



**HAL**  
open science

# Solutions solides de zirconium dans la cérine : modèle thermodynamique et stabilité thermique a haute température

Catherine Janvier

► **To cite this version:**

Catherine Janvier. Solutions solides de zirconium dans la cérine : modèle thermodynamique et stabilité thermique a haute température. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1998. Français. NNT : 1998INPG4204 . tel-00841807

**HAL Id: tel-00841807**

**<https://theses.hal.science/tel-00841807>**

Submitted on 5 Jul 2013

**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.

**THESE**

Présentée par

**Catherine JANVIER**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE  
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

**SOLUTIONS SOLIDES DE ZIRCONIUM DANS LA CERINE :  
MODELE THERMODYNAMIQUE ET STABILITE  
THERMIQUE A HAUTE TEMPERATURE**

Soutenue à Saint-Etienne le 2 avril 1998

*COMPOSITION du JURY*

<b>Madame, Monsieur</b>	<b>M. SOUSTELLE</b>	<b>Président</b>
<b>Mesdames, Messieurs</b>	<b>M. ALLIBERT D. BERNACHE</b>	<b>Rapporteurs</b>
<b>Mesdames, Messieurs</b>	<b>V. PERRICHON M. PIJOLAT O. TOURET</b>	<b>Examineurs</b>



## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
<b>NOTATIONS</b>	<b>7</b>
<b>CHAPITRE 1 :</b> <b>Le dioxyde de cérium et les solutions solides de zirconium dans la cérine :</b> <b>revue bibliographique</b>	<b>9</b>
<b>I. Défauts ponctuels dans la cérine et les solutions solides</b>	<b>10</b>
<b>I.A. Le dioxyde de cérium</b>	<b>10</b>
<b>I.A.1. Structure cristalline</b>	<b>10</b>
<b>I.A.2. Défauts ponctuels intrinsèques</b>	<b>10</b>
<b>I.A.3. Stabilité thermique structurale</b>	<b>13</b>
<b>I.B. Les solutions solides de zirconium dans la cérine</b>	<b>14</b>
<b>I.B.1. Diagramme de phase</b>	<b>14</b>
<b>I.B.2. Défauts ponctuels intrinsèques</b>	<b>17</b>
<b>I.C. Conclusion</b>	<b>20</b>
<b>II. Etude de l'évolution texturale des oxydes</b>	<b>21</b>
<b>II.A. Démarche générale de l'étude du préfrittage des oxydes</b>	<b>21</b>
<b>II.A.1. Mécanisme de chute de surface spécifique</b>	<b>21</b>
<b>II.A.2. Méthodologie générale de l'étude cinétique</b>	<b>22</b>
<b>II.B. Stabilité thermique texturale du dioxyde de cérium non dopé</b>	<b>27</b>
<b>II.B.1. Résultats expérimentaux</b>	<b>27</b>
<b>II.B.2. Modèle physico-chimique du grossissement de grains</b>	<b>28</b>

II.C. Stabilité thermique texturale des solutions solides de zirconium dans la cérine, $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ , où x est inférieur à 0,4	30
II.D. Conclusion	32
III. Conclusion du chapitre	32
<b>CHAPITRE 2 :</b>	
Caractérisation des oxydes étudiés	35
I. Les poudres initiales	36
I.A. Mise en évidence de la microporosité	36
I.B. Choix des conditions de précalcination	41
I.C. Conclusion	43
II. Les poudres précalcinées	43
II.A. Caractérisation cristallographique	43
II.B. Etude texturale des poudres précalcinées	46
II.C. Analyse thermogravimétrique et des gaz émanants	51
II.D. Analyse par spectroscopie infrarouge	53
III. Conclusion du chapitre	57
<b>CHAPITRE 3 :</b>	
Etude thermodynamique des équilibres entre le dioxygène gazeux et les solutions solides de zirconium dans la cérine	59
I. Méthode expérimentale	60
I.A. Appareillage	60
I.B. Choix de la température d'étude	60
I.C. Protocole expérimental	61

<b>II.</b>	<b>Equilibres entre le dioxygène et la cérine</b>	<b>63</b>
<b>II.A.</b>	<b>Etude expérimentale de la variation de la concentration en lacunes d'oxygène en fonction de la pression d'oxygène</b>	<b>63</b>
<b>II.B.</b>	<b>Expression de la concentration en lacunes d'oxygène et comparaison avec l'expérience</b>	<b>67</b>
<b>II.C.</b>	<b>Influence de la température. Enthalpie standard de la réaction</b>	<b>69</b>
<b>II.D.</b>	<b>Influence de la surface spécifique</b>	<b>71</b>
<b>II.E.</b>	<b>Conclusion</b>	<b>72</b>
<b>III.</b>	<b>Equilibres entre le dioxygène et les solutions solides de zirconium dans la cérine</b>	<b>72</b>
<b>III.A.</b>	<b>Résultats expérimentaux</b>	<b>73</b>
<b>III.B.</b>	<b>Modélisation des solutions solides</b>	<b>77</b>
<b>III.B.1.</b>	<b>Description : sous-réseaux anionique et cationique</b>	<b>77</b>
<b>III.B.2.</b>	<b>Relation de Gibbs-Duhem</b>	<b>78</b>
<b>III.C.</b>	<b>Etude du sous-réseau anionique</b>	<b>80</b>
<b>III.C.1.</b>	<b>Expression de la concentration en lacunes d'oxygène</b>	<b>80</b>
<b>III.C.2.</b>	<b>Confrontation avec l'expérience</b>	<b>84</b>
<b>III.C.3.</b>	<b>Conclusion</b>	<b>85</b>
<b>III.D.</b>	<b>Etude du sous-réseau cationique</b>	<b>85</b>
<b>III.D.1.</b>	<b>Cas du comportement idéal</b>	<b>86</b>
	<i>III.D.1.a. Expression de la concentration en lacunes d'oxygène</i>	<i>86</i>
	<i>III.D.1.b. Confrontation à l'expérience</i>	<i>87</i>
	<i>III.D.1.c. Conclusion</i>	<i>88</i>
<b>III.D.2.</b>	<b>Modèle des solutions « partiellement strictement régulières »</b>	<b>88</b>

<i>III.D.2.a.</i>	<i>Rappels sur les solutions strictement régulières</i>	89
<hr/>		
<i>III.D.2.b.</i>	<i>Approximation des solutions « partiellement strictement régulières »</i>	92
<hr/>		
<i>III.D.2.b.i.</i>	<i>Types de modèles envisagés</i>	92
<i>III.D.2.b.ii.</i>	<i>Calcul du coefficient d'activité</i>	94
<i>III.D.2.b.iii.</i>	<i>Règle de Gibbs-Duhem</i>	95
<hr/>		
<i>III.D.2.c.</i>	<i>Etude des modèles pseudo-binaires</i>	99
<hr/>		
<i>III.D.2.c.i.</i>	<i>Expression de la concentration en lacunes d'oxygène</i>	99
<i>III.D.2.c.ii.</i>	<i>Confrontation avec l'expérience</i>	100
<i>III.D.2.c.iii.</i>	<i>Conclusion</i>	102
<hr/>		
<i>III.D.2.d.</i>	<i>Etude des modèles pseudo-ternaires</i>	102
<hr/>		
<i>III.D.2.d.i.</i>	<i>Expression de la concentration en lacunes d'oxygène</i>	102
<i>III.D.2.d.ii.</i>	<i>Confrontation à l'expérience</i>	103
<i>III.D.2.d.iii.</i>	<i>Signification physique des paramètres d'ajustement du modèle <math>Ce_{Ce}^x</math>, <math>Zr_{Ce}^x</math> et <math>(Zr, Ce'_{Ce})'</math>. Vérification des approximations</i>	106
<i>III.D.2.d.iv.</i>	<i>Conclusion</i>	114
<hr/>		
<b>IV.</b>	<b>Conclusion du chapitre</b>	114

**CHAPITRE 4 :**  
**Etude cinétique de la chute de surface spécifique des solutions solides de zirconium dans la cérine** 121

**I. Choix des conditions expérimentales de l'étude cinétique** 122

**I.A. Composition de l'atmosphère gazeuse** 122

<b>I.B.</b>	<b>Température de calcination</b>	123
<b>I.C.</b>	<b>Mesure de surface spécifique</b>	123
<b>I.D.</b>	<b>Conclusion</b>	125
<b>II.</b>	<b>Etude expérimentale de l'influence des contraintes physico-chimiques sur la vitesse de chute de surface des solutions solides</b>	126
<b>II.A.</b>	<b>Morphologie des poudres à 950°C</b>	126
<b>II.B.</b>	<b>Influence de l'atmosphère gazeuse</b>	127
<b>II.B.1.</b>	<b>Vapeur d'eau</b>	127
<b>II.B.2.</b>	<b>Dioxyde de carbone</b>	129
<b>II.B.3.</b>	<b>Dioxygène</b>	129
<b>II.C.</b>	<b>Influence de la concentration en zirconium</b>	131
<b>II.C.1.</b>	<b>Courbes cinétiques</b>	133
<b>II.C.2.</b>	<b>Vitesse expérimentale de chute de surface spécifique des solutions solides en fonction de la concentration en zirconium</b>	134
<b>II.D.</b>	<b>Conclusion</b>	139
<b>III.</b>	<b>Modélisation physico-chimique du grossissement de grains des solutions solides</b>	140
<b>III.A.</b>	<b>Mécanisme de chute de surface</b>	140
<b>III.B.</b>	<b>Détermination des lois de vitesse théoriques</b>	141
<b>III.B.1.</b>	<b>Cas où une étape d'interface gaz-solide est limitante</b>	141
<i>III.B.1.a.</i>	<i>Cas où l'étape de création des lacunes est limitante (étape ③)</i>	142
<i>III.B.1.b.</i>	<i>Cas où l'étape d'annihilation des lacunes est limitante (étape ④)</i>	143



<b>III.B.2. Cas où une étape de diffusion est limitante</b>	<b>144</b>
<i>III.B.2.a. Flux de diffusion des lacunes de cérium</i>	<i>144</i>
<i>III.B.2.b. Flux de diffusion des lacunes d'oxygène</i>	<i>145</i>
<i>III.B.2.c. Expression des flux en fonction de <math>P_{O_2}</math> et <math>x</math></i>	<i>147</i>
<b>III.B.3. Cas d'une cinétique mixte</b>	<b>149</b>
<b>III.C. Comparaison entre les vitesses théoriques et expérimentales</b>	<b>152</b>
<b>III.C.1. Cas où une étape de diffusion est limitante</b>	<b>152</b>
<b>III.C.2. Cas de la cinétique mixte de diffusion des lacunes d'oxygène et de cérium</b>	<b>156</b>
<i>III.C.2.a. Confrontation de la loi de vitesse à l'expérience</i>	<i>156</i>
<i>III.C.2.b. Signification physique des paramètres d'ajustement</i>	<i>160</i>
<b>III.D. Conclusion sur la modélisation du grossissement de grains</b>	<b>164</b>
<b>IV. Conclusion du chapitre</b>	<b>165</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>167</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>169</b>
<b>ANNEXES</b>	<b>173</b>
<b>Annexe 1 : Techniques expérimentales</b>	<b>173</b>
<b>Annexe 2 : Mesures d'adsorption et de désorption d'azote</b>	<b>189</b>
<b>Annexe 3 : Equilibres cérium-dioxygène en présence de vapeur d'eau</b>	<b>199</b>
<b>Annexe 4 : Estimation du nombre de sites oxygène à la surface d'un échantillon de cérium ou de solution solide de zirconium dans la cérium</b>	<b>205</b>
<b>Annexe 5 : Localisation de la fixation de l'oxygène sur les solutions solides de zirconium dans la cérium</b>	<b>207</b>

<b>Annexe 6 :</b>	<b>Modèles thermodynamiques possibles</b>	211
<b>Annexe 7 :</b>	<b>Exemples de calculs de la concentration en lacunes d'oxygène dans les solutions solides selon le modèle thermodynamique choisi</b>	215
<b>Annexe 8 :</b>	<b>Courbes cinétiques théoriques</b>	221
<b>Annexe 9 :</b>	<b>Valeurs relatives des flux de diffusion</b>	225



## **Remerciements**

*Tout d'abord, je souhaite remercier la société Rhône-Poulenc qui a financé ce projet et en particulier Messieurs Patrice NORTIER, Christophe ZING et Olivier TOURET, également membre du jury, sans qui cette thèse n'aurait pu se réaliser.*

*Que Monsieur le professeur Michel SOUSTELLE et Madame Michèle PIJOLAT reçoivent ici toute ma gratitude pour m'avoir accueillie dans le laboratoire des Sciences et Processus Industriels et Naturels de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et de l'équipe Dynamique Réactionnelle des solides, afin d'y mener mes travaux de recherche, ainsi que pour leur constant apport scientifique tout au long de ces trois années qui a permis de faire avancer au mieux ce travail.*

*Je remercie très vivement Messieurs les Professeurs Michel ALLIBERT et Didier BERNACHE d'avoir accepté d'être rapporteurs et membres du jury.*

*Mes remerciements s'adressent enfin à Madame Françoise VALDIVIESO pour son aide précieuse lors des calculs thermodynamiques et de vitesse de grossissement de grains ainsi qu'à Mademoiselle Nathalie BERNE pour la frappe exacte et parfaite de ce manuscrit malgré la complexité des formules .*







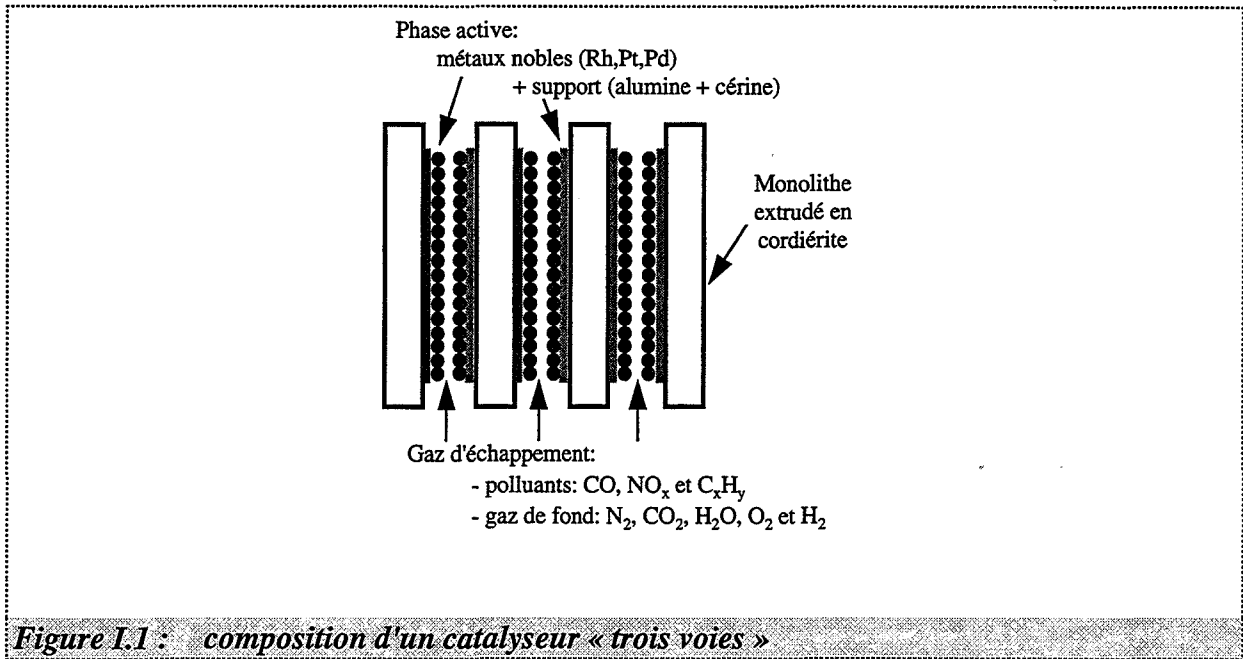
## INTRODUCTION GENERALE

Les gaz d'échappement automobile contribuent largement à la pollution urbaine. Ils sont en effet constitués de composés oxydants (dioxygène, oxydes d'azote), réducteurs (monoxyde de carbone, hydrocarbures imbrûlés et hydrogène) et autres (azote, dioxyde de carbone, vapeur d'eau, composés soufrés, plomb...) dont plusieurs sont considérés comme polluants majeurs [1]. Parmi ceux-ci, le monoxyde de carbone et les hydrocarbures imbrûlés proviennent d'une combustion incomplète du carburant tandis que les oxydes d'azote résultent d'une oxydation de l'azote dans la chambre de combustion.

Afin de dépolluer ces gaz d'échappement, l'utilisation de convertisseurs catalytiques dit « trois voies » est nécessaire pour réaliser à la fois l'oxydation du monoxyde de carbone et des hydrocarbures ainsi que la réduction des oxydes d'azote en gaz non toxiques (dioxyde de carbone, vapeur d'eau et azote respectivement) [2]. La phase active du catalyseur est composée de métaux précieux (platine, rhodium, palladium...) déposés sur un mélange de grande surface spécifique d'alumine et de cérine (10 à 20% en masse) et depuis peu d'oxydes mixtes à base de cérine et de zircone. Cet enduit est déposé sur la paroi des canaux d'un monolithe extrudé en forme de nid d'abeille fabriqué en cordiérite (figure I.1).

Pour que le catalyseur puisse convertir au maximum les trois polluants majeurs que sont le monoxyde de carbone, les hydrocarbures et les oxydes d'azote, il faut que la stoechiométrie,  $S$ , des gaz d'échappement définie par [3] :





$$S = \frac{2O_2 + NO}{CO + H_2 + 3nC_nH_{2n} + (3n + 1)C_nH_{2n+n}} = \frac{\text{espèces oxydantes (vol\%)}}{\text{espèces réductrices (vol\%)}} \quad (I.1)$$

soit proche de l'unité. Or, lorsque le véhicule accélère ou ralentit, une fluctuation de ce rapport est observée. Ainsi, les phases d'accélération ( $S < 1$ ) favorisent la réduction des oxydes d'azote tandis que les phases de décélération ( $S > 1$ ) favorisent les oxydations du monoxyde de carbone et des hydrocarbures.

Un bon catalyseur « trois voies » doit entre autres posséder :

- ☛ une capacité de stockage de l'oxygène élevée, susceptible de faciliter les échanges d'oxygène entre la phase solide et la phase gazeuse,
- ☛ une grande stabilité thermique, étant données les variations de température auxquelles sont soumis les gaz d'échappement.

Le dioxyde de cérium possède la propriété de se mettre rapidement en équilibre avec le dioxygène gazeux du fait de la présence du couple rédox  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  [4]. Son incorporation au support en alumine permet ainsi d'élargir le domaine de cycle de combustion où le catalyseur est actif. En effet, grâce au dioxyde de cérium, il peut stocker l'oxygène lorsque celui-ci est en excès dans le mélange réactionnel ( $S > 1$ ) et le restituer pendant les périodes pauvres en oxygène ( $S < 1$ ), ce qui permet aux réactions de réduction et d'oxydation d'avoir lieu de manière cyclique (fréquence d'oscillation  $\approx 1$  à 3 Hz) au cours de ces phases).

Les gaz d'échappement atteignent des températures très élevées qui peuvent dépasser les 1000°C. Pour répondre aux normes très exigeantes de dépollution, les pots catalytiques sont placés de plus en plus près des moteurs: ils sont ainsi opérationnels dès le démarrage mais leur vieillissement est accéléré. En effet, afin que le catalyseur soit toujours actif à 1000°C ou plus, le support doit conserver une grande surface spécifique. Or la surface de l'alumine chute rapidement à ces températures élevées. L'ajout de dioxyde de cérium dans l'alumine améliore sa stabilité thermique [5] et empêche l'encapsulation des métaux précieux dans le support [6], ce qui le désactive.

Les travaux de la thèse de Prin [7-10] sur le grossissement de grains de la cérine pure et dopée par différents cations, ont mis en évidence l'effet inhibiteur des ions zirconium (jusqu'à 3%) sur la chute de surface spécifique de la cérine. L'ajout d'ions zirconium dans le dioxyde de cérium augmente également la réductibilité des ions cérium  $Ce^{4+}$  et donc la capacité à stocker l'oxygène de la cérine [11]. Ainsi, il semble possible d'améliorer la stabilité thermique et la capacité de stockage d'oxygène du dioxyde de cérium, et donc les performances des catalyseurs, en lui incorporant des ions zirconium sous forme de dopant ou en concentration plus élevée.

Dans cette thèse, nous étudions la cinétique de grossissement de grains de solutions solides de zirconium dans la cérine, notées  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ . Six compositions différentes en zirconium sont étudiées,  $x$  étant compris entre 0,09 et 0,36. L'étude de la stabilité thermique texturale des solutions solides reprend la méthode utilisée dans des travaux antérieurs sur le préfrittage du dioxyde de titane anatase [12-13], de l'alumine [14], du dioxyde de zirconium [15], du dioxyde de cérium [7-10] ou bien encore du titanate de barium [16]. Le mécanisme de nature physico-chimique élaboré dans ces travaux pour expliquer le grossissement de grains des oxydes fait intervenir les concentrations en défauts ponctuels et les pressions de gaz de l'atmosphère de calcination. Or la capacité de stockage d'oxygène des solutions solides reflète qualitativement l'écart à la stoechiométrie des oxydes, ce qui, en terme de défauts ponctuels, correspond à une variation de la concentration en lacunes d'oxygène. Dans la littérature, nous disposons de peu de données sur les défauts ponctuels des solutions solides de zirconium dans la cérine et pourtant leur connaissance apparaît primordiale.

C'est pourquoi, dans un premier temps, à partir d'une étude des équilibres entre le dioxygène gazeux et les solutions, nous proposons un modèle thermodynamique de défauts ponctuels pour décrire leur comportement, qui rend compte des variations, entre autres, de la concentration en lacunes d'oxygène avec la pression en oxygène et la concentration en zirconium des solutions. Ce modèle doit permettre une meilleure compréhension des propriétés d'oxydo-réduction des solutions solides. Dans un second temps, nous étudions la cinétique de chute de surface spécifique des solutions pour toutes les compositions en zirconium dont nous disposons et proposons un modèle pour expliquer le grossissement des grains de ces solutions.

Ainsi, après une revue bibliographique sur les solutions solides de zirconium dans la cérine (chapitre 1) et la caractérisation des solutions sur lesquelles nous travaillons (chapitre 2), nous présentons les résultats de l'étude des équilibres entre les solutions solides et le dioxygène gazeux (chapitre 3), puis de l'étude cinétique (chapitre 4).







## NOTATIONS

Les solutions solides de zirconium dans la cérine sont notées  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  où  $x$  représente la fraction molaire cationique en zirconium de la solution solide. Elle se définit comme suit :

$$x = \frac{n_{Zr}}{n_{Zr} + n_{Ce}} \quad (N.1)$$

avec :  $n_{Zr}$  : la quantité d'ions zirconium dans la solution, quelle que soit sa charge  
 $n_{Ce}$  : la quantité d'ions cérium dans la solution, quelle que soit sa charge.

A chaque élément de structure des produits étudiés, nous associons :

### • Sa fraction de sites :

Elle se définit comme le rapport du nombre d'éléments de structure d'un type donné au nombre total de sites concernés par ce type d'éléments de structure dans le même volume de solide. Par exemple, la fraction de sites en lacunes d'oxygène,  $[V_o^{**}]$ , s'écrit :

$$[V_o^{**}] = \frac{n_{V_o^{**}}}{n_{V_o^{**}} + n_{O_o}} \quad (N.2)$$

avec :  $n_i$  : la quantité de l'élément de structure  $i$ .

La fraction de sites d'un élément  $i$  cationique (anionique) est, dans le cas des solutions solides, égale à la fraction cationique (anionique) de ce même élément  $i$ . Elle est notée  $x_i$  dans les calculs littéraux.

Dans ces conditions, la fraction molaire cationique en zirconium,  $x$ , est la somme des fractions de sites des éléments de structure  $i$  contenant des ions zirconium.



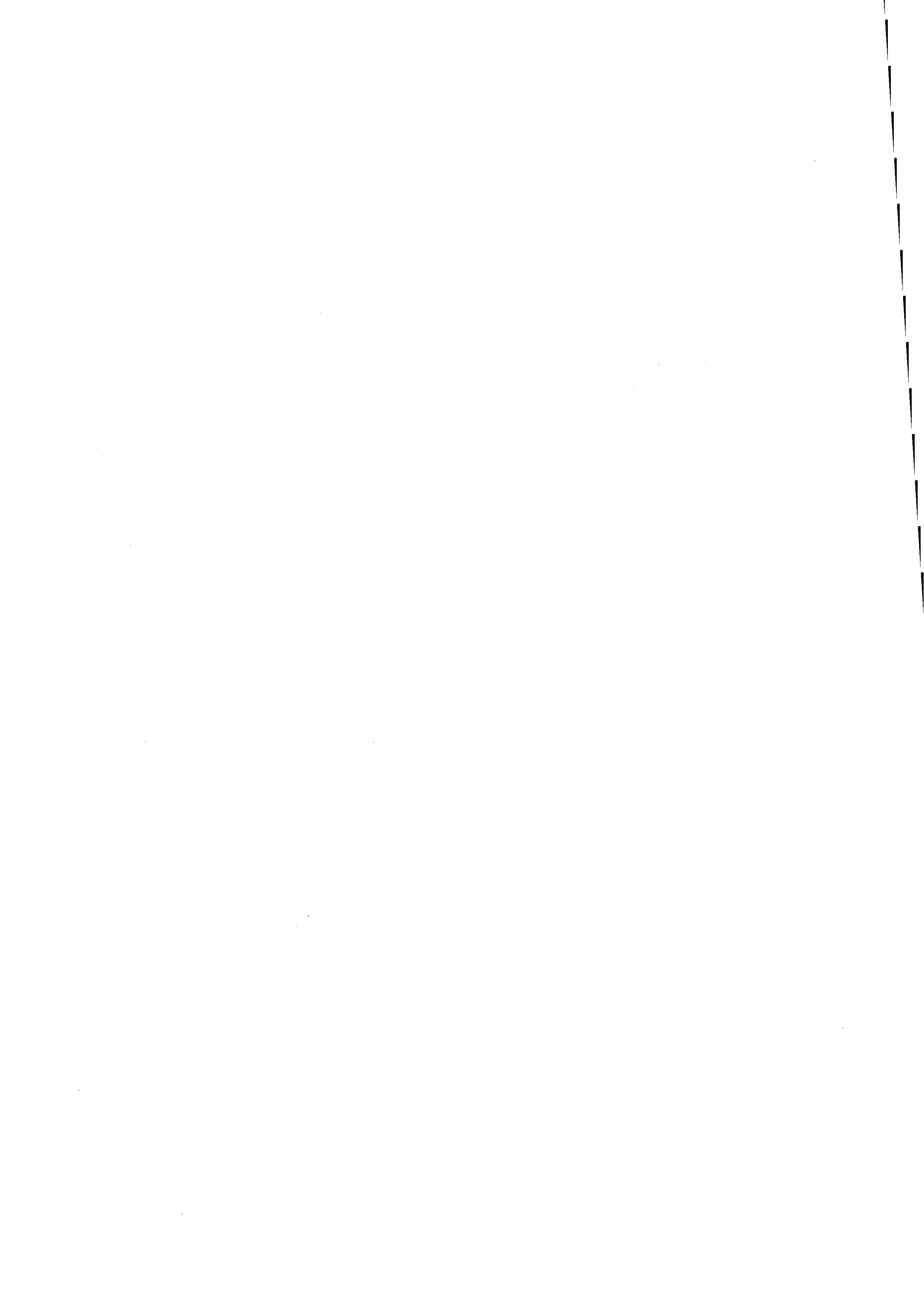
• **Sa fraction molaire :**

C'est le rapport de la quantité de cet élément sur la quantité totale d'éléments dans le même volume de solide :

$$y_i = \frac{n_i}{\sum_{\text{total}} n_i} \quad (\text{N.3})$$

Afin d'alléger la rédaction, nous remplaçons souvent, improprement, les termes fraction de sites, fraction cationique d'un élément de structure i ou fraction molaire cationique en zirconium par concentration en i ou concentration en zirconium (x).





## CHAPITRE 1

### Le dioxyde de cérium et les solutions solides de zirconium dans la cérine : revue bibliographique

*Cette partie fait l'objet d'une revue bibliographique sur le dioxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ) et les solutions solides de zirconium dans la cérine, notées  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  et dans lesquelles  $x$  est la fraction molaire cationique en zirconium, afin de rappeler leurs caractéristiques et propriétés les plus importantes pour l'étude qui va suivre. En particulier, elle permet d'établir quels peuvent être les défauts intrinsèques des solutions solides et elle fait le point sur les connaissances disponibles en matière de stabilité thermique texturale et structurale de ces oxydes.*

## I. Défauts ponctuels dans la cérine et les solutions solides

---

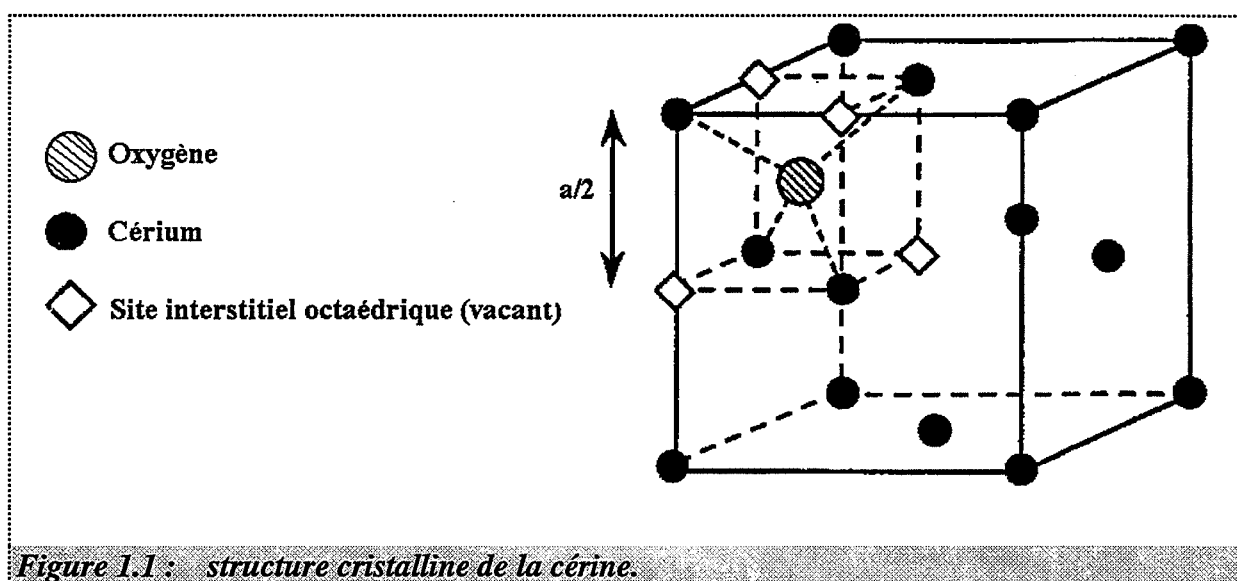
### I.A. Le dioxyde de cérium

---

#### I.A.1. Structure cristalline

---

Le dioxyde de cérium ou cérine, de formule  $\text{CeO}_2$ , a une structure cubique faces centrées de type fluorite (groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ , paramètre de maille  $a = 0,541 \text{ nm}$  [17]). Les atomes de cérium forment le réseau cubique faces centrées (positions  $(0, 0, 0)$ ) tandis que les atomes d'oxygène occupent la totalité des sites tétraédriques (positions  $(1/4, 1/4, 1/4)$  et  $(3/4, 3/4, 3/4)$ ) (figure 1.1). Les positions relatives des atomes de cérium et d'oxygène définissent des sites interstitiels octaédriques localisés au centre des octaèdres formés par les atomes de cérium. Les rayons moyens des ions cérium ( $\text{Ce}^{4+}$ ) et oxygène ( $\text{O}^{2-}$ ) étant respectivement pris égaux à  $0,103$  et  $0,136 \text{ nm}$  [18], le rayon moyen d'un site interstitiel est de  $0,101 \text{ nm}$ .



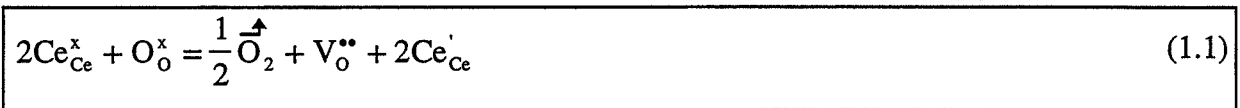
#### I.A.2. Défauts ponctuels intrinsèques

---

La notation de Kröger-Vink [19] est adoptée tout au long de ce manuscrit pour écrire les éléments de structure du dioxyde de cérium et des solutions solides de zirconium dans la cérine.

Le dioxyde de cérium est un semi-conducteur de type n [20], déficient en oxygène. Les conductivités ionique et électronique sont du même ordre de grandeur, la conductivité électronique s'effectuant par un mécanisme de saut d'électrons [21], ces électrons étant piégés sur les ions cérium. Par la suite, ils sont notés  $Ce'_{Ce}$ .

La cérine possède comme défaut majoritaire des lacunes d'oxygène doublement ionisées,  $V_O^{**}$ , [6]. L'équilibre entre le dioxygène gazeux et le dioxyde de cérium s'écrit donc :



$Ce_{Ce}^x$  et  $O_O^x$  représentant les ions cérium ( $Ce^{4+}$ ) et oxygène ( $O^{2-}$ ) en positions normales du réseau.

Enfin, la cérine possède en défaut minoritaire des lacunes de cérium,  $V_{Ce}'''$ , qui sont en équilibre avec les lacunes d'oxygène selon la réaction de Schottky [22] :



Les défauts dans la cérine formant une solution solide idéale, dans l'approximation des solutions diluées en défauts, la loi d'action des masses associée à l'équilibre (1.1) s'écrit :

$$K_e = [Ce'_{Ce}]^2 [V_O^{**}] P_{O_2}^{1/2} \quad (1.3)$$

L'équation d'électroneutralité dans la cérine est :

$$2[V_O^{**}] = [Ce'_{Ce}] + 4[V_{Ce}'''] \quad (1.4)$$

Dans le cas de Brouwer le plus probable, l'équation d'électroneutralité est :

$$2[V_{O}^{\bullet\bullet}] = [Ce'_{Ce}] \quad (1.5)$$

Il est alors possible à partir des équations (1.3) et (1.5) d'exprimer la concentration en lacunes d'oxygène,  $[V_{O}^{\bullet\bullet}]$ , en fonction de la pression en oxygène,  $P_{O_2}$  :

$$[V_{O}^{\bullet\bullet}] = 2^{-2/3} K_e^{1/3} P_{O_2}^{-1/6} \quad (1.6)$$

Ce modèle de défauts ponctuels a été validé par des études thermodynamiques de l'équilibre (1.1) entre le dioxygène gazeux et la cérine. Deux méthodes ont été utilisées pour suivre les variations de la concentration en lacunes d'oxygène en fonction de la pression en oxygène :

- la conductivité électrique, pour des domaines de température et de pression en oxygène allant de 800 à 1000°C et de  $10^{-20}$  Pa à la pression atmosphérique [23, 24],
- la thermogravimétrie, pour des domaines de température variant de 750 à 1500°C et des pressions en oxygène de  $10^{-22}$  à  $10^3$  Pa pour les températures les plus élevées [25].

Les résultats expérimentaux ont montré une dépendance de la grandeur suivie (conductivité électrique ou masse, proportionnelle à la concentration en lacunes d'oxygène présentes dans la cérine) vis-à-vis de la pression en oxygène en puissance -1/4 ou -1/5 au lieu des -1/6 attendus. Cette différence s'explique par la présence d'impuretés de type calcium ( $Ca^{2+}$ ) dans le dioxyde de cérium, celui-ci étant décrit par le modèle de défauts ponctuels précédemment exposé [24].

Ces études sur les défauts ponctuels de la cérine ont également permis d'estimer l'enthalpie standard de l'équilibre (1.1). Elle est de l'ordre de 4,98 eV [23].

### I.A.3. Stabilité thermique structurale

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, la cérine est un oxyde sous-stoechiométrique en oxygène. Sous de très faibles pressions d'oxygène (en dessous de  $10^{-3}$  Pa), elle peut se rencontrer sous d'autres formes que la structure cubique faces centrées [26, 27].

La figure 1.2 représente le réseau des courbes de pression d'oxygène en fonction de l'écart à la stoechiométrie du dioxyde de cérium pour des températures fixées [26].

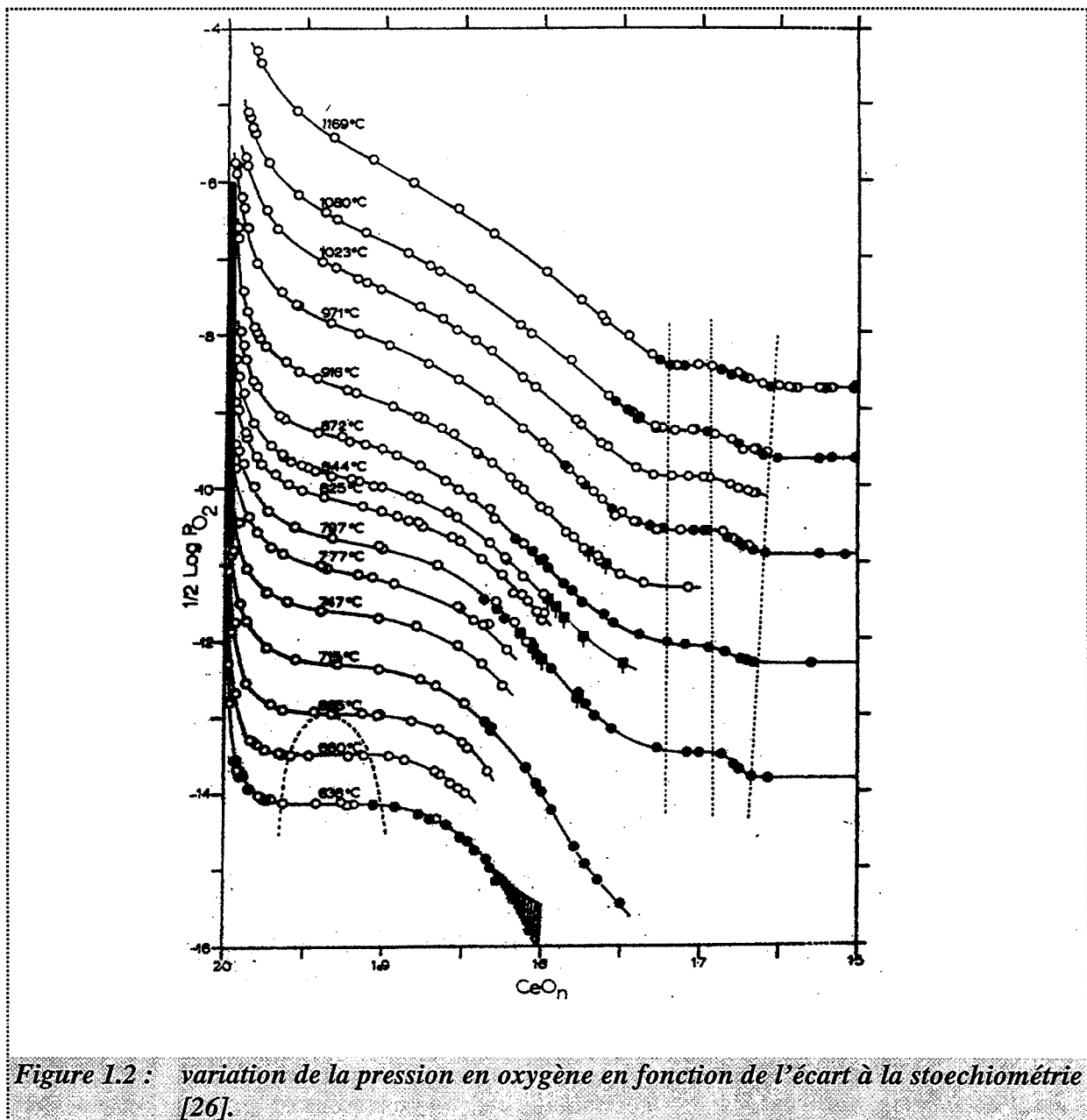


Figure 1.2 : variation de la pression en oxygène en fonction de l'écart à la stoechiométrie [26].



Dans nos conditions expérimentales (pression en oxygène supérieure à 100 Pa et température supérieure à 400°C), la stoechiométrie de la cérine est proche de 2 et donc la structure est toujours de type cubique faces centrées.

## I.B. Les solutions solides de zirconium dans la cérine

---

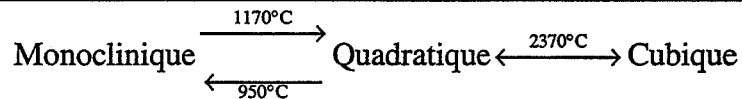
Après une description du diagramme de phase du système  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ , qui permettra de situer le domaine de fraction molaire cationique en zirconium étudié, les défauts ponctuels intrinsèques seront précisés.

### I.B.1. Diagramme de phase

---

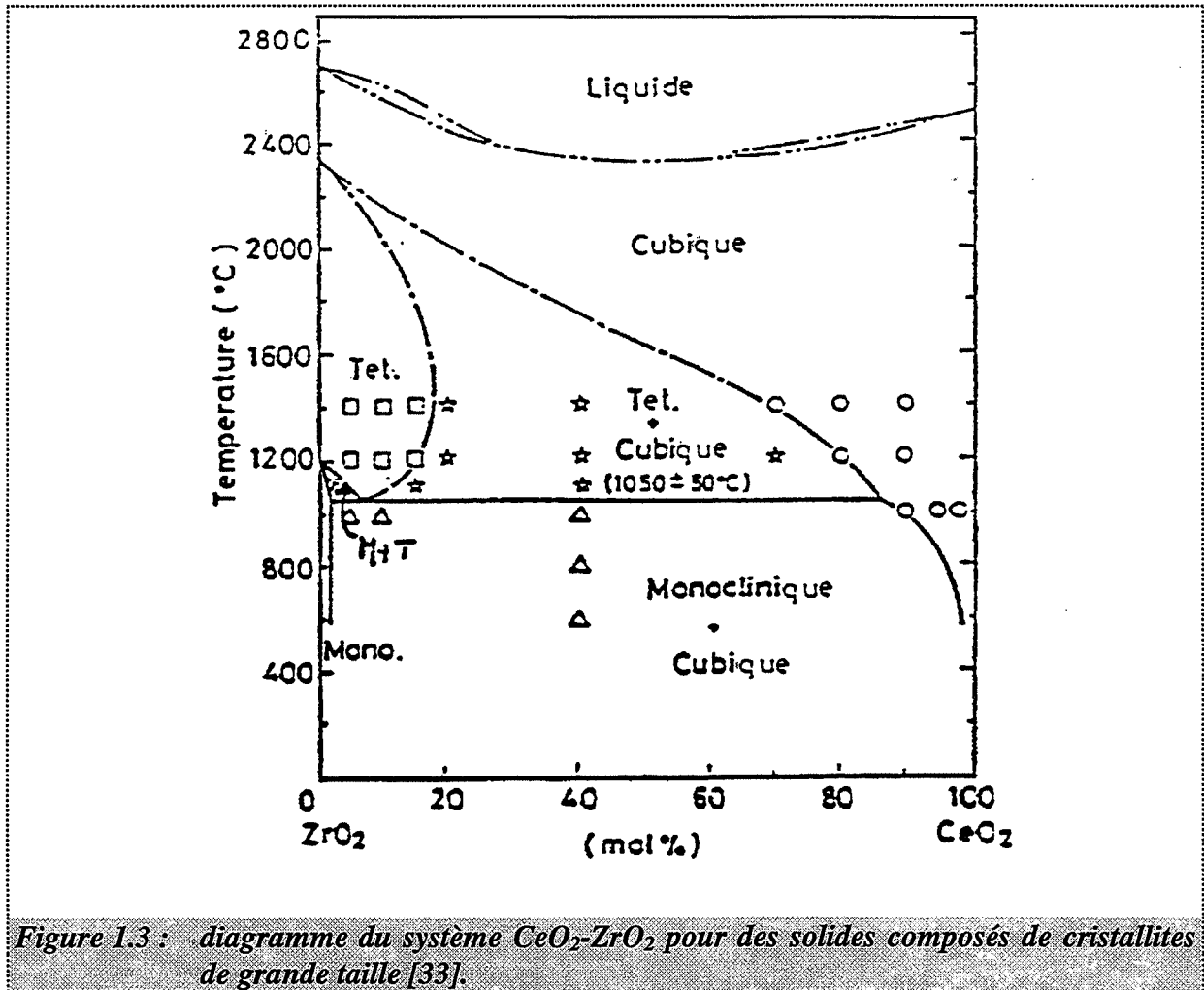
Les premières études sur le système  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  sont dues à Passerini [28] ainsi qu'à Duwez et Odell [29]. Depuis, beaucoup de recherches ont été menées sur ce binaire qui se révèle difficile à étudier pour les deux raisons principales suivantes :

- les très longues cinétiques de diffusion des cations d'une matrice dans l'autre, particulièrement à basse température (inférieure à 1200°C),
- le polymorphisme du dioxyde de zirconium, du fait de l'existence de trois variétés cristallines de zircone dont la stabilité avec la température est la suivante [30] :



La phase quadratique peut exister à basse température (inférieure à 1000°C) si les conditions de stabilité des cristaux sont modifiées par l'apport d'un terme d'énergie de surface non négligeable dans l'enthalpie libre [31]. Ainsi, en dessous d'un diamètre critique des cristallites, égal à 10 - 30 nm pour des températures comprises entre l'ambiante et 900°C, la zircone se trouve sous forme quadratique tandis que la forme monoclinique se rencontre pour des zircons composés de cristallites dont le diamètre est supérieur au diamètre critique [30].

Nous présentons en figure 1.3 le diagramme de stabilité dû aux travaux de Yoshimura et coll [32] et de Tani et coll [33]. Il représente le comportement de poudres constituées de grosses cristallites d'après le mode de fabrication des échantillons à haute température. Ce diagramme, longtemps remis en question [28, 29, 34, 35] est maintenant admis [36].



Le diagramme de stabilité présenté en figure 1.4 est valable pour des solides composés de petites cristallites, ce qui correspond à notre cas. Il est dû aux travaux de Yashima et coll. [36-40]. Il diffère du diagramme précédent, pour des températures inférieures à  $1200^\circ C$ , sur les deux points suivants :

- dans la partie riche en zirconium du système  $CeO_2-ZrO_2$ , le domaine monoclinique de la solution solide de cérium dans la zircone est plus étendu [36],

- dans la partie riche en cérium, trois solutions solides de zirconium dans la cérine de forme cubique puis quadratique, notées  $t'$  et  $t''$ , se rencontrent successivement.  $t'$  a été mise en évidence par Meriani et coll. [41, 42] et  $t''$  par Yashima et coll. [39]. Ces deux formes sont difficiles à différencier de la structure cubique. Elles en diffèrent par un déplacement des atomes d'oxygène et un rapport des paramètres de maille  $c/a$  très légèrement supérieur à 1 pour la forme  $t'$  et égal à 1 pour la forme  $t''$ . Cette dernière phase se distingue de la forme cubique avant tout par spectroscopie Raman [39].

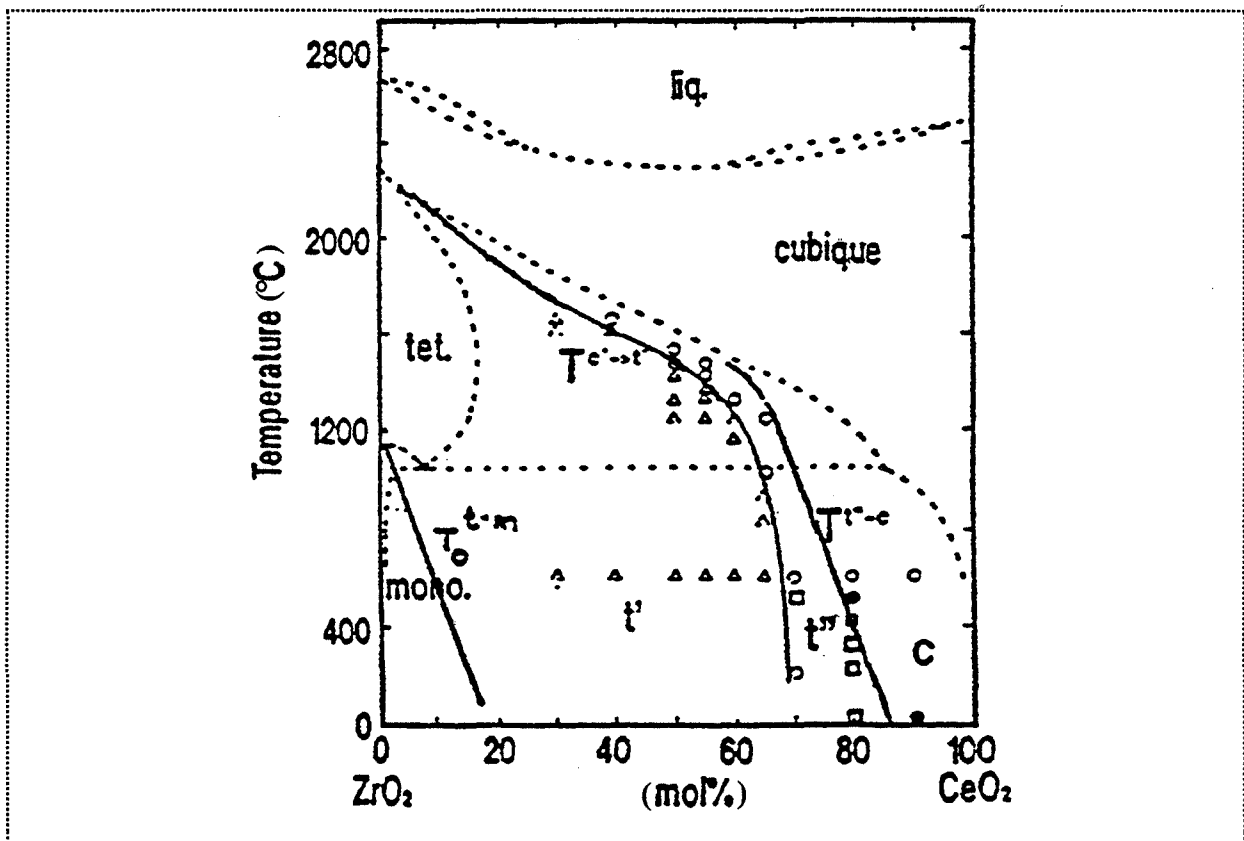


Figure 1.4 : diagramme de stabilité du système  $CeO_2-ZrO_2$  pour des solides composés de petites cristallites [39].

Toutefois, nous considérerons que  $t''$  est toujours une solution solide de zirconium dans la cérine de structure cubique. Quand la concentration en zirconium,  $x$ , devient supérieure à 0,40, le paramètre de maille  $\frac{c}{a}$  augmentant avec  $x$ , le cliché de diffraction des rayons X d'un échantillon de solution solide est plus cohérent avec un système cristallographique quadratique (forme  $t'$ ) que cubique. Il ne fait pas de doute cependant que la solution solide de zirconium dans la cérine puisse être considérée comme continue tant que la démixtion de la phase zircone n'apparaît pas, c'est-à-dire tant que  $x$  reste inférieur à 0,8, d'après la figure 1.4.

*Remarque : L'existence de deux diagrammes de stabilité pour le système  $CeO_2-ZrO_2$ , selon la taille des cristallites qui composent les solutions, montre que les conditions de stabilité de ces cristallites peuvent, comme dans le cas de la zirconite, être modifiées par l'apport d'un terme d'énergie de surface non négligeable dans l'enthalpie libre.*

## **I.B.2. Défauts ponctuels intrinsèques**

---

Cette partie est consacrée aux solutions solides de zirconium dans la cérine  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  où  $x$  est inférieur à 0,4.

Ces solutions solides sont des semi-conducteurs de type n, sous-stoechiométriques en oxygène [43]. Les ions zirconium  $Zr^{4+}$  (rayon moyen 0,080 nm [18]) se placent en substitution des ions cérium  $Ce^{4+}$  dans le réseau ; ils sont notés  $Zr_{Ce}^x$ .

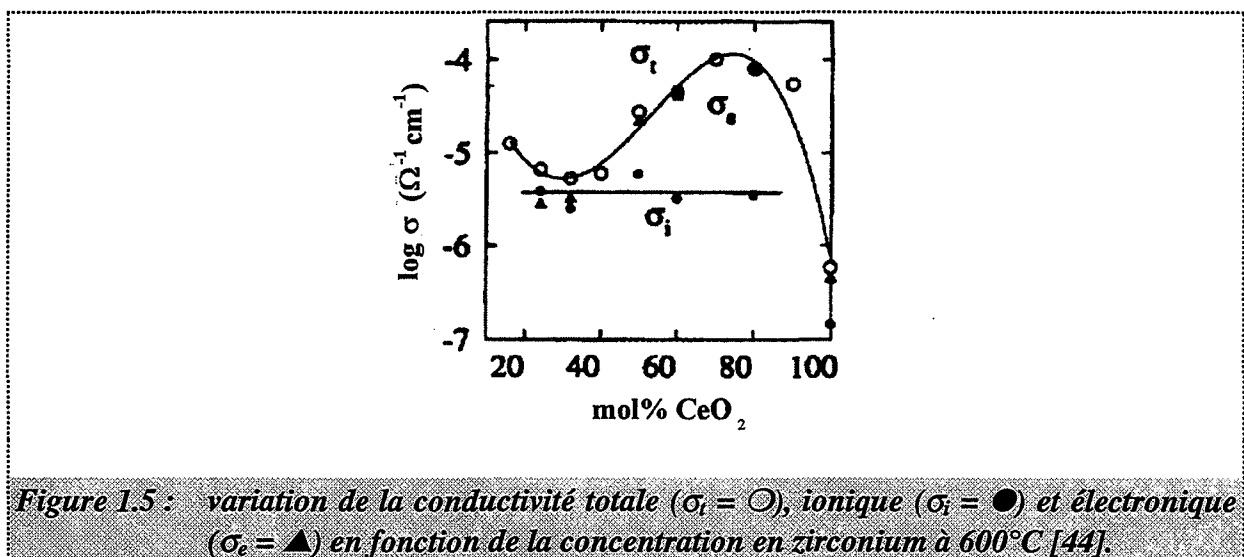
Lorsque ces solutions conservent la structure cristalline cubique de la cérine, il a été envisagé de les décrire par le même modèle de défauts ponctuels que celui utilisé pour le dioxyde de cérium [23,24] (cf. paragraphe I.A.2.). En supposant alors, comme pour la cérine, que les solutions sont idéales, l'équilibre entre le dioxygène gazeux et les solutions solides s'écrit donc toujours selon l'équilibre (1.1) ; l'expression de la concentration en lacunes d'oxygène en fonction de la pression en oxygène est alors également de la forme :

$$\boxed{[V_O^{**}] \propto P_{O_2}^{-1/6} \quad (1.7)}$$

En fait, et contrairement au dioxyde de cérium, les études sur les défauts ponctuels dans les solutions solides de zirconium dans la cérine sont peu nombreuses [7, 43-45].

Des travaux récents en conductivité électrique [44], dans des domaines de température et de pression en oxygène allant de 200 à 1000°C et de  $10^{-1}$  à  $10^5$  Pa respectivement ont montré que :

- la conductivité totale dépend de la pression en oxygène selon une loi puissance, en  $-1/4$  ou  $-1/5$  selon la température (de 650 à 950°C),
- la conductivité des solutions solides est bien plus élevée que celle de la cérine, dans les mêmes conditions de température et de pression (figure 1.4),
- la conductivité ionique, plus faible que la conductivité électrique lorsque la fraction molaire cationique en zirconium des solutions solides reste inférieure à 0,40, est indépendante de  $x$  (figure 1.5),
- la conductivité électronique (ou totale) passe par un maximum pour  $x$  proche de 0,2 (figure 1.5).



La dépendance de la conductivité vis-à-vis de la pression en oxygène selon une loi puissance en  $-1/4$  ou  $-1/5$  au lieu des  $-1/6$  attendus avec le modèle choisi pour décrire les solutions, est expliquée par les auteurs de la même façon que dans la cérine, par la présence d'impureté de type calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ).

Les variations de la conductivité électrique avec la concentration en zirconium sont expliquées par une mobilité accrue des porteurs de charges et un mécanisme de conduction différent de celui de la cérine.

La plus grande mobilité des porteurs de charges n'est pas la seule hypothèse possible pour expliquer les variations de la conductivité électrique des solutions. En effet, la conductivité électrique peut être modifiée sans que la mobilité des porteurs de charges ne change, à cause d'une variation des concentrations en défauts.

Lorsque les auteurs appliquent le modèle de défauts ponctuels de la cérine aux solutions solides, la formation de défauts associés n'est pas envisagée. Pourtant, lors de travaux sur la stabilité thermique texturale de la cérine dopée par les ions zirconium (c'est-à-dire des solutions solides de zirconium dans la cérine pour lesquelles  $x$  est inférieur à 0,1). Prin et coll. ont montré que les ions zirconium avaient un effet inhibiteur sur la chute de surface spécifique du dioxyde de cérium [7]. L'introduction d'ions zirconium  $Zr^{4+}$  dans la cérine, qui se placent en substitution des ions cérium  $Ce^{4+}$ , ne modifie pas les concentrations en défauts ponctuels des lacunes d'oxygène,  $[V_O^{**}]$ , et des électrons,  $[Ce'_{Ce}]$ . Ces concentrations varient lorsque, par exemple, la formation de défauts associés est envisagée. Dans notre cas, l'effet inhibiteur sur la perte de surface spécifique des ions zirconium a été attribué à la formation de défauts associés entre les ions zirconium et les ions cérium trivalents, c'est-à-dire les électrons piégés sur les cérium, notés  $(Zr, Ce'_{Ce})'$ . L'équilibre de formation de ce défaut est :



et la constante d'équilibre associée s'exprime par :

$$K_{A_c} = \frac{[(Zr, Ce'_{Ce})']}{[Zr_{Ce}^x][Ce'_{Ce}]} \quad (1.9)$$

si nous considérons que les défauts dans les solutions solides à faible concentration en zirconium forment une solution idéale.

L'ajout de zirconium dans la cérine modifiant ses propriétés électriques, il n'est pas possible de conserver sans changement le modèle de défauts ponctuels du dioxyde de cérium pour

décrire les solutions solides. Ainsi, la formation de défauts de type  $(Zr, Ce'_{Ce})$  dans les solutions où la concentration en zirconium est supérieure à 0,1, est à envisager et à inclure dans le modèle de défauts ponctuels de la cérine.

Dans toutes les études sur les défauts ponctuels des solutions solides de zirconium dans la cérine, les solutions sont considérées comme ayant un comportement idéal. Cette hypothèse, qui est valable lorsque la concentration en zirconium est faible [7], ne se justifie plus lorsque la concentration en zirconium atteint des valeurs élevées, comme c'est le cas dans les études de conductivité [44-46]. Il semble alors plus judicieux de décrire les solutions par un autre modèle thermodynamique. C'est d'ailleurs ce qui a déjà été fait par certains auteurs, qui cherchaient à retrouver par le calcul les limites du diagramme de stabilité du système  $CeO_2-ZrO_2$  [47,48]. Ils ont essayé, en vain, de décrire les solutions par un modèle pseudo-binaire de solution régulière, appliqué aux ions cérium et zirconium tétravalents,  $Ce^x_{Ce}$  et  $Zr^x_{Ce}$ . Ce modèle conduit à un diagramme de stabilité symétrique par rapport à une concentration en zirconium de 0,5, incompatible avec les limites du diagramme expérimental (figures 1.3 et 1.4).

Ainsi, il apparaît que les défauts ponctuels dans les solutions solides de zirconium dans la cérine sont encore mal définis.

## **I.C. Conclusion**

---

Le dioxyde de cérium et les solutions solides  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  sont des semi-conducteurs de type n, sous-stoechiométriques en oxygène. La cérine est de structure cubique tandis que les solutions solides peuvent être considérées comme de structure cubique tant que x reste inférieur à 0,4.

Les défauts ponctuels de la cérine ont été largement étudiés par thermogravimétrie ou conductivité électrique et sont bien connus : il s'agit des électrons piégés sur les ions cérium ou ions  $Ce^{3+}$  notés  $Ce'_{Ce}$  et des lacunes d'oxygène,  $V_O^{**}$ . Peu d'études sont disponibles sur les solutions solides riches en zirconium. Aucune étude systématique, à notre connaissance, n'a

été réalisée sur les solutions afin de connaître le modèle thermodynamique pouvant les décrire au mieux.

## **II. Etude de l'évolution texturale des oxydes**

---

L'étude de la stabilité texturale du dioxyde de cérium pur et faiblement dopé par des ions zirconium a été réalisée par Prin et coll. [7-10]. Elle s'inscrivait dans la continuité de l'étude plus générale du préfrittage des oxydes de grande surface spécifique et en reprenait la démarche.

Avant de rappeler les résultats de ces travaux, il est indispensable de présenter la méthode générale d'étude du préfrittage des oxydes, méthode qui sera appliquée à l'étude du grossissement de grains des solutions solides de zirconium dans la cérium au chapitre 4.

### **II.A. Démarche générale de l'étude du préfrittage des oxydes**

---

#### **II.A.1. Mécanisme de chute de surface spécifique**

---

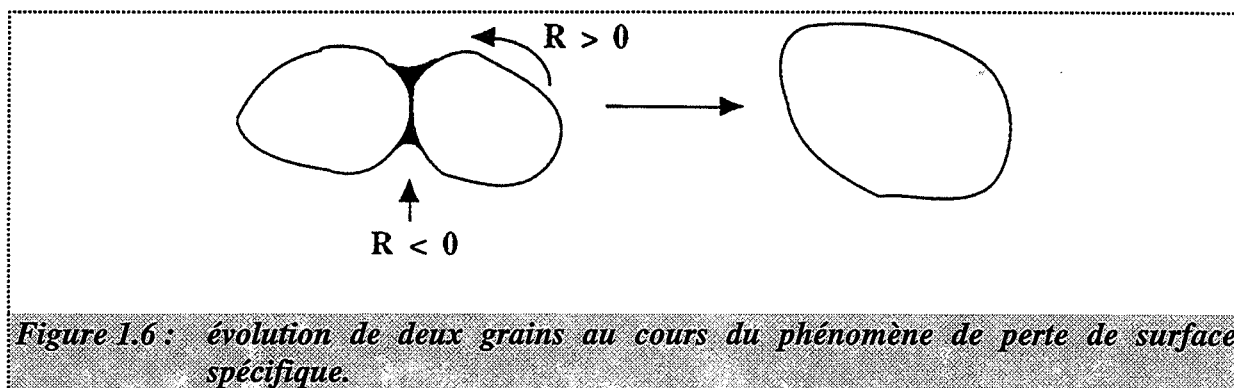
Le mécanisme, de nature physico-chimique, retenu dans cette étude pour décrire le processus du grossissement de grains (ou perte de surface spécifique) dans les oxydes a été élaboré par Hébrard et coll. [12, 13] dans le cas du dioxyde de titane anatase, puis transposé à d'autres oxydes tels que l'alumine [14], le dioxyde de zirconium [15], le dioxyde de cérium [7-10] ou bien encore le titanate de baryum [16].

Dans ce type de mécanisme, une suite d'étapes élémentaires permet de rendre compte du transport d'une unité de construction du solide, de zones à rayon de courbure positif ( $R > 0$  : la surface convexe des grains) vers des zones à rayon de courbure négatif ( $R < 0$  : les cols de croissance dans les zones de raccordement des grains), selon la représentation de la figure 1.6.

Ce transport de matière entraîne un grossissement des grains donc une réduction de la surface spécifique du produit.



Il est dû à l'existence d'un gradient de rayon de courbure à la surface des grains, qui induit un gradient dans les concentrations en défauts ponctuels en équilibre avec l'atmosphère gazeuse des zones à rayon de courbure positif vers des zones à rayon de courbure négatif. Il est à noter que ce modèle ne nécessite aucune hypothèse géométrique : les grains sont de forme quelconque. En contre partie, il ne donne pas la loi d'évolution des dimensions des grains en fonction du temps.



*Figure 1.6 : évolution de deux grains au cours du phénomène de perte de surface spécifique.*

## II.A.2. Méthodologie générale de l'étude cinétique

---

Ce paragraphe présente la démarche qui permet d'obtenir la vitesse d'évolution d'une grandeur caractéristique du grossissement de grains (taille des grains, surface spécifique ...) en fonction des contraintes physico-chimiques (pressions partielles des gaz dans l'atmosphère de calcination, proportion de dopant ou fraction molaire cationique en zirconium dans le cas des solutions solides [7,10]).

Expérimentalement, il est facile d'obtenir des courbes cinétiques comme celles de la figure 1.7 qui donnent les variations d'une grandeur caractéristique du grossissement (ici la surface spécifique) avec le temps de calcination en isotherme (à une température  $T$  fixée) et pour différentes valeurs d'une contrainte physico-chimique  $P_i$ , toutes les autres étant maintenues constantes.

Les courbes continues de la figure 1.7 sont obtenues par ajustement des points expérimentaux à l'aide d'une fonction  $S(t)$  appropriée, par exemple de la forme [9, 10] :

$$S(t) = S_0(1 + At)^n \quad (1.10)$$

où :  $S$  : est la surface spécifique à l'instant  $t$ ,

$S_0$  : est la surface spécifique à l'instant initial, à définir selon le protocole de calcination,

$A, n$  : sont des coefficients qui correspondent à la meilleure corrélation possible pour chaque courbe.

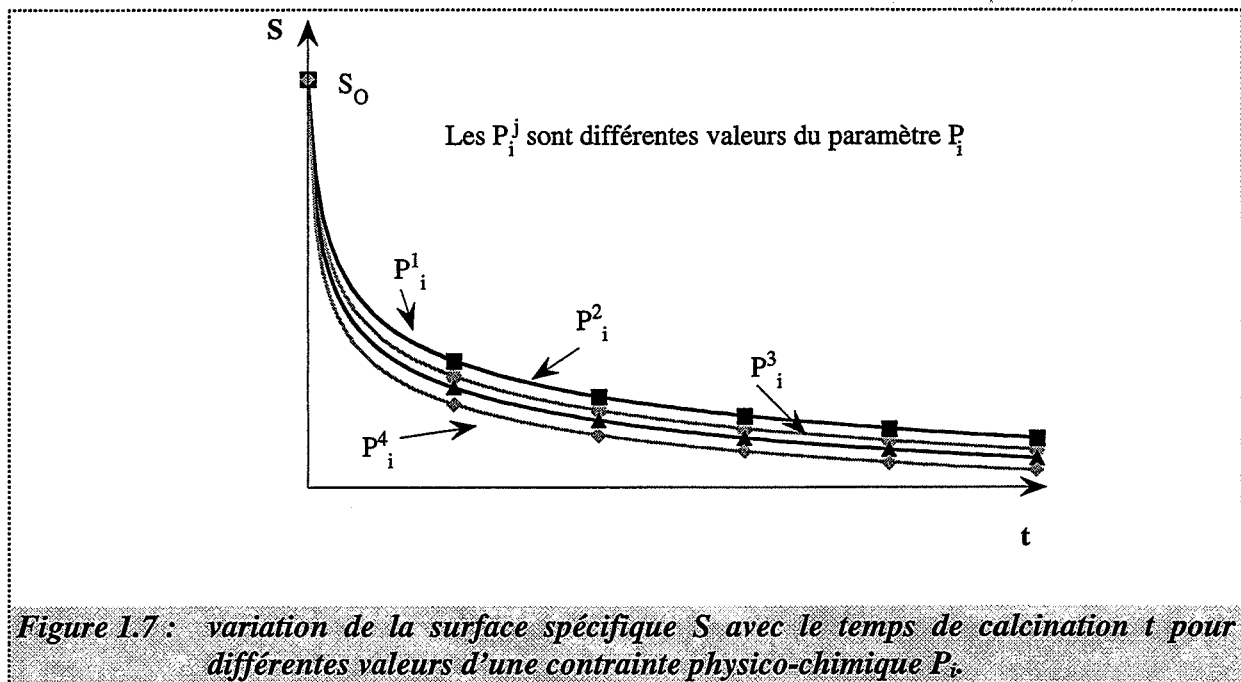


Figure 1.7 : variation de la surface spécifique  $S$  avec le temps de calcination  $t$  pour différentes valeurs d'une contrainte physico-chimique  $P_i$ .

A partir d'une telle fonction  $S(t)$ , par dérivation par rapport au temps  $t$  de calcination, nous obtenons la vitesse expérimentale de chute de surface spécifique, qui s'écrit :

$$\frac{dS}{dt} = nAS_0 \left( \frac{S}{S_0} \right)^{n-1} \quad (1.11)$$

Nous pouvons alors représenter les variations de la vitesse expérimentale  $\frac{dS}{dt}$  en fonction de la surface spécifique (figure 1.8) pour chaque valeur de la contrainte physico-chimique  $P_i$ .

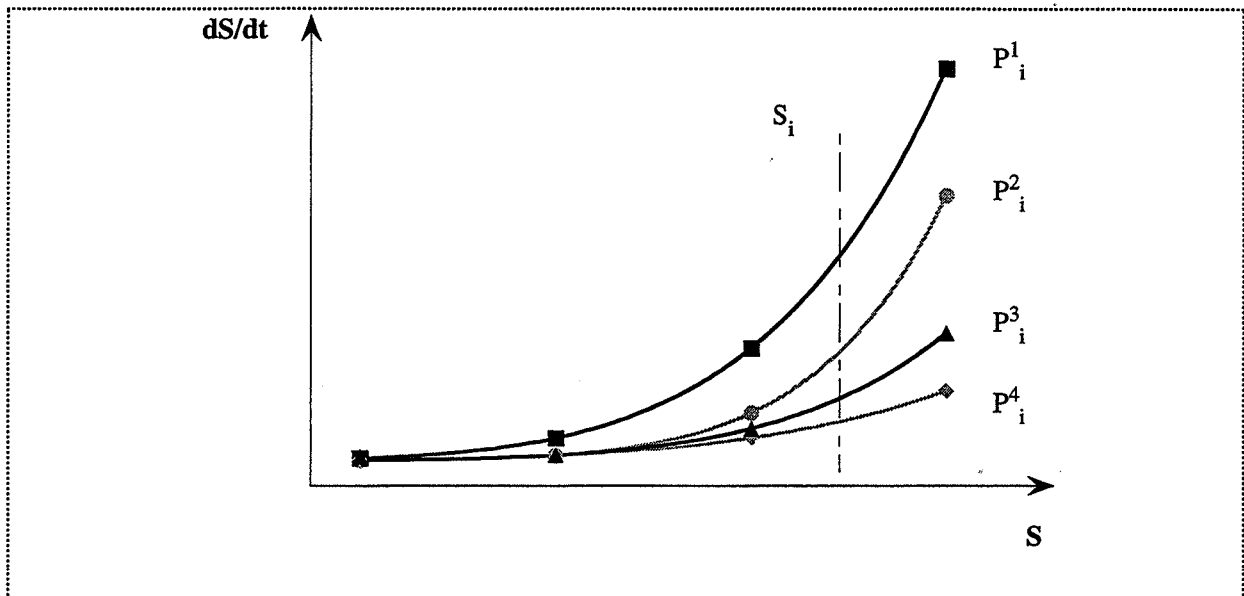


Figure 1.8 : variation de la vitesse de chute de surface spécifique  $dS/dt$  en fonction de la surface spécifique  $S$ , pour différentes valeurs  $P_i^j$  de la contrainte physico-chimique  $P_i$ .

Si nous considérons les ordonnées obtenues sur ce faisceau de courbes pour une valeur donnée de la surface  $S$  (avancement fixé), nous constatons que les variations de la vitesse expérimentale  $\frac{dS}{dt}$  s'obtiennent en fonction de la contrainte physico-chimique  $P_i$ , comme le montre la figure 1.9.

Remarque : Nous pouvons procéder de la même façon pour toutes les contraintes physico-chimiques influant sur le système étudié.

Finalement, l'expression de la vitesse expérimentale est la suivante :

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_s = f(S, P_i, T) \tag{1.12}$$

dans laquelle les différentes variables peuvent être séparées entre elles.

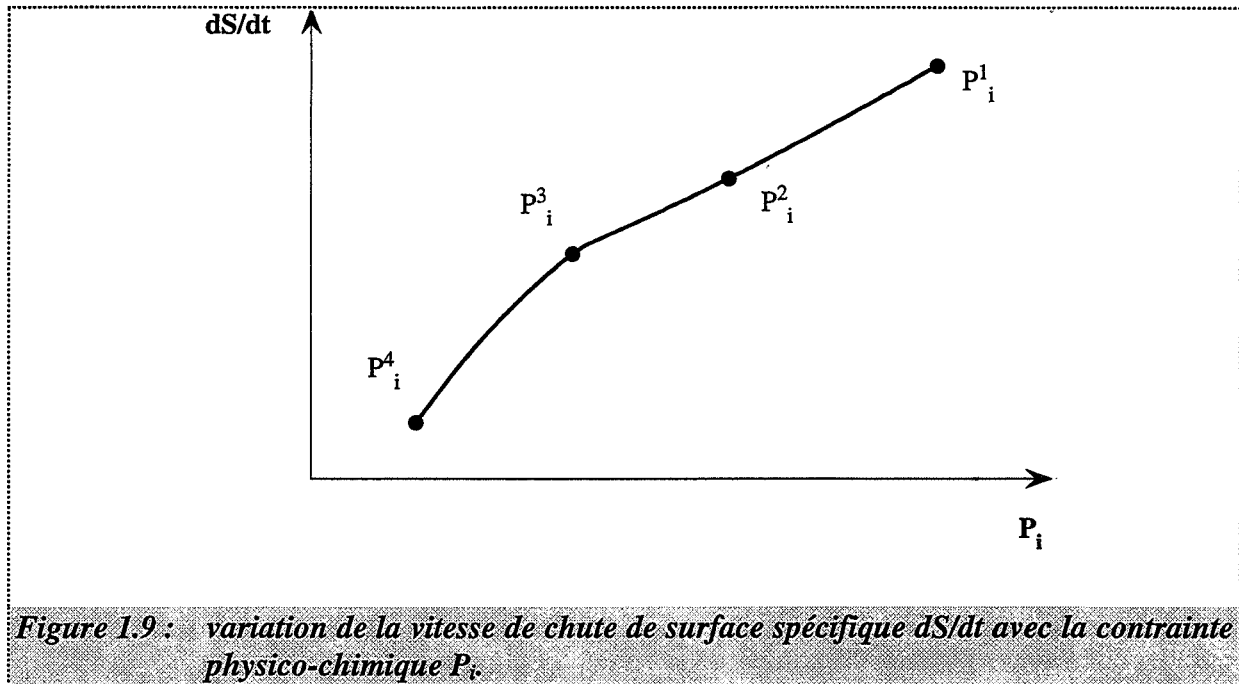


Figure 1.9 : variation de la vitesse de chute de surface spécifique  $dS/dt$  avec la contrainte physico-chimique  $P_i$ .

Ce sont les variations de cette vitesse expérimentale (calculée pour un avancement  $S$  fixé) avec chaque contrainte  $P_i$  qu'il faut comparer aux expressions possibles de la vitesse théorique calculée à partir du mécanisme physico-chimique proposé pour expliquer le grossissement de grains dans l'oxyde étudié.

Comme nous l'avons vu au paragraphe II.A.1., ce mécanisme est constitué d'étapes élémentaires mettant en jeu les défauts ponctuels de l'oxyde et l'atmosphère gazeuse de calcination. Il rend compte du transport d'unités de construction de l'oxyde de zones à rayon de courbure positif vers des zones à rayon de courbure négatif. Il conduit à une vitesse théorique, exprimée par le transport d'unités de construction  $\frac{dN}{dt}$ , où  $N$  est le nombre d'unités de construction transportées par unité de temps ; cette vitesse s'exprime en fonction des contraintes physico-chimiques. Elle est reliée à la vitesse expérimentale  $\frac{dS}{dt}$  par la relation suivante :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS}{dV} \frac{dV}{dN} \frac{dN}{dt} \tag{1.13}$$

où :  $\frac{dS}{dV}$  : est un facteur de forme, constant pour un avancement  $S$  fixé,

$\frac{dV}{dN}$  : est le volume molaire de l'oxyde étudié, donc une constante également.

Plus généralement, nous écrivons que la vitesse expérimentale  $\frac{dS}{dt}$  (réactance, R) est le produit de deux fonctions :

$$R = \varepsilon(r)\phi(P_i) \quad (1.14)$$

dans lequel la fonction  $\varepsilon$ , appelée fonction spatiale, ne dépend que de la géométrie du système à l'instant considéré (ici nous avons :  $\varepsilon(r) = \frac{dS}{dV} \frac{dV}{dN}$ ) et  $\phi$ , appelée réactivité, ne dépend que des contraintes physico-chimiques de la réaction ( $\phi(P_i) = \frac{dN}{dt}$ ).

Pour un avancement S donné, la géométrie du système et donc la fonction d'espace sont fixées et la vitesse exprimée par la variation de la surface spécifique (réactance) est directement proportionnelle à celle exprimée par le transport des unités de construction (réactivité). La comparaison entre ces vitesses, la vitesse expérimentale en  $\frac{dS}{dt}$  et la vitesse théorique en  $\frac{dN}{dt}$ , doit donc permettre de valider le modèle physico-chimique.

C'est cette démarche qui avait été adoptée lors de l'étude de la stabilité thermique texturale du dioxyde de cérium pur et légèrement dopé.

Dans notre cas, pour obtenir les variations de la vitesse en fonction de la concentration en zirconium, x, il sera nécessaire de s'assurer que la fonction spatiale ne varie pas d'une composition en zirconium à une autre.

## **II.B. Stabilité thermique texturale du dioxyde de cérium non dopé**

---

Nous résumons ici les travaux de Prin et coll. sur la stabilité thermique texturale du dioxyde de cérium non dopé [8-10].

### **II.B.1. Résultats expérimentaux**

---

Sur la poudre de dioxyde de cérium étudiée, deux processus distincts de préfrittage avaient pu être identifiés et analysés séparément : la perte de surface microporeuse et le grossissement des cristallites [8-10]. Pour chacun des deux processus, l'effet de la composition de l'atmosphère gazeuse avait été mis en évidence. Dans notre cas, nous nous intéressons uniquement à la perte de surface spécifique résultant du grossissement des cristallites, la microporosité ayant été éliminée des produits.

L'étude de ce grossissement avait été menée à 670°C, dans un four en atmosphère dynamique. Après analyse des gaz émanants lors d'une thermodésorption du dioxyde de cérium [10], il avait été choisi de fixer les pressions partielles en vapeur d'eau et oxygène dans l'atmosphère de calcination. Le diamètre des grains avait été retenu comme paramètre caractérisant le grossissement [8-10].

L'étude avait été conduite selon la méthodologie présentée au paragraphe II.A.

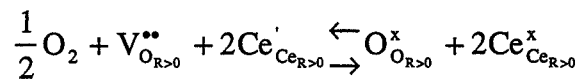
Elle a montré que la vitesse de grossissement de grains de la cérine dépend de la pression partielle en oxygène de l'atmosphère de calcination : l'oxygène ralentit le grossissement. Son effet a pu être quantifié : la vitesse expérimentale de croissance des grains, pour un avancement donné, est proportionnelle à la pression partielle en oxygène selon une loi puissance en  $-1/6$  ( $P_{O_2}^{-1/6}$ ) [9,10]. Un modèle, présenté au paragraphe suivant, a été proposé pour rendre compte du grossissement des grains de cérine.

## II.B.2. Modèle physico-chimique du grossissement de grains

Le mécanisme proposé par Hébrard [12, 13] dans le cas du dioxyde de titane anatase, rendant compte de l'effet catalytique de la vapeur d'eau, a été adapté au cas de la cérine.

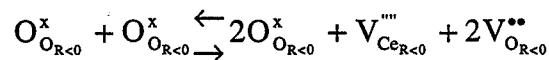
Il est composé de six étapes élémentaires et fait intervenir les défauts ponctuels intrinsèques de la cérine [9, 10] :

- ❶ Adsorption de dioxygène dans les zones à rayon de courbure positif :

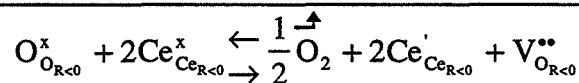


- ❷ Diffusion des ions oxygène  $O_O^x$  des zones à rayon de courbure positif vers les zones à rayon de courbure négatif et des lacunes d'oxygène  $V_O^{**}$  ainsi que des électrons  $Ce'_{Ce}$  en sens inverse.

- ❸ Création de lacunes dans les zones à rayon de courbure négatif :

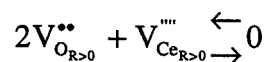


- ❹ Désorption de dioxygène dans les zones à rayon de courbure négatif :



- ❺ Diffusion des ions cérium  $Ce^x_{Ce}$  des zones à rayon de courbure positif vers les zones à rayon de courbure négatif et des lacunes de cérium  $V_{Ce}^{''''}$  en sens inverse.

- ❻ Annihilation des lacunes dans les zones à rayon de courbure positif :



La combinaison linéaire des étapes de diffusion et des équations quasi chimiques (en multipliant la première et la quatrième par 2) conduit au bilan suivant :

$$\text{Ce}_{\text{CeR}>0}^x + 2\text{O}_{\text{OR}>0}^x = \text{Ce}_{\text{CeR}<0}^x + 2\text{O}_{\text{OR}<0}^x \quad (1.15)$$

Cette équation-bilan traduit bien le transport d'une unité de construction d'une zone à rayon de courbure positif vers une zone à rayon de courbure négatif.

Ce mécanisme de transport de matière permet de rendre compte des variations expérimentales de la vitesse de grossissement des grains, proportionnelle à la pression en oxygène en  $P_{\text{O}_2}^{-1/6}$ .

En effet, la loi de vitesse théorique déduite de ce mécanisme, en supposant que :

- les défauts dans la cérine forment une solution solide idéale,
- l'étape limitante du processus de perte de surface est la diffusion de l'oxygène couplée à celles des électrons (c'est-à-dire l'étape 2 infiniment lente par rapport aux autres, prise loin de l'équilibre, toutes les autres étapes étant considérées comme étant toujours à l'équilibre),
- le calcul de la concentration en défauts dans la cérine se fait en se plaçant, dans l'équation d'électroneutralité, dans le cas de Brouwer [49] suivant :

$$2[\text{V}_\text{o}^{\bullet\bullet}] = [\text{Ce}'_{\text{Ce}}] \quad (1.5)$$

est une fonction de la pression en oxygène en  $P_{\text{O}_2}^{-1/6}$ .

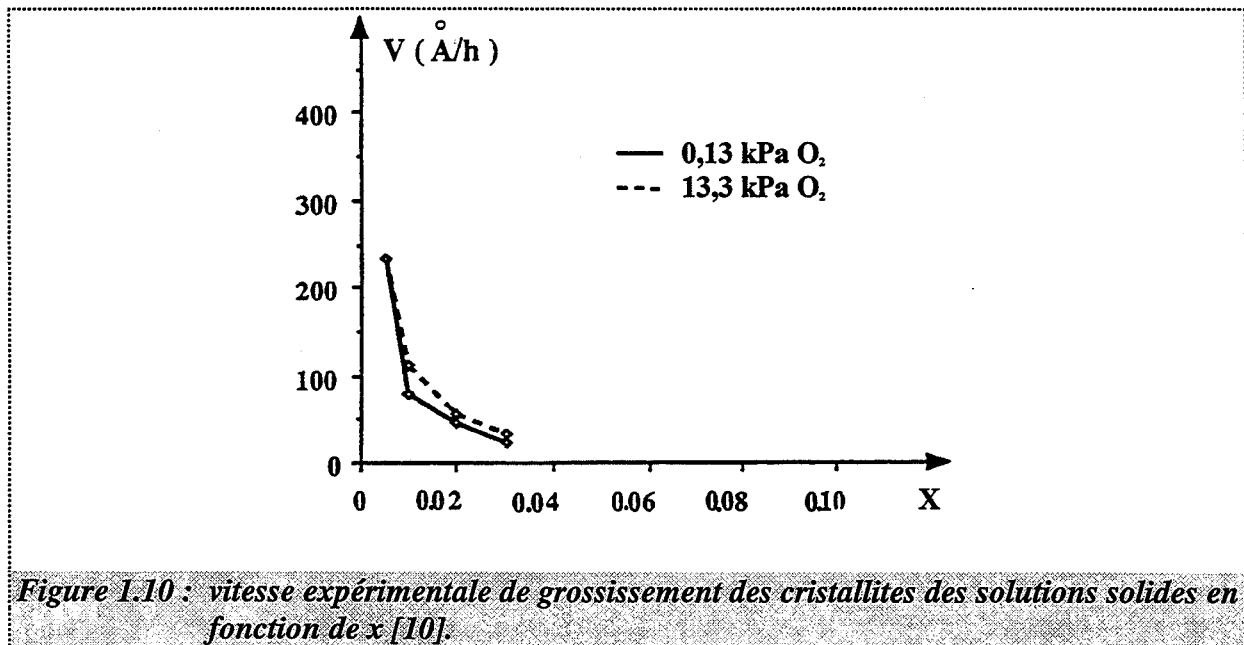
Ainsi, ce modèle permet d'expliquer le grossissement de grains dans la cérine pure. Il a également été validé dans le cas de la cérine dopée par différents cations tels que :  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  ou  $\text{Si}^{4+}$ .



## II.C. Stabilité thermique texturale des solutions solides de zirconium dans la cérine $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ , où $x$ est inférieur à 0,4

L'addition de dopants dans la cérine (concentration inférieure à 0,1) a pour effet de modifier la vitesse de grossissement de grains sans toutefois introduire de nouveaux phénomènes [7-10]. Par exemple, les cations aluminium  $Al^{3+}$  ou lanthane  $La^{3+}$  ralentissent le processus de perte de surface tandis que le calcium  $Ca^{2+}$  l'accélère. La modélisation du grossissement des cristallites tient compte de ces ajouts par l'intervention de nouveaux défauts constitués par le cation étranger en substitution du cation cérium  $Ce^{4+}$ , associé ou non aux lacunes d'oxygène et aux électrons de la cérine.

L'effet de l'ajout d'ions zirconium  $Zr^{4+}$  dans la cérine sur sa chute de surface spécifique a été étudié par Prin et coll. pour une faible concentration en zirconium ( $x \leq 0,03$ ) [7, 10]. Expérimentalement, l'étude a été réalisée dans les mêmes conditions que celle sur la cérine non dopée. Il a été alors possible d'accéder aux variations de la vitesse expérimentale de grossissement de grains en fonction de la fraction cationique en zirconium,  $x$  (figure 1.10), pour deux valeurs de la pression partielle en oxygène.



L'effet inhibiteur des ions zirconium sur la perte de surface spécifique du dioxyde de cérium a été ainsi mis en évidence. Par l'intervention d'un nouveau défaut, le défaut associé

$(Zr, Ce'_{Ce})'$ , déjà évoqué au paragraphe I.B.2., le mécanisme de grossissement de grains de la cérine rend compte de la chute de surface dans les solutions solides de zirconium dans la cérine à faible concentration en zirconium. En effet, en considérant que :

- ☛ les solutions solides ont un comportement idéal,
- ☛ l'étape limitante du processus de perte de surface est la diffusion des lacunes de cérium (étape ⑤),
- ☛ le calcul des concentrations en défauts dans la solution s'effectue en supposant que, dans l'équation d'électroneutralité :

$$2[V_O^{**}] = [Ce'_{Ce}] + [(Zr, Ce'_{Ce})'] + 4[V_{Ce}^{''''}] \quad (1.16)$$

nous sommes dans le cas de Brouwer :

$$2[V_O^{**}] = [(Zr, Ce'_{Ce})'] \quad (1.17)$$

la loi de vitesse théorique déduite de ce mécanisme est une fonction de la concentration en zirconium,  $x$ , continûment décroissante, de la forme :

$$J_{V_{Ce}^{''''}} = 2^{4/3} \frac{D_{V_{Ce}^{''''}}}{l(r)} K_S K_{A_e}^{-4/3} K_e^{-2/3} x^{-4/3} (1-x)^{-4/3} P_{O_2}^{1/3} \quad (1.18)$$

- avec :
- $K_S$  : constante d'équilibre de l'étape ③ du mécanisme,
  - $K_e$  : constante d'équilibre de l'étape ④,
  - $K_{A_e}$  : constante d'équilibre de la formation du défaut associé (1.9).

Cette loi permet de retrouver les variations de la vitesse expérimentale en fonction de  $x$ .

Dans le cas des solutions solides à forte concentration en zirconium, aucune étude systématique n'a été menée sur la stabilité thermique texturale. Les études réalisées [50-53] comparent entre elles des solutions solides dont la surface spécifique initiale n'est pas identique et concluent à un effet inhibiteur du zirconium sur la vitesse de chute de surface spécifique des solutions solides. Les travaux de Fajardie et coll. [53], réalisés sur des poudres de même provenance que les nôtres, vont dans ce sens. Une cérique et trois solutions solides ( $x = 0,135, 0,235$  et  $0,300$ ) ont été traitées sous air à différentes températures comprises entre  $400$  et  $1000^{\circ}\text{C}$ . Leurs surfaces initiales sont respectivement de  $144, 136, 179$  et  $188 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . A  $900^{\circ}\text{C}$ , elles ne sont plus que de  $10, 15, 20$  et  $28 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . En ne tenant pas compte des différences de surfaces initiales, ce qui n'est pas correct, il apparaît alors que le zirconium a un effet stabilisateur sur la perte de surface spécifique des solutions solides. Une étude systématique sur l'influence des ions zirconium sur la stabilité thermique texturale des solutions solides s'impose donc.

## **II.D. Conclusion**

---

L'évolution texturale au cours d'une calcination de la cérique et des solutions solides, notées  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ , où  $x$  est inférieur à  $0,03$  a déjà été étudiée. Il a ainsi été mis en évidence expérimentalement, un effet ralentisseur de l'oxygène gazeux et un effet inhibiteur des ions zirconium sur la chute de surface spécifique de ces oxydes. Un mécanisme de grossissement de grains, modélisant le processus de perte de surface, a été élaboré.

Aucune étude systématique et quantitative sur la stabilité thermique texturale des solutions solides à concentration en zirconium élevée n'a été menée à ce jour.

## **III. Conclusion du chapitre**

---

Le dioxyde de cérium pur et dopé par les ions zirconium ( $x \leq 0,03$ ) a fait l'objet de nombreuses études tant sur le plan des défauts ponctuels que de la stabilité thermique texturale. Il n'en est pas de même pour les solutions solides de zirconium dans la

cérine,  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ,  $x$  étant compris entre 0,04 et 0,4. Des travaux ont essayé vainement de décrire ces solutions par le modèle de défauts ponctuels de la cérine présenté au paragraphe I.A.2. Aucune étude fondamentale n'est disponible sur la stabilité thermique texturale de ces solutions.

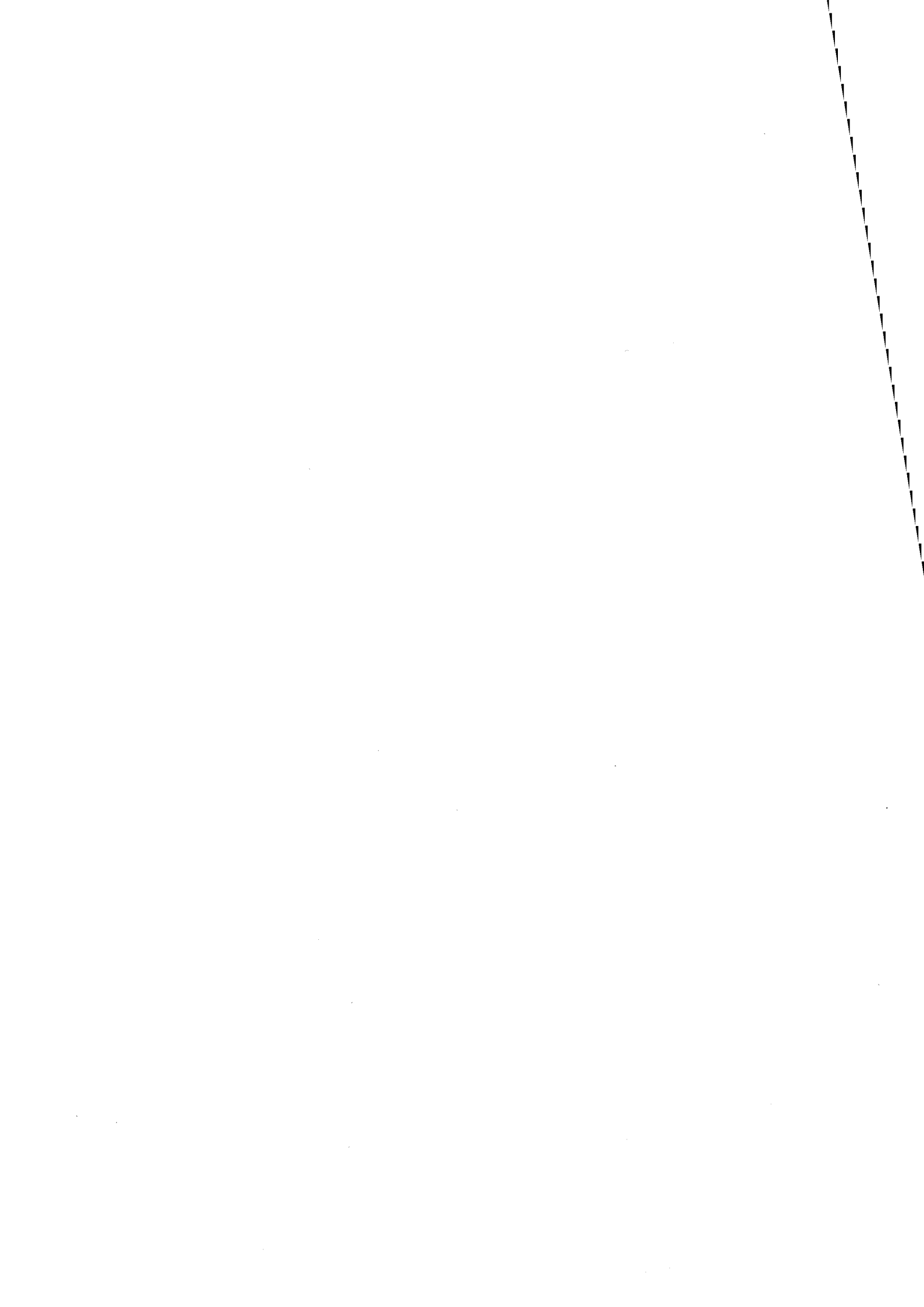
Dans tous les cas, ces solutions sont considérées comme idéales du point de vue thermodynamique. Pourtant cette hypothèse ne se justifie pas car les concentrations en zirconium des solutions utilisées sont très élevées. D'autres modèles thermodynamiques seraient plus appropriés pour décrire leur comportement.

Ainsi, nous nous proposons d'étudier, pour des fractions molaires cationiques en zirconium allant jusqu'à 0,4 :

- l'équilibre thermodynamique entre le dioxygène gazeux et les solutions solides, afin de mieux connaître les défauts ponctuels des solutions et leur comportement,
- la cinétique de chute de surface spécifique (grossissement des cristallites) des solutions.

Auparavant, nous présentons (chapitre 2) les caractérisations des poudres utilisées.







## CHAPITRE 2

### Caractérisation des oxydes étudiés

*Au cours de cette étude, nous travaillons sur sept produits : le dioxyde de cérium et six solutions solides de zirconium dans la cérine dont les fractions molaires cationiques en zirconium,  $x$ , sont les suivantes : 0,09, 0,14, 0,19, 0,25, 0,32 et 0,36. Ces poudres sont fournies par la société Rhône-Poulenc. Pour des raisons de confidentialité, les modes de synthèse ne sont pas décrits. L'exactitude de la concentration en zirconium de chaque solution a été vérifiée par le fabriquant.*

*Cette partie présente les résultats de caractérisation des oxydes après précalcination à 650°C. La nécessité de ce prétraitement est tout d'abord justifiée par une étude texturale des poudres initiales.*



## I. Les poudres initiales

---

### I.A. Mise en évidence de la microporosité

---

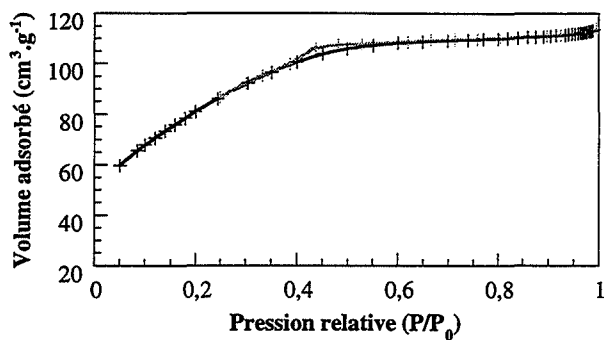
Les isothermes d'adsorption-désorption de la cérine et des solutions solides initiales ont été déterminées à la température d'ébullition de l'azote (-196°C) (annexe 1). A partir de ces isothermes, en utilisant diverses méthodes de traitement (annexe 2), nous avons caractérisé le type de porosité de chacun des oxydes et déterminé leur surface spécifique.

Nous rappelons que le domaine des micropores correspond à des pores de diamètre inférieur à 2,5 nm, celui des mésopores à des pores dont le diamètre est compris entre 2,5 nm et 50 nm et celui des macropores à des pores de diamètre supérieur à 50 nm [54].

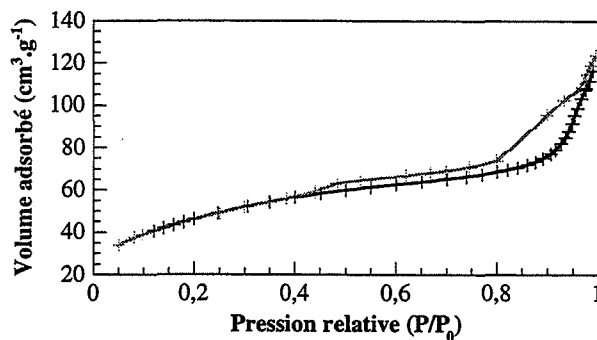
Les isothermes ainsi que les diagrammes  $\alpha$  et les distributions du volume poreux en fonction de la taille des pores sont présentés sur les figures 2.1 à 2.3 respectivement.

Les diagrammes  $\alpha$  (annexe 2) permettent, d'après leur forme, de déterminer le type de porosité du produit étudié. Dans notre cas (figure 2.2), les oxydes contiennent tous de la microporosité. La pente de la droite 1 permet d'estimer la surface spécifique totale,  $S_{\alpha}$ , de la poudre : elle est toujours supérieure à la surface estimée par la méthode BET,  $S_{BET}$  (annexe 2), signe que les produits étudiés contiennent de la microporosité (tableau 2.1). La pente de la droite 2 permet d'estimer la surface développée par les pores de paramètre  $\alpha$  inférieur à  $\alpha_1$ ,  $S_{micro}$ . En supposant que les pores sont en fente, il est possible d'estimer leur largeur moyenne (annexe 2) : elle est comprise entre 0,6 et 2,5 nm. Nous nous trouvons bien dans le domaine des micropores. L'ordonnée à l'origine de la droite 2 donne le volume adsorbé dans les micropores,  $V_{micro}$  (tableau 2.1). Enfin, à partir de la droite 3, il est possible d'obtenir la part de la surface spécifique qui n'est pas développée par des pores.

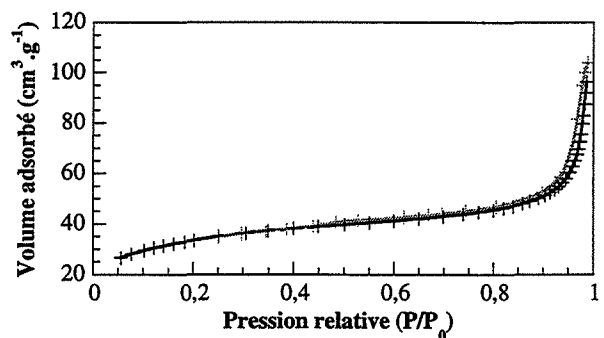
La présence de microporosité dans les oxydes est confirmée par l'étude des isothermes (figure 2.1). En effet, le volume adsorbé pour de faible pression relative ( $P/P_0 < 0,1$ ) est important : 60 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> pour la cérine (figure 2.1a) et environ 30 à 40 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> pour les solutions solides.



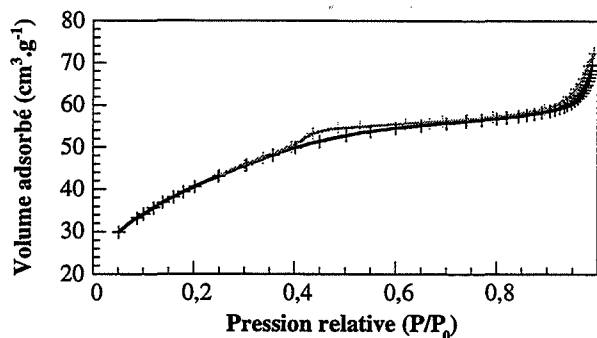
2.1a



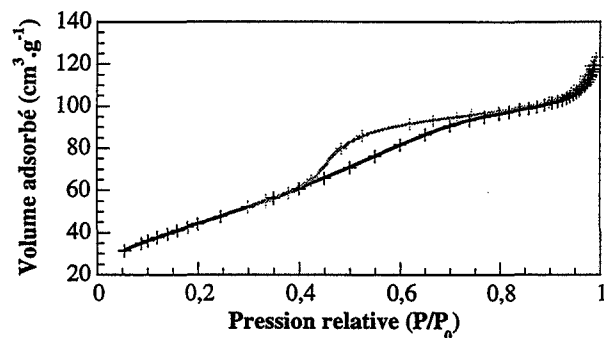
2.1b



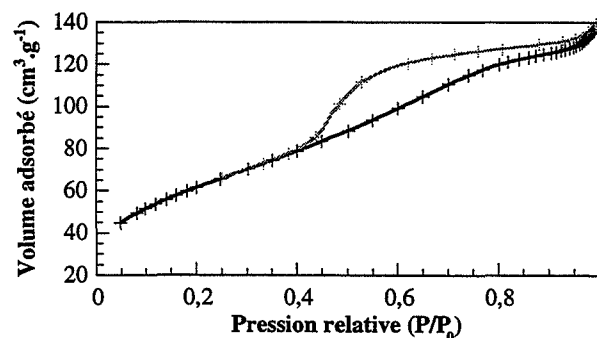
2.1c



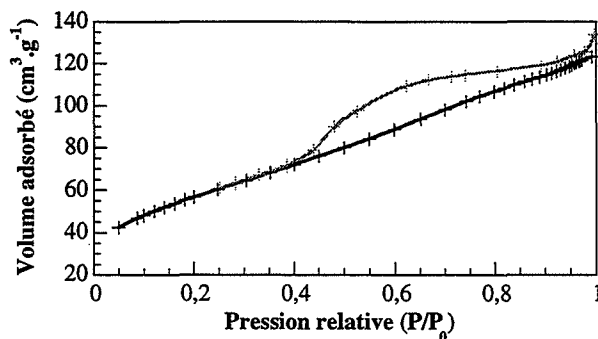
2.1d



2.1e

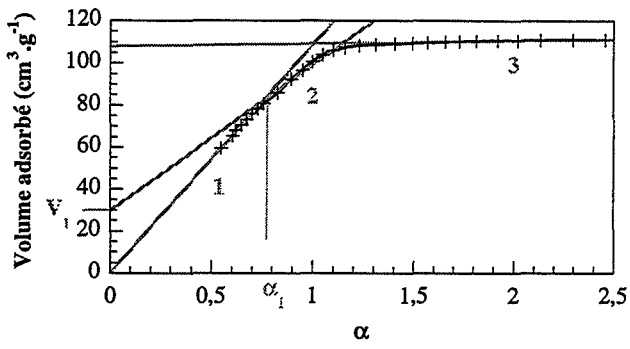


2.1f

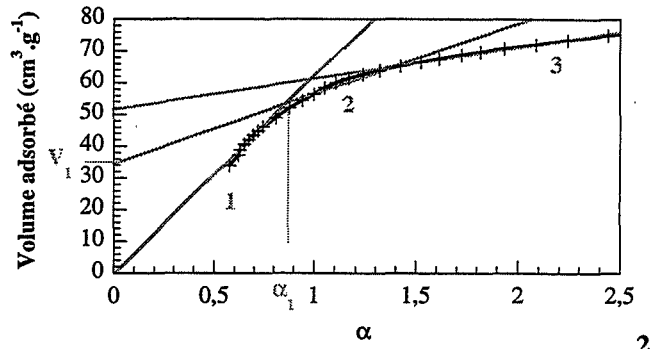


2.1g

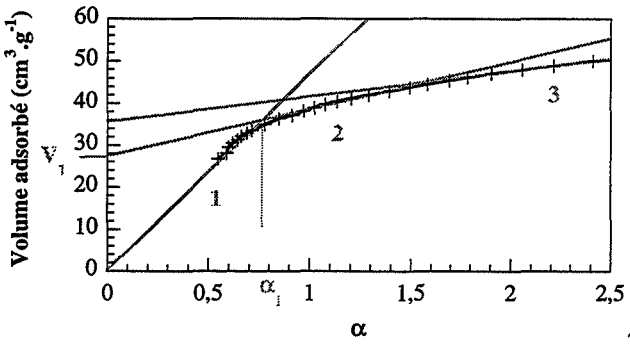
Figure 2.1 : isothermes d'adsorption-désorption de la cérine (a) et des solutions 0,09 (b), 0,14 (c), 0,19 (d), 0,25 (e), 0,32 (f) et 0,36 (g) initiales.



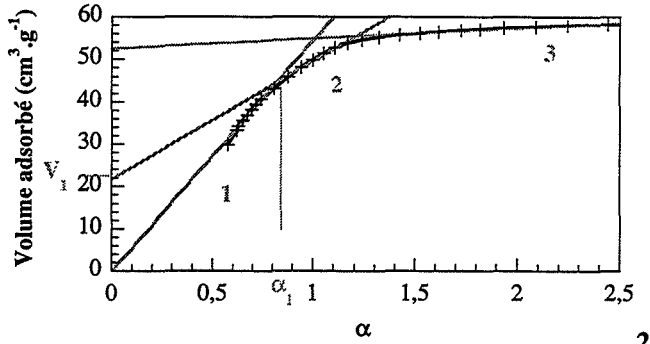
2.2a



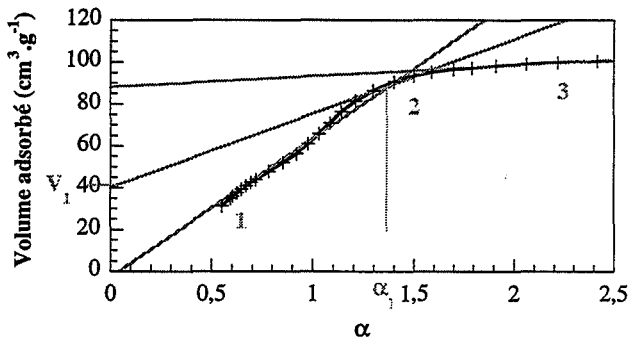
2.2b



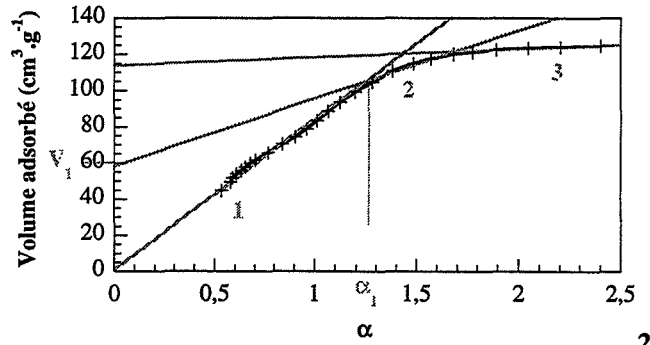
2.2c



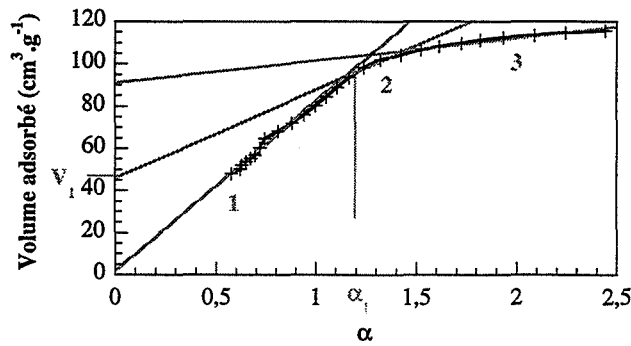
2.2d



2.2e

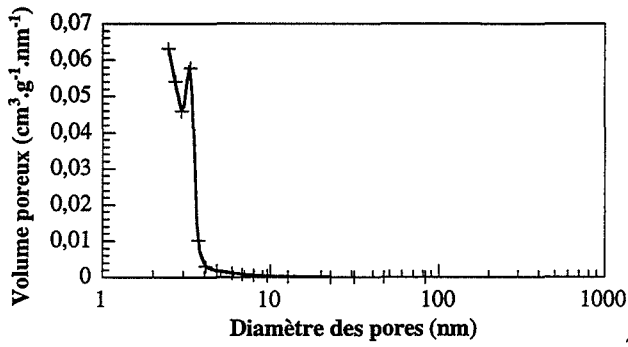


2.2f

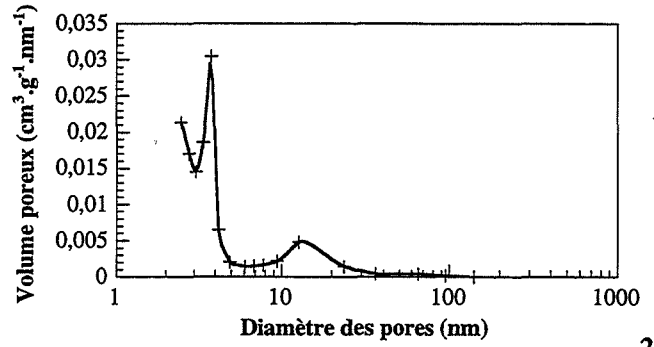


2.2g

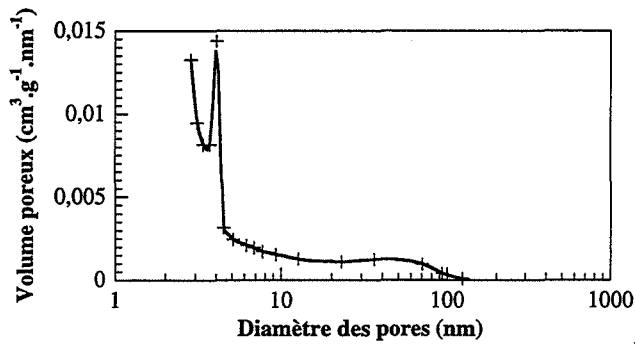
Figure 2.2 : diagrammes  $\alpha$  de la cérine (a) et des solutions 0,09 (b), 0,14 (c), 0,19 (d), 0,25 (e), 0,32 (f) et 0,36 (g) initiales.



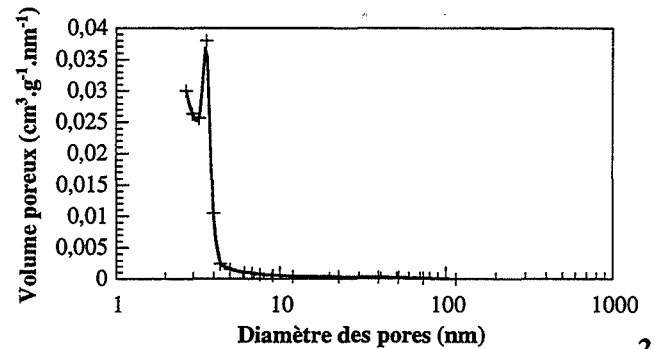
2.3a



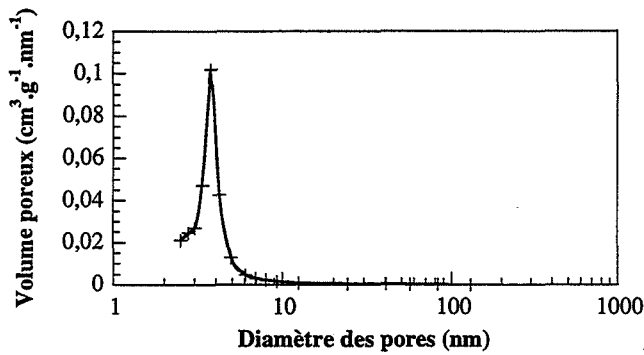
2.3b



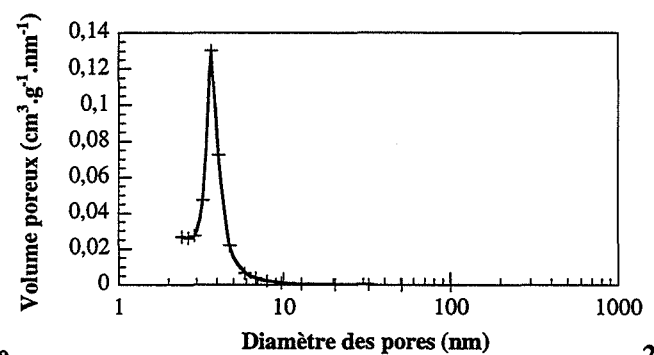
2.3c



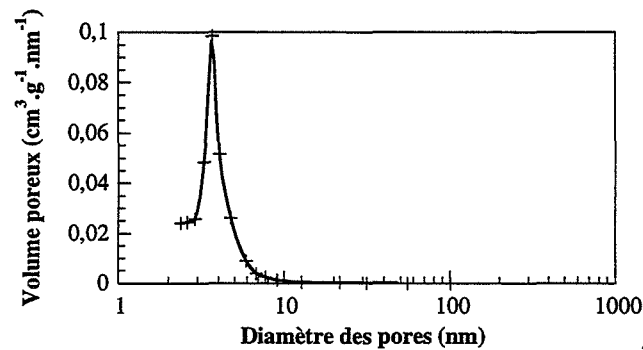
2.3d



2.3e



2.3f



2.3g

Figure 2.3 : distributions du volume mésoporeux en fonction du diamètre des pores pour la cérine (a) et les solutions 0,09 (b), 0,14 (c), 0,19 (d), 0,25 (e), 0,32 (f) et 0,36 (g) initiales.

$Ce_{1-x}Zr_xO_2$	$S_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$S_\alpha$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$S_{micro}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$V_{micro}$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	Diamètre des mésopores (nm)
x = 0,00	274	305	196	29	3,2
x = 0,09	154	170	60	34	3,7 et 10,5
x = 0,14	112	127	31	27	3,8
x = 0,19	143	148	76	22	3,2
x = 0,25	151	180	96	40	4,0
x = 0,32	219	227	102	58	3,9
x = 0,36	205	225	114	46	3,7

**Tableau 2.1 :** *surface spécifique évaluée par la méthode BET et la méthode  $\alpha$ , surface et volume microporeux et diamètre des mésopores des produits initiaux.*

Ces isothermes montrent que les produits, de par la présence des boucles d'hystérésis, sont également mésoporeux [55]. Les courbes de distribution du volume poreux (figure 2.3) indiquent que les oxydes possèdent une unique famille de mésopores dont le diamètre moyen varie entre 3,2 à 4,5 nm (tableau 2.1), sauf la solution 0,09 qui en possède deux : la première est constituée de pores de diamètre moyen 3,7 nm et la seconde 10,5 nm (tableau 2.1).

Enfin, nous pouvons remarquer que les surfaces spécifiques des poudres initiales sont très élevées, d'autant plus que la poudre est microporeuse (tableau 2.1). Ainsi, le dioxyde de cérium, beaucoup plus microporeux que les solutions solides, possède la surface spécifique la plus élevée.

Cette étude a montré que tous les échantillons sont microporeux. Cette microporosité est particulièrement gênante pour la suite de l'étude [10] car elle disparaît lors de calcinations selon un mécanisme différent de celui du grossissement des grains. Il est nécessaire de l'éliminer par une calcination préalable de tous les produits.

## I.B. Choix des conditions de précalcination

---

Afin de déterminer les conditions de précalcination, nous avons cherché à identifier les pertes de masse et les gaz dégagés par les échantillons initiaux au cours d'une montée en température de l'ambiante à 950°C. Le dispositif sur lequel ont été menées ces expériences est présenté en annexe 1. Il permet d'obtenir les courbes d'analyse thermogravimétrique (courbe ATG) de l'échantillon de poudre choisie ainsi que de suivre simultanément par spectrométrie de masse, les gaz dégagés en fonction de la température.

Le thermogramme et les spectres des gaz dégagés simultanément pour la solution 0,36 sont présentés sur la figure 2.4. Ils sont représentatifs des études sur les autres produits.

### ☛ Courbe ATG (figure 2.4a) :

La perte de masse totale est de 10 % environ pour les poudres. La courbe dérivée de la perte de masse, avec ses deux pics, indique que celle-ci se produit principalement en deux fois, à 100 et 420°C. Entre ces deux départs principaux, une perte de masse faible mais continue est observée.

### ☛ Analyse des gaz émanants (figure 2.4b) :

Nous observons le dégagement de quatre gaz au cours de la montée en température : la vapeur d'eau (suivie par la masse 18), le dioxyde de carbone (masse 44), le dioxygène (masse 32) et enfin le monoxyde d'azote (masse 30). Ces deux derniers dégagements gazeux sont attribués à la décomposition d'ions nitrates contenus dans les produits.

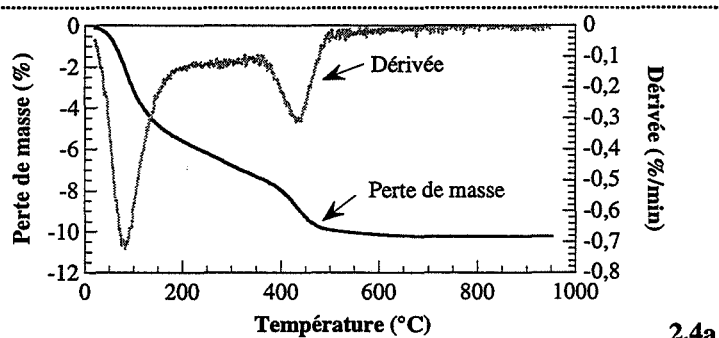
La vapeur d'eau se dégage à partir de 100°C (figure 2.4b). Le départ continu observé à partir de cette température n'est pas significatif et est vraisemblablement dû à la condensation de la vapeur d'eau dans le capillaire reliant la thermobalance au spectromètre de masse. Le dioxyde de carbone se dégage de façon continue entre 100 et 580°C (figure 2.4b). L'oxygène se dégage entre 420 et 600°C et le monoxyde d'azote entre 380 et 650°C (figure 2.4b).

Ces dégagements gazeux sont à rapprocher des pertes de masse mises en évidence sur la courbe d'ATG. Nous pouvons donc attribuer la perte de masse à 100°C (5 %) au départ de la

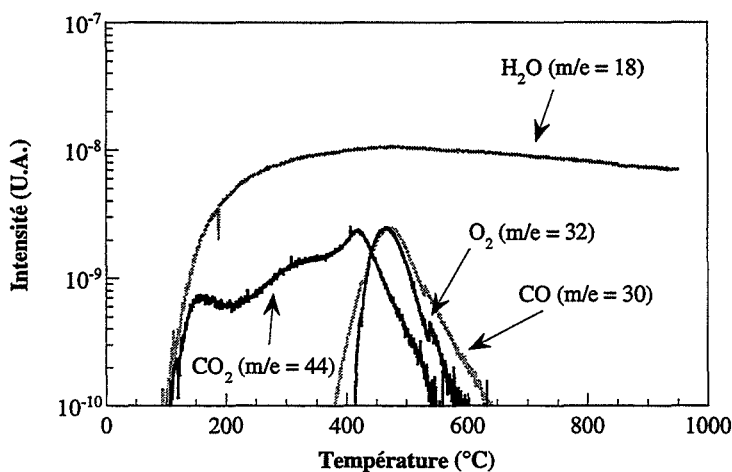
vapeur d'eau tandis que celle à 420°C (2 %) correspond au départ des ions nitrates (figure 2.4a). La perte de masse continue entre 100 et 420°C (3 %) peut être assimilée au dégagement du dioxyde de carbone (figure 2.4a).

En conclusion, les poudres initiales dégagent principalement quatre gaz (vapeur d'eau, dioxyde de carbone, dioxygène et monoxyde d'azote) au cours d'un chauffage de la température ambiante à 950°C. Il n'y a plus de perte de masse ou gaz dégagé par les produits après 650°C. La température de précalcination des produits a ainsi été fixée à 650°C, sous air.

Des calcinations sur les poudres à 650°C, sous atmosphère contrôlée en vapeur d'eau, dioxyde de carbone et oxygène ont montré que celles-ci avaient une surface spécifique à peu près stable au bout de deux heures pour les solutions solides et de trois heures pour la cérine. Ces durées ont été retenues pour les temps de précalcination sous air à 650°C. Le protocole exact de précalcination est détaillé en annexe 1.



2.4a



2.4b

Figure 2.4 : courbe ATG (a) et analyse des gaz émanants (b) de la solution 0,36 initiale.

## **I.C. Conclusion**

---

Les poudres initiales ont une grande surface spécifique due à la présence de microporosité que nous devons éliminer pour les études ultérieures. Après étude des pertes de masse et gaz dégagés par les échantillons au cours d'une montée en température de l'ambiante à 950°C, la température de précalcination a été fixée à 650°C, sous air.

Nous cherchons par la suite à caractériser les produits précalcinés.

## **II. Les poudres précalcinées**

---

### **II.A. Caractérisation cristallographique**

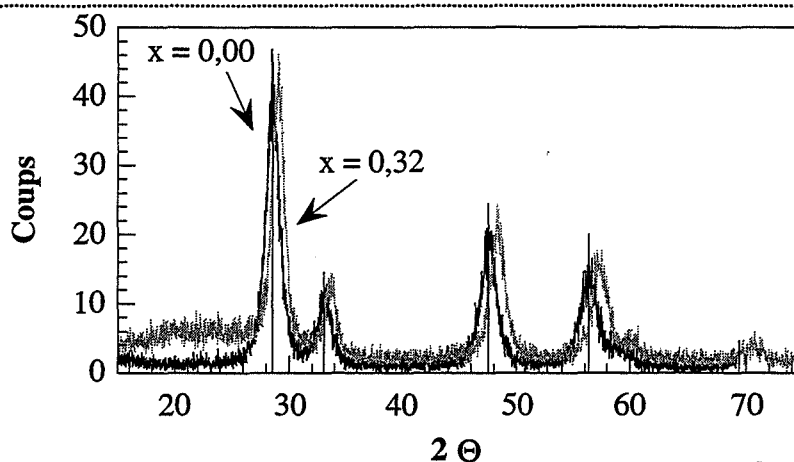
---

Les clichés de diffraction des rayons X de la cérine et de la solution solide 0,32 sont présentés sur la figure 2.5. L'intensité des pics étant faible, ces deux poudres sont mal cristallisées et constituées de petites cristallites. Comme nous pouvons le constater à partir de l'indexation des pics de la cérine, aucune raie correspondant à une phase riche en zirconium qui pourrait provenir d'une démixtion de la solution solide 0,32 n'a été détectée. Après calcination à 650°C, cette solution est donc toujours monophasée, avec une structure cubique faces centrées.

Les autres compositions des solutions solides ont des clichés de diffraction similaires et les mêmes remarques peuvent être faites.

L'évolution du paramètre de maille,  $a$ , en fonction de la concentration en zirconium des solutions solides a été étudiée. Qualitativement, nous remarquons un décalage des pics de diffraction des solutions solides, par rapport à ceux de la cérine, vers des angles de diffraction plus élevés lorsque la concentration en zirconium augmente. Le paramètre de maille diminue donc au fur et à mesure que la concentration en zirconium augmente.

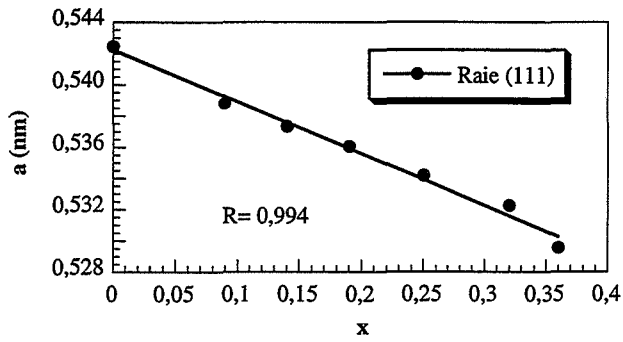




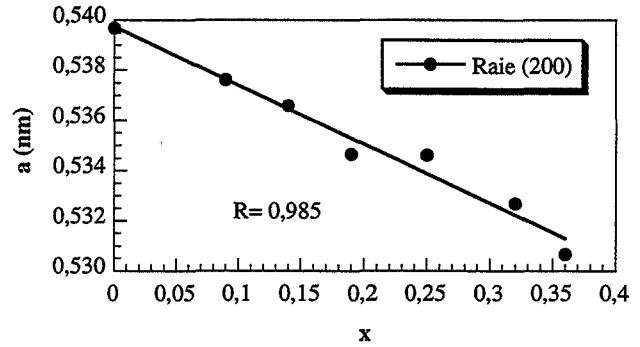
*Figure 2.5 : clichés de diffraction X de la cérine ( $x = 0,00$ ) et de la solution 0,32 ( $x = 0,32$ ) après calcination à 650°C.*

Pour quatre pics de diffraction (pics (1,1,1), (2,0,0), (3,1,1) et (2,2,2)), nous avons évalué le paramètre de maille de chaque oxyde après précalcination et reporté, sur la figure 2.6, sa valeur en fonction de la fraction molaire cationique en zirconium. D'après la loi de Végard [56], lorsqu'un domaine étendu de solution solide dans laquelle nous supposons que les atomes se répartissent au hasard est possible, les dimensions de la maille élémentaire doivent varier de façon linéaire en fonction de la composition. Les droites observées sur les figures 2.6a à 2.6d montrent que cette loi est suivie dans notre cas. La totalité des ions zirconium est donc placée en substitution des ions cérium (leur localisation dans des sites interstitiels est exclue) et leur répartition est pratiquement aléatoire, pour les solutions solides étudiées.

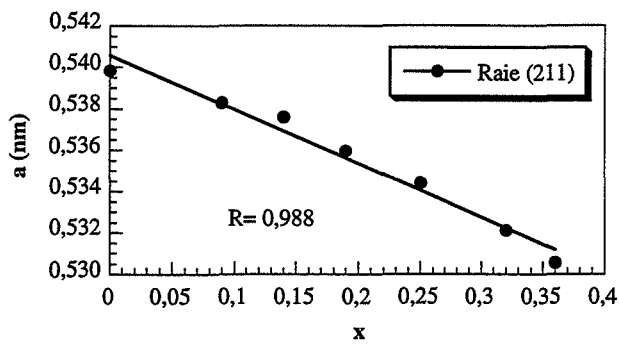
La masse volumique des poudres précalcinées, utile dans la suite de cette étude, est calculée à partir de leur paramètre de maille (annexe 1). Pour chaque produit, cette valeur est indiquée dans le tableau 2.2.



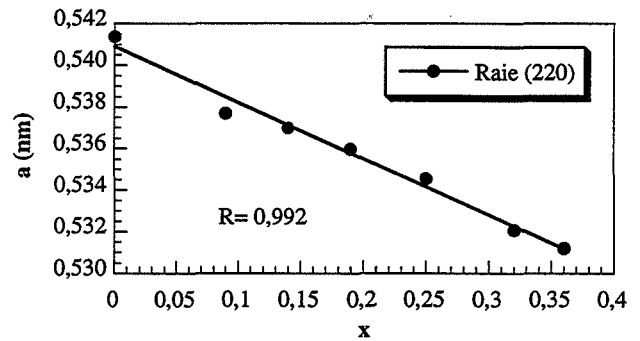
2.6a



2.6b



2.6c



2.6d

Figure 2.6 : évolution du paramètre de maille  $a$  des poudres précalcinées en fonction de la fraction molaire cationique en zirconium,  $x$ , pour quatre raies de diffraction différentes.

$Ce_{1-x}Zr_xO_2$	Masse volumique $\rho$ ( $g.cm^{-3}$ )
$x = 0,00$	7,1
$x = 0,09$	7,1
$x = 0,14$	7,0
$x = 0,19$	7,0
$x = 0,25$	6,9
$x = 0,32$	6,8
$x = 0,36$	6,7

Tableau 2.2 : masse volumique des oxydes précalcinés.

## II.B. Etude texturale des poudres précalciniées

---

Les isothermes d'adsorption-désorption, les diagrammes  $\alpha$  et les distributions du volume poreux en fonction de la taille des pores de la cérine et des solutions solides précalciniées sont présentés en figures 2.7 à 2.9.

Nous nous intéressons à l'effet de la précalcination sur la microporosité et la surface spécifique des produits.

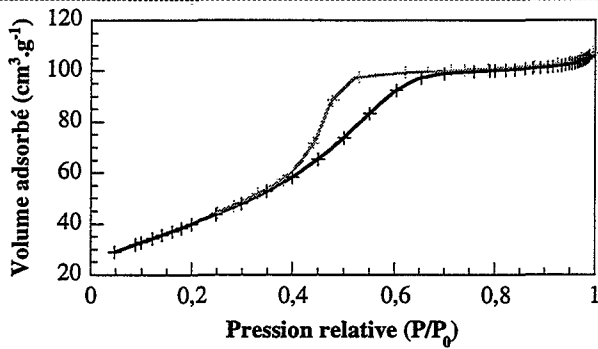
D'après la forme des diagrammes  $\alpha$  (figure 2.8), la microporosité a disparu des oxydes. La pente de la droite passant par l'origine permet d'évaluer la surface spécifique totale,  $S_{\alpha}$ , des produits (tableau 2.3). Cette surface est équivalente à celle évaluée par la méthode BET,  $S_{BET}$ , (tableau 2.3), ce qui confirme que les produits ne sont plus microporeux après précalcination. Enfin, comme nous le voyons sur les isothermes (figure 2.7), le volume adsorbé pour de faibles pressions relatives ( $P/P_0 < 0,1$ ) est peu élevé, de l'ordre de  $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , nouvelle confirmation de la disparition de la microporosité avec la précalcination.

La microporosité s'est, en grande partie, transformée en mésoporosité. En effet, la boucle d'hystérésis de chaque isotherme (figure 2.7) est plus prononcée que sur l'isotherme de l'oxyde initial (figure 2.1). Le diamètre moyen des mésopores a d'autant plus augmenté durant la précalcination que la concentration en zirconium est grande. Il est compris entre 3,2 et 4,5 nm avant précalcination (tableau 2.1), 3,5 et 6,2 nm après précalcination (tableau 2.3). Le volume mésoporeux (figure 2.8) a également beaucoup augmenté au cours de la précalcination. Nous pouvons remarquer que la solution 0,09 (figure 2.8b) conserve, après précalcination, ses deux familles de mésopores, dont le diamètre moyen (3,7 et 10,5 nm) n'a pas changé au contraire du volume mésoporeux correspondant qui, lui, a augmenté (figures 2.3b et 2.8b).

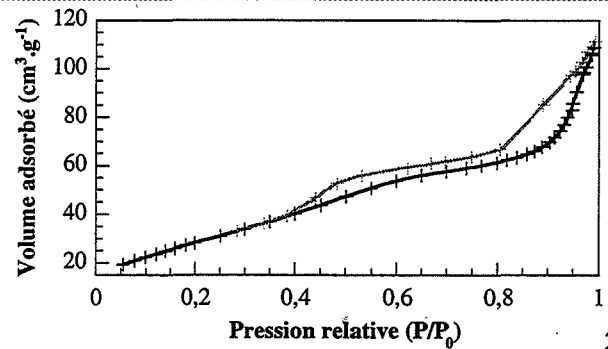
Les surfaces spécifiques des poudres précalciniées sont de l'ordre de  $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour le dioxyde de cérium et de  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour les solutions solides (tableau 2.3).

*Remarque :* La surface spécifique de la cérine évaluée par la méthode  $\alpha$  est inférieure à celle évaluée par la méthode BET (tableau 2.3). En appliquant cette dernière, nous obtenons une valeur de la

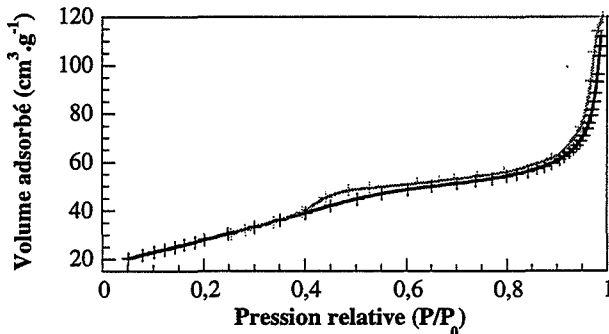
constante  $C$  dans l'équation BET très grande, probablement à l'origine d'une surestimation de la surface spécifique de la cérine déterminée par cette méthode.



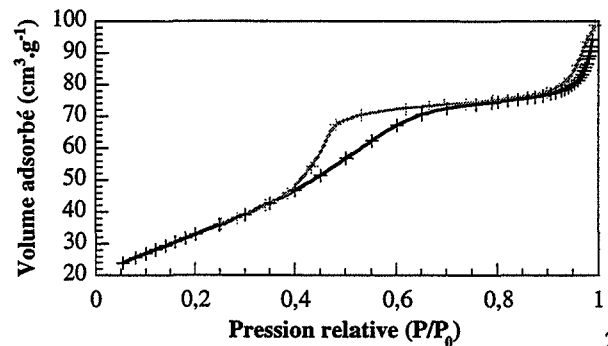
2.7a



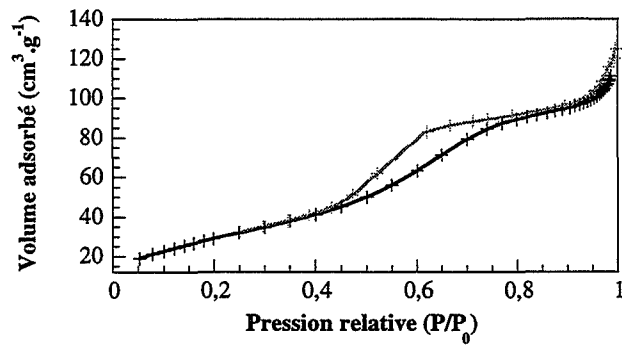
2.7b



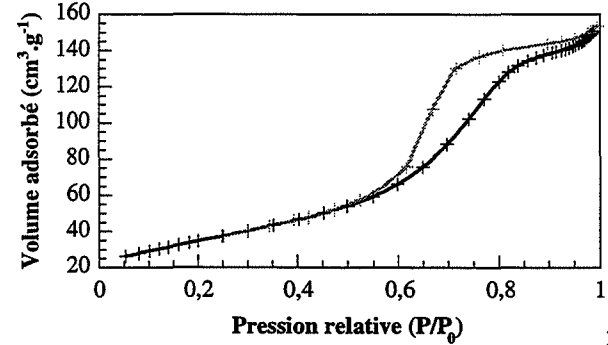
2.7c



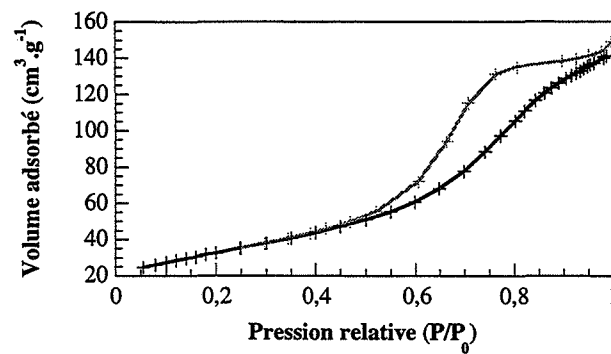
2.7d



2.7e

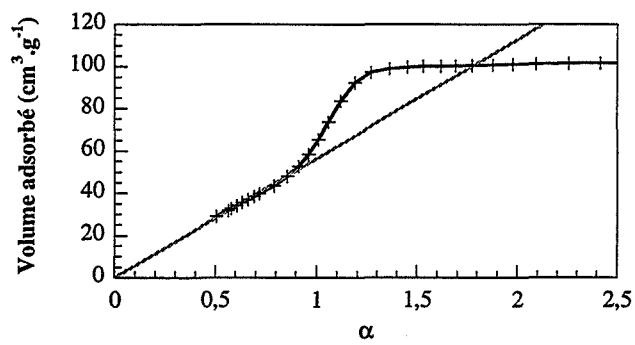


2.7f

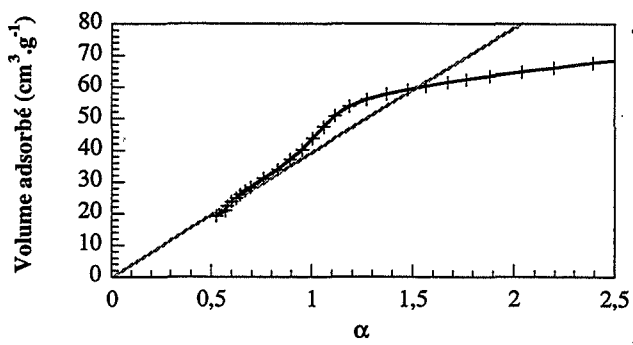


2.7g

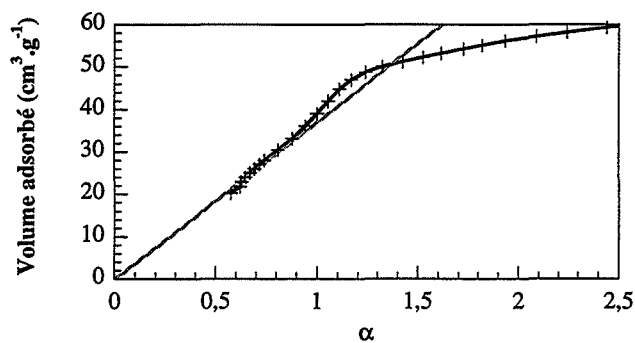
Figure 2.7 : isothermes d'adsorption-désorption de la cérine (a) et des solutions 0,09 (b), 0,14 (c), 0,19 (d), 0,25 (e), 0,32 (f) et 0,36 (g) précalcinées.



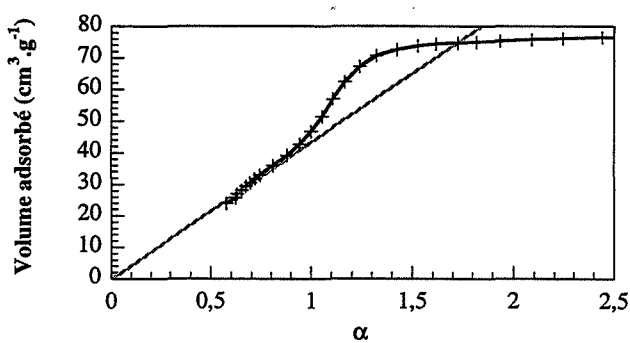
2.8a



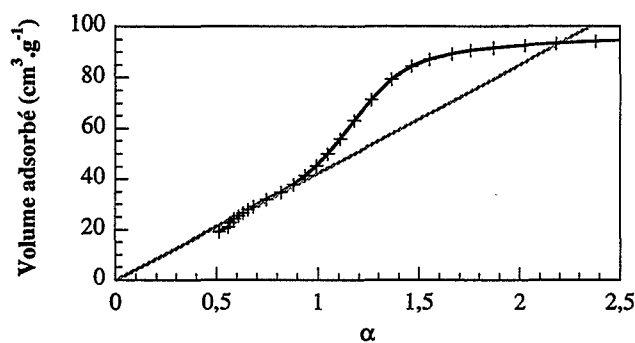
2.8b



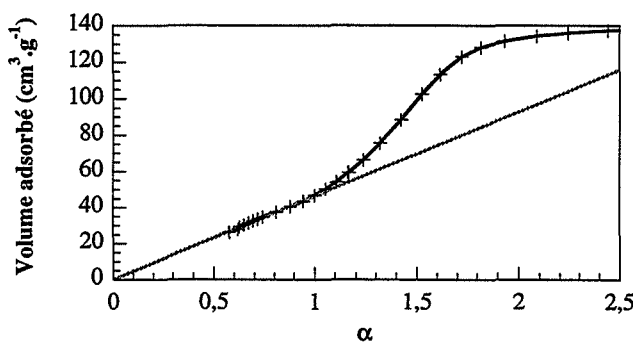
2.8c



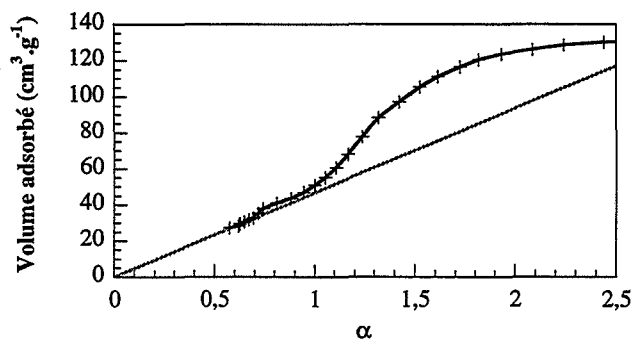
2.8d



2.8e

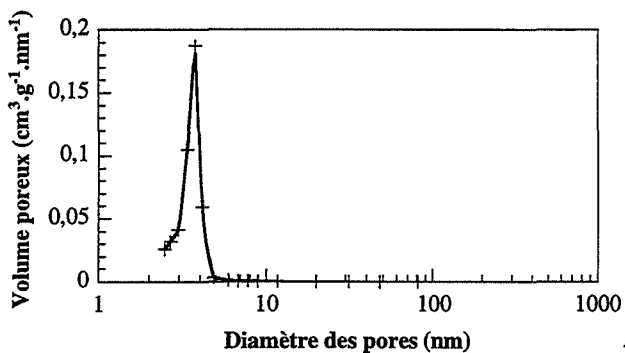


2.8f

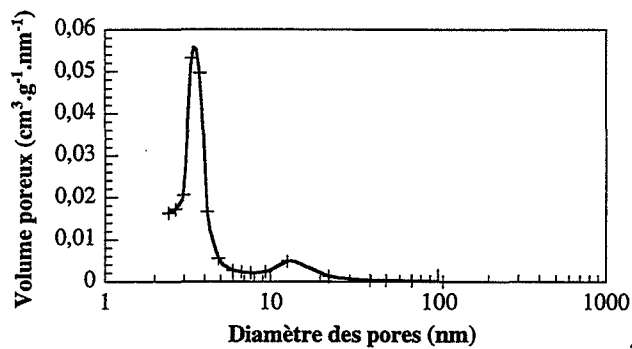


2.8g

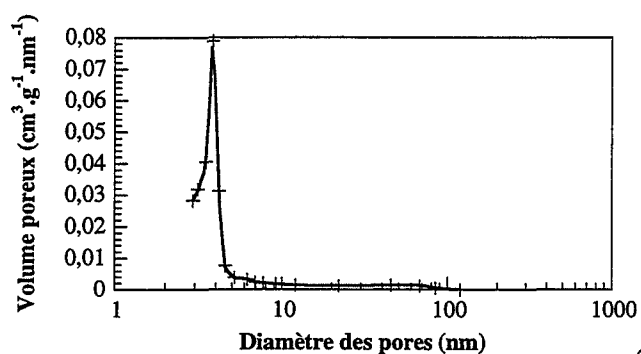
Figure 2.8 : diagrammes  $\alpha$  de la cérine (a) et des solutions 0,09 (b), 0,14 (c), 0,19 (d), 0,25 (e), 0,32 (f) et 0,36 (g) précalciniées.



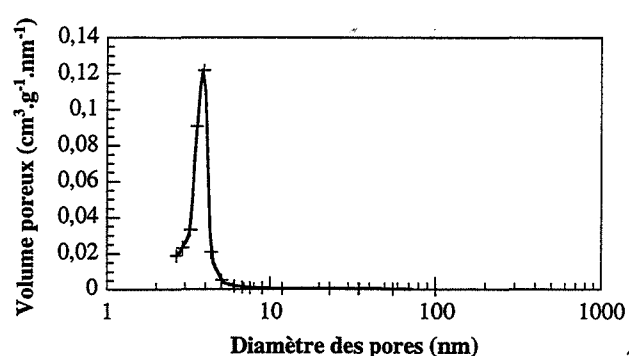
2.9a



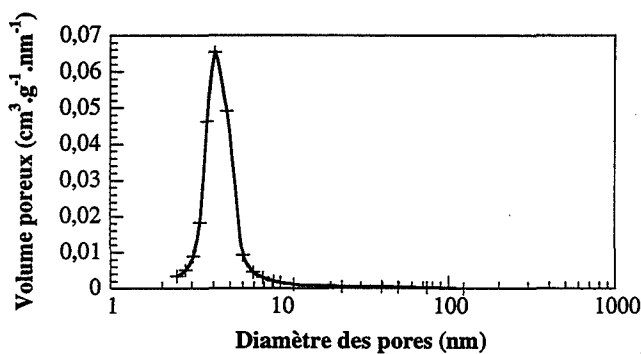
2.9b



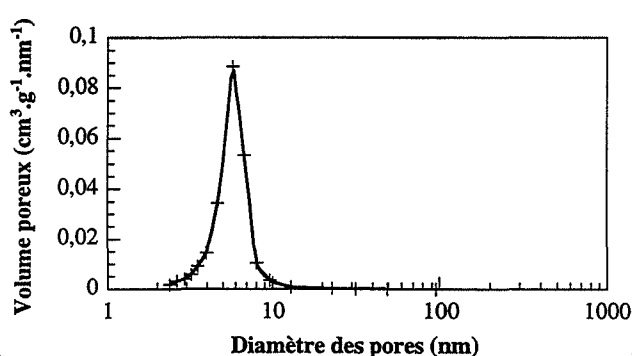
2.9c



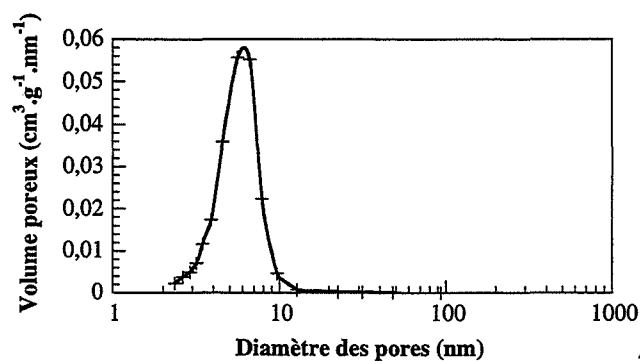
2.9d



2.9e



2.9f



2.9g

Figure 2.9 : distributions du volume mésoporeux en fonction du diamètre des pores pour la cérine (a) et les solutions 0,09 (b), 0,14 (c), 0,19 (d), 0,25 (e), 0,32 (f) et 0,36 (g) précalcinées.

$Ce_{1-x}Zr_xO_2$	$S_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$S_\alpha$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	Diamètre des mésopores (nm)	Taille des cristallites (nm)
x = 0,00	203	168	3,5	4,2
x = 0,09	109	107	3,7 et 10,5	7,7
x = 0,14	104	101	3,9	8,2
x = 0,19	123	119	3,7	7,0
x = 0,25	113	114	6,0	7,7
x = 0,32	126	126	6,0	7,0
x = 0,36	119	119	6,2	7,5

**Tableau 2.3 :** surface spécifique évaluée par la méthode BET et la méthode  $\alpha$ , diamètre des mésopores et taille des cristallites des produits précalcinés.

A partir de la surface spécifique obtenue par la méthode BET, connaissant la masse volumique des poudres (tableau 2.2) et en supposant qu'elles sont constituées de particules cubiques [57], nous pouvons évaluer leur taille moyenne, d :

$$d = \frac{6}{\rho S_{BET}} 10^3 \quad (2.1)$$

avec :  $S_{BET}$  : la surface spécifique ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ),

$\rho$  : la masse volumique ( $g \cdot cm^{-3}$ ).

Nous trouvons ainsi que les particules de cériine ont une taille moyenne de 4,2 nm tandis que les solutions sont constituées de particules de taille moyenne comprise entre 7,0 et 8,2 nm (tableau 2.3).

La taille des cristallites de la cériine et de la solution 0,36 a été également évaluée à partir des clichés de diffraction X, par la méthode d'élargissement des raies [10, 31, 58]. Nous obtenons une valeur moyenne de 8,0 nm pour la solution 0,36 précalcinée, tout à fait compatible avec celle obtenue à partir de la surface spécifique BET par (2.1) qui est de 7,7 nm. Par contre, pour la cériine, les valeurs ne sont pas en accord : la taille moyenne des particules est évaluée à 7,9 nm à partir des clichés de diffraction X et à 4,2 nm en utilisant la relation (2.1). Cette

différence provient très certainement, lors de l'exploitation des clichés de diffraction X, d'une surestimation de la largeur à mi-hauteur des pics (annexe 1, paragraphe VII.C.).

En conclusion, la précalcination des produits à 650°C élimine la microporosité mais conserve une surface spécifique élevée aux poudres qui sont mésoporeuses.

## **II.C. Analyse thermogravimétrique et des gaz émanants**

---

Nous avons réalisé des analyses thermogravimétriques (annexe 1) et des thermodésorptions (annexe 1) sur les poudres précalcinées afin de savoir si les impuretés nitrates avaient été éliminées.

La figure 2.10 représente le thermogramme de la solution solide 0,36, obtenu lors d'un chauffage de la température ambiante jusqu'à 950°C. Il est représentatif des thermogrammes des autres produits. Nous voyons que la courbe dérivée de perte de masse ne présente plus qu'un seul pic, à 100°C : la perte de masse s'effectue donc principalement en une seule fois, à cette température. Elle est de l'ordre de 3 %.

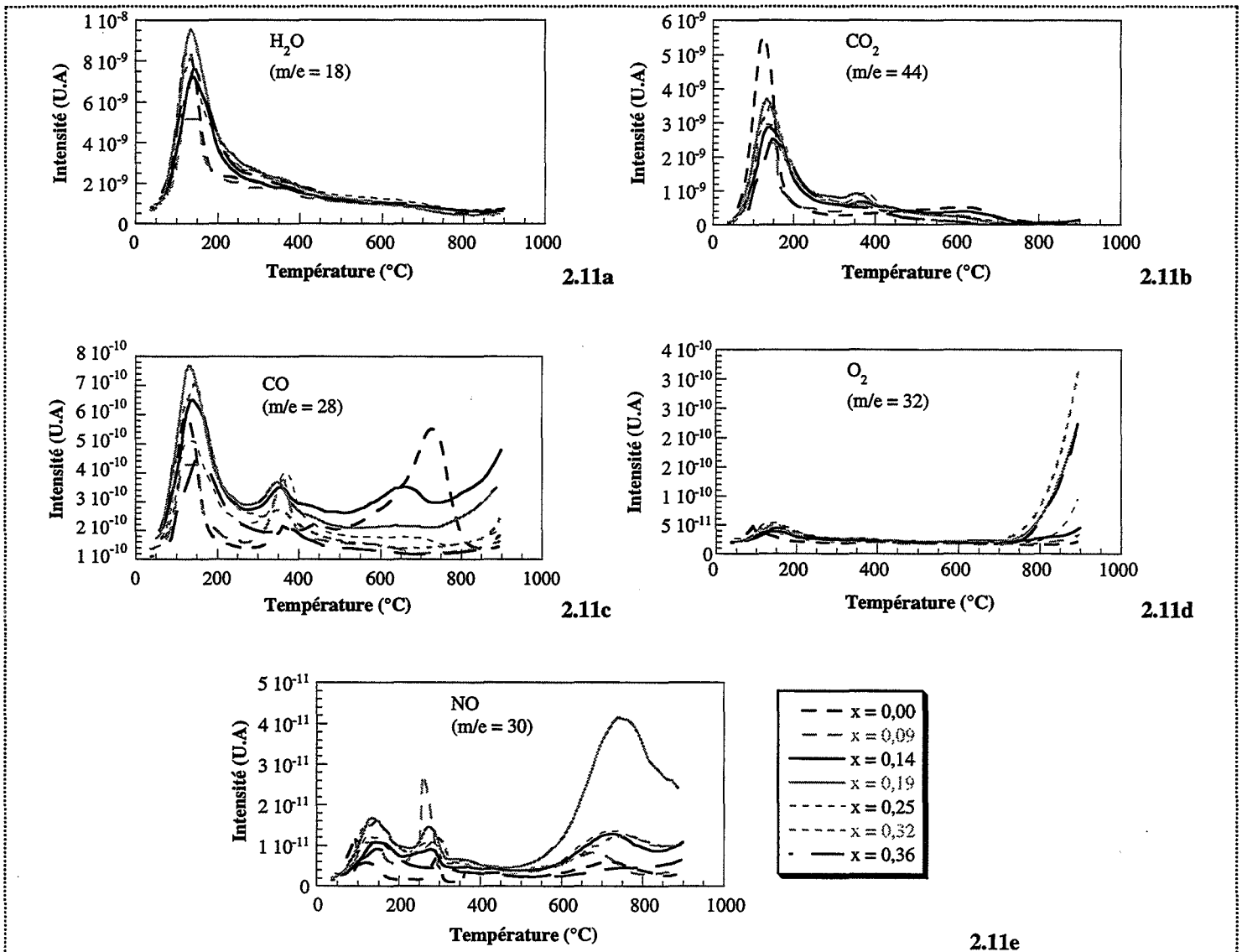
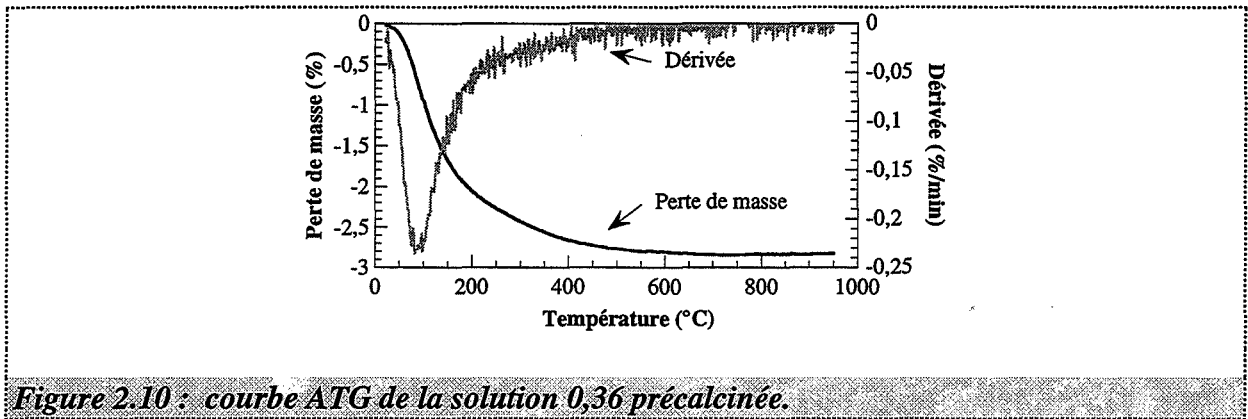
Pour l'analyse des gaz émanants lors d'une montée en température, la méthode de thermodésorption a été préférée à celle du couplage thermogravimétrie-spectrométrie de masse car elle conduit à des spectres avec des pics mieux séparés.

Nous observons principalement le départ de deux gaz : la vapeur d'eau (figure 2.11a) vers 130°C (masse 18), le dioxyde de carbone (figure 2.11b) à 130°C et 370°C (masse 44). Ensuite, il se dégage du monoxyde de carbone (figure 2.11c) vers 130°C et 350°C pour toutes les poudres et vers 700°C pour le dioxyde de cérium et la solution 0,14 (masse 28). Ces espèces sont vraisemblablement adsorbées à la surface des produits. La vapeur d'eau est dégagée majoritairement par toutes les poudres.

Deux autres espèces sont également dégagées par les produits, en faible quantité : le dioxygène (figure 2.11d), avec un léger dégagement vers 130°C puis à partir de 700°C pour les solutions solides dont la concentration en zirconium est supérieure à 0,25 (masse 32) et le



monoxyde d'azote (figure 2.11e) vers 130°C, 260°C et 700°C (masse 30). Le monoxyde d'azote est dégagé minoritairement par les produits.



**Figure 2.11 : spectres de thermodésorption des produits précalcinés : vapeur d'eau (a), dioxyde (b) et monoxyde de carbone (c), dioxygène (d) et monoxyde d'azote (e).**

La perte de masse vers 100°C des produits est donc majoritairement due au départ de la vapeur d'eau et, dans une moindre mesure à ceux du dioxyde et monoxyde de carbone. Devant la faible quantité de monoxyde d'azote et d'oxygène dégagée, nous pouvons dire que la précalcination à 650°C a permis d'éliminer les impuretés nitrates initialement présentes dans les échantillons.

Une étude par spectroscopie infrarouge complète la caractérisation des oxydes précalcinés.

## II.D. Analyse par spectroscopie infrarouge

---

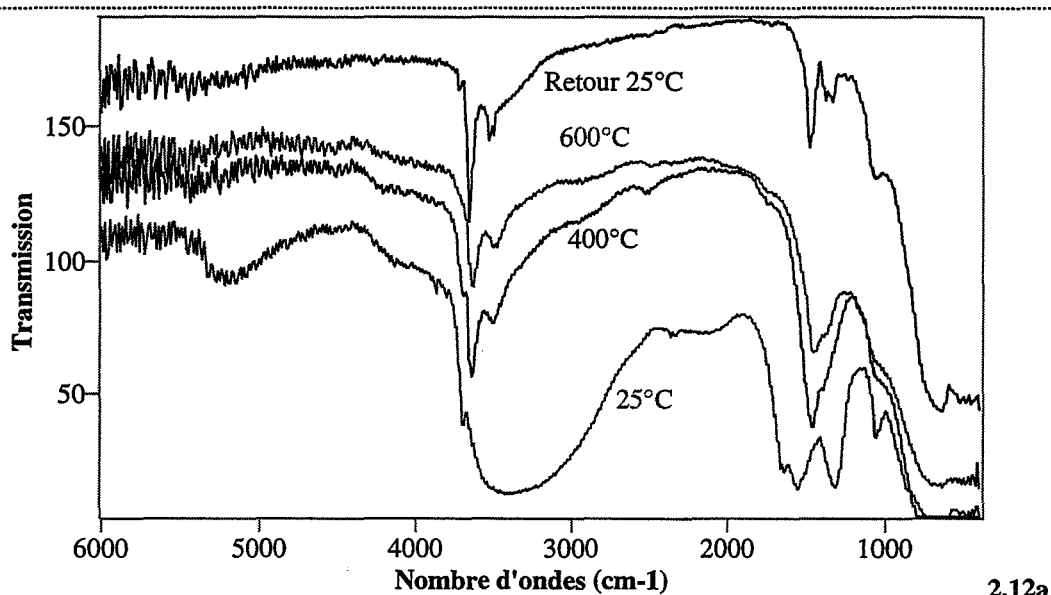
Les spectres infrarouge des poudres précalcinées à 650°C ont été obtenus sous circulation d'hélium, le spectromètre étant équipé d'une cellule haute température, ce qui permet d'avoir les spectres de réflexion diffuse de la température ambiante jusqu'à 800°C (annexe 1).

Les figures 2.12 donnent pour deux produits, les spectres complets en réflexion diffuse de 6000 à 500  $\text{cm}^{-1}$  : le dioxyde de cérium en figure 2.12a et la solution solide 0,36 en figure 2.12b. Les figures 2.13a et 2.13b donnent un agrandissement des spectres des figures 2.12a et 2.12b respectivement, dans la région 3850-3420  $\text{cm}^{-1}$ . Pour chaque produit, quatre spectres sont représentés :

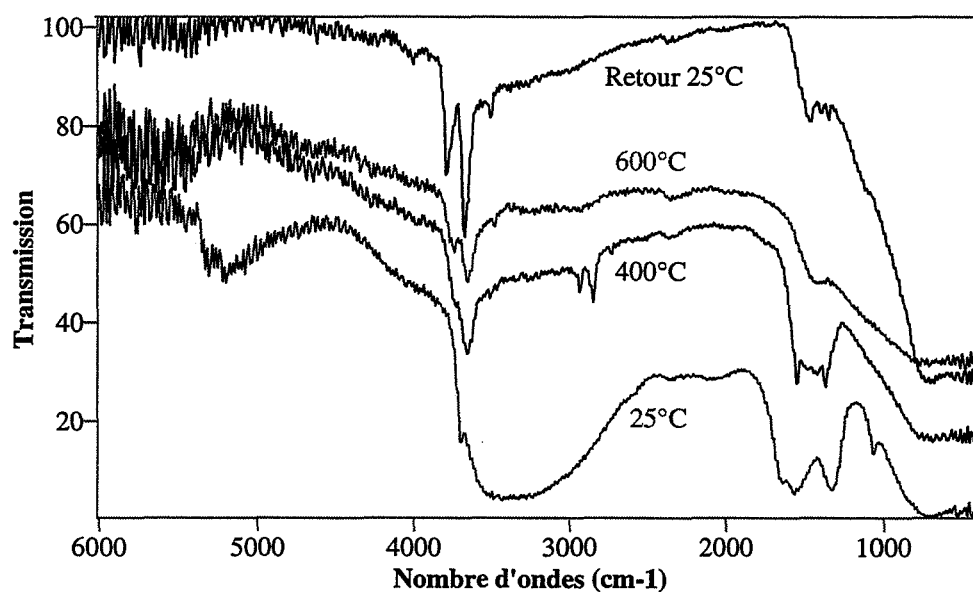
- celui obtenu à température ambiante (25°C),
- ceux obtenus après 15 minutes sous balayage d'hélium à 400 et 600°C,
- celui obtenu après refroidissement de la cellule, à température ambiante, appelé « retour à 25°C ».

Nous constatons que les produits précalcinés à 650°C présentent, à 25°C, une large bande [3800-2500]  $\text{cm}^{-1}$  (figure 2.12) que nous attribuons à la présence d'eau moléculaire en forte quantité. Nous trouvons également dans la région [1700-1300]  $\text{cm}^{-1}$  un ensemble de bandes correspondant à des ions carbonates [59] qu'il est difficile d'attribuer à un type particulier de liaisons avec l'oxyde (figure 2.12).

Le chauffage des produits à 400°C conduit à l'observation des bandes provenant des groupements hydroxydes [60, 61] et à la modification des bandes correspondant aux carbonates (figure 2.12). Si le chauffage se poursuit jusqu'à 600°C, il y a un affaiblissement des bandes mises en évidence. Pour la solution 0,36, les bandes attribuées aux carbonates disparaissent totalement (figure 2.12b). Enfin, les spectres pris après refroidissement de la cellule à 25°C mettent en évidence la présence d'hydroxydes, les bandes correspondant à ces groupements étant visibles maintenant car l'eau moléculaire qui les masquait a été éliminée par le chauffage.



2.12a

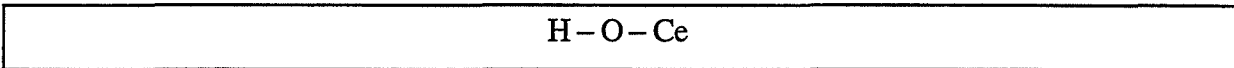


2.12b

Figure 2.12 : spectres infrarouge sous hélium de la cérine (a), et de la solution 0,36 (b) précalcinées, pour différentes températures, de 6000 à 500  $\text{cm}^{-1}$ .

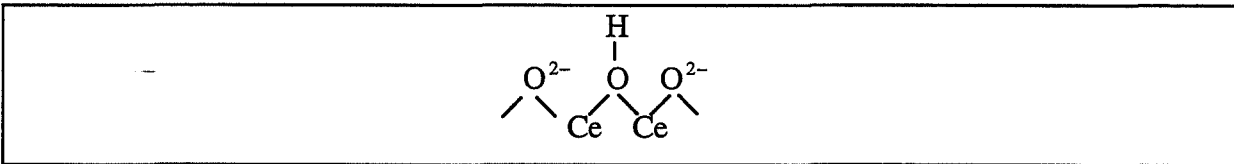
Des études sur la cérine en spectroscopie infrarouge ont révélé quatre formes d'hydroxydes adsorbés à la surface du dioxyde de cérium [60] :

☛ **Type I** : bande de  $3710 \text{ cm}^{-1}$  :

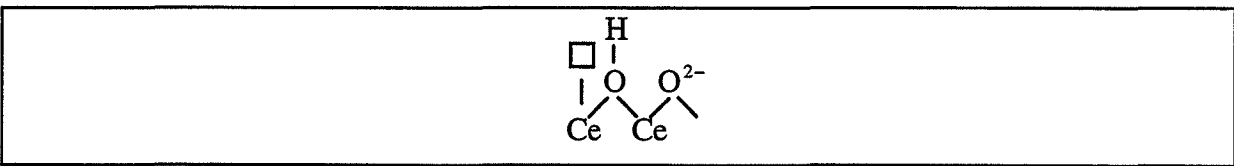


☛ **Type II** :

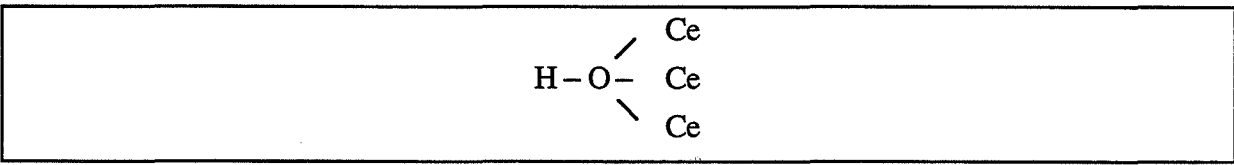
*A* : bande vers  $3650\text{-}3660 \text{ cm}^{-1}$  :



*B* : bande vers  $3630\text{-}3640 \text{ cm}^{-1}$  :



☛ **Type III** : bande vers  $3500\text{-}3585 \text{ cm}^{-1}$  :



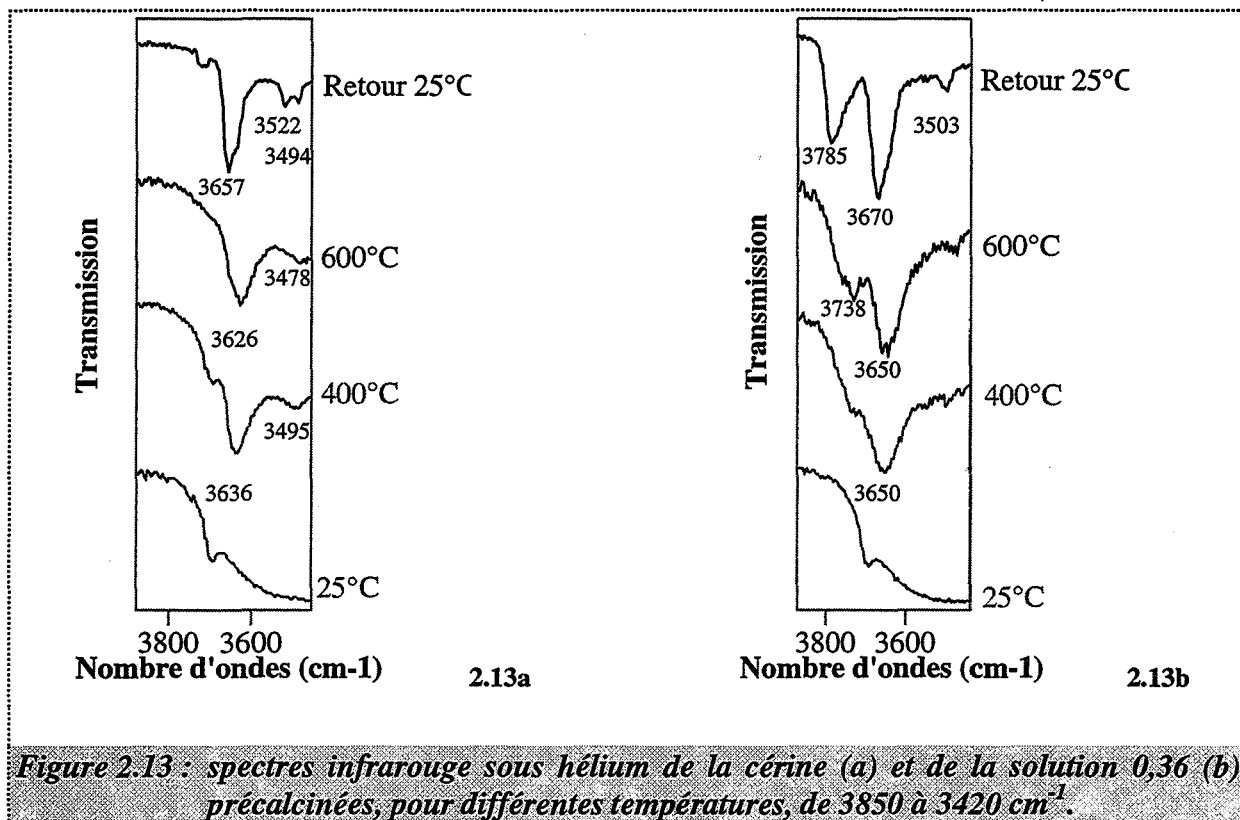


Figure 2.13 : spectres infrarouge sous hélium de la cérine (a) et de la solution 0,36 (b) précalcinées, pour différentes températures, de 3850 à 3420  $\text{cm}^{-1}$ .

Nous observons les trois mêmes types d'hydroxydes adsorbés à la surface du dioxyde de zirconium, les nombres d'onde de chaque type étant légèrement décalé [31, 61] :

- ☛ type I, bande vers 3770-3775  $\text{cm}^{-1}$ ,
- ☛ type II (A et B), bande vers 3725  $\text{cm}^{-1}$ ,
- ☛ type III, bande vers 3664-3680  $\text{cm}^{-1}$ .

Dans notre cas, la cérine à température ambiante contient avant tout des hydroxydes de type IIA (bande à 3657  $\text{cm}^{-1}$ ) ainsi que de type III (bandes à 3522 et 3494  $\text{cm}^{-1}$ ) (figure 2.13a). Par chauffage, ces deux espèces s'affaiblissent dans les mêmes proportions. La bande attribuable aux hydroxydes de type II se décale légèrement (3636  $\text{cm}^{-1}$  à 400°C et 3626  $\text{cm}^{-1}$  à 600°C) : les hydroxydes de type IIA semblent se transformer en type IIB par chauffage. Nous n'observons pas d'hydroxydes de type I.

Sur le spectre de la solution 0,36 (figure 2.13b), nous observons une forte bande à 3670  $\text{cm}^{-1}$  attribuable à des hydroxydes de type II formés avec les ions cérium  $\text{Ce}^{4+}$ . Il est difficile de trancher entre type IIA ou IIB, la présence d'ions zirconium (bande d'hydroxydes de type IIA

ou B vers  $3725\text{ cm}^{-1}$ ) pouvant influencer sur la position de la bande observée. Une faible bande vers  $3503\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée aux hydroxydes de type III également formés avec les ions cérium. Cette bande est plus faible que dans le dioxyde de cérium puisqu'il y a moins d'ions cérium disponibles dans la solution 0,36 pour former cette espèce. Enfin, la bande importante à  $3785\text{ cm}^{-1}$  met en évidence la présence des ions zirconium dans la solution : elle est due à des hydroxydes de type I, formés avec les ions zirconium  $\text{Zr}^{4+}$ . Les hydroxydes de type I n'étaient d'ailleurs pas visibles dans la cérine, ce qui nous conforte dans le fait que la bande à  $3785\text{ cm}^{-1}$  provient d'hydroxydes de type I formés avec des ions zirconium. Tout comme dans la cérine, les hydroxydes de type II sont l'espèce prépondérante. Par chauffage, les bandes s'affaiblissent (figure 2.13b) : les hydroxydes de type I et III disparaissent quasiment ; les types II subsistent en assez grande quantité et leur bande se décale légèrement : de  $3670\text{ cm}^{-1}$ , elle passe à  $3650\text{ cm}^{-1}$  à  $400^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$ .

Les résultats de l'étude par spectroscopie infrarouge confirment ceux obtenus par thermodésorption : présence de groupement hydroxydes et dans une plus faible proportion de carbonates à la surface des poudres précalciniées. Ils sont refixés par les oxydes pendant le stockage. La position des bandes attribuables aux groupements -OH permet de mettre en évidence leur mode de fixation à la surface des poudres : ils sont avant tout reliés à deux ions cérium (type II), aussi bien dans la cérine que dans les solutions solides. Dans ces dernières, néanmoins, les -OH sont également fixés sur les ions zirconium (type I). Cette forme de groupement hydroxydes (-OH liés à un cation) n'existe pas dans la cérine. Toutes les bandes provenant des hydroxydes ou des carbonates s'affaiblissent par chauffage.

### III. Conclusion du chapitre

---

La précalcination à  $650^\circ\text{C}$  des poudres initiales élimine la microporosité et les impuretés nitrates.

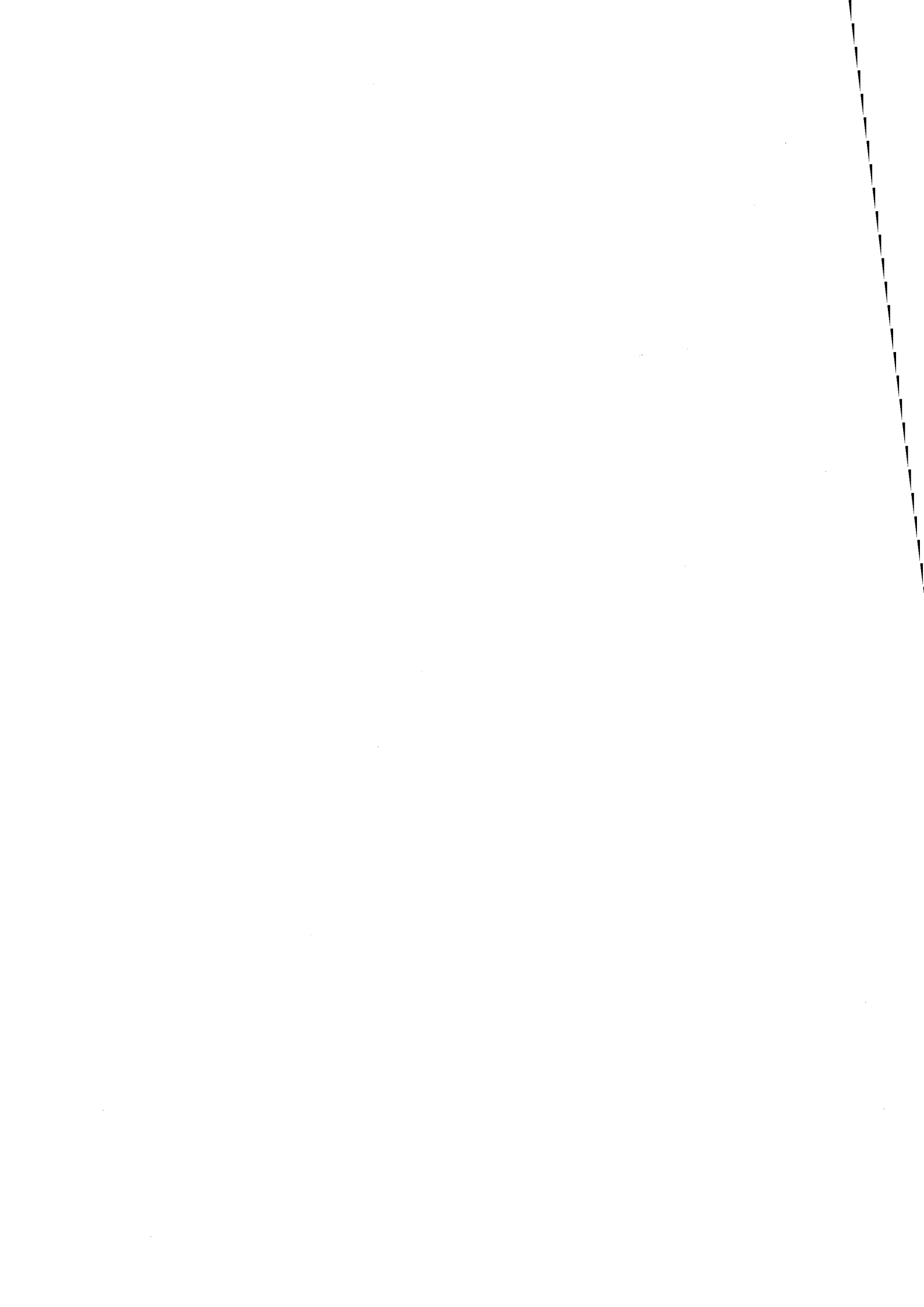
Les solutions solides précalciniées sont de structure cubique faces centrées. Leur paramètre de maille suit la loi de Végard, ce qui montre que la répartition des ions zirconium est homogène pour l'ensemble des particules composant les solutions.

Les oxydes possèdent une surface spécifique élevée, due à une taille de cristallites petite. Nous trouvons adsorbées à leur surface des espèces hydroxydes qui s'évacuent peu à peu par chauffage sans toutefois disparaître totalement à 600°C.

Les études thermodynamique de l'équilibre entre le dioxygène et les solutions solides (chapitre 3) et cinétique de chute de surface spécifique (chapitre 4) sont réalisées sur des échantillons précalcinés à 650°C.







## CHAPITRE 3

### Etude thermodynamique des équilibres entre le dioxygène gazeux et les solutions solides de zirconium dans la cérine

*Ce chapitre est consacré à l'étude des équilibres entre le dioxygène gazeux et les solutions solides de zirconium dans la cérine afin de préciser la nature des défauts ponctuels de ces solutions et les variations de leur concentration avec la pression d'oxygène. Cette étude est réalisée par thermogravimétrie, méthode déjà employée dans l'étude des équilibres dioxygène-cérine [25].*

*Habituellement les solutions solides sont supposées être des solutions idéales du point de vue thermodynamique [44, 46]. Cette hypothèse, valable lorsque la concentration en zirconium des solutions est faible, ne se justifie pas dans notre cas car les solutions employées ont des concentrations en zirconium élevées ( $x = 0,25$  ou  $x = 0,36$ ).*

*Après avoir exposé la méthode expérimentale, nous présenterons nos résultats sur les équilibres cérine-dioxygène, qui vont servir de référence. Par l'étude des équilibres solutions solides-dioxygène, nous montrerons que les solutions n'ont pas un comportement thermodynamique idéal. Enfin, nous proposerons un modèle thermodynamique non idéal des défauts ponctuels des solutions pour décrire leur comportement.*

## **I. Méthode expérimentale**

---

### **I.A. Appareillage**

---

Pour cette étude, nous utilisons une thermobalance symétrique de type « SETARAM MTB 10<sup>-8</sup> » dont l'équipement permet l'introduction de petites quantités d'oxygène par l'intermédiaire d'une vanne microfuite. Le signal de la thermobalance est suivi sur un enregistreur.

Le dispositif expérimental complet est détaillé en annexe 1.

### **I.B. Choix de la température d'étude**

---

Nous travaillons sur des poudres calcinées à 650°C. Afin d'étudier les équilibres produits-dioxygène sans que les oxydes ne subissent une brusque variation de surface au cours des expériences, il faut travailler à une température inférieure à 650°C.

Les études de spectroscopie infrarouge ont montré la présence de groupements hydroxydes à la surface des poudres précalcinées qui disparaissent au fur et à mesure du chauffage sans toutefois partir totalement (chapitre 2, paragraphe II.D.). Or, ces groupements peuvent gêner l'étude des équilibres avec le dioxygène. Il est donc nécessaire de trouver une température d'étude, inférieure à 650°C, à laquelle les groupements hydroxydes n'interfèrent pas avec la réaction que nous cherchons à suivre.

Pour choisir cette température, nous avons travaillé sur la cérine dont le modèle de défauts ponctuels est connu (annexe 3). Nous avons montré que pour ne pas être gêné par les groupements hydroxydes, il est nécessaire de travailler à une température supérieure à 580°C.

La température d'étude des équilibres oxydes-dioxygène a ainsi été fixée à 600°C.

## I.C. Protocole expérimental

Nous travaillons sur les poudres pastillées, la surface accessible au gaz,  $S_{BET}$ , étant la même avant qu'après pastillage. Pour une expérience donnée, nous utilisons des morceaux de pastilles de l'oxyde à étudier, dont la masse totale est d'environ 400 mg sauf spécification contraire dans le texte.

Le protocole expérimental ainsi que l'allure de la variation de la masse d'un échantillon et d'un blanc au cours d'une expérience sont résumés sur la figure 3.1.

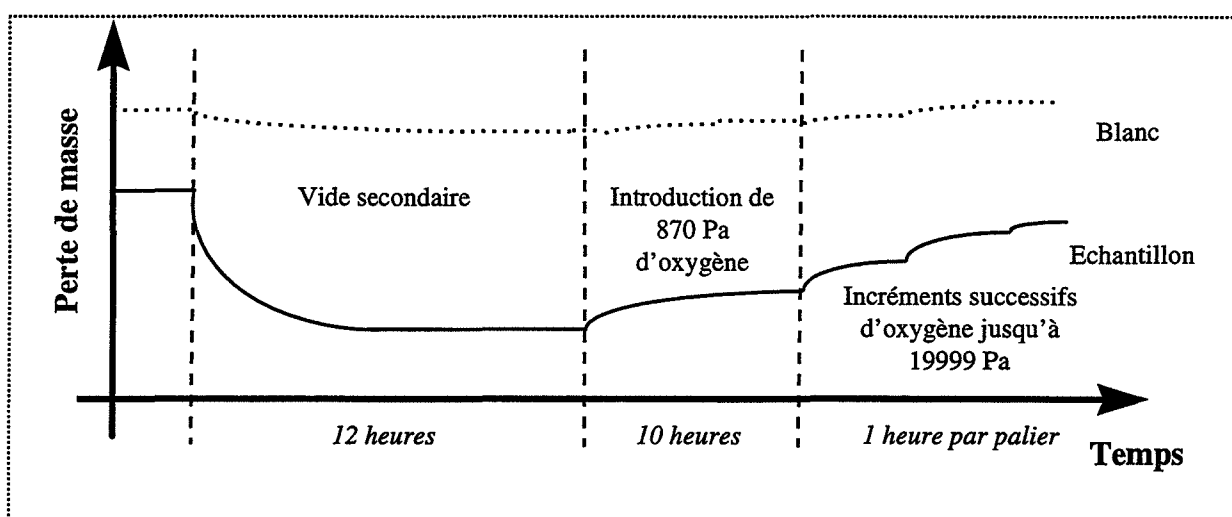


Figure 3.1: schéma du protocole expérimental de l'étude de l'équilibre entre les oxydes et le dioxygène.

L'échantillon est placé dans la nacelle de la thermobalance et après montée du four, préalablement stabilisé à 600°C, le vide est établi dans l'enceinte de travail (vide secondaire). L'échantillon est laissé sous vide pendant environ douze heures afin que sa masse se stabilise. La perte de masse observée est d'environ 2 % et peut s'expliquer d'après les résultats du chapitre 2 par la désorption d'eau (adsorbée au cours du stockage des échantillons) sous forme d'espèces hydroxydes de la surface des échantillons ainsi que par une faible réduction sous vide des produits qui s'accompagne du départ d'oxygène et de la création de lacunes d'oxygène. Ceci a déjà été observé sur des échantillons de cérine traités sous vide à différentes températures [62].

La masse de l'échantillon étant stable, nous introduisons une première quantité d'oxygène, correspondant environ à une pression de 870 Pa,  $P_R$ . Là encore, nous attendons que la masse de l'échantillon se stabilise sous cette pression : il faut environ dix heures pour atteindre l'équilibre thermodynamique lors de la première introduction d'oxygène, il est beaucoup plus rapide à obtenir par la suite.

Enfin, nous établissons des pressions successives d'oxygène dans l'enceinte de la thermobalance, jusqu'à une pression finale de 19999 Pa, ce qui entraîne des prises de masse très rapides de l'échantillon. Pour chaque pression d'oxygène, la masse se stabilise au bout d'environ une heure. Ces prises de masse successives correspondent à l'ajustement de la stoechiométrie de l'échantillon à la nouvelle pression d'oxygène imposée dans l'enceinte.

Les expériences ont été menées aussi bien dans le sens des pressions d'oxygène croissantes (incrémentations en oxygène) que décroissantes (décrémentations en oxygène), par pompage progressif de l'atmosphère réactionnelle. Les variations de masse observées se recoupent, c'est pour cela que nous avons limité la plupart du temps les expériences aux seuls incréments en oxygène.

Les variations de masse relatives à l'échantillon sont obtenues en soustrayant des variations de masse obtenues, les variations observées lorsque nous réalisons une expérience à blanc, c'est-à-dire sans produit dans la nacelle (figure 3.1). Elles sont très faibles. Par exemple, pour la réaction produite pour lequel les variations de masse les plus faibles sont observées), la variation de masse d'un échantillon de 404,200 mg, entre les paliers sous une pression d'oxygène de 870 Pa et de 19999 Pa, est de 0,073 mg. La balance est donc utilisée au maximum de sa sensibilité, 20 mV/mg, et l'enregistreur sur ses calibres les plus faibles (5 ou 10 mV pleine échelle). L'erreur sur l'estimation de la masse d'un échantillon sous une pression d'oxygène donnée est prise égale à la seule erreur de lecture de la masse sur l'enregistreur ( $2 \cdot 10^{-3}$  ou  $4 \cdot 10^{-3}$  mg).

La stabilité de la surface spécifique des échantillons a été contrôlée au cours des expériences en mesurant la valeur de la surface avant introduction de l'oxygène, c'est-à-dire au bout de 12 heures de calcination à  $600^\circ\text{C}$  et après les incréments (et décréments s'il y a lieu) d'oxygène : elle est identique, aux erreurs de mesure près, et vaut de  $140 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour la cérine et de 90 à  $120 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour les solutions solides, selon la concentration en zirconium.

- Remarques :
- Nous travaillons sur des pastilles des poudres précalcinées et non pas sur les poudres directement car celles-ci ont tendance à « s'envoler » en dehors du creuset lors de la mise sous vide puisqu'elles sont très fines.
  - Le nombre de morceaux de pastille composant l'échantillon n'a pas d'incidence sur les résultats observés.
  - Il ne nous est pas possible de travailler à des pressions d'oxygène plus faibles que 870 Pa à cause d'une dissymétrie de la balance dans le domaine des faibles pressions, ce qui n'est en général pas décelable dans des gammes de mesure habituellement plus importantes.

Ce protocole expérimental est appliqué à toutes les expériences d'équilibres entre les poudres et le dioxygène gazeux.

## II. Equilibres entre le dioxygène et la cérine

---

L'étude de ces équilibres donne accès, expérimentalement, aux variations de la concentration en lacunes d'oxygène de la cérine en fonction de la pression en oxygène. La confrontation entre les résultats expérimentaux et le modèle de défauts ponctuels de la cérine [21, 23-25] valide la méthode expérimentale, appliquée ensuite aux solutions solides.

Cette étude permet également de déterminer la valeur de l'enthalpie standard de l'équilibre cérine-oxygène (1.1) ainsi que de localiser la fixation de l'oxygène sur le dioxyde de cérium, en « surface » ou en « volume ».

### II.A. Etude expérimentale de la variation de la concentration en lacunes d'oxygène en fonction de la pression d'oxygène

---

La variation de la concentration en lacunes d'oxygène,  $\Delta[V_O^{\bullet\bullet}]$ , entre une pression de référence  $P_R$ , ( $P_R = 870$  Pa) et une pression quelconque  $P$  de l'échantillon de cérine est directement proportionnelle à la variation de la masse de l'échantillon,  $\Delta m$  (g). Elle peut être reliée à cette variation de masse de deux façons différentes :

soit la variation de masse est ramenée à la quantité totale de sites oxygène dans l'échantillon (exploitation en volume) :

$$\Delta[V_{O^{\bullet\bullet}}]_v = \frac{\Delta m [(1-x)(M_{Ce} + 2M_0) + x(M_{Zr} + 2M_0)]}{2m_{\text{échantillon}} M_0} \quad (3.1)$$

avec :  $m_{\text{échantillon}}$  : la masse initiale de l'échantillon (g),  
 $M_i$  : les masses molaires des éléments i ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ;

soit la variation de masse est ramenée à la quantité totale de sites oxygène à la surface de l'échantillon (exploitation en surface) :

$$\Delta[V_{O^{\bullet\bullet}}]_s = \frac{\Delta m N}{M_0 O_s} \quad (3.2)$$

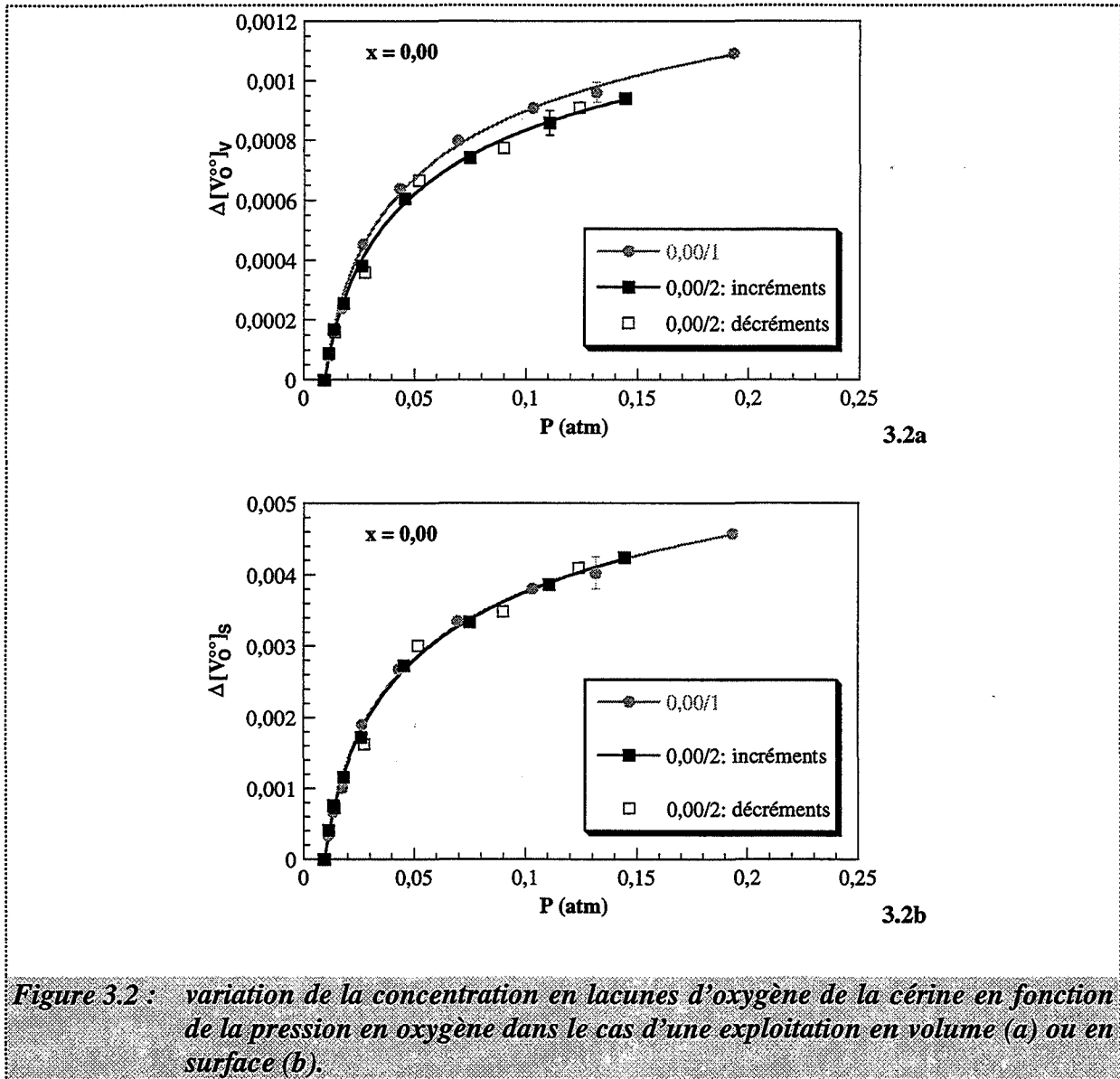
avec :  $O_s$  : nombre de sites oxygène à la surface de l'échantillon,  
 $N$  : nombre d'Avogadro.

Le nombre de sites oxygène à la surface de l'échantillon de cérium se calcule à partir de sa surface spécifique, en supposant que la poudre est constituée de petites cristallites assimilables à des cubes (annexe 4) [57].

Dans la littérature, lors d'études thermogravimétriques des équilibres cérium-oxygène [25], la variation de la concentration en lacunes d'oxygène est reliée à la variation de masse par (3.1). Les échantillons de cérium alors utilisés sont constitués de gros grains et ont donc une surface spécifique faible au contraire des échantillons de cérium sur lesquels nous avons travaillé.

Les variations, à  $600^\circ\text{C}$ , de la concentration en lacunes d'oxygène en fonction de la pression en oxygène pour deux échantillons de dioxyde de cérium différents sont reportées sur les figures 3.2a et 3.2b, les variations de masse ayant été exploitées en volume puis en surface respectivement.

Les points obtenus lors des incréments en oxygène coïncident avec ceux obtenus lors des décréments (échantillon 2, figures 3.2a et 3.2b). Cette superposition montre que le système cérine-oxygène est effectivement à l'équilibre lorsque les valeurs de masse des échantillons sont relevées, au bout d'une heure selon le protocole expérimental.



Afin de quantifier la relation entre les lacunes d'oxygène et la pression en oxygène, les points expérimentaux, pour chaque échantillon, dans chaque type d'exploitation, sont ajustés à une fonction mathématique :

$$\Delta[V_O^{••}] = \alpha(P_R^{-1/\beta} - P^{-1/\beta}) \quad (3.3)$$



où  $\alpha$  et  $\beta$  sont deux paramètres ajustables afin d'obtenir la meilleure corrélation possible pour chaque courbe. Leurs valeurs sont regroupées dans les tableaux 3.1a et 3.1b, correspondant respectivement à une exploitation en volume et en surface des variations de masse.

	Echantillon 1	Echantillon 2
$\alpha$	0,00119	0,00113
$\beta$	5,80	5,83
R	0,9992	0,9993
$\alpha_{\text{moyen}}$	0,00116	

### 3.1a

	Echantillon 1	Echantillon 2
$\alpha$	0,00500	0,00510
$\beta$	5,80	5,83
R	0,9992	0,9993
$\alpha_{\text{moyen}}$	0,00505	

### 3.1b

**Tableau 3.1 :** valeurs des paramètres d'ajustement  $\alpha$  et  $\beta$  et du coefficient de corrélation R dans le cas d'une exploitation en volume (a) ou en surface (b).

Dans le cas de l'exploitation en surface les points expérimentaux des deux échantillons sont confondus (figure 3.2b) alors qu'ils ne le sont pas avec l'exploitation en volume (figure 3.2a). Dans le cas de l'exploitation en surface, l'erreur de reproductibilité se confond avec l'erreur de lecture, ce qui est tout juste vérifié dans le cas de l'exploitation en volume.

D'après les valeurs des coefficients de corrélation, R, l'ajustement des points expérimentaux par la fonction (3.3) est excellent.

*Remarque :* Ne disposant pas, pour chaque échantillon, des points expérimentaux correspondant aux décrets en oxygène et afin d'obtenir une bonne homogénéité dans le traitement des données, seuls les points correspondant aux incréments en oxygène sont pris en compte lors des ajustements.

## II.B. Expression de la concentration en lacunes d'oxygène et comparaison avec l'expérience

---

Nous avons présenté au chapitre 1, paragraphe I.A.2., le modèle de défauts ponctuels de la cérine, qui a été validé par de nombreuses études.

Dans le cas de Brouwer suivant :

$$2[V_O^{**}] = [Ce'_{Ce}] \quad (3.4)$$

l'expression de la fraction de sites en lacunes d'oxygène de la cérine en fonction de la pression en oxygène est :

$$[V_O^{**}] = 2^{-2/3} K_e^{1/3} P_{O_2}^{-1/6} \quad (3.5)$$

La variation de la concentration en lacunes d'oxygène entre une pression de référence  $P_R$  et une pression quelconque  $P$  s'écrit donc :

$$\Delta[V_O^{**}] = 2^{-2/3} K_e^{1/3} (P_R^{-1/6} - P^{-1/6}) \quad (3.6)$$

L'ajustement des points expérimentaux par la fonction :

$$\Delta[V_O^{**}] = \alpha (P_R^{-1/\beta} - P^{-1/\beta}) \quad (3.3)$$

conduit à des valeurs pour  $\beta$  de l'ordre de 5,8 (tableau 3.1). L'approximation de Brouwer permet de trouver uniquement des valeurs entières pour  $\beta$ , comme le montre la relation (3.5) où  $\beta$  est égale à 6. Comme nous cherchons le modèle le plus simple pour décrire la cérine, nous allons assimiler 5,8 à l'entier le plus proche, c'est-à-dire 6. Nous retrouvons ainsi par ces expériences la valeurs théorique de la dépendance en oxygène de la cérine (3.6). Ce résultat est indépendant du type d'exploitation choisi.

Il nous permet de valider la méthode expérimentale d'étude par thermogravimétrie des équilibres oxygène gazeux-cérine, et de l'étendre aux solutions solides.

La valeur du paramètre  $\alpha$  conduit directement à la valeur de la constante de l'équilibre (1.1) entre la cérine et l'oxygène,  $K_e$ , à 600°C. En effet, d'après (3.3) et (3.6) :

$$\alpha = 2^{-2/3} K_e^{1/3} \quad (3.7)$$

Dans le cas d'une exploitation en volume, nous trouvons alors :

$$K_e = 6,2 \cdot 10^{-9} \quad (3.8)$$

tandis que dans le cas d'une exploitation en surface :

$$K_e = 5,1 \cdot 10^{-7} \quad (3.9)$$

Dans la littérature [21, 23], l'étude des équilibres cérine-oxygène est réalisée sur des échantillons de très faibles surfaces spécifiques, à des températures supérieures à 750°C et des pressions en oxygène très faibles comprises entre  $10^{-2}$  et  $10^2$  Pa : une exploitation en volume des variations de masse est réalisée. A 600°C, la valeur de la constante d'équilibre  $K_e$ , extrapolée est alors  $4,3 \cdot 10^{-20}$ , très éloignée de la valeur que nous venons de trouver (3.8).

Cette différence entre les constantes d'équilibre  $K_e$  et le fait que les variations de masse exploitées en volume conduisent à une moins bonne reproductibilité des expériences que l'exploitation en surface, amènent à penser que, dans nos conditions expérimentales, nos échantillons ayant une grande surface spécifique, l'exploitation en volume ne convient pas. Il semble en effet que les phénomènes de fixation d'oxygène observés se rapportent à des phénomènes de surface et non pas de volume, ce qui va être confirmé par l'étude de l'influence de la température.

## II.C. Influence de la température. Enthalpie standard de la réaction

---

Afin de déterminer l'enthalpie standard de la réaction (1.1), nous avons travaillé en isotherme à cinq températures différentes (600, 610, 620, 630 et 640°C) sur des échantillons de cérine. Nous avons obtenu les isothermes de variation de la concentration en lacunes d'oxygène en fonction de la pression en oxygène à partir des variations de masse par une exploitation en volume (3.1) ou en surface (3.2).

Pour chaque température, les points expérimentaux ayant été ajustés à la fonction (3.3), nous accédons, par l'intermédiaire du paramètre  $\alpha$ , à la valeur de la constante d'équilibre  $K_e$ . Selon le type d'exploitation considéré, nous obtenons ainsi deux séries de valeurs pour la constante  $K_e$  en fonction de la température.

En supposant que la constante d'équilibre  $K_e$  varie avec la température selon une loi de Van't Hoff :

$$K_e = K_e^\circ \exp\left(-\frac{\Delta H_e^\circ}{RT}\right) \quad (3.10)$$

nous pouvons calculer l'enthalpie standard de l'équilibre (1.1) à partir de chaque série de valeurs de  $K_e$ . En effet, en reportant les valeurs de  $K_e$  ( $\ln K_e$ ) en fonction de la température ( $1/T$ ), une relation linéaire doit exister entre les points expérimentaux et la pente de la droite,  $\Delta H_e^\circ/R$ , permet d'obtenir la valeur de l'enthalpie standard.

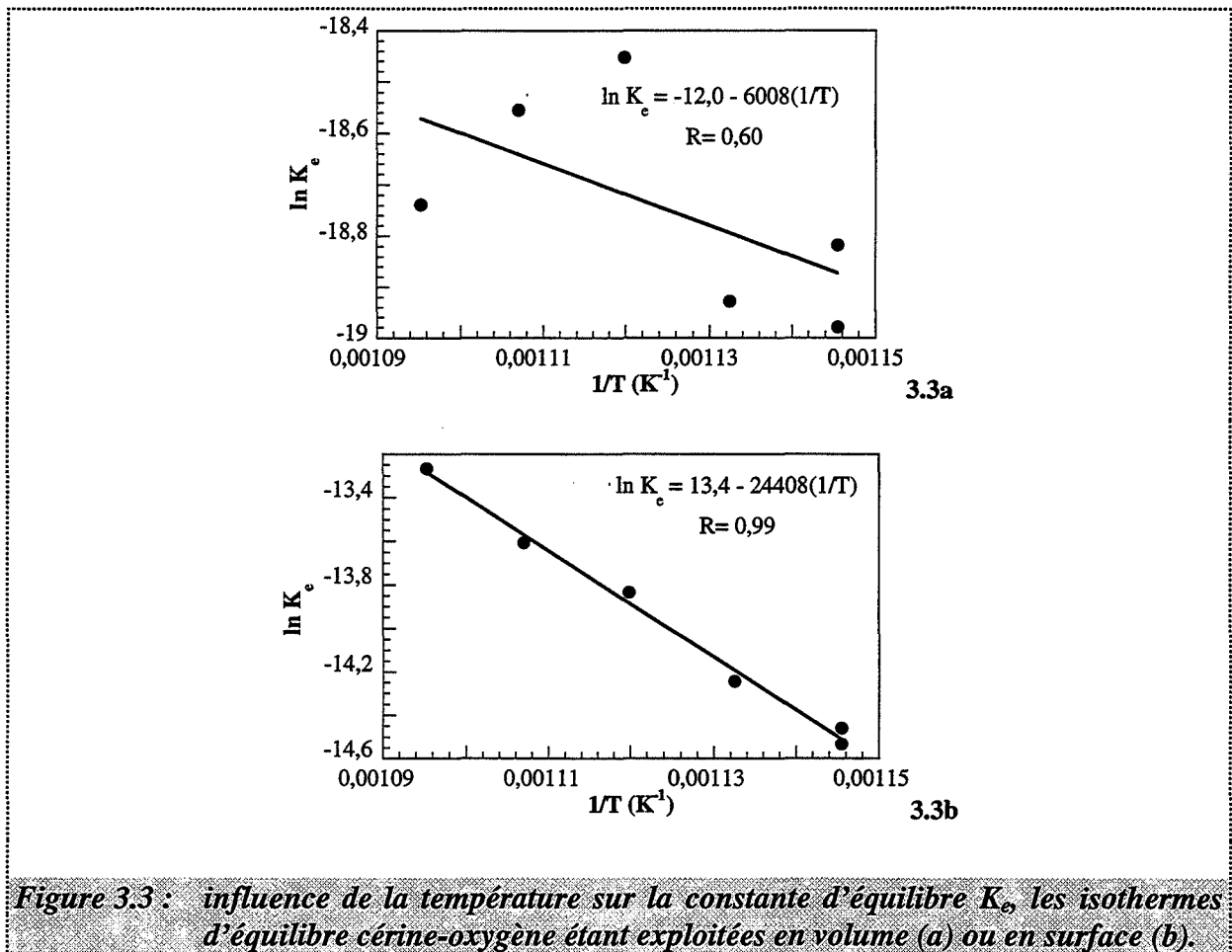
Nous présentons sur les figures 3.3 les variations de  $K_e$  avec la température pour une exploitation en volume (figure 3.3a) et une exploitation en surface (figure 3.3b).

Dans le cas de l'exploitation en volume, il n'existe aucune relation de la linéarité entre les points expérimentaux. Il n'est pas possible d'obtenir de valeur pour l'enthalpie standard de la réaction (1.1).

Dans le cas de l'exploitation en surface, nous observons une relation linéaire entre les points expérimentaux. Il est alors possible de calculer l'enthalpie standard de la réaction (1.1). Elle vaut ( $R = 8,32 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) :

$$\Delta H_e^\circ = 203 \text{ kJ / mol} = 2,09 \text{ eV}$$

Ces résultats confirment que dans notre cas, seule la contribution de la surface à la fixation de l'oxygène est visible par notre méthode expérimentale et pour les échantillons de cérine étudiés. L'exploitation en volume est donc à rejeter puisqu'elle ne conduit ni à des valeurs acceptables de  $K_e$  par rapport à la littérature, ni à une variation correcte avec la température.



**Figure 3.3 :** influence de la température sur la constante d'équilibre  $K_e$ , les isothermes d'équilibre cérine-oxygène étant exploitées en volume (a) ou en surface (b).

*Remarque :* L'intervalle de température sur lequel nous avons mené les expériences est étroit (600-640°C), suite aux observations de l'annexe 3 et à la limite supérieure de 650°C.

## II.D. Influence de la surface spécifique

---

Nous rappelons que cette étude est réalisée sur une cérine de grande surface spécifique. En effet, les échantillons de cérine ont une surface de l'ordre de 140 à 150 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> après deux jours de calcination à 600°C.

Afin de mettre définitivement en évidence la contribution de la surface à la fixation de l'oxygène sur la cérine, nous avons calciné pendant un jour un échantillon à 1400°C. Sa surface spécifique finale est de 0,3 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Sur cet échantillon, nous avons étudié l'équilibre cérine-oxygène : les incréments en pression d'oxygène ne provoquent pas de variations de masse de la cérine de faible surface décelables, contrairement à ce que nous observons avec une cérine de grande surface spécifique.

Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature [21, 23]. En effet, nous avons déjà vu que la valeur de la constante d'équilibre  $K_e$  extrapolée à 600°C, déterminée à partir d'échantillons de cérine de faible surface spécifique est de  $4,3 \cdot 10^{-20}$ . Nous pouvons donc calculer, à partir de cette valeur, la variation de masse d'un échantillon de cérine de faible surface, de masse 400 mg, entre les pressions d'oxygène 870 Pa et 19999 Pa (nos conditions expérimentales) : elle est de  $10^{-6}$  mg. Une telle variation de masse est indécelable avec notre appareillage.

Nous avons également réalisé des expériences d'équilibre entre l'oxygène et la solution solide 0,09, sur des échantillons de surfaces spécifiques variées (annexe 5). Les variations de masse ont été exploitées en volume puis en surface. Il est apparu que les isothermes de variation de la concentration en lacunes d'oxygène en fonction de la pression en oxygène obtenues par l'exploitation en volume pour deux échantillons de surfaces spécifiques différentes mais de même masse ne se recoupaient pas au contraire de ces deux mêmes isothermes obtenues par une exploitation en surface. La même expérience conduite sur des échantillons de masse différente mais de surfaces spécifiques identiques amène aux mêmes constatations.

Les solutions solides utilisées dans cette étude ont toutes une surface spécifique très élevée. Dans la suite, nous allons donc étendre cette interprétation à l'ensemble des compositions en zirconium des solutions solides que nous étudions.

Dans le cas de l'exploitation en surface, la très bonne reproductibilité des résultats, la possibilité de déterminer une valeur de l'enthalpie standard de la réaction (1.1) et enfin les essais à des surfaces spécifiques différentes montrent que, dans le cas d'une cérine ou d'une solution solide de grande surface spécifique, seule la surface ou les premières couches atomiques contribuent aux équilibres avec l'oxygène dans la gamme de températures étudiées. Par la suite, nous déduisons donc les variations de la concentration en lacunes d'oxygène des variations de masse, à partir d'une exploitation en surface par la relation (3.2).

## **II.E. Conclusion**

---

L'étude des équilibres cérine-dioxygène gazeux a permis de vérifier la dépendance entre les lacunes d'oxygène et la pression en oxygène en  $P_{O_2}^{-1/6}$ . Ce résultat valide notre méthode expérimentale d'étude des équilibres par thermogravimétrie.

Cette étude a montré, de plus, que dans le cas d'un échantillon de grande surface spécifique, seule la contribution de la surface ou des premières couches atomiques à la fixation de l'oxygène est prise en compte par notre méthode d'étude. Les valeurs des constantes d'équilibre déterminées à partir des expériences correspondent donc à des équilibres à la surface des oxydes. Ce résultat est particulièrement important dans le cas de l'équilibre de création des lacunes d'oxygène, pour les propriétés des solutions solides vis-à-vis du stockage de l'oxygène.

## **III. Equilibres entre le dioxygène et les solutions solides de zirconium dans la cérine**

---

Il est souvent fait l'hypothèse, dans les travaux relatifs aux défauts ponctuels des solutions solides [44-46], que ces solutions ont un comportement thermodynamique idéal. Toutefois, lors des calculs de limites du diagramme de stabilité du système  $CeO_2-ZrO_2$ , les auteurs envisagent un comportement non idéal des solutions solides de zirconium dans la cérine [40, 47-48]. En effet, l'hypothèse d'idéalité, qui est valable lorsque la concentration en zirconium

est faible, ne se justifie plus lorsqu'elle atteint des valeurs élevées comme dans cette étude, où la fraction molaire cationique en zirconium est égale à 0,25 ou 0,36.

Cette partie rassemble les résultats expérimentaux des équilibres solutions solides-dioxygène, qui seront interprétés à l'aide d'un modèle de solution non idéale.

### III.A. Résultats expérimentaux

---

Expérimentalement, nous mesurons la prise de masse des échantillons de solutions solides lorsqu'ils sont soumis à une variation de la pression d'oxygène, entre une valeur de référence,  $P_R$ , ( $P_R = 870$  Pa) et une valeur quelconque,  $P$ . Cette variation de masse,  $\Delta m$ , correspond au comblement de lacunes d'oxygène des échantillons entre ces deux paliers de masse.

Nous avons vu que, dans nos conditions expérimentales, les solutions solides ayant une grande surface spécifique, seule la contribution de la surface à la fixation de l'oxygène est à prendre en compte dans l'étude des équilibres solutions solides-dioxygène gazeux. La variation de la concentration en lacunes d'oxygène,  $\Delta[V_O^{**}]_s$ , de l'échantillon est obtenue comme précédemment à partir des variations de masse par la relation (3.2).

Sur les figure 3.4 à 3.9, sont reportées les variations, à 600°C, de la concentration en lacunes d'oxygène en fonction de la pression en oxygène pour, dans chaque cas, plusieurs échantillons des solutions 0,09, 0,14, 0,19, 0,25, 0,32 et 0,36 respectivement (notations  $x_i$  : concentration en zirconium, numéro de l'échantillon).

Comme dans le cas de la cérine, nous observons une bonne reproductibilité des expériences. Pour chaque solution solide, sur un échantillon, nous avons procédé à des incréments puis des décréments de pressions d'oxygène. La bonne coïncidence entre les points expérimentaux obtenus dans les deux sens montre que le système est bien à l'équilibre thermodynamique.



Nous obtenons les valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$  (relation 3.3) pour chaque solution solide et chaque échantillon de la même façon qu'avec le dioxyde de cérium. Leurs valeurs sont reportées dans les tableaux 3.2 à 3.7.

Au vu des valeurs des coefficients de corrélation, R (tableaux 3.2 à 3.7), l'ajustement des points expérimentaux par la fonction (3.3) est bon.

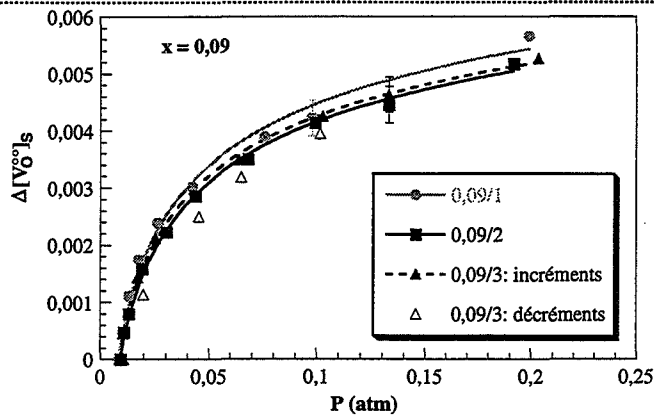
Pour toutes les solutions solides, les valeurs du paramètre  $\beta$  sont comprises entre 5,8 et 6,1. Comme avec la cérine, nous assimilons ces valeurs à l'entier le plus proche, c'est-à-dire 6 et nous pouvons donc considérer que la concentration en lacunes d'oxygène varie en  $P_{O_2}^{-1/6}$  avec la pression en oxygène, quelle que soit la concentration en zirconium.

Pour une solution solide donnée, les valeurs du paramètre  $\alpha$  sont proches. L'erreur sur  $\alpha$  varie entre 1,3 et 5,5 % (tableaux 3.2 à 3.7). Elle est obtenue par l'écart le plus important entre les valeurs de  $\alpha$  et la valeur moyenne de  $\alpha$ ,  $\alpha_{\text{moyen}}$ . Ceci illustre la bonne reproductibilité des expériences. Nous remarquons que la valeur moyenne de  $\alpha$  varie en fonction de la concentration en zirconium. La figure 3.10 représente les valeurs de  $\alpha_{\text{moyen}}$  en fonction de la fraction molaire cationique en zirconium, x.

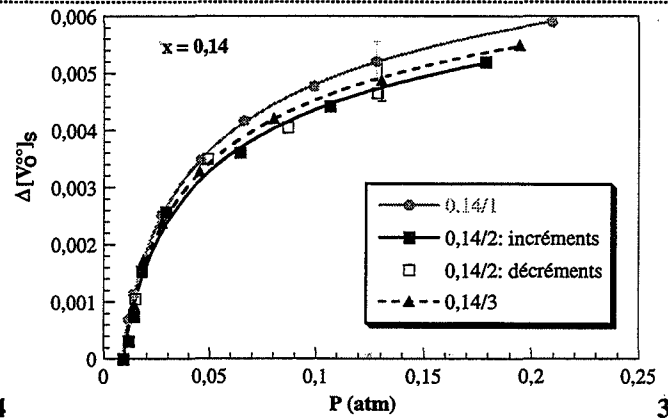
*Remarques : Afin que le résultat des ajustements des points expérimentaux soit le plus homogène possible, nous avons inclus dans les ajustements uniquement :*

- *les points correspondant aux incréments en pression d'oxygène, disponibles pour tous les échantillons,*
- *les points obtenus sur des échantillons de masse et de surface voisines pour une même solution.*

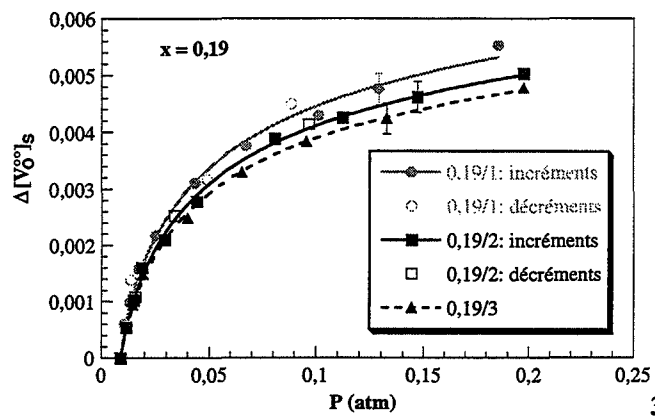
Par la suite, nous proposons une modélisation des solutions solides afin d'expliquer les dépendances observées expérimentalement. Comme seule la contribution de la surface à la fixation de l'oxygène est visible dans nos conditions expérimentales, le modèle proposé sera un modèle de surface.



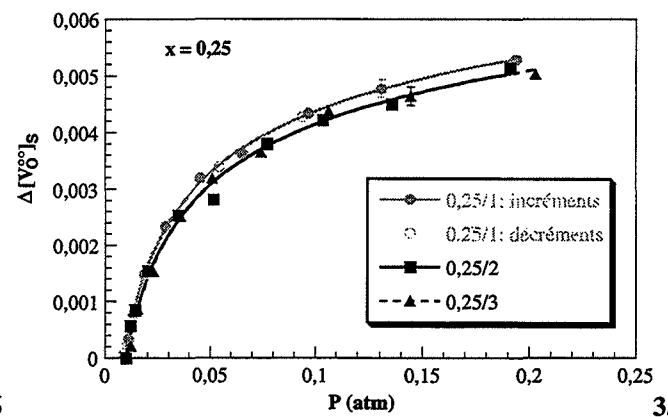
3.4



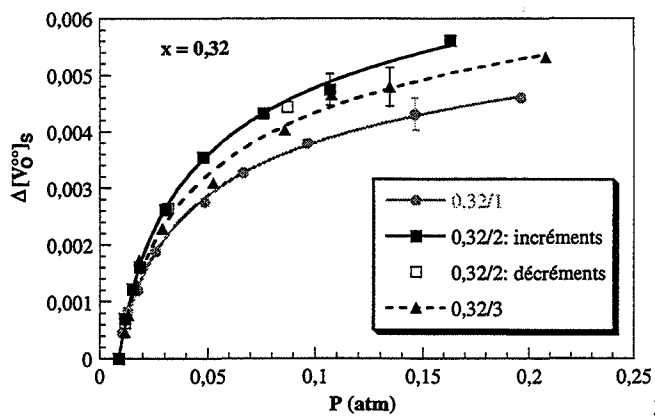
3.5



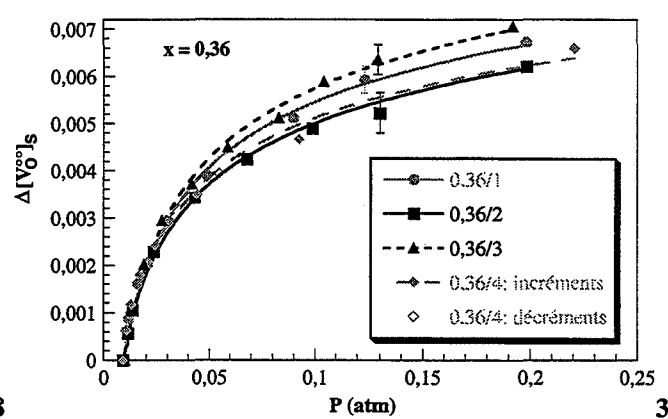
3.6



3.7



3.8



3.9

Figures 3.4 à 3.9 : variation de la concentration en lacunes d'oxygène en fonction de la pression en oxygène, pour plusieurs échantillons des solutions 0,09 (3.4), 0,14 (3.5), 0,19 (3.6), 0,25 (3.7), 0,32 (3.8) et 0,36 (3.9).

	Echantillon 0,09/1	Echantillon 0,09/2	Echantillon 0,09/3
$\alpha$	0,00581	0,00565	0,00579
$\beta$	5,84	5,90	5,94
R	0,9961	0,9996	0,9987
$\alpha_{\text{moyen}}$	0,00575 ( $\pm 1,7 \%$ )		

Tableau 3.2

	Echantillon 0,14/1	Echantillon 0,14/2	Echantillon 0,14/3
$\alpha$	0,00621	0,00585	0,00586
$\beta$	5,82	5,88	5,80
R	0,9999	0,9967	0,9984
$\alpha_{\text{moyen}}$	0,00597 ( $\pm 3,7 \%$ )		

Tableau 3.3

	Echantillon 0,19/1	Echantillon 0,19/2	Echantillon 0,19/3
$\alpha$	0,00552	0,00548	0,00513
$\beta$	5,65	5,85	5,81
R	0,9979	0,9990	0,9995
$\alpha_{\text{moyen}}$	0,00538 ( $\pm 4,6 \%$ )		

Tableau 3.4

	Echantillon 0,25/1	Echantillon 0,25/2	Echantillon 0,25/3
$\alpha$	0,00591	0,00580	0,00578
$\beta$	5,91	5,88	5,84
R	0,9995	0,9970	0,9986
$\alpha_{\text{moyen}}$	0,00583 ( $\pm 1,3 \%$ )		

Tableau 3.5

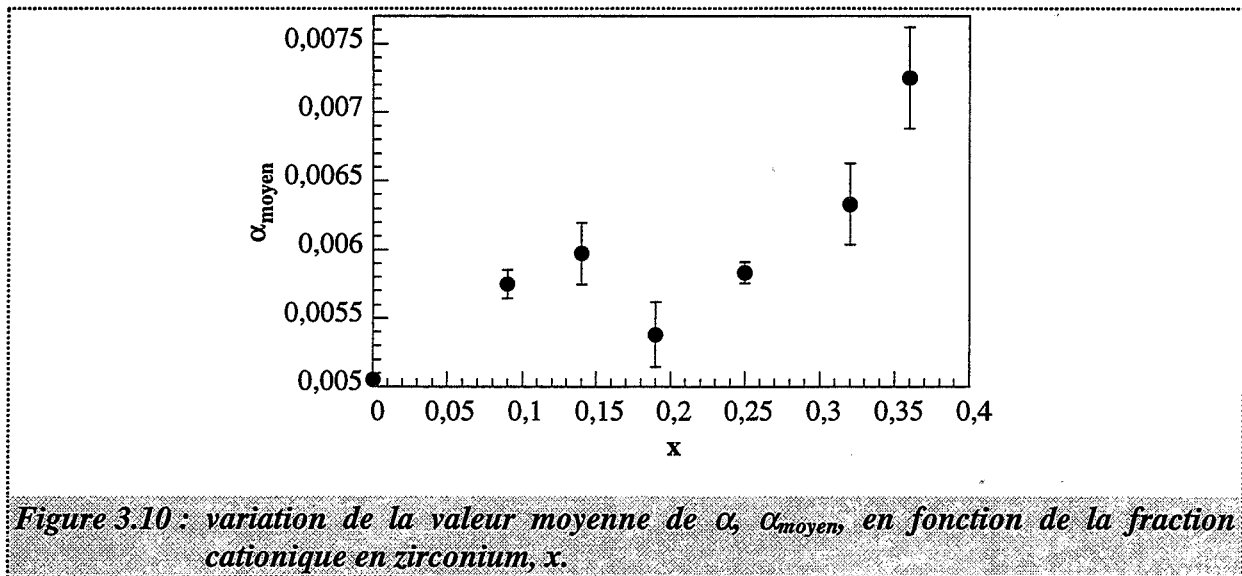
	Echantillon 0,32/1	Echantillon 0,32/2	Echantillon 0,32/3
$\alpha$	0,00634	0,00664	0,00600
$\beta$	6,10	6,01	5,95
R	0,9995	0,9995	0,9971
$\alpha_{\text{moyen}}$	0,00633 ( $\pm 4,7 \%$ )		

Tableau 3.6

	Echantillon 0,36/1	Echantillon 0,36/2	Echantillon 0,36/3	Echantillon 0,36/4
$\alpha$	0,00734	0,00767	0,00703	0,00703
$\beta$	5,79	5,81	6,00	6,00
R	0,9976	0,9975	0,9955	0,9955
$\alpha_{\text{moyen}}$	0,00725 ( $\pm 5,5 \%$ )			

Tableau 3.7

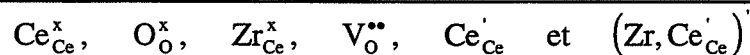
Tableaux 3.2 à 3.7 : valeurs des paramètres d'ajustement  $\alpha$  et  $\beta$ , du coefficient de corrélation R et de la valeur moyenne de  $\alpha$  pour les échantillons des solutions 0,09 (3.2), 0,14 (3.3), 0,19 (3.4), 0,25 (3.5), 0,32 (3.6) et 0,36 (3.7).



### III.B. Modélisation des solutions solides

#### III.B.1. Description : sous-réseaux anionique et cationique

Suite à l'étude bibliographique du chapitre 1, paragraphe I.B.2., nous avons choisi de décrire les solutions solides de zirconium dans la cérine à l'aide des éléments de structure suivants :



Nous avons montré par diffraction des rayons X (chapitre 2, paragraphe II.A.) que les ions zirconium se placent en substitution des ions cérium dans les solutions solides (pas d'ion zirconium interstitiel). Le défaut associé  $(\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}})'$  (ion zirconium associé à un ion cérium trivalent) introduit lors de la thèse de Prin [7-10] pour décrire la cérine dopée faiblement en zirconium afin d'expliquer sa plus grande stabilité thermique par rapport à la cérine non dopée, est de nouveau pris en considération afin d'expliquer les différences de comportement dues à l'incorporation du zirconium en sites cérium. Les autres éléments de structure utilisés sont ceux qui constituent le dioxyde de cérium.

Parmi les éléments de structure des solutions de zirconium dans la cérine, deux sous-réseaux peuvent être distingués [48] :

- le sous-réseau anionique, constitué des ions oxygène  $O_O^x$  et des lacunes d'oxygène  $V_O^{**}$ ,
- le sous-réseau cationique, constitué des ions cérium tétravalents  $Ce_{Ce}^x$  et trivalents  $Ce_{Ce}'$ , des ions zirconium  $Zr_{Ce}^x$ , répartis aléatoirement, certains étant associés à des ions cérium trivalents et des lacunes de cérium  $V_{Ce}'''$ .

Dans une solution, toutes les grandeurs molaires partielles relatives à une grandeur extensive ne sont pas indépendantes. C'est la relation de Gibbs-Duhem [63].

### III.B.2. Relation de Gibbs-Duhem

---

Nous numérotons de 1 à 2 les éléments du sous-réseau anionique et de 3 à 7 les éléments du sous-réseau cationique.

La relation de Gibbs-Duhem appliquée aux potentiels chimiques  $\mu_i$  des éléments de structure de fraction molaire  $y_i$  des solutions, à pression et température constantes, donne [63] :

$$\sum_{i=1}^7 y_i d\mu_i = 0 \quad (3.11)$$

le potentiel chimique du constituant  $i$  s'écrivant :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i y_i \quad (3.12)$$

- avec :
- $\gamma_i$  : son coefficient d'activité,
  - $\mu_i^\circ$  : son potentiel chimique dans l'état de référence ( $J \cdot mol^{-1}$ ),
  - $T$  : la température (K),
  - $R$  : la constante des gaz parfaits ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ).

Différencions l'expression du potentiel chimique (3.12) :

$$\begin{aligned}
 d\mu_i &= RTd \ln \gamma_i + RTd \ln y_i \\
 &= RTd \ln \gamma_i + RT \frac{dy_i}{y_i}
 \end{aligned}
 \tag{3.13}$$

La relation de Gibbs-Duhem appliquée aux potentiels chimiques (3.11) peut alors se réécrire en :

$$RT \sum_{i=1}^7 (y_i d \ln \gamma_i + dy_i) = 0
 \tag{3.14}$$

Cette somme peut se séparer en trois termes distincts :

$$\sum_{i=1}^7 dy_i + \sum_{i=1}^2 y_i d \ln \gamma_i + \sum_{i=3}^7 y_i d \ln \gamma_i = 0
 \tag{3.15}$$

afin de faire apparaître, pour les termes contenant les coefficients d'activité des éléments, les deux sous-réseaux des solutions solides.

Par définition, le terme  $\sum_{i=1}^7 dy_i$  est nul. Afin que la règle de Gibbs-Duhem soit respectée dans les solutions solides de zirconium dans la cérine, à partir de (3.15), il est nécessaire que les termes  $\sum_{i=1}^2 y_i d \ln \gamma_i$  et  $\sum_{i=3}^7 y_i d \ln \gamma_i$  soient simultanément nuls. Nous devons donc choisir un modèle thermodynamique tel que chacun des deux termes  $\sum y_i d \ln \gamma_i$  soit nul.

D'après ces résultats, nous allons étudier séparément les deux sous-réseaux composant les solutions, d'abord le sous-réseau anionique puis le sous-réseau cationique. Cette méthode est souvent appliquée lors d'études thermodynamiques d'oxydes [64-66].

La démarche que nous adopterons est la suivante :

- ☛ montrer que les solutions ont un comportement idéal sur le sous-réseau anionique mais pas sur le sous-réseau cationique,
- ☛ proposer un ensemble de modèles thermodynamiques pour décrire le sous-réseau cationique. Après avoir vérifié si la règle de Gibbs-Duhem est satisfaite, chaque modèle est confronté aux résultats expérimentaux, c'est-à-dire à la variation de  $\alpha_{\text{moyen}}$  en fonction de  $x$  (figure 3.10).

### III.C. Etude du sous-réseau anionique

---

La modélisation du sous-réseau anionique doit permettre de retrouver la dépendance entre les lacunes d'oxygène et la pression en oxygène.

#### III.C.1. Expression de la concentration en lacunes d'oxygène

---

Sous une pression d'oxygène donnée, l'équilibre entre les solutions solides et l'oxygène gazeux s'écrit de la même façon que dans le cas de la cérine :



La réaction de formation du défaut associé  $(\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}})'$  est :



Si nous supposons que les solutions solides ont un comportement idéal vis-à-vis de l'oxygène, c'est-à-dire que le réseau anionique peut être décrit par un modèle de solution idéale, les coefficients d'activité des éléments qui le composent étant, par définition, égaux à l'unité

(convention I : référence corps purs) [63], la somme  $\sum_{i=1}^2 y_i d \ln \gamma_i$  sur le sous-réseau anionique (3.15) est alors donc nulle.

Nous rappelons qu'une espèce entre crochets, par exemple  $[Ce_{Ce}^x]$ , signifie la fraction de sites de cette espèce. Dans notre cas, nous avons (cf. notations) :

$$[Ce_{Ce}^x] = \frac{n_{Ce_{Ce}^x}}{n_{Ce_{Ce}^x} + n_{Zr_{Ce}^x} + n_{Ce_{Ce}'} + n_{(Zr, Ce_{Ce}')'} + n_{V_{Ce}''}} \quad (3.18)$$

Nous voyons donc que cette fraction de sites est égale à la fraction molaire cationique de l'espèce  $Ce_{Ce}^x$ , désignée par  $x_{Ce_{Ce}^x}$ , par opposition à la fraction molaire de  $Ce_{Ce}^x$ ,  $y_{Ce_{Ce}^x}$ , qui prend en compte les deux sous-réseaux :

$$y_{Ce_{Ce}^x} = \frac{n_{Ce_{Ce}^x}}{\sum_{i=1}^7 n_i} \quad (3.19)$$

Dans ces conditions, et sans préciser le modèle thermodynamique choisi pour décrire le sous-réseau cationique, la loi d'action des masses appliquée aux équilibres (3.16) et (3.17), en supposant que l'activité de l'ion oxygène en position normale du réseau soit égale à 1, conduit à :

$$K_e = \frac{[V_O^{**}] \gamma_{Ce'}^2 [Ce_{Ce}']^2 P_{O_2}^{1/2}}{\gamma_{Ce}^2 [Ce_{Ce}^x]^2} \quad (3.20)$$

$$K_{A_e} = \frac{[(Zr, Ce_{Ce}')'] \gamma_{A_e}}{\gamma_{Zr} [Zr_{Ce}^x] \gamma_{Ce'} [Ce_{Ce}']} \quad (3.21)$$

$\gamma_{Ce}$ ,  $\gamma_{Ce'}$ ,  $\gamma_{Zr}$  et  $\gamma_{A_e}$  sont les coefficients d'activité associés aux éléments de structure du sous-réseau cationique  $Ce_{Ce}^x$ ,  $Ce_{Ce}'$ ,  $Zr_{Ce}^x$  et  $(Zr, Ce_{Ce}')'$  respectivement.

Dans les solutions étudiées,  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ , les équations de conservation du zirconium, d'électroneutralité et de conservation des sites cérium s'écrivent respectivement :



$$x = [Zr_{Ce}^x] + [(Zr, Ce'_{Ce})'] \quad (3.22)$$

$$2[V_O^{**}] = [Ce'_{Ce}] + [(Zr, Ce'_{Ce})'] + 4[V_{Ce}^{''''}] \quad (3.23)$$

$$1 = [Ce_{Ce}^x] + [Zr_{Ce}^x] + 2[(Zr, Ce'_{Ce})'] + [Ce'_{Ce}] + [V_{Ce}^{''''}] \quad (3.24)$$

La détermination de l'expression de la concentration en lacunes d'oxygène,  $[V_O^{**}]$ , en fonction de la pression en oxygène,  $P_{O_2}$ , de la concentration en zirconium,  $x$ , des constantes d'équilibres  $K_i$  et des coefficients d'activité  $\gamma_i$  passe par la résolution d'un système, constitué des équations (3.20) à (3.24).

La résolution de ce système est compliquée, d'où la nécessité d'envisager les approximations suivantes :

- La concentration en lacunes de cérium, défaut minoritaire, est toujours négligée devant les autres concentrations, ce qui permet de remplacer les équations (3.23) et (3.24) par, respectivement :

$$2[V_O^{**}] = [Ce'_{Ce}] + [(Zr, Ce'_{Ce})'] \quad (3.25)$$

$$1 = [Ce_{Ce}^x] + [Zr_{Ce}^x] + 2[(Zr, Ce'_{Ce})'] + [Ce'_{Ce}] \quad (3.26)$$

- Dans l'équation de conservation du zirconium (3.22), deux approximations sont possibles selon que les ions zirconium sont majoritairement non associés aux électrons :

↘ cas 1 :

$$x = [Zr_{Ce}^x]$$

➤ ou majoritairement associés, cas 2 :

$$x = \left[ (\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}}) \right]$$

☛ Dans l'équation d'électroneutralité (3.25), deux approximations (cas de Brouwer) sont possibles selon que les ions zirconium sont majoritairement non associés aux électrons :

➤ cas a :

$$2[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = [Ce'_{\text{Ce}}]$$

➤ ou majoritairement associés, cas b :

$$2[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = \left[ (\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}}) \right]$$

L'équation de conservation des sites cérium se simplifie en fonction des approximations déjà réalisées, selon le cas de conservation du zirconium et le cas de Brouwer choisis, de façon à ne conserver que deux termes prédominants.

L'expression de la concentration en lacunes d'oxygène selon le cas de conservation du zirconium et le cas de Brouwer est indiquée dans le tableau 3.8.

Le cas 2.a n'est pas possible dans le cadre de notre étude. En effet, afin de pouvoir négliger la concentration en ions zirconium associés face à la concentration en ions cérium trivalents dans l'équation d'électroneutralité (3.25), tout en étant dans le cas où les ions zirconium associés sont majoritaires face aux ions zirconium libres dans l'équation de conservation du zirconium (3.22), il faut que la concentration en zirconium dans les solutions solides étudiées soit très faible, ce qui n'est pas notre cas.

Cas	$[V_{O}^{\bullet\bullet}] =$	
1.a	$2^{-2/3} K_e^{1/3} (\gamma_{Ce} \gamma_{Ce}^{-1})^{2/3} (1-x)^{2/3} P_{O_2}^{-1/6}$	(3.27)
1.b	$2^{-2/3} K_e^{1/3} K_{A_e}^{2/3} (\gamma_{Ce} \gamma_{Zr} \gamma_{A_e}^{-1})^{2/3} x^{2/3} (1-x)^{2/3} P_{O_2}^{-1/6}$	(3.28)
2.a	Impossible	
2.b	$x/2$	(3.29)

**Tableau 3.8 :** *expression de la concentration en lacunes d'oxygène selon le cas de conservation du zirconium et le cas de Brouwer.*

Dans le cas 2.b, l'expression de la concentration en lacunes d'oxygène est indépendante de la pression en oxygène (tableau 3.8).

Dans les cas 1.a et 1.b, l'expression de la concentration en lacunes d'oxygène peut se mettre sous la forme :

$$[V_{O}^{\bullet\bullet}] = \alpha(x, T) P_{O_2}^{-1/6} \quad (3.30)$$

Dans ces deux cas, l'expression de la concentration en lacunes d'oxygène peut donc se mettre sous la forme d'un produit de deux fonctions. L'une,  $\alpha(x, T)$ , a pour variables la concentration en zirconium et la température (par l'intermédiaire des constantes d'équilibre et des coefficients d'activité), et l'autre, la pression en oxygène, en  $P_{O_2}^{-1/6}$ .

L'expression littérale de la fonction  $\alpha$  dépend du modèle thermodynamique choisi pour décrire le sous-réseau cationique.

### III.C.2. Confrontation avec l'expérience

Expérimentalement, nous avons mis en évidence une variation de la concentration en lacunes d'oxygène avec la pression en oxygène en  $P_{O_2}^{-1/6}$ , quelle que soit la concentration en zirconium des solutions solides (paragraphe III.A. de ce chapitre).

La séparation en deux sous-réseaux, avec le choix d'un comportement idéal du sous-réseau anionique est en accord avec ces résultats expérimentaux (cf. (3.30)) lorsque nous nous plaçons dans les cas 1.a et 1.b de conservation des ions zirconium et d'électroneutralité.

Les solutions solides peuvent donc être décrites sur le sous-réseau anionique par un modèle de solution idéale.

### **III.C.3. Conclusion**

---

En considérant que les équilibres entre les solutions et l'oxygène gazeux sont représentés par la même réaction (3.16) que dans le cas du système cérine-oxygène, les solutions solides de zirconium dans la cérine ont un comportement idéal vis-à-vis de l'oxygène.

Il reste donc à proposer un modèle de solution pour le sous-réseau cationique afin de rendre compte des variations de  $\alpha_{\text{moyen}}$  en fonction de  $x$ .

### **III.D. Etude du sous-réseau cationique**

---

Bien que nous pensions que le modèle de solution idéale ne convienne pas avec les valeurs élevées de la concentration en zirconium dans nos échantillons, il est tout de même nécessaire de faire les calculs correspondant et de les confronter aux résultats expérimentaux.

Le modèle de solution non idéale le plus simple à envisager est celui des solutions solides strictement régulières. Nous verrons comment il est possible de l'adapter au sous-réseau cationique seul. Deux types de modèle de solution solide partiellement strictement régulière seront alors envisagés : d'abord des « pseudo-binaires » puis des « pseudo-ternaires ».

### III.D.1. Cas du comportement idéal

---

Dans le cas d'une solution idéale, les coefficients d'activité des éléments de structure du sous-réseau cationique  $Ce_{Ce}^x$ ,  $Zr_{Ce}^x$ ,  $Ce'_{Ce}$ ,  $(Zr, Ce'_{Ce})'$  et  $V_{Ce}''''$  sont, par définition, égaux à l'unité (convention I : référence corps purs).

Avec cette hypothèse, sachant que le sous-réseau anionique a également un comportement idéal, la règle de Gibbs-Duhem est bien respectée.

#### *III.D.1.a. Expression de la concentration en lacunes d'oxygène*

---

L'expression de la concentration en lacunes d'oxygène,  $[V_O^{**}]$ , en fonction de la température, de la pression en oxygène,  $P_{O_2}$ , et de la concentration en zirconium,  $x$ , a déjà été déterminée au paragraphe III.C. (3.30). Un modèle thermodynamique ayant été choisi dans cette partie pour décrire le sous-réseau cationique (modèle idéal), nous obtenons immédiatement, à partir des relations (3.27) et (3.28), l'expression de la concentration en lacunes d'oxygène dans les cas 1.a et 1.b respectivement. Les résultats sont reportés dans le tableau 3.9.

Nous rappelons que le cas 2.a n'est pas possible dans le cadre de notre étude. Quant au cas 2.b, il n'est pas traité pour le sous-réseau cationique puisqu'il a été éliminé suite à l'étude du sous-réseau anionique car il conduisait à une expression de la concentration en lacunes d'oxygène indépendante de la pression en oxygène (3.29), ce qui n'est pas en accord avec les résultats expérimentaux.

Dans la notation des cas, la lettre I signifie modèle de solution idéale.

	Expression de la concentration en lacunes d'oxygène : $[V_O^{\bullet\bullet}] = \alpha(x, T)P_{O_2}^{-1/6}$	
	Concentration du zirconium : $x = [Zr_{Ce}^x] + [(Zr, Ce'_{Ce})']$	
	Electroneutralité : $2[V_O^{\bullet\bullet}] = [Ce'_{Ce}] + [(Zr, Ce'_{Ce})']$	Electroneutralité : $2[V_O^{\bullet\bullet}] = [Ce'_{Ce}] + [(Zr, Ce'_{Ce})']$
Modèle de solution pour le sous-réseau cationique	Conservation des sites cérium : $1 = [Ce_{Ce}^x] + [Zr_{Ce}^x] + [Ce'_{Ce}] + 2[(Zr, Ce'_{Ce})']$	Conservation des sites cérium : $1 = [Ce_{Ce}^x] + [Zr_{Ce}^x] + [Ce_{Ce}] + 2[(Zr, Ce'_{Ce})']$
Solution idéale	$2^{-2/3} K_e^{1/3} (1-x)^{2/3} P_{O_2}^{-1/6}$ Cas I.1.a	$2^{-2/3} K_e^{1/3} K_{A_e}^{2/3} x^{2/3} (1-x)^{2/3} P_{O_2}^{-1/6}$ Cas I.1.b

**Tableau 3.9 :** expression de la concentration en lacunes d'oxygène dans l'hypothèse du sous-réseau cationique idéal.

### III.D.1.b. Confrontation à l'expérience

Il s'agit de tester si les variations de  $\alpha_{moyen}$  avec  $x$  (cf. figure 3.10) sont en accord avec l'une des deux expressions du tableau 3.9 : I.1.a et I.1.b. Pour cela, le moyen le plus simple consiste à « linéariser » les expressions des fonctions  $\alpha(x, T)$  : le modèle sera validé si les points expérimentaux s'alignent selon une droite passant par l'origine.

Les résultats des tests dans les cas I.1.a et I.1.b sont présentés sur les figures 3.11a et 3.11b respectivement. Nous remarquons que la valeur de  $\alpha_{moyen}$  pour la cérine n'est pas prise en compte. Ce point sera expliqué ultérieurement au paragraphe III.D.2.d.iii. et au chapitre 4.

D'après les figures 3.11a et 3.11b, nous voyons que les points expérimentaux ne s'alignent jamais dans les cas I.1.a et I.1.b. La droite sur les figures correspond à la droite des moindres carrés et le coefficient de corrélation correspondant,  $R$ , est indiqué dans chacun des cas.

Les expressions de la concentration en lacunes d'oxygène obtenues dans l'hypothèse du sous-réseau idéal, quel que soit le cas considéré, ne peuvent donc pas rendre compte des résultats expérimentaux. L'hypothèse du comportement idéal du sous-réseau cationique est donc à rejeter.

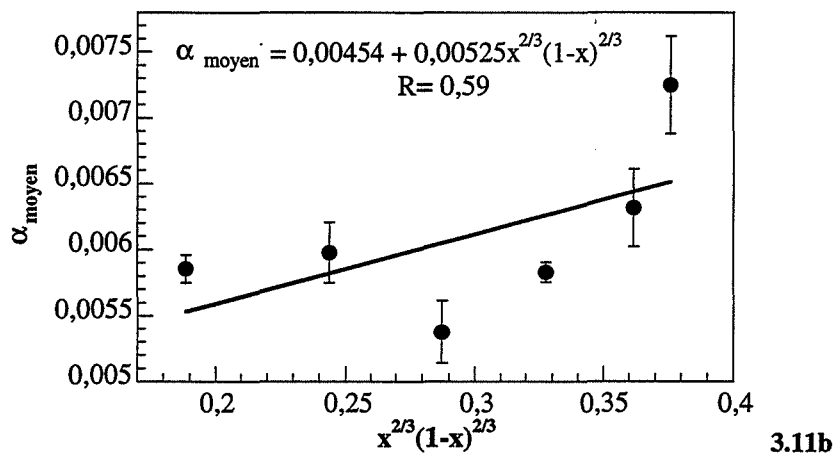
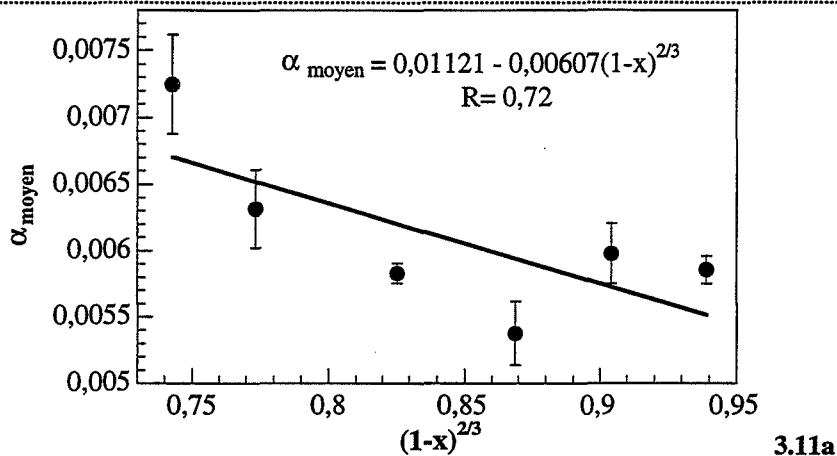


Figure 3.11 : test idéal : cas I.1.a (a) et cas I.1.b (b).

### III.D.1.c. Conclusion

Comme nous l'avions prévu (paragraphe I.B.2.), les solutions solides de zirconium dans la cérine n'ont pas un comportement de solutions idéales vis-à-vis du sous-réseau cationique.

### III.D.2. Modèle des solutions « partiellement strictement régulières »

Après quelques rappels sur le modèle des solutions strictement régulières, nous verrons comment l'appliquer au cas particulier des solutions solides de zirconium dans la cérine.

Comme précédemment, les expressions théoriques de  $\alpha(x,T)$  qui en seront déduites seront confrontées aux résultats expérimentaux.

### III.D.2.a. Rappels sur les solutions strictement régulières

---

Une solution est strictement régulière si [63, 67-68] :

- son entropie d'excès est nulle. Son entropie de mélange est donc la même que celle d'une solution idéale ;
- les atomes qui la constituent sont répartis au hasard (comme dans une solution idéale) mais la moyenne des énergies d'interaction entre deux constituants de même type (i - i) et (j - j) est différente de l'énergie d'interaction entre deux constituants différents (i - j). L'enthalpie libre molaire d'excès d'une solution strictement régulière à N constituants est donnée par l'expression suivante :

$$G_{xs}^m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \lambda_{ij} y_i y_j \quad (3.31)$$

où :  $y_i, y_j$  : sont les fractions molaires des constituants de la solution,

$\lambda_{ij}$  : sont les paramètres représentant l'énergie d'interaction entre les constituants i et j, en  $J \cdot mol^{-1}$ .

Les paramètres  $\lambda_{ij}$  sont indépendants de la température et de la composition mais peuvent dépendre, dans une très faible mesure, de la pression totale [67, 68]. Cette dépendance est toutefois négligeable dans le cas des solutions étudiées.

Les solutions strictement régulières forment donc une classe particulière des solutions régulières définies par Hildebrand [69, 70]. Ce sont celles pour lesquelles l'enthalpie libre molaire d'excès est connue sous la forme (3.31).



Les coefficients d'activité,  $\gamma_i$ , des constituants de la solution strictement régulière s'expriment en fonction des fractions molaires  $y_i$  et des paramètres  $\lambda_{ij}$ , à partir de l'enthalpie libre molaire d'excès de la solution (3.31).

D'après la définition de l'enthalpie libre molaire d'excès, nous avons :

$$G_{xs}^m = G^m - G_{idéal}^m \quad (3.32)$$

avec :  $G^m$  : enthalpie libre molaire de la solution,

$G_{idéal}^m$  : enthalpie libre molaire de la solution idéale.

Comme :

$$G^m = \sum_{i=1}^N y_i \mu_i = \sum_{i=1}^N y_i (\mu_i^\circ + RT \ln y_i + RT \ln \gamma_i) \quad (3.33)$$

et que :

$$G_{idéal}^m = \sum_{i=1}^N y_i (\mu_i^\circ + RT \ln y_i) \quad (3.34)$$

l'enthalpie libre molaire d'excès s'écrit :

$$G_{xs}^m = RT \sum_{i=1}^N y_i \ln \gamma_i \quad (3.35)$$

A partir de (3.35), nous déduisons l'enthalpie libre molaire partielle d'excès :

$$\bar{G}_{i_{xs}} = \left( \frac{\partial G_{xs}}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} = RT \ln \gamma_i \quad (3.36)$$

du constituant  $i$ , qui est fonction de son coefficient d'activité. Afin d'avoir l'expression de ce dernier dans le cas particulier de la solution strictement régulière, il suffit de recalculer l'enthalpie libre molaire partielle d'excès à partir de la relation (3.31) et d'égaliser l'expression trouvée avec (3.36).

Les paramètres  $\lambda_{ij}$  se définissent à partir des énergies potentielles des couples d'atomes  $i - i$  et  $i - j$  [63, 67-68] par :

$$\lambda_{ij} = \frac{z}{2} N (2W_{ij} - W_{ii} - W_{jj}) \quad (3.37)$$

où :  $z$  : est le nombre de plus proches voisins pour un atome donné,  
 $N$  : est le nombre d'Avogadro,  
 $W_{ii}, W_{ij}$  : représentent l'augmentation de l'énergie potentielle lorsqu'une paire de constituants  $i - i$  ou  $i - j$  est formée par rapprochement, d'une position infinie, des deux constituants ( $W_{ii}$  et  $W_{ij}$  sont donc négatifs), en supposant que seules les interactions entre plus proches voisins sont appréciables.

Dans les solutions idéales, nous avons évidemment :

$$2W_{ij} = W_{ii} + W_{jj} \quad (3.38)$$

Dans les solutions strictement régulières, d'après leur définition, la relation (3.38) n'est plus vérifiée ; d'où la valeur non nulle des paramètres  $\lambda_{ij}$  définis par (3.37).

Rigoureusement, l'hypothèse de la distribution au hasard des constituants dans les solutions solides n'est donc pas remplie. Cependant, si la quantité définie par l'équation (3.37), c'est-à-dire  $\lambda_{ij}$ , est faible par rapport aux énergies de liaison des constituants du réseau étudié (dans le cas des oxydes étudiés, nous prendrons les énergies de liaison des ions cérium tétravalents entre eux,  $E_{Ce-Ce}$ ) nous pouvons supposer que l'écart à la distribution au hasard est petit et donc raisonner, dans les calculs menant à l'expression de l'enthalpie libre molaire d'excès de la solution (3.31), avec l'hypothèse d'une distribution au hasard des constituants [68, 71].

Le signe du paramètre  $\lambda_{ij}$  renseigne sur le type de liaisons prépondérantes dans la solution et donc sur les tendances de son comportement. Si  $\lambda_{ij}$  est négatif ( $|W_{ij}|$  très grande face à  $W_{ii}$  et  $W_{jj}$ ) alors les liaisons de type  $i - j$  sont très fortes par rapport aux liaisons de type  $i - i$  ou  $j - j$ . Il y a plus de liaisons  $i - j$  dans la solution qu'attendues dans le cas d'une distribution au hasard : nous observons une tendance à l'association entre les deux constituants de la solution. Si le paramètre  $\lambda_{ij}$  est positif ( $|W_{ij}|$  très petite devant  $W_{ii}$  et  $W_{jj}$ ), les liaisons  $i - j$  sont au contraire très faibles face aux liaisons  $i - i$  et  $j - j$ . Il y a plus de liaisons  $i - i$  et  $j - j$  qu'attendues dans le cas d'une distribution au hasard. Il y a tendance à la ségrégation des paires  $i - i$  d'une part et  $j - j$  d'autre part, c'est-à-dire à la démixtion [68, 72].

Après ces rappels sur les solutions strictement régulières, nous allons appliquer ce modèle au cas particulier du sous-réseau cationique des solutions solides de zirconium dans la cérine.

### *III.D.2.b. Approximation des solutions « partiellement strictement régulières »*

---

Le sous-réseau cationique des solutions est constitué de cinq éléments de structure :  $Ce_{Ce}^x$ ,  $Zr_{Ce}^x$ ,  $Ce'_{Ce}$ ,  $(Zr, Ce'_{Ce})'$  et  $V_{Ce}''''$ . Nous avons vu que pour valider un modèle thermodynamique, nous comparons l'expression de la concentration en lacunes d'oxygène théorique, obtenue par ce modèle, avec les variations expérimentales. Si nous appliquons au sous-réseau cationique le modèle des solutions strictement régulières du fait des cinq éléments de structure, le calcul de  $[V_O^{**}]$  est très compliqué. Afin de le simplifier, nous procédons à des approximations.

#### *III.D.2.b.i. Types de modèles envisagés*

---

Nous supposons que :

- le défaut lacune de cérium étant minoritaire, le coefficient d'activité de ce défaut est toujours égal à l'unité,

- ☛ au moins l'un des quatre éléments de structure restant possède un coefficient d'activité égal à l'unité,
- ☛ les deux ou trois éléments de structure dont les coefficients d'activité ne sont pas pris égaux à l'unité suivent un modèle de solution strictement régulière.

Le modèle de solution ainsi défini est appelé modèle de solution « partiellement strictement régulière ».

Les solutions « partiellement strictement régulières » ont les mêmes propriétés que les solutions strictement régulières. En particulier, cela signifie que les éléments de structure se répartissent au hasard sur le sous-réseau cationique ; il n'y a pas de différence, de ce point de vue, avec le modèle des solutions idéales. Ceci s'accorde avec les résultats du chapitre 2, paragraphe II.A., relatifs au respect de la loi de Végard.

Six pseudo-binaires et quatre pseudo-ternaires sont envisageables pour décrire le sous-réseau cationique :

☛ Pseudo-binaires :	$Ce_{Ce}^x$	et	$Zr_{Ce}^x$	Cas $B_{Ce-Zr}$
	$Ce_{Ce}^x$	et	$Ce'_{Ce}$	Cas $B_{Ce-Ce'}$
	$Ce_{Ce}^x$	et	$(Zr, Ce'_{Ce})'$	Cas $B_{Ce-A_e}$
	$Zr_{Ce}^x$	et	$(Zr, Ce'_{Ce})'$	Cas $B_{Zr-A_e}$
	$Zr_{Ce}^x$	et	$Ce'_{Ce}$	Cas $B_{Zr-Ce'}$
	$Ce'_{Ce}$	et	$(Zr, Ce'_{Ce})'$	Cas $B_{Ce'-A_e}$
☛ Pseudo-ternaires :	$Ce_{Ce}^x, Zr_{Ce}^x$	et	$Ce'_{Ce}$	Cas $T_{Ce-Zr-Ce'}$
	$Ce_{Ce}^x, Zr_{Ce}^x$	et	$(Zr, Ce'_{Ce})'$	Cas $T_{Ce-Zr-A_e}$
	$Ce_{Ce}^x, Ce'_{Ce}$	et	$(Zr, Ce'_{Ce})'$	Cas $T_{Ce-Ce'-A_e}$
	$Zr_{Ce}^x, Ce'_{Ce}$	et	$(Zr, Ce'_{Ce})'$	Cas $T_{Zr-Ce'-A_e}$

Après avoir calculé l'expression générale du coefficient d'activité des constituants du pseudo-binaire ou pseudo-ternaire envisagé, nous devons nous assurer que la règle de Gibbs-Duhem est respectée.

### III.D.2.b.ii. Calcul du coefficient d'activité

Nous reprenons la numérotation de 3 à 7 des éléments de structure constituant le sous-réseau cationique. Le principe du calcul du coefficient d'activité dans le cas d'un pseudo-binaire ou pseudo-ternaire est le même, et s'effectue à partir de l'expression de l'enthalpie libre molaire d'excès du pseudo-binaire ou ternaire (3.31) et de la relation (3.36).

En exemple, nous calculons le coefficient d'activité  $\gamma_3$  du constituant 3 du sous-réseau cationique, dans le cas du pseudo-ternaire 3-4-5 : les éléments de structure 3, 4 et 5 suivent donc un modèle de solution strictement régulière tandis que les coefficients d'activité des éléments 6 et 7 sont égaux à l'unité.

D'après (3.31), l'enthalpie libre molaire d'excès du pseudo-ternaire 3-4-5 sur le sous-réseau cationique s'écrit :

$$G_{xs}^m = \lambda_{34} x_3 x_4 + \lambda_{35} x_3 x_5 + \lambda_{45} x_4 x_5 \quad (3.39)$$

où :  $x_i$  est la fraction molaire cationique du constituant  $i$ .

En considérant que les éléments de structure 6 et 7 sont minoritaires devant les éléments 3, 4 et 5 (d'où la dénomination de pseudo-ternaire), l'expression de l'enthalpie libre d'excès, en passant aux nombres de moles  $n_i$  des constituants, est :

$$G_{xs} = \lambda_{34} \frac{n_3 n_4}{n_3 + n_4 + n_5} + \lambda_{35} \frac{n_3 n_5}{n_3 + n_4 + n_5} + \lambda_{45} \frac{n_4 n_5}{n_4 + n_3 + n_5} \quad (3.40)$$

L'enthalpie libre molaire partielle d'excès du constituant 3 est alors :

$$\bar{G}_{3,xs} = \left( \frac{\partial G_{xs}}{\partial n_3} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \lambda_{34} \frac{n_4^2 + n_4 n_5}{(n_3 + n_4 + n_5)^2} + \lambda_{35} \frac{n_5^2 + n_4 n_5}{(n_3 + n_4 + n_5)^2} - \lambda_{45} \frac{n_4 n_5}{(n_3 + n_4 + n_5)^2} \quad (3.41)$$

En égalant les expressions (3.36) et (3.41), nous obtenons l'expression du coefficient d'activité  $\gamma_3$  du constituant 3 en fonction des fractions molaires cationiques  $x_i$  et des paramètres d'interaction  $\lambda_{ij}$  des éléments du pseudo-ternaire 3, 4, 5 :

$$RT \ln \gamma_3 = \lambda_{34} (x_4^2 + x_4 x_5) + \lambda_{35} (x_5^2 + x_4 x_5) - \lambda_{45} x_4 x_5 \quad (3.42)$$

Par permutation circulaire sur les  $x_i$  et les  $\lambda_{ij}$ , nous déduisons de (3.42) les expressions des coefficients d'activité des constituants 4 et 5 du pseudo-ternaire envisagé.

Le tableau 3.10 regroupe l'expression générale des coefficients d'activité dans le cas d'un pseudo-binaire et d'un pseudo-ternaire.

Modèle de solution	Coefficient d'activité du constituant 3 de la solution
Pseudo-binaire 3, 4	$RT \ln \gamma_3 = \lambda_{34} x_4^2$
Pseudo-ternaire 3, 4, 5	$RT \ln \gamma_3 = \lambda_{34} (x_4^2 + x_4 x_5) + \lambda_{35} (x_5^2 + x_4 x_5) - \lambda_{45} x_4 x_5$

*Tableau 3.10 : expression du coefficient d'activité  $\gamma_3$  dans le cas d'un pseudo-binaire 3, 4 ou d'un pseudo-ternaire 3, 4, 5.*

### III.D.2.b.iii. Règle de Gibbs-Duhem

Nous avons vu au paragraphe III.B.2. que la règle de Gibbs-Duhem est respectée si les deux égalités ci-dessous sont satisfaites :

$$\sum_{i=1}^2 y_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (3.43)$$

$$\sum_{i=3}^7 y_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (3.44)$$

D'après les résultats du paragraphe III.C., le sous-réseau anionique peut être décrit par un modèle de solution idéale. L'égalité (3.43) est donc satisfaite.

Afin de savoir si l'égalité (3.44) est satisfaite, nous allons évaluer  $\sum_{i=3}^7 y_i d \ln \gamma_i$ . Le principe du calcul est le même avec un pseudo-binaire ou pseudo-ternaire et consiste à remplacer les coefficients d'activité  $\gamma_i$  par leurs expressions littérales (tableau 3.10).

Traisons en exemple le pseudo-ternaire 3, 4, 5. En séparant les constituants dont les coefficients d'activité ne sont pas égaux à l'unité (3, 4, 5) de ceux dont les coefficients le sont, nous avons :

$$\sum_{i=3}^7 y_i d \ln \gamma_i = \sum_{i=3}^5 y_i d \ln \gamma_i + \sum_{i=6}^7 y_i d \ln \gamma_i \quad (3.45)$$

D'après les hypothèses faites sur les constituants 6 et 7 ( $\gamma_i = 1$ ), le deuxième terme du membre de droite de l'équation (3.45) est nul. Remplaçons, dans le premier terme, les coefficients d'activité par leurs expressions :

$$\begin{aligned} \sum_{i=3}^5 y_i d \ln \gamma_i = RT & \left[ y_3 d(\lambda_{34}(x_4^2 + x_4 x_5) + \lambda_{35}(x_5^2 + x_4 x_5) - \lambda_{45} x_4 x_5) + \right. \\ & y_4 d(\lambda_{45}(x_5^2 + x_3 x_5) + \lambda_{34}(x_3^2 + x_3 x_5) - \lambda_{35} x_3 x_5) + \\ & \left. y_5 d(\lambda_{35}(x_3^2 + x_3 x_4) + \lambda_{45}(x_4^2 + x_3 x_4) - \lambda_{34} x_3 x_4) \right] \quad (3.46) \end{aligned}$$

Par différenciation de (3.46), en remarquant que :

$$y_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^7 n_i} = \frac{x_i \sum_{i=3}^7 n_i}{\sum_{i=1}^7 n_i} = fx_i \quad (3.47)$$

nous obtenons :

$$\sum_{i=3}^5 y_i d \ln \gamma_i = RTf \left[ \lambda_{34} (2x_3 x_4 dx_3 + 2x_3 x_4 dx_4 + 2x_3 x_4 dx_5) + \right. \\ \left. \lambda_{45} (2x_4 x_5 dx_3 + 2x_4 x_5 dx_4 + 2x_4 x_5 dx_5) + \right. \\ \left. \lambda_{35} (2x_3 x_5 dx_3 + 2x_3 x_5 dx_4 + 2x_3 x_5 dx_5) \right] \quad (3.48)$$

que nous pouvons arranger en :

$$\sum_{i=3}^5 y_i d \ln \gamma_i = 2RTfx_3 x_4 \lambda_{34} (dx_3 + dx_4 + dx_5) + \\ 2RTfx_4 x_5 \lambda_{45} (dx_3 + dx_4 + dx_5) + \\ 2RTfx_3 x_5 \lambda_{35} (dx_3 + dx_4 + dx_5) \quad (3.49)$$

ou encore :

$$\sum_{i=3}^5 y_i d \ln \gamma_i = 2RTf \underbrace{(dx_3 + dx_4 + dx_5)}_{\sum_{i=3}^5 dx_i} \underbrace{(\lambda_{34} x_3 x_4 + \lambda_{45} x_4 x_5 + \lambda_{35} x_3 x_5)}_{G_{xs}^m} \quad (3.50)$$

Nous arrivons bien sûr à un résultat similaire en travaillant sur un pseudo-binaire.

D'après (3.50), la règle de Gibbs-Duhem est respectée si et seulement si la somme des fractions molaires cationiques des constituants du pseudo-binaire ou ternaire (c'est-à-dire des éléments dont le coefficient d'activité est pris différent de l'unité) est une constante.



Or, nous avons, par définition, la relation suivante entre les fractions molaires cationiques des constituants du sous-réseau cationique :

$$\sum_{i=3}^7 x_i = 1 \quad (3.51)$$

De plus, il ne faut pas oublier qu'en calculant l'expression des coefficients d'activité, nous avons été conduit à faire l'approximation suivante : les éléments du sous-réseau cationique dont nous considérons qu'ils ont un coefficient d'activité constant et égal à l'unité sont minoritaires devant les autres constituants du réseau, soit dans l'exemple précédent du pseudo-ternaire, en passant aux fractions molaires cationiques :

$$x_6 \ll x_3, x_4 \text{ et } x_5$$

$$x_7 \ll x_3, x_4 \text{ et } x_5$$

En tenant compte de cette approximation, la relation (3.51), dans cet exemple, se réécrit en :

$$\sum_{i=3}^5 x_i = 1 \quad (3.52)$$

En conséquence, nous avons démontré que la loi de Gibbs-Duhem est respectée lorsque les solutions solides de zirconium dans la cérine sont décrites par :

- un modèle de solution idéale sur le sous-réseau cationique,
- un modèle de solution « partiellement strictement régulière », pseudo-binaire ou ternaire sur le sous-réseau cationique.

Dans les calculs de la concentration en lacunes d'oxygène, d'autres approximations sont nécessaires : cas de conservation du zirconium et cas de Brouwer (cf. paragraphe III.C.1.). Toutes ces approximations doivent impérativement être compatibles entre elles. Ceci va restreindre le nombre de pseudo-binaires et de pseudo-ternaires possibles pour décrire le sous-

réseau cationique des solutions solides, selon le cas de conservation du zirconium et le cas de Brouwer.

Dans un premier temps, nous examinons le cas des six pseudo-binaires envisageables.

### *III.D.2.c. Etude des modèles pseudo-binaires*

---

Pour chaque pseudo-binaire, après s'être assuré de la compatibilité entre les approximations, dans chaque cas possible nous obtenons l'expression de la concentration en lacunes d'oxygène, que nous comparons aux résultats expérimentaux (variation de  $\alpha_{\text{moyen}}$  avec  $x$ , la fraction cationique en zirconium).

#### *III.D.2.c.i. Expression de la concentration en lacunes d'oxygène*

---

Le tableau A.6.1 rassemble les six pseudo-binaires envisageables conduisant à douze cas, selon les termes prédominants dans les équations de conservation du zirconium et d'électroneutralité. La notation des cas est toujours la même,  $B_{i,j}$ , désignant le modèle pseudo-binaire étudié.

Sur ces douze cas, dix ne sont pas possibles du fait de l'incompatibilité entre les différentes approximations. Par exemple, si nous envisageons un pseudo-binaire composé des constituants  $Zr_{Ce}^x$  et  $(Zr, Ce'_{Ce})'$  pour décrire le sous-réseau cationique, il est nécessaire de pouvoir considérer les constituants  $Ce_{Ce}^x$ ,  $Ce'_{Ce}$  et  $V_{Ce}^{''''}$  minoritaires devant  $Zr_{Ce}^x$  et  $(Zr, Ce'_{Ce})'$  dans les équations de conservation du zirconium et d'électroneutralité. Or, quels que soient les cas choisis, il n'est pas possible de respecter cette approximation. En effet, les ions cérium tétravalents sont (avec les ions oxygène), les constituants de base des solutions solides : leur concentration ne peut donc être négligée devant aucune autre. Pour des raisons similaires, les modèles pseudo-binaires  $Ce_{Ce}^x - (Zr, Ce'_{Ce})'$ ,  $Zr_{Ce}^x - Ce'_{Ce}$ ,  $Ce'_{Ce} - (Zr, Ce'_{Ce})'$  et  $Ce_{Ce}^x - Ce'_{Ce}$  ne sont pas possibles.

Remarque : Si la concentration en zirconium dans les solutions solides était très faible, le modèle pseudo-binaire  $Ce_{Ce}^x - Ce_{Ce}'$ , dans le cas 1.a et 2.a serait alors possible car il équivaut dans ces conditions au modèle des solutions idéales.

Il reste finalement un seul pseudo-binaire,  $Ce_{Ce}^x - Zr_{Ce}^x$ , possible dans les deux cas étudiés, pour essayer de décrire le sous-réseau cationique. Le tableau 3.11 rassemble les résultats des calculs de l'expression de la concentration en lacunes d'oxygène effectués pour les deux cas possibles. Ces expressions étant de la forme (3.30), elles sont obtenues dans chacun des cas 1.a et 1.b à partir des relations (3.27) et (3.28) respectivement. L'expression des coefficients d'activité des constituants du pseudo-binaire est obtenue à partir de l'expression générale, présentée dans le tableau 3.10. Un exemple de calcul, cas  $B_{Ce-Zr}$  1.b est reporté en annexe 7.

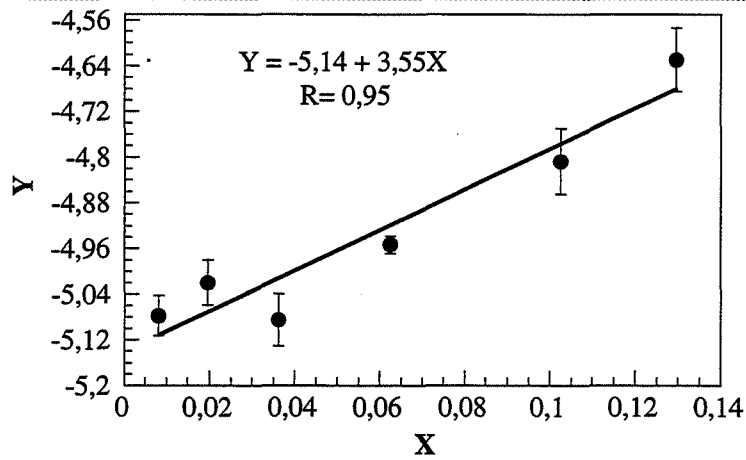
	Cas $B_{Ce-Zr}$ 1.a	Cas $B_{Ce-Zr}$ 1.b
$[V_{O}^{\bullet}] =$	$\underbrace{2^{-2/3} K_e^{1/3} (1-x)^{2/3} \exp\left[\frac{2 \lambda_{Ce/Zr}}{3 RT} x^2\right]}_{\alpha(x, T)} P_{O_2}^{-1/6}$	$\underbrace{2^{-2/3} K_e^{1/3} K_{A_e}^{2/3} x^{2/3} (1-x)^{2/3} \exp\left[\frac{2 \lambda_{Ce/Zr}}{3 RT} (2x^2 - 2x + 1)\right]}_{\alpha(x, T)} P_{O_2}^{-1/6}$
<b>Représentation graphique</b>	Abscisse : $X = x^2$ Ordonnée : $Y = \ln \frac{\alpha_{moyen}}{(1-x)^{2/3}}$ Relation attendue : $Y = q_1 X + q_0$	Abscisse : $X = 2x^2 - 2x + 1$ Ordonnée : $Y = \ln \frac{\alpha_{moyen}}{x^{2/3} (1-x)^{2/3}}$ Relation attendue : $Y = q_1 X + q_0$

Tableau 3.11 : expression de la concentration en lacunes d'oxygène et changements de variables effectués pour les représentations graphiques dans les cas possibles des modèles pseudo-binaires.

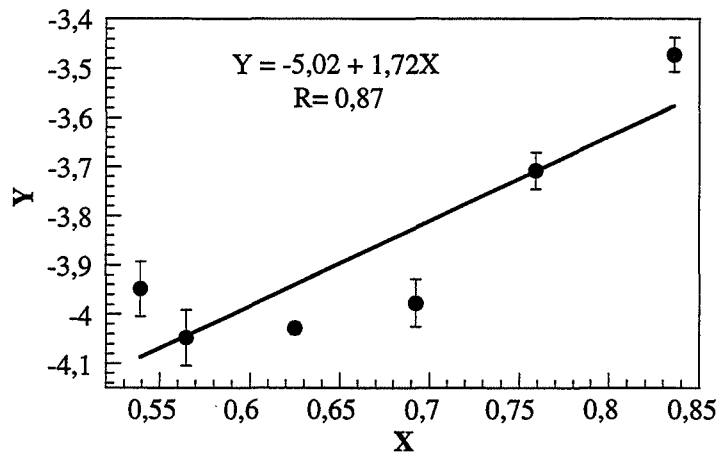
### III.D.2.c.ii. Confrontation avec l'expérience

Afin de tester la validité du modèle thermodynamique pseudo-binaire  $B_{Ce-Zr}$ , nous ajustons les variations de  $\alpha_{moyen}$  en fonction de  $x$  trouvées expérimentalement, aux deux expressions de la fonction  $\alpha(x, T)$  du tableau 3.11. Pour cela, comme au paragraphe III.D.1.b pour les solutions idéales, nous cherchons à obtenir une droite en portant, en abscisse et en ordonnée, selon le cas, les expressions indiquées dans le tableau 3.11.

Les résultats de ces ajustements sont présentés sur les figures 3.12a et b pour les cas  $B_{Ce-Zr}$  1.a et 1.b respectivement.



3.12a



3.12b

Figure 3.12 : tests du modèle pseudo-binaire  $Ce^x_{Ce}$  et  $Zr^x_{Ce}$  : cas  $B_{Ce-Zr}$  1.a (a) et cas  $B_{Ce-Zr}$  1.b (b).

La figure 3.12b, qui révèle une grande disparité des points expérimentaux, montre que le modèle pseudo-binaire  $Ce^x_{Ce}$  et  $Zr^x_{Ce}$  dans le cas 1.b. ne convient pas pour décrire le sous-réseau cationique des solutions solides de zirconium dans la cérine.

D'après la figure 3.12a, le modèle pseudo-binaire  $Ce^x_{Ce}$  et  $Zr^x_{Ce}$  dans le cas 1.a. pourrait convenir pour décrire le sous-réseau cationique des solutions solides. Il n'est toutefois pas excellent et il est nécessaire de regarder si un autre modèle, pseudo-ternaire par exemple, ne conviendrait pas mieux pour décrire le sous-réseau.

### III.D.2.c.iii. Conclusion

---

Parmi les six modèles de pseudo-binaires envisageables pour décrire le sous-réseau cationique, seul celui basé sur les constituants  $Ce_{Ce}^x$  et  $Zr_{Ce}^x$  est possible avec deux cas limites de conservation du zirconium et de Brouwer ( $B_{Ce-Zr}$  1.a et 1.b, cf. tableau 3.11).

La confrontation entre les résultats expérimentaux et les deux expressions théoriques de la concentration en lacunes d'oxygène correspondantes montre que ce modèle ne convient pas dans le cas 1.b. et n'est pas excellent dans le cas 1.a.

Le sous-réseau cationique ne semble donc pas pouvoir être décrit de façon satisfaisante par un modèle pseudo-binaire de solution partiellement strictement régulière, aussi nous allons examiner les modèles pseudo-ternaires.

### III.D.2.d. Etude des modèles pseudo-ternaires

---

Quatre pseudo-ternaires sont à envisager (cf. paragraphe III.D.2.b.i.). A partir des approximations, dans chaque cas possible, nous calculons la concentration en lacunes d'oxygène et comparons l'expression théorique de cette concentration avec les résultats expérimentaux.

#### III.D.2.d.i. Expression de la concentration en lacunes d'oxygène

---

Le tableau A.6.2 rassemble les quatre pseudo-ternaires envisageables conduisant à huit cas, selon les termes prédominants dans les équations de conservation du zirconium et d'électroneutralité. La notation des cas est toujours la même,  $T_{i-j-k}$  désignant le modèle pseudo-ternaire étudié.

Sur ces huit cas, six ne sont pas possibles du fait de l'incompatibilité entre les différentes approximations. Par exemple, dans le cas du pseudo-ternaire  $Ce_{Ce}^x$ ,  $Zr_{Ce}^x$  et  $(Zr, Ce'_{Ce})'$ , il est nécessaire de pouvoir considérer les constituants  $Ce'_{Ce}$  et  $V_{Ce}''''$  comme minoritaires devant

$Ce_{Ce}^x$ ,  $Zr_{Ce}^x$  et  $(Zr, Ce'_{Ce})'$ , dans les équations de conservation du zirconium et d'électroneutralité. Seul le cas de conservation du zirconium :

$x = [Zr_{Ce}^x]$ ,	cas 1
---------------------	-------

associé au cas de Brouwer :

$2[V_O^{**}] = [(Zr, Ce'_{Ce})']$ ,	cas b
-------------------------------------	-------

permet de respecter cette approximation. Pour des raisons similaires, les pseudo-ternaires  $Ce_{Ce}^x$ ,  $Ce'_{Ce}$  et  $(Zr, Ce'_{Ce})'$ ,  $Zr_{Ce}^x$ ,  $Ce'_{Ce}$  et  $(Zr, Ce'_{Ce})'$  n'ont aucun cas possible.

Il reste donc deux cas possibles de pseudo-ternaires, pour lesquels nous avons calculé l'expression de la concentration en lacunes d'oxygène. L'expression des coefficients d'activité des constituants des pseudo-ternaires est obtenue à partir de l'expression générale du tableau 3.10. Les résultats dans chacun des deux cas,  $T_{Ce-Zr-Ce}$  1.a et  $T_{Ce-Zr-A_e}$  1.b, sont regroupés dans le tableau 3.12. Un exemple de calcul de l'expression de la concentration en lacunes d'oxygène est donné en annexe 7, cas  $T_{Ce-Zr-A_e}$  1.b.

*Remarque :* Avec des solutions solides à très faible concentration en zirconium, le pseudo-ternaire  $Ce_{Ce}^x$ ,  $Zr_{Ce}^x$  et  $(Zr, Ce'_{Ce})'$ , cas 2.a serait possible car il revient à un modèle de solution idéale.

### III.D.2.d.ii. Confrontation à l'expérience

---

Le résultat des ajustements de  $\alpha_{moyen}$  en fonction de  $x$  est présenté sur les figures 3.13. La figure 3.13a représente les points expérimentaux dans un système d'axes choisi pour que ces points s'alignent suivant une droite quand le modèle est vérifié. Le tableau 3.12 rassemble les changements de variables effectués pour obtenir la linéarisation recherchée. Nous pouvons

constater sur la figure 3.13a que le pseudo-ternaire  $T_{\text{Ce-Zr-Ce}}$  dans le cas 1.a n'est pas en très bon accord avec l'expérience (coefficient de corrélation égal à 0,91).

Pour le pseudo-ternaire  $T_{\text{Ce-Zr-Ae}}$ , cas 1.b, une linéarisation analogue n'est pas possible. Dans ce cas, nous sommes donc amenés à ajuster les points expérimentaux à une parabole et non plus à une droite (tableau 3.12). Sur la figure 3.13b, nous voyons que les points expérimentaux s'ajustent avec un très bon accord à une parabole (le coefficient de corrélation, égal à 0,99, est le meilleur que nous ayons obtenu lors des tests des différentes fonctions  $\alpha(x, T)$ , tous types de modèles confondus). Le modèle pseudo-ternaire de  $\text{Ce}_{\text{Ce}}^x$ ,  $\text{Zr}_{\text{Ce}}^x$  et  $(\text{Zr}, \text{Ce}_{\text{Ce}}')$  dans le cas 1.b convient donc pour décrire le sous-réseau cationique.

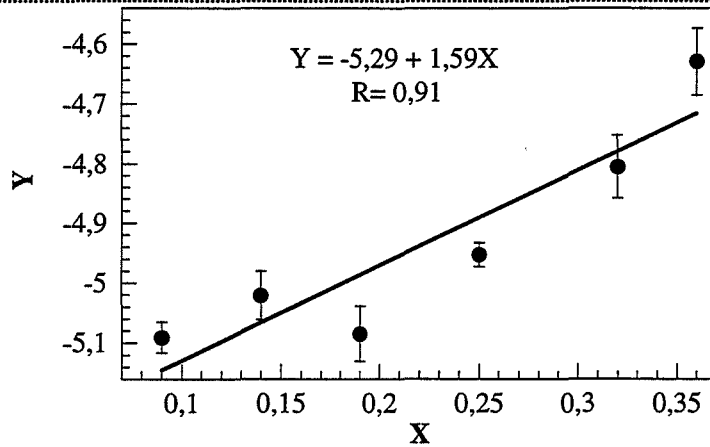
Comme nous pouvons le voir dans le tableau 3.12, les paramètres d'ajustement  $q_i$  de la parabole sont des fonctions des constantes d'équilibres  $K_e$  et  $K_{A_e}$  ainsi que des paramètres d'interaction  $\lambda_{\text{Ce/Zr}}$ ,  $\lambda_{\text{Ce/A}_e}$  et  $\lambda_{\text{Zr/A}_e}$  du modèle pseudo-ternaire. Les valeurs trouvées pour les paramètres  $q_i$  définissant la parabole  $Y = q_0 + q_1 X + q_2 X^2$  permettent donc de déterminer les constantes et paramètres du modèle.

*Remarque :* A l'origine, ce travail portait sur une poudre de cérine (produit de référence) et trois compositions distinctes de zirconium pour les poudres de solutions solides : 0,09, 0,25 et 0,36. Ces trois concentrations en zirconium permettaient seulement de définir la parabole obtenue lors du test du modèle  $T_{\text{Ce-Zr-A}_e}$  1.b, qui ne pouvait pas être rejeté sans validation. Trois nouvelles compositions de solutions solides de zirconium dans la cérine : 0,14, 0,19 et 0,36 ont donc été étudiées dans le but de le valider ou plutôt de trancher entre les modèles. Les points expérimentaux obtenus pour ces solutions se sont placés sur la parabole, permettant ainsi de valider le modèle pseudo-ternaire composé de  $\text{Ce}_{\text{Ce}}^x$ ,  $\text{Zr}_{\text{Ce}}^x$  et  $(\text{Zr}, \text{Ce}_{\text{Ce}}')$  pour décrire le sous-réseau cationique.

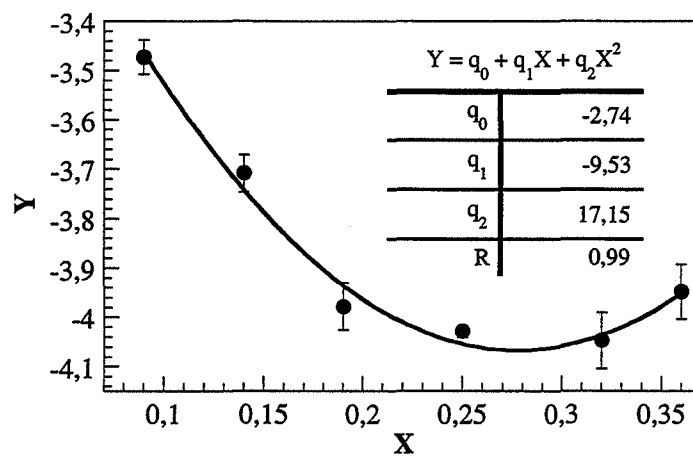
	Cas T <sub>Ce-Zr-Ce</sub> 1.a	Cas T <sub>Ce-Zr-A<sub>e</sub></sub> 1.b
$[V_{O_2}^{**}] =$	$2^{-2/3} K_e^{1/3} (1-x)^{2/3} \exp \left[ \frac{2}{3RT} (\lambda_{Ce/Zr} - \lambda_{Ce/Ce} - \lambda_{Zr/Ce}) x - \frac{2}{3RT} \lambda_{Ce/Ce} \right] P_{O_2}^{-1/6}$ $\underbrace{\hspace{15em}}_{\alpha(x, T)}$	$2^{-2/3} K_e^{1/3} K_{A_e}^{2/3} x^{2/3} (1-x)^{2/3} \exp \left[ \frac{2}{3RT} \lambda_{Ce/Zr} x^2 + \frac{2}{3RT} (\lambda_{Ce/A_e} - \lambda_{Ce/Zr} - \lambda_{Zr/A_e}) x + \frac{2}{3RT} (\lambda_{Ce/Zr} - \lambda_{Ce/A_e}) \right] P_{O_2}^{-1/6}$ $\underbrace{\hspace{15em}}_{\alpha(x, T)}$
<b>Représentation graphique</b>	<p>Abscisse : <math>X = x</math></p> <p>Ordonnée : <math>Y = \ln \frac{\alpha_{moyen}}{(1-x)^{2/3}}</math></p> <p>Relation attendue : <math>Y = q_1 X + q_0</math></p>	<p>Abscisse : <math>X = x</math></p> <p>Ordonnée : <math>Y = \ln \frac{\alpha_{moyen}}{x^{2/3} (1-x)^{2/3}}</math></p> <p>Relation attendue : <math>Y = q_2 X^2 + q_1 X + q_0</math></p>

*Tableau 3.12 : expression de la concentration en lacunes d'oxygène et changements de variables effectués pour les représentations graphiques dans les cas possibles des modèles pseudo-ternaires.*





3.13a



3.13b

Figure 3.13 : tests du modèle pseudo-ternaire  $Ce^x_{Ce}$ ,  $Zr^x_{Ce}$  et  $(Zr, Ce'_{Ce})'$  : cas  $T_{Ce-Zr-Ce}$  1.a (a) et cas  $T_{Ce-Zr-A}$  1.b (b).

III.D.2.d.iii. Signification physique des paramètres d'ajustement du modèle  $Ce^x_{Ce}$ ,  $Zr^x_{Ce}$  et  $(Zr, Ce'_{Ce})'$ . Vérification des approximations

Les paramètres d'ajustement  $q_i$  du modèle pseudo-ternaire  $Ce^x_{Ce}$ ,  $Zr^x_{Ce}$  et  $(Zr, Ce'_{Ce})'$  sont reliés aux constantes d'équilibres et paramètres d'interaction du modèle par les relations (tableau 3.12) :

$$q_2 = \frac{2}{3RT} \lambda_{Ce/Zr} \quad (3.53)$$

$$q_1 = \frac{2}{3RT} (\lambda_{Ce/A_e} - \lambda_{Ce/Zr} - \lambda_{Zr/A_e}) \quad (3.54)$$

$$q_0 = \frac{2}{3RT} (\lambda_{Ce/Zr} - \lambda_{Ce/A_e}) + \ln 2^{-2/3} K_e^{1/3} K_{A_e}^{2/3} \quad (3.55)$$

Lors de l'étude des équilibres cériine-oxygène à 600°C, nous avons déterminé la valeur de la constante d'équilibre  $K_e$  :  $5.10^{-7}$ . D'après les résultats de l'ajustement, figure 3.13b, les paramètres  $q_i$  valent respectivement 17,15, -9,53 et -2,74, ce qui conduit avec les équations (3.53) à (3.55) à un système de trois équations à 4 inconnues,  $K_{A_e}$ ,  $\lambda_{Ce/Zr}$ ,  $\lambda_{Ce/A_e}$  et  $\lambda_{Zr/A_e}$ . L'équation (3.53) permet de déterminer la valeur du paramètre d'interaction  $\lambda_{Ce/Zr}$  : 186 kJ/mol.

Il est toutefois possible d'avoir accès à la valeur des quatre inconnues en ajustant les variations expérimentales de  $\alpha_{moyen}$  en fonction de la concentration en zirconium, directement à la fonction  $\alpha(x, T)$  du modèle, qui est alors paramétrée de la façon suivante :

$$\alpha(x, T) = m_1 x^{2/3} (1-x)^{2/3} \exp(q_2 x^2 + q_1 x + q_3) \quad (3.56)$$

Les paramètres  $q_1$  et  $q_2$  sont définis par les relations (3.53) et (3.54) tandis que  $m_1$  et  $q_3$  s'écrivent :

$$m_1 = 2^{-2/3} K_e^{1/3} K_{A_e}^{2/3} \quad (3.57)$$

$$q_3 = \frac{2}{3RT} (\lambda_{Ce/Zr} - \lambda_{Ce/A_e}) = q_0 - \ln m_1 \quad (3.58)$$

Le résultat de cet ajustement est présenté sur la figure 3.14 et les valeurs des paramètres  $m_1$  et  $q_i$  trouvées sont regroupées dans le tableau 3.13. Nous avons rappelé dans le même tableau les valeurs trouvées pour les paramètres  $q_i$  dans le cas de l'ajustement de la figure 3.13b.

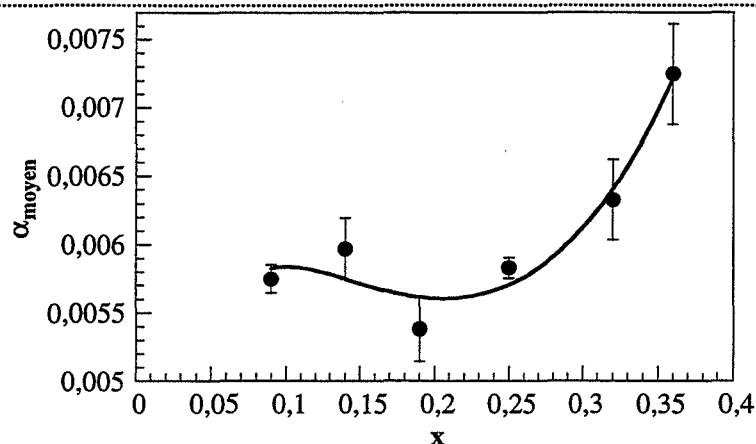


Figure 3.14 : ajustement des variations de  $\alpha_{moyen}$  en fonction de  $x$  par la fonction  $\alpha(x, T)$ .

Connaissant les valeurs des paramètres d'ajustement, il est alors possible, à partir des relations (3.53), (3.54), (3.57) et (3.58) de déterminer la valeur de  $K_{A_e}$  et des paramètres  $\lambda_{ij}$ . Les valeurs trouvées sont regroupées dans le tableau 3.13.

	Ajustement direct	Ajustement après linéarisation
$m_1$	0,02	
$q_2$	16,56	17,15
$q_1$	-9,21	-9,53
$q_3$	1,16	
$q_0$		-2,74
$\lambda_{Ce/Zr}$	180 kJ/mol	186 kJ/mol
$\lambda_{Ce/A_e}$	168 kJ/mol	
$\lambda_{Zr/A_e}$	88 kJ/mol	
$K_{A_e}$	8	

Tableau 3.13 : valeurs des paramètres d'ajustement et d'interaction du modèle selon la méthode d'ajustement.

☛ Paramètres d'interaction  $\lambda_{ij}$  :

Leur définition et signification ont été vues au paragraphe III.D.2.a.

Dans notre cas, les paramètres d'interaction  $\lambda_{ij}$  sont positifs, ce qui indique [68, 72] que les solutions étudiées ont une tendance à la démixtion. Ce résultat s'accorde avec le fait que les solutions solides de zirconium dans la cérine démixtent, pour une température supérieure à 1050°C ou une concentration en zirconium supérieure à 0,8 (figure 1.4), voire même, comme nous l'avons observé dans des travaux récents sur des solutions solides, dès 950°C, pour des concentrations en zirconium égales à 0,4 ou 0,5 [73].

L'hypothèse de la distribution au hasard des constituants des solutions, sur laquelle repose le modèle de solutions strictement régulières est à peu près vérifiée. En effet, l'énergie d'interaction de deux atomes de cérium dans la cérine,  $E_{Ce-Ce}$ , est de l'ordre de 460 kJ/mol [74], valeur élevée devant les valeurs des paramètres d'interaction (tableau 3.13), qui sont de l'ordre de 100 à 180 kJ/mol.

#### ☛ Vérification des approximations :

Le modèle pseudo-ternaire des constituants  $Ce_{Ce}^x$ ,  $Zr_{Ce}^x$  et  $(Zr, Ce'_{Ce})'$  dans le cas 1.b de conservation du zirconium et d'électroneutralité décrivant les solutions solides, il est possible, à partir du système d'équations (3.20) à (3.26), connaissant les expressions des coefficients d'activité des éléments du pseudo-ternaire (tableau 3.10), d'exprimer :

- les concentrations en lacunes d'oxygène (tableau 3.12),
- les concentrations en ions cérium trivalents et ions zirconium associés.

Ces expressions sont données ci-après en fonction de la concentration en zirconium,  $x$ , de la pression en oxygène,  $P_{O_2}$ , de la constante d'équilibre  $K_{A_e}$  et des paramètres  $m_1$ ,  $q_1$ ,  $q_2$  et  $q_3$  définis respectivement par les relations (3.57), (3.54), (3.53) et (3.58) :

$$\boxed{[Zr_{Ce}^x] = x} \quad (3.59)$$

$$\boxed{[Ce_{Ce}^x] = 1 - x} \quad (3.60)$$

$$[V_{O_2}^{**}] = m_1 x^{2/3} (1-x)^{2/3} \exp[q_2 x^2 + q_1 x + q_3] P_{O_2}^{-1/6} \quad (3.61)$$

$$[(Zr, Ce'_{Ce})'] = 2[V_{O_2}^{**}] \quad (3.62)$$

$$[Ce'_{Ce}] = 2m_1 K_{A_c}^{-1} x^{-1/3} (1-x)^{2/3} \exp\left[q_2 x^2 - \frac{1}{2} q_1 x - \frac{1}{2} q_3\right] P_{O_2}^{-1/6} \quad (3.63)$$

Le cas 1.b de conservation du zirconium et d'électroneutralité implique les approximations suivantes :

$$[(Zr, Ce'_{Ce})'] \ll [Zr_{Ce}^x] \quad (3.64)$$

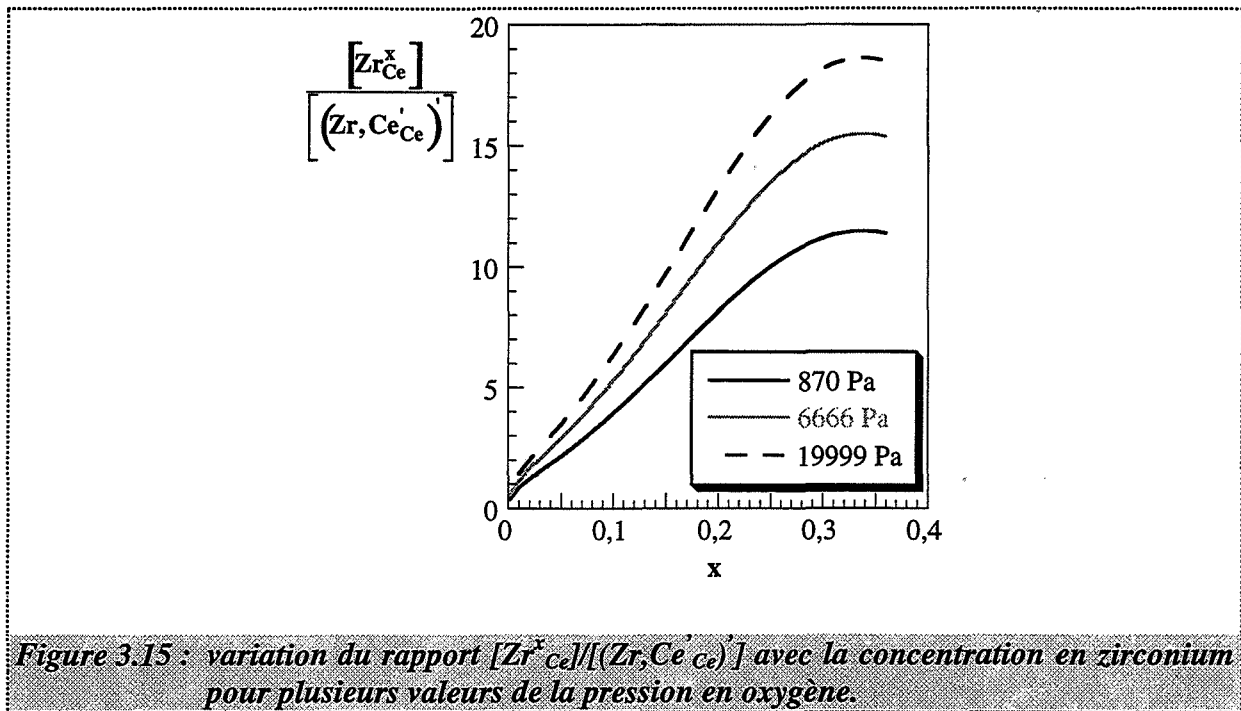
$$[Ce'_{Ce}] \ll [(Zr, Ce'_{Ce})'] \quad (3.65)$$

Nous considérons que nous pouvons négliger la concentration de l'espèce  $i$  devant celle de l'espèce  $j$  si nous avons :  $5 [i] \leq [j]$ .

Intéressons nous à l'approximation définie par la relation (3.64). Il est possible de tracer, en fonction de la concentration en zirconium, le rapport :

$$\frac{[Zr_{Ce}^x]}{[(Zr, Ce'_{Ce})']} = 2^{-1} m_1^{-1} x^{1/3} (1-x)^{-2/3} \exp[-q_2 x^2 - q_1 x - q_3] P_{O_2}^{1/6} \quad (3.66)$$

pour différentes valeurs de la pression en oxygène, les valeurs de  $m_1$ ,  $q_1$ ,  $q_2$  et  $q_3$  étant connues (tableau 3.13). Les résultats sont présentés sur la figure 3.15, pour une pression en oxygène égale à 870, 6666 et 19999 Pa d'oxygène (ce qui correspond aux limites d'étude en pression d'oxygène des équilibres oxydes-dioxygène).



D'après la figure 3.15, nous voyons que l'approximation définie par (3.64) est à peu près respectée pour les pressions en oxygène et les concentrations en zirconium étudiées.

Intéressons nous maintenant à l'approximation définie par la relation (3.65). Nous allons tracer, en fonction de la concentration en zirconium le rapport suivant :

$$\frac{[(Zr, Ce'_{Ce})']}{[Ce'_{Ce}]} = K_{A_e} \times \exp\left[\frac{3}{2}q_1x + \frac{3}{2}q_3\right] \quad (3.67)$$

pour différentes valeurs de la constante d'équilibre  $K_{A_e}$ , les valeurs des paramètres  $q_1$  et  $q_3$  étant connues (tableau 3.13). Les résultats sont reportés sur la figure 3.16, la constante  $K_{A_e}$  étant prise successivement égale à 8, 100, 300 et 500.

La valeur de la constante  $K_{A_e}$ , déduite des ajustements de  $\alpha_{moyen}$ , est d'environ 8 (tableau 3.13). D'après la figure 3.16, cette valeur ne permet pas de vérifier l'approximation  $[Ce'_{Ce}] \ll [(Zr, Ce'_{Ce})']$ . Afin qu'elle soit vérifiée sur tout le domaine de variation de  $x$ , il est nécessaire que  $K_{A_e}$  soit égale au minimum à 300.

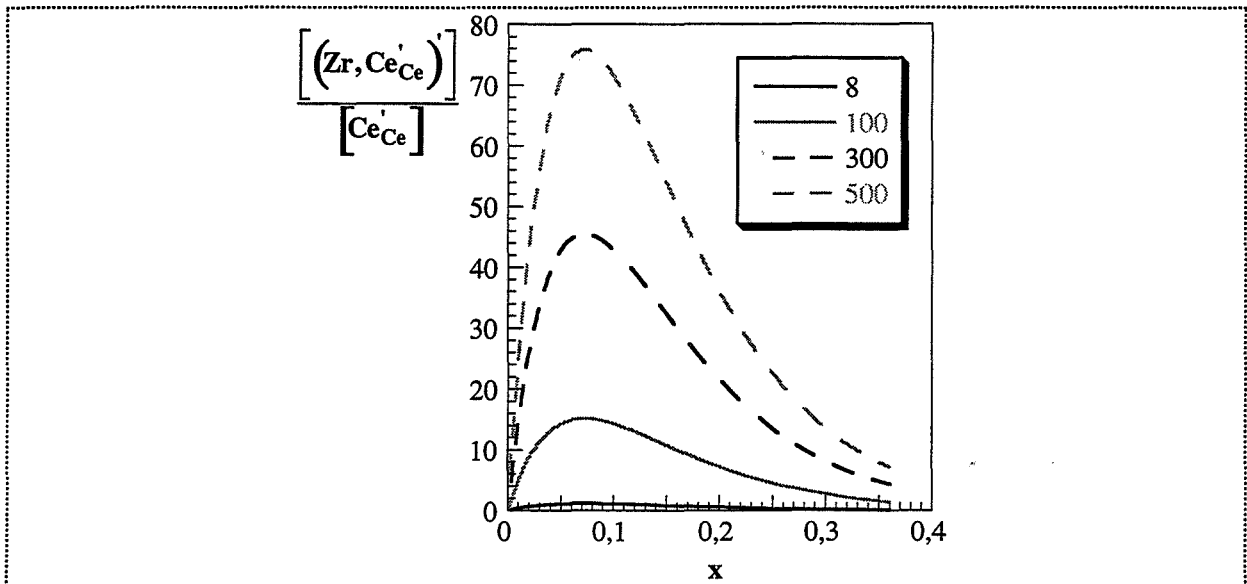


Figure 3.16 : variation du rapport  $[(Zr, Ce)_{Ce}]/[Ce_{Ce}]$  avec la concentration en zirconium pour plusieurs valeurs de la constante  $K_{A_e}$ .

Les valeurs des constantes  $K_e$  et  $K_{A_e}$  sont reliées entre elles par le paramètre  $m_1$  (3.57). Une modification de l'une des valeurs des constantes entraîne donc une modification de l'autre sans pour autant que les valeurs des paramètres  $\lambda_{ij}$  ne soient modifiées. De même les variations du rapport (3.66) en fonction de la concentration en zirconium sont inchangées. La valeur de la constante  $K_{A_e}$  étant fixée à 300 afin de vérifier l'approximation (3.65), nous obtenons comme nouvelle valeur pour  $K_e$  :

$$K_e = 2^2 m_1^3 K_{A_e}^{-2} \approx 10^{-10} \quad (3.68)$$

La valeur de la constante  $K_{A_e}$  ( $K_{A_e} \approx 300$ ) est du même ordre de grandeur que celle déjà utilisée dans les travaux sur la cérine dopée par les ions zirconium en faible concentration [10].

La valeur de la constante  $K_e$  ( $K_e \approx 10^{-10}$ ) est différente de celle déterminée expérimentalement par l'étude des équilibres cérine-oxygène gazeux qui est d'environ  $5 \cdot 10^{-7}$ .  $K_e$  étant la constante d'équilibre de la réaction (3.16), il est possible d'obtenir la variation de l'enthalpie libre standard  $\Delta G^\circ$  de cette réaction à partir de la valeur de  $K_e$  :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_e \quad (3.69)$$

Nous avons calculé  $\Delta G^\circ$  dans les trois cas suivants :

- ☛ à partir de la valeur de  $K_e$  trouvée expérimentalement sur la cérine,
- ☛ à partir de la valeur de  $K_e$  déduite de la vérification des approximations,
- ☛ à partir de la littérature, par extrapolation à 600°C [21, 23].

Dans le dernier cas, la détermination de  $\Delta G^\circ$  prend en compte le volume de la cérine. Les valeurs obtenues pour  $\Delta G^\circ$  sont reportées dans le tableau 3.14.

$K_e$	$\Delta G^\circ$ (kJ / mol)
$5 \cdot 10^{-7}$	105 (3.70)
$10^{-10}$	167 (3.71)
$4 \cdot 10^{-20}$	324 (3.72)

**Tableau 3.14 : variation de l'enthalpie standard de la réaction (3.16).**

Nous pouvons remarquer que les valeurs de la variation de l'enthalpie libre standard expérimentale et déduite de la vérification des approximations sont proches l'une de l'autre tandis que, la valeur de la variation de l'enthalpie libre standard déduite de la littérature est bien plus élevée (tableau 3.14). Ceci n'est pas surprenant compte tenu des différences déjà constatées entre la littérature et nos résultats sur la cérine (cf. paragraphe II. de ce chapitre), et, également du fait des différences de morphologie existant entre la cérine et les solutions solides [73]. En effet, la cérine est composée de petits cristaux en plaquette tandis que les solutions solides sont constituées de petits cristaux facettés aux bords arrondis. Nous reviendrons sur ce point au chapitre 4.

En résumé, le modèle pseudo-ternaire des constituants  $Ce_{Ce}^x$ ,  $Zr_{Ce}^x$  et  $(Zr, Ce_{Ce}')$ , avec les valeurs des constantes et paramètres précédemment discutées, est dans l'ensemble cohérent avec les hypothèses et approximations sur lesquelles il repose.



### III.D.2.d.iv. Conclusion

---

Les deux seuls modèles pseudo-ternaires possibles pour décrire le sous-réseau cationique sont  $T_{\text{Ce-Zr-Ce}}$  et  $T_{\text{Ce-Zr-A}_e}$ .

La confrontation entre les résultats expérimentaux et l'expression théorique de la concentration en lacunes d'oxygène dans l'unique cas possible (cas 1.a) du pseudo-ternaire  $\text{Ce}_{\text{Ce}}^x$ ,  $\text{Zr}_{\text{Ce}}^x$  et  $\text{Ce}'_{\text{Ce}}$  montre que celui-ci ne convient pas pour décrire le sous-réseau cationique.

Par contre, cette même confrontation dans l'unique cas possible (cas 1.b) du pseudo-ternaire  $\text{Ce}_{\text{Ce}}^x$ ,  $\text{Zr}_{\text{Ce}}^x$  et  $(\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}})$  montre que celui-ci convient très bien pour décrire le sous-réseau cationique. Elle permet d'accéder aux valeurs des paramètres d'interaction  $\lambda_{ij}$  du modèle (tableau 3.13) ainsi qu'à celles des constantes d'équilibre  $K_{A_e}$  ( $\approx 300$ ) et  $K_e$  ( $\approx 10^{-10}$ ) dans le cas des équilibres oxygène-solutions solides à 600°C.

Cependant, du fait des approximations utilisées pour les calculs, nous avons noté que les constantes d'équilibres  $K_e$  et  $K_{A_e}$  doivent être adaptées pour être acceptables, ce qu'il est difficile de vérifier en pratique.

Ainsi, à partir de l'étude des deux sous-réseaux des solutions, nous avons développé un modèle thermodynamique pour décrire leur comportement. Ce modèle suppose que le sous-réseau anionique est idéal et que le sous-réseau cationique suit le modèle pseudo-ternaire que nous venons de présenter.

## IV. Conclusion du chapitre

---

Les solutions solides de zirconium dans la cérite contiennent sept éléments de structure distincts, répartis en deux sous-réseaux : anionique ( $\text{O}_\text{O}^x$  et  $\text{V}_\text{O}^{**}$ ) et cationique ( $\text{Ce}_{\text{Ce}}^x$ ,  $\text{Zr}_{\text{Ce}}^x$ ,  $\text{Ce}'_{\text{Ce}}$ ,  $\text{V}_{\text{Ce}}^{''''}$  et  $(\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}})$ ).

L'étude des équilibres à 600°C entre le dioxygène gazeux et les solutions solide  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ , où  $x$  n'excède pas 0,4, a montré qu'elles n'ont pas un comportement thermodynamique idéal. Nous avons élaboré un modèle thermodynamique, différent du modèle idéal, pour les décrire. Ce modèle suppose que :

- le sous-réseau anionique suit un modèle de solution idéale,
- le sous-réseau cationique suit un modèle de solution partiellement strictement régulière pseudo-ternaire des constituants  $\text{Ce}_{\text{Ce}}^x$ ,  $\text{Zr}_{\text{Ce}}^x$  et  $(\text{Zr}, \text{Ce}_{\text{Ce}}')$ .

Connaissant les coefficients d'activité des constituants des solutions, il est alors possible d'obtenir les expressions, en fonction de la concentration en zirconium et de la pression en oxygène, des concentrations en défauts ponctuels.

Nous avons reporté sur les figures 3.17a, 3.17b, 3.17c, les variations des concentrations en lacunes d'oxygène, ions zirconium associés et cérium trivalents en fonction de ces deux variables. Les domaines de variation en concentration en zirconium et pression en oxygène ont été élargis par rapport aux domaines d'étude (qui étaient  $x$  compris entre 0,09 et 0,36 et  $P_{\text{O}_2}$  entre  $10^{-2}$  et 0,2 atm).

Nous pouvons remarquer que le modèle prédit une brusque augmentation des concentrations en défauts lorsque la concentration en zirconium dépasse 0,4 ou que la pression en oxygène est très faible ( $P_{\text{O}_2} < 10^{-3}$ ). Dans ces conditions cependant les approximations du modèle ne seraient plus vérifiées.

Le modèle thermodynamique ainsi établi devrait permettre d'expliquer le comportement des solutions solides vis-à-vis de l'oxygène comme par exemple la conductivité électrique et la capacité de stockage de l'oxygène.

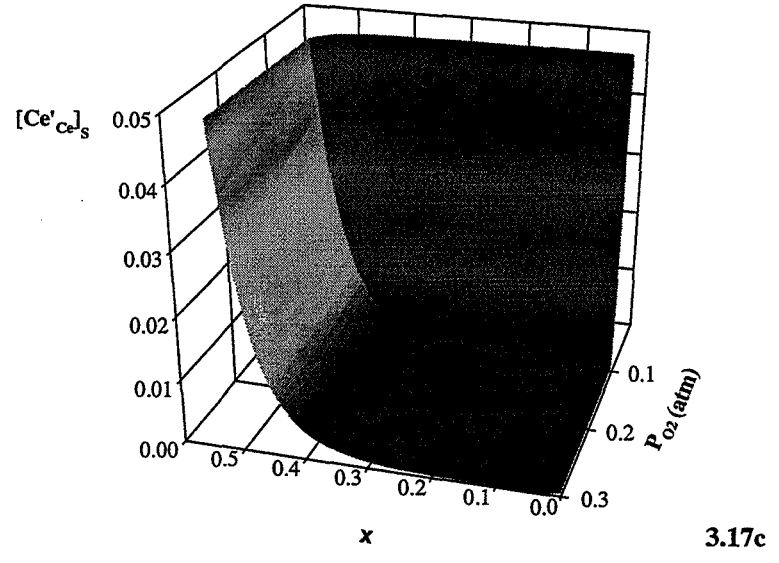
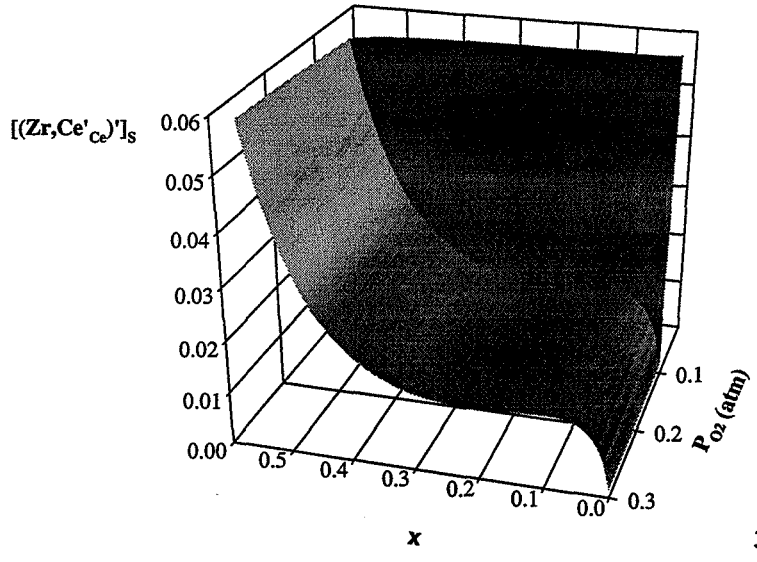
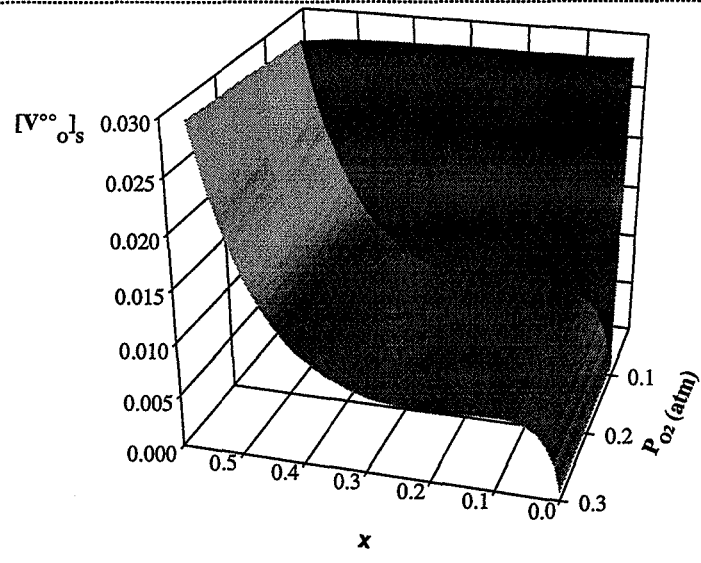


Figure 3.17 : variation de la concentration en lacunes d'oxygène (a), en ions zirconium associés (b) et en électrons (c) en fonction de la concentration en zirconium et de la pression en oxygène.

### ☛ Variations de la conductivité électrique avec la concentration en zirconium :

La conductivité électrique apparaît comme un phénomène de volume et les échantillons utilisés dans les études de conductivité ont des surfaces spécifiques très faibles. Néanmoins, les résultats de variations de la conductivité électrique des solutions solides avec la concentration en zirconium présentent une grande similitude avec ceux de la capacité de stockage de l'oxygène (que nous discutons au paragraphe suivant). Nous nous proposons de regarder comment ils pourraient être interprétés par le modèle thermodynamique pseudo-ternaire.

La conductivité ionique  $\sigma_i$  des solutions solides  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  peut être reliée à la concentration en lacunes d'oxygène de celles-ci :

$$\sigma_i = \mu_0 [V_o^{**}] \quad (3.73)$$

où  $\mu_0$  est la mobilité des oxygènes. De même, la conductivité électronique,  $\sigma_e$ , s'exprime par :

$$\sigma_e = \mu_{Ce'} [Ce'_{Ce}] + \mu_{A_e} [(Zr, Ce'_{Ce})'] \quad (3.74)$$

où  $\mu_{Ce'}$  et  $\mu_{A_e}$  sont les mobilités des porteurs de charge.

Les variations avec la concentration en zirconium des conductivités ionique et électronique à 600°C, d'après [44], sont représentées sur la figure 3.18. La conductivité ionique augmente brusquement lorsque x varie de 0 à 0,2 puis présente un plateau. La conductivité électronique passe par un maximum pour x égal à 0,3 puis diminue jusqu'à 0,7 et réaugmente légèrement ensuite.

Nous avons ajusté les points de conductivité électronique à la fonction (3.74) et les points de conductivité ionique à la fonction (3.73) afin de voir si le modèle thermodynamique pseudo-ternaire permet d'interpréter les variations expérimentales. Les résultats sont reportés sur la figure 3.18.

Nous voyons que le modèle permet d'interpréter l'augmentation de conductivité jusqu'à une concentration en zirconium égale environ à 0,4 puis il y a divergence. Celle-ci peut être due à une structure cristalline différente dès que  $x$  est supérieur à 0,4 puisque d'après le diagramme de phase (figure 1.4), le domaine de solution solide de type cubique (ou  $t''$ ) s'étend seulement jusqu'à  $x$  environ égal à 0,4.

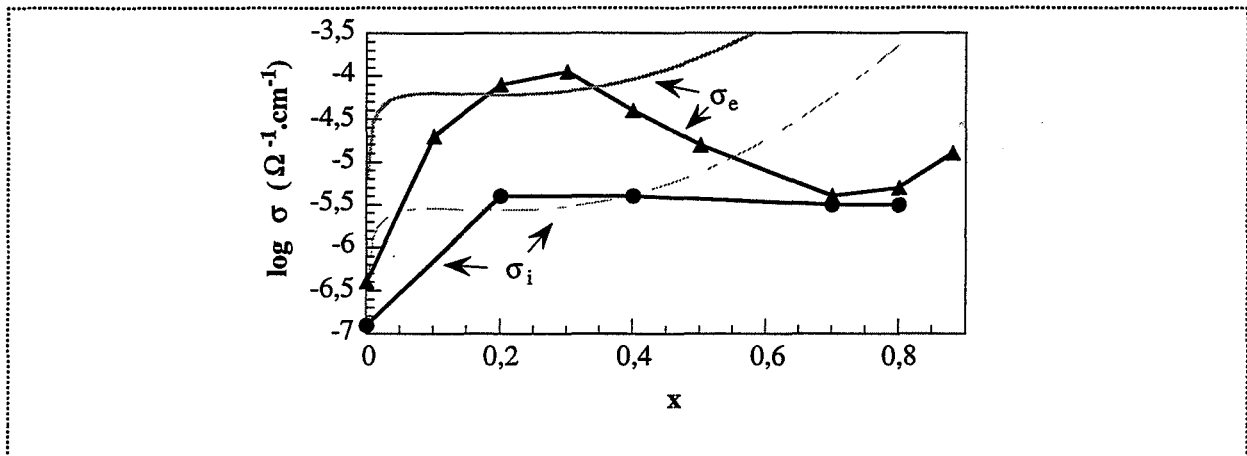
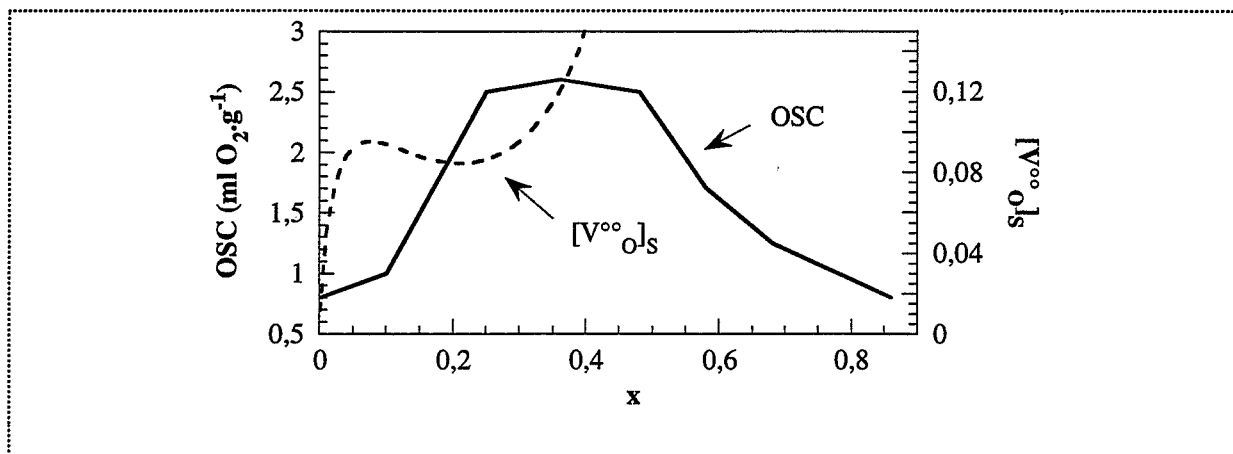


Figure 3.18 : variation des conductivités ionique ( $\sigma_i = \bullet$ ) et électronique ( $\sigma_e = \blacktriangle$ ) avec la concentration en zirconium (d'après [44]) et ajustement par le modèle thermodynamique ( $\sigma_i = \text{---}$  et  $\sigma_e = \text{---}$ ).

#### • Variation de la capacité de stockage de l'oxygène avec la concentration en zirconium :

Nous avons reporté sur la figure 3.19 des mesures « OSC » (c'est-à-dire permettant de déterminer la capacité de stockage d'oxygène) faites sur des produits similaires à ceux de cette étude [11]. Nous observons une brusque augmentation de la capacité de stockage de l'oxygène lorsque  $x$  varie de 0 à 0,2, puis un palier pour  $x$  compris entre 0,2 et 0,5 et enfin une chute pour  $x$  supérieur à 0,5.

Comme la mesure « OSC » reflète qualitativement l'écart à la stoechiométrie de l'oxyde, nous avons représenté, pour une faible pression d'oxygène ( $P_{O_2} \approx 10^{-5}$  atm), les variations de la concentration en lacunes d'oxygène en fonction de la concentration en zirconium, extrapolée à 400°C, température des mesures « OSC » (figure 3.19).



*Figure 3.19 : mesures « OSC » [11] et variation de la concentration en lacunes d'oxygène en fonction de la concentration en zirconium.*

Nous voyons que le modèle thermodynamique rend compte de l'augmentation de la valeur « OSC » puis du palier quand  $x$  varie de 0,05 à 0,3 avec toutefois un décalage entre les deux courbes. Les mesures « OSC » sont exprimées par gramme de produit tandis que la concentration en lacunes d'oxygène est reportée à la surface, ce qui peut expliquer l'écart entre les deux courbes.

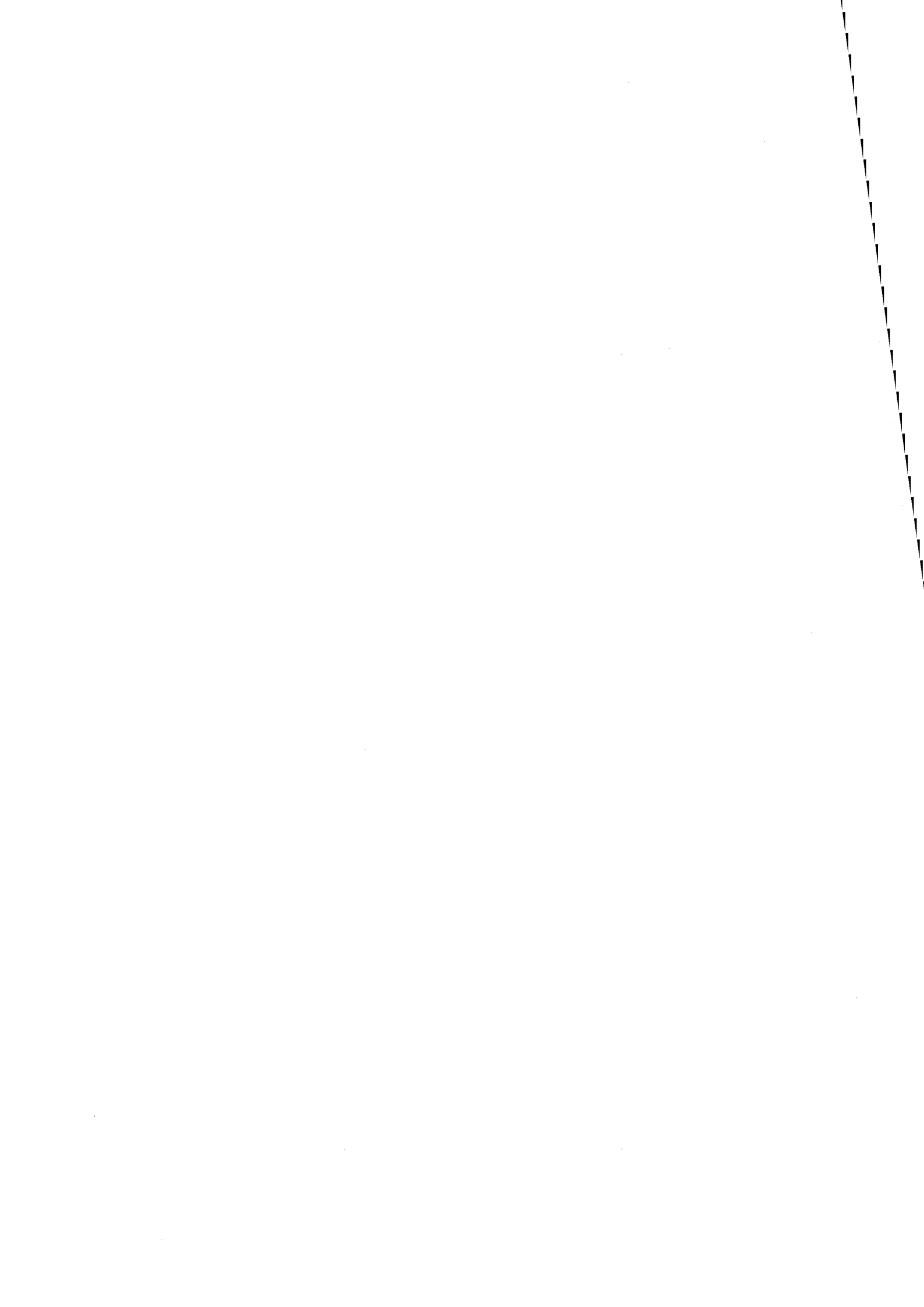
La divergence observée pour des valeurs de  $x$  supérieures à 0,4 rappelle celle qui existait dans le cas de la conductivité électrique, pour le même domaine de concentration en zirconium. Lorsque la concentration en zirconium est de l'ordre de 0,5, la solution solide subit une démixtion par calcination à 950°C [73], ce qui correspond à peu près aux échantillons sur lesquels ont été mesurées les valeurs « OSC » [11]. La diminution d'« OSC » peut alors s'expliquer par la limite de solubilité du zirconium dans la phase cérite cubique ou « t' ».

Ainsi, nous avons montré que le modèle thermodynamique permet, dans les limites d'existence de la solution solide, d'interpréter qualitativement des résultats de conductivité et de capacité de stockage de l'oxygène. Nous allons voir au chapitre suivant, consacré à la cinétique de chute de surface spécifique, qu'il permet d'expliquer les différences de stabilité thermique texturale des solutions solides observées selon la concentration en zirconium.









## CHAPITRE 4

### Etude cinétique de la chute de surface spécifique des solutions solides de zirconium dans la cérine

*Dans cette partie, nous nous intéressons à l'évolution de la surface spécifique des solutions solides de zirconium dans la cérine au cours d'une calcination. Nous travaillons sur les poudres précalcinées préalablement à 650°C, non microporeuses. La réduction de surface spécifique résulte donc du grossissement de grains des oxydes.*

*Le but de cette étude est de déterminer l'effet du zirconium sur la cinétique de chute de surface des solutions solides et d'interpréter cet effet à l'aide du modèle de défauts ponctuels établi au chapitre précédent.*

*Ce chapitre présente d'abord les conditions expérimentales de l'étude cinétique de la réduction de surface des solutions solides, puis les résultats expérimentaux qui décrivent l'influence des contraintes physico-chimiques sur le processus de grossissement. Enfin, un modèle est proposé sur la base du mécanisme établi pour expliquer la perte de surface dans la cérine dopée faiblement par les ions zirconium (chapitre 1, paragraphe II.A.2.) en prenant en compte le modèle de solution solide partiellement strictement régulière pseudo-ternaire de  $Ce_{Ce}^x$ ,  $Zr_{Ce}^x$  et  $(Zr, Ce'_{Ce})'$ .*

## **I. Choix des conditions expérimentales de l'étude cinétique**

---

Il s'agit, dans cette partie, de fixer les conditions expérimentales de l'étude cinétique. Nous justifions d'abord le choix de la composition de l'atmosphère de calcination puis celui de la température. Enfin, nous choisissons comment mesurer la surface spécifique des poudres, grandeur caractéristique du grossissement des grains au cours d'un calcination.

### **I.A. Composition de l'atmosphère gazeuse**

---

L'analyse par spectrométrie de masse des gaz dégagés au cours du chauffage jusqu'à 950°C des poudres de cérine et de solutions solides préalablement précalcinées à 650°C a révélé le départ principal de deux gaz : la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone (chapitre 2, paragraphe II.C.).

L'étude du grossissement des grains de la cérine [8-10] a montré une influence de la pression en oxygène sur la chute de surface spécifique de ce produit (effet ralentisseur).

Les études des équilibres solutions solides-oxygène gazeux (chapitre 3) ont montré l'importance du contrôle de la pression partielle en oxygène sur la concentration en défauts ponctuels des solutions.

Ceci nous conduit donc à contrôler dans l'atmosphère de calcination des poudres, les pressions partielles en vapeur d'eau ( $P_{H_2O}$ ), en dioxyde de carbone ( $P_{CO_2}$ ), pour fixer les concentrations en groupements hydroxyles et carbonates à la surface des échantillons pendant les calcinations isothermes, ainsi que la pression en dioxygène ( $P_{O_2}$ ) afin de fixer la stoechiométrie en oxygène des poudres.

Dans la mesure où les solutions solides sont l'un des composants majeur des supports de catalyseurs pour la post-combustion automobile, le contrôle de la pression partielle de ces trois gaz dans l'atmosphère de calcination est intéressant car ils sont contenus dans les gaz d'échappement et peuvent donc influencer sur le vieillissement du support de catalyseur.

L'atmosphère de calcination étant déterminée, il s'agit à présent de choisir la température.

### **I.B. Température de calcination**

---

Nous avons choisi de mener l'étude cinétique de chute de surface spécifique des solutions solides à 950°C. En effet, dans le cadre de la catalyse de post-combustion automobile, cette température est intéressante car elle correspond aux températures rencontrées lors du fonctionnement du système catalytique, auxquelles le support de catalyseur doit résister.

Nous avons travaillé sous circulation de gaz (annexe 1, paragraphe I.B.). Le gaz vecteur est l'hélium C, chargé des différents gaz dont les pressions partielles sont fixées. Le temps de calcination  $t = 0$  a été choisi comme le temps à partir duquel, après neuf minutes de calcination, les conditions de calcination sont isotherme et isobare. La surface spécifique des poudres au temps initial de calcination est donc plus faible (d'environ  $60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) qu'au départ. Les durées de calcination envisagées sont longues (jusqu'à quatorze heures) afin de rendre compte des conditions d'utilisation en post-combustion automobile des solutions solides.

### **I.C. Mesure de surface spécifique**

---

La surface spécifique des poudres peut s'évaluer de deux façons différentes :

- ☛ Directement, par la méthode BET,  $S_{\text{BET}}$  (annexe 1, paragraphe V.). Celle-ci est pratique et donne d'excellents résultats.
- ☛ Indirectement, à partir de l'étude de l'élargissement des raies de diffraction des rayons X des échantillons calcinés (annexe 1, paragraphe VII.C.2.).

Cette méthode, utilisée dans des travaux antérieurs [10, 31, 50] revient à prendre comme grandeur caractéristique du grossissement de grains la taille moyenne des grains car c'est celle-ci qui est évaluée à partir de l'élargissement des raies de diffraction, comme nous

l'avons déjà vu au chapitre 2, paragraphe II.B. En supposant que les grains sont cubiques [57], la surface spécifique de l'échantillon est alors :

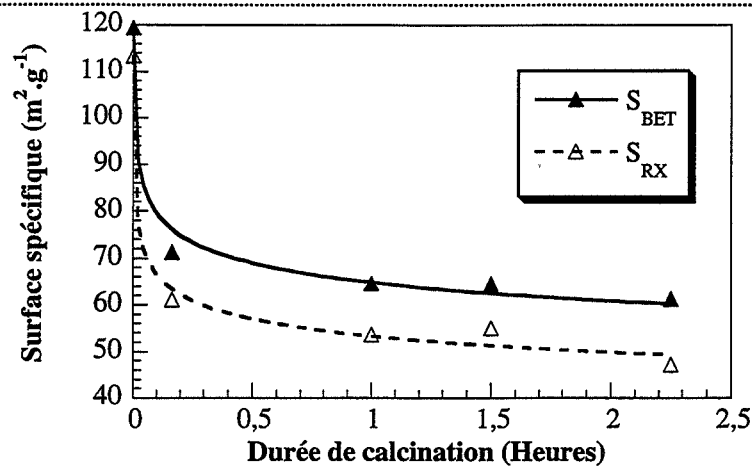
$$S_{RX} = \frac{6}{\rho d} 10^3 \quad (4.1)$$

avec :  $\rho$  : masse volumique de la poudre étudiée, en  $\text{g.cm}^{-3}$ ,  
 $d$  : taille des grains, en nm,  
 $S_{RX}$  : surface spécifique en  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ .

Des échantillons de solution 0,36 ont été calcinés à  $850^\circ\text{C}$  (annexe 1, paragraphe II.), pour une durée de calcination comprise entre 0 et 140 minutes, les pressions partielles en vapeur d'eau, dioxyde de carbone et oxygène étant fixées à 1333, 1333 et 17332 Pa respectivement dans l'atmosphère de calcination. La surface spécifique des échantillons a été évaluée selon les deux méthodes. Dans le cas de la mesure par diffraction des rayons X, la taille des grains est calculée à partir de l'étude du seul pic de diffraction (111) qui donne les valeurs de  $S_{RX}$  les plus proches de  $S_{BET}$ . Nous prenons comme valeur pour la masse volumique  $6,7 \text{ g.cm}^{-3}$  (tableau 2.3).

L'évolution de la surface spécifique déterminée par les deux méthodes,  $S_{BET}$  et  $S_{RX}$ , en fonction du temps de calcination est présentée sur la figure 4.1 dans le cas de la solution 0,36.

Nous remarquons que les valeurs de  $S_{RX}$  sont systématiquement plus faibles que les valeurs de  $S_{BET}$ . Des études similaires sur les autres poudres, aux températures de calcination  $850$  et  $950^\circ\text{C}$ , ont abouti aux mêmes résultats. Néanmoins, la comparaison nous permet de vérifier que la chute de surface est bien attribuable à un grossissement des cristallites, la différence entre les deux courbes n'étant pas due à la présence de microporosité (poudres précalcinées). Elle peut provenir d'une erreur systématique lors du calcul de la taille des grains, la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction étant surestimée (annexe 1, paragraphe VII.C.). Pour cette raison, la diffraction des rayons X ne sera pas retenue pour mesurer les surfaces spécifiques des oxydes, la méthode BET étant particulièrement bien adaptée du fait de sa précision : 2 %.



*Figure 4.1 : comparaison entre les deux méthodes de mesure de la surface spécifique pour la solution 0,36.*

## I.D. Conclusion

---

Pour toute l'étude cinétique expérimentale du grossissement de grains de la cérine et des solutions solides de zirconium dans la cérine, les échantillons sont calcinés à 950°C, sous une atmosphère contrôlée en vapeur d'eau, dioxyde de carbone et oxygène, selon le protocole expérimental présenté en annexe 1, paragraphe I.B.

La mesure de la surface spécifique par la méthode BET des échantillons calcinés est retenue pour suivre quantitativement le grossissement de grains au cours d'une calcination en isotherme.

Il est maintenant nécessaire d'examiner l'influence des contraintes physico-chimiques sur la chute de surface spécifique des poudres calcinées dans les conditions expérimentales déterminées ci-dessus.

## II. Etude expérimentale de l'influence des contraintes physico-chimiques sur la vitesse de chute de surface des solutions solides

---

Nous examinons d'abord l'étude de l'influence de la composition de l'atmosphère de calcination, avec une attention particulière pour l'oxygène, connu pour influencer sur le grossissement de grains de la cérine pure et dopée faiblement par les ions zirconium [7-10].

### II.A. Morphologie des poudres à 950°C

---

D'après le protocole expérimental à 950°C, le temps initial de calcination correspond en fait déjà à neuf minutes de calcination des poudres en conditions non isotherme et non isobare.

Des clichés de microscopie électronique à balayage de la cérine et de solutions solides (0,09, 0,25 et 0,36) au temps initial de calcination à 950°C sous 266 Pa de vapeur d'eau, 1333 Pa de dioxyde de carbone et 17332 Pa d'oxygène ont été réalisés par la société Rhône-Poulenc [75]. Ils montrent que la morphologie de la cérine est bien différente de celles des solutions solides, quelle que soit la concentration en zirconium. En effet, la cérine présente des cristaux en forme de plaquettes et nous pouvons noter une orientation préférentielle des cristaux dans les agrégats tandis que les solutions sont constituées de cristaux facettés délimités par des faces planes (111) aux bords ronds.

L'étude cinétique telle que nous allons la mener exige que les poudres utilisées aient la même morphologie afin de pouvoir les comparer (chapitre 1, paragraphe II.A.2.). Dans notre cas, les résultats expérimentaux concernant la cérine ne peuvent donc être comparés que qualitativement à ceux des solutions solides.

*Remarque : Cette différence de morphologie entre la cérine et les solutions solides, qui se retrouve à 600°C, explique pourquoi les points expérimentaux des équilibres cérine-oxygène n'ont pas été utilisés pour la recherche d'un modèle thermodynamique pour le sous-réseau cationique (chapitre 3, paragraphe III.D.).*

## II.B. Influence de l'atmosphère gazeuse

---

### II.B.1. Vapeur d'eau

---

L'influence de la vapeur d'eau sur la chute de surface des poudres a été étudiée pour trois d'entre elles : les solutions 0,09, 0,25 et 0,36.

La figure 4.2 représente l'évolution de la surface spécifique de ces trois solutions en fonction du temps de calcination pour différentes pressions en vapeur d'eau, les pressions partielles en dioxyde de carbone et oxygène étant fixées à 1333 et 17332 Pa respectivement.

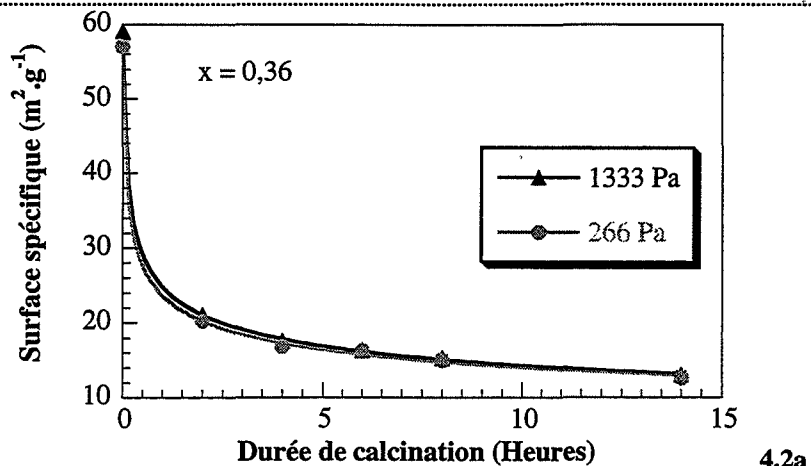
Nous pouvons remarquer que, les solutions ayant une surface spécifique élevée au temps initial, c'est-à-dire entre 40 et 60  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ , elles perdent rapidement de la surface (environ 40  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  en deux heures) au cours de la calcination puis celle-ci évolue lentement. Après quatorze heures, la surface spécifique des solutions reste appréciable, environ 10  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ . Ceci est valable quelle que soit la composition de l'atmosphère de calcination ou la poudre étudiée.

Les courbes continues de la figure 4.2 (et des suivantes) sont obtenues par ajustement des points expérimentaux de surface spécifique à une fonction  $S(t)$  que nous préciserons au paragraphe II.C.1.

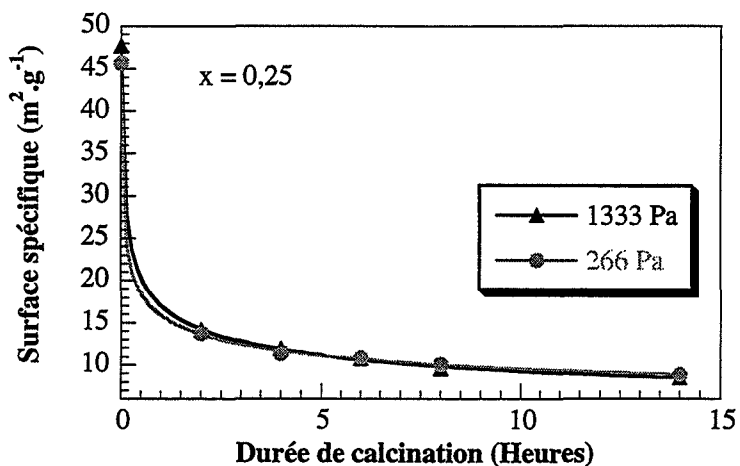
D'après les résultats de la figure 4.2, nous pouvons conclure que la vapeur d'eau n'a pas d'influence visible sur la vitesse de chute de surface des poudres étudiées à 950°C.

*Remarque : Au moins deux expériences identiques ont été réalisées pour chaque poudre, quelles que soient la composition de l'atmosphère de calcination et la durée. La reproductibilité des expériences (calcination suivie de la mesure de la surface par la méthode BET) est très bonne puisque l'erreur sur les points est inférieure à 5 % ; de ce fait, les barres d'erreur n'ont pas été indiquées sur les figures 4.2a, b et c et les suivantes car elles seraient de la même largeur que les symboles représentant les points expérimentaux.*

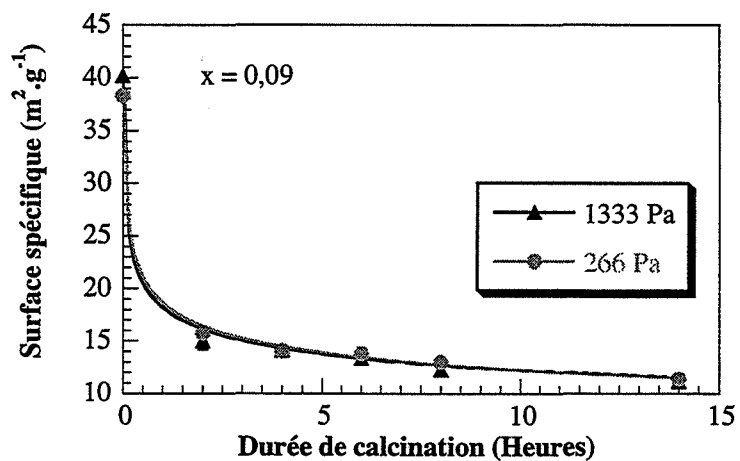




4.2a



4.2b



4.2c

Figure 4.2 : évolution de la surface spécifique des solutions 0,36 (a), 0,25 (b) et 0,09 (c) en fonction de la durée de calcination et de la pression en vapeur d'eau (1333 Pa ou 266 Pa).

## **II.B.2. Dioxyde de carbone**

---

L'influence du dioxyde de carbone sur la chute de surface spécifique des poudres a été étudiée pour quatre d'entre elles : la cérine et les solutions 0,09, 0,25 et 0,36, uniquement pour deux durées de calcination : quatre et quatorze heures.

Pour cela, nous avons fixé la pression partielle en dioxyde de carbone à 1333 puis à 13332 Pa, les pressions partielles des autres gaz étant maintenues constantes, égales à 266 Pa pour la vapeur d'eau et 1733 Pa pour l'oxygène.

Quelle que soit la pression partielle en dioxyde de carbone, les valeurs des surfaces spécifiques pour les quatre produits sont les mêmes et ce, pour les deux temps de calcination.

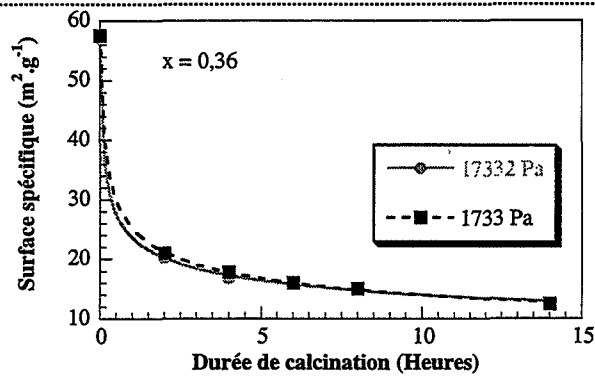
Nous concluons donc que le dioxyde de carbone n'a pas d'influence notable sur la chute de surface spécifique des poudres étudiées.

## **II.B.3. Dioxygène**

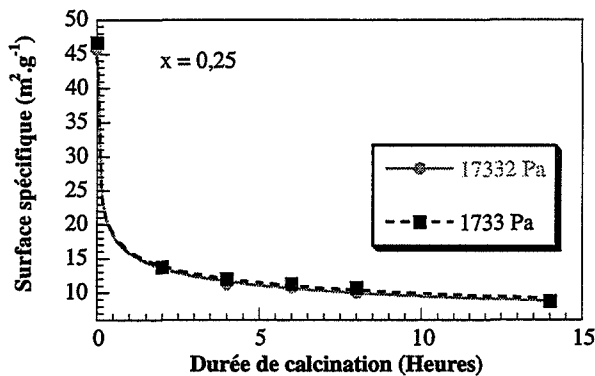
---

L'influence de l'oxygène sur la chute de surface des poudres a été étudiée sur chacune d'entre elles.

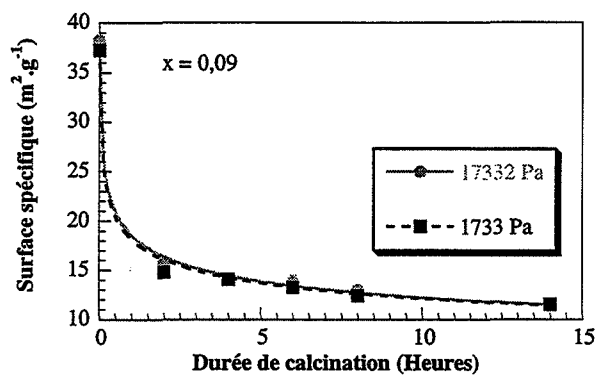
La figure 4.3 représente l'évolution de la surface spécifique de trois d'entre elles (solutions 0,36 (a), 0,25 (b) et 0,09 (c)) en fonction du temps de calcination et de la pression en oxygène, les pressions partielles en dioxyde de carbone et vapeur d'eau étant fixées à 1333 et 266 Pa respectivement. La figure 4.4 représente l'évolution de la surface spécifique de la cérine, dans les mêmes conditions.



4.3a



4.3b



4.3c

Figure 4.3 : évolution de la surface spécifique des solutions 0,36 (a), 0,25 (b) et 0,09 (c) en fonction de la durée de calcination et de la pression en oxygène (17332 Pa ou 1733 Pa).

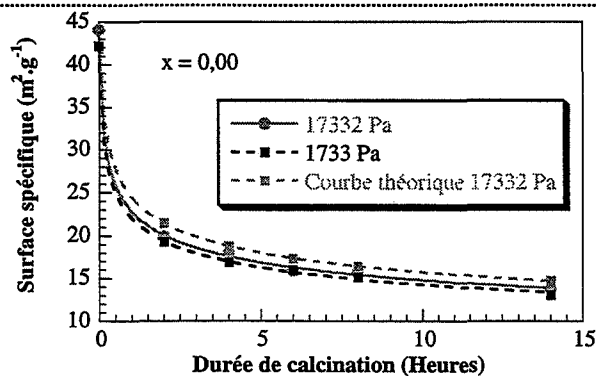


Figure 4.4 : évolution de la surface spécifique de la cérine en fonction de la durée de calcination et de la pression en oxygène.

D'après l'étude cinétique sur la chute de surface spécifique de la cérine à 670°C [7-10], nous savons que l'oxygène a un effet ralentisseur sur la perte de surface qui se traduit par une vitesse qui varie en  $P_{O_2}^{-1/6}$ . A partir des surfaces spécifiques obtenues expérimentalement sous 1733 Pa d'oxygène, nous avons calculé les surfaces spécifiques théoriques que nous devrions avoir sous 17332 Pa d'oxygène si un effet en  $P_{O_2}^{-1/6}$  était observé sur la vitesse de chute de surface à 950°C (annexe 8). Ces points théoriques sont reportés sur la figure 4.4. Nous observons un petit écart entre les courbes expérimentale et théorique sous 17332 Pa d'oxygène qui ne permet pas de conclure. Ainsi, une influence sur la vitesse de chute de surface de la cérine en  $P_{O_2}^{-1/6}$  à 950°C, comme à 670°C, si elle existe, est difficile à détecter sur les courbes cinétiques car elle est à la limite de précision de nos conditions expérimentales.

D'après les figures 4.3, les mêmes résultats étant observés sur les solutions 0,14, 0,19 et 0,32, nous ne pouvons pas conclure, l'oxygène n'a apparemment pas d'influence sur la vitesse de chute de surface spécifique des poudres.

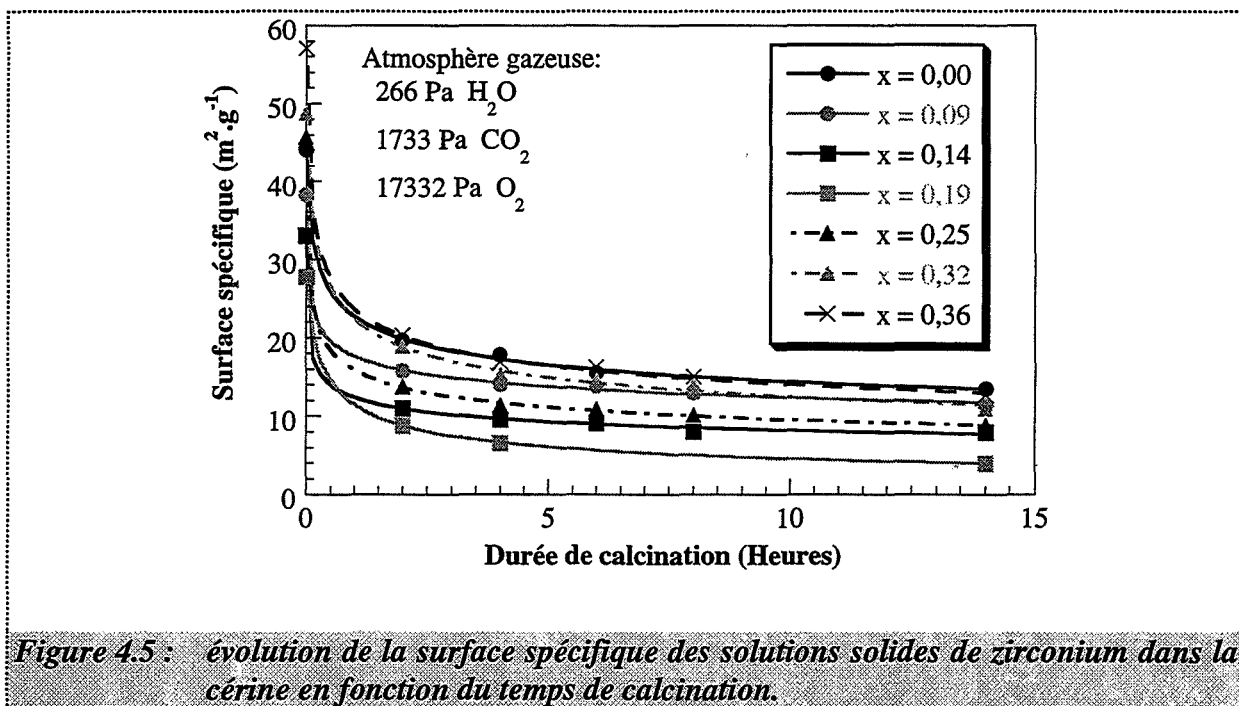
En résumé, la composition de l'atmosphère gazeuse n'a pas d'influence visible sur la vitesse de chute de surface spécifique des solutions solides à 950°C dans nos conditions expérimentales.

### **II.C. Influence de la concentration en zirconium**

---

La figure 4.5 représente les variations de la surface spécifique des solutions solides pour différentes concentrations en zirconium,  $x$ , en fonction du temps de calcination, les pressions partielles en vapeur d'eau, dioxyde de carbone et oxygène étant fixées respectivement à 266, 1733 et 17332 Pa.

Nous remarquons que la concentration en zirconium a un effet complexe sur la vitesse de chute de surface spécifique des solutions solides, qu'il est d'autant plus difficile d'apprécier d'après les variations de la surface des solutions en fonction de la concentration en zirconium du fait que la surface à l'instant initial,  $t = 0$ , que nous notons  $S_{0_{exp}}$ , est différente pour chaque solution (tableau 4.1).



Echantillon	$S_{0_{exp}} (m^2.g^{-1})$	
	1333 Pa CO <sub>2</sub> , 266 Pa H <sub>2</sub> O, 17332 Pa O <sub>2</sub>	1333 Pa CO <sub>2</sub> , 266 Pa H <sub>2</sub> O, 1733 Pa O <sub>2</sub>
x = 0,00	44	42
x = 0,09	39	39
x = 0,14	33	36
x = 0,19	28	27
x = 0,25	46	47
x = 0,32	49	51
x = 0,36	57	58

Tableau 4.1 : valeur de la surface spécifique au temps initial « t = 0 » selon l'atmosphère de calcination pour les solutions solides.

Afin de mettre en évidence l'effet de la concentration en zirconium, x, nous allons déterminer la vitesse expérimentale de chute de surface des solutions, à partir des variations de la surface en fonction de la durée de calcination (courbes S (t)). Puis en utilisant la méthodologie de l'étude cinétique décrite au chapitre 1, paragraphe II.A.2., nous obtiendrons les variations de la vitesse de chute de surface en fonction de x pour une pression en oxygène fixée et une surface spécifique donnée.

## II.C.1. Courbes cinétiques

---

Des calcinations de très longues durées sous air ont montré que la surface spécifique des poudres diminuait continûment avec le temps de calcination.

Ainsi, les points expérimentaux de surface spécifique en fonction du temps de calcination obtenus pour une concentration en zirconium donnée et les pressions partielles en vapeur d'eau, dioxyde de carbone et oxygène fixées sont ajustés à la fonction mathématique suivante :

$$S(t) = S_0 (1 + At)^n \quad (4.2)$$

avec :  $S_0$  : surface spécifique à l'instant initial ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ),  
 $A, n$  : des paramètres choisis afin que la corrélation soit la meilleure possible pour chaque courbe.

$S_0$ , bien qu'accessible expérimentalement, est déclarée en tant que paramètre lors des ajustements, afin de vérifier si ceux-ci permettent de retrouver la valeur expérimentale,  $S_{0_{\text{exp}}}$ .  $A$  dépend de la concentration en zirconium et de l'atmosphère de calcination,  $n$ , en théorie, est une constante pour une solution solide donnée, il ne dépend pas de l'atmosphère de calcination. Dans la pratique  $n$  varie légèrement avec l'atmosphère gazeuse. Dans un premier temps, nous avons donc ajusté les points expérimentaux par la fonction (4.2),  $S_0$ ,  $A$  et  $n$  étant déclarés comme paramètres. Puis, nous avons repris ces ajustements, la valeur de  $n$  pour une solution solide donnée étant fixée, prise égale à la moyenne des différentes valeurs de  $n$  trouvées selon l'atmosphère gazeuse pour cette même solution.

Les valeurs des paramètres  $S_0$ ,  $A$  et  $n$  ainsi que du coefficient de corrélation  $R$ , trouvées dans ces conditions, sont regroupées dans le tableau 4.2, pour tous les produits, l'atmosphère gazeuse étant composée de 266 Pa de vapeur d'eau, 1733 Pa de dioxyde de carbone et successivement 17332 Pa et 1733 Pa d'oxygène.

Ainsi, nous disposons des courbes cinétiques  $S(t)$  pour toutes les poudres sous deux pressions différentes en oxygène, à partir desquelles il est aisé d'obtenir, par dérivation en fonction du temps de la fonction (4.2), la vitesse expérimentale de chute de surface spécifique en fonction de la concentration en zirconium.

### **II.C.2. Vitesse expérimentale de chute de surface spécifique des solutions solides en fonction de la concentration en zirconium**

---

Comme nous l'avons déjà vu, les produits n'ont pas tous la même surface spécifique à l'instant initial de calcination,  $t = 0$  (tableau 4.1). Afin de pouvoir obtenir, pour une surface spécifique donnée (c'est-à-dire à avancement constant), la géométrie des produits étant alors fixée, les variations de la vitesse expérimentale de chute de surface spécifique en fonction de la concentration en zirconium, il est nécessaire de s'affranchir de ce phénomène. Pour cela, nous procédons à un changement d'origine sur l'axe des temps des courbes surface spécifique ( $S$ ) en fonction de la durée de calcination ( $t$ ) (figure 4.6) afin de simuler des échantillons qui auraient eu la même surface spécifique à l'instant initial, chaque échantillon ayant subi une chute de surface spécifique suivant la fonction (4.2), avec les mêmes valeurs de  $A$  et de  $n$  que celles déterminées d'après l'expérience réelle.

D'après le tableau 4.2, c'est la solution 0,36, pour une atmosphère gazeuse contenant 266 Pa de vapeur d'eau, 1333 Pa de dioxyde de carbone et 1733 Pa d'oxygène qui a la surface spécifique initiale la plus élevée,  $58 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . C'est par rapport à cette surface que vont se placer les autres échantillons. Connaissant pour chaque produit les valeurs des paramètres  $S_0$ ,  $A$  et  $n$  des courbes cinétiques  $S(t)$ , il est aisé de calculer le temps fictif  $t_i^j$  nécessaire à chaque produit pour obtenir une surface de  $58 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  ( $j$  représente le numéro de l'expérience et  $i$  une composition donnée en zirconium). Ces temps sont regroupés dans le tableau 4.3.

Remarquons que c'est la cérine, pour une pression partielle en oxygène dans l'atmosphère de calcination de 1733 Pa, qui a besoin, de façon fictive, du plus long temps afin d'atteindre la surface de  $58 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Nous choisissons donc comme nouvelle origine des temps, le temps  $t_{0,00}^2$  de la cérine pour atteindre cette surface.

Atmosphère gazeuse	Cérine n = -0,194	Solution 0,09 n = -0,149	Solution 0,14 n = -0,184	Solution 0,19 n = 0,389	Solution 0,25 n = -0,217	Solution 0,32 n = -0,253	Solution 0,36 n = -0,247
1333 Pa CO <sub>2</sub>	A = 31	A = 186	A = 201	A = 14	A = 132	A = 21	A = 80
266 Pa H <sub>2</sub> O	S <sub>0</sub> = 44 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	S <sub>0</sub> = 39 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	S <sub>0</sub> = 33 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	S <sub>0</sub> = 28 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	S <sub>0</sub> = 46 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	S <sub>0</sub> = 49 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	S <sub>0</sub> = 57 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>
17332 Pa O <sub>2</sub>	R = 0,9996	R = 0,9991	R = 0,9997	R = 0,9985	R = 0,9994	R = 0,9994	R = 0,9997
1333 Pa CO <sub>2</sub>	A = 26	A = 212	A = 312	A = 12	A = 128	A = 23	A = 29
266 Pa H <sub>2</sub> O	S <sub>0</sub> = 42 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	S <sub>0</sub> = 39 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	S <sub>0</sub> = 36 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	S <sub>0</sub> = 27 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	S <sub>0</sub> = 47 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	S <sub>0</sub> = 51 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	S <sub>0</sub> = 58 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>
1733 Pa O <sub>2</sub>	R = 0,9995	R = 0,9996	R = 0,9994	R = 0,9982	R = 0,9998	R = 0,9972	R = 0,9990

**Tableau 4.2 :** valeurs des paramètres d'ajustement des points expérimentaux de surface spécifique des poudres en fonction du temps de calcination, par la fonction 4.2, selon la concentration en zirconium et l'atmosphère gazeuse.

Atmosphère gazeuse	Cérine	Solution 0,09	Solution 0,14	Solution 0,19	Solution 0,25	Solution 0,32	Solution 0,36
1333 Pa CO <sub>2</sub>	t <sub>0,00</sub> <sup>1</sup> =	t <sub>0,09</sub> <sup>1</sup> =	t <sub>0,14</sub> <sup>1</sup> =	t <sub>0,19</sub> <sup>1</sup> =	t <sub>0,25</sub> <sup>1</sup> =	t <sub>0,32</sub> <sup>1</sup> =	t <sub>0,36</sub> <sup>1</sup> =
266 Pa H <sub>2</sub> O	- 0,0240 heure	- 0,0050 heure	- 0,0047 heure	- 0,0220 heure	- 0,0050 heure	- 0,0024 heure	- 0,0013 heure
17332 Pa O <sub>2</sub>							
1333 Pa CO <sub>2</sub>	t <sub>0,00</sub> <sup>2</sup> =	t <sub>0,09</sub> <sup>2</sup> =	t <sub>0,14</sub> <sup>2</sup> =	t <sub>0,19</sub> <sup>2</sup> =	t <sub>0,25</sub> <sup>2</sup> =	t <sub>0,32</sub> <sup>2</sup> =	t <sub>0,36</sub> <sup>2</sup> =
266 Pa H <sub>2</sub> O	- 0,0307 heure	- 0,0032 heure	- 0,0030 heure	- 0,0262 heure	- 0,0048 heure	- 0,0157 heure	0 heure
1733 Pa O <sub>2</sub>							

**Tableau 4.3 :** temps nécessaire aux échantillons, selon la composition de l'atmosphère de calcination, pour obtenir une surface initiale de 58 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.



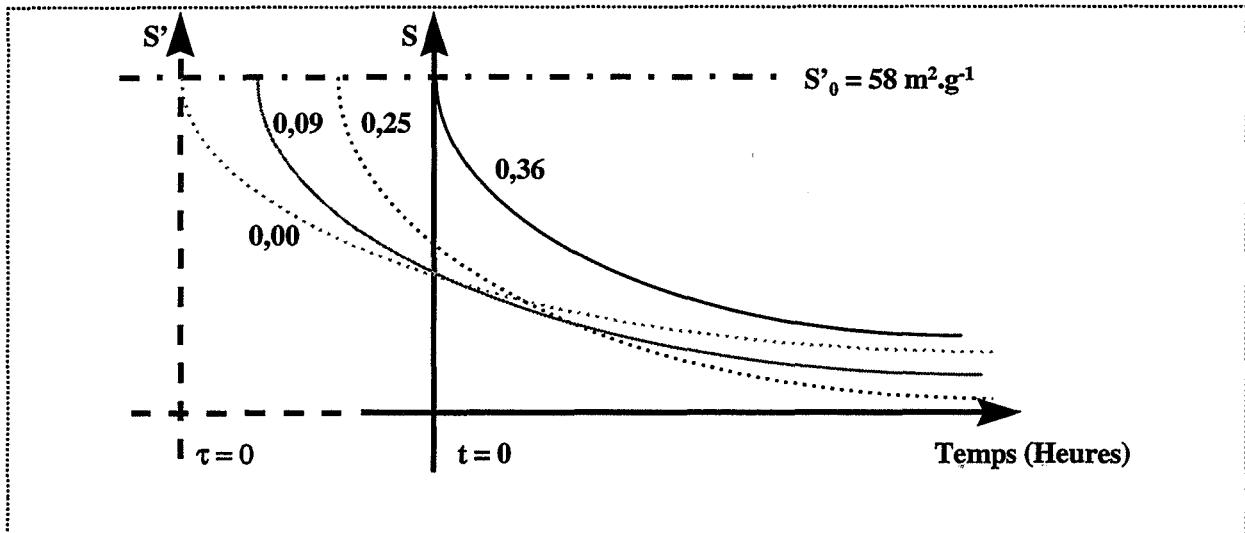


Figure 4.6 : illustration du changement de repère temporel.

Dans le nouveau repère ainsi défini ( $S'$ ,  $\tau$ ), les courbes cinétiques  $S'(\tau)$ , par un changement de variable dans la fonction (4.2) prennent la forme :

$$S'(\tau) = S'_0 \left( 1 + A'(\tau - \tau_0) \right)^n \quad (4.3)$$

où :

- $S'_0$  est la surface spécifique à l'instant initial dans le repère ( $S'$ ,  $\tau$ ), commune à tous les produits :  $S'_0 = 58 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,

- $\tau_0$  est un paramètre de temps (heure), correspondant au temps  $\tau$  nécessaire afin d'avoir :  $S'(\tau) = S'_0$ . Il est défini par la relation :  $\tau_0 = |t_{0,00}^2| - |t_i^j|$ ,

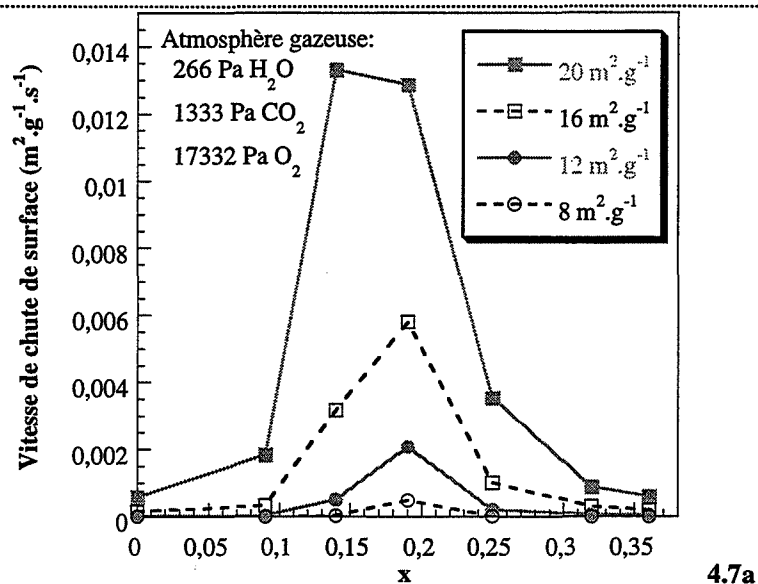
- $A'$  se déduit de  $A$  par la relation :  $A' = \frac{A(S_0)}{\left(\frac{S'_0}{S_0}\right)^{1/n}}$ ,

- $n$  est inchangé dans le repère ( $S'$ ,  $\tau$ ).

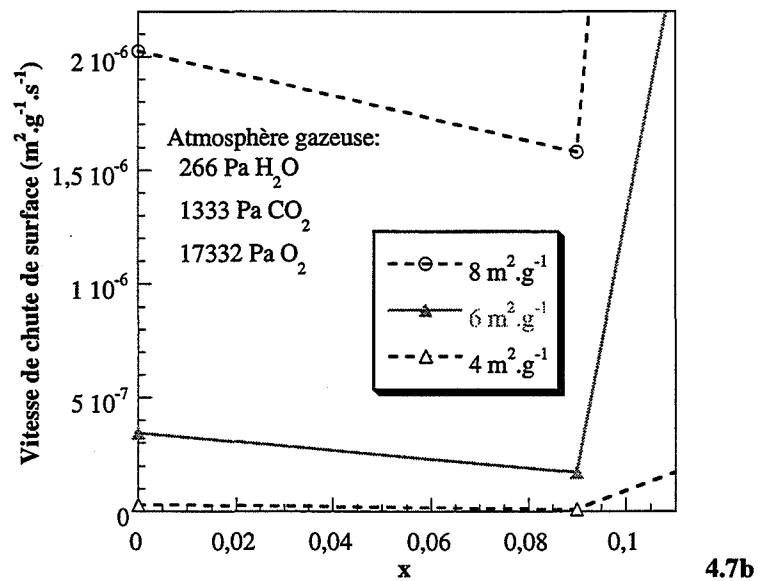
Nous déduisons alors facilement des courbes cinétiques  $S'(\tau)$ , la vitesse expérimentale de chute de surface spécifique, par dérivation par rapport au temps  $\tau$  :

$$\frac{dS'(\tau)}{d\tau} = nS'_0 A' \left( 1 + A'(\tau - \tau_0) \right)^{n-1} = nA' S'_0 \left( \frac{S'(\tau)}{S'_0} \right)^{\frac{n-1}{n}} \quad (4.4)$$

D'après la relation (4.4), la vitesse expérimentale, pour une surface spécifique  $S'$  donnée,  $S_0'$  étant commune à toutes les poudres suite au changement de repère, varie comme le paramètre  $A'$ , qui ne dépend que des contraintes physico-chimiques. Nous pouvons alors représenter la vitesse de chute de surface spécifique expérimentale en fonction de la concentration en zirconium, pour une atmosphère de calcination donnée, à différents avancements,  $S'$  (figure 4.7). Sur la figure 4.8, nous avons reporté, à un avancement de  $12 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , la vitesse de chute de surface expérimentale en fonction de la concentration en zirconium pour les deux pressions partielles en oxygène étudiées.

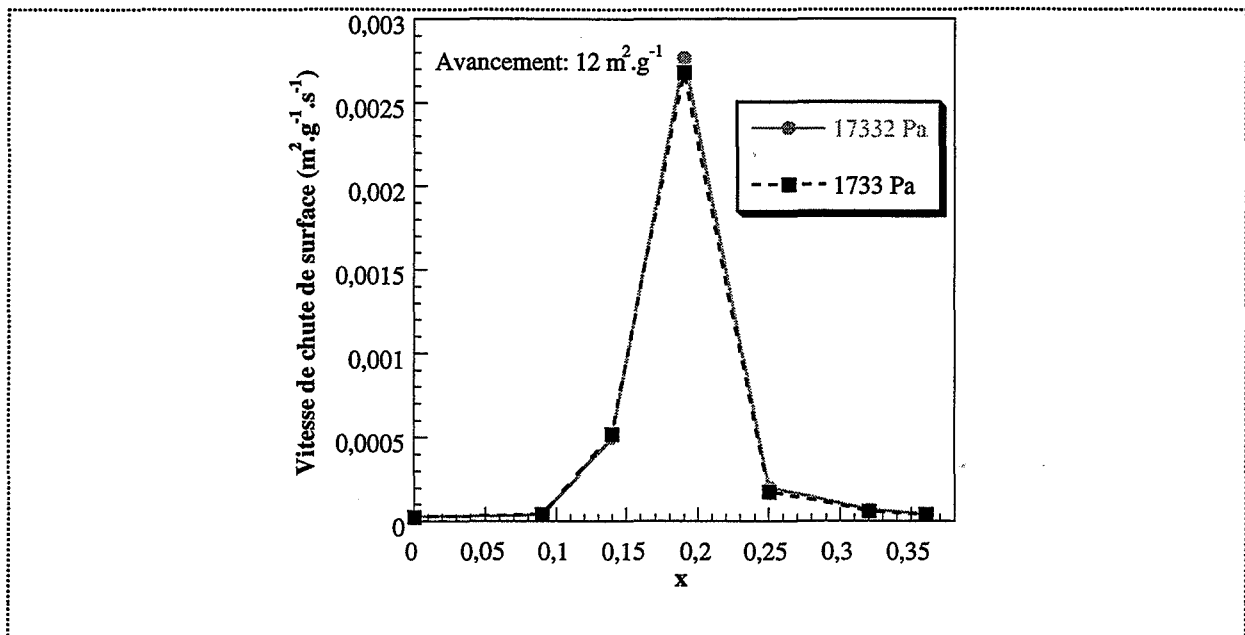


4.7a



4.7b

Figure 4.7 : variation de la vitesse expérimentale en fonction de la concentration en zirconium :  $0 \leq x \leq 0,36$  (a) et  $0 \leq x \leq 0,11$  (b) pour plusieurs avancements.



**Figure 4.8 :** variation de la vitesse expérimentale en fonction de la concentration en zirconium pour deux pressions partielles en oxygène : 17332 Pa et 1733 Pa.

Nous constatons (figure 4.7a et 4.8) que la vitesse de chute de surface passe par un maximum, pour une concentration en zirconium située entre 0,14 et 0,25. Lorsque l'avancement augmente ( $S'$  inférieure ou égale à  $8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ), il apparaît un minimum de vitesse, pour une concentration en zirconium comprise entre 0,00 et 0,09 (figure 4.7b). Enfin sur la figure 4.8, nous retrouvons que l'oxygène n'a pas d'influence visible sur la vitesse de chute de surface spécifique des solutions solides.

Nous avons vu que les poudres de cérine et de solutions solides n'ont pas la même morphologie. Nous ne pouvons donc pas, en toute rigueur, comparer les vitesses expérimentales de chute de surface spécifique des solutions avec celle de la cérine. Néanmoins, le minimum de vitesse est tout à fait compatible avec l'effet ralentisseur du zirconium dans la cérine dopée ( $x \leq 0,03$ ) [7-10]. Qualitativement, l'allure des variations de la vitesse expérimentale de chute de surface pour de faibles concentrations en zirconium est donc correcte, même si quantitativement la vitesse trouvée pour la cérine peut être différente de celle que nous obtiendrions sur une poudre de morphologie comparable à celle des solutions solides.

Ainsi, grâce aux courbes de vitesse de chute de surface à avancement fixé, nous avons mis en évidence un minimum puis un maximum de vitesse quand la concentration en zirconium augmente.

## II.D. Conclusion

---

Dans ce paragraphe, les expériences ont montré que la composition de l'atmosphère de calcination (vapeur d'eau, dioxyde de carbone et oxygène) n'a pas d'influence visible sur la chute de surface spécifique des poudres étudiées.

Par ailleurs, nous avons constaté un effet complexe de la concentration en zirconium sur la chute de surface des poudres. La vitesse expérimentale de chute de surface en fonction de la concentration en zirconium présente deux extrema : un minimum pour les faibles concentrations en zirconium et un maximum pour une concentration entre 0,14 et 0,25.

Le modèle de grossissement de grains du dioxyde de cérium dopé faiblement, présenté au chapitre 1, paragraphe II.C., qui explique l'effet ralentisseur des ions zirconium sur la perte de surface de la cérine, conduit à une vitesse théorique de chute de surface spécifique continûment décroissante avec la concentration en zirconium (1.18). Il permet d'interpréter l'effet ralentisseur du zirconium à faible concentration, mais évidemment par les minimum et maximum de vitesse expérimentale observés. Ceci n'est pas surprenant car ce modèle suppose que les solutions solides ont un comportement thermodynamique de solutions idéales, ce qui, nous l'avons vu au chapitre 3, n'est pas vérifié lorsque la concentration en zirconium est élevée.

Par la suite, nous utiliserons le mécanisme de transport de matière responsable de la chute de surface dans la cérine, déjà présenté au chapitre 1, paragraphe II.B.2., en supposant que les solutions solides sont décrites par le modèle de solution strictement régulière pseudo-ternaire précédemment établi : sous-réseau anionique idéal et sous-réseau cationique pseudo-ternaire de  $\text{Ce}_{\text{Ce}}^x$ ,  $\text{Zr}_{\text{Ce}}^x$  et  $(\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}})$ . En effet, ce modèle nous permettra d'exprimer des lois de vitesse théoriques grâce à l'expression des concentrations en défauts ponctuels, puis de les confronter aux variations expérimentales.

### III. Modélisation physico-chimique du grossissement de grains des solutions solides

---

Le système d'équations issues du mécanisme physico-chimique de perte de surface de la cérine, dans l'hypothèse du modèle thermodynamique pseudo-ternaire, peut être résolu moyennant des approximations, ce qui nous conduit à des lois de vitesse théoriques. Afin de valider ce mécanisme, nous comparerons les lois de vitesse théoriques aux résultats expérimentaux du paragraphe II.

#### III.A. Mécanisme de chute de surface

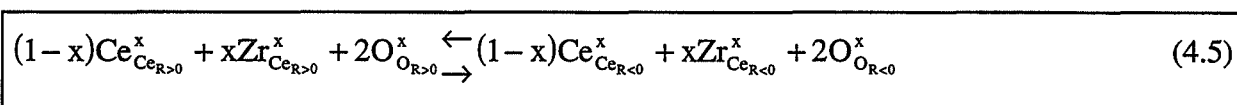
---

Au chapitre 1, paragraphe II.A.1., la figure 1.6 présente l'évolution de deux grains d'un oxyde au cours d'une calcination : rapprochement de deux grains et grossissement, ce qui nous conduit à la perte de surface spécifique de l'oxyde.

Le mécanisme proposé pour expliquer la perte de surface spécifique dans les solutions solides est en fait celui de Prin et coll. [7-10], élaboré afin d'expliquer le grossissement de grains de la cérine, pure et dopée, entre autres par des ions zirconium. Il a déjà été présenté au chapitre 1, paragraphe II.B.2. La modification consiste à faire apparaître dans le mécanisme l'élément de structure propre aux solutions solides :  $Zr_{Ce}^x$ . Sur les six étapes élémentaires qui constituent le mécanisme, seule l'étape ⑤ se trouve en fait modifiée. Elle se transforme en :

- ⑤ Diffusion, indifféremment des ions cérium  $Ce_{Ce}^x$  et zirconium  $Zr_{Ce}^x$  des zones à rayon de courbure positif vers les zones à rayon de courbure négatif et des lacunes de cérium  $V_{Ce}''''$  en sens inverse.

Une combinaison linéaire des six étapes élémentaires conduit alors au bilan suivant :



qui traduit le transport d'une unité de construction des surfaces convexes des grains ( $R > 0$ ) aux cols de croissance ( $R < 0$ ) sans apparition de ségrégation de zirconium ou démixtion.

A partir de ce mécanisme, les lois de vitesse théoriques de transport de matière vont être établies en fonction de la pression partielle en oxygène et de la concentration en zirconium.

### **III.B. Détermination des lois de vitesse théoriques**

---

Les phénomènes de transport de matière, dans le cadre du processus de grossissement de grains se déroulent à la surface des grains. Le modèle thermodynamique développé au chapitre 3 est donc tout à fait applicable. Les paramètres d'interaction  $\lambda_{ij}$  du modèle, indépendants de la température, vont apparaître dans les expressions des lois de vitesse théoriques qui vont être confrontées aux résultats expérimentaux (figures 4.7a et 4.8).

Nous allons d'abord calculer les lois de vitesse théoriques pour chaque étape supposée limitante du mécanisme de grossissement de grains.

Les vitesses sont calculées dans le cas des régimes purs, c'est-à-dire limités par une étape infiniment lente par rapport aux autres, toutes les autres étapes étant considérées comme étant toujours à l'équilibre. Chaque loi de vitesse ainsi obtenue définit un régime cinétique [63].

Deux types d'étapes limitantes sont à envisager : soit une étape d'interface gaz-solide, soit une étape de diffusion.

#### **III.B.1. Cas où une étape d'interface gaz-solide est limitante**

---

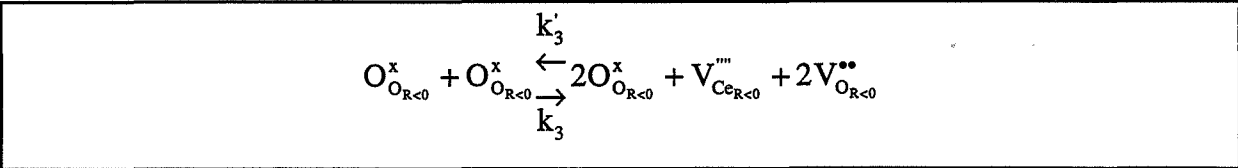
Les solutions solides se mettant très rapidement en équilibre avec l'oxygène gazeux (chapitre 3), les cas où les étapes d'absorption (étape ①) ou de désorption (étape ④) d'oxygène ne sont pas à l'équilibre ne sont pas envisagés.

Il reste donc deux étapes d'interface gaz-solide qui peuvent être limitantes : l'étape ③ ou l'étape ⑥.

**III.B.1.a. Cas où l'étape de création des lacunes est limitante (étape ③)**

---

Nous rappelons que l'étape ③ du mécanisme s'écrit :



$k_3$  et  $k_3'$  étant respectivement les constantes de vitesse des réactions directes et inverses (nous avons la relation :  $K_3 = \frac{k_3}{k_3'}$ ,  $K_3$  étant la constante d'équilibre de la réaction i).

Si nous supposons que cette étape est limitante, la vitesse du processus de chute de surface,  $V$ , sachant que les coefficients d'activité des défauts lacunes de cérium et d'oxygène sont égaux à l'unité, est alors :

$$V = V_3 = k_3 - k_3' [\text{V}_{\text{Ce}}^{\text{'''}}]_{\text{R}<0} [\text{V}_{\text{O}}^{\text{''}}]_{\text{R}<0}^2 \tag{4.6}$$

Les autres étapes étant à l'équilibre, nous avons en particulier pour l'étape ⑥ :

$$K_6 = [\text{V}_{\text{Ce}}^{\text{'''}}]_{\text{R}>0}^{-1} [\text{V}_{\text{O}}^{\text{''}}]_{\text{R}>0}^{-2} \tag{4.7}$$

$K_6$  étant la constante d'équilibre de cette étape. De plus, il n'y a pas de gradient de concentration pour les étapes de diffusion ② et ⑤, d'où :

$$[\text{V}_{\text{Ce}}^{\text{'''}}]_{\text{R}>0} = [\text{V}_{\text{Ce}}^{\text{'''}}]_{\text{R}<0} \quad \text{et} \quad [\text{V}_{\text{O}}^{\text{''}}]_{\text{R}>0} = [\text{V}_{\text{O}}^{\text{''}}]_{\text{R}<0} \tag{4.8}$$

Nous pouvons alors réécrire, à partir de (4.7) et (4.8), la vitesse (4.6) sous la forme :

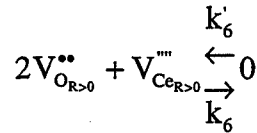
$$V = V_3 = k_3 - \frac{k_3'}{K_6} \quad (4.9)$$

Dans le cas où l'étape de création des lacunes (étape ③) est limitante, la vitesse du processus est indépendante de la concentration en zirconium. Ce cas ne peut donc pas être retenu.

### III.B.1.b. Cas où l'étape d'annihilation des lacunes est limitante (étape ⑥)

---

L'étape ⑥ du mécanisme s'écrit :



Si nous supposons que cette étape est limitante, la vitesse du processus de chute de surface est alors :

$$V = V_6 = k_6 [V_{Ce}^{'''}]_{R>0} [V_O^{**}]_{R>0}^2 \quad (4.10)$$

L'étape ⑥ étant à l'équilibre, nous avons :

$$K_S = [V_{Ce}^{'''}]_{R<0} [V_O^{**}]_{R<0}^2 \quad (4.11)$$

où  $K_S$  est la constante d'équilibre de la réaction de l'étape ⑥. Comme il n'y a pas de gradient de concentration pour les étapes de diffusion ② et ⑤, nous obtenons :

$$V = V_6 = k_6 K_S \quad (4.12)$$



Dans le cas où l'étape d'annihilation des lacunes est limitante, nous trouvons également que la vitesse ne dépend pas de la concentration en zirconium. Comme précédemment, ce cas ne peut donc pas être retenu.

### III.B.2. Cas où une étape de diffusion est limitante

---

Deux étapes de diffusion peuvent être limitantes : l'étape ② de diffusion des lacunes d'oxygène et l'étape ⑤ de diffusion des lacunes de cérium. Dans ces deux cas, la vitesse du processus de chute de surface est alors égale au flux de diffusion de l'espèce considérée selon l'étape retenue.

Après présentation de l'expression générale des flux, nous calculons les flux de lacunes de cérium et de lacunes d'oxygène en fonction de la concentration en zirconium et de la pression en oxygène.

*Remarque : Les espèces diffusantes envisagées (lacunes de cérium, lacunes d'oxygène et ions cérium trivalents) ont toutes un comportement idéal (coefficient d'activité égal à l'unité) dans notre modèle de solution. Nous pouvons donc leur appliquer la loi de Fick correspondante.*

#### III.B.2.a. Flux de diffusion des lacunes de cérium

---

D'après l'étape ⑤ du mécanisme de chute de surface des solutions solides, les ions cérium et zirconium diffusent à contre-courant des lacunes de cérium. Nous pouvons donc écrire l'égalité suivante entre les flux de ces espèces :

$$\bar{J}_{v_{Ce}} = \bar{J}_{Ce_{Ce}^{\times}} + \bar{J}_{Zr_{Ce}^{\times}} \quad (4.13)$$

Lorsque nous calculons la vitesse théorique de chute de surface dans le cas pur de diffusion des lacunes de cérium, la vitesse du processus est égale au flux de diffusion des lacunes de cérium, qui d'après la relation (4.13) est bien représentatif de la diffusion des cations  $Ce_{Ce}^{\times}$  et  $Zr_{Ce}^{\times}$ . Ceci est en accord avec le fait qu'aucune démixtion n'a été observée à la suite des

calcinations à 950°C. Nous pouvons donc supposer qu'il ne se produit pas d'enrichissement en zirconium dans les solutions solides.

Le flux de diffusion des lacunes de cérium est alors calculé à partir de la première loi de Fick, dans l'approximation de Wagner de l'état stationnaire (qui conduit à un gradient de concentration constant) [63]. Il est de la forme :

$$\bar{J}_{V_{Ce}^{\bullet\bullet}} = \frac{D_{V_{Ce}^{\bullet\bullet}}}{l(r)} \left( [V_{Ce}^{\bullet\bullet}]_{R<0} - [V_{Ce}^{\bullet\bullet}]_{R>0} \right) \quad (4.14)$$

avec :  $D_{V_{Ce}^{\bullet\bullet}}$  : coefficient de diffusion des lacunes de cérium,

$l(r)$  : longueur moyenne du parcours de diffusion des espèces.

Pour un avancement donné (c'est-à-dire à géométrie fixée), la grandeur  $l(r)$  est fixée.

En considérant que l'étape de diffusion des lacunes de cérium est très lente, il est possible de négliger dans cette étape la concentration en lacunes dans les zones à rayon de courbure positif devant celle des zones à rayon de courbure négatif. Le flux de diffusion des lacunes de cérium devient :

$$\bar{J}_{V_{Ce}^{\bullet\bullet}} = \frac{D_{V_{Ce}^{\bullet\bullet}}}{l(r)} [V_{Ce}^{\bullet\bullet}]_{R<0} \quad (4.15)$$

### ***III.B.2.b. Flux de diffusion des lacunes d'oxygène***

---

D'après l'étape ② du mécanisme de grossissement de grains, la diffusion des lacunes d'oxygène se produit en même temps que celle des électrons, comme cela avait déjà été mis en évidence au cours de l'étude cinétique sur la cérine [7-10].

Dans ce cas, les flux de diffusion des lacunes d'oxygène,  $J_O$ , et des électrons,  $J_e$ , sont formés de deux composants, l'un provenant d'un gradient de concentration et l'autre du champ

électrique de couplage,  $E_c$ , qui apparait dans la zone de diffusion et est dû au déplacement simultané des deux espèces chargées. Nous nous trouvons dans le cas d'une diffusion ambipolaire, qui a déjà été étudiée pour un champ électrique supposé constant [76], et qui conduit aux expressions (4.16) et (4.17) pour les flux de diffusion des lacunes d'oxygène et des électrons respectivement [7] :

$$J_o = \frac{D_o}{l(r)} [V_o^{**}]_{R<0} \frac{3D_e [Ce'_{Ce}]_{R<0}}{D_e [Ce'_{Ce}]_{R<0} + 4D_o [V_o^{**}]_{R<0}} \quad (4.16)$$

$$J_e = 2J_o \quad (4.17)$$

où :  $D_o, D_e$  : sont les coefficients de diffusion des lacunes d'oxygène et des électrons respectivement.

Si nous appelons  $j_o^\circ$  et  $j_e^\circ$ , les flux de diffusion des lacunes d'oxygène et des électrons, en l'absence de champ électrique,  $E_c$ , de couplage (c'est-à-dire dus uniquement à un gradient de concentration), l'expression (4.16) se simplifie en :

$$J_o = \frac{3j_o^\circ j_e^\circ}{j_e^\circ + 4j_o^\circ} \quad (4.18)$$

avec :

$$j_o^\circ = \frac{D_o}{l(r)} [V_o^{**}]_{R<0} \quad (4.19)$$

et :

$$j_e^\circ = \frac{D_e}{l(r)} [Ce'_{Ce}]_{R<0} \quad (4.20)$$

L'équation (4.18) montre que le flux de diffusion des lacunes d'oxygène est gouverné par le flux le plus faible en l'absence de champ électrique,  $j_e^\circ$  ou  $j_o^\circ$ .

Comme dans l'étude cinétique sur la cérine pure ou faiblement dopée [7-10], aucune hypothèse n'est faite a priori sur la valeur respective des flux de lacunes d'oxygène ou d'électrons en l'absence de champ électrique.

Ainsi, dans le cas où la diffusion des lacunes d'oxygène est limitante, la vitesse du processus de chute de surface est donc obtenu par la relation (4.18).

Afin d'obtenir les expressions des flux de diffusion des lacunes de cérium (4.15) ou des lacunes d'oxygène (4.18), en fonction de la pression en oxygène,  $P_{O_2}$  et de la concentration en zirconium,  $x$ , il faut donc calculer les concentrations en lacunes de cérium, lacunes d'oxygène et électrons, dans la zone du col de croissance ( $R < 0$ ), respectivement.

### *III.B.2.c. Expression des flux en fonction de $P_{O_2}$ et $x$*

---

Dans le cas où la diffusion des lacunes de cérium ou d'oxygène est limitante, les étapes ⑤ et ⑥ du mécanisme sont à l'équilibre, en plus des étapes ① et ④ d'adsorption et de désorption d'oxygène. Nous nous retrouvons donc avec le même système à résoudre en cinétique, pour calculer les concentrations en lacunes d'oxygène et électrons dans les zones à rayon de courbure négatif, que lors de l'étude des équilibres dioxygène-solutions solides. Nous rappelons que ce système est composé des équation (3.20) à (3.26) et nous adoptons, pour le résoudre, les approximations de conservation du zirconium et d'électroneutralité du modèle thermodynamique pseudo-ternaire des constituants  $Ce_{Ce}^x$ ,  $Zr_{Ce}^x$  et  $(Zr, Ce'_{Ce})'$  (chapitre 3, paragraphe III.D.2.d.). La concentration en lacunes de cérium dans les zones à rayon de courbure négatif est obtenue quant à elle, connaissant la concentration en lacunes d'oxygène, par la relation :

$K_S = [V_{Ce}^{''}]_{R<0} [V_O^{..}]_{R<0}^2$	(4.11)
--	--------

qui traduit l'équilibre de l'étape ③ du mécanisme. Les concentrations des autres constituants des solutions sont immédiates.

Les expressions des concentrations des éléments de structure obtenues dans les zones à rayon de courbure négatif sont données par les relations (4.21) à (4.26) en fonction des constantes d'équilibre  $K_{A_e}$ ,  $K_e$  et  $K_S$ , de la concentration en zirconium  $x$ , de la pression en oxygène  $P_{O_2}$  et des paramètres  $q_1$ ,  $q_2$  et  $q_3$  :

$$\left[ Zr_{Ce}^x \right]_{R<0} = x \quad (4.21)$$

$$\left[ Ce_{Ce}^x \right]_{R<0} = 1 - x \quad (4.22)$$

$$\left[ V_O^{**} \right]_{R<0} = 2^{-2/3} K_e^{1/3} K_{A_e}^{2/3} (1-x)^{2/3} x^{2/3} \exp[q_2 x^2 + q_1 x + q_3] P_{O_2}^{-1/6} \quad (4.23)$$

$$\left[ (Zr, Ce'_{Ce}) \right]_{R<0} = 2 \left[ V_O^{**} \right] \quad (4.24)$$

$$\left[ Ce'_{Ce} \right]_{R<0} = 2^{1/3} K_e^{1/3} K_{A_e}^{-1/3} (1-x)^{2/3} x^{-1/3} \exp \left[ q_2 x^2 - \frac{1}{2} q_1 x - \frac{1}{2} q_3 \right] P_{O_2}^{-1/6} \quad (4.25)$$

$$\left[ V_{Ce}''' \right]_{R<0} = 2^{4/3} K_S K_e^{-2/3} K_{A_e}^{-4/3} (1-x)^{-4/3} x^{-4/3} \exp[-2q_2 x^2 - 2q_1 x - 2q_3] P_{O_2}^{1/3} \quad (4.26)$$

Nous rappelons que les paramètres  $q_1$ ,  $q_2$  et  $q_3$  sont des fonctions linéaires des paramètres d'interaction  $\lambda_{ij}$  du modèle thermodynamique, définis par les relations (3.53), (3.54) et (3.58). Les concentrations des constituants des solutions étant calculées dans les zones à rayon de courbure négatif, les constantes  $K_{A_e}$ ,  $K_e$  et  $K_S$  traduisent des équilibres également dans les zones à rayon de courbure négatif.

A partir des relations (4.23), (4.25) et (4.26), il est aisé d'obtenir les flux de diffusion des lacunes de cérium et d'oxygène en fonction de la concentration en zirconium et de la pression

en oxygène. Pour plus de simplicité dans l'écriture, nous adoptons pour ces flux, les formes paramétrées suivantes :

$$J_{V_{Ce}} = m_2 (1-x)^{-4/3} x^{-4/3} \exp[-2q_2 x^2 - 2q_1 x - 2q_3] P_{O_2}^{1/3} \quad (4.27)$$

$$J_O = \frac{m_3 (1-x)^{2/3} x^{2/3} \exp[q_2 x^2 + q_1 x + q_3] P_{O_2}^{-1/6}}{1 + m_4 x \exp\left[\frac{3}{2} q_1 x + \frac{3}{2} q_3\right]} \quad (4.28)$$

avec :

$$m_2 = 2^{4/3} K_S K_e^{-2/3} K_{A_e}^{-4/3} \frac{D_{V_{Ce}}}{l(r)} \quad (4.29)$$

$$m_3 = \frac{3}{2^{-2/3}} K_e^{1/3} K_{A_e}^{2/3} \frac{D_O}{l(r)} \quad (4.30)$$

$$m_4 = 2 \frac{D_O}{D_e} K_{A_e} \quad (4.31)$$

Ainsi, la vitesse du processus de perte de surface apparaît comme une fonction complexe de la concentration en zirconium et d'une fonction de la pression en oxygène, en  $P_{O_2}^{1/3}$  dans le cas limite de diffusion des lacunes de cérium et en  $P_{O_2}^{-1/6}$  dans le cas limite de diffusion des lacunes d'oxygène. Devant ces résultats en fonction de la pression en oxygène, nous avons choisi de développer un cas de cinétique mixte de diffusion.

### III.B.3. Cas d'une cinétique mixte

---

Au cas où aucune étape élémentaire ne convient comme étape limitante, il est possible d'envisager un cas mixte de diffusion des lacunes de cérium et des lacunes d'oxygène. La

vitesse du processus de chute de surface s'exprime alors par le flux mixte de diffusion,  $J_{\text{mixte}}$ , tel que :

$$J_{\text{mixte}} = \frac{J_{\text{O}} J_{\text{V}_{\text{Ce}}^{\text{mix}}}}{J_{\text{O}} + J_{\text{V}_{\text{Ce}}^{\text{mix}}}} \quad (4.32)$$

qui, sous forme paramétrée, à partir des relations (4.27) et (4.28), s'écrit :

$$J_{\text{mixte}} = \frac{m_2 (1-x)^{-4/3} x^{-4/3} \exp[-2q_2 x^2 - 2q_1 x - 2q_3] P_{\text{O}_2}^{1/3}}{1 + m_5 (1-x)^{-2} x^{-2} \left( 1 + m_4 x \exp\left[\frac{3}{2} q_1 x + \frac{3}{2} q_3\right] \right) \exp[-3q_2 x^2 - 3q_1 x - 3q_3] P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (4.33)$$

avec :

$$m_5 = \frac{2^2}{3} K_e^{-1} K_{A_c}^{-2} K_S \frac{D_{\text{V}_{\text{Ce}}^{\text{mix}}}}{D_{\text{O}}} \quad (4.34)$$

Prin et coll. [7-10] ont montré que l'étape limitante du processus de chute de surface dans la cérine était l'étape de diffusion des lacunes d'oxygène couplée à la diffusion des électrons. Dans le cas de la cérine dopée par les ions zirconium, l'étape de diffusion des lacunes de cérium s'est révélée être limitante. Lorsque la cérine était dopée par des ions divalents (l'association entre ces ions et les lacunes d'oxygène est possible), une cinétique mixte de diffusion a été retenue pour calculer la vitesse de grossissement de grains [7].

Ainsi, nous allons examiner les différentes lois possibles de vitesse théoriques données par les équations (4.27), (4.28) et (4.33) et voir si l'une de ces lois permet de rendre compte des résultats expérimentaux. Le tableau 4.4 rassemble l'expression des lois de vitesse théoriques dans chaque cas d'étape limitante envisagée : ③, ⑥, ②, ⑤ ainsi que le cas mixte ② et ⑤.

Il s'agit à présent de comparer ces expressions théoriques avec les résultats expérimentaux obtenus à l'issue des calcinations sous atmosphère contrôlée.

Etape limitante	Lois de vitesse théoriques	Expressions des paramètres
Etape ③	$V = k_3 - \frac{k_3}{K_6} \quad (4.9)$	$m_2 = 2^{4/3} K_S K_e^{-2/3} K_{A_e}^{-4/3} \frac{D_{V_{Ce}}^m}{l(r)} \quad (4.29)$
Etape ⑥	$V = k_6 K_S \quad (4.12)$	$m_3 = \frac{3}{2^{-2/3}} K_e^{1/3} K_{A_e}^{2/3} \frac{D_O}{l(r)} \quad (4.30)$
Etape ②	$V = \frac{m_3(1-x)^{2/3} x^{2/3} \exp[q_2 x^2 + q_1 x + q_3] P_{O_2}^{-1/6}}{1 + m_4 x \exp\left[\frac{3}{2} q_1 x + \frac{3}{2} q_3\right]} \quad (4.28)$	$m_4 = 2 \frac{D_O}{D_e} K_{A_e} \quad (4.31)$
Etape ⑤	$V = m_2(1-x)^{-4/3} x^{-4/3} \exp[-2q_2 x^2 - 2q_1 x - 2q_3] P_{O_2}^{1/3} \quad (4.27)$	$m_5 = \frac{2^2}{3} K_e^{-1} K_{A_e}^{-2} K_S \frac{D_{V_{Ce}}^m}{D_O} \quad (4.34)$
Cinétique mixte Etapas ② et ⑤	$V = \frac{m_2(1-x)^{-4/3} x^{-4/3} \exp[-2q_2 x^2 - 2q_1 x - 2q_3] P_{O_2}^{1/3}}{1 + m_5(1-x)^{-2} x^{-2} \left(1 + m_4 x \exp\left[\frac{3}{2} q_1 x + \frac{3}{2} q_3\right]\right) \exp[-3q_2 x^2 - 3q_1 x - 3q_3] P_{O_2}^{1/2}} \quad (4.33)$	$q_1 = \frac{2}{3RT} (\lambda_{Ce/A_e} - \lambda_{Ce/Zr} - \lambda_{Zr/A_e}) \quad (3.54)$ $q_2 = \frac{2}{3RT} \lambda_{Ce/Zr} \quad (3.53)$ $q_3 = \frac{2}{3RT} (\lambda_{Ce/Zr} - \lambda_{Ce/A_e}) \quad (3.58)$

**Tableau 4.4 :** lois de vitesse théoriques de transport de matière selon le cas limite choisi.



### III.C. Comparaison entre les vitesses théoriques et expérimentales

---

Nous rappelons qu'expérimentalement nous n'observons pas d'influence visible de la pression partielle en oxygène sur la vitesse de chute de surface spécifique. Par contre, la concentration en zirconium a un effet complexe, avec la présence de deux extrêmes (un minimum puis un maximum) sur la vitesse expérimentale de chute de surface en fonction de la concentration en zirconium.

La confrontation entre les lois de vitesse théoriques et l'expérience peut se faire par l'ajustement des variations de la vitesse théorique en fonction de la concentration en zirconium aux points expérimentaux (figures 4.9 à 4.11). Lors de ces ajustements, le point expérimental de vitesse correspondant à la cérine n'est pas pris en compte à cause des différences de morphologie des poudres de solutions solides et de dioxyde de cérium. Mais, sachant devoir trouver pour les faibles concentrations en zirconium un minimum de vitesse [7], nous avons introduit une contrainte lors des ajustements, imposant que la fonction testée possède, pour  $x$  compris entre 0,00 et 0,09, un minimum.

#### III.C.1. Cas où une étape de diffusion est limitante

---

Les points expérimentaux de vitesse de chute de surface spécifique des solutions solides, obtenus sous une pression partielle en oxygène de 17332 Pa, les pressions partielles en vapeur d'eau et dioxyde de carbone étant respectivement fixées à 266 Pa et 1333 Pa, en fonction de la concentration en zirconium, sont ajustés à la loi de vitesse (4.28) dans le cas où l'étape de diffusion des lacunes d'oxygène est limitante (figure 4.9) puis à la loi de vitesse (4.27) dans le cas où l'étape de diffusion des lacunes de cérium est limitante (figure 4.10). Dans les deux cas, nous nous sommes placés à un avancement de  $16 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Sans prendre en compte le point de vitesse expérimentale de la cérine, nous disposons de six points expérimentaux pour les ajustements ainsi que d'une contrainte, concernant le minimum pour  $x$  compris entre 0,00 et 0,09 tandis que les lois théoriques contiennent cinq paramètres dans le cas de la relation (4.28) et quatre dans le cas de la relation (4.27).

Afin de voir si ces lois de vitesse théoriques permettent de rendre compte de la non influence de la pression partielle en oxygène, nous avons porté également sur les figure 4.9 et 4.10 :

- les points expérimentaux de vitesse de chute de surface obtenus sous une pression partielle d'oxygène de 1733 Pa, les pressions partielles des deux autres gaz étant identiques,
- l'allure de la loi théorique testé, (4.27) ou (4.28), sous la pression partielle en oxygène de 1733 Pa, recalculée à partir de la valeur des paramètres déterminés lors des ajustements des points sous 17332 Pa d'oxygène.

Enfin, nous avons reporté dans les tableaux 4.5 et 4.6, les valeurs que prennent les paramètres  $m_i$  et  $q_i$  qui composent les lois de vitesse théoriques testées, (4.27) et (4.28), dans ces ajustements où la concentration en zirconium,  $x$ , est la variable.

Dans le cas où l'étape de diffusion des lacunes d'oxygène est limitante, la loi de vitesse (4.28) permet de rendre compte du maximum de vitesse observé ( $x = 0,17$ ) (figure 4.9) mais pas du minimum. Cette loi prévoit une dépendance vis-à-vis de la pression en oxygène  $P_{O_2}^{-1/6}$ , qui, comme le montre la figure 4.9, devrait être visible sur les points de vitesse expérimentale sur les deux solutions solides ( $x = 0,14$  et  $0,19$ ) dont la surface chute le plus rapidement, ce qui n'est pas le cas.

Dans le cas où l'étape de diffusion des lacunes de cérium est limitante, la loi de vitesse (4.27) permet de rendre compte à la fois du minimum ( $x \approx 0,02$ ) et du maximum ( $x = 0,18$ ) de vitesse observés (figure 4.10). Mais la loi théorique (4.28) prévoit une dépendance vis-à-vis de la pression en oxygène en  $P_{O_2}^{1/3}$  qui devrait être visible expérimentalement (figure 4.10), ce qui n'est pas le cas.

A partir des valeurs des paramètres d'ajustement  $q_i$  (tableaux 4.5 et 4.6) des relation (3.53), (3.54) et (3.58), il est possible de déterminer les paramètres d'interaction  $\lambda_{ij}$  du modèle thermodynamique, dans le cas où une étape de diffusion des lacunes d'oxygène (tableau 4.5) ou de cérium (tableau 4.6) est limitante. Ces paramètres ont déjà été déterminés à 600°C. Ils sont, par définition, indépendants de la température. Nous devrions donc retrouver, par l'étude cinétique à 950°C, des valeurs pour ces paramètres semblables à celles obtenues à 600°C, chapitre 3, c'est-à-dire :

- $\lambda_{\text{Ce/Zr}} = 180 \text{ kJ/mol}$ ,
- $\lambda_{\text{Ce/A}_e} = 168 \text{ kJ/mol}$ ,
- $\lambda_{\text{Zr/A}_e} = 88 \text{ kJ/mol}$ .

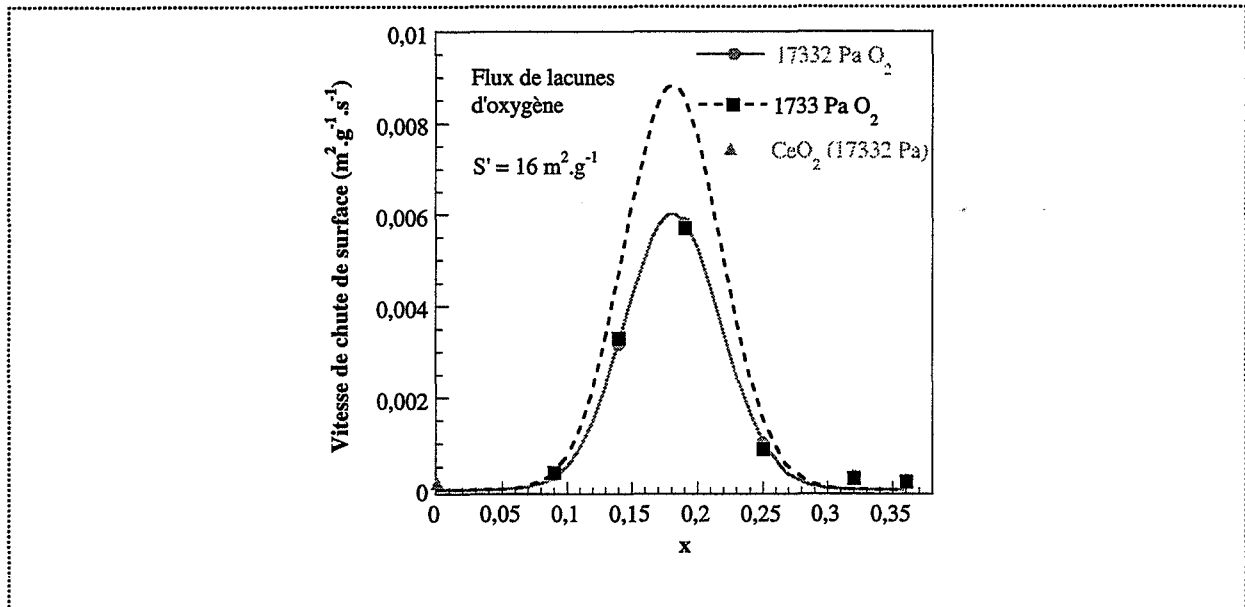


Figure 4.9 : ajustement des points expérimentaux de vitesse de chute de surface spécifique obtenus sous 17332 Pa d'oxygène par la loi théorique (4.28) et allure de la loi recalculée pour 1733 Pa d'oxygène.

$$V = \frac{m_3(1-x)^{2/3} x^{2/3} \exp[q_2 x^2 + q_1 x + q_3] P_{\text{O}_2}^{-1/6}}{1 + m_4 x \exp\left[\frac{3}{2} q_1 x + \frac{3}{2} q_3\right]} \quad (4.28)$$

$m_3$	$4,2 \cdot 10^{-6}$
$m_4$	200,0
$q_2$	-361,0
$q_1$	127,8
$q_3$	-3,1
R	0,997
$\lambda_{\text{Ce/Zr}}$	-5510 kJ/mol
$\lambda_{\text{Ce/A}_e}$	-5463 kJ/mol
$\lambda_{\text{Zr/A}_e}$	-1904 kJ/mol

Tableau 4.5 : valeurs des paramètres d'ajustement pour la loi de vitesse théorique (4.28) ainsi que du coefficient de corrélation, R, et des paramètres d'interaction  $\lambda_{ij}$ .

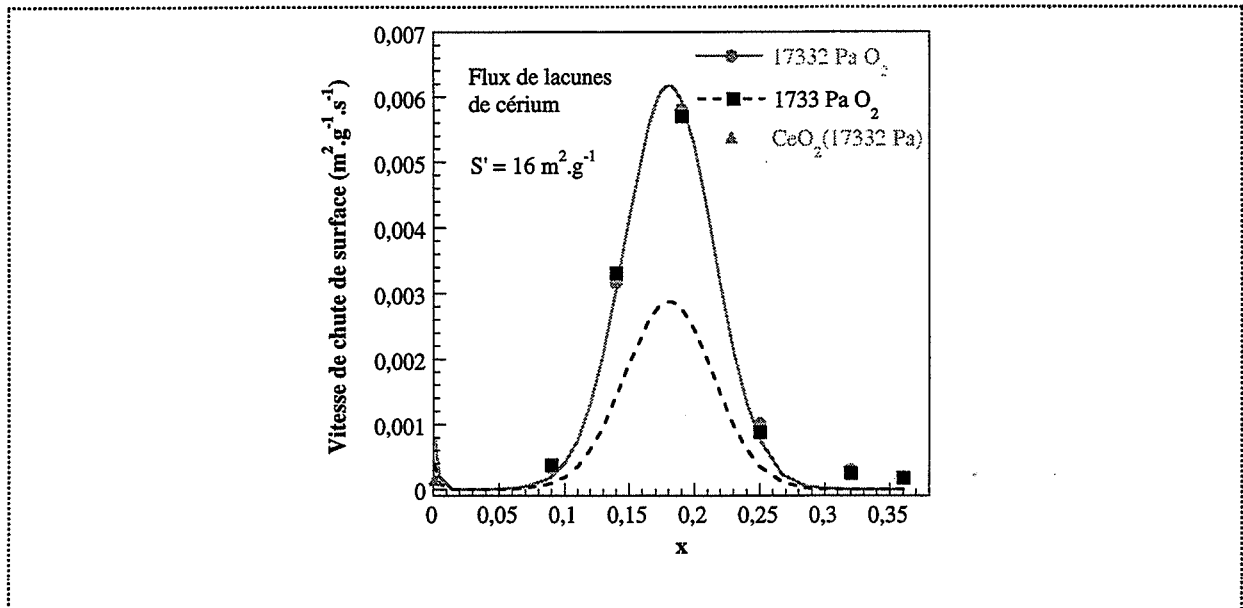


Figure 4.10 : ajustement des points expérimentaux de vitesse de chute de surface spécifique obtenus sous 17332 Pa d'oxygène par la loi théorique (4.27) et allure de la loi recalculée pour 1733 Pa d'oxygène.

$V = m_2(1-x)^{-4/3} x^{-4/3} \exp[-2q_2x^2 - 2q_1x - 2q_3] p_{O_2}^{1/3} \quad (4.27)$	
$m_2$	$7,0 \cdot 10^{-8}$
$q_2$	226,2
$q_1$	-84,5
$q_3$	3,2
$R$	0,995
$\lambda_{Ce/Zr}$	3452 kJ/mol
$\lambda_{Ce/A_e}$	3404 kJ/mol
$\lambda_{Zr/A_e}$	1242 kJ/mol

Tableau 4.6 : valeurs des paramètres d'ajustement pour la loi de vitesse théorique (4.27) ainsi que du coefficient de corrélation,  $R$ , et des paramètres d'interaction  $\lambda_{ij}$ .

Dans les deux cas limites testés ici, les valeurs trouvées pour les paramètres  $\lambda_{ij}$  sont dix fois plus élevées que les valeurs déterminées à 600°C. Dans le cas où l'étape de diffusion des lacunes d'oxygène est limitante, les paramètres sont même négatifs, ce qui est incohérent avec les solutions solides étudiées. En effet, cela signifie que les solutions sont miscibles en toute proportion [68,72] ce qui est faux car elles démixtent pour une température de 950°C et une composition d'environ 0,4-0,5 en zirconium [73].

Ceci confirme que, dans le cas où une étape de diffusion est limitante, le mécanisme de grossissement de grains ne permet pas de rendre compte des résultats observés, même si l'allure de la loi de vitesse théorique en fonction de la concentration en zirconium (4.27), cas où l'étape de diffusion des lacunes de cérium est limitante, correspond aux variations de la vitesse expérimentale en fonction de  $x$ .

Il est donc nécessaire de tester la loi de vitesse théorique obtenue dans le cas mixte de diffusion des lacunes d'oxygène et de cérium.

### III.C.2. Cas de la cinétique mixte de diffusion des lacunes d'oxygène et de cérium

---

#### III.C.2.a. Confrontation de la loi de vitesse à l'expérience

---

La loi de vitesse théorique dans le cas mixte de diffusion (4.33) est constituée de six paramètres ; pour une pression d'oxygène donnée, nous disposons de six points expérimentaux et de la contrainte concernant le minimum de vitesse. Nous avons donc décidé d'ajuster simultanément les points expérimentaux de vitesse pour les deux pressions d'oxygène, 17332 Pa et 1733 Pa, à la loi théorique (4.33), en la reparamétrant de la façon suivante :

$$V = \frac{m'_2 (1-x)^{-4/3} x^{-4/3} \exp[-2q_2 x^2 - 2q_1 x - 2q_3]}{1 + m'_5 (1-x)^{-2} x^{-2} \left( 1 + m_4 x \exp\left[\frac{3}{2}q_1 x + \frac{3}{2}q_3\right] \right) \exp[-3q_2 x^2 - 3q_1 x - 3q_3]} \quad (4.35)$$

Les paramètres  $m_4$  et  $q_i$  sont définis par les relations (4.31) et (3.53), (3.54) et (3.58) respectivement ; ils sont indépendants de la pression en oxygène. Les paramètres  $m'_2$  et  $m'_5$  sont définis de la façon suivante :

$$m'_2 = m_2 P_{O_2}^{1/3} \quad (4.36)$$

$$m'_5 = m_5 P_{O_2}^{1/2} \quad (4.37)$$

Ils sont fonction de la pression en oxygène et des paramètres  $m_2$  (4.29) et  $m_5$  (4.34). La loi de vitesse théorique (4.33) est donc testée en ajustant les points expérimentaux à 17332 Pa et à 1733 Pa d'oxygène simultanément à la fonction (4.35), les paramètres  $q_i$  et  $m_4$  étant déclarés communs aux deux pressions d'oxygène tandis que les paramètres  $m_2$  et  $m_5$  diffèrent.

Le résultat de ces ajustements sont présentés sur la figure 4.11. Dans le tableau 4.7, nous avons reporté les valeurs des paramètres  $m_1$ , selon la pression en oxygène,  $m_4$  et  $q_i$ .

La loi de vitesse théorique dans le cas mixte de diffusion des lacunes de cérium et d'oxygène permet de rendre compte du minimum ( $x = 0,02$ ) et du maximum ( $0,17 \leq x \leq 0,19$ ) de vitesse expérimentale en fonction de la concentration en zirconium observés (figure 4.11). En effet, il est possible de trouver par les ajustements, des valeurs pour les paramètres  $m_4$  et  $q_i$  communes pour les deux pressions d'oxygène (tableau 4.7). Connaissant les valeurs des paramètres  $m_2$  et  $m_5$  pour chaque pression en oxygène, à partir des relations (4.36) et (4.37), nous avons déterminé les valeurs des paramètres  $m_2$  et  $m_5$  (tableau 4.7), qui doivent être identiques pour les deux pressions d'oxygène. Cette condition est respectée pour  $m_2$  tandis que nous observons un facteur 0,87 entre les deux valeurs de  $m_5$ . La loi de vitesse théorique testée ne semble donc pas pouvoir rendre compte totalement des variations de la vitesse expérimentale avec la pression en oxygène, ce que nous observons sur la figure 4.11, les courbes correspondant aux deux pressions d'oxygène différentes étant légèrement décalées au contraire des points expérimentaux qui sont confondus. Toutefois, cette différence peut s'expliquer par des fluctuations des pressions partielles en oxygène dans l'atmosphère gazeuse d'une part et de la pression atmosphérique d'autre part. En effet, connaissant les valeurs du paramètre  $m_5$  pour les deux pressions d'oxygène étudiées, à partir de (4.37), il est possible de recalculer la dépendance en pression d'oxygène en supposant que le paramètre  $m_5$  est identique pour les deux pressions en oxygène :

$$\frac{(m_5)_{17332}}{(m_5)_{1733}} = \left( \frac{17332}{1733} \right)^{1/n} \quad (4.38)$$

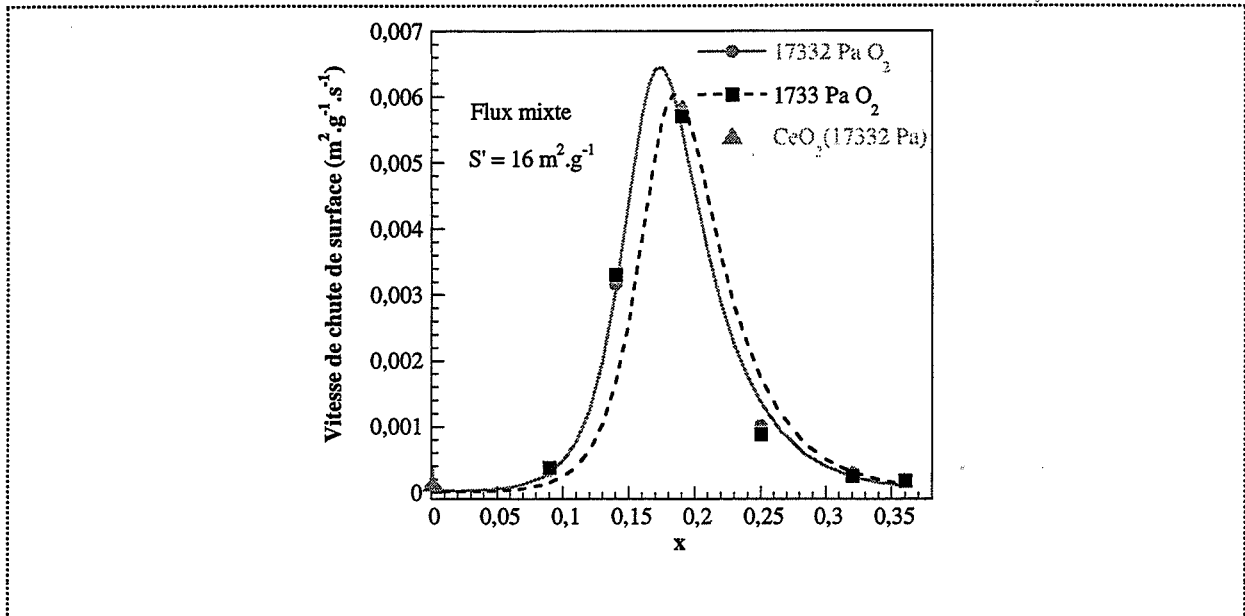


Figure 4.11 : ajustement des points expérimentaux de vitesse de chute de surface spécifique obtenus sous 17332 Pa et 1733 Pa par la loi théorique (4.35).

$$V = \frac{m_2'(1-x)^{-4/3} x^{-4/3} \exp[-2q_2x^2 - 2q_1x - 2q_3]}{1 + m_5'(1-x)^{-2} x^{-2} \left( 1 + m_4x \exp\left[\frac{3}{2}q_1x + \frac{3}{2}q_3\right] \right) \exp[-3q_2x^2 - 3q_1x - 3q_3]} \quad (4.35)$$

	17332 Pa O <sub>2</sub>	1733 Pa O <sub>2</sub>
$m_2' = m_2 P_{O_2}^{1/3}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$5,2 \cdot 10^{-9}$
$m_5' = m_5 P_{O_2}^{1/2}$	$8,0 \cdot 10^{-10}$	$3,1 \cdot 10^{-10}$
$m_2$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$
$m_5$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$2,3 \cdot 10^{-10}$
$m_4$	200,0	
$q_2$	11,4	
$q_1$	-32,7	
$q_3$	-0,6	
R	0,996	0,991
$\lambda_{Ce/Zr}$	174 kJ/mol	
$\lambda_{Ce/A_e}$	183 kJ/mol	
$\lambda_{Zr/A_e}$	508 kJ/mol	

Tableau 4.7 : valeurs des paramètres d'ajustement pour la loi de vitesse théorique (4.35) ainsi que des coefficients de corrélation, R, et des paramètres d'interaction  $\lambda_{ij}$ .

Nous trouvons une dépendance en  $P_{O_2}^{1/2,4}$  au lieu des  $P_{O_2}^{1/2}$  attendus, ce qui, néanmoins est acceptable et que nous attribuons à des variations de pressions au cours des expériences.

Les valeurs des paramètres d'interaction  $\lambda_{ij}$  trouvées à 950°C sont reportées dans le tableau 4.7. Elles sont du même ordre de grandeur que celles trouvées à 600°C au cours de l'étude thermodynamique (chapitre 3), ce qui confirme que la loi de vitesse théorique dans le cas mixte de diffusion des lacunes de cérium et d'oxygène convient pour décrire les variations de la vitesse expérimentale.

Enfin, cette loi théorique permet de retrouver les variations de la vitesse expérimentale quel que soit l'avancement. Sur la figure 4.12, nous présentons les résultats des ajustements des points expérimentaux de vitesse de chute de surface spécifique des solutions solides en fonction de la concentration en zirconium pour plusieurs avancements :  $S' = 20, 16, 12$  et  $8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Ces points ont été ajustés par la fonction (4.33), les paramètres  $m_5, m_4$  et  $q_i$  étant fixés aux valeurs du tableau 4.7 (atmosphère gazeuse : 17332 Pa d'oxygène, 266 Pa de vapeur d'eau et 1333 Pa de dioxyde de carbone) tandis que  $m_2$ , paramètre qui contient implicitement l'avancement de la réaction (voir au paragraphe III.C.2.b) est laissé libre. Comme nous pouvons le voir sur la figure 4.12, ces ajustements sont corrects, quel que soit l'avancement, les coefficients de corrélation,  $R$ , étant compris entre 0,87 et 0,99.

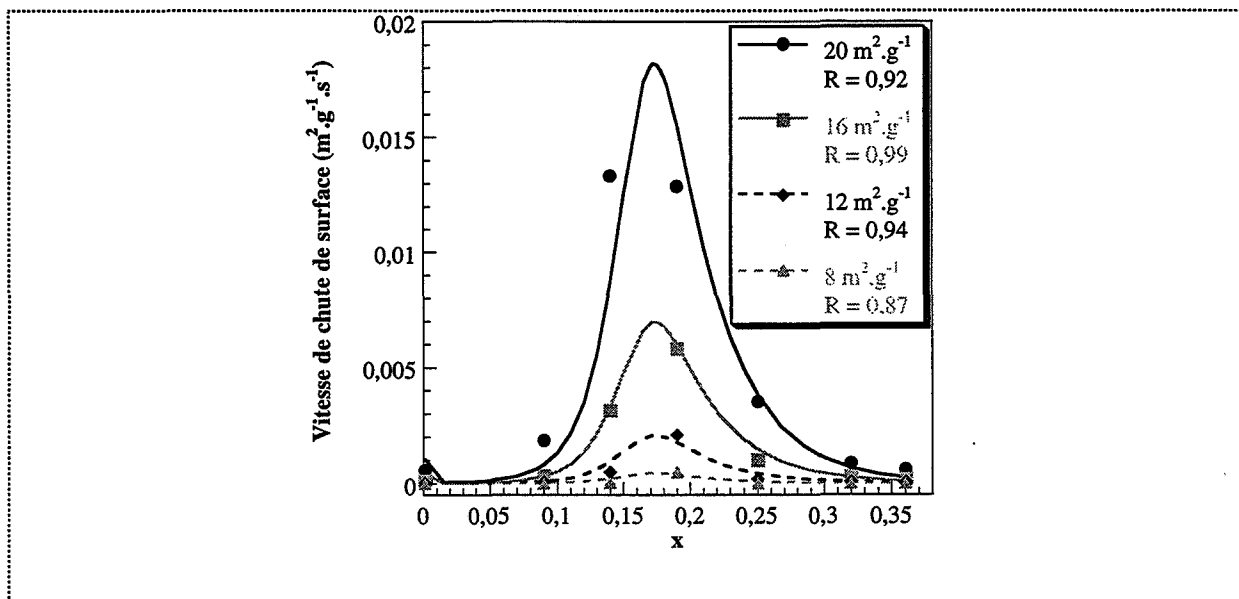


Figure 4.12 : ajustements des points expérimentaux de vitesse obtenus pour une atmosphère gazeuse contenant 17332 Pa d'oxygène par la loi théorique (4.33) pour plusieurs avancements.



D'après ces résultats, dans le cas d'une cinétique mixte de diffusion des lacunes d'oxygène et de cérium, le mécanisme de grossissement de grains proposé, associé au modèle thermodynamique pseudo-ternaire décrit au chapitre 3, conviendrait pour expliquer les résultats expérimentaux. Il nous reste néanmoins à vérifier, dans la mesure du possible, si les approximations et hypothèses de ce modèle sont suivies.

*Remarque : Les valeurs des paramètres  $m_i$  et  $q_i$  utilisées pour la vérification des approximations et hypothèses sont celles du tableau 4.7, dans le cas d'une atmosphère gazeuse contenant 17332 Pa d'oxygène.*

### **III.C.2.b. Signification physique des paramètres d'ajustement**

---

Au chapitre 1, paragraphe II.A.2., nous avons vu que la vitesse expérimentale de chute de surface spécifique,  $\frac{dS}{dt}$ , est reliée à la vitesse théorique de chute de surface,  $\frac{dN}{dt}$ , par la relation :

$\frac{dS}{dt} = \varepsilon(r) \frac{dN}{dt} \tag{4.39}$
---

où  $\varepsilon(r)$  est la fonction spatiale, qui ne dépend que de la géométrie du système. Dans notre cas, nous ne disposons pas de l'expression de la fonction  $\varepsilon(r)$ . Lorsque nous ajustons les points expérimentaux de vitesse à la loi de vitesse théorique définie par (4.33) ou (4.35), la fonction spatiale est implicitement contenue dans cet ajustement. La valeur du paramètre  $m_2$  (tableau 4.7) défini par la relation (4.29), ne peut donc pas être utilisée pour déterminer les valeurs des constantes d'équilibre et rapport des coefficients de diffusion du modèle.

Afin de les calculer, nous disposons des valeurs des paramètres d'ajustement  $m_4$  et  $m_5$  (tableau 4.7), qui sont liés aux constantes d'équilibre et rapport des coefficients de diffusion par les relations (4.31) et (4.34) respectivement. Nous obtenons un système de deux équations à 5 inconnues qui ne peut donc pas être résolu numériquement.

Mais la loi de vitesse théorique (4.33) est calculée dans l'hypothèse des approximations de conservation du zirconium et d'électroneutralité du modèle thermodynamique (cas 1.b), ce qui implique :

$$\left[ (\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}}) \right] \ll [\text{Zr}_{\text{Ce}}^x] \quad (4.40)$$

$$[\text{Ce}'_{\text{Ce}}] \ll \left[ (\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}}) \right] \quad (4.41)$$

$$[\text{V}_{\text{Ce}}^{\text{m}}] \ll \left[ (\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}}) \right] \quad (4.42)$$

Comme au paragraphe III.D.2.d.iii, chapitre 3, nous considérons que nous pouvons négliger la concentration de l'espèce  $i$  devant celle de l'espèce  $j$  si nous avons  $5 [i] \leq [j]$ . Connaissant les expressions des concentrations en défauts (relations (4.21) à (4.25)), il est possible d'évaluer quelle que soit la concentration en zirconium et la pression en oxygène, les rapports suivants :

$$\frac{\left[ (\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}}) \right]}{[\text{Ce}'_{\text{Ce}}]} = K_{\text{A}_e} x \exp \left[ \frac{3}{2} q_1 x + \frac{3}{2} q_3 \right] \quad (4.43)$$

$$\frac{[\text{Zr}_{\text{Ce}}^x]}{\left[ (\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}}) \right]} = 2^{-1/3} K_e^{-1/3} K_{\text{A}_e}^{-2/3} (1-x)^{-2/3} x^{1/3} \exp[-q_2 x^2 - q_1 x - q_3] P_{\text{O}_2}^{1/6} \quad (4.44)$$

$$\frac{\left[ (\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}}) \right]}{[\text{V}_{\text{Ce}}^{\text{m}}]} = 2^{-1} K_e K_{\text{A}_e}^{-2} K_{\text{S}}^{-1} (1-x)^2 x^2 \exp[3q_2 x^2 + 3q_1 x + 3q_3] P_{\text{O}_2}^{-1/2} \quad (4.45)$$

les valeurs des paramètres  $q_i$  étant connues (tableau 4.7). Pour que les approximations définies par les relations (4.40), (4.41) et (4.42) soient vérifiées, il faut que les rapports définis par (4.44), (4.43) et (4.45) respectivement, soient au minimum égaux à 5 sur la totalité des domaines de concentration en zirconium et de pression en oxygène étudiés. Nous définissons ainsi un système de trois inéquations à trois inconnues ( $K_e$ ,  $K_{\text{A}_e}$  et  $K_{\text{S}}$ ) qui nous permet de

déterminer des valeurs limites des constantes d'équilibre. Elles sont reportées dans le tableau 4.8.

Connaissant les valeurs de ces constantes, nous obtenons également, à l'aide des valeurs des paramètres  $m_4$  et  $m_5$  (tableau 4.7) définis par les relations (4.31) et (4.34), des valeurs limites des rapports des coefficients de diffusion des lacunes d'oxygène et des électrons d'une part, des lacunes de cérium et des lacunes d'oxygène d'autre part (tableau 4.8).

Les valeurs des constantes d'équilibre, des rapports de coefficients de diffusion ainsi que des paramètre  $\lambda_{ij}$  sont des valeurs relatives à des phénomènes de surface, les constantes  $K_i$  correspondant à des équilibres dans les zones à rayon de courbure négatif.

Deux des paramètres d'interaction,  $\lambda_{Ce/Zr}$  et  $\lambda_{Ce/A_e}$ , ont des valeurs (tableau 4.8) similaires à celles déterminées au cours de l'étude thermodynamique, qui étaient de 180 et 168 kJ/mol respectivement. Nous observons un écart important entre la valeur du paramètre  $\lambda_{Zr/A_e}$  trouvée par l'étude cinétique (508 kJ/mol) et par l'étude thermodynamique (88 kJ/mol). Il est possible que cette différence provienne du fait que, à 950°C, les solutions démixtent pour une concentration en zirconium de 0,4-0,5 [73], ce qui entraîne sûrement une augmentation des énergies d'interaction entre les constituants des solutions de concentrations en zirconium inférieures.

Constantes du modèle	Valeurs à 950°C
$\lambda_{Ce/Zr}$	174 kJ/mol
$\lambda_{Ce/A_e}$	183 kJ/mol
$\lambda_{Zr/A_e}$	508 kJ/mol
$K_{A_e}$	$10^{10}$
$K_e$	$10^{-25}$
$K_S$	$10^{-22}$
$D_o/D_e$	$10^{-8}$
$D_{V_{Ce}}/D_o$	$2.10^7$

**Tableau 4.8 :** valeurs des constantes du modèle à 950°C.

Dans les solides de structure fluorite, le coefficient de diffusion des lacunes d'oxygène, est, en théorie, plus élevé que le coefficient de diffusion des lacunes cationiques [78]. La valeur trouvée pour le rapport  $D_{V_{Ce}}/D_O$  dans le cas des solutions solides étudiées, de structure fluorite, pose alors un problème puisque nous trouvons que le coefficient de diffusion des lacunes de cérium est plus grand que celui relatif à l'oxygène (tableau 4.8).

La valeur de la constante à 950°C de l'équilibre de création des lacunes d'oxygène dans les cols de croissance,  $K_{e_{R<0}}$ , (tableau 4.8) est cohérente avec la valeur de cette même constante dans les zones à rayon de courbure positif,  $K_{e_{R>0}}$ . En effet, la constante d'équilibre suivant la loi de Van't Hoff, connaissant l'enthalpie standard de la réaction de création des lacunes d'oxygène ( $\Delta H_e^\circ = 206 \text{ kJ/mol}$ , cf. paragraphe II.C., chapitre 3) et la valeur de cette constante à 600°C ( $K_{e_{R>0}} \approx 10^{-10}$ ), nous obtenons pour la valeur de  $K_e$  à 950°C dans les zones à rayon de courbure positif, environ  $10^{-7}$ . Supposons que les constantes  $K_{e_{R>0}}$  et  $K_{e_{R<0}}$  soient liées aux rayons de grains ( $r_{>0}$ ) et aux rayons des cols de croissance ( $r_{<0}$ ) par la loi de Thomson [77] :

$$\ln \frac{K_{e_{R<0}}}{K_{e_{R>0}}} = \frac{\gamma V_M}{RT} \left( \frac{1}{r_{>0}} - \frac{1}{r_{<0}} \right) \quad (4.46)$$

- où :  $\gamma$  : est la tension superficielle ( $\gamma \approx 1 \text{ J.m}^{-2}$ ) ;  
 $V_M$  : est le volume molaire de l'oxygène ( $V_M = 73 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ ),  
 $R$  : est la constante des gaz parfaits,  
 $T$  : est la température.

Le rayon des grains étant de l'ordre de 25 nm, il est aisé par la relation (4.46) d'évaluer le rayon des cols de croissance. Il est d'environ 0,2 nm.

Enfin, nous avons étudié les variations en fonction de la concentration en zirconium du rapport des flux de diffusion des lacunes de cérium et d'oxygène (annexe 9), les flux étant évalués à partir des valeurs des constantes du tableau 4.8. Pour une concentration en

zirconium comprise entre 0,14 et 0,20, les flux de diffusion des lacunes de cérium et d'oxygène sont du même ordre de grandeur : la cinétique mixte de diffusion se justifie donc.

En résumé, nous avons déterminé un ensemble de valeurs acceptables pour les paramètres d'interaction  $\lambda_{ij}$ , les constantes d'équilibre  $K_i$  et les rapports des coefficients de diffusion  $D_i$  permettant de vérifier les approximations et les hypothèses du modèle. Toutefois, nous constatons qu'il subsiste des écarts entre certaines valeurs de paramètres,  $\lambda_{Zr/A_e}$  et  $D_{V_{Ce}}/D_O$ , et celles attendues. Ces disparités s'expliquent par les hypothèses simplificatrices utilisées pour décrire les défauts ponctuels des solutions solides et pour modéliser le processus de grossissement de grains à 950°C.

### III.D. Conclusion sur la modélisation du grossissement de grains

---

Afin d'interpréter les résultats expérimentaux, nous avons élaboré un modèle de grossissement de grains dans les solutions solides de zirconium dans la cérine. Ce modèle reprend le mécanisme de chute de surface de la cérine dopée faiblement par les ions zirconium en faisant apparaître les éléments de structure propres aux solutions et suppose que, du point de vue thermodynamique, les solutions sont décrites par le modèle présenté au chapitre 3.

Par confrontation à l'expérience des lois de vitesse possibles calculées à partir du modèle dans l'hypothèse des régimes purs, nous avons vu qu'aucune d'entre elles ne permet d'expliquer de façon satisfaisante les résultats expérimentaux. Par contre, la loi de vitesse calculée dans le cas d'une cinétique mixte de diffusion des lacunes d'oxygène et de cérium est en bon accord, à la fois pour l'influence de la concentration en zirconium et pour l'influence de la pression en oxygène.

## IV. Conclusion du chapitre

---

Expérimentalement, l'étude, à 950°C, de la chute de surface spécifique des solutions solides, l'atmosphère de calcination étant composée de vapeur d'eau, dioxyde de carbone et oxygène, a montré que :

- l'atmosphère gazeuse n'a pas d'influence visible sur la chute de surface des solutions,
- la vitesse de chute de surface expérimentale en fonction de la concentration en zirconium présente deux extrema : un minimum pour  $x$  compris entre 0 et 0,09 et un maximum pour  $x$  compris entre 0,14 et 0,19.

Afin de rendre compte de ces résultats expérimentaux, nous avons proposé un modèle physico-chimique de grossissement de grains dans les solutions. Mettant en jeu leurs éléments de structure, il s'agit du mécanisme de perte de surface de la cérite dopée légèrement par les ions zirconium [7-10], les solutions suivant le modèle thermodynamique de solution strictement régulière pseudo-ternaire des constituants  $\text{Ce}_{\text{Ce}}^x$ ,  $\text{Zr}_{\text{Ce}}^x$  et  $(\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}})'$ . En considérant une cinétique mixte de diffusion des lacunes d'oxygène et de cérium, la loi de vitesse théorique déduite de ce modèle, dans les approximations de conservation du zirconium et d'électroneutralité du modèle thermodynamique, permet de rendre compte des résultats expérimentaux.

Nous avons mis ainsi en évidence par cette étude cinétique l'importance du modèle thermodynamique puisqu'il n'est pas possible d'expliquer le grossissement de grains des solutions sans ce modèle.









## CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail nous avons étudié les équilibres oxyde-dioxygène gazeux ainsi que la stabilité thermique texturale de six solutions solides de zirconium dans la cérine dont les fractions molaires cationiques en zirconium étaient égales à 0,09, 0,14, 0,19, 0,25, 0,32 et 0,36.

L'étude des équilibres entre les solutions solides et le dioxygène gazeux a montré que celles-ci n'ont pas un comportement thermodynamique idéal. Nous avons alors cherché à les modéliser le plus simplement possible. Dans cette optique, les solutions solides étant décrites à l'aide de deux sous-réseaux (anionique et cationique), nous avons essayé de les modéliser par différents modèles de solutions partiellement strictement régulières, pseudo-binaires et pseudo-ternaires. Ces modèles, qui comportent beaucoup d'approximations, apparaissent comme des modèles limites. Par confrontation des résultats expérimentaux aux expressions théoriques de la concentration en lacunes d'oxygène des solutions solides, calculées dans l'hypothèse d'un modèle pseudo-binaire ou pseudo-ternaire, nous avons mis en évidence que :

- le sous-réseau anionique suit un modèle de solution idéale,
- le sous-réseau cationique peut être décrit au mieux par un modèle de solution partiellement strictement régulière pseudo-ternaire de  $Ce_{Ce}^x$ ,  $Zr_{Ce}^x$  et  $(Zr, Ce'_{Ce})'$ .

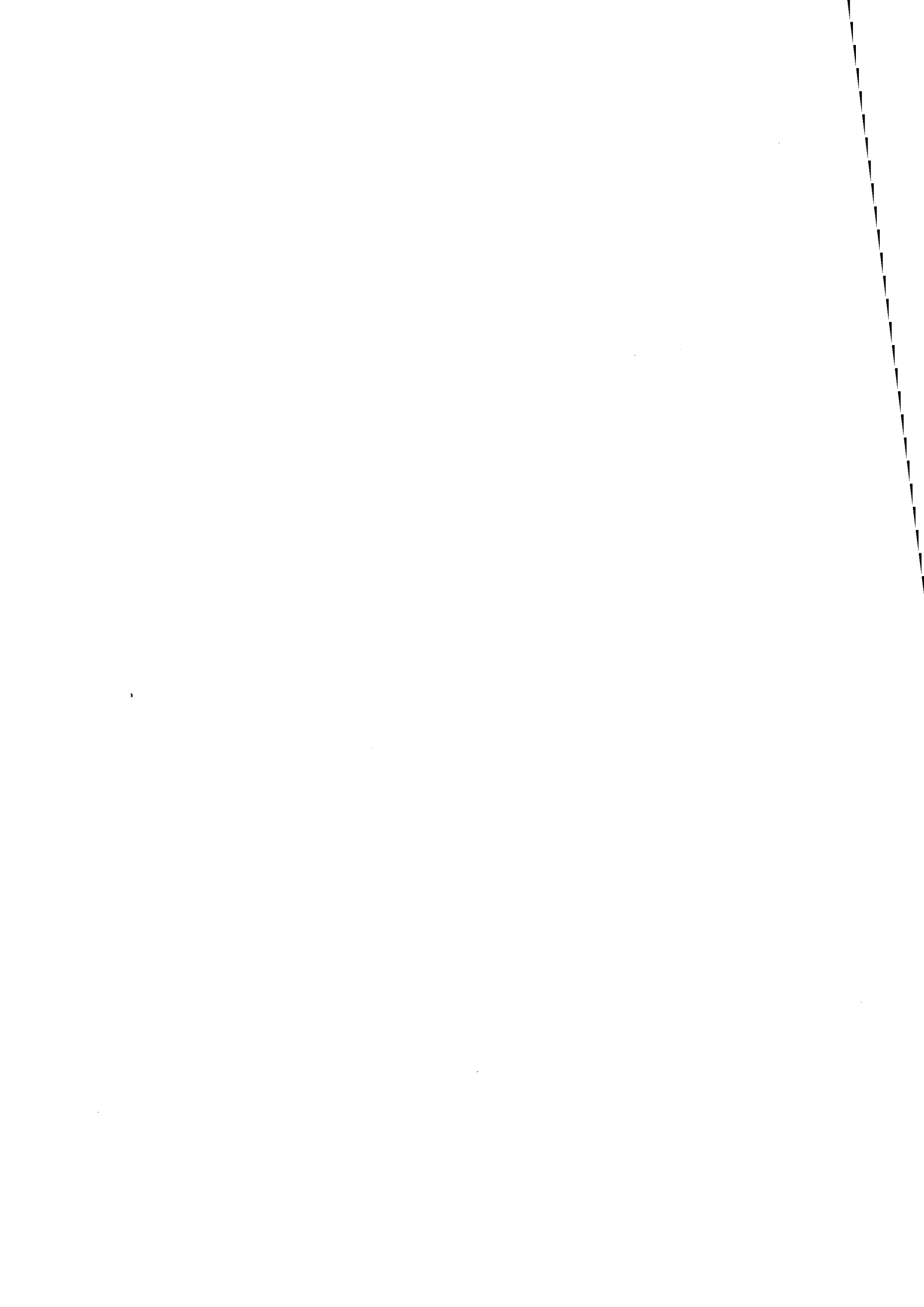
Les valeurs des paramètres d'interaction du modèle pseudo-ternaire ont pu être déterminées, ainsi que celles des constantes d'équilibre d'association des ions zirconium et des électrons et d'équilibre entre le dioxygène gazeux et les solutions, ce qui permet de connaître les variations des concentrations en défauts ponctuels dans les solutions en fonction de la température, de la pression en oxygène et de la concentration en zirconium. Ainsi, il a été possible de vérifier les différentes hypothèses et approximations sur lesquelles le modèle pseudo-ternaire repose.

Nous avons également mis en évidence au cours de cette étude que, dans nos conditions expérimentales, seule la contribution de la surface à la fixation de l'oxygène est visible. Le modèle thermodynamique ainsi construit est donc un modèle décrivant la surface, sans que nous ayons pu préciser exactement combien de couches atomiques sont effectivement prises en compte dans les équilibres avec le dioxygène gazeux.

L'étude cinétique de la chute de surface spécifique a révélé sur la courbe de vitesse de chute de surface des solutions solides en fonction de la concentration en zirconium, un minimum ( $0 < x < 0,09$ ) puis un maximum ( $0,14 < x < 0,19$ ) de vitesse. L'oxygène n'a pas d'influence visible sur cette vitesse de chute de surface. Nous avons proposé un mécanisme de grossissement de grains des solutions solides, analogue à celui de la cérine, afin d'interpréter les variations de vitesse de chute de surface spécifique en fonction de la concentration en zirconium, les solutions solides étant décrites par le modèle thermodynamique pseudo-ternaire précédent. L'accord entre l'expérience et le modèle cinétique indique que la vitesse du processus est déterminée par un régime mixte de diffusion des lacunes de cérium et d'oxygène.

Ainsi, en voulant étudier la stabilité thermique texturale à l'aide d'une modélisation du processus de grossissement de grains, nous avons été conduits à trouver un modèle thermodynamique décrivant au mieux les solutions solides, ce qui est à la base de la compréhension du comportement de ces oxydes en catalyse. En effet, connaissant les paramètres d'interaction du modèle et ses constantes d'équilibre, il est possible d'avoir les variations, à l'équilibre, des concentrations en défauts dans ces solides, et, en particulier en lacunes d'oxygène, en fonction de la température, de la pression en oxygène et de la concentration en zirconium. Ainsi, nous avons pu corrélé relativement bien les variations de la capacité de stockage de l'oxygène et de la conductivité électrique ionique avec celles de la concentration en lacunes d'oxygène. De plus, ce modèle thermodynamique, grâce aux grandeurs déterminées devrait permettre de rendre compte de manière quantitative des différences de réductibilité des solutions solides sous hydrogène ou monoxyde de carbone, généralement observées pour des concentrations en zirconium variables.





## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J.T. Kummer, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 6, 117, (1980)
- [2] J.G. Nunan, H.J. Robota, M.J. Cohn et S.A. Bradley, *Journal of catalysis*, 133, 309, (1992)
- [3] J.C. Schlatter, *SAE Technical Paper*, 780199, (1978)
- [4] A.F. Diwell, R.R. Rajaram, H.A. Shaw et T.J. Truex, *Catal. Automot. Poll. Control II*, Elsevier Sc. Pub., Amsterdam, (1991)
- [5] J.C. Summers et S.A. Ausen, *J. Catal*, 58, 131, (1979)
- [6] B. Harrison, A.F. Diwell et C. Hallett, *Platinum Metals Rev.*, 32, 73, (1988)
- [7] M. Pijolat, M. Prin, M. Soustelle, O. Touret et P. Nortier, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91, 193, (1995)
- [8] M. Pijolat, M. Prin, M. Soustelle et P. Nortier, *J. Chim. Phys.*, 91, 51, (1994)
- [9] M. Pijolat, M. Prin, M. Soustelle, O. Touret et P. Nortier, *Solid State Ionics*, 63-65, 781, (1993)
- [10] M. Prin, *Thèse, Saint-Etienne*, 1991
- [11] J. P. Cuif, G. Blanchard, O. Touret, A. Seigneurin, M. Marzi et E. Quéméré, *SAE Technical Paper*, 970463, (1997)
- [12] J.L. Hébrard, M. Pijolat et M. Soustelle, *C.R. Acad. Sci., Paris*, tome 305, série II, 1185, (1987)
- [13] J.L. Hébrard, M. Pijolat et M. Soustelle, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 79, (1990)
- [14] M. Pijolat, M. Dauzat et M. Soustelle, *Solid State Ionics*, 50, 31, (1992)
- [15] M. Pijolat et A. Méthivier, *J. Catal.*, 139, 329, (1993)
- [16] F. Valdivieso, M. Pijolat, C. Magnier et M. Soustelle, *Solid State Ionics*, 83, 283, (1996)
- [17] R.W.G. Wyckoff, *Crystal structure, Second Edition*, Interscience Pub. Eds, Vol. 1, (1965)
- [18] R.D. Shannon, *Acta Cryst. Section A*, Vol. 52, Part. 5, 751, (1976)
- [19] F.A. Kröger et H. Vink, *Solid State Phys.*, 3, 310, (1956)
- [20] M. Foex, *Bull. Soc. Chim.*, 11, 6, (1944)
- [21] R.N. Blumenthal et R.L. Hofmaier, *J. Electrochem. Soc.*, 121, 126, (1974)
- [22] P.L. Chen et I.W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 1793, (1996)

- [23] E.K. Chang et R.N. Blumenthal, *J. of Solid State Chem.*, 72, 330, (1988)
- [24] J.W. Dawicke et R.N. Blumenthal, *J. Electrochem. Soc.*, 133, 904, (1986)
- [25] R.J. Paneler, R.N. Blumenthal et J.E. Garnier, *J. Phys. Chem. Solids*, 36, 1213, (1975)
- [26] D.J.M. Bevan et J. Kordis, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 1509, (1964)
- [27] M. Ricken, J. Nölting et I. Riess, *Journal of Solid State Chem.*, 54, 89, (1984)
- [28] L. Passerini, *Gazz. Chim. Ital.*, 60, 762, (1930)
- [29] P. Duwez et F. Odell, *J. Am. Ceram. Soc.*, 33, 274, (1950)
- [30] R.C. Garvie, *J. of Phys. Chem.*, 69, 1238, (1965)
- [31] A. Méthivier, Thèse, Saint-Etienne, (1991)
- [32] M. Yoshimura, E. Tani et S. Somiya, *Solid State Ionics*, 3/4, 477, (1981)
- [33] E. Tani, M. Yoshimura et S. Somiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66, 506, (1983)
- [34] S. Roitti et V. Longo, *Ceramurgia*, 2, 97, (1972)
- [35] P. Duran, M. Gonzales, C. Moure, J.R. Jurado et C. Pascual, *J. Mater. Sci.*, 25, 5001, (1990)
- [36] M. Yashima, H. Takashima, M. Kakihama et M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 1869, (1994)
- [37] M. Yashima, K. Morimoto, N. Ishizawa et M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 1745, (1993)
- [38] M. Yashima, K. Morimoto, N. Ishizawa et M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 2865, (1993)
- [39] M. Yashima, H. Arashi, M. Kakihana et M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 1067, (1994)
- [40] M. Yashima, H. Takashima, M. Kakihama et M. Yoshimura, *Report of the Resear. Lab. of Eng. Mat., Tokyo Inst. Of Tech.*, 19, 41, (1994)
- [41] S. Meriani, *Mater. Sci. Eng.*, 71, 369, (1985)
- [42] S. Meriani, *J. Physique, Suppl. 2*, 47, C1 485, (1986)
- [43] M. Asquiedge, N. Busson, M. Guillon, M. Jacquin, A. Lecante, J. Millet, S. Palous et M. Pithon, *Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract.*, 6, 35, (1969)
- [44] G. Chiodelli, G. Flor et M. Scagliotti, *Solid State Ionics*, 91, 109, (1996)
- [45] J. Millet, M. Guillou et S. Palous, *Electrochimica Acta*, 13, 1425, (1968)
- [46] R.F. Reidy et G. Simkovich, *Solid State ionics*, 62, 85, (1993)
- [47] M. Yashima et M. Yoshimura, *Computer Aided Innovation of New Materials II*, Elsevier Sc. Pub. B.V., 763, (1993)

- [48] Y. Du, M. Yashima, T. Koura, M. Kakihana et M. Yoshimura, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 31, 327, (1994)
- [49] G. Brouwer, *Philips Res. Rept.*, 9, 366, (1954)
- [50] Eur. Patent EP 337809, Appl. 18/10/1989
- [51] Ger. Offen, DE 37377419, Appl. 19/5/1988
- [52] M. Ozawa, M. Kimura et A. Isogai, *J. Alloys and Comp.*, 193, 73, (1993)
- [53] F. Fajardie, Thèse, Paris, (1996)
- [54] A. Lecloux, *Mémoires Société Royale des Sciences de Liège*, 6<sup>e</sup> série, tome I, Fasc. 4, 169, (1971)
- [55] S.J. Gregg et K.S. Sing, *Adsorption surface Area and Porosity*, Second Edition, Academic Press, (1985)
- [56] D.J. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 1415, (1989)
- [57] F.L. Johnson et J. Mooi, *Journal of Catalysis*, 103, 502, (1987)
- [58] D. Turpin, Thèse, Saint-Etienne, (1985)
- [59] C. Binet, A. Jadi et J.C. Lavalley, *J. Chim. Phys.*, 89, 1779, (1992)
- [60] A. Laachir, V. Perrichon, A. Badri, J. Lamotte, E. Catherine, J.C. Lavalley, J.El Fallah, L. Hilaire, F. Le Normand, E. Quéméré, G.N. Sauvion et O. Touret, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87, 1601, (1991)
- [61] G. Cerrato, L. Ferroni, L. Montanaro et C. Morterra, Cimtec, B6:L11, Florence, (1994)
- [62] J.L.G. Fierro, J. Sorria, J. Sanz et J.M. Rojo, *J. Solid State Chem.*, 66, 154, (1987)
- [63] M. Soustelle, *Modélisation macroscopique des transformations physico-chimiques*, Ed. Masson, (1990)
- [64] A.B. Woodland et B.J. Wood, *Eur. J. Mineral.*, 6, 23, (1994)
- [65] V. Leute et A. Zeppenfeld, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 98, 233, (1994)
- [66] V. Buscaglia, G. Battilana, M. Leoni et P. Nanni, *J. of Mater. Sci.*, 31, 5009, (1996)
- [67] E.A. Guggenheim, *Thermodynamique*, Ed. Dunod, (1965)
- [68] K. Denbich, *The principles of chemical equilibrium*, The Cambridge University Press, (1996)
- [69] J.H. Hildebrand, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 66, (1929)
- [70] J.H. Hildebrand, *Nature*, 168, 868, (1951)
- [71] E.A. Guggenheim, *Proc. Roy. Soc. A*, 148, 304, (1935)
- [72] O.J. Kleppa, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 3346, (1950)



- [73] G. Colon-Ibanez, M. Pijolat, soumis à publication
- [74] C. KITTEL, Introduction à la physique de l'état solide, Ed. Dunod, Paris, (1958)
- [75] Y. Montardi, Publication interne Société Rhône-Poulenc, (1997)
- [76] F.A. Kröger, The chemistry of imperfect crystals, North Holland, Amsterdam, 796, (1964)
- [77] G. Cizeron, R. Dessieux et G. Barreau, Séminaires Chim. Etat Sol., tome 8, Ed. J.P. Suchet, Masson et Cie S.A., Paris, 73, (1974)
- [78] C.R.A. Catlow, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 85, 335, (1989)





## **ANNEXE 1**

### **Techniques expérimentales**

*Les techniques et procédures expérimentales utilisées sont présentées dans cette annexe.*

## **I. Calcinations**

---

### **I.A. Précalcination des poudres**

---

La précalcination des poudres est faite dans un four « NETSCH 1700 » sous air. Les poudres sont placées dans des barquettes en alumine. La température est régulée au moyen d'un programmeur-régulateur et d'un thermocouple.

Le protocole expérimental est le suivant :

- ☛ introduction des poudres dans le four,
- ☛ montée rapide du four jusqu'à une température de 200-300°C,
- ☛ montée en température à raison de 10°C par minute jusqu'à la température de consigne,
- ☛ introduction et calcination, pendant deux heures pour les solutions solides et trois heures pour le dioxyde de cérium, en isotherme à 650°C,
- ☛ sortie des poudres du four et refroidissement à l'air ambiant.

### **I.B. Calcination sous circulation de gaz**

---

Le dispositif décrit ci-après a été utilisé pour les calcinations des poudres à 950°C, lors de l'étude de l'évolution de leur surface spécifique à cette température.

#### **I.B.1. Dispositif**

---

L'ensemble du dispositif schématisé en figure A.1.1 comprend :

- ☛ un four vertical de type « PYROX B80 », équipé d'un régulateur « WEST 2050 »,
- ☛ un système de régulation de gaz composé de trois débitmètres « BROOKS SHORATE 150 », qui permettent de fixer les débits et donc les pressions partielles de chaque gaz dans le four,
- ☛ un bain thermostaté de type « LAUDA RC6 » à recirculation qui permet de réguler la température d'un ballon contenant de l'eau entre  $-12^{\circ}\text{C}$  et  $11^{\circ}\text{C}$  et à travers lequel cumule le mélange de gaz choisi pour constituer l'atmosphère de calcination,
- ☛ un capteur d'humidité et de température, relié à un hygromètre « CORECI HUMICOR HRT », qui mesure directement l'humidité relative et donc contrôle la pression partielle en vapeur d'eau dans le mélange gazeux,
- ☛ une pompe à palette.

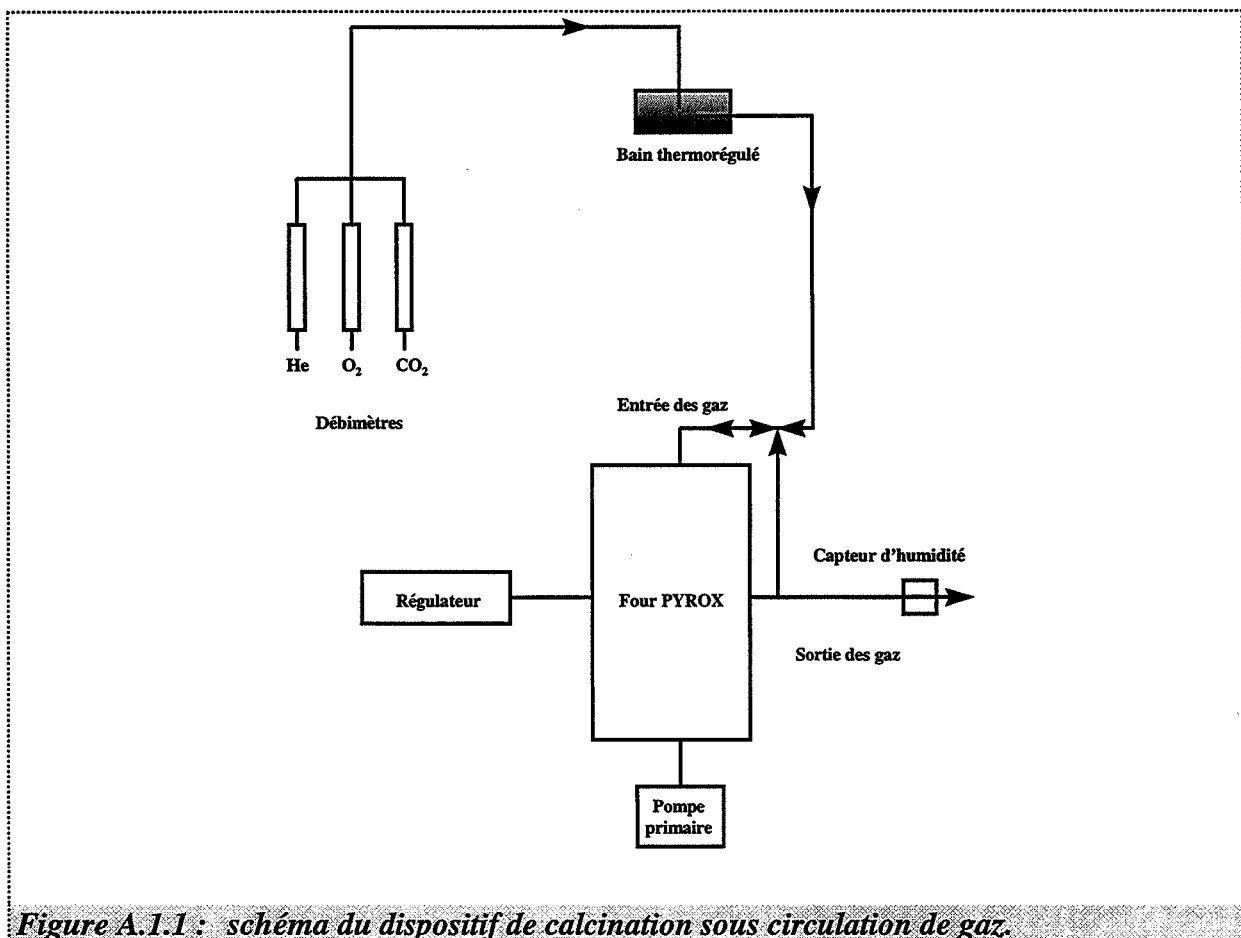


Figure A.1.1 : schéma du dispositif de calcination sous circulation de gaz.

## I.B.2. Procédure

---

Le protocole expérimental est le suivant :

- mise en température du four et stabilisation à 950°C,
- établissement des pressions partielles dans le gaz porteur,
- introduction des échantillons (masse moyenne : 300 mg),
- mise sous vide primaire du four pendant deux minutes,
- introduction de l'atmosphère gazeuse et remplissage du four (7 minutes environ),
- calcination pendant la durée désirée,
- retrait des échantillons du four.

Le gaz vecteur choisi est l'hélium et le débit total est d'environ 15 l.h<sup>-1</sup>. Les pressions partielles en dioxyde de carbone et oxygène sont fixées dans l'atmosphère de calcination par l'intermédiaire des débitmètres ; la pression en vapeur d'eau par le bain thermorégulé.

La zone isotherme du four étant grande, il est possible de calciner cinq échantillons à la fois, placés dans des barquettes en alumine.

La surface spécifique initiale  $S_0$  considérée dans l'étude de l'évolution de la texture des poudres à 950°C est celle déterminée après remplissage du four par l'atmosphère gazeuse désirée, c'est-à-dire 9 minutes environ après la mise en route de l'expérience.

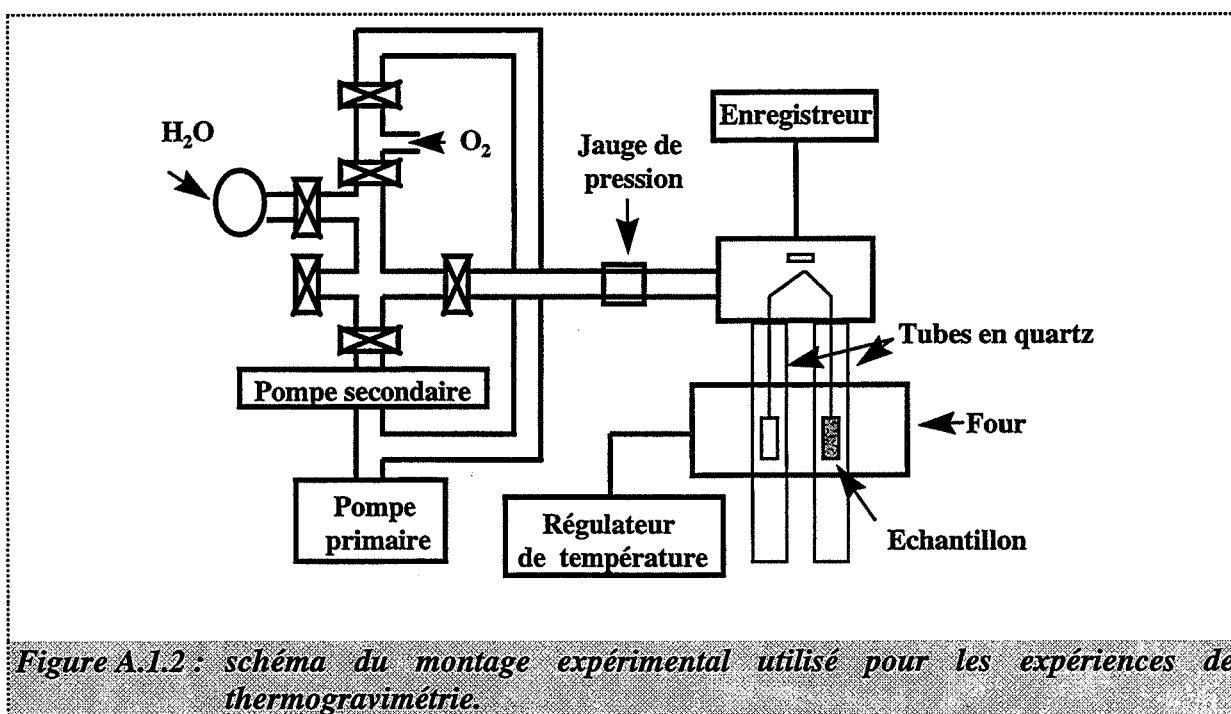
## II. Thermogravimétrie

---

Pour les expériences d'équilibre entre les solutions solides et l'oxygène gazeux, nous avons utilisé l'appareillage présenté en figure A.1.2.

Le dispositif se compose d'une thermobalance symétrique « SETARAM MTB 10<sup>-8</sup> » comprenant un four « SETARAM 2000 ». La thermobalance est équipée de deux tubes en quartz, les nacelles, en quartz, étant reliées au fléau par des suspensions également en quartz.

La température est réglée au moyen d'un programmeur-régulateur de type « MICROCOR III PR » et d'un thermocouple. La zone isotherme du four est de quelques centimètres. Le groupe de vide (primaire + secondaire) permet d'obtenir un vide de l'ordre de  $10^{-4}$  Pa. L'introduction de l'oxygène se fait au moyen d'une vanne microfuite. La pression de vapeur d'eau est fixée au moyen d'un ballon contenant de l'eau, connecté au reste du système par une vanne tout ou rien et maintenu à une température constante par une circulation d'huile générée par un bain thermostaté de type « LAUDA RC6 ». La pression totale est contrôlée au moyen d'une jauge de pression de type « BALZERS 0-150 Torr ». Le montage permet une purge des tuyaux d'amenée des gaz avant chaque nouvelle introduction. Le signal de la thermobalance est suivi sur un enregistreur.



Le protocole expérimental est détaillé au chapitre 3, paragraphe I. La balance est utilisée tout au long des expériences au maximum de sa sensibilité (20 mV/mg) afin d'observer les plus grandes déviations du signal possibles sur l'enregistreur, les variations de masse des échantillons étant très faibles (masse moyenne d'un échantillon : 400 mg).

Remarque: Les calcinations à 850°C ont été réalisées dans cette balance, en statique



### III. Couplage analyse thermogravimétrique et spectrométrie de masse

---

#### III.A. Principe

---

Au cours d'une montée linéaire en température, sous un gaz vecteur, les espèces chimiques présentes à la surface de l'échantillon étudié sont désorbées successivement dans l'ordre des énergies d'activation de désorption croissantes. En cas de décomposition de l'échantillon, nous observons également le départ des espèces dues à cette décomposition.

La perte de masse de l'échantillon résultante de la désorption des espèces, selon la température est enregistrée ; les espèces désorbées sont ensuite analysées par spectrométrie de masse.

#### III.B. Dispositif expérimental

---

Les analyses thermogravimétriques et des gaz émanants menées sur les poudres, en chauffage de la température ambiante à 900°C, ont été réalisées à l'aide du dispositif comprenant les trois appareils suivants :

- ☛ une thermobalance « SETARAM » de type « TAG 24 »,
- ☛ un spectromètre de masse quadripolaire « BALZERS » de type « QMG III A »,
- ☛ une unité informatique permettant le stockage des données.

La thermobalance est équipée de deux fours symétriques. Nous plaçons dans le creuset de référence soit de la cérine, soit une solution solide, calcinée à 1000°C pendant 24 heures, selon la poudre à analyser. L'échantillon est d'environ 25 mg et il est placé dans un creuset en alumine.

Le gaz de balayage est amené de la thermobalance (pression atmosphérique) vers le spectromètre de masse (pression de l'ordre de  $10^{-8}$  Pa) grâce à un capillaire chauffé (afin de limiter les problèmes de condensation). Une vanne spéciale d'introduction permet de

conserver la composition initiale du mélange gazeux. Les masses  $m/e$  correspondant aux fragments que nous désirons suivre au cours de la montée en température sont sélectionnées. Elles sont indiquées dans le tableau A.1.1, ainsi que les produits auxquels elles correspondent. Elles sont identiques à celles suivies en thermodésorption.

Masses $m/e$	Fragments	Produits
18	H <sub>2</sub> O	Eau
17	HO <sup>-</sup>	
32	O <sub>2</sub>	Oxygène
16	O	
44	CO <sub>2</sub>	Dioxyde de carbone
28	CO	
16	O	
12	C	
30	NO	Composés nitrés
28	N <sub>2</sub>	
14	N	

*Tableau A.1.1 : valeurs m/e et nature des espèces suivies par spectrométrie de masse.*

### III.C. Procédure

Le protocole expérimental est le suivant :

- mise en place de l'échantillon,
- balayage du système par le gaz vecteur (ici, il s'agit d'hélium C) pendant 1 heure sous fort débit,

- ☛ balayage d'hélium C pendant 15 minutes sous faible débit ; ce débit est conservé pendant le reste de l'expérience,
- ☛ montée en température du four, de 20 à 900°C, en 10°C par minute, avec acquisition de perte de masse,
- ☛ analyse simultanée par spectrométrie de masse des gaz dégagés et enregistrement des spectres des différents fragments  $\frac{m}{e}$  en fonction de la température.

## IV. Thermodésorption

---

Le principe est identique à celui expliqué dans le paragraphe couplage analyse thermogravimétrique-spectrométrie de masse. La montée linéaire en température s'effectue sous vide et seules les espèces désorbées sont analysées (la perte de masse de l'échantillon n'est pas suivie).

### IV.A. Appareillage

---

Le dispositif utilisé est le suivant :

- ☛ un spectromètre de masse quadripolaire « BALZERS QDP III »,
- ☛ un four « SETARAM 1000 » programmable,
- ☛ deux unités de pompage pour la mise sous vide secondaire, l'une pour le réacteur, l'autre pour le spectromètre de masse,
- ☛ une unité informatique, qui permet l'acquisition et le traitement des données du spectromètre de masse.

## IV.B. Procédure

---

L'échantillon (de masse environ 19 mg) est placé dans le four, à température ambiante. Il est dégazé jusqu'à ce que la pression partielle soit d'environ  $10^{-4}$  Pa. Dans un premier temps, toutes les masses  $m/e$  de 1 à 200 pour toutes les poudres sont suivies. Puis, les masses (tableau A.1.1) pour lesquelles des dégagements gazeux sont observés sont sélectionnées et seules ces dernières, dans un deuxième temps, sont suivies.

L'échantillon est chauffé à la vitesse de  $10^{\circ}\text{C}$  par minute jusqu'à  $900^{\circ}\text{C}$ . Les spectres correspondant aux quantités des différents fragments  $m/e$  en fonction de la température sont stockés.

*Remarque : Le dégazage sous vide primaire peut entraîner une fixation d'huiles sur le produit à analyser. Au cours du chauffage, le craquage de ces huiles peut fournir du gaz carbonique. Nous nous sommes intéressés aux masses correspondant à ces huiles (exemple : 45 et 46) : il s'est avéré ne pas y avoir de départ significatif de gaz. Les dégagements de gaz carbonique observés sont donc dus uniquement aux espèces carbonées adsorbées à la surface de l'échantillon.*

## V. Mesures de surfaces spécifiques

---

Le principe de la mesure des surfaces spécifiques est détaillé en annexe 2. Les mesures sont effectuées sur un appareil « ASAP 2100 E MICROMERITICS ».

Les échantillons sont placés dans des fioles puis dégazés. Le dégazage des échantillons est effectué au moyen d'une pompe primaire, avec un piège à azote liquide placé entre la pompe et l'échantillon. La durée de dégazage est de 7 heures pour les produits initiaux, à  $80^{\circ}\text{C}$  ; elle est de 1 heure dans tous les autres cas, à  $180^{\circ}\text{C}$ .

La fiole contenant l'échantillon est alors placée sur le poste d'analyse et celle-ci peut avoir lieu : des volumes déterminés d'azote sont injectés successivement dans la fiole, l'introduction d'un nouveau volume se produisant lorsque l'équilibre est atteint pour

l'injection précédente. Les valeurs des pressions d'équilibre sont enregistrées. Suivant la procédure sélectionnée, les volumes d'azote introduits balayent toutes les gammes de pressions relatives jusqu'à la saturation ou simplement une partie. Nous pouvons également effectuer une désorption et ainsi obtenir l'isotherme d'adsorption-désorption de l'échantillon. Dans le cas de simple mesure de la surface spécifique, nous utilisons une procédure dite BET (annexe 2) à 5 points (introduction de volumes d'azote pour 5 points de pressions relatives dans le domaine d'application de la méthode BET).

## **VI. Spectroscopie infrarouge**

---

Les spectres infrarouge in situ ont été obtenus sur les poudres précalcinées à 650°C, sous circulation de gaz (hélium), en utilisant un spectromètre de type « FTIR BIO-RAD », équipé d'une cellule haute température « HTEC », modèle « 0030-103 SPECTRA TECH ». Les spectres sont obtenus par réflexion diffuse.

La température de la cellule est réglée au moyen d'un programmeur-régulateur de type « MICROCOR III PR » et d'un thermocouple. La cellule peut travailler de la température ambiante à 700-800°C ; elle permet donc de prendre des spectres infrarouge de l'échantillon directement à une température souhaitée. Nous pouvons ainsi suivre le départ des espèces désorbées au cours d'une montée en température ou la décomposition d'une poudre.

L'échantillon est placé dans une coupelle en platine au centre de la cellule, constituée de deux fenêtres en bromure de potassium (KBr) et de deux passages pour la circulation gazeuse et la circulation d'eau (circuit de refroidissement). Le bon alignement de la cellule est vérifié en passant comme premier échantillon d'une série de mesure de la poudre de bromure de potassium étuvée. Les spectres obtenus sont donnés en transmittance, de 6000 à 500  $\text{cm}^{-1}$ .

## VII. Spectrométrie de diffraction des rayons X

---

Le diffractomètre utilisé est un appareil « SIEMENS D 501 » équipé d'un tube à anticathode de cuivre ( $\text{Cu K}\alpha = 0,15418 \text{ nm}$ ) et d'un compteur linéaire. Les spectres ont été enregistrés avec un pas de  $0,005^\circ$  et un temps de comptage de 5 ou 6 secondes selon les poudres (angle de diffraction,  $2\theta$ , compris entre  $15$  à  $75^\circ$ ).

La spectrométrie de diffraction des rayons X permet d'identifier les phases présentes dans les échantillons, d'évaluer la masse volumique des poudres et la taille des grains qui les composent.

### VII.A. Analyse de phases

---

Une éventuelle démixtion des solutions solides de zirconium dans la cérine se manifesterait par l'apparition de pics de diffraction autres que ceux habituels des solutions solides, c'est-à-dire les pics de la cérine, décalés vers les angles de diffraction plus grands, plus la concentration en zirconium augmente. Nous pourrions voir, par exemple, les pics représentatifs d'une phase riche en zirconium. Mais ce phénomène n'a jamais été observé. Les solutions cristallisent toutes dans le réseau cubique faces centrées de la cérine.

### VII.B. Evaluation de la valeur du paramètre de maille, $a$ , et de la masse volumique des poudres

---

#### VII.B.1. Principe

---

Les solutions solides de zirconium dans la cérine cristallisent dans le réseau cubique faces centrées de la cérine. A partir de la distance inter-réticulaire,  $d_{hkl}$ , pour un pic de diffraction donné, nous accédons au paramètre de maille du réseau,  $a$ . Nous pouvons donc calculer le volume d'une maille. Connaissant par ailleurs la masse de la maille, nous obtenons la masse volumique de la poudre de solution solide étudiée.

## VII.B.2. Procédure

---

Pour une solution solide donnée, nous travaillons sur quatre pics de diffraction (111), (200), (220) et (311). Chacun d'eux est modélisé par une gaussienne, ce qui permet de déterminer exactement la position du pic ( $2\theta$  ou  $d_{hkl}$ ). La valeur du paramètre  $a$  retenue est la moyenne des quatre valeurs trouvées à partir des distances inter-réticulaires de chaque pic, dans le cas du calcul de la masse volumique. Nous accédons à la masse volumique de la poudre grâce aux relations :

### ☛ Paramètre de maille, $a$ :

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{A.1.1})$$

### ☛ Volume de maille, $V$ :

$$V = a^3 \quad (\text{A.1.2})$$

### ☛ Masse de la maille, $M$ :

Dans une maille, se trouvent huit atomes d'oxygène pour 4 cations, c'est-à-dire que dans une solution où la fraction cationique en zirconium est égale à  $x$  (donc  $1-x$  en cérium), nous avons  $4(1-x)$  atomes de cérium et  $4x$  atomes de zirconium. La masse de la maille de la solution solide  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  est alors :

$$M = 8 \frac{M_{\text{O}}}{N} + 4(1-x) \frac{M_{\text{Ce}}}{N} + 4x \frac{M_{\text{Zr}}}{N} \quad (\text{A.1.3})$$

avec :  $N$  : nombre d'Avogadro,

$M_i$  : masse molaire moléculaire de l'élément  $i$ ,

### ☛ Masse volumique, $\rho$ :

$$\rho = \frac{M}{V} \quad (\text{A.1.4})$$

*Remarque : La modélisation par une gaussienne des pics de diffraction est la meilleure que nous puissions obtenir mais elle n'est pas excellente. Cela se ressent avant tout au niveau de la valeur de la largeur à mi-hauteur des pics qui est surestimée (nous en verrons les conséquences au paragraphe VII.C.) mais pas sur leur position.*

Pour chaque solution solide, la valeur de la masse volumique ainsi calculée est indiquée dans le tableau 2.2. Il s'agit des valeurs obtenues à partir des clichés de diffraction des poudres calcinées à 650°C, non microporeuses, pour lesquelles cette méthode d'évaluation de la masse volumique donne donc de bons résultats.

## **VII.C. Evaluation de la taille moyenne des cristallites de poudres**

---

Cette évaluation s'effectue à partir de l'étude du profil des raies de diffraction des rayons X.

### **VII.C.1. Principe**

---

Pour un cristal de dimensions infinies et un appareillage parfait, la fonction de répartition de l'intensité diffractée aux noeuds du réseau de ce cristal est une fonction de Dirac [58]. Dans la réalité, les pics sont élargis par trois effets :

- ☛ un effet d'appareillage,
- ☛ un effet de taille des cristallites,
- ☛ un effet de microdistorsion réticulaire.

Ce dernier effet n'est pas à considérer ici car il concerne des grains de tailles supérieures à 200 nm, ce qui n'est pas notre cas.

Pour obtenir la contribution réelle d'un cristal de faible dimension dans l'élargissement du pic de diffraction, il faut donc déconvoluer les fonctions de distribution résultant de la taille des cristallites et de l'effet d'appareillage. Ceci est réalisé en enregistrant le pic de diffraction d'un produit de référence, considéré comme un cristal parfait. La taille des cristallites est alors donnée par l'une des trois relations suivantes :



- ☛ la relation de Warren et Avenbach si les profils de l'échantillon et de la référence sont des gaussiennes :

$$d = (B^2 - b^2)^{-1/2} \quad (\text{A.1.5})$$

- ☛ la relation de Scherrer, si les deux profils sont des lorentziennes :

$$d = (B - b)^{-1} \quad (\text{A.1.6})$$

- ☛ la relation d'Anantharaman, si le profil de la référence est une lorentzienne et celui de l'échantillon une gaussienne :

$$d = \left( B - \frac{b}{B^2} \right)^{-1} \quad (\text{A.1.7})$$

Dans tous les cas, nous avons :

$$B = L_e \frac{\cos \theta}{\lambda_{\text{source}}} \frac{\pi}{180} \quad (\text{A.1.8})$$

$$b = L_R \frac{\cos \theta}{\lambda_{\text{source}}} \frac{\pi}{180} \quad (\text{A.1.9})$$

avec :  $L_e, L_R$  : largeur à mi-hauteur du pic d'angle  $\theta$  de l'échantillon (e) et de la référence (R),

$\theta$  : angle de diffraction du pic considéré,

$\lambda_{\text{source}}$  : longueur d'onde de la source de rayons X ( $\lambda_{\text{source}} = 0,15418 \text{ nm}$ ).

## VII.C.2. Procédure

---

La référence utilisée est le produit de départ (cérine ou solutions solides) calciné pendant vingt-quatre heures à 1000°C puis refroidi lentement de façon à s'approcher au mieux d'un cristal parfait.

Le pic de diffraction d'indice (111) est systématiquement enregistré pour tous les échantillons donc nous voulons évaluer la taille des grains puis modélisé afin d'obtenir les données nécessaires au calcul. Dans notre cas, le profil de référence est une lorentzienne tandis que celui des échantillons est une gaussienne, déjà utilisée pour connaître la position exacte des pics de diffraction, utilisée pour déterminer le paramètre de maille des oxydes.

La taille des cristallites est donc calculée à partir de la relation d'Anantharaman (A.1.7). Nous avons déjà dit que la modélisation par une gaussienne conduit à des valeurs de la largeur à mi-hauteur des pics surestimées par rapport à celle des pics réels. Ceci pourrait expliquer l'écart systématique observé entre les courbes  $S_{\text{BET}}$  et  $S_{\text{RX}}$  des oxydes (figure 4.1).

*Remarque: Plus la dimension des grains se rapproche de celle de la référence et plus l'approximation faite en considérant la référence comme un cristal parfait devient inexacte. Ceci peut également expliquer pourquoi nous observons une différence entre la surface mesurée par la méthode BET et évaluée par diffraction X.*



## ANNEXE 2

### Mesures d'adsorption et de désorption d'azote

*Cette annexe s'appuie sur deux recueils principaux traitant de l'adsorption et des surfaces spécifiques, écrits par A. Lecloux [54] et S.J. Gregg et K.S. Sing [55].*

## I. Les différents types d'isothermes d'adsorption

D'après Brunauer, L. Deming, W. Deming et Teller (BDDT), les isothermes d'adsorption physique d'une vapeur sur un solide appartiennent à cinq types principaux représentés sur la figure A.2.1.

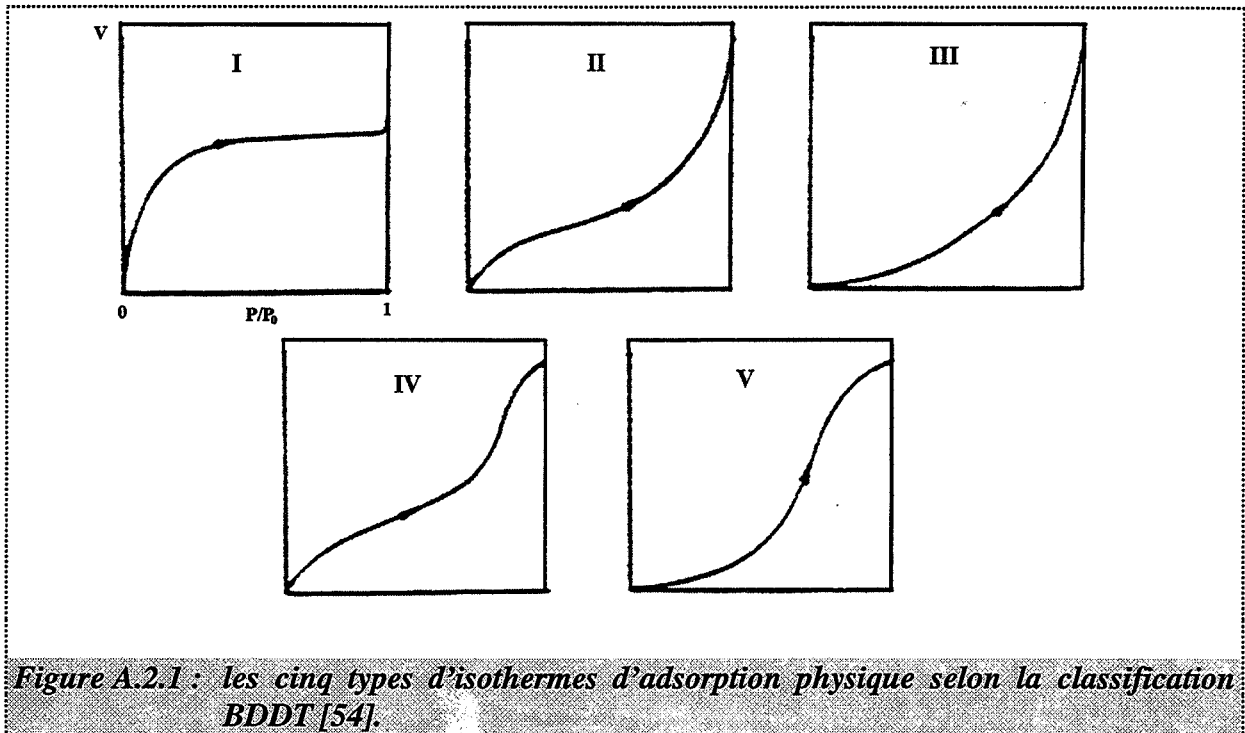


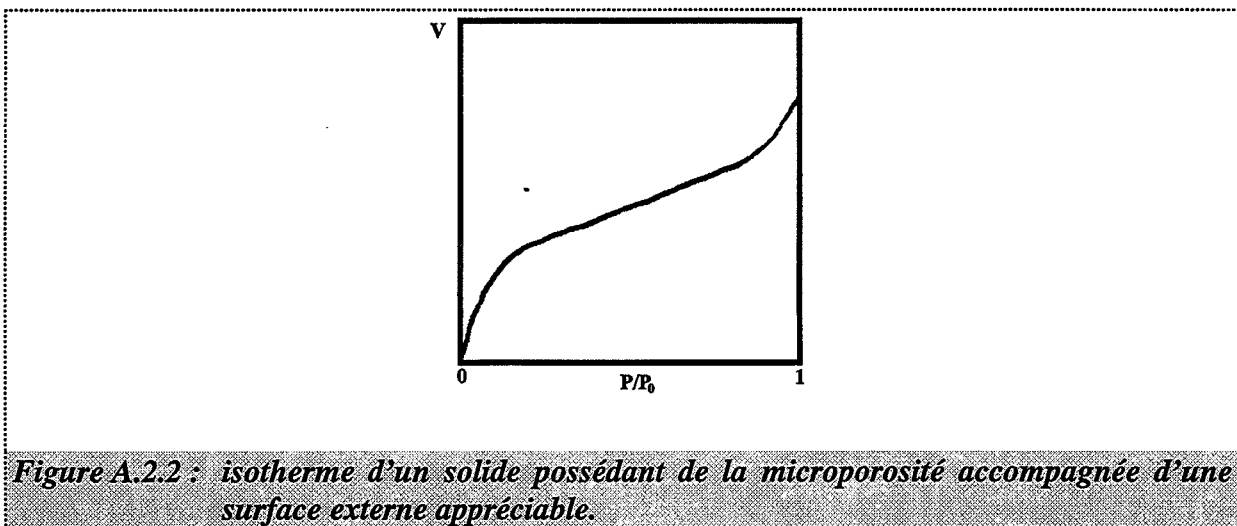
Figure A.2.1 : les cinq types d'isothermes d'adsorption physique selon la classification BDDT [54].

Chaque type de courbe est caractéristique des interactions entre le solide et le gaz adsorbé et dépend donc de la texture du solide examiné :

- les isothermes de type I sont représentatives de solides non poreux ou microporeux (diamètre de pores inférieur à 2,5 nm),
- les isothermes de types II et III sont caractéristiques de solides macroporeux (diamètre de pores supérieur à 50 nm),
- les isothermes de types IV et V correspondent à des solides mésoporeux (diamètre de pores compris entre 2,5 et 50 nm).

Le phénomène d'hystérésis d'adsorption-désorption est toujours observé pour des isothermes de types IV et V, et parfois pour les types II et III. La forme des boucles d'hystérésis dépend de la forme des pores (pores en fente, en bouteille ...) et de la distribution plus ou moins large de la taille des pores [55].

Une isotherme expérimentale peut être un mélange de plusieurs isothermes de la classification BDDT. Par exemple, un solide possédant une surface externe appréciable, mais constitué de particules microporeuses, donne l'isotherme représentée sur la figure A.2.2 [55]. La microporosité se manifeste sur l'isotherme par un volume important adsorbé pour des faibles pressions relatives. Expérimentalement, le volume microporeux est « rempli » pour des valeurs  $\frac{P}{P_0}$  de l'ordre de 0,1.



## II. Détermination de la surface spécifique d'un solide par la méthode BET

---

### II.A. Théorie

---

Brunauer, Emmett et Teller ont proposé en 1938 une théorie de l'adsorption physique d'une vapeur sur un solide, reposant sur les hypothèses suivantes :

- ☛ l'adsorption est localisée sur des sites bien définis et équivalents,

- les molécules adsorbées n'ont pas d'interaction entre elles,
- l'adsorption s'effectue par empilement successif des molécules en multicouche,
- il existe un équilibre permanent entre les molécules qui s'adsorbent et les molécules qui se désorbent.

Ces hypothèses conduisent, après traitement mathématique, à l'équation suivante connue sous le nom d'équation BET, du nom de ses auteurs :

$$\frac{1}{V} \frac{P}{P_0 - P} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \frac{P}{P_0} \quad (\text{A.2.1})$$

- où :
- $V$  : est le volume de gaz adsorbé sous la pression  $P$ ,
  - $P_0$  : est la pression de vapeur saturante à la température de l'expérience,
  - $V_m$  : est le volume de gaz nécessaire pour recouvrir entièrement la surface d'une couche monomoléculaire de gaz,
  - $C$  : est une constante caractéristique du système étudié.

D'après (A.2.1), en traçant les variations de la quantité  $\frac{P}{V(P - P_0)}$  en fonction de la pression relative  $\frac{P}{P_0}$ , nous obtenons une droite. La pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite permettent de déterminer les valeurs de  $C$  et  $V_m$ . A partir de  $V_m$ , nous pouvons calculer la valeur de la surface spécifique  $S_{\text{BET}}$  selon la relation suivante :

$$S_{\text{BET}} = \frac{1}{m} N a_s \frac{V_m}{V_M} \quad (\text{A.2.2})$$

- où :
- $m$  : est la masse de l'échantillon à dégazer,
  - $N$  : est le nombre d'Avogadro,
  - $V_M$  : est le volume molaire du gaz,
  - $a_s$  : est le maître-couple d'une molécule de gaz.

Dans le cas où le gaz utilisé est l'azote, cette relation devient :

$$S_{\text{BET}} = 4,37 V_m \quad (\text{A.2.3})$$

## II.B. Limites de la méthode BET

---

L'équation BET n'est applicable que pour des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,30. En effet, le modèle ne tient pas compte de l'hétérogénéité de la surface du solide qui se manifeste pour des faibles valeurs de la pression relative (inférieures à 0,05), ni des interactions latérales entre les molécules adsorbées qui modifient l'isotherme lorsque la pression relative atteint une valeur suffisante.

Elle n'est valable que sur des solides donnant lieu à des isothermes de types II et IV (les plus fréquentes) et dans le cas des solides non poreux ayant une isotherme de type I.

Les isothermes de types III et V se rencontrent lorsque les interactions entre la vapeur et le solide sont faibles. La constante C est alors voisine de 1, d'où une grande imprécision sur la détermination de  $V_m$ , qui dépend beaucoup de la valeur de C, et donc sur la surface spécifique.

Dans le cas des isothermes de type I, le calcul de la surface spécifique BET peut se faire dans de bonnes conditions, mais la valeur obtenue n'a pas de signification physique si le solide est microporeux. En effet, l'adsorption ne se déroule pas physiquement de la même manière dans les micropores (dont les dimensions sont voisines de celles des molécules adsorbées) et la notion de couche monomoléculaire ne s'applique pas. Les valeurs de C et de  $V_m$  obtenues mathématiquement sont alors généralement très grandes.



### III. La méthode $\alpha$

---

#### III.A. Principe

---

Cette méthode consiste à comparer les volumes adsorbés expérimentalement sur un échantillon à ceux adsorbés sur un solide de référence. La relation de transformation fait intervenir un paramètre,  $\alpha$ , défini comme le rapport du volume adsorbé à  $\frac{P}{P_0}$  à celui adsorbé à une pression relative  $\frac{P}{P_0}$  donnée. La pression  $\frac{P}{P_0}$  généralement choisie est 0,4 car habituellement aucune boucle d'hystérésis n'est observée pour des pressions relatives inférieures à 0,4 [54].

#### III.B. Diagramme $\alpha$

---

##### III.B.1. Obtention du diagramme

---

La relation de transformation :

$$\alpha = f_{\alpha} \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (\text{A.2.4})$$

est obtenue à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote sur un solide non poreux pris comme référence. Dans notre cas, nous avons choisi comme références :

- la solution 0,36 calcinée 24 heures à 1000°C sous air, pour toutes les solutions solides,
- la cérine calcinée 24 heures à 1000°C sous air, pour la cérine.

La valeur de  $f_{\alpha}\left(\frac{P}{P_0}\right)$  est égale au rapport du volume adsorbé expérimentalement sur la référence à la pression relative  $\frac{P}{P_0}$  au volume  $V_0$  adsorbé à  $\frac{P}{P_0}$  égale à 0,4. Les relations de transformation  $\alpha = f_{\alpha}\left(\frac{P}{P_0}\right)$  pour les solutions solides et la cérine sont présentées en figures A.2.3 et A.2.4.

A partir de ces relations et de l'isotherme d'adsorption d'un échantillon, nous obtenons la transformée  $\alpha$  de cette isotherme, appelée diagramme  $\alpha$ , représentant le volume adsorbé sur l'échantillon en fonction de  $\alpha$ .

Les transformées  $\alpha$  des produits de référence sont évidemment des droites.

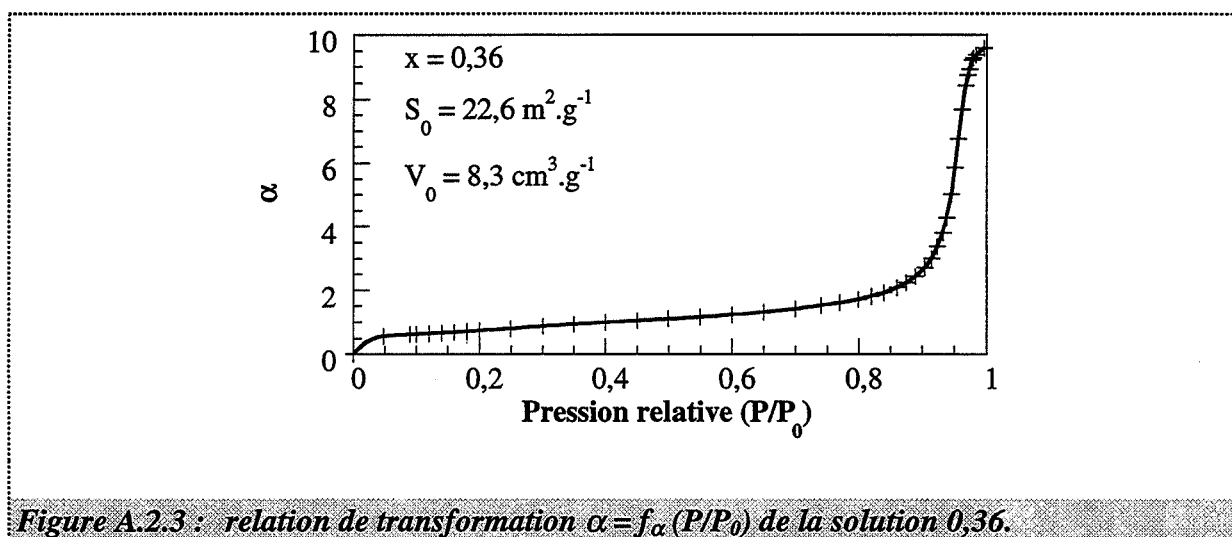


Figure A.2.3 : relation de transformation  $\alpha = f_{\alpha}(P/P_0)$  de la solution 0,36.

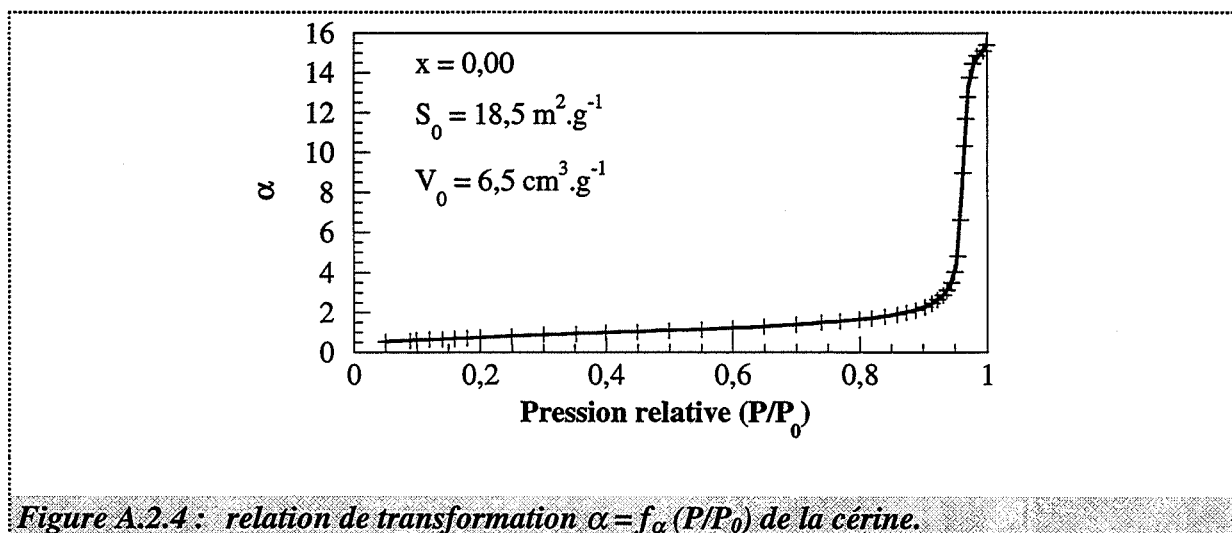


Figure A.2.4 : relation de transformation  $\alpha = f_{\alpha}(P/P_0)$  de la cérine.

### III.B.2. Exploitation du diagramme $\alpha$

Trois types de courbes peuvent être obtenus (figure A.2.5).

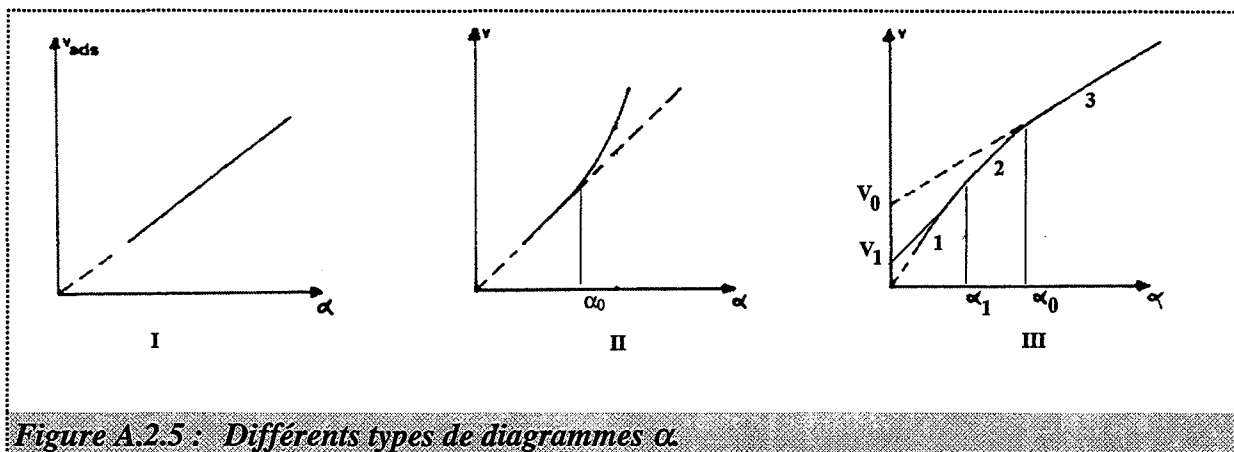


Figure A.2.5 : Différents types de diagrammes  $\alpha$ .

#### ☛ Type I :

Il correspond à un échantillon non poreux. Le volume adsorbé est proportionnel au volume adsorbé sur la référence en tout point. Connaissant la surface spécifique du produit de référence, nous pouvons estimer la surface spécifique de l'échantillon,  $S_\alpha$ , à partir de la pente de la droite du diagramme  $\alpha$ . En effet :

$$S_\alpha = \frac{S_0 V_{\text{ads}}}{V_0 \alpha} \quad (\text{A.2.5})$$

avec :  $S_0$  : surface spécifique du produit de référence ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ),

$V_0$  : volume adsorbé sur la référence  $\frac{P}{P_0} = 0,4$  ( $\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

#### ☛ Type II :

Il correspond à un produit poreux dont les pores entraînent une condensation capillaire. En effet, à partir de  $\alpha = \alpha_0$ , le volume adsorbé sur l'échantillon est plus grand que celui qui serait théoriquement adsorbé sur le solide non poreux de même surface spécifique. La pente de la droite permet d'estimer la surface spécifique de l'échantillon.

### ☛ Type III :

Il correspond à un produit microporeux (ou possédant des pores en fentes). Lorsque  $\alpha$  est inférieur à  $\alpha_0$ , la pente à la courbe en tout point ( $\alpha, V_{\text{ads}}$ ) décroît, pour des valeurs de  $\alpha$  croissantes : la surface accessible au gaz diminue au cours de l'adsorption ce qui est caractéristique des micropores. A partir de  $\alpha_0$ , ces pores sont remplis et l'adsorption se déroule comme sur le solide de référence.

La pente de la droite 1 permet d'estimer la surface totale de l'échantillon,  $S_\alpha$ , grâce à la relation (A.2.5).  $S_\alpha$  est supérieure à  $S_{\text{BET}}$  dans le cas d'un solide microporeux.

La pente de la droite 2 donne la surface développée par les micropores de paramètre  $\alpha$  inférieur à  $\alpha_1$ . Son ordonnée à l'origine donne le volume microporeux,  $V_1$ .

La pente de la droite 3 permet d'obtenir la fraction de la surface du solide qui n'est pas développée par des pores ( $S_{\text{ext}}$ ). L'ordonnée à l'origine de cette droite est le volume  $V_0$  adsorbé dans les pores de paramètre  $\alpha$  inférieur à  $\alpha_0$ .

### III.C. Estimation de la largeur des pores

---

Connaissant la surface et le volume microporeux pour un échantillon donné, il est possible d'évaluer la largeur des pores,  $t$  [54] :

$$t = \frac{2V_1'}{S_1} \quad (\text{A.2.6})$$

avec :  $V_1'$  : volume liquide adsorbé dans les micropores ( $\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  liquide),

$S_1$  : surface spécifique développée par les micropores ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

## IV. Répartition de la taille des pores par la méthode BJH

---

Cette méthode, qui porte le nom de ses trois auteurs (Barrett, Joyner et Halenda) est utilisée pour des solides mésoporeux et plus. L'isotherme prise en compte est celle de désorption.

Elle est décomposée en étapes successives : dans un premier temps, les plus grands pores sont vidés de leur condensat mais une couche adsorbée est toujours présente sur la paroi des pores ; dans un deuxième temps et par la suite, les deux phénomènes suivants sont pris en compte :

- les pores de rayon  $r_k$  qui se vident à la pression relative correspondant à la loi de Kelvin,
- la diminution de l'épaisseur  $\Delta t$  de la couche adsorbée sur les parois des pores déjà vidés ou de la surface non poreuse du solide.

Si l'isotherme de désorption est divisée en petits intervalles successifs, numérotés à partir de la pression de saturation, il est possible d'obtenir une pression moyenne sur chaque intervalle :

$$\bar{P}_k = \frac{1}{2}(P_{k+1} + P_k) \quad (\text{A.2.7})$$

et donc un rayon de pore  $r_k$  d'après la loi de Kelvin. Compte tenu de l'épaisseur  $t_k$  de la couche adsorbée à cette pression moyenne, le rayon moyen de pore,  $\bar{r}_k$  est tel que :

$$\bar{r}_k = r_k + t_k \quad (\text{A.2.8})$$

$t_k$  par exemple est déterminée d'après la méthode de De Boer [54].

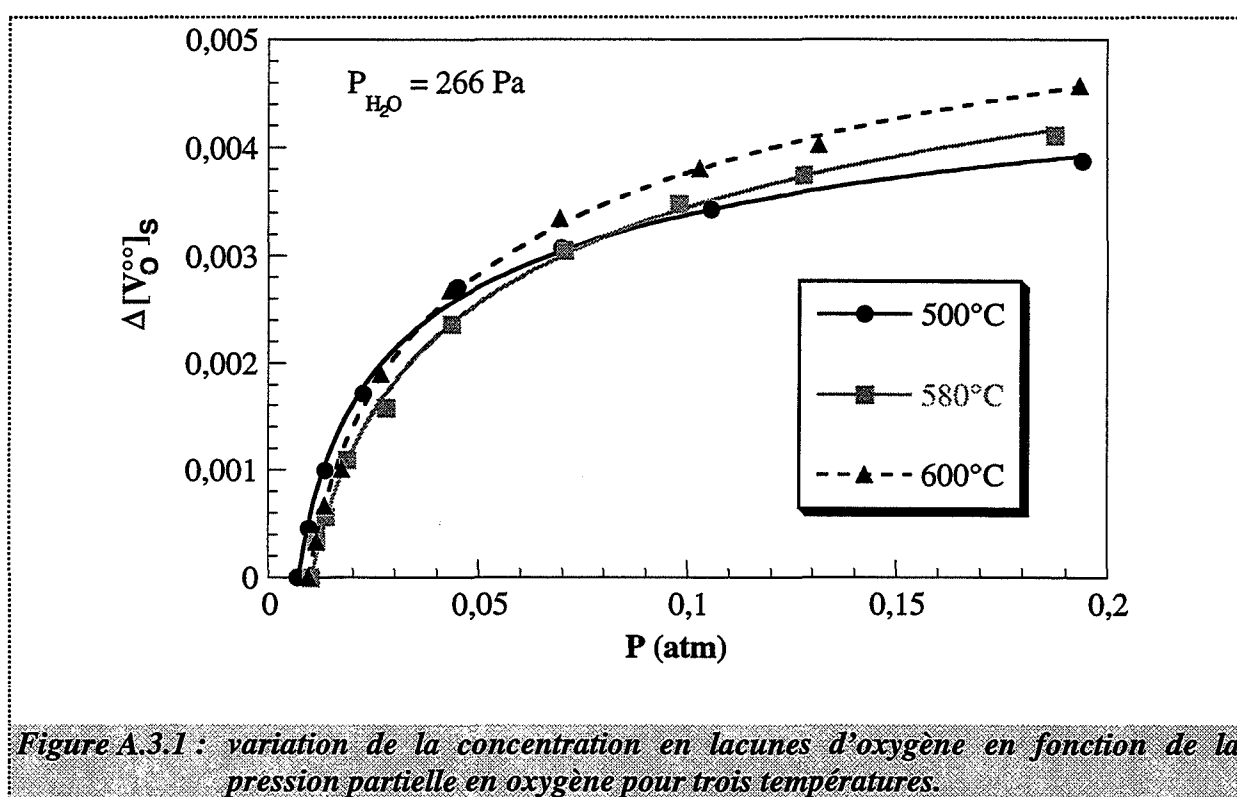
Nous pouvons montrer que la diminution du volume adsorbé sur l'intervalle  $k$ ,  $\Delta v_k$ , est reliée au rayon de pore moyen,  $\bar{r}_k$ . En décrivant l'isotherme pour des pressions relatives comprises entre 1 et 0,3 environ, nous calculons, sur chaque intervalle, le volume poreux dû aux pores d'une taille moyenne bien déterminée. D'où les courbes de distribution du volume poreux en fonction de la taille des pores présentées au chapitre 2.

**ANNEXE 3**

**Equilibres cérine-dioxygène en présence de vapeur d'eau**

Nous avons étudié l'équilibre entre le dioxyde de cérium et le dioxygène à plusieurs températures (comprises entre 400 et 600°C), une pression partielle en vapeur d'eau étant fixée arbitrairement à 266 Pa dans l'enceinte de la thermobalance (annexe 1), la pression partielle en oxygène variant de 870 Pa à 19999 Pa.

Les variations de la concentration en lacunes d'oxygène en fonction de la pression en oxygène sont reportées sur la figure A.3.1, pour trois températures d'étude : 500, 580 et 600°C. Elles sont déduites des variations de masse des échantillons selon une exploitation en surface (chapitre 3, paragraphe II et relation (3.2)).



Afin de quantifier la dépendance entre les lacunes d'oxygène et la pression en oxygène à chaque température, les points expérimentaux sont ajustés à la fonction mathématique :

$$\Delta[V_{O^{••}}]_s = \alpha(P_R^{-1/\beta} - P^{-1/\beta}) \quad (A.3.1)$$

Les valeurs des paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  sont regroupées dans le tableau A.3.1.

	500°C	580°C	600°C
$\alpha$	0,00201	0,00432	0,00489
$\beta$	3,99	5,55	5,92
R	0,9999	0,9990	0,9994

**Tableau A.3.1 : valeurs des paramètres d'ajustement  $\alpha$  et  $\beta$  et du coefficient de corrélation R pour la cérine à chaque température.**

La valeur de  $\beta$  change en fonction de la température, ce qui indique que la dépendance des lacunes d'oxygène avec la pression en oxygène change selon la température. Nous l'assimilerons à une dépendance en  $P_{O_2}^{-1/4}$  à 500°C,  $P_{O_2}^{-1/6}$  à 600°C et intermédiaire à 580°C. Ces changements peuvent s'expliquer par la présence de regroupements hydroxyles à la surface de la cérine.

En effet, la pression en vapeur d'eau étant fixée dans l'enceinte de la thermobalance en plus de la pression en oxygène, il faut considérer les équilibres (A.3.2) et (A.3.3) suivants :



Dans l'approximation des solutions diluées en défauts, en considérant que la cérine est une solution idéale, la loi d'action des masses appliquée à ces deux équilibres donne :

$$K_e = [Ce'_{Ce}]^2 [V_o^{**}] P_{O_2}^{1/2} \quad (A.3.4)$$

pour la réaction (A.3.2) et :



$$K = \frac{[V_o^{**}] P_{H_2O}}{[OH_o^*]^2} \quad (A.3.5)$$

pour la réaction (A.3.3).

L'équation d'électroneutralité s'écrit :

$$2[V_o^{**}] + [OH_o^*] = [Ce'_{Ce}] + 4[V_{Ce}'''] \quad (A.3.6)$$

En considérant que les lacunes de cérium sont minoritaires, deux cas de Brouwer sont à envisager :

• Cas 1 : les lacunes d'oxygène sont négligeables devant les groupements hydroxydes :

$$[OH_o^*] = [Ce'_{Ce}] \quad (A.3.7)$$

• Cas 2 : les groupements hydroxydes sont négligeables devant les lacunes d'oxygène :

$$2[V_o^{**}] = [Ce'_{Ce}] \quad (A.3.8)$$

A partir des équations (A.3.4) et (A.3.5) et selon le cas de Brouwer retenu, nous pouvons calculer l'expression de la fraction de sites en lacunes d'oxygène en fonction de la pression en oxygène :

• Cas 1 :

$$[V_o^{**}] = K_e^{1/3} K^{1/2} P_{H_2O}^{-1/2} P_{O_2}^{-1/4} \quad (A.3.9)$$

☛ Cas 2 :

$$[V_{O}^{\bullet\bullet}] = 2^{-2/3} K_e^{1/3} P_{O_2}^{-1/6} \quad (A.3.10)$$

En comparant les résultats expérimentaux (tableau A.3.1) et les expressions (A.3.9) et (A.3.10) des lacunes d'oxygène en fonction de la pression en oxygène, nous pouvons conclure que les ions hydroxydes sont majoritaires devant les lacunes d'oxygène à 500°C (dépendance entre les lacunes et la pression d'oxygène en  $P_{O_2}^{-1/4}$ ) mais minoritaires à 600°C (dépendance entre les lacunes et la pression d'oxygène en  $P_{O_2}^{-1/6}$ ). La température de 580°C apparaît comme une température de transition.

Pour ne pas être gêné par les groupements hydroxydes lors de l'étude des équilibres entre les oxydes et le dioxygène, il est donc nécessaire de travailler à une température supérieure à 580°C.

*Remarque :* Les spectres infrarouge (chapitre 2) montrent que les ions hydroxydes sont toujours présents à la surface des poudres à 600°C. En toute rigueur, même si l'atmosphère réactionnelle se compose exclusivement d'oxygène, l'équilibre (A.3.3) est à considérer en plus de l'équilibre (A.3.2). Mais comme à 600°C les groupements hydroxydes sont négligeables devant les lacunes d'oxygène (relation (A.3.10)), la relation entre la concentration de celles-ci et la pression en oxygène est la même, que l'équilibre (A.3.3) soit pris en compte ou non.



#### **ANNEXE 4**

**Estimation du nombre de sites oxygène à la surface d'un échantillon de cérine ou de solution solide de zirconium dans la cérine**

Le nombre de sites oxygène à la surface d'un échantillon d'une des poudres étudiées est estimé à partir de sa surface spécifique, en supposant que les cristallites qui la composent sont des petits cubes, empilés les uns sur les autres. Dans le cas de la cérine, le calcul a été fait par Johnson et Mooi [57].

Soit  $d$  l'arête des petits cubes ; sur chaque arête, il a  $n$  atomes d'oxygène :

$$d = \phi n = 0,28 n \quad (\text{A.4.1})$$

$\phi$  étant le diamètre moyen de l'ion oxygène en nanomètre.

Le nombre de sites oxygène,  $N_{\text{cristallite}}$ , à la surface d'une cristallite de la poudre est :

$$N_{\text{cristallite}} = n^3 - (n - 2)^3 = 6n^2 - 12n + 8 \quad (\text{A.4.2})$$

$n$  est reliée à la surface spécifique de la poudre par l'expression :

$$n = \frac{6000}{\rho \phi S_{\text{BET}}} \quad (\text{A.4.3})$$

avec :  $\rho$  : masse volumique de la poudre en  $\text{g.cm}^{-3}$ ,  
 $S_{\text{BET}}$  : surface spécifique de la poudre en  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ .

La surface d'une petite cristallite (cube) étant :

$$s = 6d^2 = 6(0,28n)^2 \quad (\text{A.4.4})$$

le nombre de sites oxygène à la surface d'un échantillon,  $O_s$ , de masse  $m$  (g) est donc :

$$O_s = \frac{S_{\text{BET}} m}{6\phi^2 n^2} 10^{18} (6n^2 - 12n + 8) \quad (\text{A.4.5})$$

## ANNEXE 5

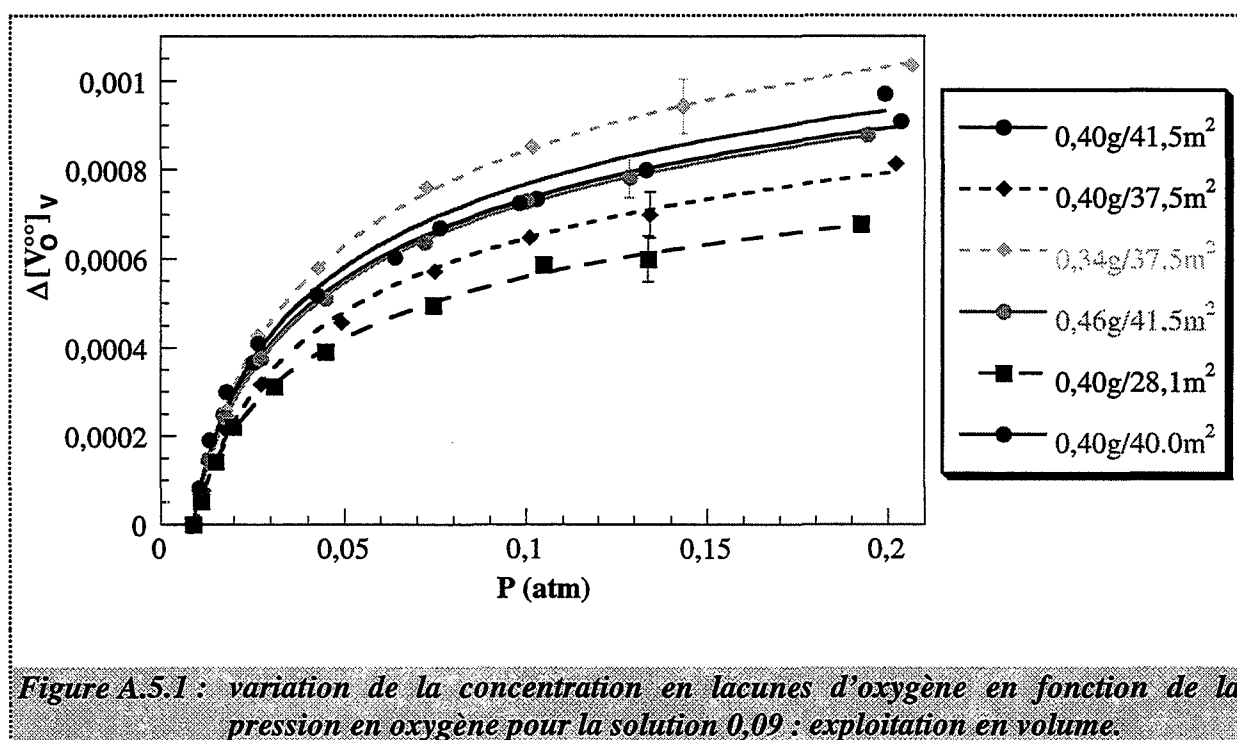
### Localisation de la fixation de l'oxygène sur les solutions solides de zirconium dans la cérine

*Nous avons comparé les isothermes à 600°C de variation de la concentration en lacunes d'oxygène de plusieurs échantillons (masses et surfaces spécifiques variées) de la solution solide 0,09 obtenues à partir de la variation de masse des échantillons exploitée en volume (relation 3.2) ou en surface (relation (3.2) en fonction de la pression en oxygène.*

## I. Résultats expérimentaux

Sur la figure A.5.1, nous avons reporté les variations de la concentration en lacunes d'oxygène, obtenues par une exploitation de type volume, en fonction de la pression en oxygène pour tous les échantillons de solution 0,09. Sur la figure A.5.2, nous avons reporté les variations de la concentration en fonction de la pression d'oxygène, obtenues cette fois-ci, par une exploitation en surface.

Sur ces figures, pour chaque échantillon, nous avons indiqué la masse initiale de l'échantillon et la surface accessible dans le creuset, mesurée en fin d'expérience.



Afin de quantifier la dépendance entre les lacunes d'oxygène et la pression en oxygène, nous avons ajusté les points expérimentaux pour chaque échantillon à la fonction mathématique (3.3).

Comme nous l'avons vu au chapitre 3, paragraphe III.C., les valeurs de  $\beta$  traduisent la dépendance entre les lacunes et la pression d'oxygène tandis que, pour une solution solide donnée, les valeurs de  $\alpha$  reflètent la reproductibilité des expériences. Les valeurs de  $\beta$ ,

comprises entre 5,8 et 6,1, que nous avons choisi d'assimiler à l'entier le plus proche c'est-à-dire 6, montrent une dépendance vis-à-vis de la pression en oxygène en  $P_{O_2}^{-1/6}$ .

Les valeurs de  $\alpha$  sont reportées dans le tableau A.5.1.

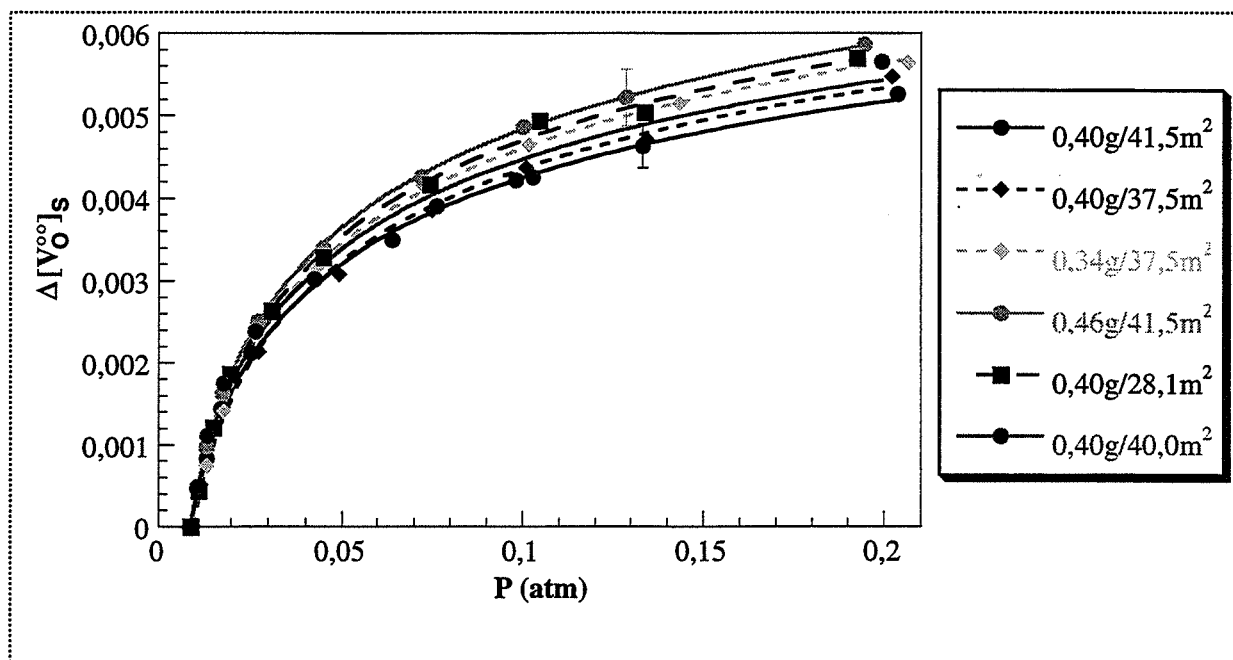


Figure A.5.2 : variation de la concentration en lacunes d'oxygène en fonction de la pression en oxygène pour la solution 0,09 : exploitation en surface.

Echantillon	Valeurs de $\alpha$	
	Exploitation en volume	Exploitation en surface
0,40 g/41,5 m <sup>2</sup>	0,00097	0,00565
0,40 g/37,5 m <sup>2</sup>	0,00088	0,00600
0,34 g/37,5 m <sup>2</sup>	0,00120	0,00628
0,46 g/41,5 m <sup>2</sup>	0,00088	0,00634
0,40 g/28,1 m <sup>2</sup>	0,00075	0,00616
0,40 g/40,0 m <sup>2</sup>	0,00100	0,00681
$\alpha_{\text{moyen}} (\pm \text{erreur } \%)$	0,00096 ( $\pm 20 \%$ )	0,00604 ( $\pm 7 \%$ )

Tableau A.5.1 : valeurs de  $\alpha$  selon le type d'exploitation.



## II. Localisation de l'oxygène fixé sur les solutions

---

D'après les valeurs du tableau A.5.1, nous voyons que lors de l'exploitation en volume, les valeurs de  $\alpha$  trouvées sont très dispersées ( $\pm 20$  % autour de la valeur moyenne) tandis que lors de l'exploitation en surface, les valeurs de  $\alpha$  sont beaucoup plus resserrées ( $\pm 7$  % autour de la valeur moyenne).

Ceci s'illustre sur les figures A.5.1 et A.5.2 par le fait que, malgré les barres d'erreurs importantes sur les points expérimentaux, les isothermes de fixation de l'oxygène obtenues par l'exploitation en volume ne se recoupent pas ; ce n'est pas le cas des isothermes obtenues par l'exploitation de surface, beaucoup plus resserrées, qui se recourent.

Au vu de ces résultats, sachant que dans nos conditions expérimentales, pour une cérine de grande surface spécifique, nous ne voyons que la contribution de la surface à la fixation de l'oxygène et sachant de plus que les échantillons de solutions solides ont des surfaces spécifiques élevées à 600°C, nous pouvons conclure que nous ne voyons, dans notre étude, que la contribution de la surface à la fixation de l'oxygène sur les solutions solides.

## ANNEXE 6

### Modèles thermodynamiques possibles

*Dans cette annexe, nous avons répertorié tous les modèles thermodynamiques de solutions strictement régulières, pseudo-binaires (tableau A.6.1) et pseudo-ternaires (tableau A.6.2) que nous avons envisagés au chapitre 3, paragraphe III.D.2. pour décrire le sous-réseau cationique des solutions solides. Ces deux tableaux mettent en évidence les modèles possibles ou non, selon les approximations choisies dans les équations de conservation du zirconium, d'électroneutralité et le calcul des coefficients d'activités des constituants des solutions, qui doivent être compatibles entre eux (cf. chapitre 3, paragraphe III.D.2.b.). Nous rappelons que l'approximation utilisée pour calculer les coefficients d'activités étant respectée, la relation de Gibbs-Duhem est toujours vérifiée dans les solutions solides*

	<b>Conservation du zirconium : <math>x = [\text{Zr}_{\text{Ce}}^x] + [(\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}})']</math></b>	
	<b>Electroneutralité :</b> $2[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] = [\text{Ce}'_{\text{Ce}}] + [(\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}})'] + 4[\text{V}_{\text{Ce}}^{\text{''''}}]$	<b>Electroneutralité :</b> $2[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] = [\text{Ce}'_{\text{Ce}}] + [(\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}})'] + 4[\text{V}_{\text{Ce}}^{\text{''''}}]$
<b>Modèle de solutions pseudo-binaires</b>	<b>Conservation des sites cérium :</b> $1 = [\text{Ce}_{\text{Ce}}^x] + [\text{Zr}_{\text{Ce}}^x] + [\text{Ce}'_{\text{Ce}}] + 2[(\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}})'] + [\text{V}_{\text{Ce}}^{\text{''''}}]$	<b>Conservation des sites cérium :</b> $1 = [\text{Ce}_{\text{Ce}}^x] + [\text{Zr}_{\text{Ce}}^x] + [\text{Ce}'_{\text{Ce}}] + 2[(\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}})'] + [\text{V}_{\text{Ce}}^{\text{''''}}]$
$\text{Ce}_{\text{Ce}}^x$ et $\text{Zr}_{\text{Ce}}^x$ ; $1 = [\text{Ce}_{\text{Ce}}^x] + [\text{Zr}_{\text{Ce}}^x]$ $\text{Ce}'_{\text{Ce}}$ , $(\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}})'$ et $\text{V}_{\text{Ce}}^{\text{''''}}$ minoritaires	Possible	Possible
$\text{Ce}_{\text{Ce}}^x$ et $\text{Ce}'_{\text{Ce}}$ ; $1 = [\text{Ce}_{\text{Ce}}^x] + [\text{Ce}'_{\text{Ce}}]$ $\text{Zr}_{\text{Ce}}^x$ , $(\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}})'$ et $\text{V}_{\text{Ce}}^{\text{''''}}$ minoritaires	Impossible	Impossible
$\text{Ce}_{\text{Ce}}^x$ et $(\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}})'$ ; $1 = [\text{Ce}_{\text{Ce}}^x] + [(\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}})']$ $\text{Ce}'_{\text{Ce}}$ , $\text{Zr}_{\text{Ce}}^x$ et $\text{V}_{\text{Ce}}^{\text{''''}}$ minoritaires	Impossible	Impossible
$\text{Zr}_{\text{Ce}}^x$ et $(\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}})'$ ; $1 = [\text{Zr}_{\text{Ce}}^x] + [(\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}})']$ $\text{Ce}_{\text{Ce}}^x$ , $\text{Ce}'_{\text{Ce}}$ et $\text{V}_{\text{Ce}}^{\text{''''}}$ minoritaires	Impossible	Impossible
$\text{Zr}_{\text{Ce}}^x$ et $\text{Ce}'_{\text{Ce}}$ ; $1 = [\text{Zr}_{\text{Ce}}^x] + [\text{Ce}'_{\text{Ce}}]$ $\text{Ce}_{\text{Ce}}^x$ , $(\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}})'$ et $\text{V}_{\text{Ce}}^{\text{''''}}$ minoritaires	Impossible	Impossible
$\text{Ce}'_{\text{Ce}}$ et $(\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}})'$ ; $1 = [\text{Ce}'_{\text{Ce}}] + [(\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}})']$ $\text{Ce}_{\text{Ce}}^x$ , $\text{Zr}_{\text{Ce}}^x$ et $\text{V}_{\text{Ce}}^{\text{''''}}$ minoritaires	Impossible	Impossible

**Tableau A.6.1 : modèles pseudo-binaires envisagés, possibles ou non selon la compatibilité des approximations.**

	<b>Conservation du zirconium : <math>x = [\text{Zr}_{\text{Ce}}^x] + [(\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}})']</math></b>	
	<b>Electroneutralité :</b> $2[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] = [\text{Ce}'_{\text{Ce}}] + [(\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}})'] + 4[\text{V}_{\text{Ce}}^{\text{''''}}]$	<b>Electroneutralité :</b> $2[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] = [\text{Ce}'_{\text{Ce}}] + [(\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}})'] + 4[\text{V}_{\text{Ce}}^{\text{''''}}]$
<b>Modèle de solutions pseudo-ternaires</b>	<b>Conservation des sites cérium :</b> $1 = [\text{Ce}_{\text{Ce}}^x] + [\text{Zr}_{\text{Ce}}^x] + [\text{Ce}'_{\text{Ce}}] + 2[(\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}})'] + [\text{V}_{\text{Ce}}^{\text{''''}}]$	<b>Conservation des sites cérium :</b> $1 = [\text{Ce}_{\text{Ce}}^x] + [\text{Zr}_{\text{Ce}}^x] + [\text{Ce}'_{\text{Ce}}] + 2[(\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}})'] + [\text{V}_{\text{Ce}}^{\text{''''}}]$
$\text{Ce}_{\text{Ce}}^x, \text{Zr}_{\text{Ce}}^x$ et $\text{Ce}'_{\text{Ce}}$ ; $1 = [\text{Ce}_{\text{Ce}}^x] + [\text{Zr}_{\text{Ce}}^x] + [\text{Ce}'_{\text{Ce}}]$ $(\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}})'$ et $\text{V}_{\text{Ce}}^{\text{''''}}$ minoritaires	Possible	Impossible
$\text{Ce}_{\text{Ce}}^x, \text{Zr}_{\text{Ce}}^x$ et $(\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}})'$ ; $1 = [\text{Ce}_{\text{Ce}}^x] + [\text{Zr}_{\text{Ce}}^x] + [(\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}})']$ $\text{Ce}'_{\text{Ce}}$ et $\text{V}_{\text{Ce}}^{\text{''''}}$ minoritaires	Impossible	Possible
$\text{Ce}_{\text{Ce}}^x, \text{Ce}'_{\text{Ce}}$ et $(\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}})'$ ; $1 = [\text{Ce}_{\text{Ce}}^x] + [\text{Ce}'_{\text{Ce}}] + [(\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}})']$ $\text{Zr}_{\text{Ce}}^x$ et $\text{V}_{\text{Ce}}^{\text{''''}}$ minoritaires	Impossible	Impossible
$\text{Zr}_{\text{Ce}}^x, \text{Ce}'_{\text{Ce}}$ et $(\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}})'$ ; $1 = [\text{Zr}_{\text{Ce}}^x] + [\text{Ce}'_{\text{Ce}}] + [(\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}})']$ $\text{Ce}_{\text{Ce}}^x$ et $\text{V}_{\text{Ce}}^{\text{''''}}$ minoritaires	Impossible	Impossible

**Tableau A.6.2 : modèles pseudo-ternaires envisagés, possibles ou non selon la compatibilité des approximations.**



## ANNEXE 7

### Exemples de calculs de la concentration en lacunes d'oxygène dans les solutions solides selon le modèle thermodynamique choisi

*Dans cette annexe, nous présentons deux exemples de calculs de l'expression de la concentration en lacunes d'oxygène selon le modèle thermodynamique choisi pour décrire le sous-réseau cationique, le sous-réseau anionique ayant un comportement idéal.*

## I. Système à résoudre

---

Le système à résoudre afin d'obtenir la concentration en lacunes d'oxygène dans le cas de l'étude des équilibres entre l'oxygène gazeux et les solutions solides et de l'étude cinétique a été présenté au chapitre 3, paragraphe III.C.1., le sous-réseau anionique étant idéal et le sous-réseau cationique n'ayant pas de modèle thermodynamique défini.

Ce système se résout par approximations dans les équations (3.24) à (3.26) qui, dans le cadre de notre étude, conduisent aux deux cas suivants :

☛ **Cas 1.a :**  $x = [\text{Zr}_{\text{Ce}}^x]$

$$2[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] = [\text{Ce}'_{\text{Ce}}]$$

$$1 = [\text{Ce}^x_{\text{Ce}}] + [\text{Zr}_{\text{Ce}}^x]$$

☛ **Cas 1.b :**  $x = [\text{Zr}_{\text{Ce}}^x]$

$$2[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] = [(\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}})]$$

$$1 = [\text{Ce}^x_{\text{Ce}}] + [\text{Zr}_{\text{Ce}}^x]$$

pour lesquels, nous trouvons respectivement, pour l'expression de la concentration en lacunes d'oxygène :

$$[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] = 2^{-2/3} K_e^{1/3} (\gamma_{\text{Ce}} \gamma_{\text{Ce}'}^{-1})^{2/3} (1-x)^{2/3} P_{\text{O}_2}^{-1/6} \quad (\text{A.7.1})$$

$$[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] = 2^{-2/3} K_e^{1/3} K_{\text{Ae}}^{2/3} (\gamma_{\text{Ce}} \gamma_{\text{Zr}} \gamma_{\text{Ae}}^{-1})^{2/3} x^{2/3} (1-x)^{2/3} P_{\text{O}_2}^{-1/6} \quad (\text{A.7.2})$$

## II. Exemple d'un modèle pseudo-binaire

---

Nous calculons en exemple la concentration en lacunes d'oxygène pour le pseudo-binaire  $Ce_{Ce}^x - Zr_{Ce}^x$ , cas 1.b.

Dans ce modèle pseudo-binaire, les coefficients d'activité des constituants  $Ce_{Ce}^x$ ,  $(Zr, Ce_{Ce}^x)$  et  $V_{Ce}^{**}$  sont pris égaux à l'unité. Quant aux coefficients d'activité des éléments  $Ce_{Ce}^x$  et  $Zr_{Ce}^x$ , leurs expressions sont, d'après le tableau 3.10 :

$$\gamma_{Ce} = \exp\left[\frac{\lambda_{Ce/Zr}}{RT} x_{Zr}^2\right] \quad (A.7.3)$$

$$\gamma_{Zr} = \exp\left[\frac{\lambda_{Ce/Zr}}{RT} x_{Ce}^2\right] \quad (A.7.4)$$

$x_i$  étant la fraction de sites de l'espèce  $i$ ,  $\lambda_{Ce/Zr}$  le paramètre d'interaction.

L'expression de la concentration en lacunes d'oxygène dans le pseudo-binaire  $Ce_{Ce}^x - Zr_{Ce}^x$ , cas 1.b est donnée par la relation (A.7.2), en remarquant que :

$$\gamma_{Ce}\gamma_{Zr} = \exp\left[\frac{\lambda_{Ce/Zr}}{RT} (x_{Zr}^2 + x_{Ce}^2)\right] = \exp\left[\frac{\lambda_{Ce/Zr}}{RT} (2x^2 - 2x + 1)\right] \quad (A.7.5)$$

et que  $\gamma_{A_e}$  est égal à 1. Nous obtenons alors :

$$[V_{O_2}^{**}] = 2^{-2/3} K_e^{1/3} K_{A_e}^{2/3} x^{2/3} (1-x)^{2/3} \exp\left[\frac{2\lambda_{Ce/Zr}}{3RT} (2x^2 - 2x + 1)\right] P_{O_2}^{-1/6} \quad (A.7.6)$$

D'où l'expression reportée dans le tableau 3.11, cas  $B_{Ce-Zr}$  1.b.



### III. Exemple d'un modèle pseudo-ternaire

Nous traitons le pseudo-ternaire  $Ce_{Ce}^x$ ,  $Zr_{Ce}^x$  et  $(Zr, Ce'_{Ce})'$ , dans le cas 1.b.

Dans ce modèle pseudo-ternaire, les coefficients d'activité des constituants  $Ce'_{Ce}$  et  $V_{Ce}''''$  sont pris égaux à un. Quant aux coefficients d'activité des éléments  $Ce_{Ce}^x$ ,  $Zr_{Ce}^x$  et  $(Zr, Ce'_{Ce})'$ , leurs expressions sont obtenues à partir de l'expression générale du coefficient d'activité d'un constituant d'un pseudo-ternaire, tableau 3.10 :

$$\gamma_{Ce} = \exp \left[ \frac{\lambda_{Ce/Zr}}{RT} (x_{Zr}^2 + x_{Zr} x_{A_e}) + \frac{\lambda_{Ce/A_e}}{RT} (x_{A_e}^2 + x_{Zr} x_{A_e}) - \frac{\lambda_{Zr/A_e}}{RT} x_{Zr} x_{A_e} \right] \quad (A.7.7)$$

$$\gamma_{Zr} = \exp \left[ \frac{\lambda_{Zr/A_e}}{RT} (x_{A_e}^2 + x_{Ce} x_{A_e}) + \frac{\lambda_{Ce/Zr}}{RT} (x_{Ce}^2 + x_{Ce} x_{A_e}) - \frac{\lambda_{Ce/A_e}}{RT} x_{Ce} x_{A_e} \right] \quad (A.7.8)$$

$$\gamma_{A_e} = \exp \left[ \frac{\lambda_{Ce/A_e}}{RT} (x_{Ce}^2 + x_{Zr} x_{Ce}) + \frac{\lambda_{Zr/A_e}}{RT} (x_{Zr}^2 + x_{Ce} x_{Zr}) - \frac{\lambda_{Ce/Zr}}{RT} x_{Zr} x_{Ce} \right] \quad (A.7.9)$$

L'expression de la concentration en lacunes d'oxygène est donnée par la relation (A.7.2), en remarquant que :

$$\gamma_{Ce} \gamma_{Zr} \gamma_{A_e}^{-1} = \exp \left[ \frac{\lambda_{Ce/A_e}}{RT} (x_{A_e}^2 + x_{A_e} x_{Zr} - x_{A_e} x_{Ce} - x_{Ce}^2 - x_{Ce} x_{Zr}) + \frac{\lambda_{Ce/Zr}}{RT} (x_{Zr}^2 + x_{Zr} x_{A_e} + x_{Ce}^2 + x_{Ce} x_{A_e} + x_{Ce} x_{Zr}) + \frac{\lambda_{Zr/A_e}}{RT} (-x_{Zr} x_{A_e} + x_{A_e}^2 + x_{Ce} x_{A_e} - x_{Zr}^2 - x_{Ce} x_{Zr}) \right] \quad (A.7.10)$$

soit en accord avec les approximations faites dans le cas 1.b :

$$\gamma_{\text{Ce}} \gamma_{\text{Zr}} \gamma_{\text{A}_e}^{-1} = \exp \left[ \frac{\lambda_{\text{Ce/A}_e}}{\text{RT}} (x-1) + \frac{\lambda_{\text{Ce/Zr}}}{\text{RT}} (x^2 - x + 1) - \frac{\lambda_{\text{Zr/A}_e}}{\text{RT}} x \right] \quad (\text{A.7.11})$$

Nous obtenons alors pour la concentration en lacunes d'oxygène :

$$[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] = 2^{-2/3} \text{K}_e^{1/3} \text{K}_{\text{A}_e}^{2/3} x^{2/3} (1-x)^{2/3} \exp \left[ \frac{2}{3} \frac{\lambda_{\text{Ce/Zr}}}{\text{RT}} x^2 + \frac{2}{3\text{RT}} (\lambda_{\text{Ce/A}_e} - \lambda_{\text{Ce/Zr}} - \lambda_{\text{Zr/A}_e}) x + \frac{2}{3\text{RT}} (\lambda_{\text{Ce/Zr}} - \lambda_{\text{Ce/A}_e}) \right] \quad (\text{A.7.12})$$

comme annoncé dans le tableau 3.13, cas  $\text{T}_{\text{Ce-Zr-A}_e}$ .



**ANNEXE 8**

**Courbes cinétiques théoriques**

Expérimentalement, nous avons accès aux surfaces spécifiques d'échantillons de cérine calcinés à 950°C, pour différentes durées, sous une atmosphère gazeuse composée de 266 Pa de vapeur d'eau, 1733 Pa de dioxyde de carbone et alternativement 17332 et 1733 Pa d'oxygène.

Nous savons que l'oxygène, à 670°C, a un effet ralentisseur sur la perte de surface de la cérine qui se traduit par une vitesse de chute de surface qui varie en  $P_{O_2}^{-1/6}$ . A partir des valeurs des surfaces expérimentales obtenues sous 1733 Pa d'oxygène, il est possible de calculer les valeurs des surfaces théoriques sous 17332 Pa d'oxygène si un effet en  $P_{O_2}^{-1/6}$  était observé sur la vitesse de chute de surface à 950°C.

En effet, les points expérimentaux de surfaces spécifiques de la cérine étant ajustés à la fonction mathématique (4.2), en se plaçant dans le repère  $S'$  ( $\tau$ ), la vitesse de chute de surface de la cérine s'exprime par la fonction (4.3) et est donc proportionnelle à  $A'$ . Si nous supposons un effet en  $P_{O_2}^{-1/6}$  sur la vitesse, nous avons également :

$$\frac{dS'}{d\tau} \propto P_{O_2}^{-1/6} \propto A' \quad (A.8.1)$$

Supposons que nous partons des valeurs des surfaces spécifiques expérimentales de la cérine sous 1733 Pa d'oxygène. Nous connaissons donc la vitesse de chute de surface sous cette pression,  $\left(\frac{dS'}{d\tau}\right)_{1733}$ , ainsi que la valeur du paramètre  $A'$ ,  $A'_{1733}$ . Il est alors aisé de calculer la valeur théorique de  $A'$  à 17332 Pa,  $A'_{17332}$ , si un effet en  $P_{O_2}^{-1/6}$  est observé sur les vitesses :

$$A'_{17332} = A'_{1733} \frac{\left(\frac{dS'}{d\tau}\right)_{17332}}{\left(\frac{dS'}{d\tau}\right)_{1733}} = A'_{1733} \left(\frac{17332}{1733}\right)^{-1/6} \quad (A.8.2)$$

D'après la relation entre  $A'$  et  $A$ , nous avons donc :

$$A_{17332} = A'_{17332} \left( \frac{S'_0}{S_0} \right)^{1/n} \quad (\text{A.8.3})$$

à partir duquel il est facile de tracer la courbe théorique cinétique à 17332 Pa d'oxygène de la cérine :

$$S(t) = S_0 (1 + A_{17332} t)^n \quad (\text{A.8.4})$$

$S_0$  et  $n$  sont données dans le tableau 4.2.

Ainsi, nous obtenons la courbe théorique cinétique tracée sur la figure 4.4.



## ANNEXE 9

### Valeurs relatives des flux de diffusion

*Dans cette annexe, nous justifions l'emploi d'un flux mixte de diffusion pour rendre compte de la vitesse expérimentale de chute de surface spécifique des solutions solides de zirconium dans la cérine.*



A partir des relations (4.29) et (4.30), nous pouvons évaluer le rapport  $\frac{J_{V_{Ce}}}{J_O}$  en fonction de la concentration en zirconium,  $x$  :

$$\frac{J_{V_{Ce}}}{J_O} = m_5(1-x)^{-2} x^{-2} \left( 1 + m_4 x \exp \left[ \frac{3}{2} q_1 x + \frac{3}{2} q_3 \right] \right) \exp[-3q_2 x^2 - 3q_1 x - 3q_3] \quad (A.8.1)$$

Les paramètres  $m_4$ ,  $m_5$  et  $q_i$  sont définis dans le tableau 4.4. Connaissant leurs valeurs (tableau 4.7), il est possible de tracer l'évolution de ce rapport en fonction de  $x$  (figure A.8.1).

Nous constatons que trois domaines distincts de concentration en zirconium apparaissent :

- $0 \leq x \leq 0,14$  : le flux de diffusion des lacunes de cérium est très nettement inférieur à celui des lacunes d'oxygène. Dans les solutions solides à faible concentration en zirconium ( $x < 0,14$ ), le mécanisme de grossissement dans le cas d'une étape limitante de diffusion des lacunes de cérium suffit pour rendre compte des variations de la vitesse expérimentale avec la concentration en zirconium. Nous retrouvons ainsi les résultats de Prin et coll. [7-10] sur la cérine dopée faiblement par les ions zirconium.
- $0,14 \leq x \leq 0,20$  : les flux de diffusion des lacunes de cérium et d'oxygène sont du même ordre de grandeur. La cinétique mixte de diffusion se justifie donc.
- $0,20 \leq x \leq 0,36$  : le flux de diffusion des lacunes d'oxygène est inférieur à celui des lacunes de cérium. L'étape limitante du processus de perte de surface est alors la diffusion des lacunes d'oxygène.

Ainsi, la cinétique mixte de diffusion lacunes de cérium-lacunes d'oxygène se justifie dans notre étude.

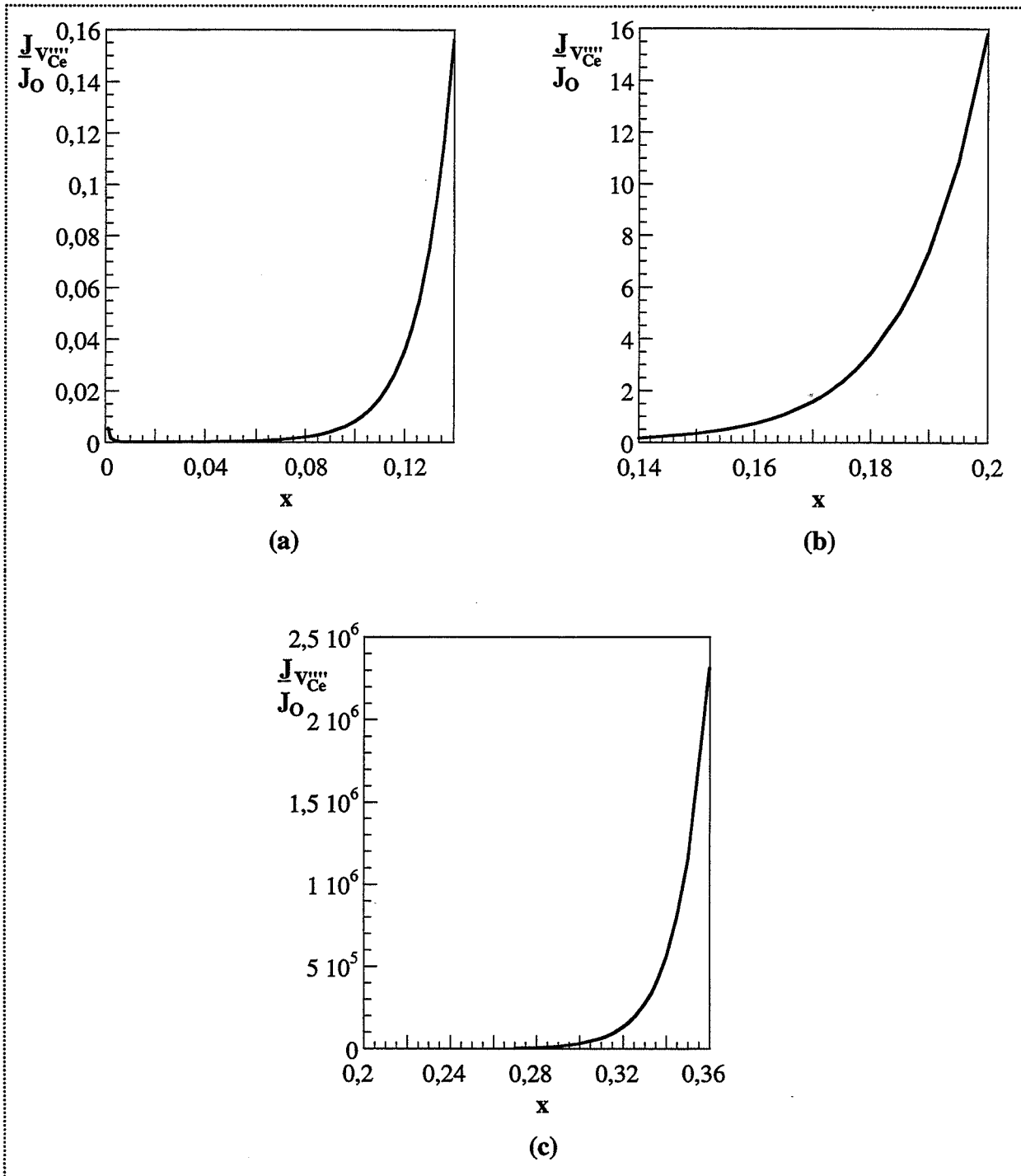


Figure A.8.1 : évolution du rapport du flux de diffusion des lacunes de cérium et de celui des lacunes d'oxygène avec la concentration en zirconium :  $0 \leq x \leq 0,14$  (a),  $0,14 \leq x \leq 0,20$  (b) et  $x \geq 0,20$  (c).





Nom : Catherine JANVIER

Titre : SOLUTIONS SOLIDES DE ZIRCONIUM DANS LA CERINE : MODELE  
THERMODYNAMIQUE ET STABILITE THERMIQUE A HAUTE  
TEMPERATURE

Spécialité : Génie des Procédés

Mots clés : Solutions solides de zirconium dans la cérine  
Défauts ponctuels  
Equilibres dioxygène-oxydes  
Stabilité thermique  
Modèle cinétique  
Modèle thermodynamique  
Solution strictement régulière

**Résumé :**

Les équilibres oxydes-dioxygène gazeux ainsi que la stabilité thermique texturale de six solutions solides de zirconium dans la cérine,  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ , ( $0 < x \leq 0,36$ ) ont été étudiés.

L'étude des équilibres entre les solutions solides et le dioxygène gazeux par thermogravimétrie à 600°C a montré que celles-ci n'ont pas un comportement idéal. Un modèle thermodynamique simple de solution strictement régulière pseudo-ternaire faisant intervenir les défauts ponctuels des solutions permet de les décrire au mieux. Il devient alors possible de connaître les variations des concentrations en défauts ponctuels des solutions en fonction de la température, de la pression en oxygène et de la concentration en zirconium.

L'étude cinétique, par calcination à 950°C des solutions solides, de la chute de surface spécifique, a révélé sur la courbe de vitesse de chute de surface des solutions en fonction de la concentration en zirconium, un minimum ( $0 < x < 0,09$ ) puis un maximum ( $0,14 < x < 0,19$ ) de vitesse. L'oxygène n'a pas d'influence visible sur cette vitesse. Un mécanisme de grossissement de grains, analogue à celui de la cérine, a été proposé pour interpréter les variations de la vitesse de chute de surface spécifique en fonction de la concentration en zirconium, les solutions solides étant décrites par le modèle thermodynamique pseudo-ternaire et la vitesse du processus étant déterminée par un régime mixte de diffusion des lacunes de cérium et d'oxygène.