

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

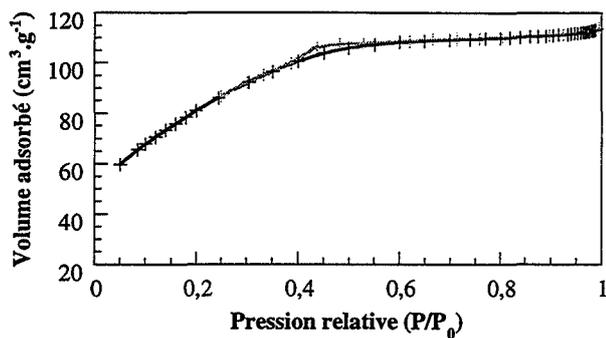
Les isothermes d'adsorption-désorption de la cérine et des solutions solides initiales ont été déterminées à la température d'ébullition de l'azote (-196°C) (annexe 1). A partir de ces isothermes, en utilisant diverses méthodes de traitement (annexe 2), nous avons caractérisé le type de porosité de chacun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

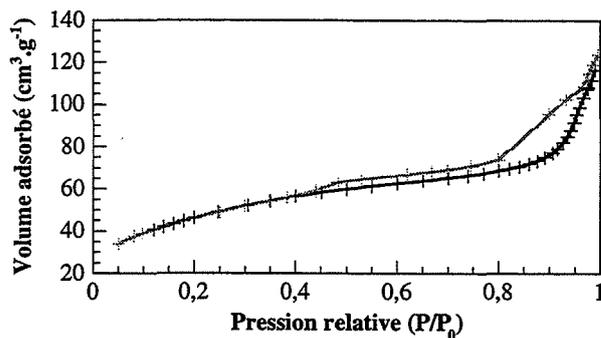
Les isothermes ainsi que les diagrammes α et les distributions du volume poreux en fonction de la taille des pores sont présentés sur les figures 2.1 à 2.3 respectivement.

Les diagrammes α (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_{α} , 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 α inférieur à α_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.

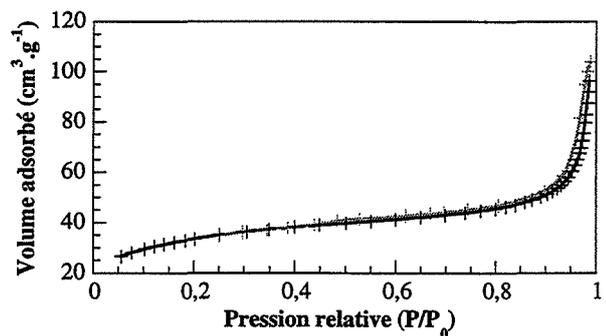
La présence de microporosité dans les oxydes est confirmée par l'étude des isothermes (figure 2.1). En effet, le volume adsorbé pour de faible pression relative ($P/P_0 < 0,1$) est important : 60 cm³.g⁻¹ pour la cérine (figure 2.1a) et environ 30 à 40 cm³.g⁻¹ pour les solutions solides.



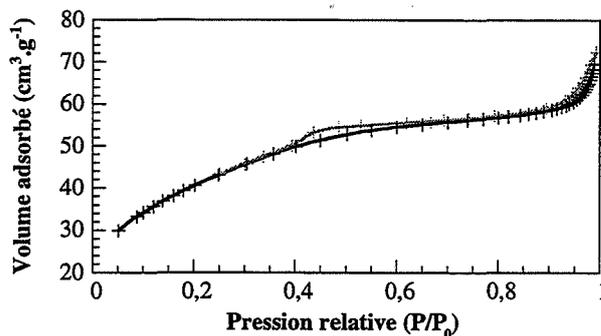
2.1a



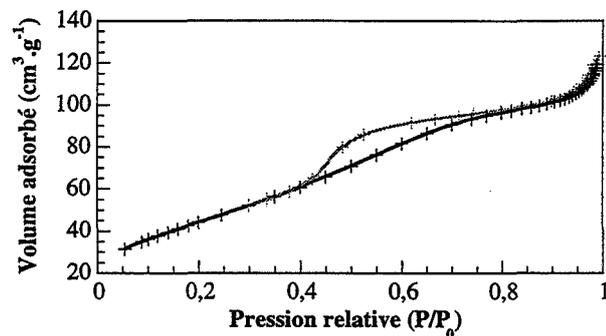
2.1b



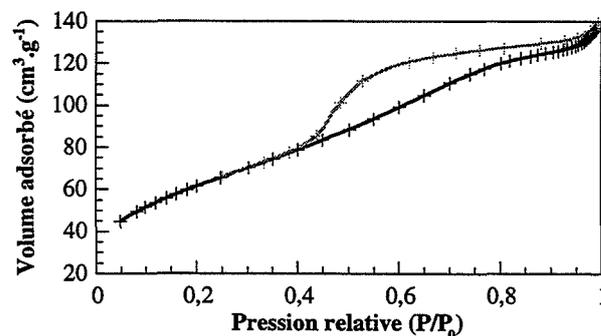
2.1c



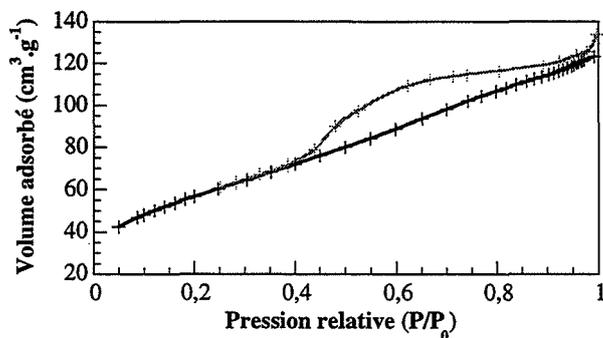
2.1d



2.1e

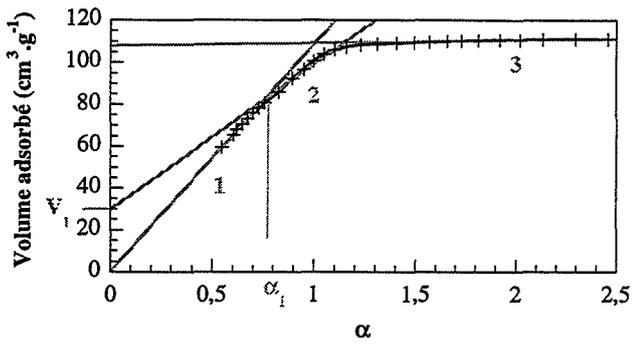


2.1f

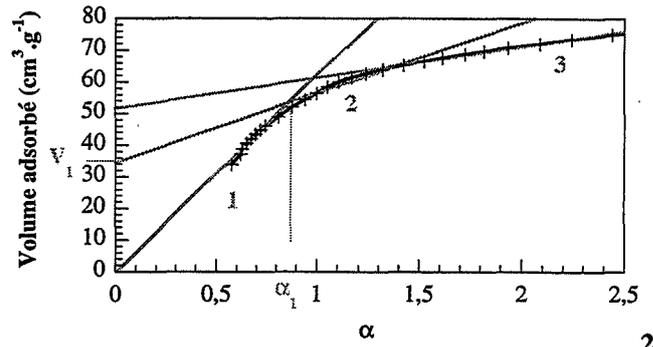


2.1g

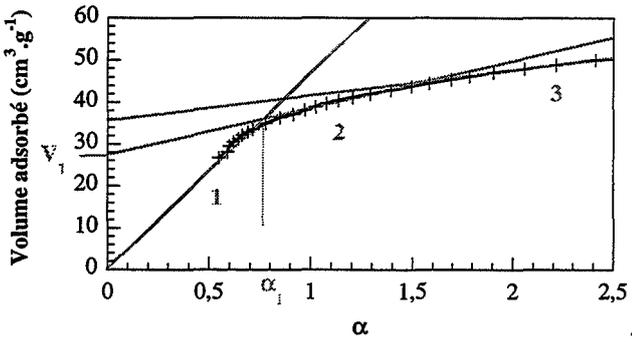
Figure 2.1 : isothermes d'adsorption-désorption de la cérine (a) et des solutions 0,09 (b), 0,14 (c), 0,19 (d), 0,25 (e), 0,32 (f) et 0,36 (g) initiales.



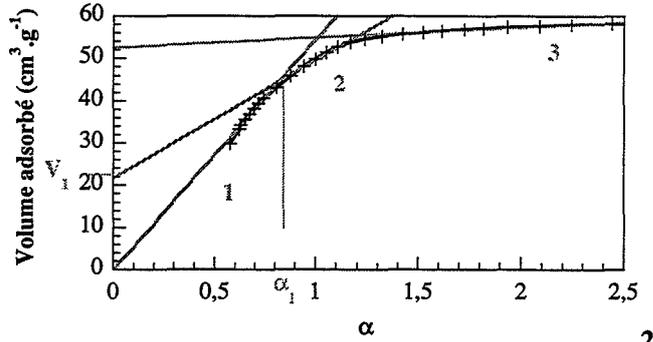
2.2a



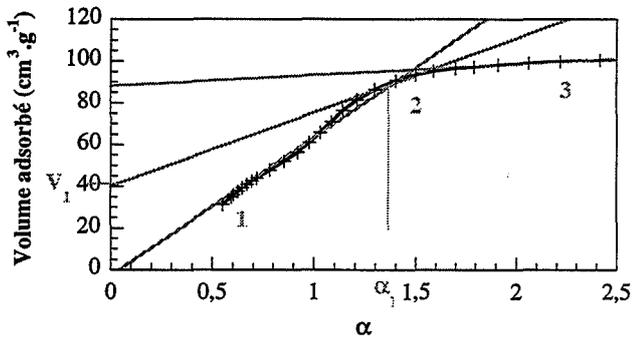
2.2b



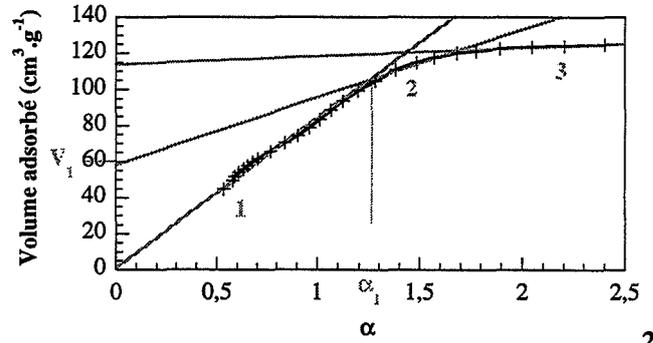
2.2c



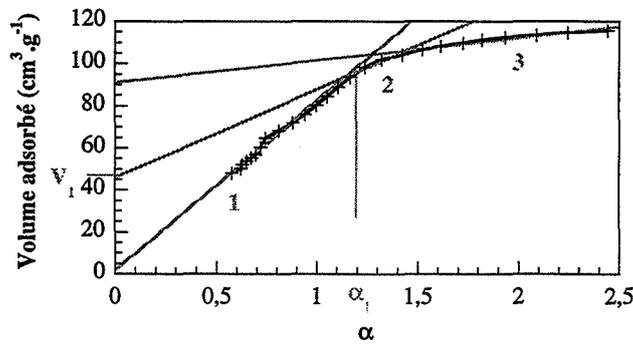
2.2d



2.2e

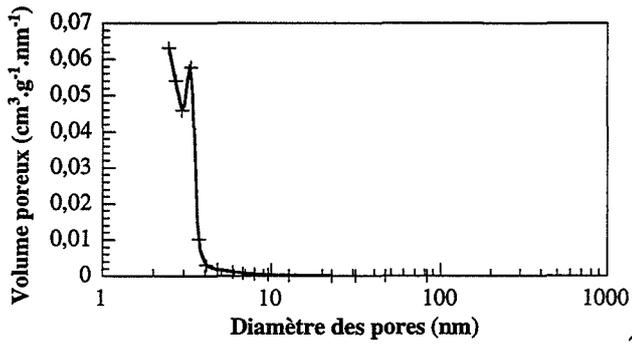


2.2f

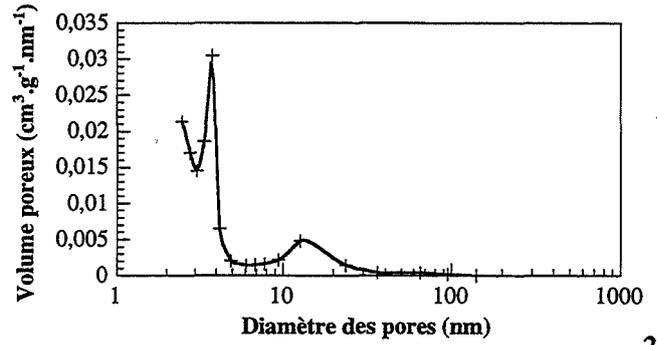


2.2g

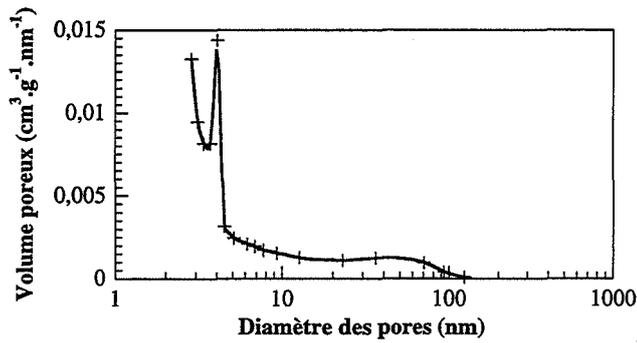
Figure 2.2 : diagrammes α de la cérine (a) et des solutions 0,09 (b), 0,14 (c), 0,19 (d), 0,25 (e), 0,32 (f) et 0,36 (g) initiales.



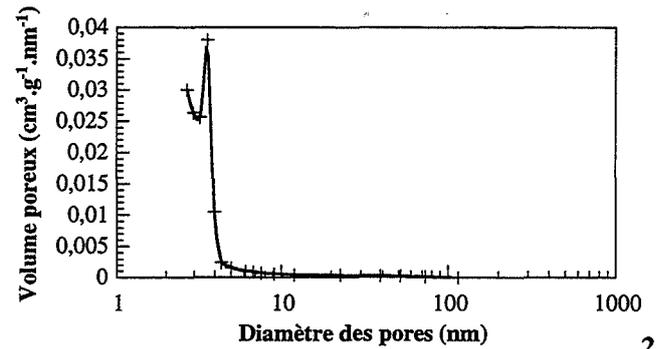
2.3a



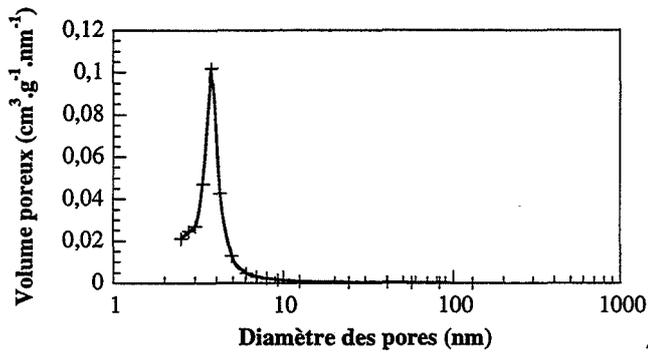
2.3b



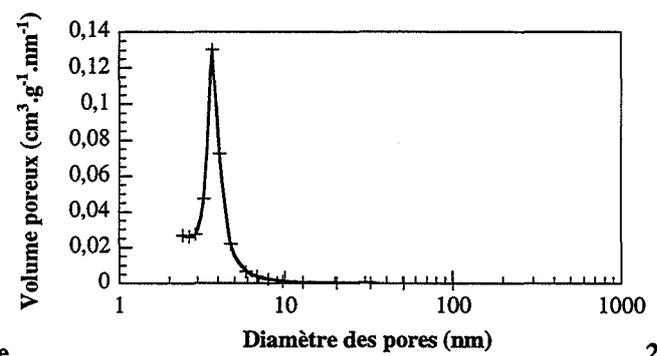
2.3c



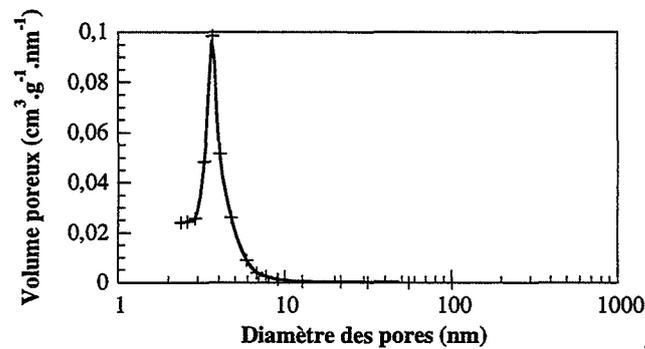
2.3d



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_{α} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	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 α , 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.

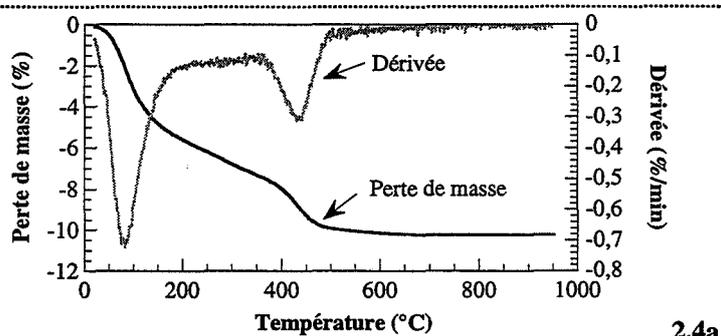
La vapeur d'eau se dégage à partir de 100°C (figure 2.4b). Le départ continu observé à partir de cette température n'est pas significatif et est vraisemblablement dû à la condensation de la vapeur d'eau dans le capillaire reliant la thermobalance au spectromètre de masse. Le dioxyde de carbone se dégage 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

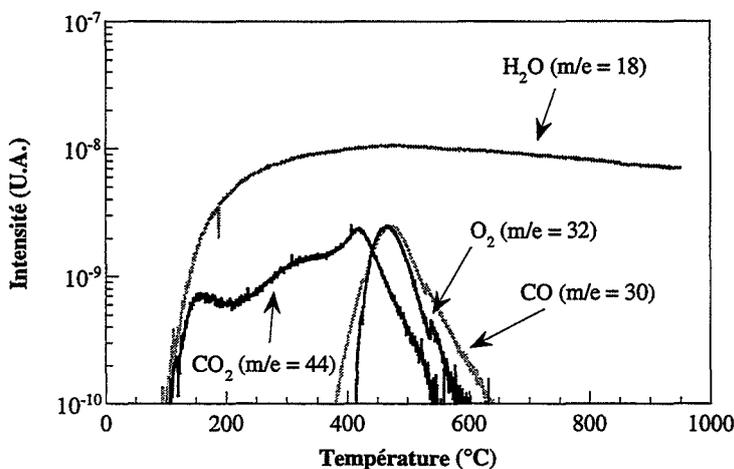
vapeur d'eau tandis que celle à 420°C (2 %) correspond au départ des ions nitrates (figure 2.4a). La perte de masse continue entre 100 et 420°C (3 %) peut être assimilée au dégagement du dioxyde de carbone (figure 2.4a).

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.

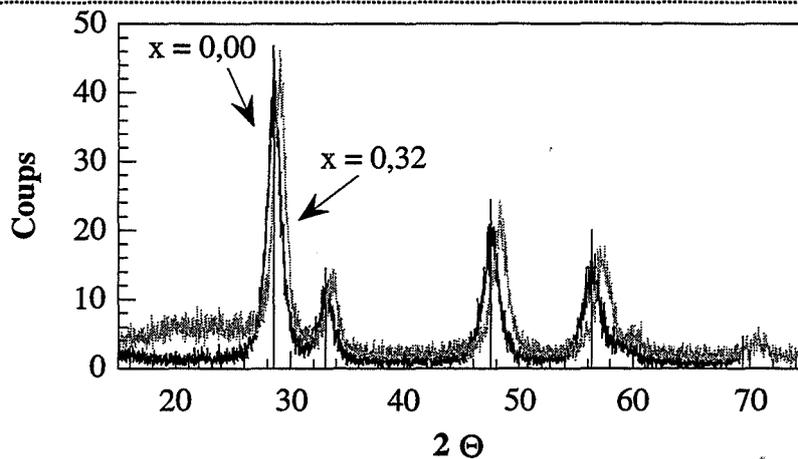
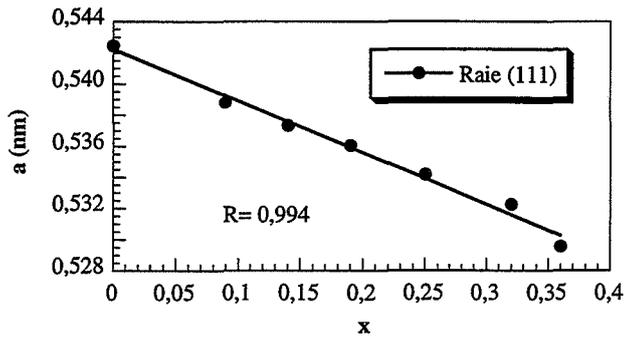


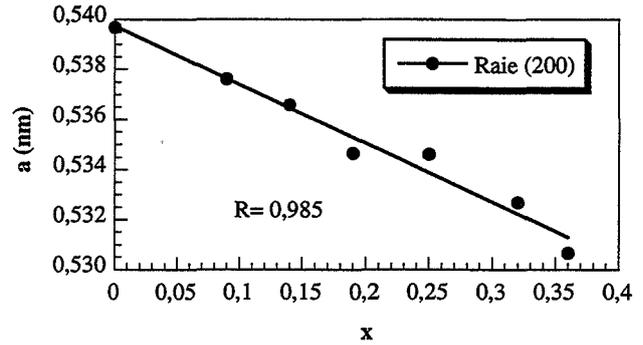
Figure 2.5 : clichés de diffraction X de la cérine ($x = 0,00$) et de la solution 0,32 ($x = 0,32$) après calcination à 650°C .

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.

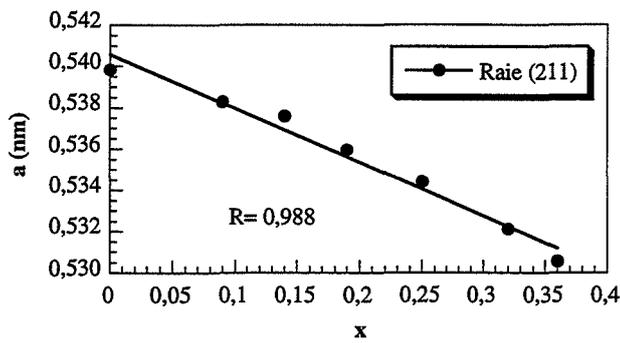
La masse volumique des poudres précalcinées, utile dans la suite de cette étude, est calculée à partir de leur paramètre de maille (annexe 1). Pour chaque produit, cette valeur est indiquée dans le tableau 2.2.



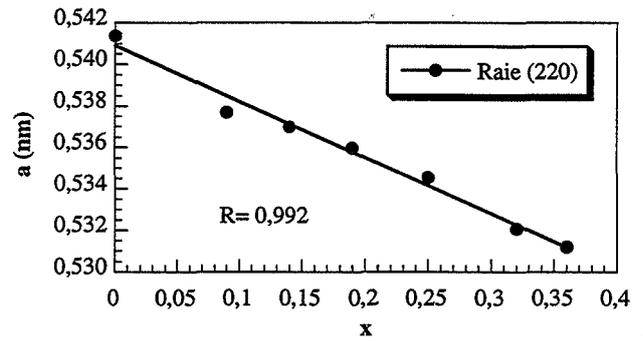
2.6a



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 ρ ($g.cm^{-3}$)
$x = 0,00$	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 α 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 α (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_{α} , 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 α 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.

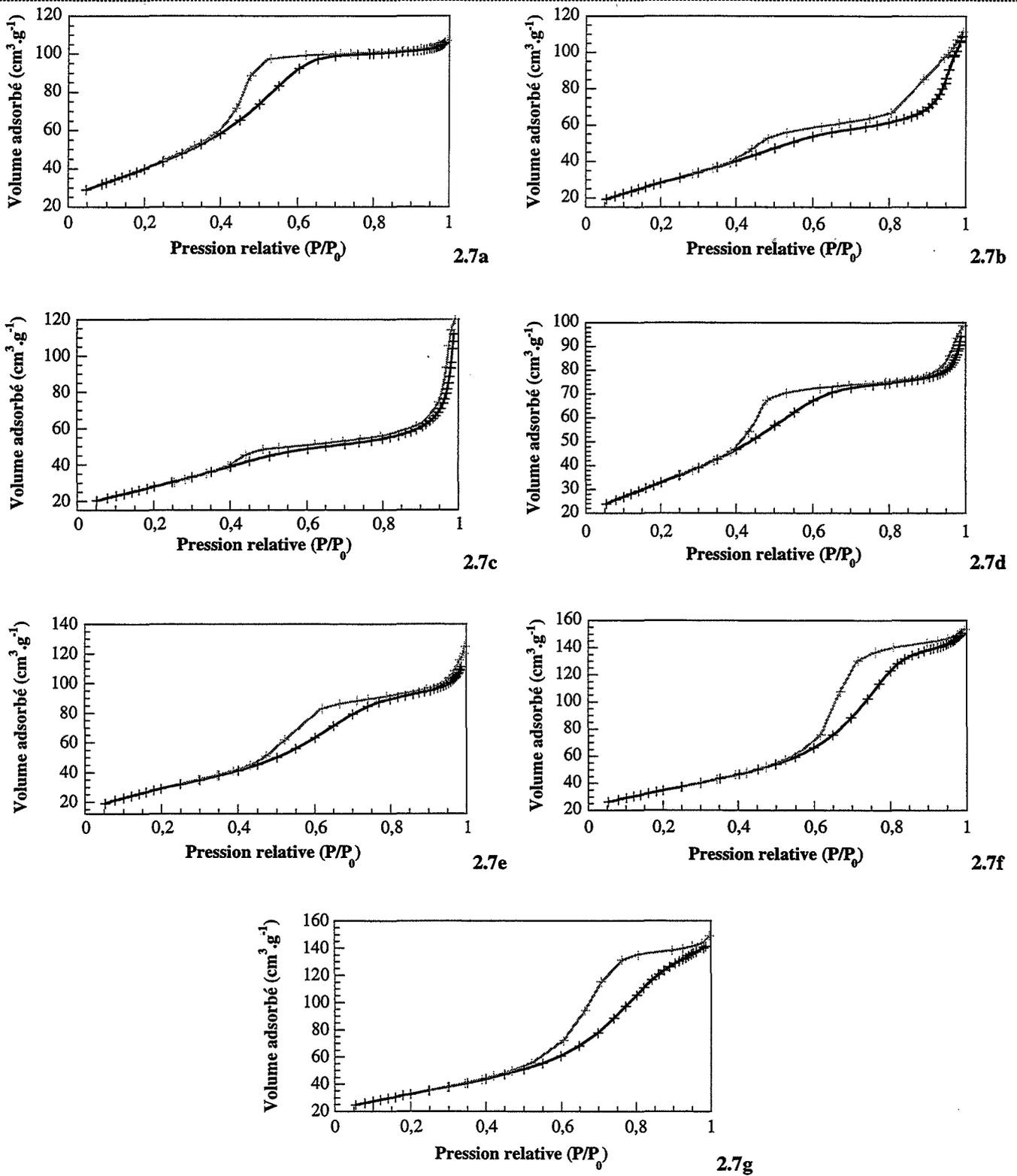
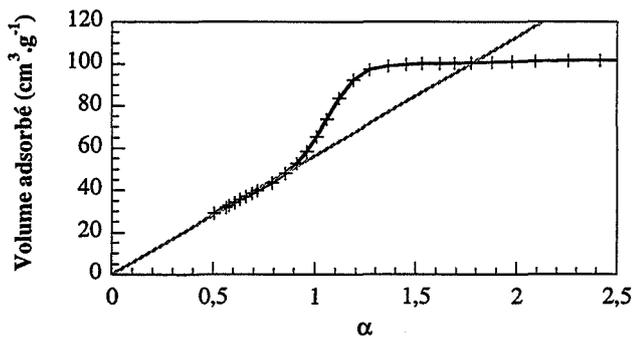
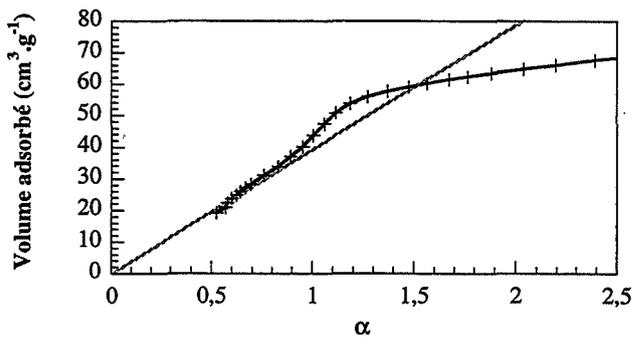


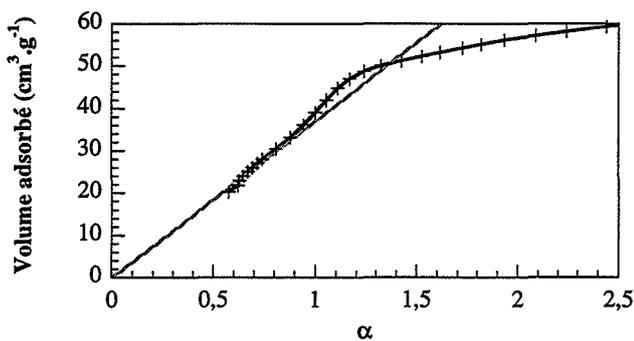
Figure 2.7 : isothermes d'adsorption-désorption de la cérine (a) et des solutions 0,09 (b), 0,14 (c), 0,19 (d), 0,25 (e), 0,32 (f) et 0,36 (g) précalcinées.



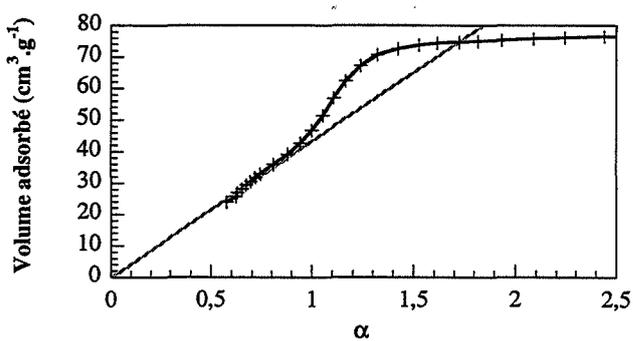
2.8a



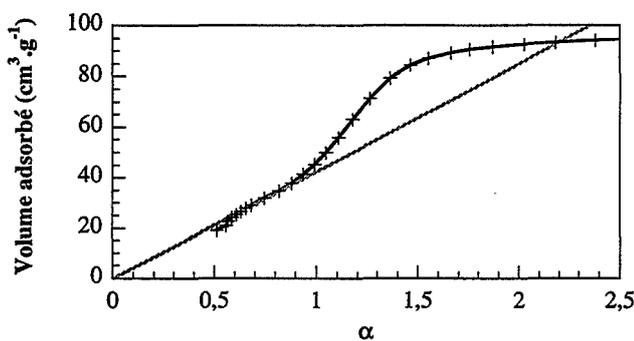
2.8b



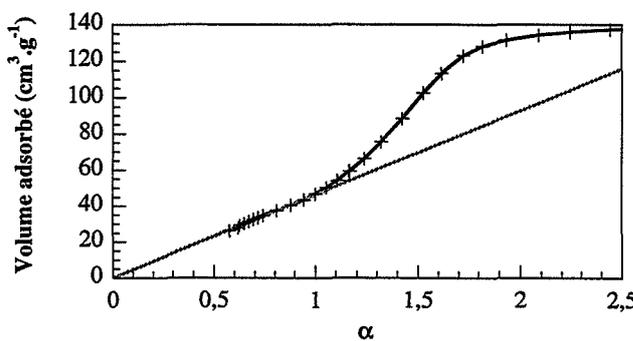
2.8c



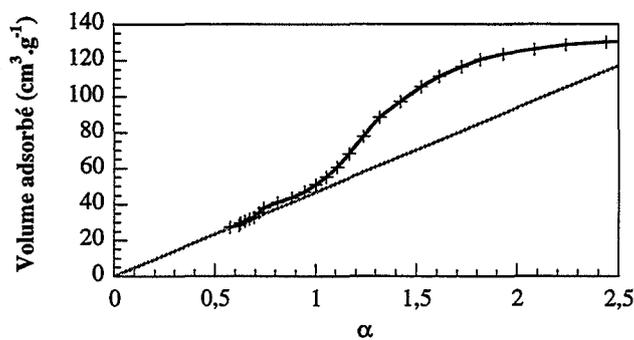
2.8d



2.8e

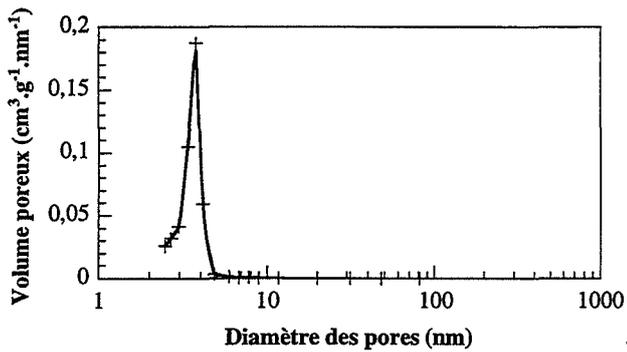


2.8f

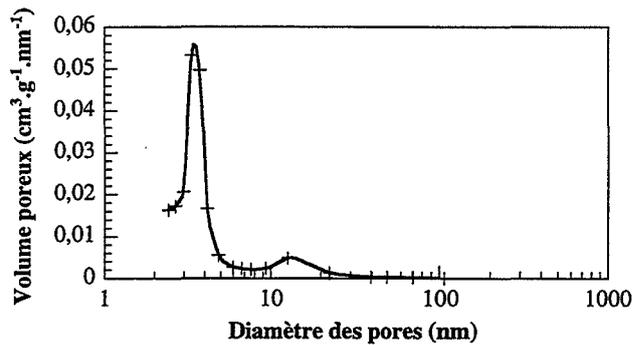


2.8g

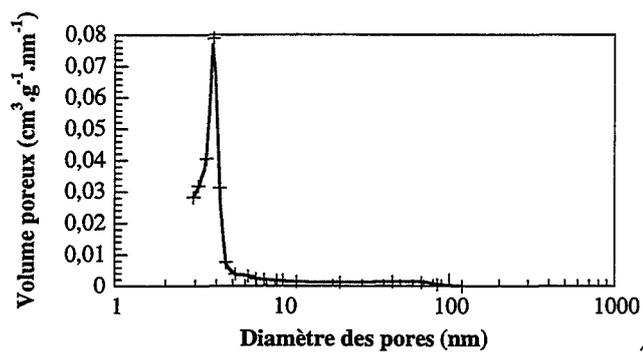
Figure 2.8 : diagrammes α de la cérine (a) et des solutions 0,09 (b), 0,14 (c), 0,19 (d), 0,25 (e), 0,32 (f) et 0,36 (g) précalcinées.



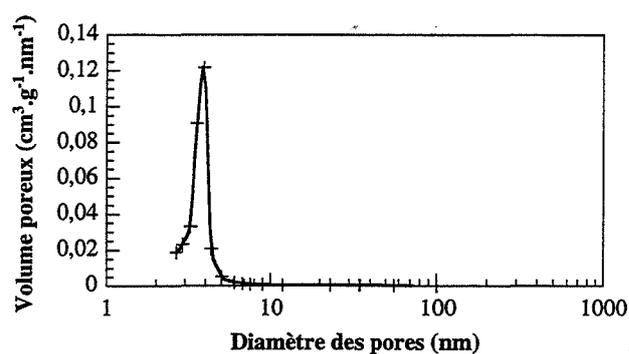
2.9a



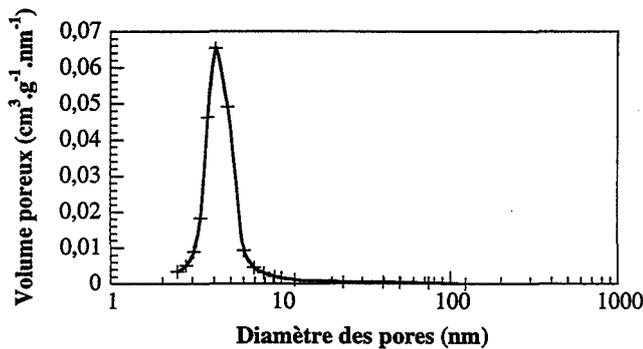
2.9b



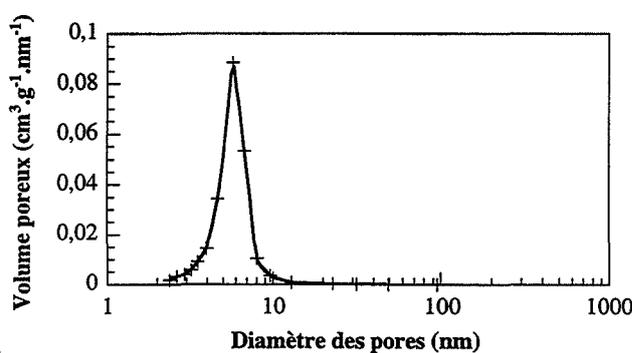
2.9c



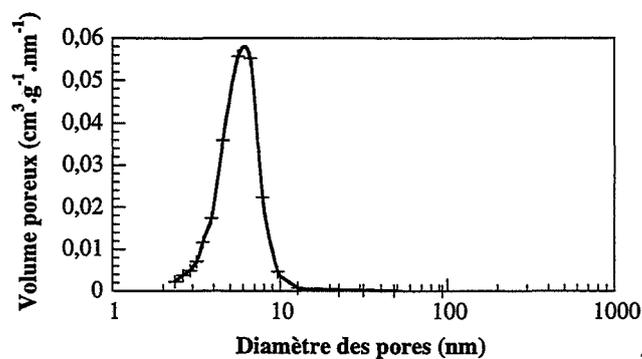
2.9d



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_α ($m^2 \cdot g^{-1}$)	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 α , 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 ($m^2 \cdot g^{-1}$),

ρ : 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.

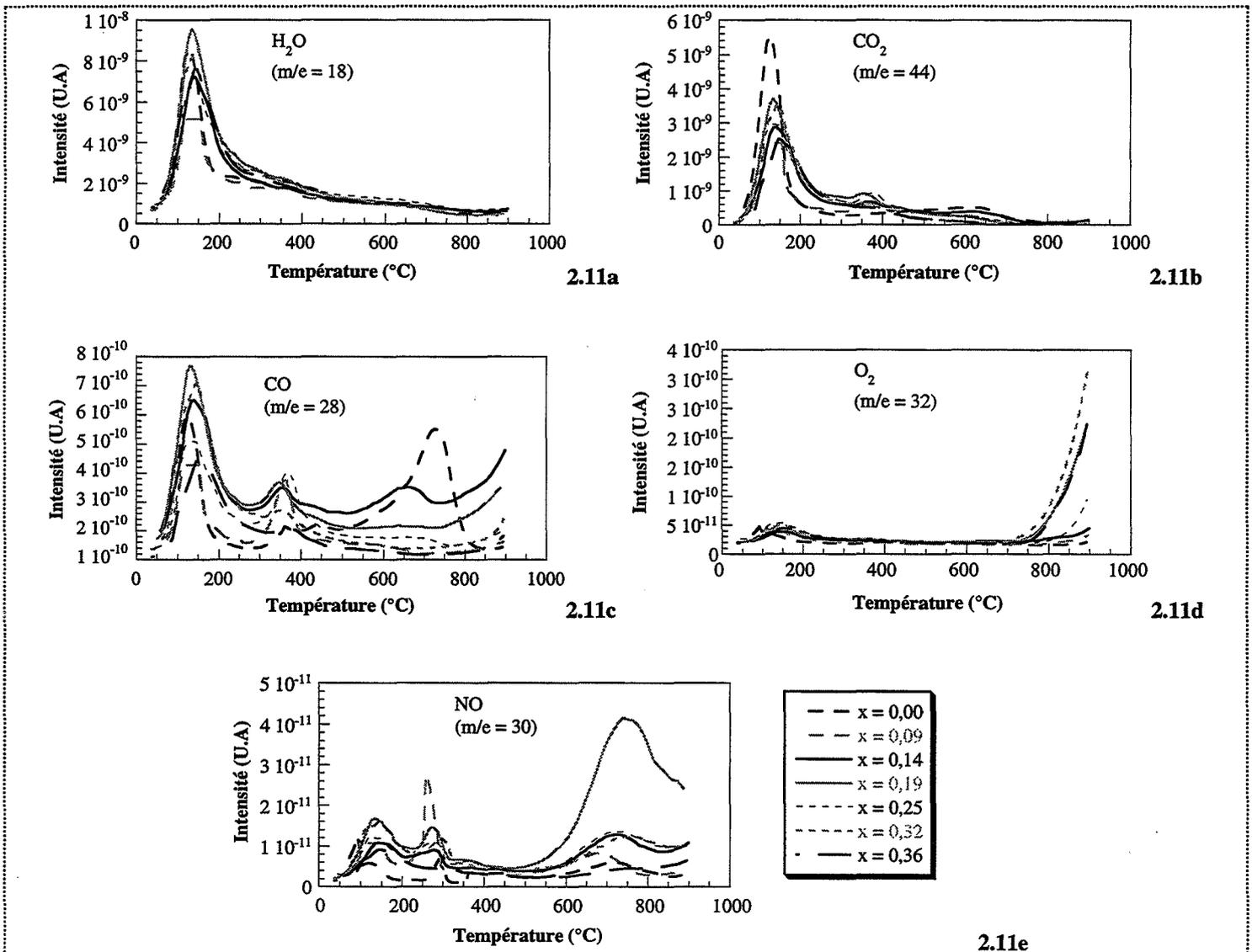
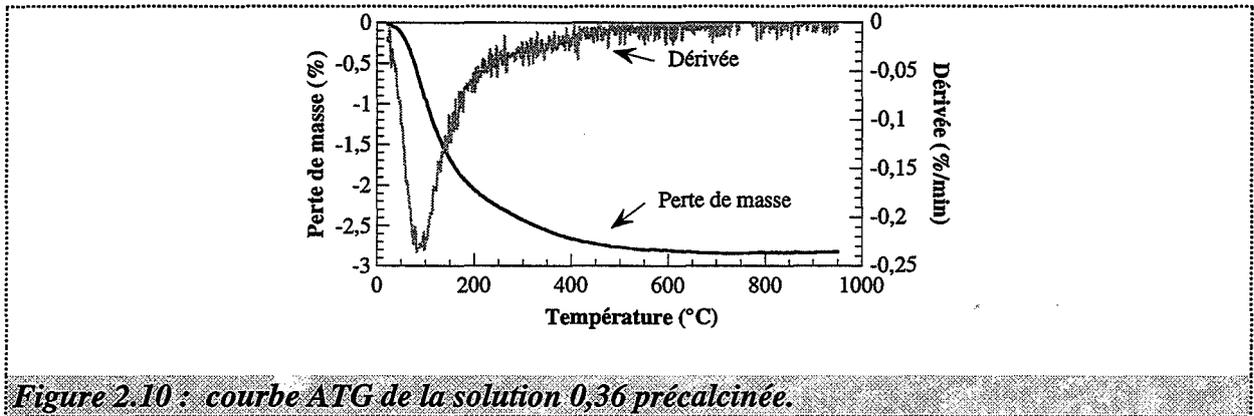


Figure 2.11 : spectres de thermodésorption des produits précalcinés : vapeur d'eau (a), dioxyde (b) et monoxyde de carbone (c), dioxygène (d) et monoxyde d'azote (e).

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

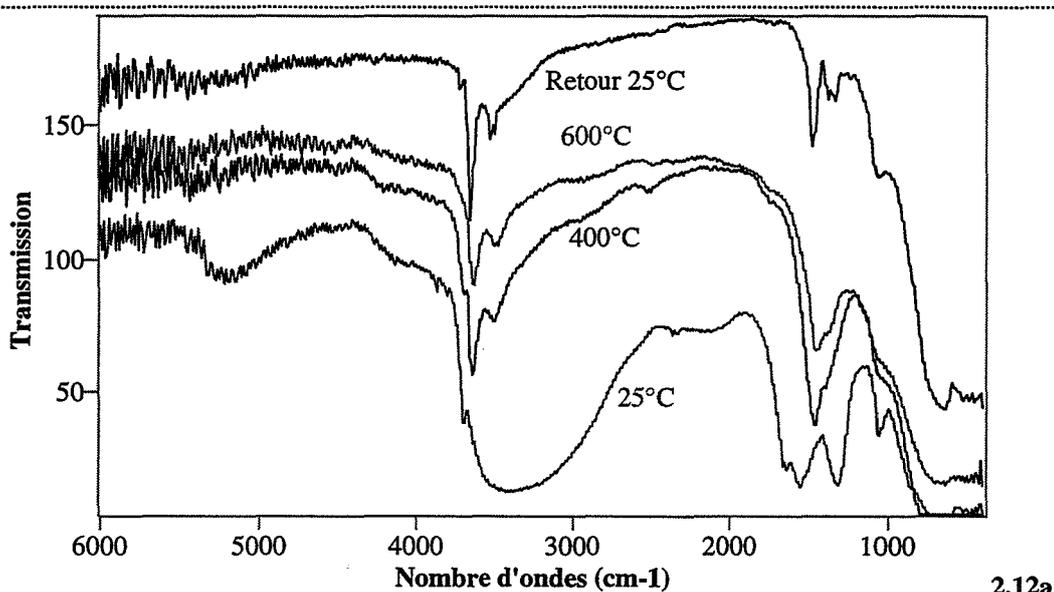
Les spectres infrarouge des poudres précalcinées à 650°C ont été obtenus sous circulation d'hélium, le spectromètre étant équipé d'une cellule haute température, ce qui permet d'avoir les spectres de réflexion diffuse de la température ambiante jusqu'à 800°C (annexe 1).

Les figures 2.12 donnent pour deux produits, les spectres complets en réflexion diffuse de 6000 à 500 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 cm^{-1} . Pour chaque produit, quatre spectres sont représentés :

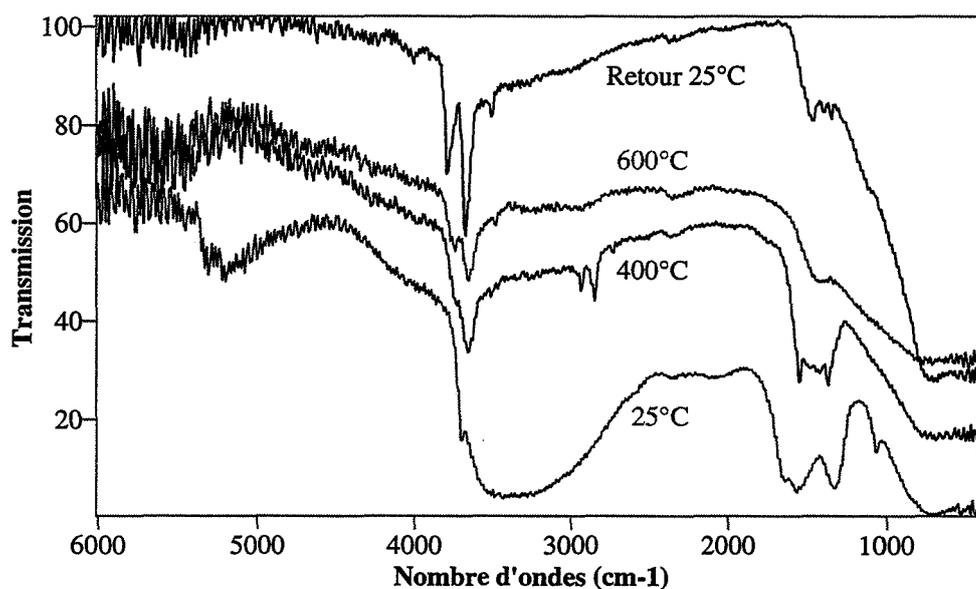
- celui obtenu à température ambiante (25°C),
- ceux obtenus après 15 minutes sous balayage d'hélium à 400 et 600°C,
- celui obtenu après refroidissement de la cellule, à température ambiante, appelé « retour à 25°C ».

Nous constatons que les produits précalcinés à 650°C présentent, à 25°C, une large bande [3800-2500] 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] 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

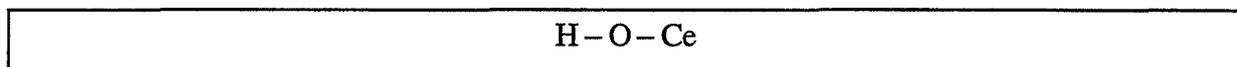


2.12b

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 cm^{-1} .

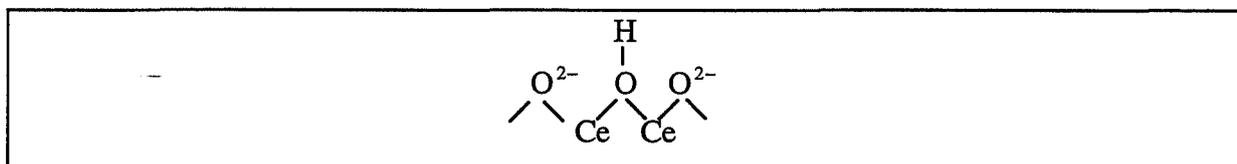
Des études sur la cérine en spectroscopie infrarouge ont révélé quatre formes d'hydroxydes adsorbés à la surface du dioxyde de cérium [60] :

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

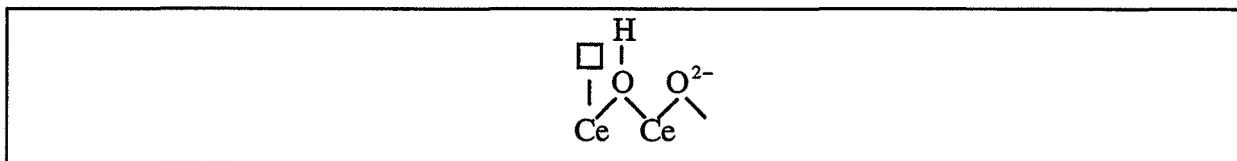


☛ **Type II** :

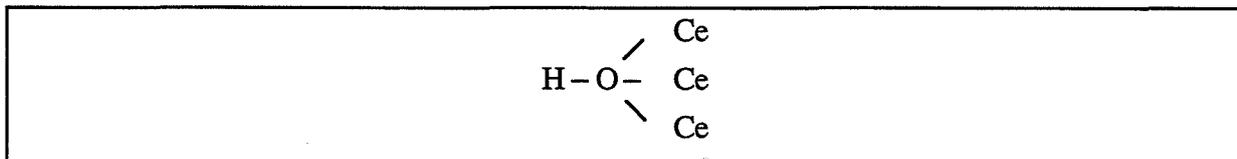
A : bande vers $3650\text{-}3660\text{ cm}^{-1}$:



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



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



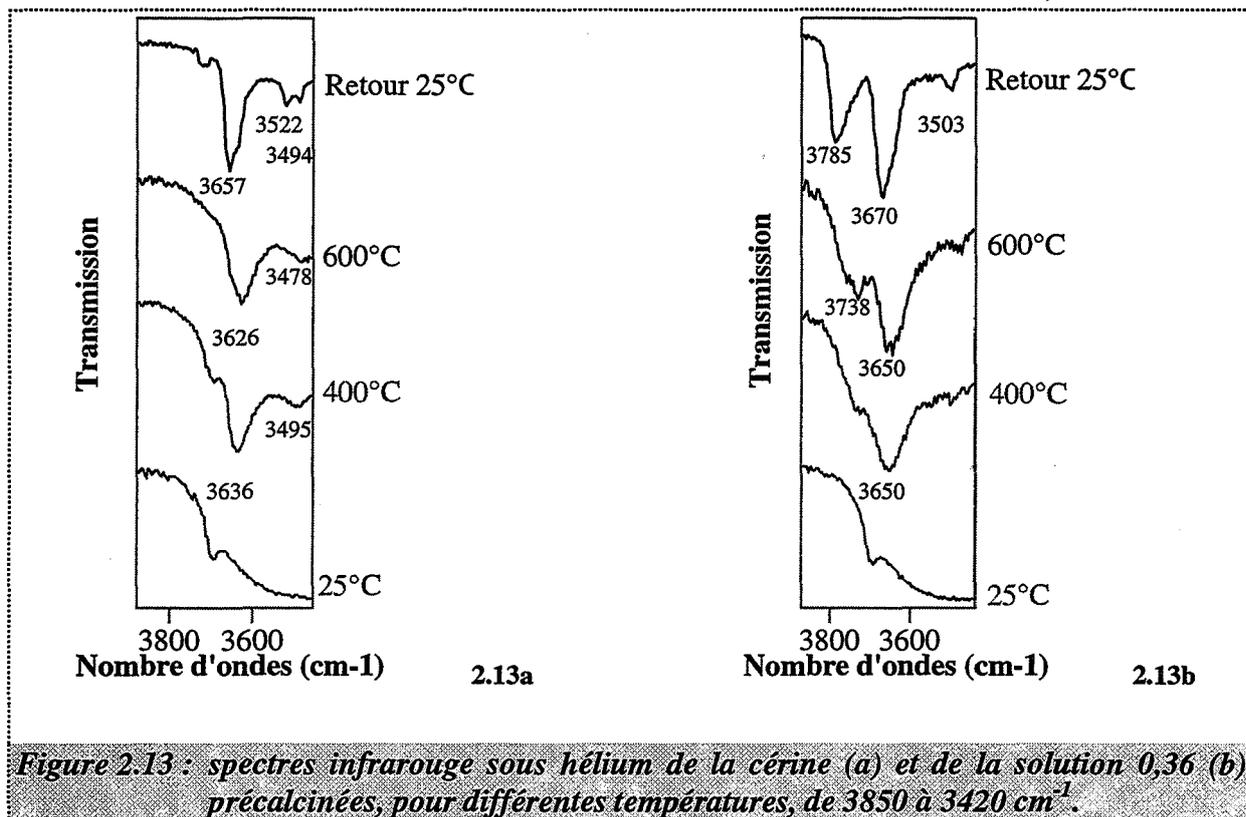


Figure 2.13 : spectres infrarouge sous hélium de la cérine (a) et de la solution 0,36 (b) précalcinées, pour différentes températures, de 3850 à 3420 cm^{-1} .

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 cm^{-1} ,
- type II (A et B), bande vers 3725 cm^{-1} ,
- type III, bande vers 3664-3680 cm^{-1} .

Dans notre cas, la cérine à température ambiante contient avant tout des hydroxydes de type IIA (bande à 3657 cm^{-1}) ainsi que de type III (bandes à 3522 et 3494 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 cm^{-1} à 400°C et 3626 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 cm^{-1} attribuable à des hydroxydes de type II formés avec les ions cérium 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 cm^{-1}) pouvant influencer sur la position de la bande observée. Une faible bande vers 3503 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 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 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 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 cm^{-1} , elle passe à 3650 cm^{-1} à 400°C et 600°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 précalcinées. 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.

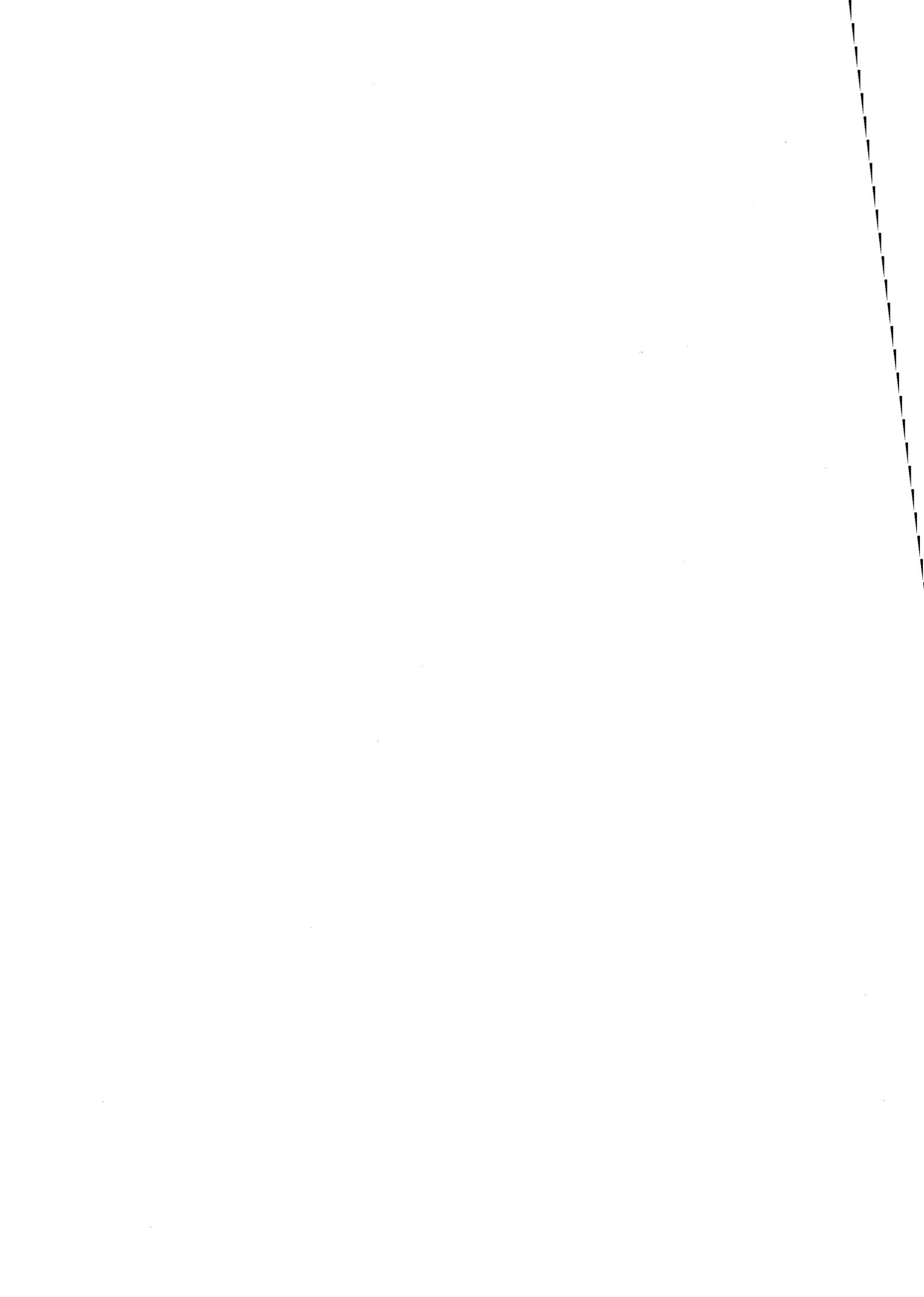
III. Conclusion du chapitre

La précalcination à 650°C des poudres initiales élimine la microporosité et les impuretés nitrates.

Les solutions solides précalcinées 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 10⁻⁸ » 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.

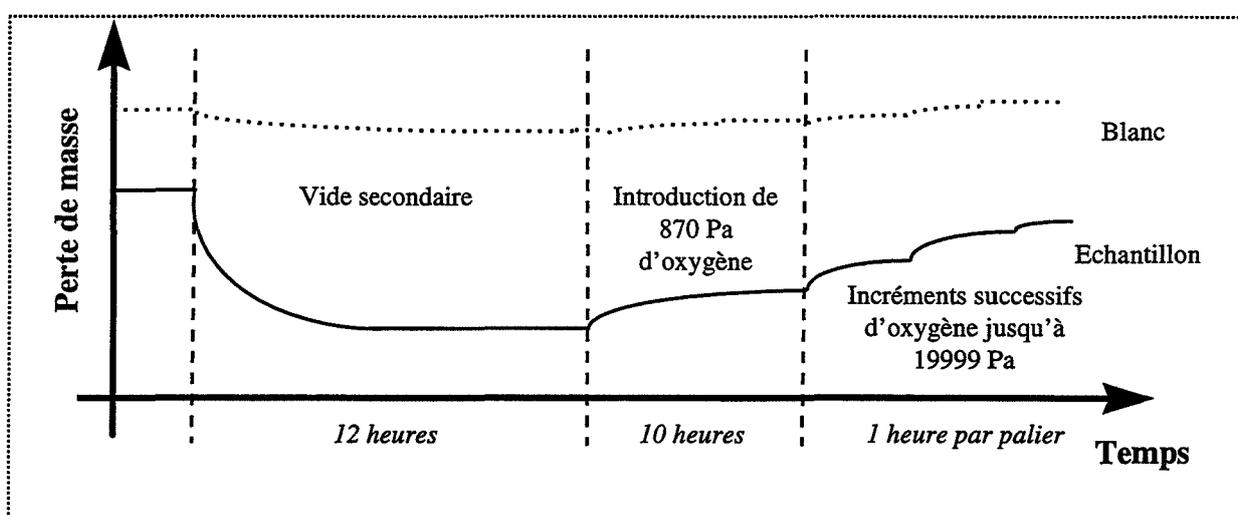


Figure 3.1 : schéma du protocole expérimental de l'étude de l'équilibre entre les oxydes et le dioxygène.

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°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, Δm (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) :

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

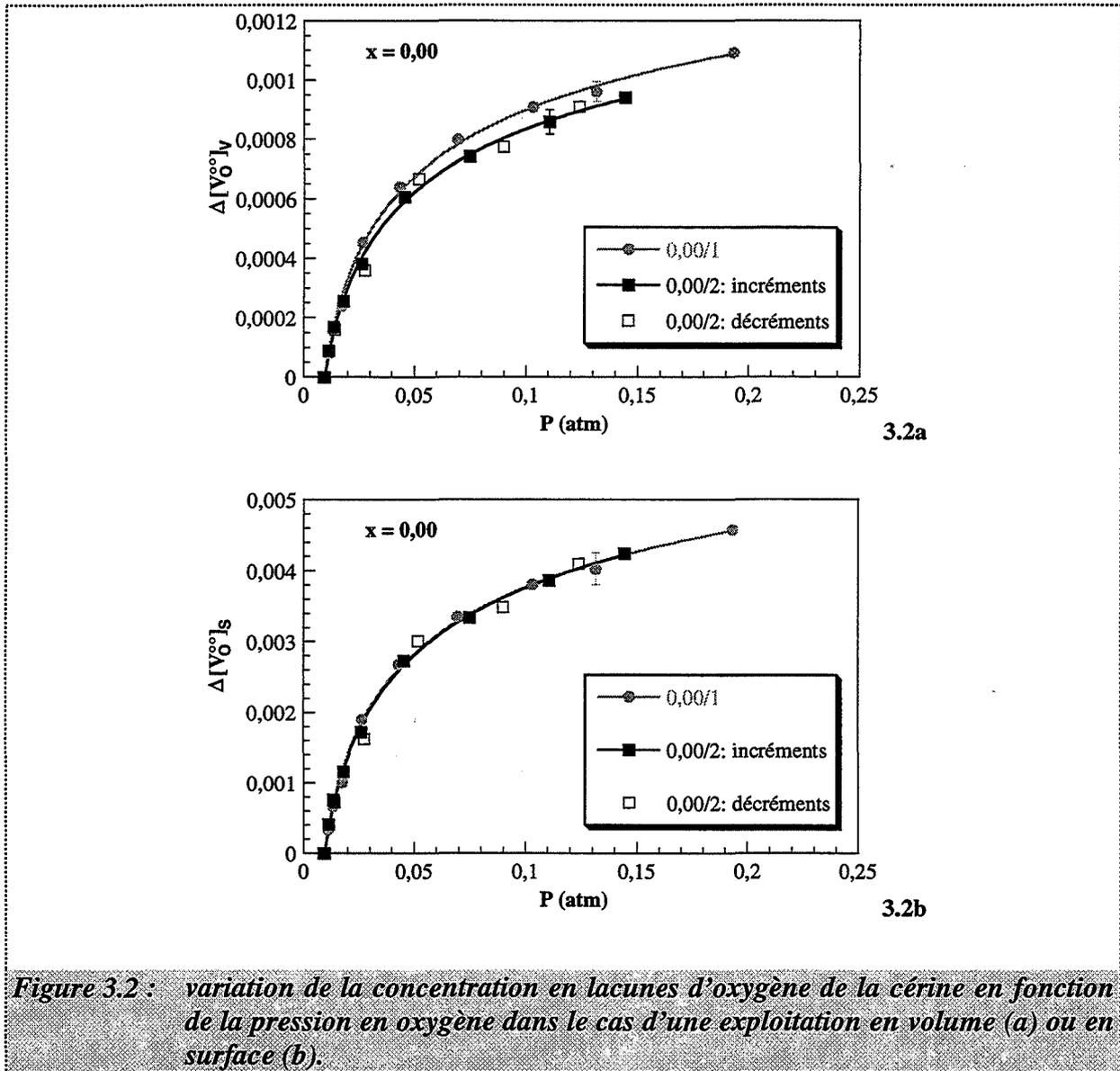
avec : O_s : nombre de sites oxygène à la surface de l'échantillon,
 N : nombre d'Avogadro.

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°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 α et β 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
α	0,00119	0,00113
β	5,80	5,83
R	0,9992	0,9993
α_{moyen}	0,00116	

3.1a

	Echantillon 1	Echantillon 2
α	0,00500	0,00510
β	5,80	5,83
R	0,9992	0,9993
α_{moyen}	0,00505	

3.1b

Tableau 3.1 : valeurs des paramètres d'ajustement α et β 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 décréments 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 β de l'ordre de 5,8 (tableau 3.1). L'approximation de Brouwer permet de trouver uniquement des valeurs entières pour β , comme le montre la relation (3.5) où β 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 α 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.