrium.

Enfin, à partir de  $x = 0,5$ , nous observons l'apparition d'une troisième phase cristallisée (Cf. figure 4.1, flèches noires), correspondant à l'oxyde d'yttrium,  $Y_2O_3$ . Cette phase cristallise dans une structure cubique centrée, dont le groupe d'espace est  $Ia\bar{3}$ <sup>264</sup>. Cette évolution est résumé figure 4.1.

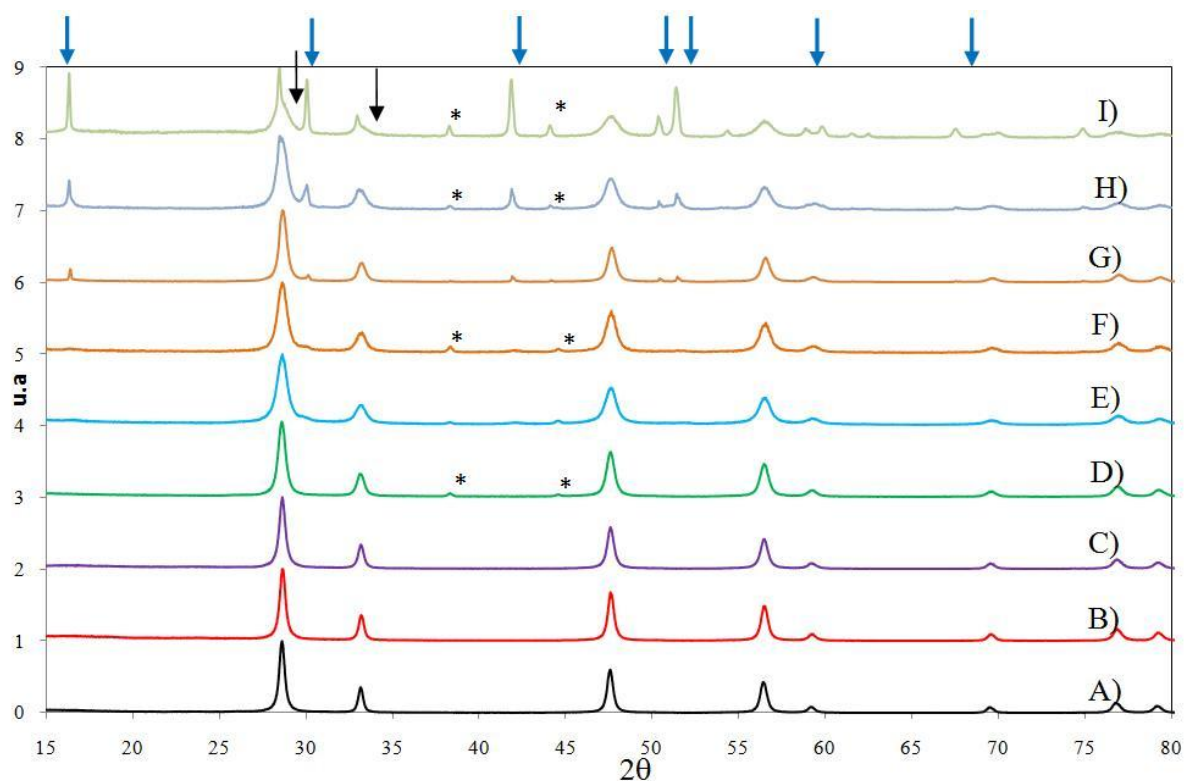


**Figure 4.1:** Résumé de l'évolution phasique observée en fonction du taux de substitution x en Yttrium



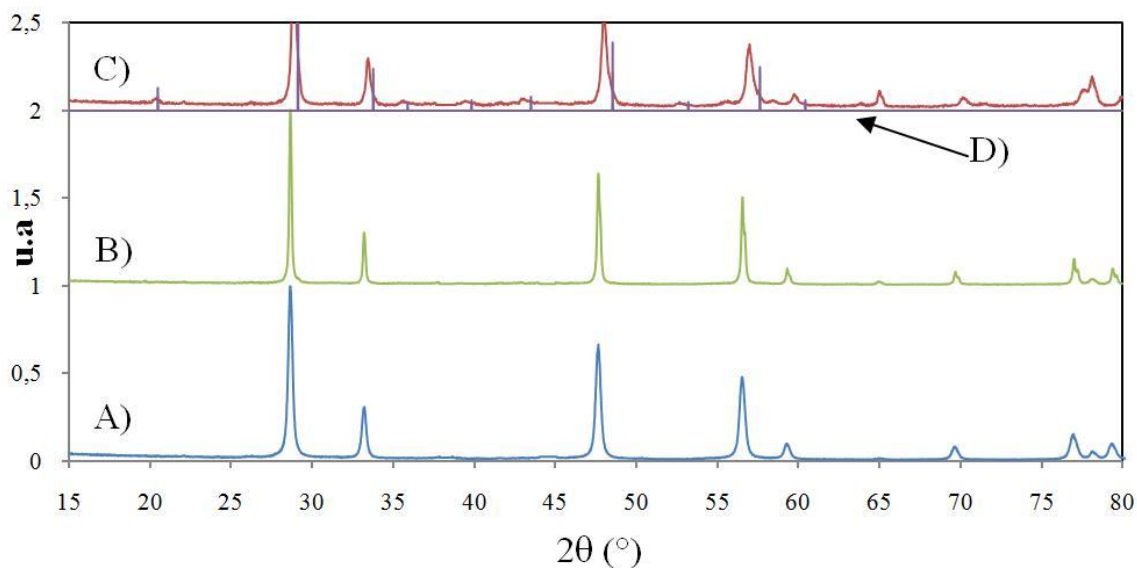
La deuxième phase cristalline identifiée pour des taux d'yttrium inférieurs à  $x = 0,5$ , pourrait correspondre à un hydroxyde ou un oxy-hydroxyde de terres rares tels que  $Ce_{1-x}Y_x(OH)_3$ <sup>138-140</sup> ou  $Ce_{1-x}Y_xO(OH)$ . Cependant, d'après la littérature,<sup>292</sup> il semble qu'il s'agisse de l'hydroxyde mixte :  $Ce_{1-x}Y_x(OH)_3$ . Par ailleurs, nous avons réalisés des recuits à 1000°C sur les compositions  $x = 0,3$ ,  $x = 0,4$  et  $x = 0,7$  qui montre que cette phase métastable évolue par oxydation/déshydratation vers l'oxyde qui lui est associé. Le résultat de cette étude est présenté sur la figure 4.3.

Pour  $x = 0,3$ , nous n'observons qu'une seule phase correspondant au réseau de type fluorine et dont la position des raies est identique à celle de  $CeO_2$  (Cf. diffractogramme 4.2E). Les deux autres taux de substitution,  $x = 0,4$  et  $x = 0,7$  conduisent à un système biphasé  $CeO_2/Y_2O_3$ . Cette étude complémentaire nous apporte la confirmation que la phase cristallisée correspond réellement à un hydroxyde ou oxyhydroxyde mixte. Elle confirme aussi la limite de solubilité de l'oxyde d'yttrium dans la matrice  $CeO_2$ , compris entre 0,3 et 0,4 pour cette voie de synthèse spécifique. Cette limite de solubilité est en bon accord avec les résultats de la littérature sur ce sujet<sup>255-260</sup>.



**Figure 4.2:** Diffractogrammes obtenus en fonction du taux de substitution  $x$  en yttrium dans le système  $Ce_{1-x}Y_xO_{2-\frac{x}{2}}$  avec A)  $x = 0,02$  B)  $x = 0,06$  C)  $x = 0,095$ , D)  $x = 0,2$ , E)  $x = 0,3$ , F)  $x = 0,35$ , G)  $x = 0,4$ ,

H)  $x = 0,5$  et I)  $x = 0,7$  \* Porte échantillon

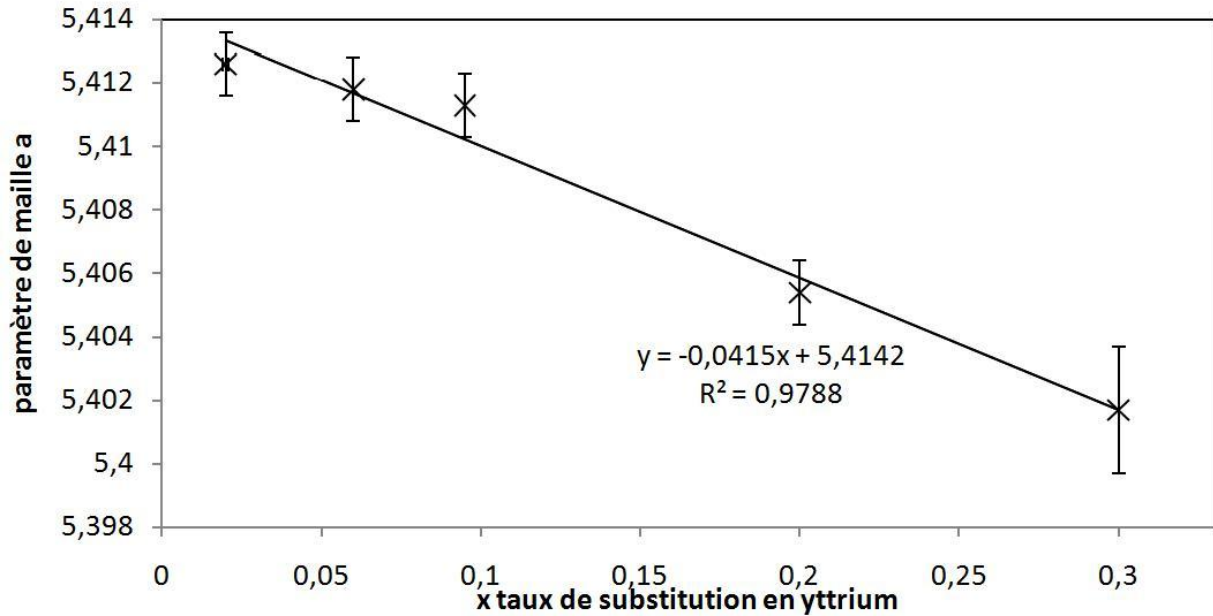


**Figure 4.3:** Diffractogrammes RX obtenus en fonction du taux de substitution  $x$  en yttrium dans le système  $Ce_{1-x}Y_xO_{2-\frac{x}{2}}$  après un recuit à  $1000^\circ\text{C}$  avec A)  $x = 0,3$  B)  $x = 0,4$  et C)  $x = 0,7$  et D) diffractogramme théorique d'  $Y_2O_3$  (violet).

En outre, nous observons dans le domaine monophasé, une augmentation de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction avec le taux de substitution (Cf. figure 4.2) pouvant signifier des modifications de la microstructure des particules. Nous avons pu estimer le paramètre de maille, la taille des cristallites et le taux de micro-contraintes des différents matériaux synthétisés grâce à l'affinement par la fonction 7 du programme FULLPROFF (fonction de Thompson-Cox-Hasting). Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau 4.2. Il est à noter que dans les mêmes conditions de synthèse et pour un matériau  $CeO_2$  non substitué, une morphologie cubique avait été obtenue.

x taux de substitution	Paramètre de maille a (Å)	Taille des cristallites (nm)	Taux de micro-contraintes ( $\times 10^{-4}$ )
0	5,416 (0,001)	22 (2)	9,6 (0,4)
0,02	5,412 (0,001)	22 (2)	9,4 (0,6)
0,06	5,411 (0,001)	20 (3)	9,14 (0,5)
0,095	5,411 (0,001)	18 (2)	11,6 (0,3)
0,20	5,405 (0,001)	14 (2)	9,4 (0,3)
0,30	5,401 (0,002)	12 (1)	11,7 (0,002)

**Tableau 4.2 :** Récapitulatif des différents paramètres, affinés à l'aide de la fonction 7 du programme FULLPROFF.

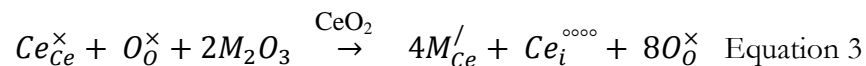
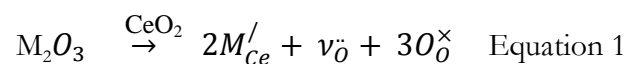


**Figure 4.4:** Evolution du paramètre de maille des matériaux de type  $Ce_{1-x}Y_xO_{2-\frac{x}{2}}$  en fonction du taux  $x$  de  $Y^{3+}$

$${}_{x}Y_xO_{2-\frac{x}{2}} \text{ en fonction du taux } x \text{ de } Y^{3+}$$

D'une manière générale, la substitution du  $Y^{3+}$  au  $Ce^{4+}$  dans le réseau de  $CeO_2$  doit induire de légères modifications au niveau du paramètre de maille, car  $r(Y^{3+}) = 1,010 \text{ \AA} > r(Ce^{4+}) = 0,963 \text{ \AA}$ <sup>163</sup>. Il y aura donc compétition entre une augmentation de la maille (avec la substitution par un élément plus volumineux) et une réduction de cette maille, du fait de la création de lacunes d'oxygène et d'une réduction de la coordinence des cations. Pour cela, nous avons présenté, figure 4.4, l'évolution du paramètre de maille en fonction du taux d'yttrium substitué.

Ce résultat est conforme à des travaux dans la littérature<sup>265-266</sup>. En effet, l'introduction d'un élément trivalent, dans le réseau de  $CeO_2$ , peut induire trois types de défauts extrinsèques, que nous notons de la manière suivante :



La solution la plus favorable d'un point de vue énergétique dans le cas de gros cations tels que l'yttrium est l'équation 1 qui est accompagnée de lacunes d'oxygène afin de respecter l'électro-neutralité du système<sup>266</sup>.

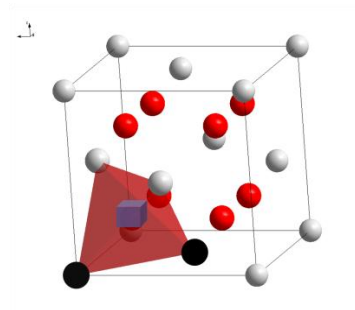
Ce type de défauts induit donc plusieurs combinaisons qui sont :

- une répartition homogène et aléatoire des cations et des lacunes d'oxygène dans la structure autrement appelée défauts isolés.

- la formation d'un dimère de type  $(M'_{Ce}:v_O^{\circ\circ})$  et d'un cation isolé  $M'_{Ce}$ .

- la formation d'un trimère  $(2 M'_{Ce}:v_O^{\circ\circ})$ .

D'après les travaux de Grimes *et al*<sup>266</sup>, l'observation d'une diminution du paramètre de maille ne s'explique qu'avec la formation de trimère dans la structure de  $CeO_2$ . Une représentation schématique de l'organisation de ce type de défaut dans la structure de  $CeO_2$  est donnée figure 4.5. Dans le cas présent, la lacune d'oxygène ainsi créée est au premier voisinage des deux cations  $Y^{3+}$ .



**Figure 4.5 :** Représentation d'un trimère dans la structure fluorine où les sphères noires correspondent aux cations  $Y^{3+}$ , le cube violet à la lacune d'oxygène, les sphères rouges aux anions  $O^{2-}$  et les sphères grises aux cations  $Ce^{4+}$ .

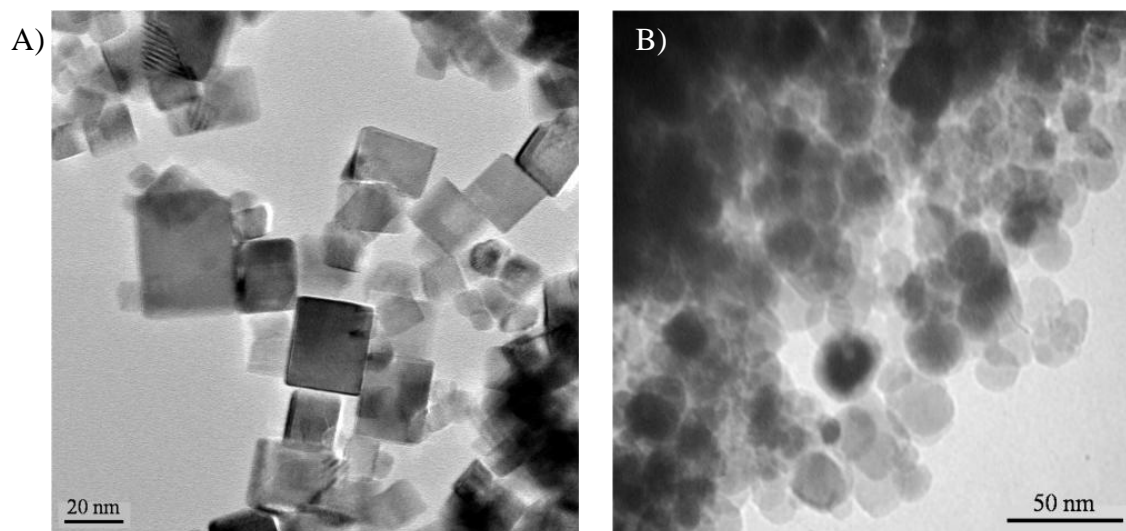
Les différents affinements réalisés sur ces échantillons, pour un taux croissant d'ions substituants, ont aussi mis en évidence une modification de la taille des domaines cohérents de 22 nm à 9 nm, le taux de micro-contraintes restant quant à lui constant. Pour un taux de substitution inférieur à 0,1, nous constatons que les valeurs obtenues pour la taille des domaines cohérents et les taux de micro-contraintes sont proches des valeurs obtenues pour  $CeO_2$  (Cf. chapitre II-2).

Ces faibles modifications semblent indiquer que la morphologie de la matrice est globalement conservée. Lorsque ce taux est supérieur à  $x = 0,1$ , la morphologie initiale de la matrice  $CeO_2$  semble modifiée car nous observons une baisse substantielle de la taille des domaines cohérents. Afin de confirmer ces différentes hypothèses, une étude par microscopie électronique en transmission a été réalisée.

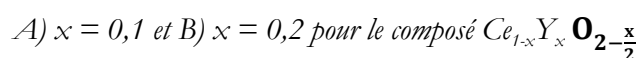
**Microscopie électronique en transmission.** Les clichés de microscopie électronique en transmission, obtenus pour différentes compositions en  $Y^{3+}$ , sont présentés figure 4.6. Ces

observations confirment les hypothèses de notre étude par diffraction des rayons X.

Une morphologie est en effet clairement majoritaire sur le cliché 4.6A : il s'agit de cubes. Cette morphologie n'est ensuite plus observable sur le cliché 4.6B, où la forme majoritaire est le cuboctaèdre. Enfin, l'analyse du cliché 4.6A met également en évidence une dispersion en taille des particules assez importante.



**Figure 4.6 :** Clichés de microscopie électronique en transmission pour différents taux de substitution en yttrium



Nous pouvons noter que les variations des concentrations de soude et d'hydroxyde d'ammonium entre les produits présentant des taux de substitution  $x$  de 0,1 et 0,2 ne sont pas significatives. Elles ne doivent donc pas avoir d'influence sur les différentes morphologies obtenues et ne peuvent donc pas engendrer de modification notable.

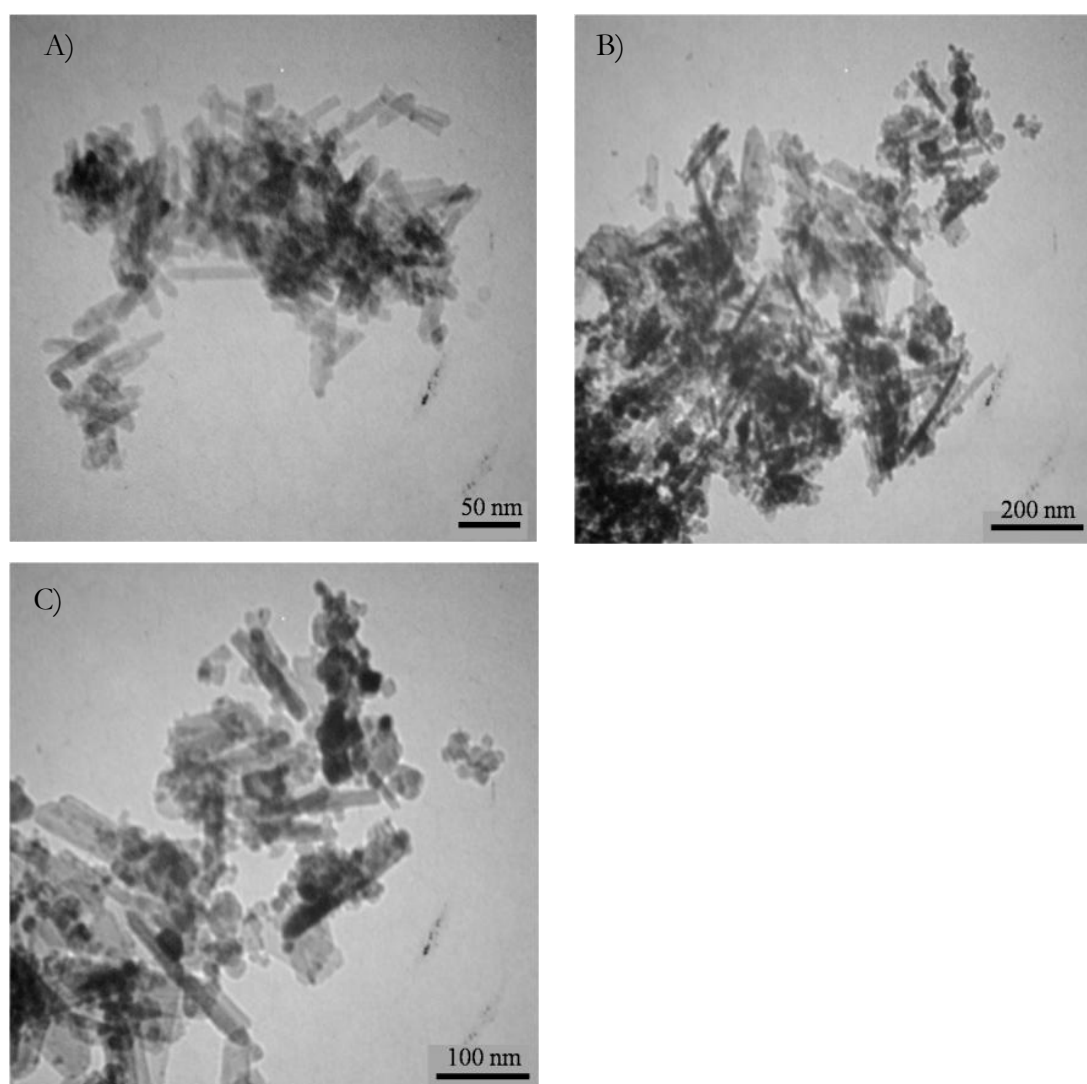
Pour des taux de substitution  $x$  en  $Y^{3+}$  inférieurs à 0,1, l'ajout de substituant ne semble pas perturber les divers processus mis en jeu, car nous obtenons la même morphologie que pour l'oxyde de cérium pur. A l'inverse, au-delà de ce taux de substitution, la morphologie initiale du composé n'est pas conservée.

Nous montrons ainsi que la substitution par un élément possédant des caractéristiques physico-chimiques proches de  $Ce^{4+}$  (contribuant tout de même à la formation d'un taux de lacunes d'oxygène de plus en plus élevé) semble influencer les mécanismes de germination / croissance mis en jeu. De ce fait, la forme des particules obtenues est modifiée.

Afin de confirmer ce résultat et de vérifier si notre raisonnement est applicable à d'autres morphologies, nous avons réalisé plusieurs synthèses permettant l'obtention de bâtonnets. Les observations réalisées par MET sont présentées figure 4.7.

Nous observons sur le cliché 4.7A le résultat obtenu après un traitement thermique de 10 minutes. Une seule morphologie est visible, ce sont des bâtonnets de  $\text{Ce}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ . Lorsque le temps de synthèse est de 20 minutes, nous observons un mélange de morphologies. Ces particules présentent majoritairement une forme de bâtonnets, figure 4.7B, mais d'autres faciès sont également accessibles, comme le cube ou le cuboctaèdre.

En comparant ce résultat à celui décrit dans le chapitre II, nous constatons des divergences. En effet, dans le cas de  $\text{CeO}_2$ , deux morphologies étaient différenciables en fonction du temps de synthèse, à savoir des cubes et des bâtonnets. Cette observation met donc en évidence des différences par rapport au processus de germination/croissance, précédemment proposé pour un système  $\text{CeO}_2$  pur.



**Figure 4.7 :** Clichés de microscopie électronique en transmission de matériaux de type  $\text{CeO}_2 : \text{Y}^{3+}$  ou  $x = 0,1$  après A) 10 minutes et à  $180^\circ\text{C}$ , B) 20 minutes et à  $180^\circ\text{C}$  et C) 20 minutes et à  $180^\circ\text{C}$

Cette étude nous a permis de mettre en évidence le rôle du substituant sur la morphologie des particules obtenues et sur les processus de germination/croissance qui en sont à l'origine. Cette étude a souligné aussi la possibilité de contrôler la morphologie de particules oxydes à base de cérium.

A la vue de ces résultats, nous nous sommes donc intéressés à un autre élément beaucoup plus pertinent, à savoir le fer. Dans ce cas, la substitution au fer du cérium s'accompagne d'un accroissement de la réactivité intrinsèque de ces composés. De nombreux travaux portent en effet sur l'étude des propriétés de réactivité, telles que l'oxydation du monoxyde de carbone<sup>261</sup> ou encore l'oxydation ménagée d'hydrocarbure<sup>262</sup>.

Malgré l'accroissement de la réactivité, peu d'études se sont intéressées à une caractérisation fine de la microstructure, se limitant pour la plupart à la détermination du degré d'oxydation du fer (+3) dans la structure fluorine<sup>27, 79-80, 267,273</sup>.

Pour ces raisons, nous avons voulu mener une étude structurale et chimique approfondie de cette famille de matériaux afin de la corréler aux propriétés de réactivité. Pour la mener à bien, nous nous sommes focalisés sur les particules cubiques de  $\text{CeO}_2$  car nous avons montré dans le chapitre II que les cubes présentent une structure très peu fautive et parfaitement définie, idéale donc, pour visualiser les perturbations du réseau fluorine qui seront engendrés par la substitution au fer du cérium.

Le but est de pouvoir proposer au final des principes généraux qui nous permettront d'une part de mieux maîtriser les aspects de la substitution des particules de morphologies contrôlées, mais aussi d'être prédictif sur le comportement de ces composés.

#### IV. 4) Matériaux de morphologies contrôlées de type $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-y}$

##### IV. 4-1) Cubes de $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-y}$

IV. 4-1.1) **Protocole expérimental.** Nous avons adopté la même démarche expérimentale que celle décrite pour l'yttrium. L'ensemble de nos conditions expérimentales est récapitulé dans le tableau 4.3.

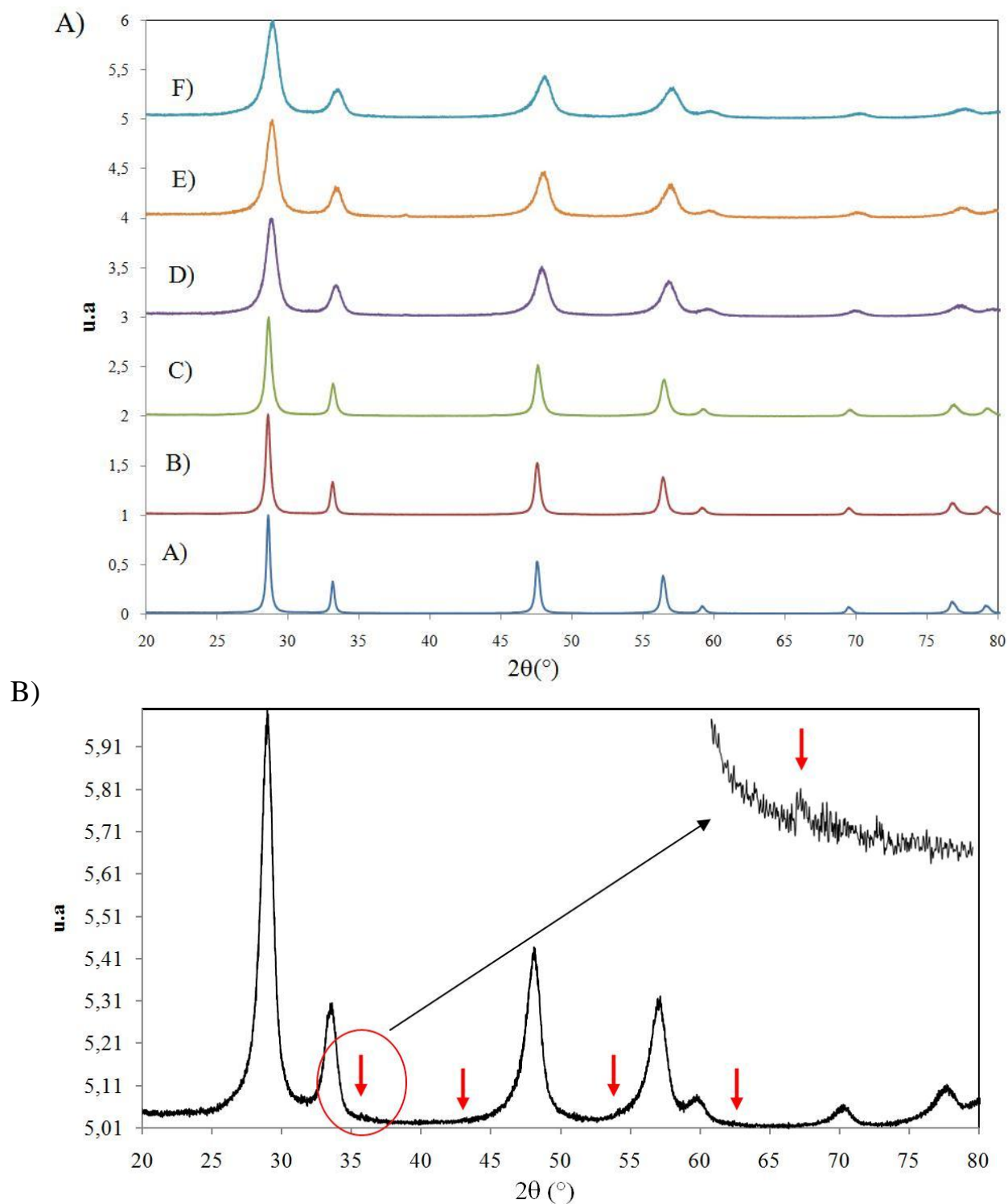
x Expérimental (ICP)	Taux								Conditions micro-ondes	
	Ce (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		NH <sub>4</sub> OH		NaOH		Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		T (°C)	t (min)
	C (mol.L <sup>-1</sup> )	V (ml)	C (mol.L <sup>-1</sup> )	V (ml)	C (mol.L <sup>-1</sup> )	V (ml)	C (mol.L <sup>-1</sup> )	V (ml)		
0	0,1	18,9	7,7	10,38	12	20,66	-	-	180	45
0,015	0,1	18,4	7,70	8,7	12	20,33	0,025	0,74	200	45
0,027	0,1	18	7,70	8,7	12	20	0,025	1,44	200	45
0,045	0,1	16,9	7,70	8,44	12	19,4	0,025	3,56	200	45
0.099	0,1	15,23	7,70	7,9	12	18,5	0,025	6,8	200	90
0.145	0,1	13,48	7,70	7,5	12	17,58	0,025	8,6	200	120
0,2	0,1	12,2	7,70	7,14	12	16,66	0,025	12	200	90

**Tableau 4.3 :** Récapitulatif des différentes conditions de synthèse mis au point dans le cas de la préparation de matériaux de type  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-y}$

#### IV. 4-1.2) Analyse élémentaire.

**Diffraction des rayons X sur poudres.** Une étude par diffraction des rayons X a été menée afin de vérifier dans un premier temps la pureté phasique de nos produits. En effet, le système CeO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, présentant lui aussi des divergences par rapport aux règles de Hume-Rothery<sup>263</sup>, une miscibilité partielle du fer dans CeO<sub>2</sub> doit donc être observée. Les différents diffractogrammes obtenus sont présentés figure 4.8.





**Figure 4.8:** A) Diffractogrammes RX obtenus en fonction du taux de substitution  $x$  en fer dans des composés de types  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-y}$  avec A)  $x = 0,01$ , B)  $x = 0,02$ , C)  $x = 0,05$ , D)  $x = 0,1$ , E)  $x = 0,15$  et F)  $x = 0,2$ .

B) Mise en évidence d'une phase de type  $Fe_2O_3$  lorsque  $x = 0,2$ .

Pour des taux de substitution  $x$  en fer compris entre 0,01 et 0,15 nous observons qu'une seule phase qui cristallise dans une structure de type fluorine de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ .

A partir de  $x = 0,2$  nous observons l'apparition d'une seconde phase cristallisée. Cette phase a pu être indexée, grâce aux fiches JCPDS <sup>264</sup>, comme un oxyde de fer : l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Nous observons donc dans le cas du fer une limite de solubilité correspondant à un taux de substitution  $x$  compris entre 0,15 et 0,2. Cette limite est en accord avec les résultats de la littérature <sup>79</sup>, même si certains travaux l'estiment pour des taux de fer plus importants <sup>268</sup>.

Par ailleurs, nous observons une augmentation de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction en fonction avec le taux de fer (Cf. figure 4.8). Ceci met en évidence des modifications microstructurales de ces particules. Des affinements par la fonction 7 Thompson-Cox-Hasting du programme FULLPROF ont donc été réalisés. Nous avons ainsi pu estimer la taille des domaines diffractants et leurs paramètres de maille ainsi que le taux de micro-contraintes des différents matériaux synthétisés. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau suivant.

Taux de Substitution $x$	Paramètre de maille $a$ (Å)	Taille des cristallites (nm)	Taux de micro-contraintes ( $\times 10^{-4}$ )
0	5,416 (0,001)	22 (2)	9,6 (0,4)
0,01	5,411 (0,001)	22 (2)	12,5 (0,5)
0,02	5,409 (0,001)	18 (1)	15,9 (0,8)
0,05	5,399 (0,002)	12 (1)	22,6 (0,1)
0,10	5,384 (0,004)	8 (1)	66,1 (0,5)
0,15	5,370 (0,009)	5 (1)	77,5 (0,2)

**Tableau 4.4 :** Récapitulatif des différents paramètres affinés à l'aide de la fonction 7 du programme FULLPROFF, pour des taux de substitution  $x$  en fer compris entre 0,01 et 0,15.

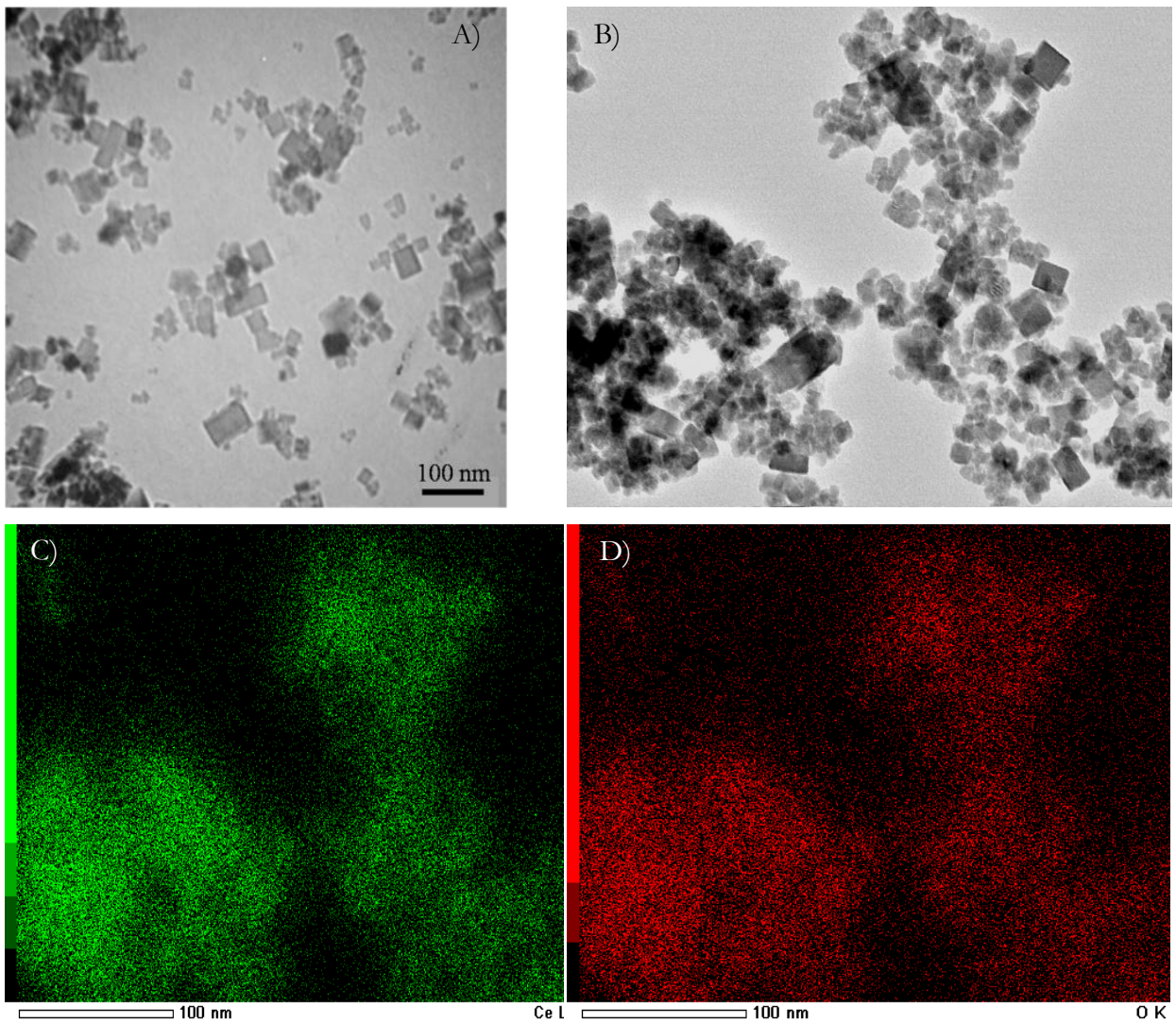
Cette étude nous apporte de nombreuses informations. Elle confirme la diminution de la taille des domaines cohérents lorsque le taux de fer augmente, contrairement aux taux de micro-contraintes qui lui augmentent. Ainsi, pour des taux de substitution  $x$  en fer inférieurs à 0,05, les matériaux présentent des tailles moyennes de cristallites d'une vingtaine de nanomètres et de faibles taux de micro-contraintes, ce qui doit se traduire sur les clichés MET par des structures atomiques peu contraintes et très régulières. En revanche, lorsque le taux de substitution en fer est supérieur à 0,05, ces matériaux présentent des tailles moyennes de cristallite inférieures ou égales à une dizaine de nanomètres, et des forts taux de micro-contraintes, ce qui induit de fait des distorsions du réseau cristallin.

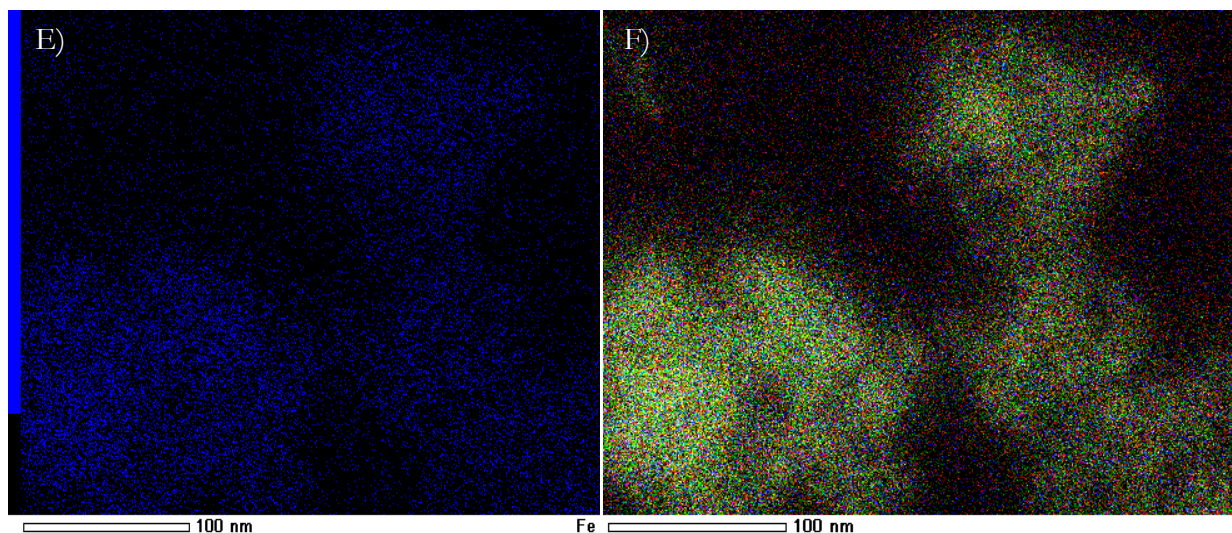
**Microscopie électronique en transmission.** Les clichés de microscopie électronique en transmission, obtenus pour les différentes compositions contenant du fer, sont présentés figure 4.9.

Ces observations confirment les hypothèses de notre étude par diffraction des rayons X.

Le cliché 4.9A confirme qu'une seule morphologie est clairement majoritaire pour un taux de substitution  $x$  égal à 0,02 : des cubes de  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-y}$ .

Pour un taux de substitution  $x$  égale à 0,1, sur cliché 4.9B, les particules ne présentent pas majoritairement un faciès cubique mais plutôt cuboctaédrique. Par ailleurs, l'étude DRX et STEM-EDX (Energy-dispersive X-ray Mapping in the Scanning Transmission Electron Microscope) dont le principe est décrit annexe 3 confirme l'homogénéité cationique et le fait que le mélange de morphologies ne serait pas associé à des taux différents de fer dans  $CeO_2$ .





**Figure 4.9:** A) Cliché MET de particules de  $\text{CeO}_2$  correspondant à un taux de substitution  $x$  en fer de 0,02 et B) Cliché MET pour une composition  $x=0,1$ . Cartographies élémentaires acquises en mode STEM-EDX C), du cérium D) de l'oxygène et E) du fer. F) Cartographie trois couleurs obtenues par superposition des trois cartographies

La microscopie en mode STEM-EDX permet d'établir les cartographies élémentaires des éléments chimiques composant la zone étudiée. En ayant accès à la répartition des différents éléments dans notre échantillon, il est donc possible de visualiser si leur répartition est homogène ou inhomogène (présence d'une teinte homogène sur toute la zone observée).

Comme nous pouvons le constater sur la figure 4.9, la cartographie trois couleurs, réalisée sur un échantillon présentant un taux de substitution  $x$  en fer égal à 0,1, ne met pas en évidence d'agrégation de fer dans la structure. Pour un taux de fer inférieur à 0,05, la forme des particules de l'oxyde de cérium pur est donc conservée. A l'inverse, lorsque  $x$  est supérieur à 0,05, une morphologie cuboctaédrique est obtenue.

Par cette voie de synthèse et ces protocoles expérimentaux, deux types de morphologies sont donc accessibles : des cubes et des cuboctaédres. Le contrôle de la forme de ces particules n'est cependant possible que pour des taux de substitution  $x$  en fer compris entre 0 et 0,05.

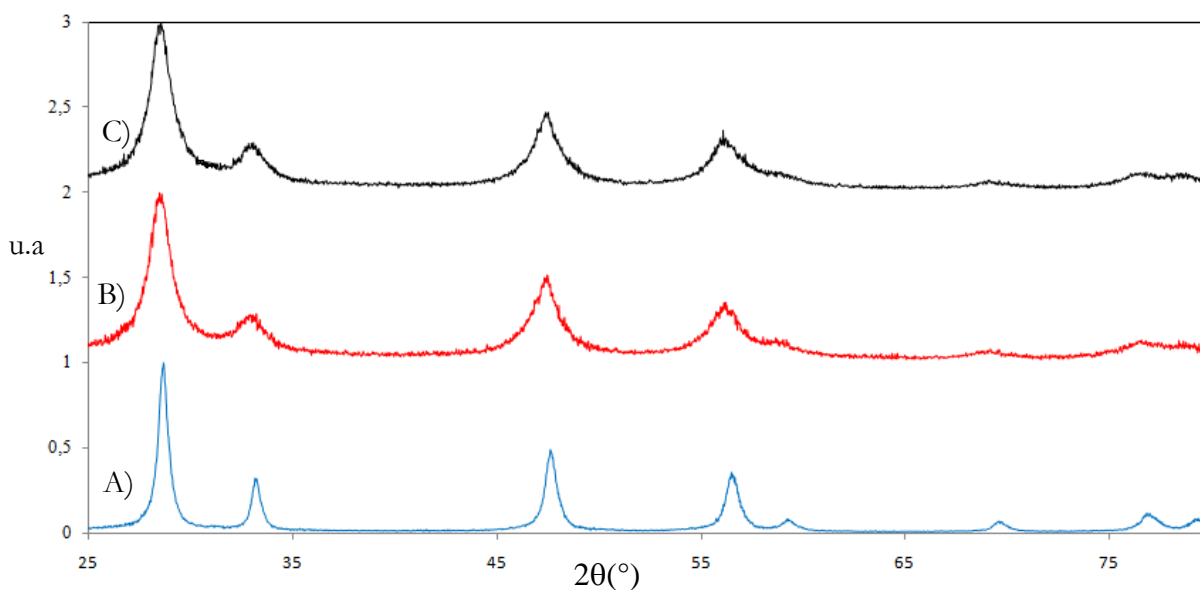
#### IV. 4-2) Bâtonnets de $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-y}$

**IV. 4-2.1) Protocole expérimental.** L'ensemble de nos conditions expérimentales est récapitulé dans le tableau 4.5. Ces conditions sont issues du protocole 4 établi et présenté dans le chapitre II (obtention de bâtonnets à partir de ce protocole).

x Expérimental (ICP)	Taux		NH <sub>4</sub> OH		NaOH		Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		Conditions micro-ondes	
	Ce (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		C		V		C		V	
	C (mol.L <sup>-1</sup> )	V (ml)	(mol.L <sup>-1</sup> )	(ml)	(mol.L <sup>-1</sup> )	(ml)	(mol.L <sup>-1</sup> )	(ml)	T (°C)	t (min)
0,021	0,1	18	7,70	8,7	12	20	0,025	1,47	200	5
0,049	0,1	16,9	7,70	8,5	12	19,4	0,025	3,56	200	5
0,1	0,1	15,23	7,70	7,9	12	18,5	0,025	6,8	200	5

**Tableau 4.5:** Récapitulatif des différentes conditions de synthèse utilisées dans le cas de la préparation des matériaux de type  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-y}$

**IV. 4-2.2) Analyse élémentaire.** Une étude par diffraction des rayons X a été menée afin de vérifier la pureté phasique de nos produits. Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la figure 4.10. Nous ne détectons qu'une seule phase cristallisant dans une structure de type fluorine de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ .

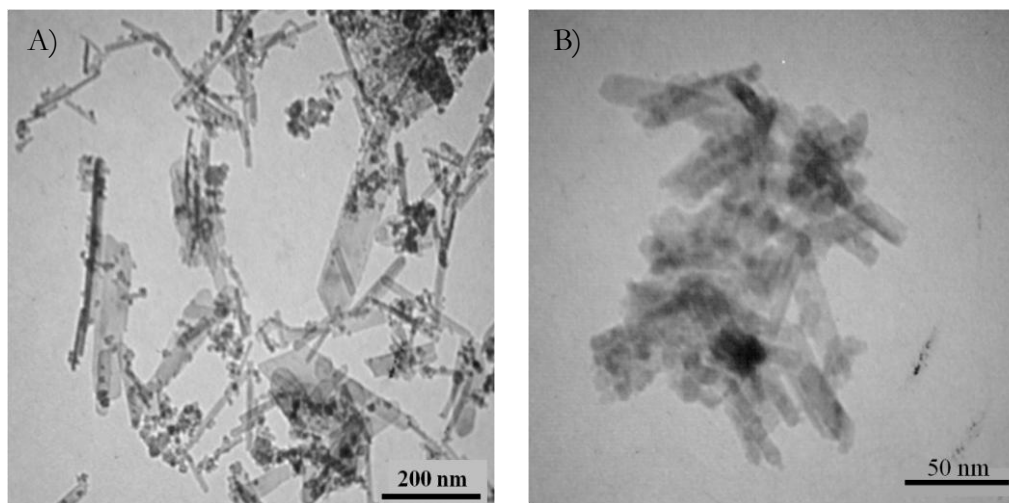


**Figure 4.10:** A) Diffractogrammes RX obtenus en fonction du taux de substitution en fer  $x$  dans des composés de type  $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-y}$  avec A)  $x = 0,02$ , B)  $x = 0,05$  et C)  $x = 0,10$ , pour une forme bâtonnet

Nous observons ici la même tendance que celle présentée chapitre II, à savoir une augmentation des largeurs à mi-hauteur caractéristique des particules bâtonnets. En complément, une étude MET a donc été effectuée.



**Microscopie électronique en transmission.** Dans tous les cas, nous obtenons des bâtonnets et des plaquettes, figure 4.11. Cela confirme l'étude DRX réalisée figure 4.10. Ce résultat souligne qu'il est possible de moduler la forme des particules de la solution solide partielle  $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .



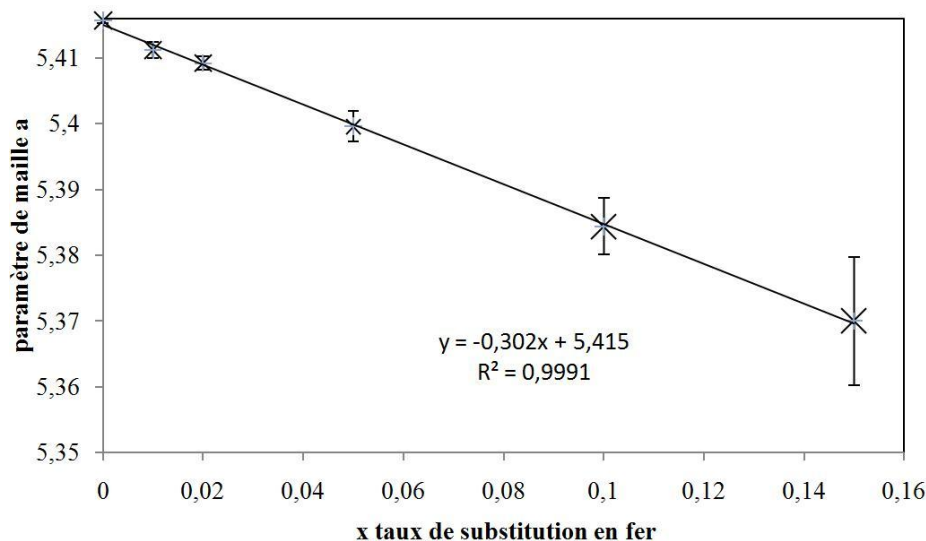
**Figure 4.11 :** A) Clichés MET de particules bâtonnets correspondant à un taux de substitution  $x$  en fer de A)  $x = 0,05$ , B)  $x = 0,1$

En conclusion, à partir de nos conditions de synthèse et en jouant essentiellement sur le taux de fer et le temps de réaction, quatre morphologies distinctes cubes, cuboctaédres, bâtonnets et plaquettes ont été obtenues.

Nous observons une évolution morphologique en fonction du taux de substitution en fer. A partir de ces conditions expérimentales tableau 4.3 une seule morphologie est accessible dans le cas du matériau non dopé, le cube. Dans le cas de cette solution solide partielle, nous observons qu'avec un taux de substitution  $x = 0,1$ , des morphologies bâtonnets et plaquettaire sont obtenues ce qui est contraire à l'évolution observée est décrite chapitre II. Cette analogie ne peut être faite que pour des taux de substitution inférieurs ou égaux à 0,05. Nous allons maintenant nous arrêter sur l'organisation structurale et chimique de ces matériaux.

**IV. 4-3) Caractérisation structurale de matériaux de type  $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-y}$**  Comme dans le cas de l'yttrium, la substitution du fer au cérium doit induire une diminution du paramètre de maille, quelque soit son degré d'oxydation. En effet, les ions  $\text{Fe}^{2+}$  peuvent être stabilisés en coordinence 8 avec un rayon ionique de l'ordre de  $0,92\text{\AA}^{163}$ , les ions  $\text{Fe}^{3+}$ , dont la coordinence maximale est 6 présente un rayon ionique de l'ordre de  $0,65\text{\AA}^{163}$ .

Pour confirmer l'obtention de cette solution solide partielle, nous avons représenté, figure 4.12, l'évolution du paramètre de maille en fonction du taux de substitution  $x$  en fer. Une variation linéaire est bien observée mais il est délicat à ce stade de conclure sur l'état d'oxydation du fer et la coordinence  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , compte tenu de l'influence importante du taux de lacunes d'oxygène sur l'évolution du paramètre de maille.



**Figure 4.12 :** Evolution du paramètre de maille  $a$  des composés à base de fer en fonction du taux de substitution  $x$

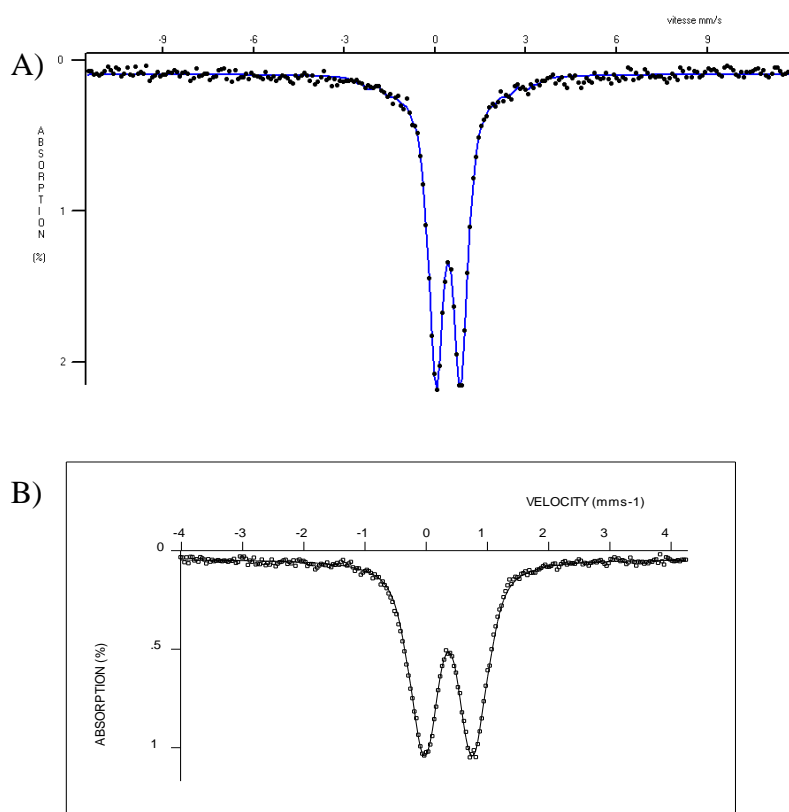
Pour déterminer le degré d'oxydation du fer dans ce type de composé ainsi que son environnement local, une étude par spectroscopie mössbauer (annexe 5) a été menée. Particulièrement développée pour l'étude de matériaux à base de fer, elle nous renseigne directement et sans ambiguïté possible sur l'environnement local du fer dans la matrice ainsi que sur son degré d'oxydation. Elle est donc la technique de choix pour mener cette étude. L'étude des matériaux de type  $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-y}$  a été conduite à l'ICMCB (33), en collaboration avec A. Wattiaux.

**Spectroscopie Mössbauer.** Afin de faciliter les mesures par spectroscopie mössbauer, nous avons synthétisé nos matériaux  $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\frac{x}{2}}$  à partir de  $^{57}\text{Fe}$ .

Pour cela, 0,069g de  $^{57}\text{Fe}$  métallique ont été dissous dans un minimum d'acide nitrique,  $\text{HNO}_3$ , commercial à 6M, puis nous avons étendu le mélange avec de l'eau distillée à une solution de 50 ml. Les premières études par spectroscopie mössbauer ont été réalisées à température ambiante (293K) pour des taux de substitution  $x$  en fer égaux à 0,1 et 0,01, car nous savons qu'une seule phase cristallisée est obtenue pour ces substitutions.

Les spectres obtenus pour des taux de substitution  $x$  égaux à 0,01 et 0,1 sont

respectivement présentés sur la figure 4.13A et B. Dans les deux cas, nous observons un doublet quadripolaire rendant compte d'un déplacement isomérique  $\delta$  (mm/s) = 0,39 lorsque  $x = 0,01$  et  $\delta$  (mm/s) = 0,38 pour  $x = 0,1$ . Cette signature particulière est le résultat d'un fer trivalent en site octaédrique [6] <sup>267, 269, 270-272</sup>. Aucune trace de fer divalent n'a été observée dans la limite de détection de l'appareillage <sup>273</sup>.



**Figure 4.13 :** Spectres mössbauer obtenus en fonction du taux de substitution  $x$  en fer dans le système  $Ce_1$ .

$${}_xFe_xO_{2-y} \text{ avec A) } x = 0,01 \text{ et B) } x = 0,1$$

Malgré tout, si cette étude nous renseigne sur l'information désirée, elle apporte un grand nombre d'interrogations. En exploitant l'ensemble des données, récapitulées dans le tableau 4.6, nous observons dans tous les cas une largeur de distribution très importante ainsi qu'un éclatement quadripolaire moyen élevé.



% fer	Site	$\delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	$\Delta^*$ (mm/s)	Largeur de la distribution	%
1	1	0,38	0,35	0,84	$0,40 < \Delta < 1,40$	100
10	1	0,388	0,30	0,97	$0,00 < \Delta < 1,60$	100

**Tableau 4.6 :** Récapitulatif des différentes données obtenues par spectroscopie Mössbauer

Cette largeur très importante des raies constituant le doublet quadrupolaire rend compte d'un environnement fortement distribué qui peut être dû à un grand désordre autour du noyau du fer. Ce type de spectre a déjà été observé dans la littérature mais dans les cas de verres à base d'oxydes de fer <sup>274</sup>.

D'après les diffractogrammes RX, ces matériaux sont bien cristallisés et nous notons l'absence de phases amorphes dans la limite de détection de l'appareillage. Ce paradoxe met donc en évidence une microstructure particulière de ces composés qui, grâce à la matrice CeO<sub>2</sub>, présente un caractère cristallisé mais qui à l'échelle locale, et plus particulièrement autour du fer semble présenter un environnement très désordonné. Ce résultat fort intéressant nous a amené à approfondir l'étude structurale et plus particulièrement l'organisation du fer dans la matrice.

Dans le cadre de cette étude nous nous sommes donc appuyés sur diverses techniques de caractérisation, telles que la résonance paramagnétique électronique, la spectroscopie mössbauer et la MET. Notre objectif est d'apporter des éléments de réponse aux diverses interrogations au sujet de l'évolution du paramètre de maille et de l'environnement local et étendu du fer dans la structure des composés Ce<sup>IV</sup><sub>1-x</sub>Fe<sup>III</sup><sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub>.

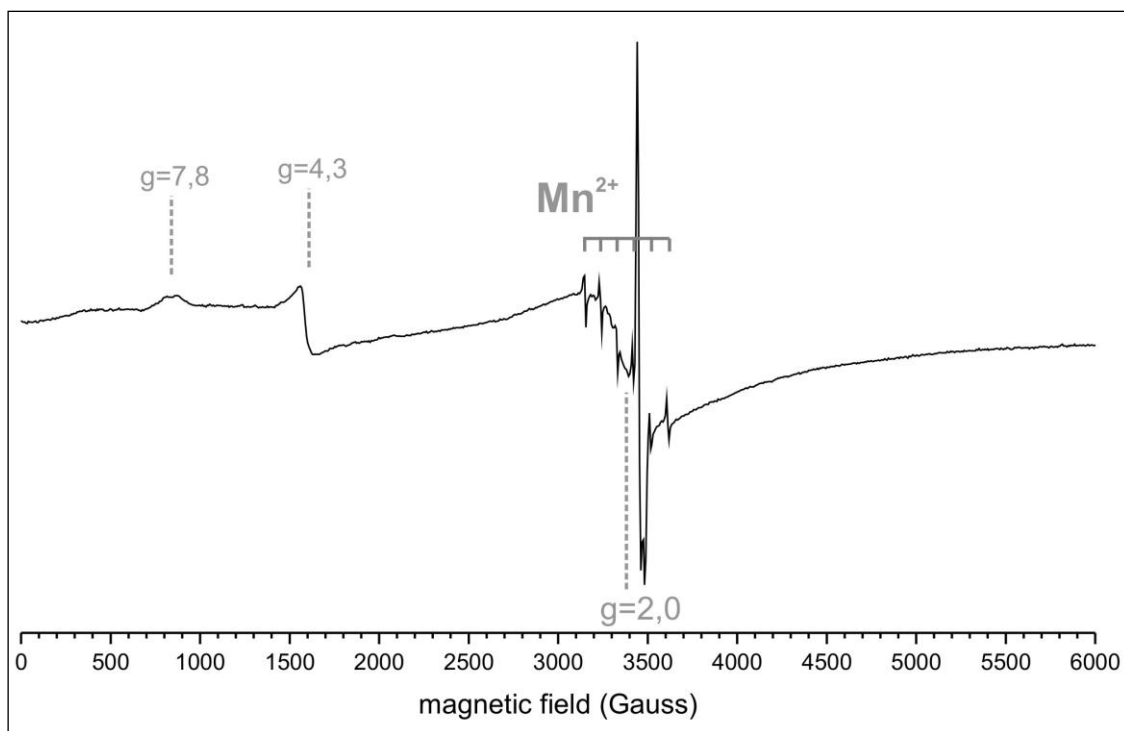
#### IV.5) Détermination structurale de matériaux de type Ce<sup>IV</sup><sub>1-x</sub>Fe<sup>III</sup><sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub>

**Résonance paramagnétique électronique.** Le principe général de la technique expérimentale est décrit dans l'annexe 6. Expérimentalement, cette étude a été menée à L'ICMCB (33) en collaboration avec M. Duttine.

##### IV.5-1) Etude RPE des composés de type Ce<sup>IV</sup><sub>1-x</sub>Fe<sup>III</sup><sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub>

L'allure générale d'un spectre RPE, obtenu avec un spectromètre opérant en bande X ( $\nu = 9,45$  GHz) est présenté figure 4.14. Il résulte d'une acquisition à température ambiante pour un matériau présentant un taux de substitution  $x = 0,0025$ .

Nous distinguons deux familles de signaux, la première située à bas champ entre 800 et 1700 Gauss, la seconde centrée autour de 3500 Gauss.



**Figure 4.14 :** Spectre RPE obtenu à température ambiante pour un matériau présentant un taux de substitution  $x=0,0025$  avec les paramètres suivants : fréquence des micro-ondes à  $9,5\text{ GHz}$ , puissance des micro-ondes à  $50\text{ mW}$ , amplitude de modulation en champ magnétique à  $8\text{ G}$ , fréquence de modulation à  $100\text{ kHz}$ .

Dans un premier temps nous nous intéresserons à la signature RPE autour de  $3500\text{ Gauss}$ . Afin de mieux saisir la nature du (des) signaux observé(s), un spectre a été enregistré avec une fenêtre spectrale plus restreinte ( $200\text{ Gauss}$ , résolution de  $0,3\text{ Gauss/pt}$ ).

Le spectre obtenu, présenté figure 4.15, apparaît relativement complexe. En effet, entre les raies 3 et 4 du sextet associé à l'ion  $\text{Mn}^{2+}$  qui est une impureté dans notre cas, plusieurs signaux orthorhombiques (au moins deux) présentant probablement une structure hyperfine (traduisant l'interaction avec un noyau de spin  $1/2$  ou  $3/2$  respectivement  $\text{H}^+$  ou  $\text{Na}^+$ ) semblent se superposer (la faible valeur de la constante de couplage hyperfin, inférieur à  $6\text{ Gauss}$ , et la relative largeur des raies de ces signaux rendent délicate l'analyse des structures hyperfines associées).

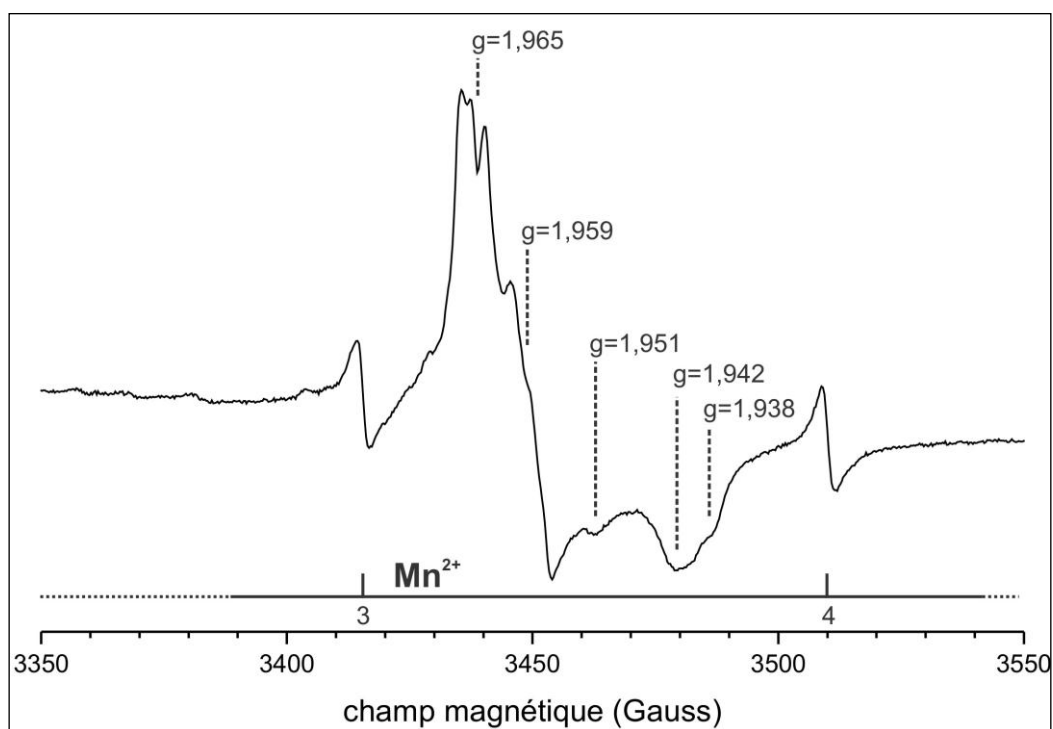
Les valeurs de  $g$  des différentes composantes de ces signaux sont très proches et comprises entre  $1,97$  et  $1,94$ . Ces différentes valeurs ont déjà été rencontrées pour des matériaux oxydes à base de cérium  $^{275-276}$  et ont été associées à la présence de  $\text{Ce}^{3+}$  dans la structure.

Toutefois, compte-tenu du fort couplage spin-orbite des lanthanides, les temps de relaxation spin-réseau sont très courts à température ambiante, impliquant des largeurs de raies très importantes et donc l'impossibilité d'observer la signature RPE de ces éléments à cette

température. La détection de ce type de signaux nécessite de travailler à très basse température, typiquement inférieure à 20K.

De plus, la détermination des valeurs propres de l'hamiltonien de spin du  $Ce^{3+}$  conduit à des valeurs de  $g$  égales à 4,0 et 0,12<sup>277</sup> très différentes de celles observées expérimentalement pour nos matériaux. Nous pouvons donc en conclure que la signature RPE observée avec des valeurs de  $g$  proches de 1,95 ne correspond pas à celle de  $Ce^{3+}$ <sup>275-277</sup>.

Expérimentalement et d'après la littérature,  $Ti^{3+}$  peut présenter une signature RPE pour ces valeurs de champs<sup>278</sup>. Le groupement de signaux observés pourrait donc être attribué à une impureté de ce type. Il semble toutefois surprenant de retrouver les mêmes spectres dans la littérature, avec des ions substituants radicalement différents comme  $Zr^{4+}$  ou  $La^{3+}$ <sup>275-277</sup>. De ce fait, ce signal fin semble bien appartenir à notre composé. Même s'il est difficile d'apporter une réponse précise quant à l'origine de ce signal, nous pouvons suggérer qu'elle résulte de la présence de défauts intrinsèques ou de centres colorés au sein du réseau de type fluorine. Ainsi, cette résonance RPE pourrait être due à des électrons piégés dans le réseau associant de façon complexe des lacunes d'oxygène et des ions paramagnétiques, tel que par exemple le  $Ce^{3+}$ .



**Figure 4.15 :** Spectre RPE obtenu à température ambiante pour un matériau présentant un taux de substitution  $x=0,0025$  avec les paramètres suivants : fréquence des micro-ondes à 9,5 GHz, puissance des micro-ondes à 50 mW, amplitude de modulation en champ magnétique à 0,5G, fréquence de modulation à 100kHz

Nous allons maintenant nous intéresser à la deuxième partie du spectre RPE, observée à bas champs. Les signaux détectés sont exclusivement associés à la présence de  $\text{Fe}^{3+}$  dans la structure de nos matériaux.

La configuration électronique du fer III est la suivante :  $[\text{Ar}]_{18} 4s^0 3d^5$ . Il présente donc 5 électrons non appariés sur les orbitales d de valence. Comme nous l'avons montré par spectroscopie mössbauer, le fer adopte une coordinence [6], ce qui induit donc un moment orbital  $L=0$  et un moment de spin  $S=5/2$ . Cette configuration électronique particulière va fortement influencer sur les propriétés paramagnétiques et les signaux de RPE associés à la présence de  $\text{Fe}^{3+}$ .

Ainsi, les interactions fines deviennent non négligeables par rapport à l'interaction Zeeman (spin électronique, champ magnétique externe) et prépondérantes face aux interactions de type spin-orbite ou celles dues au champ cristallin. Nous obtenons donc un système compliqué et difficilement interprétable qui ne peut être abordé simplement comme dans le cas d'un quelconque autre élément de transition (par exemple,  $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Co}^{2+}$ ). De ce fait, l'approche la plus rigoureuse est de considérer pour chaque configuration, coordinence et donc matériau obtenu à base de  $\text{Fe}^{3+}$ , l'hamiltonien de spin  $\hat{H}$  suivant :

$$\hat{H} = \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}$$

Avec  $\mathbf{H}$  champ magnétique  $\beta$  : le magnéton de Bohr,  $\mathbf{S}$  opérateur de spin de total,  $\mathbf{g}$  tenseur du facteur de Landé,  $\mathbf{D}$  tenseur d'éclatement à champ nul (pour un système avec  $S > 1/2$ ).

Cet Hamiltonien peut également s'écrire :

$$\hat{H} = g\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{D} \left( S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) + \mathbf{E} (S_x^2 - S_y^2)$$

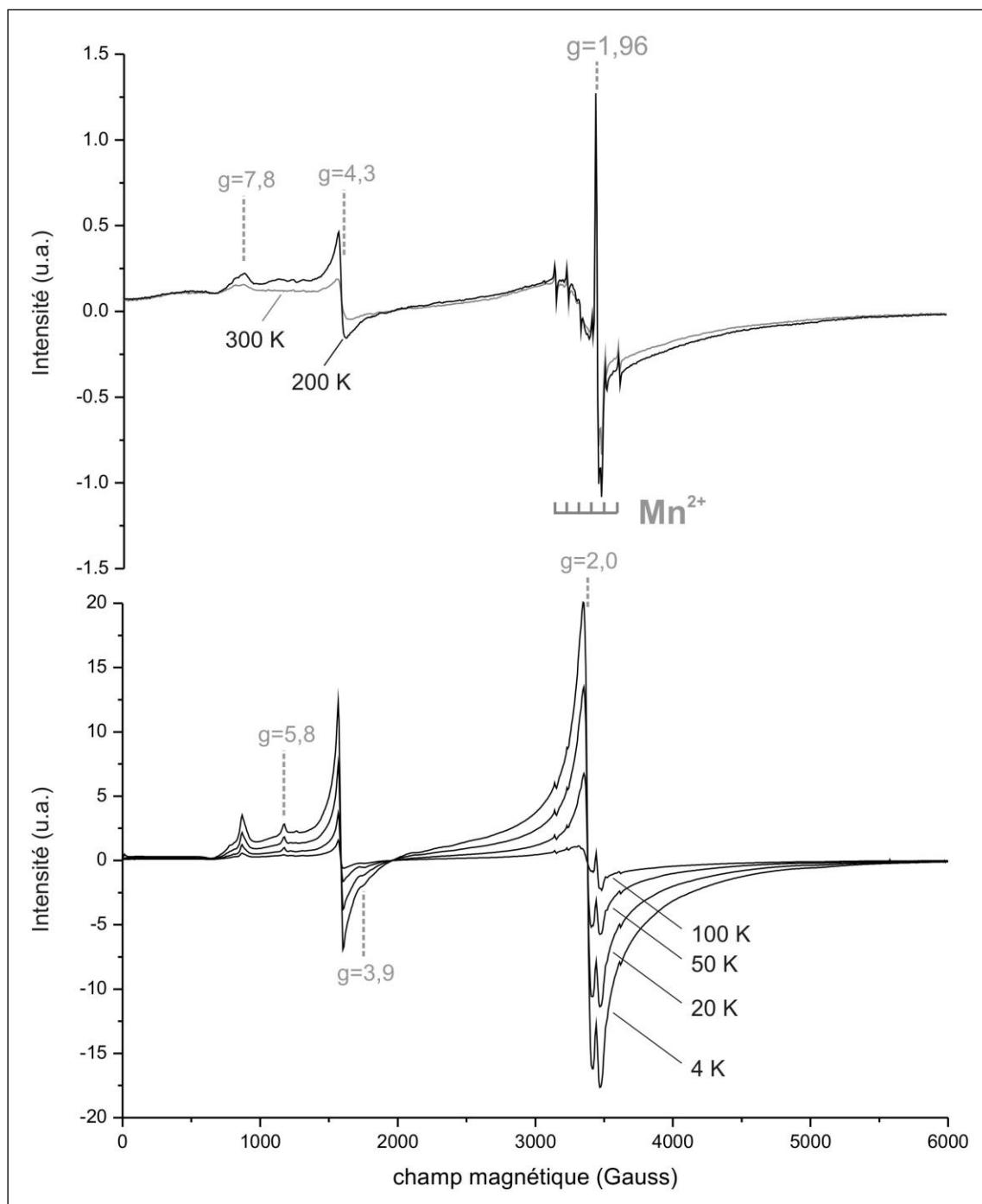
Les valeurs des paramètres d'éclatement axial et orthorhombique à champ nul, respectivement  $\mathbf{D}$  et  $\mathbf{E}$ , ne peuvent généralement être estimées qu'à partir d'expériences réalisées en bande Q (fréquence des micro-ondes à 34 GHz). Nous ne sommes donc pas en mesure de résoudre cette équation à l'heure actuelle.

De ce fait, l'approche la plus pertinente est de considérer l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  sphérique. Cette approximation, est probablement simpliste mais aboutit finalement à une première interprétation " satisfaisante " des signaux RPE du fer  $^{3+}$ .

Afin d'augmenter la résolution du signal, une étude en température a été réalisée. Le résultat révélant une signature RPE du fer beaucoup plus complexe qu'imaginé est présenté figure 4.16.

Une autre étude a été réalisée cette fois selon la température afin d'observer l'évolution des différents signaux détectés entre 300 K et 4 K. Les spectres obtenus sont présentés figure 4.16. L'étude en température a révélé une signature RPE du fer beaucoup plus complexe : en effet en fonction de la température, nous avons vu apparaître un signal centré vers  $g = 2$  se rajoutant aux signaux déjà observés à température ambiante. A 4 K, les principales résonances détectées sont associées aux valeurs de  $g$ : 7,8, 5,8, 4,25, 3,9 et 2. Même si l'interprétation des signaux RPE du fer reste controversée dans la littérature<sup>279-291</sup>, les différentes valeurs mesurées de  $g$  peuvent être attribuées à la présence de  $\text{Fe}^{3+}$ <sup>279-291</sup>.

L'étude en température, à travers l'évolution relative de l'intensité des différentes raies de résonance observées, nous a permis en outre, de distinguer trois signaux différents. Le premier relativement intense est associé aux valeurs de  $g$  à 7,8, 4,25 et 3,9, le second de faible intensité présente une composante à  $g = 5,8$  et une autre à  $g$  environ 2 qui s'ajoute au troisième signal, très intense et isotrope, à  $g = 2,0$ .

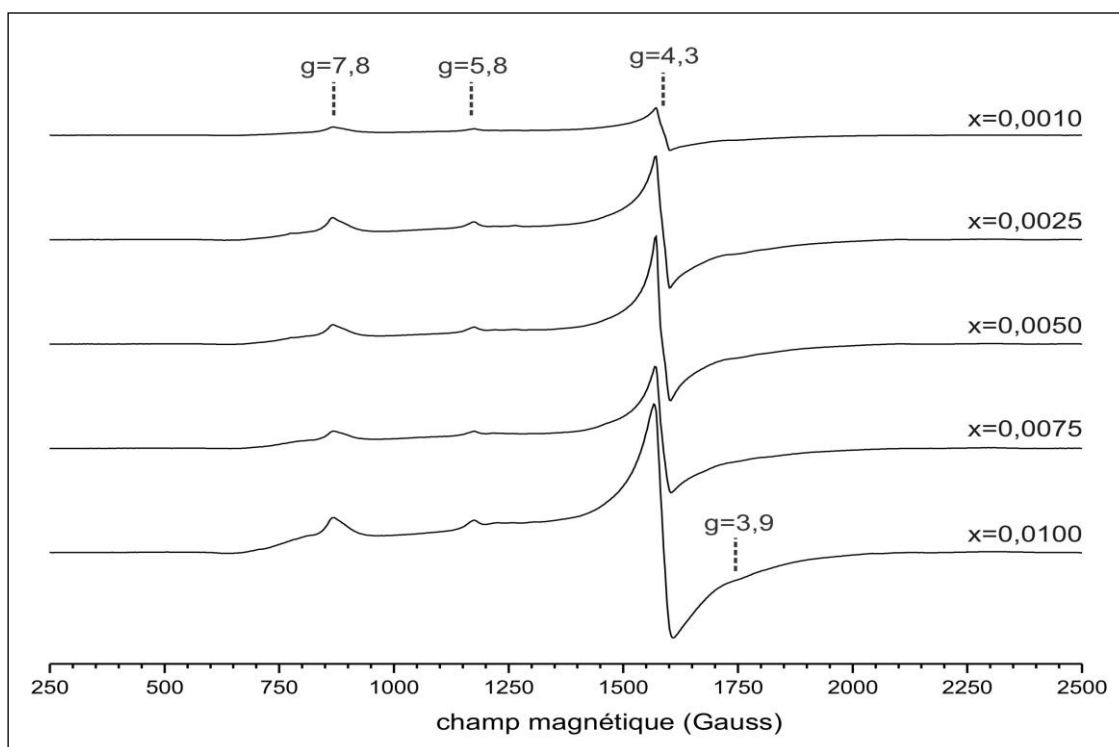


**Figure 4.16 :** Spectres RPE obtenus à différentes températures (entre 290K et 4K) pour un matériau présentant un taux de substitution  $x=0,0025$ , avec les paramètres suivants : fréquence des micro-ondes à 9,5 GHz, puissance des micro-ondes à 50 mW, amplitude de modulation en champ magnétique à 8 G, fréquence de modulation à 100 kHz.

**Signal Fe(A)  $g_{\text{eff}}$  environ 3,9, 4,3 et 7,8.** Le signal observé en bande X à  $g_{\text{eff}}$  environ 4,3, qui présente souvent un épaulement jusqu'à  $g_{\text{eff}}$  environ 9, est communément associé à des ions  $\text{Fe}^{3+}$  isolés dans un site de symétrie  $C_{2v}$  due à une distorsion non axiale d'un octaèdre ou d'un tétraèdre <sup>286</sup>.

Pour les différents matériaux que nous avons analysé (taux de substitution  $x$  en fer variant de 0,001 à 0,01) figure 4.17, l'étude en température de 300 K à 4 K a montré que la raie de résonance à  $g_{\text{eff}}$  environ 4,3 appartient à un signal présentant au moins une seconde composante à  $g_{\text{eff}}$  environ 7,8, et probablement une troisième à  $g$  environ 3,9. Il est à noter par ailleurs que la valeur de 7,8 n'a, à notre connaissance, jamais été reportée dans la littérature.

Ce signal à trois composantes peut être associé à la présence d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  isolés dans un site très distordu de symétrie  $C_{2v}$ , présentant donc trois jeux de distances  $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$ . De plus, la largeur de raie de ce signal augmente avec le taux de substitution en fer (Cf. figure 4. 17), de 30 Gauss pour  $x=0,001$  à 42 Gauss pour  $x=0,01$  (à 4 K). Plus la concentration en  $\text{Fe}^{3+}$  augmente, plus la distance moyenne séparant deux ions est faible et donc plus les interactions dipolaires intervenant entre les ions  $\text{Fe}^{3+}$  contribuent à l'élargissement du signal.



**Figure 4.17 :** Spectres RPE obtenus à 4K pour des matériaux présentant différents taux de substitution ( $x$ ), avec les paramètres suivants : fréquence des micro-ondes 9,5 à GHz, puissance des micro-ondes à 50 mW, amplitude de modulation en champ magnétique à 3 G, fréquence de modulation à 100 kHz

**Signal Fe(B)  $g \sim 2$  et 5,8.** Dans la littérature, ces valeurs de  $g$  ont souvent été observées pour des matériaux contenant du fer, principalement des verres silicates ou borates. Elles sont attribuées à des ions  $\text{Fe}^{3+}$  isolés dans des sites [6] ou [4] distordus présentant une symétrie de type  $D_{4h}$ ,  $C_{4v}$  ou  $C_{3v}$ <sup>288-289</sup>.

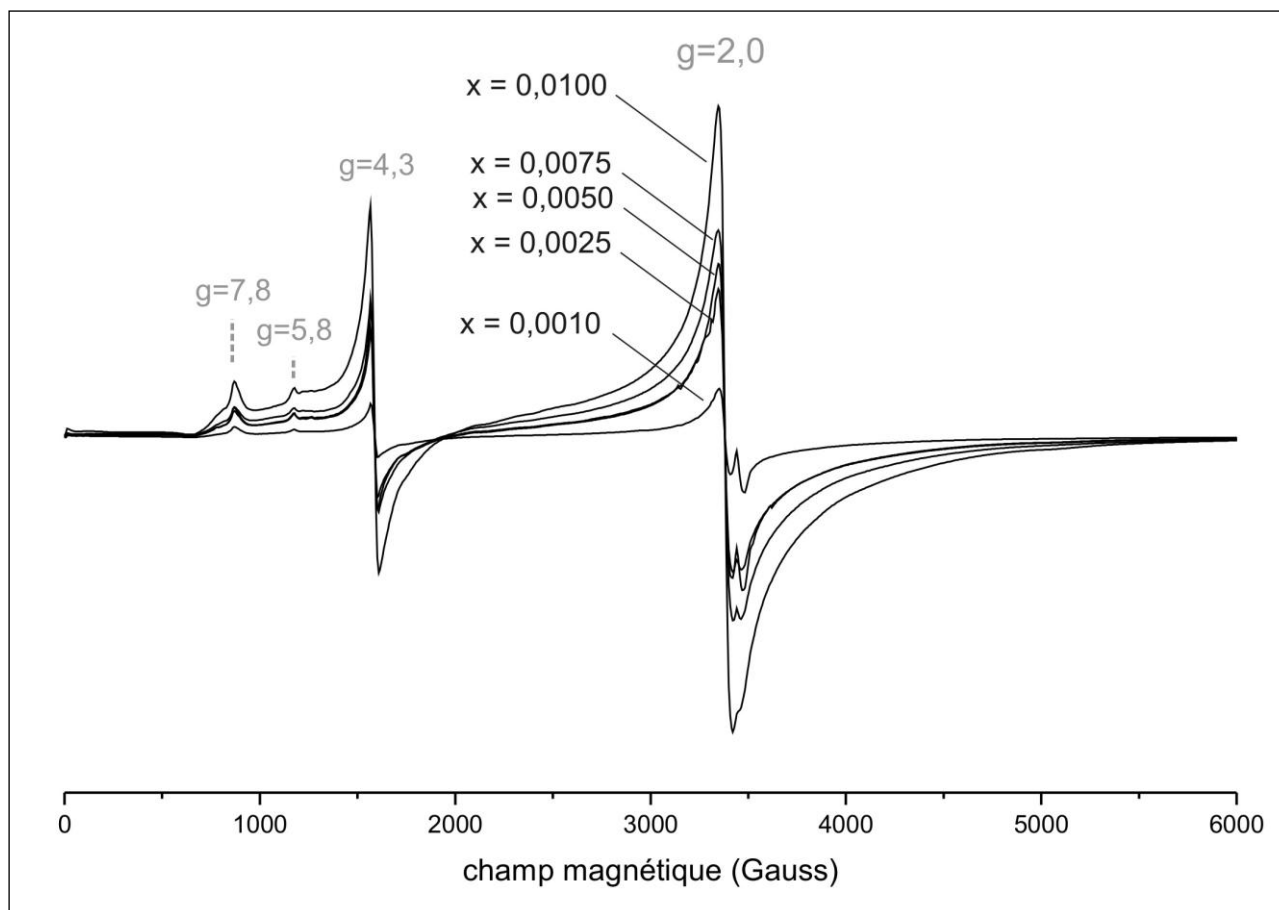
Pour l'ensemble de nos matériaux, la composante « parallèle » de ce signal à  $g \sim 5,8$  n'est détectée qu'à très basse température (4 K). Elle apparaît de faible intensité comparée au signal à  $g_{\text{eff}}$  environ 4,3 (Cf. Figure 4.17) alors que la partie perpendiculaire à  $g = 2$  est masquée par un signal isotrope très intense, dont la nature est discutée ci-après (figures 4.16, 4.17). Malgré tout cette signature RPE semble traduire la présence d'un autre site pour le fer, présentant une symétrie axial et se traduisant par deux jeux de distances  $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$

**Signal Fe(C)  $g = 2$**  Il est associé à divers environnements du fer, tels que des ions  $\text{Fe}^{3+}$  en site [6], des clusters de fer ou encore des oxydes de fer<sup>288-290</sup>. Pour les matériaux que nous avons analysé, l'intensité du signal augmente lorsque la température diminue alors que sa largeur de raie, d'une centaine de Gauss, est pratiquement indépendante de la température (figure 4.18). D'après ces observations, le signal à  $g = 2,0$  ne peut pas être attribué à la présence d'oxydes ou hydroxydes de fer pour lesquels les signaux RPE sont généralement plus larges ( $\text{DH}_{\text{pp}} > 1000$  Gauss) et se déplacent vers les champs faibles lorsque la température diminue<sup>291</sup>.

Cette conclusion est en accord avec les résultats obtenus par DRX et Mössbauer qui n'ont pas relevé la présence d'oxydes ou hydroxydes de fer. De même, ce signal, très intense à 4 K, ne peut pas être associé à la résonance observée à  $g = 5,8$  compte tenu de l'évolution des intensités relatives et des largeurs de ces deux raies de résonance selon la température et le taux de substitution en fer (Cf. figure 4.18).

L'hypothèse la plus plausible, quant à la nature de ce signal isotrope à  $g = 2,0$ , résulte donc, pour nos matériaux, en des ions  $\text{Fe}^{3+}$  formant des clusters de quelques unités avec un fort couplage antiferromagnétique. Cette hypothèse est confirmée par l'augmentation de l'intensité du signal avec le taux de substitution en fer (Cf. figure 4.18) alors que la largeur de raie (dépendante des interactions dipolaires et des échanges intervenant entre les ions  $\text{Fe}^{3+}$  au sein du cluster) reste de l'ordre de 100 Gauss, traduisant une augmentation du nombre de clusters et non de leur taille.





**Figure 4.18 :** Spectres RPE obtenus à 4K pour des matériaux présentant différents taux de substitution ( $x$ ), avec les paramètres suivants : fréquence des micro-ondes à 9,5 GHz, puissance des micro-ondes à 50 mW, amplitude de modulation en champ magnétique à 8 G, fréquence de modulation à 100 kHz.

En conclusion de cette étude RPE, nous avons mis en évidence que le fer adopte deux types de site différents. En complément, nous avons mis en lumière la présence au sein même de notre structure de clusters de fer.

L'une des techniques qui pourrait confirmer l'existence de deux environnements différents pour les ions  $\text{Fe}^{3+}$  au sein de la structure est la spectroscopie Mössbauer. Pour ces raisons, une étude plus approfondie par cette technique a été réalisée.

Cette étude a été réalisée sur un échantillon présentant un taux de substitution en fer de 0,01. Les spectres obtenus à température ambiante et à 4,2K, pour un échantillon présentant un taux de substitution  $x = 0,01$ , sont présentés respectivement figures 4.19A et B. Aucune modification notable n'est à signaler sur ces spectres en comparaison avec les premiers présentés (Cf. figure 4.13). L'étude à 4,2K montre cependant l'apparition dans le bruit de fond d'un sextuplet, pour lequel le champ n'est pas à saturation malgré cette température de 4,2K.

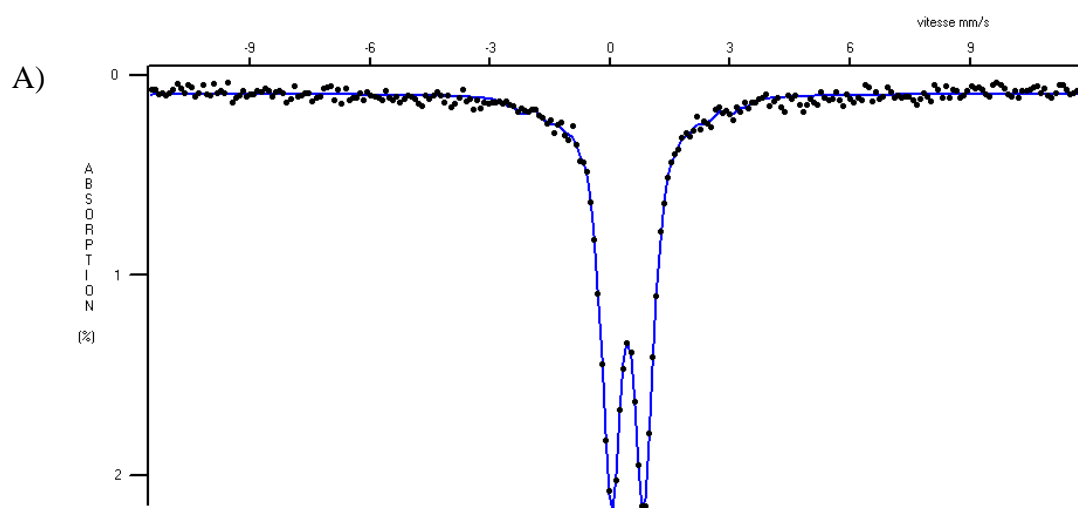
L'observation sous-entend que les domaines relatifs à cette contribution sont de tailles nanométriques. Un résumé des différentes données comparatives est apporté tableau 4.7.

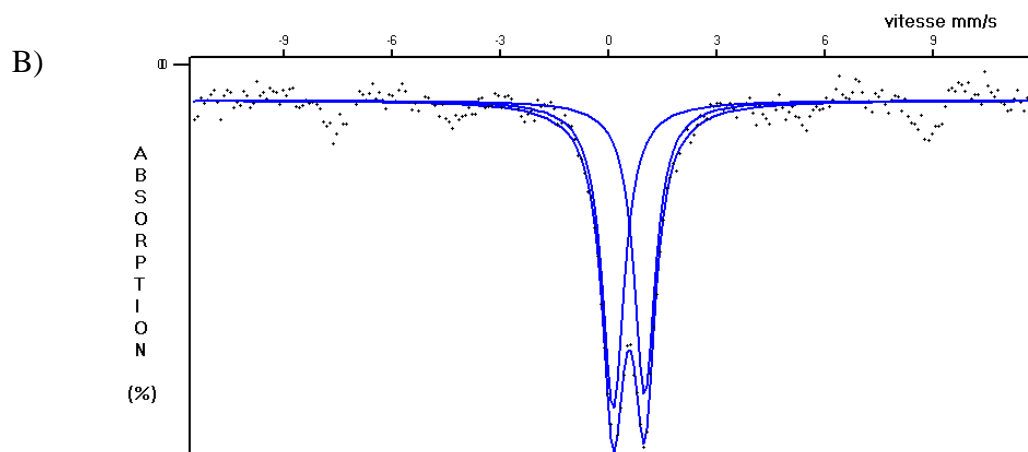
DIS	$\delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	$\Delta^*$ (mm/s)	Largeur de la distribution	%
A	0,39	0,35	1,14	$0,00 < \Delta < 1,70$	100
B	0,52	0,30	0,88	$0,10 < \Delta < 1,60$	100

**Tableau 4.7 :** Récapitulatif des différentes données obtenues par spectroscopie mössbauer pour un composé présentant un taux de substitution  $x = 0,01$  A) à température ambiante et B) à 4,2 K. La différence de valeur du déplacement isomérique entre la température ambiante et la basse température rend compte de l'effet Doppler du second ordre.

Ainsi, dans tous les cas, nous n'observons qu'un seul doublet quadripolaire semblant mettre en évidence un site unique que nous pouvons associer à un fer trivalent en coordinence octaédrique, grâce à la valeur du déplacement isomérique. La largeur très importante des raies constituant le doublet quadripolaire rend compte cependant d'une distribution d'éclatements quadripolaires autour du fer, liée à un environnement assez fortement distribué<sup>267, 270-272</sup>, tout comme dans le cas de la RPE.

Nous avons suggéré dans le cadre de cette dernière, une distribution des distances Fe-O. Cette forte distribution est aussi mise en exergue par spectroscopie mössbauer et le doublet quadripolaire obtenu peut être interprété comme la somme des différents sites associés au fer, au sein du réseau fluorine.





**Figure 4.19:** Spectres Mössbauer obtenus à différentes températures, pour un même taux de substitution  $x = 0,01$  en fer A) à 293K et B) à 4,2K

Etant donné qu'il est impossible, sur cette étude mössbauer, de différencier les sites des ions  $\text{Fe}^{3+}$ , nous pouvons simplement conclure que l'environnement de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  dans la structure est fortement distribué. Dans la littérature, ce type de spectre est fréquemment observé dans des verres à base de fer.

En conclusion de cette étude mössbauer, nous pouvons affirmer la non-existence d'oxyde de fer dans ces échantillons. L'apparition du sextuplet à basse température peut être assignée aux clusters de fer déjà observés par RPE.

La forte distribution autour du noyau de fer ne permet pas de conclure sur les différents sites au sein même de la structure. Malgré tout, nous sommes en mesure d'énoncer que la substitution des ions  $\text{Fe}^{3+}$  aux ions  $\text{Ce}^{4+}$  dans la structure fluorine, induit une microstructure particulière. En effet, même si l'environnement local du fer est très distribué et distordu, la substitution de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  en quantité importante (jusqu'à  $x = 0,15$ ) ne modifie pas la symétrie du réseau cristallin car aucun phénomène de démixtion avec la formation d'oxyde de fer n'est observé par DRX, spectroscopie mössbauer ou RPE.

La symétrie de ces clusters doit donc pouvoir s'assimiler à la symétrie propre de la maille. Nous allons par conséquent développer un modèle microstructural permettant d'expliquer la formation de ces sites distordus (distorsion axiale et rhomboédrique) ainsi que la formation de cluster associés à l'ion  $\text{Fe}^{3+}$ .

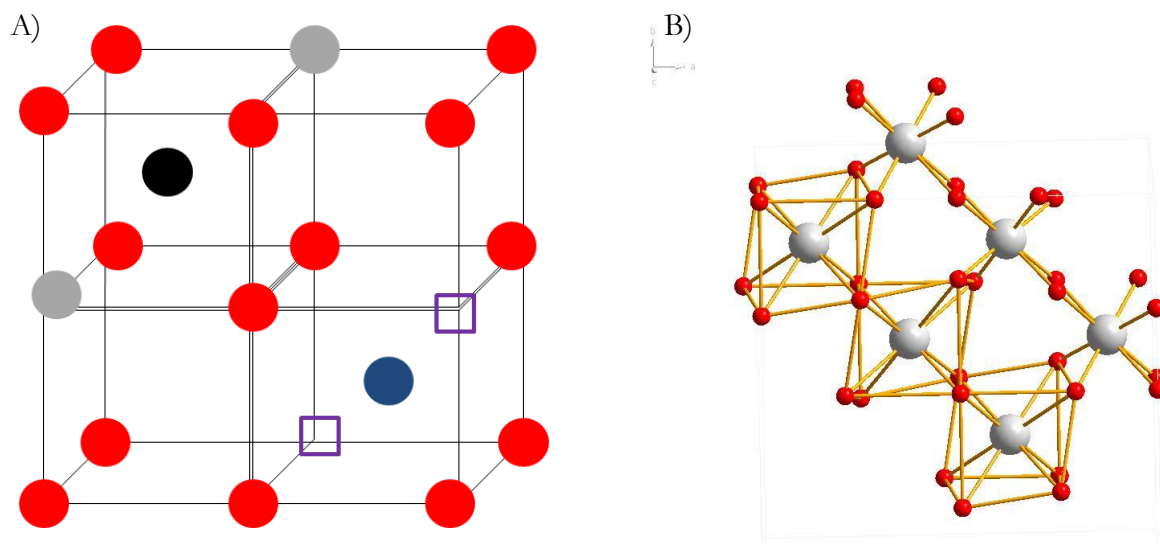
#### IV. 6) Proposition d'un modèle structural.

Ces différentes études nous permettent de visualiser de manière plus précise la microstructure des composés  $\text{Ce}^{\text{IV}}_{1-x} \text{Fe}^{\text{III}}_x \text{O}_{2-\frac{x}{2}}$ . Nous savons que la géométrie globale est conservée car les différentes compositions synthétisées cristallisent toutes dans une structure de type fluorine.

La spectroscopie mössbauer a mis en évidence que le fer ne présente qu'un seul degré d'oxydation +3 et, couplée à l'étude par RPE, ces deux techniques ont mis en évidence un environnement fortement distribué autour du fer qui reste malgré tout en site octaédrique [6]. Deux distorsions prépondérantes ont été déterminées par RPE. L'une orthorhombique, qui est majoritaire et une autre axiale qui est minoritaire.

Le fer a donc une tendance à s'agréger au sein du réseau fluorine. Cependant la conservation de la structure de  $\text{CeO}_2$  sous-entend que les ions  $\text{Fe}^{3+}$ , et donc les clusters, s'organisent parfaitement dans une maille de type fluorine.

Comment alors recréer un environnement octaédrique dans une structure cubique faces centrées ? Le premier cas de figure est représenté figure 4.20, dès lors que nous supprimons deux des oxygènes suivant l'une des deux grandes diagonales du cube. Nous pouvons donc imaginer la transformation structurale suivante permettant le passage d'une symétrie  $Fm\bar{3}m$  vers  $Fd\bar{3}m$  tout en conservant la symétrie cubique de la matrice mais en doublant le paramètre de maille comme dans le cas des structures de type pyrochlore<sup>285</sup>. Si nous retirons deux oxygènes à la moitié des cubes de coordination des cations de manière ordonnée dans une maille de type fluorine, et que nous plaçons deux cations M et M' de coordinence respectivement huit et six, nous obtenons une maille de type pyrochlore après relaxation du sous-réseau oxygéné. Les cations M et M' forment alors un réseau CFC résultant d'un empilement suivant  $\vec{c}$ , des couches contenant ces derniers orientées selon deux directions [110] et [-110] d'une couche à l'autre



**Figure 4.20 :** A) Passage d'une structure fluorine à une structure pyrochlore et B) Mise en évidence des chaînes suivant une direction  $[110]$

Nous pouvons en première approximation proposer cette symétrie comme celle permettant d'expliquer la substitution des ions  $\text{Fe}^{3+}$  aux ions  $\text{Ce}^{4+}$  au sein du réseau fluorine. Cependant cette description ne peut être valable que si et seulement si le fer adopte un seul type de site régulier au sein de la structure.

Dans notre cas, nous sommes en présence de deux types de sites distordus présentant pour l'un une symétrie axiale et pour l'autre une symétrie orthorhombique. Ce genre de sous-symétrie n'est donc pas suffisant. Il est nécessaire d'abaisser de nouveau la symétrie en adoptant par exemple une structure de type C-bixbyite de groupe d'espace  $I a \bar{3}^{264}$  qui dérive de la structure fluorine.

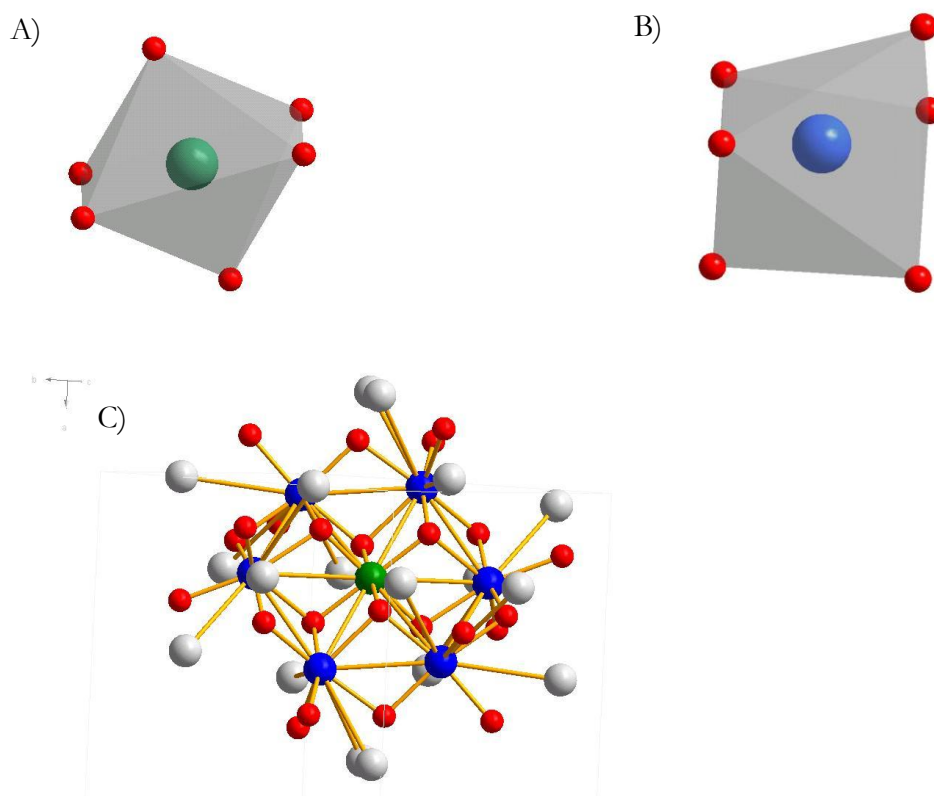
La différence avec le réseau pyrochlore réside dans la suppression des oxygènes suivant les grandes  $\langle 111 \rangle$  et les petites diagonales  $\langle 110 \rangle$  du cube de fluorine. Dans ce genre de structure, deux sites de coordinence 6 sont accessibles, l'un irrégulier et majoritaire (site 24d) l'autre régulier et minoritaire (site 8b). Une représentation de cette structure est donnée figure 4.21.

Nous pouvons donc vraisemblablement dire que ces clusters adoptent localement un sous-réseau de type  $I a \bar{3}$ . Cependant, l'observation d'une distribution des distances Fe-O par Mössbauer et RPE implique que les clusters de fer ne sont pas tous équivalents dans la structure.

Le développement de ce modèle conclut sur la présence de clusters de fer de symétrie  $I a \bar{3}$  (apparenté à un sous-réseau de type  $F m \bar{3} m$ ).

Il est intéressant de noter que l'étude STEM-EDX présentée à la figure 4.9 montre une répartition homogène du fer dans  $\text{CeO}_2$ . Cette technique de caractérisation contribue donc à

prouver que ces clusters de fer se résument à quelques atomes seulement, ce qui explique pourquoi leurs sous-symétries ne modifient pas la symétrie générale de la maille. Toutefois le sous réseau I a  $\bar{3}$  n'est pas totalement satisfaisant pour décrire les défauts hôtes du  $\text{Fe}^{3+}$  dans la mesure où ce groupe d'espace met en évidence un site présentant trois jeux de liaisons  $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$  (distorsions orthorhombique) et un site octaédrique régulier. Afin de corrélérer de manière rigoureuse les résultats RPE, une distorsion du site régulier est nécessaire (par exemple, perte de la centro-symétrie de ce site).



**Figure 4.21 :** A) Site [6] régulier dans une structure de type I a  $\bar{3}$ . B) Site [6] irrégulier dans une structure de type I a  $\bar{3}$  (2+2+2) et C) structure I a  $\bar{3}$  mettant en évidence la possibilité de former des clusters de fer au sein du réseau fluorine.

Nous venons ici de caractériser la microstructure et ainsi d'approfondir notre connaissance ces composés de formulation  $\text{Ce}_{1-x}^{\text{IV}}\text{Fe}_x^{\text{III}}\text{O}_{2-\frac{x}{2}}$ . Nous allons maintenant nous pencher sur leurs propriétés et voir si cela est plus efficace qu'un dépôt de particules d'or. Sachant qu'aucune trace d'oxyde de fer n'a été détectée, nous allons réellement mesurer les propriétés des composés  $\text{Ce}_{1-x}^{\text{IV}}\text{Fe}_x^{\text{III}}\text{O}_{2-\frac{x}{2}}$ .

Par la suite, nous pourrions en déduire des idées de mécanismes réactionnels reliant structure et propriétés, grâce à l'étude menée et présentée ci-dessus.

#### IV. 7) Réactivité des différents matériaux obtenus.

Afin de pouvoir établir des comparaisons avec les produits déjà testés, nous avons appliqué le même protocole expérimental que celui présenté dans les chapitre II et III, à savoir dans un premier temps une estimation de la surface spécifique de ces composés, puis en second temps une analyse de leurs états de surface et finalement l'étude de la capacité que possèdent ces matériaux à libérer leurs oxygènes.

**IV. 7-1) Calcul et détermination des surfaces spécifiques théoriques/expérimentales.** Nous avons déterminé par affinement FULLPROFF, la taille moyenne des domaines cohérents de ces composés, ce qui correspond à la taille de leurs cristallites (allégation confirmée par nos observations réalisées en MEHR). Des mesures expérimentales ont été réalisées, tableau 4.8, afin de déterminer les surfaces spécifiques de nos différents échantillons.

Nous observons dans tous les cas un assez bon accord expérience/théorie. La différence mesurée augmente avec  $x$  le taux de substitution, cela peut être imputée à un accroissement de l'agglomération des particules constitutives de nos matériaux.

Morphologies cubiques présentées en fonction de $x$ le taux de substitution	Taille des cristallites en nm	Surface spécifique théorique $m^2.g^{-1}$	Mesure de surface spécifique expérimentale en $m^2.g^{-1}$
$x = 0,01$ Fe	22 (2)	40	30-35
$x = 0,02$ Fe	18 (1)	42	30-35
$x = 0,05$ Fe	10 (1)	90	80-85
$x = 0,1$ Fe	8 (1)	100	85-90

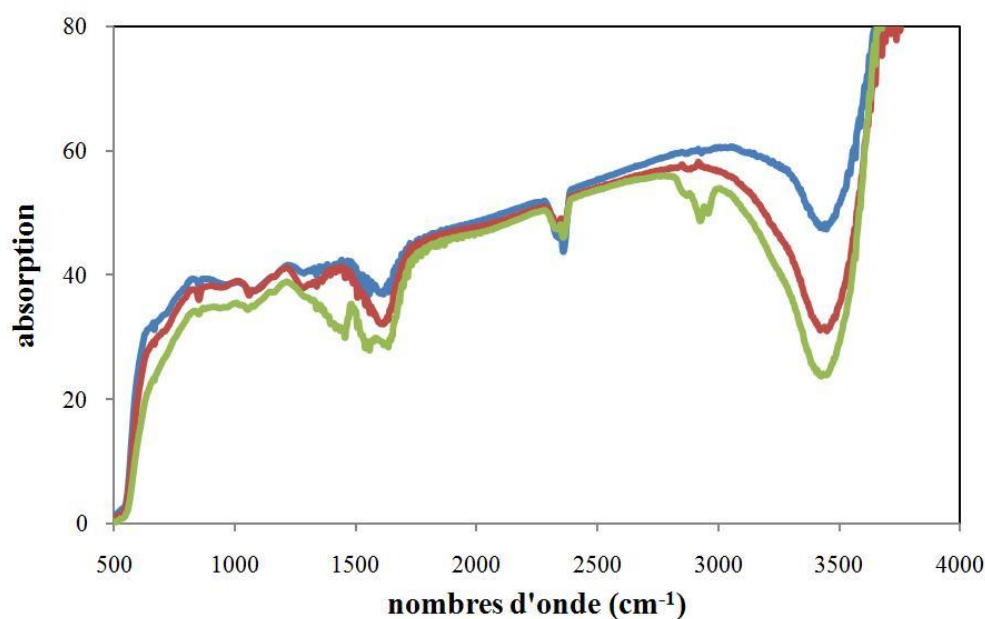
**Tableau 4.8 :** Récapitulatif des différentes surfaces spécifiques estimées en fonction de  $x$ , le taux de substitution

Nous observons une forte évolution de la surface spécifique avec le taux de substitution. En effet, pour des taux de substitution de 0,01 et 0,02, nous obtenons une assez faible surface développée tout à fait comparable à la matrice seule. Par la suite, pour des taux de substitution  $x = 0,05$  et 0,1, nous observons des tailles de cristallites beaucoup plus faibles, ce qui se traduit directement par une augmentation de la surface spécifique. Expérimentalement, cette évolution est observée. Cet effet sera alors à prendre en compte lors de l'interprétation des courbes de réactivité.

Nous venons de caractériser la surface développée par ces matériaux. Nous allons maintenant caractériser leur état de surface.

**IV. 7-2) Spectroscopie Infrarouge.** L'allure globale des spectres infrarouges, obtenus et présentés figure 4.22 est similaire à celle des spectres présentés au chapitre II-5. Malgré une assez faible résolution, nous observons sur ces spectres une bande très large vers  $3500\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux modes d'élongations  $\nu_{(OH)}$  des hydroxydes libres absorbés en surface. Par la suite, nous observons une forte absorption vers  $1500\text{ cm}^{-1}$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$ , ces modes ayant été identifiés dans le chapitre II-5 et correspondent aux différents modes de vibrations des carbonates<sup>174,178</sup>.

Nous remarquons un phénomène d'absorption croissant avec le taux de substitution. Les matériaux à fort taux de fer présentent donc une plus grande affinité avec les carbonates que les matériaux faiblement substitués voire non-substitués. Cette évolution est également à prendre en compte lors de l'étude de la perte de masse de nos échantillons par ATG.



**Figure 4.22 :** Courbes de spectroscopie infrarouge obtenues pour des divers matériaux substitués en fer A)  $x = 0,01$  bleu, B)  $x = 0,02$  rouge et C)  $x = 0,05$  vert.

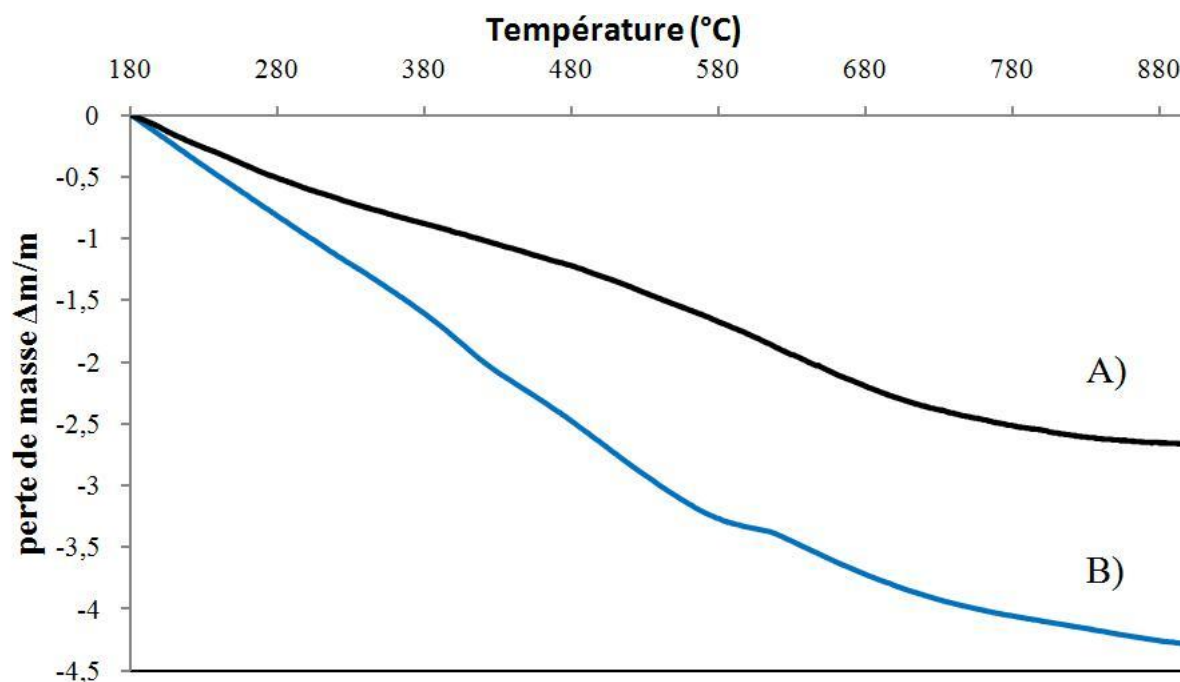
L'affinité particulière de ces matériaux, contenant du  $\text{Fe}^{3+}$  à la carbonatation peut s'expliquer à la fois par l'augmentation du taux de lacunes d'oxygène, par la création de liaisons carbonyle autour des ions  $\text{Fe}^{3+}$  et enfin par le caractère basique de la cérine. Il faut cependant noter la présence de pics aux alentours de  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Ces absorptions peuvent être attribuées à



des groupements  $-CH$ . Ces groupements n'ayant aucune raison d'être présents dans nos échantillons, ils peuvent être attribués à des résidus organiques provenant du nettoyage réalisé à l'éthanol. Dans tous les cas, il s'agit d'un artefact de manipulation que nous traiterons comme une impureté.

Cette étape de caractérisation de surface étant effectuée, nous allons pouvoir maintenant évaluer leur capacité à libérer leurs oxygènes lorsqu'ils sont soumis à un environnement réducteur.

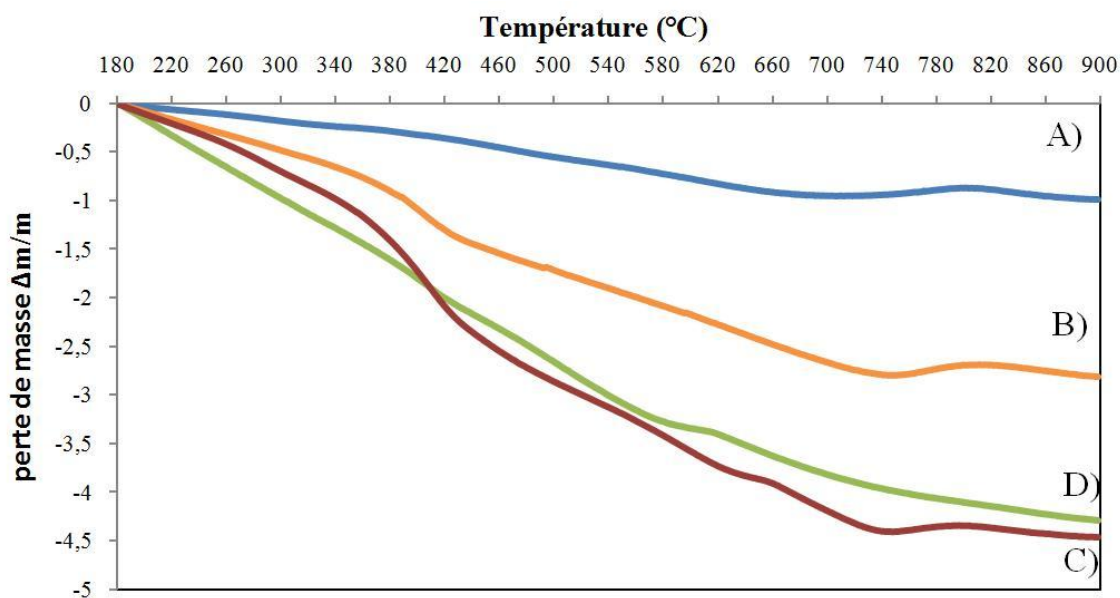
**IV. 7-3) Analyse thermogravimétrique (ATG).** Comme énoncé chapitre II-5, cette technique de caractérisation nous a permis de suivre l'évolution de la perte de masse en fonction de la température, sous un flux gazeux de dihydrogène dilué dans un gaz neutre, l'argon. Le rapport massique utilisé a été le suivant  $(Ar/H_2)/ (95/5)$ . Dans un premier temps, nous avons regardé l'influence de la substitution du fer au cérium sur la réactivité de ces matériaux. Les courbes recalées à  $180^\circ C$  résultant de cette étude sont présentées figure 4.23.



**Figure 4.23 :** Courbes d'analyse thermogravimétrique recalées à  $180^\circ C$  obtenues pour A) un matériau  $CeO_2$  non dopé et B) un matériau présentant un taux de substitution  $x$  en fer égal à 0,1

Le matériau contenant un taux de substitution  $x = 0,1$  présente en effet une perte de masse deux fois plus importante que le matériau non dopé. Cette interprétation est cependant à nuancer, car l'échantillon  $Ce_{0,9}^{IV}Fe_{0,1}^{III}O_{1,95}$  présente une surface spécifique deux fois plus importante et un état de surface fortement carbonaté.

A la vue de ces considérations, il nous est difficile de conclure si la substitution du fer au cérium dans la structure fluorine influe fortement sur la réactivité de nos échantillons. Pour ces raisons une étude plus approfondie par ATG a été réalisée sur une série d'échantillons substituée en  $\text{Fe}^{3+}$  pour  $x$  variant de 0,01 à 0,1. Le résultat de cette étude est présenté figure 4.24. Pour des taux de substitution  $x$  compris entre 0,01 et 0,05, les surfaces spécifiques des matériaux substitués et non substitués sont équivalentes et leurs états de surface comparables. De ce fait, si des différences notables sont observées sur les courbes ATG, cela ne pourra être attribué qu'à la substitution au fer dans la structure.



**Figure 4.24 :** Evolution de la perte de masse enregistrée pour des matériaux  $\text{CeO}_2$  présentant divers taux de substitution  $x$  en fer, tels que A)  $x = 0,01$ , B)  $x = 0,02$ , C)  $x = 0,05$  et D)  $x = 0,1$ .

Nous observons une évolution croissante de la perte de masse en fonction de  $x$ . En récapitulant dans le tableau 4.9 les différentes pertes de masse obtenues à 600°C, nous remarquons en effet, qu'à surfaces spécifiques équivalentes, le matériau avec un taux de substitution  $x$  égale à 0,02 présente une perte de masse deux fois plus importante que l'échantillon non substitué.

Cette perte de masse est encore plus marquée pour l'échantillon  $x = 0,05$ . Même si ces valeurs sont à pondérer par le facteur surface spécifique, il semble que ce dernier échantillon soit plus réactif au regard des pentes de courbe plus accentuées pour les plus fortes valeurs de  $x$ . Pour finir, nous observons que les pertes de masses enregistrées pour  $x = 0,1$  et  $x = 0,05$  sont similaires, ce qui semble indiquer qu'au-delà de  $x = 0,05$ , l'insertion de fer n'influe plus sur la

réactivité de ces matériaux.

Il est judicieux de noter tout d'abord que la reprise en masse observée vers 750°C n'est qu'un artefact de manipulation. Cette reprise en masse est associée à la réaction entre nos produits réduits et les impuretés de vapeurs d'eau dans la bouteille.

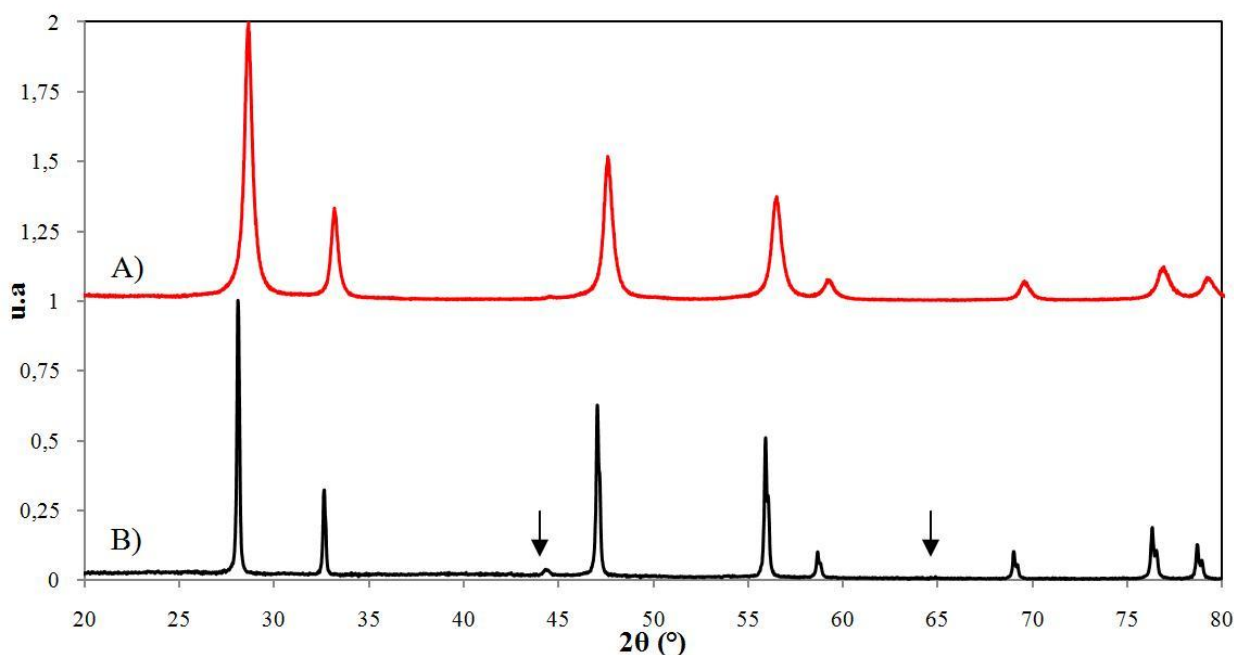
En conclusion, nous notons la présence d'une première rupture de pente aux alentours de 400°C qui peut être attribuée à la désorption des carbonates. L'accroissement de ce phénomène avec le taux de substitution  $x$  confirme les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge (Cf. figure 4.22).

taux de substitution $x$	perte de masse des carbonates à 400°C (%)	perte de masse corrigée du composé à 600°C (%)	composition chimique à 600°C
0,01	0,18	0,6	$\text{Ce}_{0,83}^{\text{IV}} \text{Ce}_{0,17}^{\text{III}} \text{Fe}_{0,01}^{\text{III}} \text{O}_{1,93}$
0,02	0,47	1,7	$\text{Ce}_{0,55}^{\text{IV}} \text{Ce}_{0,45}^{\text{III}} \text{Fe}_{0,02}^{\text{III}} \text{O}_{1,80}$
0,05	1,21	2,38	$\text{Ce}_{0,3}^{\text{IV}} \text{Ce}_{0,7}^{\text{III}} \text{Fe}_{0,05}^{\text{III}} \text{O}_{1,72}$
0,1	-	3,34	$\text{Ce}_{0,06}^{\text{IV}} \text{Ce}_{0,94}^{\text{III}} \text{Fe}_{0,1}^{\text{III}} \text{O}_{1,6}$

**Tableau 4.9.** Bilan des diverses compositions au fer obtenues à 600°C

La seconde rupture de pente observable, sur les courbes de pertes de masses a une position en abscisse (température) qui varie en fonction de la concentration en fer de nos diverses compositions. Nous avons réalisé des caractérisations par DRX et MET afin de comprendre le phénomène microscopique à l'origine de cette signature macroscopique.

L'étude menée par DRX réalisé sur l'échantillon, présentant un taux de substitution  $x = 0,05$  avant et après ATG est illustrée figure 4.25.



**Figure 4.25 :** Diffractogramme RX obtenu pour un échantillon substitué en fer ( $x=0,05$ ) A) avant ATG et B) Après ATG. Les flèches indiquent la présence d'une phase de fer métallique.

Dans les deux cas, nous sommes en présence d'une phase majoritaire de  $\text{CeO}_2$ . Le cycle ATG a cependant influé sur l'allure générale des diffractogrammes.

Nous observons tout d'abord une diminution de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction, ce qui traduit une augmentation de la taille de cristallites. Cette évolution tout à fait logique résulte du frittage des particules après un traitement thermique à relativement haute température et donc à une augmentation de la taille des domaines cohérents.

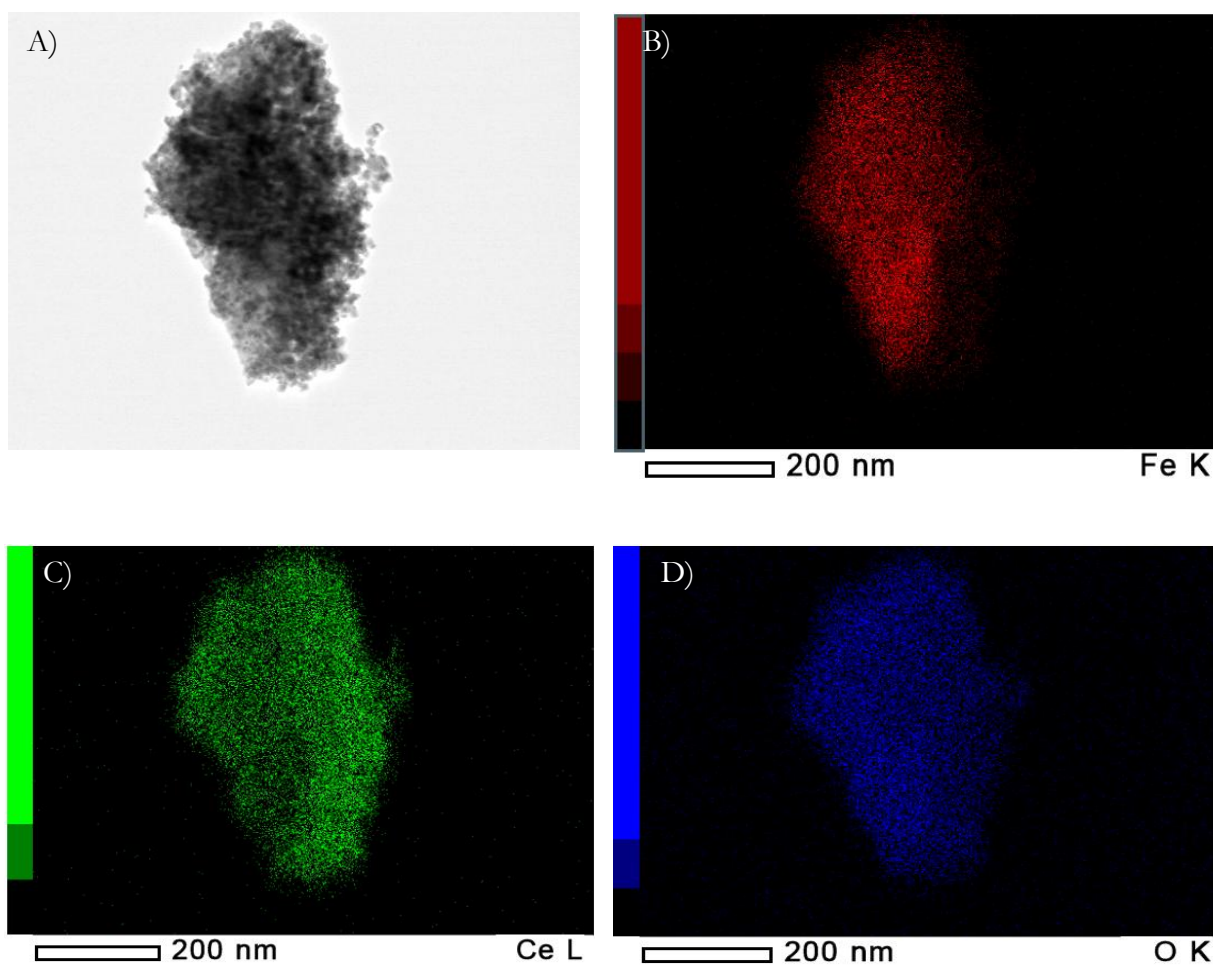
Le deuxième changement notable est l'apparition des pics de diffraction vers  $44^\circ$  et  $65^\circ$  en  $2\theta$ . Cette analyse DRX n'ayant pas été réalisée sur un support en aluminium il ne peut s'agir là de la signature du porte échantillon. Après comparaison avec la base de données, il s'agit des pics de diffraction  $\{111\}_{\text{Fe}}$  et  $\{200\}_{\text{Fe}}$  du fer métallique<sup>231</sup>.

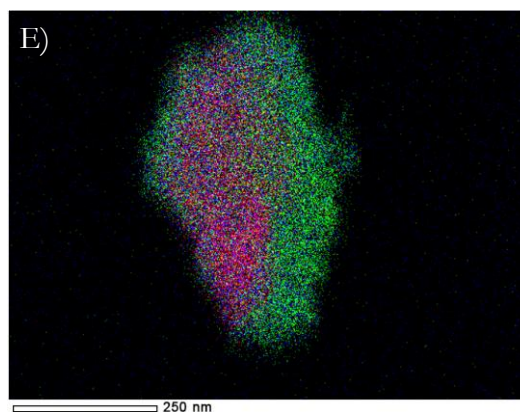
Ainsi, le cycle en température réalisé lors de l'expérience d'ATG semble avoir conduit à la réduction des ions  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^0$  et à un phénomène de démixtion. Par ailleurs, compte tenu des pertes de masse, il est clair qu'une réduction des ions  $\text{Ce}^{4+}$  a également lieu. Cette conclusion est confortée par les analyses STEM-EDX de la figure 4.26.

Avant ATG, nous observons une répartition homogène du fer et du cérium dans nos particules ce qui n'est plus le cas pour le produit ayant subi le traitement thermique et sur lequel nous pouvons délimiter des zones riches en cérium et inversement des zones riches en fer. La

présence de ces amas de fer traduit ainsi la forte mobilité des ces cations dans la structure  $\text{CeO}_2$ , suffisante pour permettre la formation d'une nouvelle phase de fer métallique.

Il est cependant surprenant de former du fer métallique et non de l'oxyde de fer classique, beaucoup plus stable thermodynamiquement. Une explication pourrait être la formation d'une couche de passivation oxyde à la surface de ces particules de fer, suffisamment épaisse pour empêcher l'oxydation du cœur de ces particules, mais trop fine aussi pour être détectée par STEM-EDX voire par DRX.





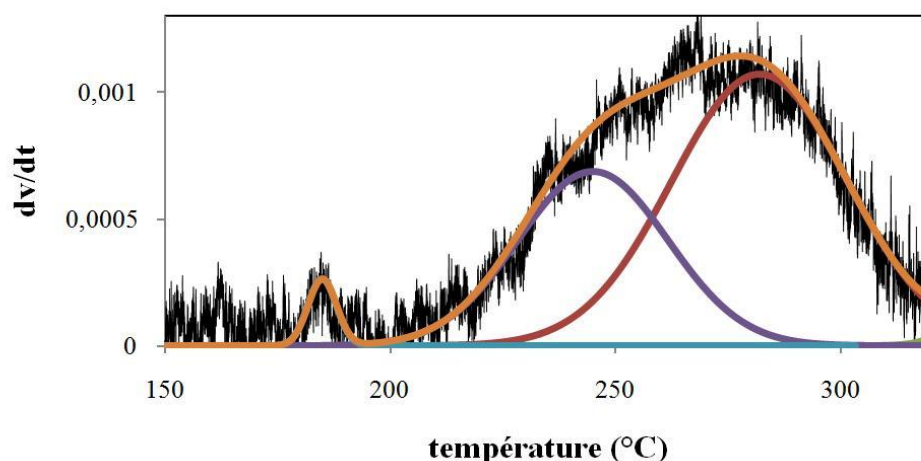
**Figure 4.26 :** A) Cliché STEM de particules de  $\text{CeO}_2$  correspondant à un taux de substitution  $x$  en Fe de 0,02 et B) Cliché MET pour une composition  $x=0$ . Cartographies élémentaires, acquises en mode STEM-EDX du cérium C), de l'oxygène D) et du fer E) Cartographie trois couleurs, obtenue par superposition des trois cartographies élémentaires.

Nous avons donc montré que l'insertion de fer dans la structure fluorine permet d'accroître de manière significative la réductibilité du matériau ou plus exactement sa capacité à libérer ses oxygènes. Dans la droite ligne des expériences que nous avons présentées dans les chapitres précédents, nous avons étudié la décomposition de l'isopropanol par ces produits  $\text{CeO}_2:\text{Fe}^{3+}$

#### **IV. 7-4) Décomposition de l'isopropanol : Application aux matériaux dopés Fer**

Nous avons vu dans le chapitre III que la morphologie du support influait fortement sur la capacité du matériau à interagir avec l'isopropanol. Nous avons corrélé cela à la présence en surface de ces catalyseurs de diverses paires acides/basiques permettant de jouer de façon significative sur les températures de décomposition de l'isopropanol.

Le résultat de l'étude par thermographie infrarouge sur des cubes de  $\text{CeO}_2$  substitués au fer est illustré figure 4.27.



**Figure 4.27:** Courbes de thermographie infrarouge relatives à l'étude en températures de la décomposition de l'isopropanol pour un matériau

$\text{Ce}_{0,98}^{\text{IV}}\text{Fe}_{0,21}^{\text{III}}\text{O}_{1,99}$  de morphologie cubique avec un taux de fer  $\times$  égal à 0,02.

Il est tout d'abord à noter que la petite bande à 180°C a été attribuée à un artefact de manipulation. Par la suite, nous observons un effet important du fer sur la capacité du matériau à favoriser la décomposition de l'isopropanol à basse température. Pour un matériau  $\text{CeO}_2$  de morphologie cubique, le début du phénomène apparaît vers 250°C et présente un maximum aux alentours de 310°C.

Dans le cas du matériau substitué au fer, le début du phénomène apparaît vers 210°C et atteint un maximum vers 260°C. Cette évolution est somme toute logique. En effet, les plans {100} des cubes ne présentent qu'un seul type de site en surface ce qui nous l'avons vu précédemment est néfaste défavorisant dans tous type de réaction catalytique (Cf. chapitre III).

Cependant, la substitution de faible taux de  $\text{Fe}^{3+}$  au  $\text{Ce}^{4+}$  permet une augmentation globale de l'activité du matériau. Cette augmentation est liée à la présence de  $\text{Fe}^{3+}$  et de lacunes d'oxygène qui génèrent des sites de type acide de Lewis (absorption de l'isopropanol via les oxygènes). L'interaction isopropanol/surface active s'en trouve donc favorisée, induisant du coup une réactivité accrue des particules cubiques de  $\text{CeO}_2$  :  $\text{Fe}^{3+}$  et cela à plus basse température.

Nous savons, d'après l'étude structurale, que le fer forme des clusters au sein de la maille  $\text{CeO}_2$  ce qui engendre malgré la conservation de la symétrie de la maille, de fortes perturbations dans le réseau cristallin.

De ce fait, ces clusters en distordant le réseau cristallin de la fluorine déstabilisent fortement les cations  $\text{Ce}^{4+}$  de leur première sphère de coordinence des ces clusters. Ainsi, sous

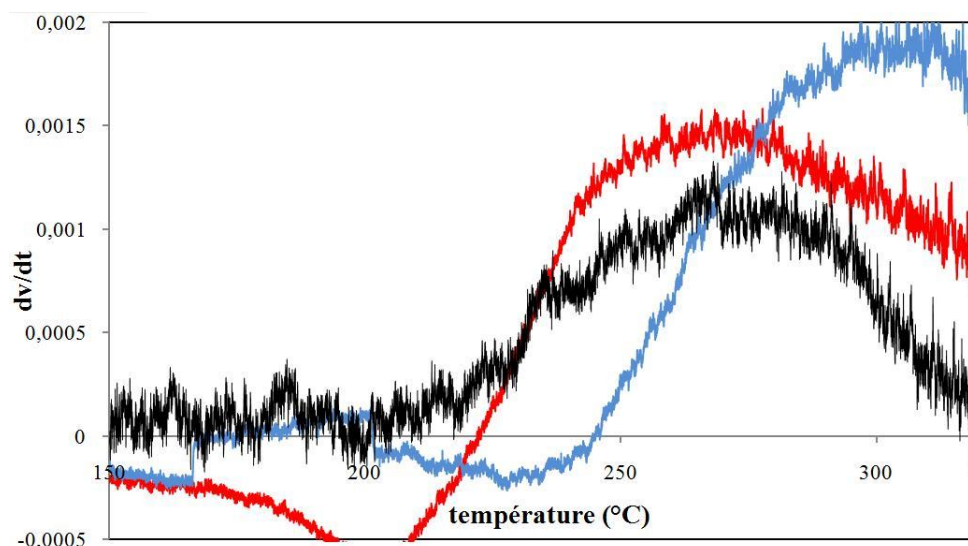


flux réducteur, ce caractère métastable favorise la réduction  $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ . Par ailleurs, la présence d'un environnement distordu favorise également la création mais surtout la stabilisation du cation  $\text{Ce}^{3+}$ . Ainsi, au sein même du réseau de fortes perturbations déstabilisent les ions  $\text{Ce}^{4+}$  et favorise donc la réactivité des composés  $\text{Ce}_{1-x}^{\text{IV}}\text{Fe}_x^{\text{III}}\text{O}_{2-\frac{x}{2}}$ , considérés comme des acides de Lewis. De plus la substitution du  $\text{Fe}^{3+}$  au  $\text{Ce}^{4+}$  et la création de lacunes d'oxygène engendrent directement des paires acido-basique ce qui favorise l'interaction vis-à-vis de l'isopropanol.

En perspective à cette étude, il semblerait donc tout-à-fait intéressant de regarder l'interaction de matériaux de morphologie octaédrique dopé fer vis-à-vis de l'isopropanol. En effet, ces matériaux présentent en surface des paires acido-basique très réactive (Cf. chapitre III-4) mais aucune perturbation n'a été observée au sein de leur réseau (Cf. chapitre II-2). Sachant que l'insertion de fer induirait de forte perturbation de réseau, il nous serait alors possible d'évaluer l'influence de ces deux phénomènes sur les propriétés de ces matériaux et conclure sur l'importance d'un phénomène sur l'autre.

#### IV. 7-5) Comparaison de la réactivité matériau Au/CeO<sub>2</sub> cubes et Ce<sub>1-x</sub><sup>IV</sup>Fe<sub>x</sub><sup>III</sup>O<sub>2-x/2</sub>

Nous avons enfin comparé par thermographie Infrarouge l'influence d'un dépôt de métal précieux à la surface des particules de CeO<sub>2</sub> par rapport à une substitution propre de la matrice au fer. Cette évolution figure 4.28, met en évidence une évolution très intéressante.



**Figure 4.28 :** Courbes de thermographie infrarouge obtenues pour divers matériaux de morphologie cubique A) CeO<sub>2</sub> seul B) CeO<sub>2</sub> substitué en fer et C) Au/CeO<sub>2</sub>



Nous remarquons sur la figure 4.28 que les matériaux substitués au fer et ceux sur lequel nous avons déposé des nanoparticules d'or présentent des réponses similaires. Dans le cas présent la substitution au fer permet d'obtenir des résultats aussi bons que lors du dépôt des particules d'or.

La microstructure particulière de nos matériaux (cluster de fer) induite par notre approche expérimentale génère de nouvelles propriétés de réactivité intéressante pour cette famille de composés oxyde. Il semble donc que la substitution des ions  $\text{Fe}^{3+}$  aux ions  $\text{Ce}^{4+}$  de nos particules de  $\text{CeO}_2$  soit une alternative non négligeable, ne serait-ce qu'en termes de coût financier au dépôt de métaux précieux. Ce résultat fort intéressant est à approfondir en testant ce dopage au fer sur d'autres morphologies telles que les octaèdres ou bien encore les bâtonnets.

## CONCLUSIONS

L'objectif initial qui était d'optimiser la réactivité d'un matériau oxyde  $\text{CeO}_2$ , a aboutit au développement d'un grand nombre d'études.

Nous avons tout d'abord mis au point une nouvelle approche expérimentale basée sur la synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-ondes. Ce procédé, facile de mise en œuvre, présente les mêmes caractéristiques qu'une synthèse hydrothermale classique mais les durées des synthèses sont beaucoup plus courtes (de l'ordre de 2 à 60 min). La mise au point de différents protocoles nous a permis de synthétiser diverses morphologies de  $\text{CeO}_2$  telles que des cubes, des bâtonnets, des octaèdres et des polyèdres. L'obtention de ces morphologies nous a amené à réfléchir sur les différents phénomènes ayant lieu au cours de la synthèse et sur les paramètres les régissant. Plusieurs points clés ont ainsi été mis en avant :

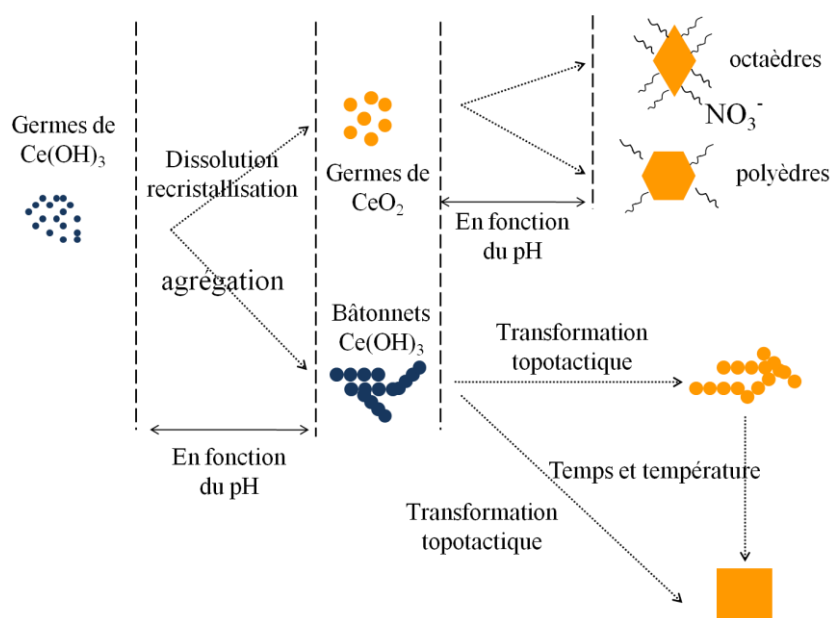
- **le pH du milieu réactionnel.** Ce paramètre déterminant influe de manière directe sur l'obtention des différentes morphologies car il intervient dans le phénomène de stabilisation des plans de surface des particules en solution. Pour des pH de fin de réaction inférieurs à 9.2, nous observons que les plans  $\{111\}$ , qui sont les plans de moindre énergie, peuvent exacerber des sites positifs en surface. L'interaction avec les espèces  $\text{NO}_3^-$  introduites en solution par le précurseur de cérium permet ainsi leur stabilisation. Ces conditions expérimentales ont ainsi aboutit à des particules **octaédriques** présentant principalement les plans  $\{111\}$  en surface.

Lorsque le pH de fin de réaction est supérieur à 9.2, deux types de plans sont accessibles, les plans  $\{111\}$  et  $\{100\}$ . Expérimentalement cela s'est traduit par la synthèse de particules **polyédriques** exacerbant ces deux familles de plans en surface. Malgré tout, le ratio des plans  $\{111\} / \{100\}$  est difficile à contrôler et semble hétérogène pour une même synthèse.

Dans un milieu très concentré en ions  $\text{OH}^-$ , c'est-à-dire pour des pH proches de 14, nous observons l'apparition d'une troisième morphologie à savoir le **bâtonnet**. Cette morphologie ne résulte pas d'un quelconque effet de charge de surface mais découle directement de la forme des particules du précurseur de l'oxyde de cérium. Le tri-hydroxyde de cérium  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ , cristallisant dans un système hexagonal, présente en effet des particules au rapport d'aspect prononcé qui sont constituées par agglomération d'entités élémentaires toutes orientées autour d'une direction commune, à savoir l'axe des bâtonnets. A partir de cette morphologie, il est ensuite possible de transiter vers la phase  $\text{CeO}_2$  par transformation topotactique.

Une variation du pH aboutit donc à trois morphologies distinctes, des octaèdres, des polyèdres et des bâtonnets.

La quatrième morphologie évoquée plus haut ne peut être obtenue qu'en modifiant les conditions de **temps et de température** du chauffage micro-ondes. Une synthèse plus longue et à plus haute température (45 min, 180 min et 22 Bars) favorise *in-situ* l'oxydation de la phase métastable  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  et sa déshydratation. Cette dernière, assistée par le caractère poly-cristallin de la phase métastable qui entraîne l'apparition de fortes zones de contraintes mécaniques, induit la « déstructuration » des bâtonnets et l'obtention d'une nouvelle morphologie à savoir les **cubes**. Cette dernière résulte de la réorganisation structurale mise en jeu au cours de la transformation topotactique. Un récapitulatif des différents chemins réactionnels est présenté ci-dessous.



**Figure 5.1:** Processus de germination/croissance donnant lieu aux quatre morphologies obtenues pour le système  $\text{CeO}_2$

Deux phénomènes sont en compétition lorsque nous parlons de forme des cristallites. Citons tout d'abord la minimisation de l'énergie de surface. Si nous appliquons ce principe à l'oxyde de cérium, nous devons aboutir à une forme octaédrique composée de plans  $\{111\}$  qui sont ceux de moindre énergie. Le second mécanisme, très important, est la minimisation de l'aire des particules. La morphologie d'une particule va donc tendre vers celle qui présente le moins de surface possible, c'est-à-dire la sphère. Le paramètre clé permettant de favoriser l'un ou l'autre de ces mécanismes est la température. A faible température le premier mécanisme cité domine ce qui

nous permet de sélectionner un grand nombre de morphologies. Lorsque la température augmente, nous constatons que le deuxième mécanisme cité devient prépondérant.

Cette dualité a été illustrée par l'étude de la tenue en température que nous avons réalisée sur différentes morphologies. Nous avons ainsi pu observer qu'après un traitement thermique, les particules cubiques et octaédriques évoluaient vers le polyèdre, forme se rapprochant le plus de celle d'une sphère.

Après avoir réalisé ces différentes caractérisations et avoir proposé les processus de germination / croissance de nos diverses morphologies, nous avons testé la réactivité de nos produits tout d'abord par le biais d'analyse thermogravimétriques..

D'une manière générale, nous avons pu constater qu'à surface spécifique identique, les particules cubiques et octaédriques affichaient quasiment le même comportement en terme de mobilité des atomes d'oxygène. En revanche, les bâtonnets – qui présentent pourtant les mêmes types de plans en surface – se démarquent des autres morphologies. Il est donc vraisemblable que les multiples défauts structuraux inhérents à cette forme de particules soient à l'origine de leur réactivité accrue. La microstructure plutôt que la morphologie semble donc être le paramètre pertinent pour moduler la mobilité de l'oxygène de ce type d'oxydes. A noter tout de même que l'une et l'autre sont intimement liées.

Nous avons ensuite comparé l'efficacité des différentes morphologies vis-à-vis de la décomposition de l'isopropanol. Contrairement aux expériences d'ATG, des différences dues au(x) type(s) de plan(s) exacerbé(s) en surface ont pu être dégagées. Ces comportements très distincts ont été corrélés aux sites de surface existant suivant le type de plans exacerbés. Nous avons ainsi constaté que les plans présentant la meilleure réactivité étaient les plans {111} possédant deux sites accessibles, l'un acide captant l'isopropanol, l'autre basique activant sa décomposition. Les bâtonnets eux, présentent une réponse étonnante à basse température (~150°C) très probablement due encore une fois à leur microstructure particulière.

Des nanoparticules d'or ont ensuite été déposées à la surface des particules d'oxyde de cérium de morphologies contrôlées. Après la détermination des différents types d'interface (élastique ou plastique) existant entre le métal précieux et le support oxyde, la réactivité de ces matériaux vis-à-vis de l'isopropanol a également été testée. Il a été constaté que l'or abaissait la température d'activation de la décomposition de cette molécule de quelques dizaines de degrés pour toutes les morphologies et que la nature plastique de l'interface des octaèdres favorisait la

diffusion des espèces. Cependant, le dépôt d'or vient annihiler la réponse à basse température des bâtonnets, les défauts structuraux intrinsèques à ces particules servant très certainement de points de nucléation privilégiés aux particules de métal précieux.

Dans une dernière partie, nous avons choisi une autre voie d'optimisation des propriétés de  $\text{CeO}_2$  tout en essayant de conserver les spécificités propres à chaque morphologie. Pour cela, nous avons procédé au « dopage intrinsèque » de la structure fluorine – par opposition au « dopage extrinsèque » associé au dépôt d'or – en substituant une partie du cérium par l'yttrium ou le fer. Les résultats obtenus dans le cas du fer sont assez prometteurs. Nous observons par exemple dans le cas de la morphologie cubique des pertes de masse deux fois plus importantes que dans le cas de la cérine pure. L'étude de la décomposition de l'isopropanol par ces mêmes matériaux a également montré une réactivité à plus basse température comparée à la matrice seule, et équivalente à la réponse obtenue pour des matériaux de type  $\text{Au/CeO}_2$ . Des caractérisations structurales plus poussées nous ont enfin permis de mettre en évidence une microstructure très particulière du fer au sein même de la structure fluorine (présence de clusters de fer, de fer en surface accentuant l'acidité intrinsèque de la structure  $\text{CeO}_2$ ) que nous tenons pour responsable de leurs propriétés.

Cette étude a permis de mettre en évidence que le dépôt de métaux précieux à la surface des particules d'oxydes n'était pas l'unique voie permettant l'amélioration de la réactivité des composés de type  $\text{CeO}_2$ . Le dopage « intrinsèque » de cette matrice oxyde à l'aide d'un élément de transition comme le fer peut en effet rivaliser dans certains cas avec les matériaux nanostructures  $\text{Au/CeO}_2$ . Par ailleurs, pour les quelques réactions abordées dans nos travaux, nous avons vu que la microstructure des particules oxydes induite par le contrôle de leurs morphologies pouvait se substituer aux différents dopages, qu'ils soient « intrinsèques » ou « extrinsèques ». Enfin, si nos hypothèses se confirment quant à l'impact des différents sites de surface sur la réactivité des matériaux étudiés, l'approche que nous avons développée pourrait nous permettre d'être prédictifs quant à l'utilisation de telle ou telle morphologie pour répondre à une réaction catalytique précise.

Mais au-delà de ces résultats, nous aimerions mettre en avant la méthodologie d'étude que nous avons appliquée à chacun des systèmes que nous avons abordés. La problématique du contrôle de morphologie est en effet complexe et lorsque la dimension nanométrique vient s'y ajouter, il est parfois difficile de caractériser pleinement les objets d'étude. Or, la compréhension des divers phénomènes ne peut se passer d'observations expérimentales rigoureuses, condition *sine qua non* à la corrélation avec la théorie.

Nous avons donc essayé de tirer tout d'abord la pleine mesure de toutes les techniques de caractérisation que nous avons employées en variant par exemple les différentes modes d'utilisation disponibles. Le meilleur exemple est la microscopie électronique en transmission que nous avons exploité les ressources en mode conventionnel, haute résolution, *in-situ*, environnemental, tomographique.

Nous avons ensuite tiré avantage de la complémentarité entre les différentes techniques mises en œuvre, entre la MET et la DRX par exemple. Le fait d'analyser le même point par différentes approches nous a souvent permis de réunir le faisceau de preuves expérimentales suffisant pour nous permettre de tirer des conclusions.

## PERSPECTIVES

Nous avons mis en évidence au cours de ce travail l'influence de la morphologie sur les propriétés mais la compréhension de certains points reste encore à parfaire.

Nous pouvons par exemple citer l'étude plus précise des sites acides / basiques de surface que nous soupçonnons d'être à l'origine des bonnes propriétés de certaines morphologies. L'utilisation de molécules sondes pourrait ainsi nous permettre de confirmer ou d'infirmer nos hypothèses.

Certaines morphologies ont également montré des comportements très intéressants dans la réaction de décomposition de l'isopropanol. Il serait souhaitable de tester la réactivité de nos matériaux vis-à-vis d'autres réactions catalytiques afin de conclure sur la versatilité des composés à morphologies contrôlées.

L'étude des matériaux où le fer se substitue partiellement au cérium nous semble être un autre aspect intéressant et de notre étude. Afin de confirmer l'hypothèse de la présence de clusters de fer au sein même de la structure fluorine, des études EXAFS de ces matériaux, RPE en bande Q à 4K ou encore par spectroscopie Mössbauer sous champ magnétique pourraient certainement lever l'ambiguïté de cette microstructure particulière.

Forts de l'expérience engrangée sur la substitution par le fer, nous pourrions également envisager l'utilisation d'un autre métal de transition, à savoir le manganèse. Les travaux préliminaires que nous avons déjà réalisés montrent des potentialités intéressantes, notamment en terme de contrôle de la morphologie des particules dopées. Reste à savoir si l'élément manganèse induit les mêmes microstructures que son homologue le fer

- [1] Trovarelli; A, *Catalysis by Ceria and related Materials* 2<sup>nd</sup> Ed Dunod: London, 2002
- [2] Zhi-Ying Pu *et al*, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 15045–15051
- [3] Gutiérrez-Ortiz, J-I, *Appl. Catal. A: Env* 2006, 65, 191-200
- [4] Machida, M *et al*, *Chem. Mater*, **2008**, 20, 4489–4494
- [5] Caputo, T *et al*, *Appl.Catal. A : Gen* **2008**, 348, 42-53
- [6] Machida, M *et al* *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 3165–3170
- [7] Wu; X *and al*, *Catal. Comm*, **2007**, 8, 1274-1278
- [8] Zhai; Y *and al*, *Chem Lett*, **2007**, 36, 440-441
- [9] Si; R *and al*, *J. Phys. Chem B*, **2004**, 108, 12481-12488
- [10] Mori, T *et al*, *J. Electro. Soc*, **2003**, 150, A665-A673
- [11] Mori, T *et al*, *Solid State Ionic*, **2002**, 154-155, 461-466
- [12] Kim, S *et Maier*, J, *J. Electro. Soc*, **2002**, 149, J73-J83
- [13] Qi, X *et al*, *J. Mater. Sci*, **2003**, 38, 1073-1079
- [14] Ji, P *et al*, *Appl. Catal B: Env*, **2009**, 85, 148-154
- [15] Ivanov, V-K *et al*, *Inorg. Mat*, **2010**, 46, 43-46 st
- [16] Wang, F-Y *et al*, *Mat. Lett*, 2009, 63, 952-954
- [17] Chen H-T *et al*, *Chem. Phys. Chem*, **2007**, 8, 849-855
- [18] Guo, M-N *et al*, *Mater. Lett*, **2010**, 64, 1638-1640
- [19] Laosiripajana, N *et Assabumrungat*, S, *Applied. Catal. B: Env*, **2005**, 60, 107-116
- [20] Qi, X i, *J. Mater. Sci*, **2003**, 38, 1073-1079
- [21] Conesa, J.C *et al*, *Res. Chem. Inter*, **2000**, 26, 103-111
- [22] Imamura, S, *Ind. Eng. Chem. Res*, **1999**, 38, 1743-1753
- [23] Kobune M *et al*, *J. Mol. Catal A : Chem*, **2008**, 279, 10-19
- [24] Luo M-F *et al*, *J. Mol. Catal A : Chem*, **2006**, 260, 157-162
- [25] Moroz E-M *et al*, *Glass. Phys. Chem*, **2007**, 33, 335-339
- [26] Jia L *et al*, *J. Alloys and Comp*, **2008**, 454, 321-326
- [27] Reddy A-S *et al*, *J. Mol. Catal. A : Chem*, **2010**, 318, 60-67
- [28] Reddy B-M *et al*, *Chem. Mater*, **2010**, 22, 467-475
- [29] Sasikala R *et al*, *J. Mater. Sci. Lett*, **2001**, 20, 1131-1133
- [30] Li, X *et al*, *J. Rare Earth*, **2009**, 27, 943-947
- [31] Carabineiro, S-A *et al*, *Catal. Today*, **2010**,
- [32] Han, M *et al*, *J. Phys. Chem C*, **2010**, 114, 793-798
- [33] Andreeva D *et al*, *Catal Today*, **2002**, 72, 51-57
- [34] El-Shall M *et al*, *J.Phys.Chem. B*, **2006**, 110, 21387-21393

- [35] Carrettin S *et al*, *Angew. Chem. Int. Ed*, **2004**, 43, 2538-2540
- [36] Huang P.X *et al*, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 1614-1620
- [37] Widmann D *et al*, *J.Catal*, **2007**, 251, 437-442
- [38] Wang X-Y *et al*, *Catal Lett*, **2006**, 112, 115-119
- [39] Colina J-Z et Nix R-M, *Surf Sci*, **2006**, 600, 3058-3071
- [40] Harrison B *et al*, *Platinum Metals Rev*, **1988**, 32,73-83
- [41] Das, T.K *et al*, *Indus. Eng. Chem. Res*, **2009**, 48, 10796-10802
- [42] Hsiao W-I *et al*, *Chem. Phys. Lett*, **2007**, 441, 294-299
- [43] Idriss H, *Platinum Metals Rev*, **2004**, 48, 105-115
- [44] Deshpande P-A *et al*, *Applied. Catal B: Env*, **2010**, 96, 83-93
- [45] J-Y Luo *et al*, *Appl.Catal. B :Environ*, **2008**, in press
- [46] Mai H-X *et al*, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 24380-24385
- [47] Zhou K *et al*, *J. Catal*, **2005**,229, 206-212
- [48] Zhang F *et al*, *J.Appl. Phys*, **2004**, 95, 4319- 4326
- [49] Ozawa M *et al*, *J. Alloys. Compounds*, **2006**, 408-412, 556-559
- [50] Pan C *et al*, *Eur. J. Inorg. Chem*, **2008**, 2429-2436
- [51] Guo Z *et al*, *Inorg Chem*, **2006**, 45, 4167-4169,
- [52] Mingzai, W *et al*, *Mater. Res. Bull*, **2009**, 44 1437–1440
- [53] Dong, E-Z *et al* *J. Mater. Sci*, **2009**, 44, 3344–3348
- [54] Fubo, G *et al*, *Mater. Sci. Eng. B*, **2007**, 139 62–68
- [55] Yu J-Y *et al*, *Mater. Chem. Phys*, **2009**, 118, 410–416
- [56] Ranbo Y *et al*, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 19896–19900
- [57] Chen, L *et al* *J. Am. Ceram. Soc.*, **2007**, 90, 1232–1236
- [58] Qiang Wu *et al*, *J. Phys. Chem C*, **2008**, 112, 17076-17080
- [59] Van Meerssche M et Feneau-Dupont J, *Introduction à la Cristallographie*, **1984**, 3 Ed [60] site dédié à la minéralogie, <http://www.geoforum.fr/> page consulté le 20/02/2010
- [61] Dieter Schwarzenbach et Gervais Chapuis, *Cristallographie*, 2006, 2 Ed PPUR presses polytechniques
- [62] Pansu P, *A la Surface des Cristaux*, **2009**
- [63] Pansu P, *Control. Opt and Calculus of Variation*, **1999**, 4, 631-635
- [64] Herring C, *Phys Rev*, **1951**,82, 87-93
- [65] Zhang W, *J. Crystal. Growth*, **2006**, 297, 169-179
- [66] Siem, E-J et Carter W-C, *J. Mater. Sci*, **2005**, 40, 3107-3113
- [67] Peng D *et al*, *Contemporary Math*, **1999**, 238, 251-303



- [68] Siem E.J et Johnson E, *J. Mater. Sci*, **2006**, 41, 2703-2710
- [69] Cerf R et Kenyon R, *Commun. Math. Phys*, **2001**, 222, 147-179
- [70] Conesa J.C, *Surf. Sci*, **1995**, 339, 337-352
- [71] Baudin M *et al*, *Surf. Sci*, **2000**, 468, 51-61
- [72] Nolan M *et al*, *Surf Sci*, **2005**, 576, 217-229
- [73] Sayle D-C *et al*, *J. Am. Chem. Soc*, **2002**, 124, 11429-11439
- [74] Haruta M *et al*, *Catal. Letters*, **1997**, 44, 83-87
- [75] Murakami N *et al*, *J. Phys. Chem C*, **2009**, 113, 3062-3069
- [76] Zhang, P *et al*, *Appl Catal B: Env*, Article in Press
- [77] Chen, X and Mao, S.S, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2891-2959
- [78] **Catherine Pighini**, Synthèses de nanocristaux de TiO<sub>2</sub> anatase à distribution de taille contrôlée. Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface. Thèse de Doctorat Chimie-Physique, Université de Bourgogne, **2006**
- [79] Li G *et al*, *J. Am. Chem. Soc*, **2001**, 123, 11091-11092
- [80] Wang, H *et al*, *J. Mol. Catal A: Chem*, **2009**, 308, 96-107
- [81] Ozgur *et al*, *J. Appl. Phys*, **2005**, 98, 041301-1, 041301-103
- [82] Polarz, S *et al*, *Ang. Chem. Int. Ed*, **2006**, 45, 2965–2969
- [83] Zhang, P *et al*, *Nano Research*, **2008**, 4, 235-243
- [84] Benguellah, B.L *et al*, *Comptes Rendus Chimie*, **2004**, 7, 707-712
- [85] Todorova, S *et al*, *Appl Catal B: Env*, **2010**, 94, 46-54
- [86] Thomas E. D *et al*, *Chem. Commun*, **2006**, 3417-3419
- [87] Ramírez-Cabrera, E *et al*, *Appl Catal B: Env*, **2002**, 36 193-206
- [88] Lingwei Zeng *et al Scripta Materialia*, **2010**, 63, 661–664
- [89] V. K. Ivanov *et al*, *Inorganic Materials*, **2010**, 46, 43–46.
- [90] Wang, F.Y *et al Mater. Lett*, **2009**, 63, 952–954
- [91] **Olivier Spalla**, Stabilité de dispersions de particules nanométriques, thèse de doctorat de physique des liquides, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, **1991**
- [92] Vyas S *et al*, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans*, **1998**, 94, 427-434
- [93] Sayle Thi-X-T *et al*, *J. Phys. Chem*, **1994**, 98, 13625-13630
- [94] Baudin M *et al*, *Surf. Sci*, **2000**, 468, 51-61
- [95] **Laétitia Sronek**, Nouveaux oxydes et oxyfluorures divisés à base de cérium à propriétés anti-UV, Thèse de doctorat des Sciences Chimiques, Université de Bordeaux 1, **2007**
- [96] Wang Z-L et Feng X, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 13563-13566
- [97] Chen H-I et Chang H-Y, *Ceram Int*, **2005**, 31, 795-802

- [98] Chang H-Y et Chen H-I, *J. Crystal. Growth*, **2005**, 283, 457-468
- [99] Chen H-I et Chang H-Y, *Colloid and surface A*, 242, **2004**, 61-69
- [100] N-C Wu *et al*, *J. Am. Ceram. Soc*, **2002**, 85, 2462-2468
- [101] Han W-Q *et al*, *J. Am. Chem. Soc*, **2005**, 127, 12814-12815
- [102] Vantomne A *et al*, *Langmuir*, **2005**, 21, 1132-1135
- [103] Yang, S et Gao L, *J. Am. Chem. Soc*, **2006**, 128, 9330-9331
- [104] Pan C *et al*, *J. Solid.State. Chem*, **2008** in press
- [105] Tok A-I-Y *et al*, *Mater. Sci and Engineering*, **2007**, 466, 223-229
- [106] Kaneko *et al*, *Nano Letters*, **2007**, 7, 421-425
- [107] Yang Z. *et al*, *Nanotech*, **2007**, 18, 185606
- [108] Zhou K *et al*, *Chem. Mater*, **2007**, 19, 1215-1217
- [109] Si R *et al*, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 787-794
- [110] Sayle D-C *et al*, *J. Am. Chem. Soc*, **2007**, 129, 7924-7935
- [111] Satyanarayana V-N-T *et al*, *Cryst. Growth. Design*, **2009**, 9, 1614-1620
- [112] Adschiri T *et al*, *J. Nanoparticles Research*, **2001**, 3, 227-235
- [113] Adschiri T *et al*, *J. Nanoparticles. Res*, **2001**, 227-235
- [114] Robert C-L *et al*, *Chem Mater*, **2006**, 18, 50-58
- [115] Tabrizi S-A-H et Nassaj E-T, *J. Alloys. Compounds*, **2010**, 494, 289-294
- [116] Gu L et Meng G, *Mater. Res. Bull*, **2007**, 42, 1323-1331
- [117] Xu H et al, *J. Am. Ceram. Soc*, **2002**, 85, 139-144
- [118] Chen G *et al*, *Inorg. Chem*, **2008**, 47, 723-728
- [119] Cui, M-Y *et al*, *Mater. Chem. Phys*, **2010**, 121, 314-319
- [120] Zhiyan Guo *et al*, *Crystal. Growth. Design*, **2008**, 8, 2674-2677
- [121] Guozhu Chen et al, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 19896-19900
- [122] Rui-Juan Qi *et al*, *Nanotech*, 2005, 16, 2502-2506
- [123] Chunwen Sun *et al*, *Nanotech*, 2005, 16, 1454-1463
- [124] Higashine Y et Fujihara, S. *J. Ceram. Soc. Japan*, 2007, 115, 916-919
- [125] Cabane B et Vuilleumier R, *C. R. Geoscience*, **2005**, 337, 159-171
- [126] Jolivet, J-P, De la solution à l'oxyde Interédition, CNRS édition: Paris, 1994
- [127] Smith Jr, R-L et Fang, Z, *J. Supercritical. Fluids*, **2009**, 47, 431-446
- [128] **Amel Hadj-Bouazza**, Utilisation de bases pyrimidiques pour l'obtention de nouveaux agents anti-viraux et anti cancéreux. Thèse de Doctorat Science-Technologie-Santé, Université de Limoges, **2006**

- [129] **Mounim Lebrini**, Synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteur de corrosion de l'acier en milieu acide, Thèse de Doctorat Science-Technologie-Santé, Université de Limoges, **2005**
- [130] Wang H *et al*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4, 3794-3799
- [131] Zawadzki M, J. *Alloys and compounds*, **2008**, 454, 347-351
- [132] Liao X-H *et al*, *Chem. Comm*, **2001**, 937-938
- [133] Gao F *et al*, *J. Nanosci. Nanotech*, **2006**, 6, 3812-3819
- [134] Natile M-M *et al*, *Chem Mater*, **2005**, 17, 6272-6286
- [135] Dos Santos M-L *et al*, *Mater. Lett*, **2008**, 62, 4509-4511
- [136] **Armel Le Bail**, Interprétation du profil des raies de diffraction des rayons X par des solides divisés, thèse de doctorat de Chimie Minérale, Université de Rennes 1, **1976**
- [137] Wang Z-L, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 1153-1175
- [138] Hirano, M et Kato, K, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1999**, 82, 786-88
- [139] Mei Jan *et al*, *J. Rare. Earths*, **2007**, 25, 53 – 57
- [140] Quan Yuan *et al*, *J. Coll. Interf. Sci*, 2009, 335, 151-167
- [141] Suprobha, T *et al*, *Nano. Res. Lett*, 2009, 4, 144-152
- [142] Bugayeva N et Robinson J, *Mater. Sci. Tech*, **2007**, 23, 237-241
- [143] Bugayeva N, *Mater. Res. Soc. Symposium. Proceedings*, **2005**, 876, 195-200
- [144] Abrahamer I et Marcus Y, *Inorg. Chem*, **1967**, 6, 2103-2106
- [145] Lanza G et Fragala I-L, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102, 7990-7995
- [146] Kotzian M et Rosch N, *J. Phys. Chem*, **1992**, 96, 7288-7293
- [147] Breen P-J et Horrocks W-D-Jr, *Inorg. Chem*, **1983**, 22, 536-540
- [148] Choppin G-R, Structure and Thermodynamics Lanthanide and Actinides Complexes in solution, 23-42
- [149] Duvail M *et al*, *J. Chem. Phys*, **2009**, 130, 104501-1 104501-13
- [150] Cossy C et Merbach A-E, *Pure. Appl. Chem*, **1988**, 60, 1785-1796
- [151] Mullica D.F *et al*, *Acta Cryst*, **1979**, B35, 2668-2670
- [152] Duward Felix Shriver, Peter William Atkins, *Chimie Inorganique*, **2001**, De Boeck Université,
- [153] Du, G et Van Tendeloo, G, *Nanotech*, **2005**, 16, 595-597
- [154] Ma, L *et al*, *J. Crystal. Growth*, **2007**, 303, 590-596.
- [155] Gao T *et al*, *Inorg. Chem*, **2009**, 48, 6242-6250
- [156] Jeong U *et al*, *J. Mater. Chem*, **2006**, 16, 3893-3897
- [157] Cudennec Y et Lecerf A, *Solid. State. Sci*, **2003**, 5, 1471-1474
- [158] Cudennec Y et Lecerf A, *Solid. State. Sci*, **2005**, 520-529

- [159] Cudennec Y et Lecerf A, *J. Solid. State. Chem*, **2006**, 179, 716-722
- [160] Seddon, J *et al*, *J. Am. Chem. Soc*, **2010**, 132, 2802-2810
- [161] Michelle O'Malley *et al* *J. Solid. State. Chemistry*, **2007**, 180, 2851-2858
- [162] David R. Lide, *Handbook of chemistry and physics*, **2002**, Ed 83 illustrée
- [163] Shannon R.D et Prewitt C.T, *Acta. Cryst*, **1969**, 25, 925-946
- [164] Hiemstra, T *et al* *J. Coll. Interface. Sci*, **1989**, 133, 91-104  
Hiemstra, T *et al* *J. Coll. Interface. Sci*, **1989**, 133, 105-117
- [165] Wenjie Shen *et al* *Catalysis Today*, 2009, 148, 179–183
- [166] HE Yongyi, *et al* *Chin. J. Catal*, **2010**, 31, 619–622.
- [167] William Bench *et al*, Autour des Inégalités Isopérimétriques, **2009**
- [168] chapitre 1, modèle d'Ising à 1 ou 2 dimensions, [www.lps.u-psud.fr/IMG/pdf\\_Chapitre-Ising.pdf](http://www.lps.u-psud.fr/IMG/pdf_Chapitre-Ising.pdf) page consulté le 20/04/2010
- [169] Hirata Y *et al*, *Ceram. Int*, **2009**, 35, 2667-2674
- [170] Jean-Marie Haussonne, Claude Carry, Paul Bowen, James Barton, *Traité des Matériaux: Tome 16, Céramiques et verres : principes et techniques d'élaboration, Volume 16*, **2005**, Ed, PPUR presses polytechniques
- [171] Kleinogel, C and Gauckler, L. J, *Solid. State. Ionics*, **2000**, 135, 567-573
- [172] Mogens Mogensen *et al*, *Solid State Ionics*, **2000**, 129, 63-94
- [173] Binet C et Daturi M, *Catal Today*, **2001**, 70, 155-167
- [174] Liu Z *et al*, *Catal Lett*, **2008**, 120, 143-147
- [175] Binet C *et al*, *Catal. Today*, **1999**, 50, 207-225
- [176] J.H. Zhang *et al*, *J. Mol. Catal A: Chem*, **2005**, 237, 182–190
- [177] Melada, S *et al*, *J. Catal*, **2006**, 239 422–430
- [178] Daza, C.E. *et al*, *Appl. Catal A: Gen*, **2010**, 378 125–133
- [179] Wang *et al*, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 5700-5704
- [180] Wang *et al*, *Nano. Letters*, **2008**, 8, 962-967
- [181] Wang, Ultramicroscopy, **2008**, 108, 1432– 1440
- [182] Lindlar, H et Dubuis, R. (1973), *Org. Synth. Coll*, **1973**, 46, 880
- [183] Geoffrey C. Bond, *et al* *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 444-445
- [184] Haruta, M, *Catal. Today*, 1997, 36, 153-166
- [185] source Scopus 2010 base de données
- [186] Han Yang *et al*, *ASC. Appl. Mater. Interf*, **2009**, 1, 91860-1864
- [187] Hr. Klimev *et al*, *J Mater Sci*, **2007**, 42, 3299-3306
- [188] Yi G *et al*, *Catal. Today*, **2010**, article in press

- [189] Solsona B-E *et al*, *Applied Catal. A: General*, **2006**, 312, 67-76
- [190] Casaletto M-P *et al*, *Appl. Catal. A: General*, **2006**, 302, 309-316
- [191] Haruta M, *Catal Today*, **1997**, 36, 153-166
- [192] **Svetlana Ivanova**, Formation de nanoparticules d'or supportées : De la préparation à la réactivité. Thèse de Doctorat Chimie-Physique, Université Louis Pasteur de Strasbourg, **2006**
- [193] Majimel, J *et al* *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 9275–9283
- [194] Lakshmanan, P *en al*, *Appl. Catal B: Env*, **2010**, 96, 117-125
- [195] Bond, G-C., D *et* Thompson, T, *Gold Bulletin*, **2000**, 33, 41
- [196] Costello, C-K. *et al*, *Applied Catalysis A: General*, **2002**, 232, 159
- [197] Costello, C-K. *et al*, *Applied Catalysis A: General*, **2003**, 243, 15
- [198] Kim, Ki-Joong *et al*, *J. Nanoscience and Nanotechnology*, **2006**, 11, 3589-3593
- [199] Sermon, P-A *et al* *J. Chemical Soc. Farad. Transactions*, **1979**, 75, 385
- [200] Blick, K *et al*, *Catalysis Letters*, **1998**, 2006, 50, 211
- [201] Carabineiro, S-A-C *et al*, *Catal. Today*, **2010**, 154, 293-302
- [202] Degawa M *et al*, *Surf. Sci*, **2005**, 583, 126-138
- [203] Kern R *et* Muller P, *Surf Sci*, **2000**, 457, 229-253
- [204] Stéphane Andrieu *et* Pierre Müller, *Les surfaces solides: concepts et méthodes*, **2005**, Ed EDP Sciences
- [205] Matthews, J *et* Blakeslee, A., *J. Crystal Growth*, **1974**, 27, 118
- [206] Bernal, S *et al*. *Catal. Today*, **1995**, 23, 219.
- [207] Bernal, S *et al*, *Catal. Today*, **1999**, 50, 175.
- [208] Akita, T *et al*, *J. Mater. Sci*, **2005**, 40, 3101-3106.
- [209] Akita, T *et al*, *Catal. Today*, **2006**, 117, 62-68.
- [210] Akita, T *et al*, *Catal. Today* **2007**, 122, 233-238.
- [211] Buffat, Ph *et al*, *Phys. Rev. A*, **1976**, 13, 2287–2298
- [212] Graham, G. Wet *al*, *J. Catal*, **1999**, 182, 228.
- [213] Stakheev *et al*, *Appl. Catal. A*, **1999**, 188, 3.
- [214] Yeung, C. M. Y *et al*, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 18010.
- [215] Fan, J *et al*, *Appl. Surf. Sci.*, **2005**, 245, 162.
- [216] Fan, J *et al*, *Catal. Today*, **2007**, 126, 303.
- [217] Liotta, L. F *et al*, *Appl. Catal. B* **2004**, 48, 133
- [218] Schweda, E *et al* *J. Solid. State. Chem*, **1991**, 90, 109-125
- [219] López-Cartes, C *et al*, *Ultramicroscopy*, **1999**, 80, 19-39
- [220] Crozier, P-A *et al*, *Ultramicroscopy*, **2008**, 108, 1432-1440

- [221] Hull, S *et al*, *J. Solid. State. Chem*, **2009**, 182, 2815-2821
- [222] Tanaka K-I et Ozaki A, *J. Catal*, **1967**, 8, 1-7
- [223] Zaki M-I *et al*, *Langmuir*, **2001**, 17, 768-774
- [224] Zaki M-I *et al*, *Colloid and Surf A : Physico and engineering Aspects*, **2001**, 190, 261-274
- [225] Claudine Noguera, *Physique et Chimie des surfaces d'oxydes*, **1995**, Ed Eyrolles
- [226] Käßner P et Baerns M, *Applied. Catal. A : General*, **1996**, 139,107-129
- [227] Iosifidis A *et al*, *Appl. Catal. A : General*, **2009**, 364, 199-210
- [228] Oliviera L-C-A *et al*, *Appl. Catal. A : General*, **2009**, 368, 17-21
- [229] Radwan N-R-E *et al*, *Appl. Catal A : General*, **2006**, 297, 31-39
- [230] Chambellan A *et al*, *J. Mol. Catal A : Chem*, **2001**, 168, 153-164
- [231] Kulkarni D et Wachs I, *Applied Catal A: General*, **2002**, 237, 121-137
- [232] Gambaro L, *J. Mol. Catal A: Chem*, **2006**, 247, 31-35
- [233] Reddy B-M *et al*, *J. Mol. Catal. A : Chem*, **2010**, 319, 52-57
- [234] **Abdellah Ouqour**, Conversion de l'isopropanol. Réaction test d'acidobasicité. Application aux catalyseurs oxydes, Thèse de doctorat de chimie, Université Claude Bernard Lyon 1, 1991
- [235] Gu X *et al*, *Thermo. Acta*, **2006**, 451, 84-93
- [236] Rai Jain J et Pillai C-N, *J. Catal*, **1967**, 9, 322-330
- [237] Nondek L et Sedlacek J, *J.Catal*, **1975**, 40, 34-39
- [238] Telalovic S *et al*, *Chem. Comm*, **2008**, 4631-4633
- [239] Sato S *et al*, *Appl. Catal. A: General*, **2009**, 356, 57-63
- [240] Shiyu Hao *et al* *Microporous. Mesoporous Mater*, **2010**, 132, 552-558
- [241] Vitos L *et al*, *Surf Sci*, **1998**, 411, 186-202
- [242] Ruszel, M *et al*, *Catal. Today*, **2005**, 99, 151-159
- [243] Deraz, N.M et Alarifi, A, *Adsorption Science and Technology*, **2009**, 27, 413-422
- [244] Iosifidis, A *et al*, *Appl. Catal. A : Gen*, **2009**, 364, 199-210
- [245] Si R et Stephanopoulos F, *Angew. Chem. Int. Ed*, **2008**, 47, 2884-87
- [246] Huang P.X *et al*, *J.Phys.Chem.B*, **2005**,109, 19169-19174
- [247] Pillai U-R *et al*, *Appl. Catal. A : General*, **2006**, 299, 266-273
- [248] Zhaoxia Song *et al* *Applied. Catal A: Gen*, **2007**, 329, 86-92
- [249] Meng-Fei Luo *et al* *J. Mol. Catal A: Chem*, **2006**, 260, 157-162
- [250] Chourashiya, M-G *et al*, *Mater. Chem. Phys*, **2008**, 109, 39-44
- [251] Rui S *et al* *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 787-794
- [252] Xiaodong Wu *et al*, *J. Alloys. Compounds*, **2005**, 395, 135-140
- [253] Yujuan Zhang *et al*, *Inorganic Chemistry*, **2009**, 48, 2181- 2192

- [254] Wei-Ta Chen *et al*, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 3286–3288
- [255] Chen W et Navrotsky A, *J. Mater. Res*, **2006**, 21, 3242-3251
- [256] Mori T et al, *Sci. Tech. Adv. Mater*, **2003**, 4, 213-220
- [257] Fu Y-P et Lin C-H, *J. Alloys. Compounds*, **2005**, 389, 165-168
- [258] Hartmanova M *et al*, *Mater. Sci. Eng B*, **2004**, 113, 1-6
- [259] Gabbitas N *et al*, *J. Solid State. Chem*, **1995**, 115, 23-36
- [260] Li J-G *et al*, *J. Solid. State. Chem*, **2002**, 168, 52-59
- [261] Huizhi Bao et al *Catal Lett* (2008) 125:160–167
- [262] Etienne, E *et al*, *Appl. Catal A: Gen*, **2003**, 256, 275-290
- [263] Jean Pierre Mercier, Wilfried Kurz, Gérald Zambelli , *Introduction à la science des matériaux*, **2006**, 3 Ed presses polytechniques,
- [264] base de données JCPDS
- [265] Rey J-F-Q et Muccillo E-N-S, *J. Eur. Ceram. Soc*, **2004**, 24, 1287-1290
- [266] Grimes, R-W *et al Solid. State. Ionics*, **1999**, 116, 339-349
- [267] Pandey B, *Hyperfine Interact*, **2008**, 183, 123-128
- [268] Chengwen Liu *et al*, *Kinetics. Catal*, **2008**, 49, 676-681
- [269] Techniques de l'ingénieur, spectroscopie Mossbauer, Date de publication : 10 juil. 1976
- [270] Jiang M *et al*, *Phys. Rev*, **2002**, 66, 224107-1 224107-15
- [271] Chaudhuri S-P et Patra S-K, *J. Mater. Sci*, **2000**, 35, 4735-4741
- [272] Kliava. J *et al*, *J. Non. Cryst. Solids*, **1996**, 202, 205-214
- [273] Daniel L. Reger *et al Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 8862–8875
- [274] S. Rossano *et al Phys Chem. Minerals*, **2008**, 35, 77-93
- [275] Abi-aad E *et al*, *Chem. Mater*, **1993**, 5, 793-797
- [276] Zhang X et Klabunde K, *Inorg. Chem*, **1992**, 31, 1706-1709
- [277] **Olivier Séllès**, Halogénures de lanthane dopés cérium  
Des scintillateurs rapides pour l'imagerie médicale, thèse de doctorat de Chimie, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, **2006**
- [278] Corradi, G *et al Phys. Rev. Condensed. Matter. Mater. Physics*, **1998**, 58, 8329-8337
- [279] Castner T-C *et al*, *J. Chem. Phys*, **1960**, 32, 668-673
- [280] Sutter B *et al*, *Soil. Soc. Am. J*, **2002**, 66, 1359-1366
- [281] Yahiaoui E-M *et al*, *J. Phys :Condens. Matter*, **1994**, 6, 9415-9428
- [282] Singh S-P-S *et al*, *J. Alloys and Compound*, **2010**, 493, 256-262
- [283] Kliava J et Berger R, *J. Magn. Magnetic. Mater*, **1999**, 205, 328-342
- [284] Singh R-K et Srinivasan A, *J. Magn. Magnetic. Mater*, **2010**, 322, 2018-2022

- [285] Achary S.N *et al*, *Chem. Mater*, **2009**, 21, 5848-5859
- [286] Castner T Jr *et al*, *J. Chem. Phys*, **1985**, 32, 668.
- [287] Camara, B *et al*, *Glastech. Ber*, **1978**, 51, 87.
- [288] Loveridge, D and Parke S, *Phys. Chem of Glasses*, **1971**, 12, 19
- [289] Sreekanth Chakradkar; R.P *et al*, *Spectrochimica Acta Part A*, **2005**, 62, 51.
- [290] Rüssel, C *et al*, *Glastech. Ber*, **1993**, 51, 68
- [291] Griscom D.L *et al*, *J. Non-Cryst. Solids*, **1984**, 67, 81.
- [292] Klevtsova, R.F et Klevtsov, N.V, *Zhurnal, Strukturnoi, Khimii*, **1964**, 5, 583-589





# ANNEXES

**SOMMAIRE DES ANNEXES**

ANNEXE 1 : Calcul Energie de Surface	249
ANNEXE 2 : Technologie Micro-ondes	251
ANNEXE 3 : Microscopie Electronique en Transmission	255
ANNEXE 4 : Analyse Structurale	259
ANNEXE 5 : Spectroscopie Mössbauer	262
ANNEXE 6 : Spectroscopie RPE	264

## ANNEXE 1

## Calcul Energie de Surface

Comme nous l'avons stipulé dans le chapitre 1, le calcul est basé sur la détermination de l'énergie interne du système U tel que :

$$U = \frac{1}{2} \left( \sum_{i \neq j} \frac{q_i \times q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{i \neq j} S_{ij} \right)$$

$q_i$  et  $q_j$  Étant les charges des atomes  $i$  et  $j$  et  $r_{ij}$  la distance interatomique. L'interaction coulombienne, principale interaction dans une structure ionique est décrite par le premier terme. Le second terme de cette expression modélise les interactions à courte distance. Son expression est généralisée par le potentiel de Buckingham :

$$S_{ij} = A e^{-\frac{r_{ij}}{\rho}} + \frac{C}{r_{ij}^6}$$

A,  $\rho$  et C étant des paramètres dépendant du matériau.

Afin d'appliquer ce modèle, il existe de nombreuses méthodes de calcul et de codage. Cependant nous ne les développerons pas dans cette annexe car cela ne fait pas partie de notre objet d'étude. Ainsi, diverses études dans la littérature ont aboutit aux énergies de surface des différents plans cristallographiques de CeO<sub>2</sub>. L'étude la plus complète étant à attribuer à l'équipe de Vyas *et al.* L'ensemble des énergies des surfaces déterminées par le codage MARVIN et présenté dans leur publication est reporté figure 1.1. Comme nous pouvons le constater les plans de moindres énergies sont les plans (111) ce qui est en accord avec le modèle cristallographique. Par contre nous notons que les plans (331) présentent une faible énergie de surface comparée aux plans d'indices rationnels simples (220) et (200).

De plus, nous observons sur ce tableau divers méthodes de calcul. Cela est à relier aux calculs préalables effectué afin de déterminer les différentes constantes utilisées pour appliquer le calcul de l'énergie interne U. Ces différentes constantes sont répertoriées dans la figure 1.2

surface	cut	potential 1		potential 2		Butler potential		rigid ion	
		unrelaxed	relaxed	unrelaxed	relaxed	unrelaxed	relaxed	unrelaxed	relaxed
(111)	0.50	1.63	1.35	1.82	1.55	1.72	1.21	1.73	1.63
(200)	0.125 (A)	9.04	3.01	9.35	3.92	9.11	2.18	9.12	4.68
	0.125 (B)	6.31	2.90	6.62	3.54	6.45	2.01	6.45	3.37
	0.375 (C)	11.73	4.03	12.04	4.74	11.71	2.25	11.72	6.72
(210)	0.125 (A)	5.70	2.45	5.97	2.94	5.75 <sup>a</sup>	1.56	5.75	3.32
	0.125 (B)	5.68	2.41	5.95	2.93	5.74 <sup>a</sup>	1.70	5.73	3.29
	0.375	10.54	3.25	10.80	2.97	10.55 <sup>a</sup>	2.20	10.55	4.91
(211)	0.25	6.81 <sup>b</sup>	2.37	7.05	2.97	6.85 <sup>a</sup>	1.75	6.85	3.44
(220)	0.25	3.55	2.13	3.78	2.44	3.61	1.57	3.61	2.76
(221)	0.125	12.91 <sup>b</sup>	1.69	13.45 <sup>b</sup>	1.95	12.84 <sup>a</sup>	1.31	12.77	3.54
	0.375	8.68 <sup>b</sup>	2.30	8.94 <sup>b</sup>	1.95	8.73 <sup>a</sup>	1.73	8.62	2.17
(310)	0.25	11.59	3.52	11.87	4.30	11.59 <sup>a</sup>	1.96	11.59	5.56
(311)	0.75	7.82	2.70	8.10	3.43	7.85 <sup>a</sup>	2.02	7.86	3.70
(320)	0.125	11.53	2.31	15.33 <sup>b</sup>	4.09	11.72 <sup>a</sup>	2.38	11.68	3.10
	0.375	5.04	2.31	5.29 <sup>b</sup>	2.74	5.09 <sup>a</sup>	1.55	5.09	3.10
(321)	0.50	5.58	1.84	5.82	2.68	5.62 <sup>a</sup>	1.42	5.62	3.01
(322)	0.125	11.58 <sup>b</sup>	1.93	11.84 <sup>b</sup>	2.38	11.62 <sup>a</sup>	1.70	11.63	2.64
	0.375	9.89 <sup>a</sup>	2.71	10.14 <sup>a</sup>	3.35	9.92 <sup>a</sup>	1.84	9.94	3.33
(331)	0.50	3.03	1.78	3.25	2.09	3.10 <sup>a</sup>	1.27	3.11	2.36
(410)	0.125	13.62 <sup>b</sup>	2.68	13.90	3.47	13.63 <sup>a</sup>	1.72	13.63	3.36
	0.375	17.94 <sup>a</sup>	3.26	18.22	4.24	17.93 <sup>a</sup>	2.43	17.93	5.34
(411)	0.50	12.31	2.96	12.57	3.67	12.30 <sup>a</sup>	2.05	12.32	5.10

**Figure 1.1:** Energies de Surface des différents plans de  $CeO_2$  présentées dans les travaux de Vyas et al

**Table 1** (a) Short range potential parameters

interaction	$A/eV$	$\rho/\text{\AA}$	$C/eV \text{\AA}^6$	
$O^{2-}-O^{2-}$	9547.92	0.2192	32.00	potential 1
$Ce^{4+}-O^{2-}$	1809.68	0.3547	20.40	
$O^{2-}-O^{2-}$	9547.92	0.2192	32.00	potential 2
$Ce^{4+}-O^{2-}$	2531.5	0.335	20.40	
$O^{2-}-O^{2-}$	22764.3	0.149	45.83	Butler
$Ce^{4+}-O^{2-}$	1986.8	0.3511	20.40	

**Table 1** (b) Shell model parameters

interaction	$k/eV \text{\AA}^{-2}$	$Y/e$	
$O^{2-}$	9.3	-2.04	potential 1
$Ce^{4+}$	177.84	-0.20	
$O^{2-}$	10.3	-2.04	potential 2
$Ce^{4+}$	177.84	-0.20	
$O^{2-}$	419.9	-6.10	Butler
$Ce^{4+}$	291.8	7.7	

**Figure 1.2:** Diverses constantes utilisées associées aux calculs de l'énergie interne  $U$ .

Dans le cas du calcul présenté chapitre 1 nous avons utilisé les constantes présentées tableau 1, potentiel 1 afin d'appliquer l'équation mathématique de l'énergie interne  $U$  et ainsi regarder l'influence du nombre de liaisons coupées par unité de plan.

## ANNEXE 2

## Technologie Four micro-ondes

Depuis le milieu des années 70, les fours à micro-ondes domestiques, sont de plus en plus utilisés dans les laboratoires de chimie. Essentiellement utilisé dans un premier temps pour des réactions de minéralisation, ils sont apparus par la suite comme de très bonnes alternatives dans la synthèse de produits organiques. En effet, leur mode de chauffage qui active instantanément et de manière homogène toutes molécules possédant un moment dipolaire autorise des gains de temps important, et améliore les rendements de réactions. Cette voie de synthèse facile de mise en œuvre est aussi utilisée depuis les années 2000 dans la synthèse de matériaux à haute surface spécifique.

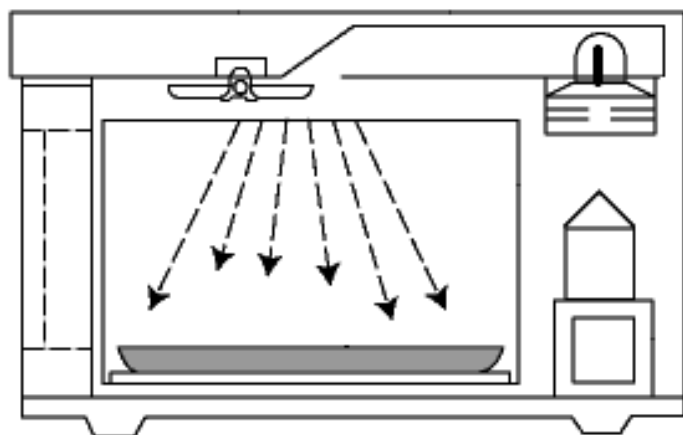
D'une manière générale une synthèse chimique assistée par chauffage micro-ondes, présente quatre principaux avantages :

- Rapidité de réaction
- Absence d'inertie. En effet seul le produit est chauffé
  - Transfert rapide et homogène dans l'ensemble de la matière
  - Facilité d'utilisation et de programmation

Cependant avant d'obtenir des résultats probants et reproductibles, des efforts technologiques ont du être réalisés afin de répondre aux exigences du chimiste.

**Four micro-ondes domestique : réacteurs multimodes**

Les premières réactions en chimie organique ont eu lieu dans des fours micro-ondes domestiques. Cependant une telle activation engendre deux problèmes majeurs : non reproductibilité des résultats dans le cas de synthèses organique et une surchauffe de certains solvants. Ces deux inconvénients sont directement à relier à la technologie utilisée à l'époque. En effet dans un four micro-onde domestique un ou plusieurs magnétrons qui est le dispositif générant le rayonnement micro-onde (transformation de l'énergie cinétique en énergie électromagnétique, sous forme micro-onde) émet une fréquence de 2.45 GHz canalisées par un guide d'onde pour arriver au dessus du plateau tournant. Ces ondes ainsi émises sont ensuite dispersées par réflexion sur les parois du four créant de ce fait un échauffement totalement hétérogène avec des points chaud, (zone de champ fort) et des points froids. Ce type d'échauffement aléatoire a été retenu comme la principale raison de la non- reproductibilité des résultats. Le principe simplifié de ce mode de fonctionnement est récapitulé figure 2.1.



**Figure 2.1:** Principe de fonctionnement d'un four multimode

*Afin de contourner ce problème les industriels ont créé des réacteurs monomodes.*

### **Four micro-ondes : réacteurs monomode.**

Particulièrement développé en chimie organique, ce type de four présente une plus forte probabilité de reproductibilité. En effet, le champ d'onde généré par le magnétron est directement focalisé sur la zone à échauffer, c'est-à-dire l'échantillon grâce à l'utilisation d'un guide d'onde. Cependant l'échauffement ne peut être homogène si et seulement si l'échantillon est aux dimensions du guide d'onde. Malgré tout, Cette non-dispersion des ondes au sein de l'enceinte micro-onde, annihile toute hétérogénéité de chauffage et aboutit de ce fait à un chauffage homogène au sein de la réaction étudiée. Un récapitulatif de ce mode de fonctionnement a été réalisé figure 2.2.

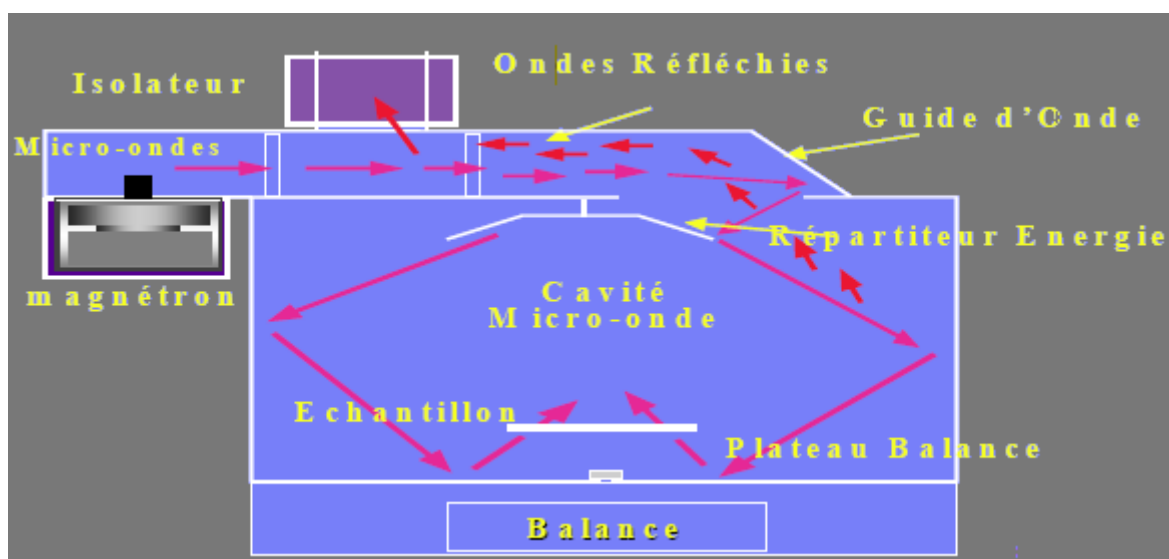


**Figure 2.2:** Principe de fonctionnement d'un four multimode

### **Mode de réaction réalisé au cours de la thèse**

Dans notre cas l'ensemble des synthèses hydrothermales assistées par chauffage micro-onde ont été réalisées sur un appareil de type MARS 5XP 1500 plus, illustré figure Annexe 2.4 est vendu par la société CEM. Ce type de micro-onde multimodes devrait aboutir à une hétérogénéité de résultat mais les aménagements réalisés sur ce type de micro-onde permettent d'obtenir une certaine homogénéité dans la procédure de chauffage.

Ce type d'équipement est muni comme nous l'avons présenté figure Annexe 2.3 d'un guide d'onde, ainsi qu'un répartiteur d'énergie au dessus du plateau tournant. De ce fait les ondes ne sont pas dispersées au sein de l'enceinte micro-onde mais dirigées de manière à irradier l'échantillon de façon homogène après réflexion sur les parois. Cette astuce technologique permet donc un échauffement comparable aux réacteurs monomodes mais avec la possibilité d'utiliser un ou plusieurs réacteurs.



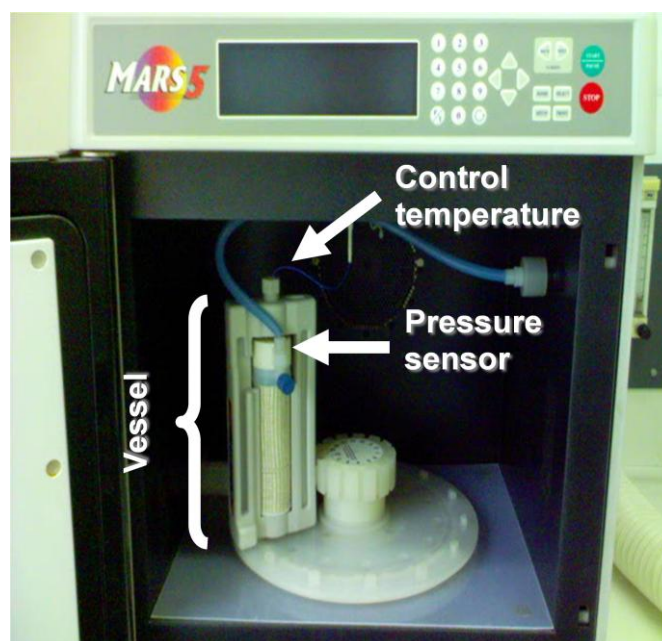
**Figure 2.3:** Principe de fonctionnement d'un four multimode de type MARS 5

De plus ce type de micro-onde, permet de sélectionner plusieurs mode de réaction : a température contrôlée, pression contrôlée ou alors à puissance/temps contrôlée. La pression interne réelle au sein du réacteur est mesurée à l'aide d'un dispositif de balance analytique tandis que la température est mesuré directement *in-situ* au sein du réacteur par une fibre optique. En ce qui concerne la régulation puissance/temps elle est contrôlée par le régulateur de puissance placé au dessus de l'enceinte. Par ces adaptations il est possible d'accéder à des pressions (50 bars) et des températures (250°C) très élevées, permettant ainsi la synthèse d'un grand nombre de réaction.

Pour conclure il a été nécessaire de développer des réacteurs capables de subir de telles pressions et températures tout en interagissant pas avec le rayonnement micro-onde. Pour ce



faire nous utilisons des réacteurs de type XP1500 plus en teflon retraité. L'un de ces réacteurs est illustré figure Annexe 2.4.



*Figure 2.4: Four micro-onde de type MARS 5 et réacteur de type XP1500-plus*

## ANNEXE 3

## Microscopie électronique en transmission

Ce procédé a été mis au point dans les années 30 par Max Knoll et sont thésard Ernst Ruska. Le faisceau cohérent d'électron, interagit fortement avec l'échantillon dans l'épaisseur, ce qui induit de fortes perturbations et de nombreux phénomènes, comme la diffusion de ces électrons par les atomes constituant l'échantillon. Ainsi en réglant le microscope de manière à imager sur son écran le plan focal de la lentille objectif, il est alors possible de visualiser la figure d'interférence, qui correspond à la figure de diffraction (mode diffraction). Si les réglages préalablement réalisés permettent au contraire d'imager sur l'écran le plan image de la lentille objectif, nous aurons alors accès à l'image 2D de l'objet 3D étudié (mode image). Ainsi, en mode image, une détermination morphologique et dimensionnelle des cristallites est réalisable tandis qu'en mode diffraction nous avons accès à l'organisation et l'orientation de ces cristallites. Nous constatons donc qu'une simple modification de la tension d'excitation de la lentille objective, permet d'accéder à deux modes d'observation, image et diffraction.

Une étude complémentaire par microscopie électronique en transmission haute résolution peut être réalisée. Les phénomènes physiques mis en jeu restent les mêmes, mais l'augmentation de la résolution est due à l'utilisation de faible longueur d'onde couplée à un faisceau d'électrons fortement accéléré. Il est alors possible de visualiser la matière à l'échelle atomique et ainsi de déterminer directement sur les clichés images la nature des plans présents. Par cette méthode une détermination exacte des plans aux interfaces est alors envisageable.

De manière schématique nous pouvons résumer les divers processus mis en jeu de la manière suivante : Le microscope électronique en transmission utilise comme rayonnement des électrons qui sont obtenus à partir d'une source tel qu'un cristal LaB<sub>6</sub>. Par la suite un système de lentilles magnétiques permet de dévier ou focaliser le faisceau d'électrons. En jouant sur la tension d'accélération du microscope il est alors possible de passer en mode haute- résolution car d'après la loi de Broglie

$$\lambda = h/mv$$

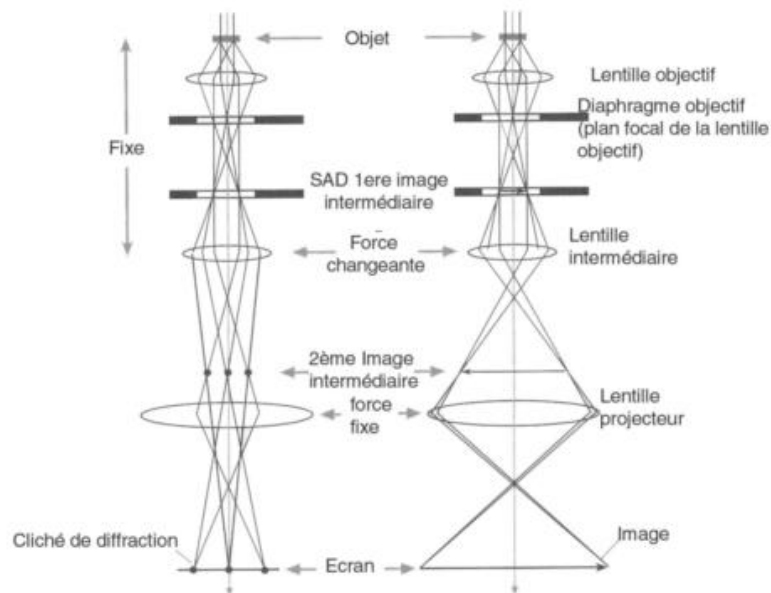
Cette loi qui attribue une longueur d'onde à un électron de masse  $m$  et de vitesse  $v$ , n'est qu'une loi approchée non relativiste. La loi exacte tenant compte de l'énergie au repos de l'électron,  $E_0 = m_0c^2 = 511 \text{ keV}$ , est

$$\lambda(\text{pm}) = \frac{1226}{[eV(1 + 0,9785 \cdot 10^{-6})]^{1/2}}$$

Il en résulte alors les résultats suivants

V (kV)	$b = v/c$	$m/m_0$	$l$ (pm)
100	0,548	1,196	3,70
300	0,776	1,587	1,97
1000	0,941	2,957	0,87

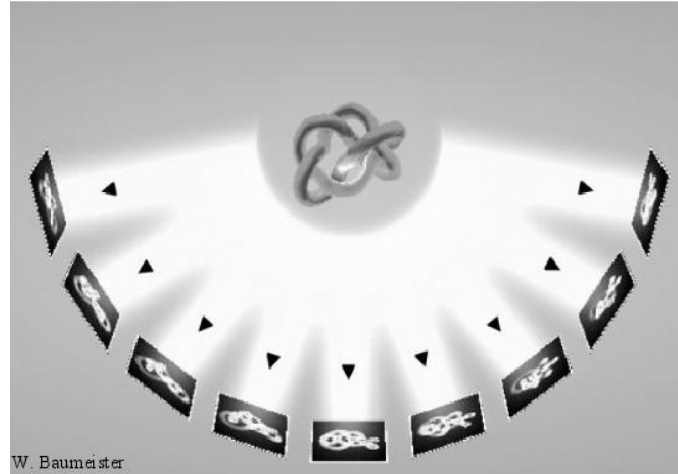
Nous observons ainsi qu'une modification de la tension accélération du microscope permet d'accéder ou pas à un mode haute résolution. Un schéma récapitulatif du mode de fonctionnement est donné figure suivante.



**Figure 3.1:** schéma récapitulatif du mode de fonctionnement d'un microscope

### Microscopie électronique 3D.

Le principe de cette technique repose sur l'acquisition à différents angles d'un objet en projection. Puis à partir de ces images obtenues, une reconstruction du volume de l'objet est possible.



*Figure 3.2: Série en projection d'un objet donné.*

Typiquement, le porte-objet est tilté de  $-80$  à  $80^\circ$  avec un pas de  $1$  à  $2^\circ$ . Au cours de ce type d'acquisition plusieurs étapes doivent être réalisées à chaque tilt réalisé telles que, le recentrage de l'image, le réglage du focus et l'enregistrement de cette image. Une fois l'acquisition réalisée, un algorithme mathématique est utilisé afin de reconstruire le volume de l'échantillon observé. Cette reconstruction est réalisée pixel par pixel. Nous cherchons à chaque direction de projection les pixels qui vont se projeter ce qui permet au final d'obtenir l'image 3D de l'échantillon étudié.

## STEM-EDX

Scanning Transmission electron microscope (STEM) est une technologie particulière dérivant de microscope électronique à transmission. De ce fait, les électrons analysés sont ceux traversant l'échantillon. Toutefois le STEM se distingue des autres techniques classiques de microscopie électronique à transmission en focalisant le faisceau d'électrons en un endroit donné étroit. Par la suite ce faisceau d'électron est balayé sur l'ensemble de l'échantillon.

Cette technique particulière d'analyse est adaptée aux techniques d'analyse comme la cartographie par spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDX) car elle permet d'obtenir des informations très localisées sur l'échantillon étudié. Ces informations chimiques peuvent être obtenues simultanément ce qui permet une corrélation directe entre l'image et des données quantitatives chimiques.

## ANNEXE 4

## Analyses structurales

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation physico-chimique qui permet de rendre compte de l'organisation de la matière. Elle est très largement utilisée pour la caractérisation des solides cristallisés, bien que des études par DRX soient menées sur des verres et même des liquides. Cette technique permet de remonter à des informations sur la structure des composés cristallisés comme le groupe d'espace, les paramètres de maille, la taille et forme des cristallites mais aussi les positions des atomes dans la maille.

La méthode repose sur l'interaction entre le rayonnement X et la matière. En effet ce rayonnement provoque un déplacement du nuage électronique autour du noyau qui va induire une réémission d'une onde électromagnétique de même nature par le biais de la diffusion Rayleigh. Ces ondes réémises interféreront entre elles de manière destructive ou constructive suivant des directions de diffraction données par la relation de Braag :  $2d_{hkl}\sin(\theta)=n\lambda$ . Avec  $d_{hkl}$  la distance entre deux plans cristallographiques,  $\theta$  est la moitié de l'angle entre le faisceau incident et le détecteur,  $n$  est l'ordre de réflexion et  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

### 3.1 Méthodes

Dans cette thèse, les paramètres de maille et la taille et forme des domaines de cohérence ont été déterminés à l'aide d'affinement de profil suivant la méthode Le Bail.

#### 3.1-1 Affinement de profil par la méthode Le Bail

La méthode de Le Bail permet d'affiner les paramètres de maille ainsi que la fonction de profil moyenne des pics de diffraction. Ce type d'affinement nécessite de connaître, au préalable, le groupe d'espace du composé et d'avoir une bonne estimation des paramètres de maille. Au sein d'un diffractogramme de poudre, les raies apparaissent au-dessus d'un fond continu qui est généralement approché par un polynôme d'ordre 5. Pour rendre compte de la forme des pics de diffraction, la fonction analytique la plus utilisée est la fonction Pseudo-Voigt (PV) qui est une combinaison linéaire d'une fonction Gaussienne (G) et d'une fonction Lorentzienne (L) :

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

Dans le programme FULLPROF, les fonctions n°5 (Pseudo-Voigt « classique ») et n°7 (Pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings) ont été utilisées pour réaliser les affinements présentés dans cette thèse.

### 3.1-1.1 Utilisation de la fonction n°5 de FULLPROF

La fonction n°5 est utilisée dans le cas où les domaines de cohérence sont sphériques. Dans cette situation, l'évolution de la largeur à mi-hauteur  $H$  en fonction de l'angle de Bragg provient principalement de 3 contributions : l'instrument de mesure, la taille des domaines cohérents et les micro-contraintes. La largeur à mi-hauteur s'exprime alors de la manière suivante :

$$H^2 = H_{\text{ins}}^2 + H_L^2 + H_d^2$$

La contribution instrumentale est donnée par la loi de Caglioti :

$$U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W$$

Où  $U$ ,  $V$  et  $W$  sont les valeurs affinées

### 3.1-1.2 Utilisation de la fonction n°7 de FULLPROF

La fonction n°7 est plus appropriée dans le cas de particules présentant une anisotropie (plaquette, bâtonnet). En effet, cette fonction permet de prendre en compte les contributions gaussiennes et lorentziennes associées à chaque source d'élargissement de pic (taille des cristallites, micro-contraintes). La largeur à mi-hauteur s'exprime alors à partir de deux relations :

$$H_g^2 = H_{\text{ins,g}}^2 + H_{L,g}^2 + H_{d,g}^2 = H_{\text{ins,g}}^2 + IG/\cos^2(\theta) + DST^2 \tan^2(\theta)$$

$$H_l = H_{\text{ins,l}} + H_{L,l} + H_{d,l} = H_{\text{ins,l}} + Y/\cos(\theta) + X \tan(\theta)$$

Les contributions instrumentales gaussiennes  $H_{\text{ins,g}}$  et lorentziennes  $H_{\text{ins,l}}$  sont obtenues à partir d'un diffractogramme d'un composé de référence. Dans le cadre de cette étude il s'agit du composé  $\text{LaB}_6$ .

Les valeurs  $R_p$  et  $R_{wp}$ , calculées sans le fond continu, sont les plus significatives de la validité des paramètres de forme de raies. Quant au facteur  $R_{Bragg}$ , il est considéré comme le meilleur indicateur « cristallographique », c'est-à-dire le plus sensible aux paramètres structuraux.

## ***3.2 Conditions expérimentales***

### **3.2-1 Diffraction des rayons X**

Les diffractogrammes de routine sur poudre utilisés pour la reconnaissance de phase ont été enregistrés sur un appareillage Philips PW 1820 équipé d'une anticathode au cuivre  $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$ . La collection des données se fait tous les  $0.02^\circ$  (en  $2\theta$ ) sur un domaine angulaire allant de  $8$  à  $80^\circ$  et un temps de comptage de dix secondes. Pour les caractérisations structurales, les jeux de données ont été récoltés à l'aide d'un diffractomètre PANalytical X'PERT PRO équipé d'un monochromateur permettant de travailler à la longueur d'onde de  $1.54056\text{\AA}$ . La source de rayons X est également une anticathode au cuivre. Le domaine angulaire, le pas et le temps de comptage varient d'un échantillon à l'autre.



## ANNEXE 5

## Spectroscopie Mössbauer

**Spectroscopie Mössbauer.** L'effet Mössbauer a été découvert en 1957 par R.L. Mössbauer ce qui lui a valu le prix Nobel de physique en 1961. Ce principe est basé sur la possibilité d'émission puis d'absorption sans recul d'un photon  $\gamma$  par des noyaux de même nature dans un réseau cristallin. D'un point de vue général, la conservation de l'impulsion, implique lors de l'émission d'un photon  $g$  par un atome libre au repos, que le noyau doit reculer. L'énergie du photon émise s'avère donc plus petite que l'énergie de la transition nucléaire, et ce d'une quantité correspondant à l'énergie de recul. Le photon émis n'est donc plus assez énergétique pour être réabsorbé par le noyau d'un atome identique. Dans un solide, il est possible d'émettre sans recul un photon  $g$ . Un solide étant constitué de liaisons atomiques, cela empêche toute vibration d'un noyau résonnant. Ne pouvant se désexciter, son énergie de recul est alors transmise au cristal tout entier. La masse du cristal étant plus grande que la masse du noyau (dans un rapport de l'ordre du nombre d'Avogadro) et la vitesse de recul du noyau négligeable cela induit une probabilité non nulle pour qu'un noyau émette ou absorbe un photon sans recul.

Cette interaction noyau/rayonnement induit des perturbations dans l'environnement du noyau Mössbauer, que l'on nomme interactions hyperfines. On distingue ainsi l'interaction monopolaire électrique, l'interaction quadripolaire électrique et l'interaction dipolaire magnétique.

L'interaction monopolaire électrique résulte de l'interaction entre la distribution de charge nucléaire supposée sphérique et la densité de charge électronique contenue dans le volume nucléaire. Si les noyaux émetteurs S et absorbeurs A présentent des environnements électroniques différents la raie d'absorption est décalée par rapport à la raie d'émission d'une quantité  $\delta$  appelée déplacement isomérique. Cette quantité  $\delta$  est proportionnelle à la densité électronique au voisinage du noyau de l'isotope et elle fournit des renseignements chimiques tels que l'état d'oxydation, la coordinence et la covalence.

L'interaction quadripolaire électrique est due à l'asymétrie de la distribution de charges entourant le noyau Mössbauer. Cette asymétrie pouvant provenir de l'asymétrie de la distribution de charges électroniques de l'atome et/ou de l'asymétrie de la distribution de charges extérieures à

l'atome. La symétrie et la structure locale de l'atome Mössbauer sont ainsi mises en évidence par cette interaction

L'interaction dipolaire magnétique est due à l'induction magnétique  $B$  créée au noyau par son environnement électronique. Cette interaction nous apporte des renseignements pour étudier l'ordre magnétique, la structure de système magnétiquement ordonné et la nature du moment magnétique d'atomes particuliers.

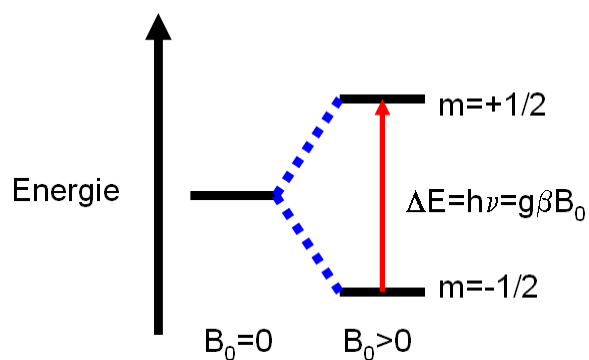
Finalement, cette technique fournit un grand nombre d'informations sur les noyaux qu'elle affecte tels que l'état de valence de l'atome sondé, le type de liaisons formé par cet élément ou encore sa position dans le réseau cristallin. Procédé expérimentale pouvant être mis en œuvre pour toutes espèces chimique présentant un spin nucléaire non nul, elle a été principalement développé avec les isotopes du fer et de l'étain.

## ANNEXE 6

## Résonance Paramagnétique Electronique

La RPE est une technique mise au point par le physicien soviétique Yevgeny Zavoisky en 1944. Elle permet de caractériser des espèces possédant des électrons non appariés comme les radicaux, les éléments de transition, les défauts de structures... La méthode repose sur l'effet Zeeman : sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, il s'opère une levée de dégénérescence des états d'énergie de spin ; les niveaux d'énergie d'un spin  $S$  donnent naissance à  $2S+1$  niveaux distincts.

Pour une espèce ne possédant qu'un unique électron célibataire ( $S=1/2$ ), la présence d'un champ magnétique extérieur se traduira par l'émergence de 2 états ( $m_s=+1/2$  et  $m_s=-1/2$ ). L'énergie associée à chaque état est notée  $m_s g \beta B_0$ . Avec  $g$  le facteur de Landé,  $\beta$  est le magnéton de Bohr et  $B_0$  le champ extérieur appliqué. Il est possible de provoquer une transition entre les deux états par absorption d'une onde électromagnétique dont l'énergie est égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux : soit  $E=h\nu=g\beta B_0$ , c'est la condition de résonance. D'une façon plus générale, lorsqu'il y a plus que 2 états, les transitions permises sont celles pour lesquelles les états (initial et final) satisfont aux conditions  $\Delta S=0$  et  $\Delta m_s=\pm 1$ .

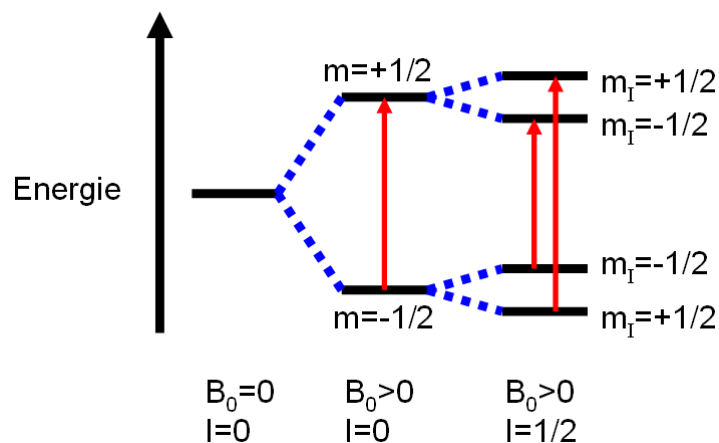


**Figure 5.1 :** Principe schématique de l'effet Zeeman ou  $g$  est le facteur de Landé,  $B_0$  le champ appliqué,  $\beta$  le magnéton de Bohr,  $h$  la constante de Planck et  $\nu$  la fréquence

La valeur du champ de résonance est dépendante de l'orientation du champ par rapport aux axes  $x$ ,  $y$  et  $z$  d'un cristal. De ce fait, dans un système isotrope le champ ressenti est le même dans les trois directions  $B_{0x}=B_{0y}=B_{0z}$  et par voie de conséquence il n'y a qu'un seul facteur  $g$ . La situation est différente quand le système est anisotrope. En effet, la valeur du champ résonnant est dépendante de l'orientation du cristal, ce qui va induire des valeurs de  $g$  différentes. Dans ce

cas de figure, deux situations sont envisageables. Une symétrie axiale pour laquelle il existe deux valeurs de  $g$  appelées  $g_{//}$  et  $g_{\perp}$  et une symétrie orthorhombique pour laquelle il existe trois valeurs de  $g$  telles que  $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$ . Ainsi, une modification des valeurs de  $g$  mesurées va permettre une caractérisation de l'environnement de l'électron.

Comme nous l'avons énoncé, la principale signature obtenue en RPE résulte de l'interaction entre le spin électronique et un champ magnétique externe. Cependant d'autres interactions peuvent intervenir entre l'électron non apparié et son environnement. Il s'agit notamment de l'interaction entre spin électronique et spin nucléaire, autrement appelée interaction hyperfine. Si le système étudié présente des noyaux possédant un spin nucléaire non nul, la réponse RPE va s'en trouver modifiée. En effet, le spin nucléaire se comporte comme un aimant, il va générer un champ magnétique  $B_1$  qui peut soit s'opposer soit s'ajouter au champ  $B_0$ . Cela va se traduire par l'apparition de raies supplémentaires telles que si  $I=n$ , le signal comportera alors  $2n+1$  niveaux énergétiques. Dans ce cas-là les règles de sélection régissant les transitions entre ces niveaux sont les suivantes :  $\Delta M_s = \pm 1$  et  $\Delta M_I = 0$ . Cette interaction est représentée à la figure 5.



**Figure 1.2 :** Effet d'un spin nucléaire  $I=1/2$  sur une transition Zeeman électronique seule

Pour conclure sur le principe général de la RPE, nous allons décrire brièvement les deux autres types d'interactions à savoir les interactions fines correspondant à des interactions faibles. Si deux électrons non appariés sont suffisamment proches, une interaction dipôle-dipôle peut être générée, ce qui va se traduire par un éclatement des niveaux à champ nul. Cette interaction a pour conséquence majeure un élargissement des raies du signal. En effet, plus la concentration en espèces paramagnétiques augmente, plus le couplage dipolaire est intense et devient non négligeable

Lors de cette thèse, la préparation des échantillons consiste en l'introduction d'une centaine de milligrammes de poudre dans un tube RPE. Les analyses ont été effectuées avec un spectromètre Bruker EMX opérant en bande X ( $\nu=9,45$  GHz) et équipé d'un cryostat-hélium liquide Oxford ESR-900 permettant de réaliser des expériences à très basses températures (jusqu'à 4 K). Fréquence de la modulation en champ magnétique = 100 kHz

## Résumé :

Les oxydes à base de Cérium, ont fait l'objet de nombreuses études ces dernières décennies et se sont révélés des matériaux de choix, dans le domaine de la catalyse hétérogène. L'objectif à l'heure actuelle, est donc d'accroître la réactivité de ces oxydes, tout en élargissant leur gamme de températures optimales d'utilisation. Dans ce contexte particulier, il semble possible de moduler les propriétés des oxydes à base de cérium en contrôlant la morphologie des cristallites. Ce travail de thèse a donc été consacré à la détermination, l'élaboration et à la caractérisation de matériaux oxydes à base de cérium de morphologies contrôlées. Nous avons tout d'abord déterminé cristallographiquement et thermodynamiquement les morphologies accessibles au système étudié puis par traitement hydrothermale assistée par chauffage micro-ondes nous avons synthétisé les dites morphologies. Après caractérisation de la réactivité par ATG et thermographie Infrarouge nous avons optimisé ces matériaux par un dopage extrinsèque tout d'abord (dépôt de métaux précieux), puis par un dopage intrinsèque ensuite (Yttrium et Fer). Enfin, l'obtention de morphologies non accessibles cristallographiquement nous a amené à approfondir le(s) processus de germination-croissance de ces particules et la forte réactivité des matériaux dopés fer nous a poussé à une caractérisation fine de la microstructure de ces matériaux. Au final nous avons pu corrélérer l'influence de la morphologie des cristallites sur la réactivité propre de l'ensemble des familles de matériaux étudiés.

## Mots clés :

- Morphologie
  - Oxydes à bases de Cérium
  - Au/CeO<sub>2</sub>
  - Traitement hydrothermale assistée par chauffage micro-onde
  - Propriétés de surface
  - Processus germination/croissance
  - Réactivité
  - Propriétés interfaces
  - MET
- 

## Title:

Influence of the morphology of cerium-based oxide on the relation (micro) structure/properties

## Abstract :

Recent decades, numerous studies on cerium-based oxides have been realized and have revealed that cerium-based oxides were materials of choice in the field of heterogeneous catalysis. The aim now is therefore to increase the reactivity of these oxides, while expanding their range of optimal temperatures of Use. In this particular context, it seems possible to modulate the properties of cerium-based oxides by controlling the morphology of the crystallites. This thesis has been devoted to the identification, development and characterization of materials based on cerium oxides of controlled morphology. We first determined possible morphologies for the studied system, by hydrothermal synthesis by micro-wave assisted heating we have synthesized these morphologies and we characterized reactivity of these materials by infrared thermography and TGA. We have optimized these materials first, by extrinsic doping (deposition of precious metals) and then by intrinsic doping (Yttrium and Iron). New morphologies have been synthesized so we have studied the processes of nucleation-growth set in. The high reactivity of iron-doped materials has led us to a detailed characterization of the microstructure of these materials. Finally correlation reactivity/morphologies of crystallites have been achieved.

## Keywords :

- Morphology
- Cerium-based oxides
- Au/CeO<sub>2</sub>
- Hydrothermal synthesis by microwave assisted heating
- Surface properties
- Interface properties
- Reactivity
- Process of germination/growth
- TEM