



**République Algérienne Démocratique populaire**

**Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche scientifique  
Université Mohamed Khider Biskra**

**Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie  
Département des Sciences de la matière**

N° d'ordre

## **Mémoire**

Présenté pour obtenir  
**Le diplôme de Magister en CHIMIE**

**Option : Chimie du solide**

Par

**AOUISSI Mohamed Lamine**

**Élaboration, caractérisation et étude catalytique de  
nouvelles phases de matériaux mixtes à base de cérium**

Devant le jury composé de :

<b>Mr. Belaidi SALAH</b>	<b>Professeur</b>	<b>Président</b>	<b>U.Biskra</b>
<b>Mr. Barkat DJAMEL</b>	<b>Professeur</b>	<b>Examineur</b>	<b>U.Biskra</b>
<b>Mr. Omari MAHMOUD</b>	<b>Professeur</b>	<b>Examineur</b>	<b>U.Biskra</b>
<b>Mr. Gherib ABDELAZIZ</b>	<b>M.C.A</b>	<b>Rapporteur</b>	<b>U.Laghouat</b>

**Année universitaire 2014-2015**

# Table des matières

	<b>Page</b>
Introduction générale . . . . .	1
<b>Références</b>	<b>3</b>
<b>Chapitre I</b>	<b>4</b>
<b>I Introduction bibliographique</b>	<b>4</b>
I.1 Introduction . . . . .	4
I.2 La thermodynamique de système Cérium-Oxygène . . . . .	5
I.2.1 Système cérium-oxygène Ce-O . . . . .	5
I.2.2 Diagramme de phase de Ce-O . . . . .	5
I.3 L'oxyde de cérium CeO <sub>2</sub> . . . . .	7
I.3.1 Propriétés structurales . . . . .	7
I.3.2 Propriétés physiques . . . . .	8
I.3.3 Propriétés catalytiques . . . . .	8
I.4 Les défauts dans la structure fluorite de CeO <sub>2</sub> . . . . .	8
I.4.1 Les défauts intrinsèques . . . . .	9
I.4.2 Les défauts extrinsèques . . . . .	10
I.4.2.1 Les solutions solides à base de cérium . . . . .	11
I.5 Le CeO <sub>2</sub> un matériau de stockage d'oxygène . . . . .	14
I.6 Différentes méthodes de synthèse des oxydes mixtes à base de cérium . . . . .	15
I.6.1 La méthode céramique . . . . .	15
I.6.2 La méthode de Co-précipitation . . . . .	16
I.6.3 Le procédé sol-gel . . . . .	17
I.6.3.1 La méthode de Pechini . . . . .	17
I.6.3.2 La méthode citrate . . . . .	18

I.6.4	La méthode hydrothermale . . . . .	19
I.6.5	La méthode de combustion . . . . .	20
I.6.6	La méthode des microémulsions . . . . .	22
I.7	Applications des oxydes mixtes à base de cérium . . . . .	24
I.7.1	Catalyseur . . . . .	24
I.7.2	Electrolyte solide . . . . .	25
I.7.3	Décoloration des verres . . . . .	26
I.7.4	Abrasive . . . . .	27
I.7.5	Filtre ultraviolet . . . . .	27
I.7.6	Antioxydant . . . . .	27
<b>Références</b>		<b>28</b>
<b>Chapitre II</b>		<b>33</b>
<b>II Techniques de caractérisation</b>		<b>33</b>
II.1	Introduction . . . . .	33
II.2	La diffraction des Rayons X . . . . .	35
II.2.1	Historique . . . . .	35
II.2.2	La production de rayons X . . . . .	36
II.2.3	Préparation des échantillons . . . . .	38
II.2.4	loi de Bragg . . . . .	39
II.2.5	Techniques d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X . . . . .	40
II.2.6	L'appareillage . . . . .	41
II.3	Spectrométrie infra-rouge . . . . .	42
II.4	Analyse Thermogravimétrique (ATG) et Thermodifférentielle (ATD) . . . . .	44
II.5	Microscopie électronique à Balayage . . . . .	45
II.6	Analyse par chromatographie . . . . .	50
II.6.1	Etalonnage de la CPG . . . . .	50
<b>Références</b>		<b>52</b>

<b>Chapitre III</b>	<b>53</b>
<b>III Synthèse et caractérisation de CeO<sub>2</sub> et Ce<sub>0,8</sub>Y<sub>0,2-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, Essai catalytique</b>	<b>53</b>
III.1 Introduction . . . . .	53
III.2 Synthèse par voie hydrothermale . . . . .	53
III.2.1 Mode opératoire . . . . .	53
III.2.2 Caractérisations de différents échantillons élaborés . . . . .	55
III.2.2.1 Diffraction des rayons X . . . . .	55
III.2.2.2 Spectroscopie IR . . . . .	59
III.3 Synthèse par voie sol-gel (citrate) . . . . .	60
III.3.1 Mode opératoire . . . . .	60
III.3.2 Caractérisations de différents échantillons élaborés . . . . .	61
III.3.2.1 Diffraction des rayons X . . . . .	61
III.3.2.2 Spectroscopie IR . . . . .	66
III.4 Synthèse par voie co-précipitation . . . . .	67
III.4.1 Mode opératoire . . . . .	67
III.4.2 Caractérisations de différents échantillons élaborés . . . . .	67
III.4.2.1 Diffraction des rayons X . . . . .	67
III.4.2.2 Spectroscopie IR . . . . .	72
III.5 Analyse thermique (TG/ATD) . . . . .	73
III.6 Microscope électronique à balayage(MEB) . . . . .	76
III.7 Test catalytique . . . . .	78
III.7.1 Description du test catalytique . . . . .	79
III.7.2 Résultat et discussion . . . . .	79
<b>Références</b>	<b>81</b>
<b>Conclusion</b>	<b>82</b>
<b>Annexes</b>	

# Liste des tableaux

I.1	Données cristallographiques pour les oxydes de cérium . . . . .	5
I.2	Propriétés physiques du $\text{CeO}_2$ [17] . . . . .	8
I.3	La notation de Kröger-Vink pour $\text{CeO}_2$ . . . . .	10
I.4	Exemple des oxydes mixtes à base de cérium, le rayon ionique de cation incorporé et sa coordinence,leur domaine d'existence . . . . .	12
II.1	Les anticathodes les plus utilisées et leurs longueurs d'onde caractéristiques[6]. . .	38
II.2	Conditions d'analyse en CPG GC-17A (SCHIMADZU) . . . . .	50
III.1	Les précurseurs métalliques et leurs masses molaires . . . . .	55
III.2	Le paramètre de maille $a(\text{Å})$ , le volume de maille de $\text{CeO}_2$ et $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2-x}\text{La}_x\text{O}_2$ avec $(x=0, 0.1, 0.2)$ . . . . .	57
III.3	Le paramètre de maille $a(\text{Å})$ , le volume de maille de $\text{CeO}_2$ et $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2-x}\text{La}_x\text{O}_2$ avec $(x=0, 0.1, 0.2)$ . . . . .	64
III.4	La taille de cristallite $D(\text{nm})$ $\text{CeO}_2$ et $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2-x}\text{La}_x\text{O}_2$ avec $(x=0, 0.1, 0.2)$ . . . .	64
III.5	Le paramètre de maille $a(\text{Å})$ , le volume de maille de $\text{CeO}_2$ et $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2-x}\text{La}_x\text{O}_2$ avec $(x=0, 0.1, 0.2)$ . . . . .	71
III.6	La taille de cristallite $D(\text{nm})$ $\text{CeO}_2$ et $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2-x}\text{La}_x\text{O}_2$ avec $(x=0, 0.1, 0.2)$ . . . .	71
III.7	Les masses de $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$ pour l'analyse (TG/ATD) . . . . .	75
III.8	L'oxydation catalytique de cyclohexane par $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_2$ . . . . .	80

# Table des figures

I.1	(a) Diagramme de phase de système Ce-O à pression totale de 1bar, (b) La partie centrale de ce diagramme de phase représente l'équilibre entre les phases des oxydes de cérium[14]. . . . .	6
I.2	La structure cristalline de type fluorite CeO <sub>2</sub> . . . . .	7
I.3	Les défauts ponctuels de Schottky et de Frenkel dans un cristal ionique(A <sup>+</sup> B <sup>-</sup> ) . . . . .	9
I.4	La maille élémentaire de structure fluorite de CeO <sub>2</sub> pur et dopé par des éléments divalents et trivalents . . . . .	11
I.5	Evolution du paramètre de maille des différentes solutions solides Ce <sub>1-x</sub> TR <sub>x</sub> O <sub>2</sub> avec TR= La, Nd, Eu, Gd, Tb, Pr[58] . . . . .	13
I.6	La capacité de stockage d'oxygène dans l'oxyde de cérium[65] . . . . .	14
I.7	Le processus de formation d'oxygène, un atome d'oxygène quitte sa position dans le cristal cède deux électrons provoquant une réduction de Ce <sup>4+</sup> à Ce <sup>3+</sup> [66] . . . . .	15
I.8	Cliché MET de la poudre Nd <sub>0,2</sub> Ce <sub>0,8</sub> O <sub>2-δ</sub> synthétisée par la méthode céramique [67].	16
I.9	Cliché MET de Cu <sub>0,1</sub> Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,4</sub> O <sub>2-δ</sub> préparé par la Co-précipitation [70]. . . . .	17
I.10	Le processus sol-gel dans la méthode de Pechini . . . . .	18
I.11	les réactions principales dans le procédé sol-gel [73]. . . . .	19
I.12	Les courbes de Ce <sub>0,5</sub> Ni <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub> obtenu par TG et DSC [74]. . . . .	19
I.13	Micrographie électronique à balayage de Ce <sub>0,8</sub> Gd <sub>0,15</sub> Sm <sub>0,05</sub> O <sub>2-δ</sub> [76]. . . . .	20
I.14	La structure de l'onde de combustion . . . . .	21
I.15	Cliché MET de série des catalyseurs TiCeV à différentes températures d'ignition (a) 250°C, (b) 350°C, (c) 450°C, (d) 550°C, (e) 650°C [81]. . . . .	22
I.16	(a) micelle directe formée en solution aqueuse, (b) micelle inverse formée dans un solvant organique. . . . .	23
I.17	Cliché MEB des nanoparticules d'oxyde de cérium issus de synthèse par microémulsion . . . . .	23

I.18	Pot catalytique utilisé dans les systèmes catalytiques à trois voies. Source : Miratech corp. [85]. . . . .	24
I.19	(a) Le principe de fonctionnement de la pile à combustion à oxyde solide, (b) Cliché MEB d'une pile avec un électrolyte cérine dopé par gadolinium de $19\mu\text{m}$ [92]. . . . .	25
I.20	la dépendance de la conductivité ionique de $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_{0.1}$ à $800^\circ\text{C}$ par le rayon ionique $\text{Ln}^{3+}$ [93] . . . . .	26
II.1	La résolution spatiale de l'oeil humain au microscope électronique moderne[1] . . . . .	33
II.2	représentation du principe général des méthodes physiques à partir des sondes incidentes et émises reflétant l'influence des interaction avec le matériau[2] . . . . .	34
II.3	W.Rontgen et son premier cliché radiographie de rayons X qui montre la main de sa femme avec la bague qu'elle porta[4]. . . . .	35
II.4	Tube à rayons X . . . . .	36
II.5	(a) Schéma de niveau d'énergie illustrant les transitions électroniques de sous-couches M et L vers la sous-couche K (b) Spectre émis par l'anticathode représente les intensités des raie $\text{K}_\beta$ et $\text{K}_\alpha$ , la courbe pointée représente le filtre d'absorption qu'élimine la radiation $\text{K}_\beta$ [5]. . . . .	37
II.6	porte d'échantillon de DRX sur poudre. . . . .	38
II.7	les interférences constructives produisent la condition de Bragg. . . . .	39
II.8	Schéma de détermination des positions angulaire et FWHM . . . . .	40
II.9	Schéma de principe du diffractomètre. . . . .	41
II.10	Interprétation mécanique de l'interaction d'une onde électromagnétique avec une liaison polarisée (la fréquence mécanique n'est pas changée par absorption du photon seule son amplitude croît)[7]. . . . .	42
II.11	JASCO FT-IR 6600 . . . . .	43
II.12	Représentation schématique d'une ATG . . . . .	44
II.13	l'ensemble des phénomènes produits lors de l'interaction des électrons primaires avec les atomes de l'échantillon. . . . .	46
II.14	Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage. . . . .	47
III.1	Organigramme de synthèse de poudre d'oxyde de cérium simple et dopé par voie hydrothermale . . . . .	54
III.2	Réacteur hydrothermal : la réaction se déroule dans le récipient en téflon . . . . .	55
III.3	Les diffractogrammes RX des échantillons $\text{CeO}_2$ et $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2-x}\text{La}_x\text{O}_2$ ( $x=0, 0.1, 0.2$ ) $\cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ . . . . .	56

III.4 Le décalage des pics des diffractogrammes RX des poudres $\text{CeO}_2$ et $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2-x}\text{La}_x\text{O}_2$ ( $x=0, 0.1, 0.2$ ) . . . . .	56
III.5 L'évolution de paramètre de maille de $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2-x}\text{La}_x\text{O}_2$ avec ( $x=0, 0.1, 0.2$ ) en fonction de degré de dopage . . . . .	57
III.6 Les spectres IR-TF de $\text{CeO}_2$ et $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2-x}\text{La}_x\text{O}_2$ ( $x=0, 0.1, 0.2$ ) . . . . .	59
III.7 Organigramme de synthèse de poudre d'oxyde de cérium simple et dopé par voie sol-gel . . . . .	60
III.8 diffractogrammes de poudre de $\text{CeO}_2$ (calciné à $T=350^\circ\text{C}$ pour 4h) et $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_2$ (calciné à $T=350^\circ\text{C}$ pour 3h) . . . . .	61
III.9 diffractogramme de poudre de $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$ (calciné à $T=350^\circ\text{C}$ pour 3h) . . . . .	62
III.10 diffractogramme de poudre de $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_2$ (calciné à $T=350^\circ\text{C}$ pour 3h) . . . . .	62
III.11 Les diffractogrammes RX des échantillons $\text{CeO}_2$ et $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2-x}\text{La}_x\text{O}_2$ avec ( $x=0, 0.1, 0.2$ ) synthétisées par le procédé sol-gel . . . . .	63
III.12 Le décalage des pics des poudres $\text{CeO}_2$ et $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2-x}\text{La}_x\text{O}_2$ ( $x=0, 0.1, 0.2$ ) . . . . .	63
III.13 La différence d'intensité des pics entre $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_2$ et $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_2$ . . . . .	65
III.14 Les spectres IR-TF de $\text{CeO}_2$ et $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2-x}\text{La}_x\text{O}_2$ avec ( $x=0, 0.1, 0.2$ ) . . . . .	66
III.15 Précipitation goutte à goutte des précurseurs . . . . .	67
III.16 Le diffractogramme de poudre de $\text{CeO}_2$ (calciné à $T=400^\circ\text{C}$ pour 5h) . . . . .	68
III.17 Le diffractogramme de poudre de $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_2$ (calciné à $T=400^\circ\text{C}$ pour 5h) . . . . .	68
III.18 Le diffractogramme de poudre de $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$ (calciné à $T=400^\circ\text{C}$ pour 5h) . . . . .	69
III.19 Le diffractogramme de poudre de $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_2$ (calciné à $T=400^\circ\text{C}$ pour 3h) . . . . .	69
III.20 Les diffractogrammes RX des échantillons $\text{CeO}_2$ et $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2-x}\text{La}_x\text{O}_2$ avec ( $x=0, 0.1, 0.2$ ) synthétisés par voie co-précipitation. . . . .	70
III.21 Le décalage des pics des poudres $\text{CeO}_2$ et $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2-x}\text{La}_x\text{O}_2$ avec ( $x=0, 0.1, 0.2$ ) . . . . .	70
III.22 Les spectres IR-TF de $\text{CeO}_2$ et $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2-x}\text{La}_x\text{O}_2$ ( $x=0, 0.1, 0.2$ ) . . . . .	72
III.23 Courbe thermique de $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$ synthétisé par hydrothermale . . . . .	73
III.24 Courbe thermique de $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$ synthétisé par co- précipitation calciné à $450^\circ\text{C}$ . . . . .	74
III.25 Courbe thermique du précurseur de $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$ synthétisé par sol-gel . . . . .	75
III.26 Cliché MEB $\text{CeO}_2$ (a), $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_2$ (b), $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2-x}\text{La}_x\text{O}_2$ (c), $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_2$ (d) synthétisés par voie hydrothermale. . . . .	76
III.27 Cliché MEB $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_2$ (a), $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2-x}\text{La}_x\text{O}_2$ (b), $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_2$ (c) synthétisés par le procédé sol-gel. . . . .	77
III.28 L'évolution de la conversion de cyclohexane en température . . . . .	79
III.29 L'évolution de la sélectivité de mélange olone en fonction de la température . . . . .	80



30	spectre EDS de $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_2$ synthétisé par le procédé sol-gel . . . . .
31	spectre EDS de $Ce_{0.8}Y_{0.1}La_{0.1}O_2$ synthétisé par le procédé sol-gel . . . . .
32	spectre EDS de $Ce_{0.8}La_{0.2}O_2$ synthétisé par le procédé sol-gel . . . . .
33	spectre EDS de $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_2$ synthétisé par la méthode hydrothermale . . . . .
34	spectre EDS de $Ce_{0.8}Y_{0.1}La_{0.1}O_2$ synthétisé par la méthode hydrothermale . . . . .
35	spectre EDS de $Ce_{0.8}La_{0.2}O_2$ synthétisé par la méthode hydrothermale . . . . .

## **Remerciement**

Ce travail a été réalisé au laboratoire de génie des procédés de l'université de Ammar Thelidji de Laghouat, sous la direction de docteur **GHERIB Abdelaziz** que je le remercie chaleureusement pour la confiance et l'autonomie, Pour son aide précieuse ainsi que son soutien et ses conseils et sa disponibilité permanente durant la réalisation de ce travail.

Je suis reconnaissant au professeur **OMARI Mahmoud** de l'université de Mohamed Kheider de Biskra qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner ce travail, et qu'est le responsable de cette formidable spécialité de la chimie, est un rêve et une chance d'initier mes recherche en chimie du solide, je le remercie vivement pour sa compétence, son accueil et sa sympathie qu'était inoubliable pour moi.

J'adresse mes plus respectueux remerciements à Monsieur **BELAIDI Salah** professeur de l'université de Mohamed Kheider de Biskra pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury.

Mes vifs remerciements sont distingués aussi vers Monsieur **BARKET Djamal** professeur de l'université de Biskra, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Je tiens à remercier les docteurs **HATTALI Samir** de l'université de Saad Dahlab de Blida et **RUCH David** de Department for Advanced Materials and Structures à Luxembourg pour leurs contributions concernant l'analyse microstructurale et l'analyse thermique, Sans oublier **Belkaçem** pour les analyses chromatographiques.

Enfin je remercie **Noureddine BOUSSALMI** pour les analyses radiocristallographiques, et un grand merci pour mon ami **Issame SAHNOUNE** pour son soutien et sa fidélité.

## **Dédicace**

Je dédie ce modeste travail à :

- Mes parents
- Mon frère
- Ma grande mère
- Toute ma famille

# **Introduction générale**

Les éléments de terre rare comprennent les éléments de groupe IIIB de tableau périodique scandium (Sc), yttrium (Y) et les lanthanides qui font partie de bloc (f), de lanthane (La) à lutécium (Lu). Le nom terre rare a des racines dans l'histoire de la découverte de ces éléments, ils sont jamais trouvés dans la croûte terrestre sous forme des métaux libres, ils sont trouvés sous forme des oxydes, et le terme rare fait partie de son nom, se réfère à la difficulté d'obtenir des éléments purs et pas à leurs abondances relatives en croûte terrestre, tous les éléments de terre rare sont plus abondants que l'argent [1]. En 1803 les deux premiers éléments de terre rare qu'ont été découvert respectivement sont l'yttrium et le cérium sous forme des oxydes  $Y_2O_3$  et  $CeO_2$ , le cérium est l'élément le plus abondant que les autres éléments de terre rare et son nom provient à la planète naine « Cérés » découverte en janvier 1801 lui même nommée à la déesse de l'agriculture.

Le cérium est un métal gris argent malléable et ductile, il s'oxyde facilement en air pour donner la vie à l'oxyde de cérium, ce matériau a été utilisé largement pour leurs multiple applications en conduction ionique à haute température comme électrolyte dans les piles à combustible à oxyde solide (SOFCs) [2], il est également un excellent catalyseur pour les réactions redox, est utilisé comme un important additif dans les catalyseurs à trois voies (TWC) pour le traitement de gaz d'échappement d'automobiles[3-4].

Pour certaines applications pratiques, des dopants tels que les ions de métaux de transition et non-transition peuvent être introduits dans le réseau cristallin de  $CeO_2$  [5-6], augmentant sa stabilité thermique et sa capacité de stocker et libérer l'oxygène, les cations métalliques avec de rayon ionique et d'électronégativité proches de celles de cérium sont l'objectif d'être les modificateurs les plus appropriés des propriétés structurales et chimiques de l'oxyde de cérium[7] les éléments de terre rare sont excellent choix quand le dopage par les lanthanides (i.e.  $Gd^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Eu^{3+/2+}$ ,  $Pr^{4+/3+}$ ), une augmentation de concentration des lacunes d'oxygène dans le  $CeO_2$  est attendu [8]. La présence des sites vacants d'oxygène a été corrélée avec l'augmentation des performances catalytiques du solide, attribué à l'interaction directe entre la phase gazeuse réactive et les défauts de surface [9-10-11]

Ce manuscrite est subdivisé en trois chapitres, le premier chapitre s'attachera à une présentation générale sur l'oxyde de cérium, puis une brève description sur les méthodes de synthèse, ensuite l'application de ce matériau dans divers domaines scientifiques tels que (la catalyse, l'électrochimie, la médecine....etc).

le deuxième chapitre présentera la description des techniques de caractérisation utilisées dans ce travail comme ( la diffraction des rayons X sur poudre, la spectroscopie infra-rouge, l'analyse thermique, le microscope électronique à balayage).

le troisième chapitre décrit la préparation de cet oxyde par les méthodes de synthèse utilisées (la méthode hydrothermale, le procédé sol-gel, la méthode de co-précipitation) ainsi les résultats de caractérisation que nous avons obtenus et leurs discussion, puis un simple test catalytique concernant l'oxydation de cyclohexane, cette réaction est choisie à base de leur importance dans le secteur industriel.

# Références

- [1] S.D.Barrett, S.S.Dhesi, The Structure of Rare-Earth Metal Surfaces, Imperial College Press 2001.
- [2] H.L.Tuller, A.S. Nowich, Journal of The Electrochemical Society. 122 (1975) 255.
- [3] E.M. Kennedy, N.W. Cant, Applied Catalysis A 87 (1992) 171.
- [4] C. Li, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi, Journal of Catalysis. 141 (1993) 540.
- [5] M.V. Ganduglia-Pirovano, A. Hofmann, J. Sauer, Surface Science Reports. 62 (2007) 219270.
- [6] O.H. Laguna, M.A. Centeno, G. Arzamendi, L.M. Gandia, F. Romero-Sarria, J.A. Odriozola, Catalysis Today 157 (2010) 155159.
- [7] T.H. Etsell, S.N. Flengas, Chemical Reviews. 70 (1970) 339.
- [8] H. Yokokawa, T. Horita, N. Sakai, K. Yamaji, M.E. Brito, Y.P. Xiong, H. Kishimoto, Solid State Ionics 177 (2006) 17051714.
- [9] W.Y. Hernandez, M.A. Centeno, F. Romero-Sarria, J.A. Odriozola, Journal of Physical Chemistry. C113 (2009) 56295635.
- [10] R.Q. Long, Y.P. Huang, H.L. Wan, Journal of Raman Spectroscopy. 28 (1997) 2932.
- [11] M. Daturi, N. Bion, J. Saussey, J.C. Lavalley, C. Hedouin, T. Seguelong, G. Blanchard, Physical Chemistry Chemical Physics. 3 (2001) 252255.

# Chapitre I

## Introduction bibliographique

### I.1 Introduction

Dans le siècle dernier la connaissance des défauts dans le solide, notamment dans l'oxyde est exploré en détail, la contribution de Schottky et Wagner avec succès pose le problème sur les bases quantitatives et promouvoir la découverte des semi-conducteurs. Le concept de la non-stœchiométrie a été développé par Berthollet plus de cent ans et la controverse entre les Berthollides qui n'obéissent pas la loi de Dalton, et les Daltonides qui suivent la loi de Dalton des proportions constantes et multiples basées à l'origine de l'étude des espèces moléculaires et ioniques simples, encouragé les débats scientifiques sur la façon d'existence des défauts ponctuels dans le solide [1].

L'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$  a longtemps été considéré comme l'un des matériaux clés dans la catalyse moderne dû à leur capacité de cycliser facilement entre l'état oxydé et l'état réduit ( $\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+}$ ) en combinaison avec nombreux sites vacants d'oxygènes [2-3]. ce caractère éminent a été considéré comme le cœur du matériau qui rend les catalyseurs modernes de traitement d'échappement d'automobiles contenant l'oxyde de cérium(IV) beaucoup plus efficaces que leurs prédécesseurs [4].



## I.2 La thermodynamique de système Cérium-Oxygène

### I.2.1 Système cérium-oxygène Ce-O

Généralement le cérium avec la configuration électronique  $4f^15d^16s^2$  peut prendre les deux états d'oxydation +III et +IV, et des oxydes intermédiaires dont la composition dans la gamme  $CeO_2$ - $Ce_2O_3$  peuvent être formés (Tableau I.1). Les données thermodynamiques montrent que le cérium métal est instable en présence d'oxygène et que  $Ce_2O_3$  et  $CeO_2$  sont formés facilement, la stœchiométrie finale est fortement dépende de température et de pression d'oxygène, le cérium réagit avec l'oxygène pour former le sesquioxyde à  $10^{-93}$  atm et 573 K. au dessus de  $10^{-40}$  atm  $Ce_2O_3$  est aussi instable est oxydé en série homologue de  $Ce_{2n}O_{2n-2m}$  où  $CeO_2$  débute à se former [5]

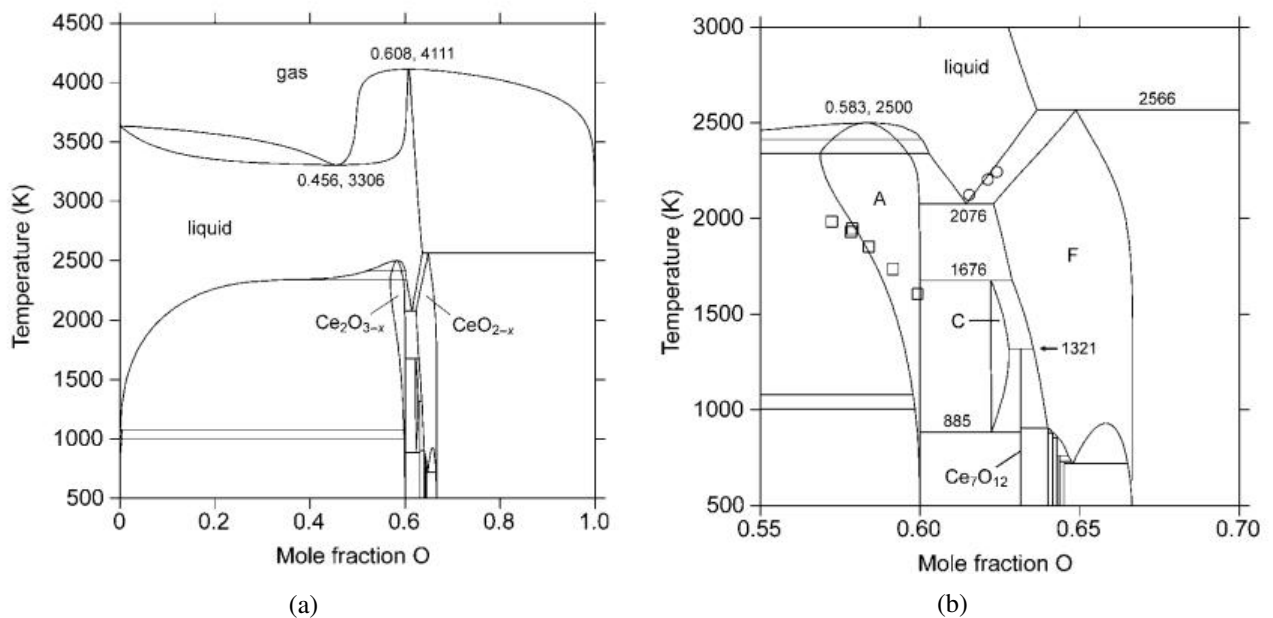
**Tableau I.1** – Données cristallographiques pour les oxydes de cérium

Phase	rapport O/Ce	Groupe espace	Prototype	Référence
$Ce_2O_{3-x}(A)$	$(3-x)/2$	$P\bar{3}2/m1$	A- $La_2O_3$	[6]
$Ce_2O(C)$	$(5\pm x)/3$	$1a\bar{3}$	$Mn_2O_3$	[7]
$Ce_7O_{12}$	1,714	$R\bar{3}$	$UY_6O_{12}$	[7]
$Ce_9O_{16}$	1,778	-	-	[8]
$Ce_{19}O_{34}$	1,790	-	-	[9]
$Ce_{40}O_{72}$	1,800	Triclinique	-	[8]
$Ce_{62}O_{112}$	1,806	-	-	[9]
$Ce_{11}O_{20}$	1,811	$P\bar{1}$	$Tb_{11}O_{20}$	[7]
$CeO_{2-x}(F)$	$2-x$	$Fm\bar{3}m$	$CaF_2$	[7]

### I.2.2 Diagramme de phase de Ce-O

Le diagramme de phase de  $CeO_{2-x}$  est pas encore bien connu, existe plusieurs contradictions entre les résultats de différents auteurs notamment dans la gamme de composition  $1.75 < 2-x < 1.85$  [10]. Le système binaire Ce-O contient une phase gazeuse, phase liquide, phases des solutions solides  $Ce_2O_{3-x}(A)$ ,  $Ce_3O_{5\pm x}(C)$  et  $CeO_{2-x}(F)$ , le dioxyde  $CeO_2$  et le sesquioxyde  $Ce_2O_3$  sont les composés les biens connus [11], le résultat des études récentes [10-12] a montré que la va-

riété des composés discrets existant dans le système Ce-O, sont des surstructures proportionnelles à la maille de type fluorite, et leurs compositions peuvent être décrites comme  $Ce_{2n}O_{2n-2m}$  avec ( $n > m$ ). Le cérium sesquioxyde présente deux transformations polymorphiques réversibles à haute température, A-Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hexagonal transforme en H-Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui est partiellement hexagonal à 2338K, puis en cubique X-Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 2413K. Les deux CeO<sub>2</sub> et Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont confirmés facilement à l'aide de diffractomètre de poudre [13]. Kummerle [10] a signalé que Ce<sub>7</sub>O<sub>12</sub> se transforme directement en CeO<sub>2-x</sub>(F). La figure I(a) montre le diagramme de phase de système Ce-O dans l'intervalle thermique de 500 à 4500K à pression totale 1 bar, la phase liquide s'étend sur une grande gamme de composition et la partie centrale (Figure I(b)) est occupée par les phases A-, C-, F-, Ce<sub>2n</sub>O<sub>2n-2m</sub>



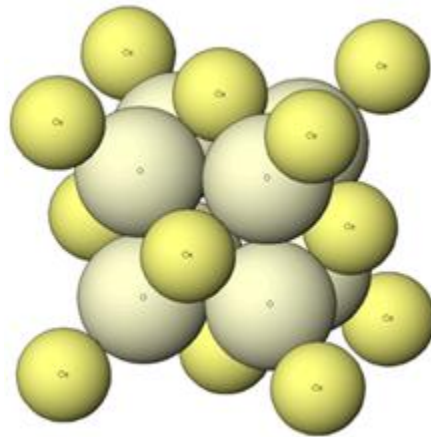
**Figure I.1** – (a) Diagramme de phase de système Ce-O à pression totale de 1bar, (b) La partie centrale de ce diagramme de phase représente l'équilibre entre les phases des oxydes de cérium[14].

## I.3 L'oxyde de cérium $\text{CeO}_2$

### I.3.1 Propriétés structurales

La fluorine est une espèce minérale composée de fluorure de calcium ( $\text{CaF}_2$ ) avec des traces d'autre composé tel que l'yttrium, cérium, silicium.

L'oxyde de cérium adopte la structure cristalline de type fluorite de groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  et de paramètre de maille d'ordre de  $5.411\text{\AA}$ , correspondant à un remplissage d'une structure hôte. Ainsi, les ions  $\text{O}^{2-}$  constituent un réseau cubique simple dans lequel les cations  $\text{Ce}^{4+}$  occupent la moitié des sites cubiques, les cations et les anions ont à peu près la même taille. Une autre vision tout à fait équivalente consiste à inverser le rôle des cations et des anions, et de considérer que les cations  $\text{Ce}^{4+}$  forment un réseau hôte cubique à face centrée et les anions  $\text{O}^{2-}$  occupent tous les sites tétraédriques (Figure I.2). la structure fluorite peut être assimilée à deux sous-réseaux cubiques à face centrée et les anions  $\text{O}^{2-}$  forment un sous-réseau cubique primitif.



**Figure I.2** – La structure cristalline de type fluorite  $\text{CeO}_2$

### I.3.2 Propriétés physiques

Le dioxyde de cérium de structure de type fluorite est la phase la plus stable thermodynamiquement dans le système binaire Ce-O à pression partielle d'oxygène proche de la pression atmosphérique [15] et prend la couleur jaune pâle quand il est pur, probablement dû au transfert de charge Ce(IV)-O(II) [16]

**Tableau I.2** – Propriétés physiques du CeO<sub>2</sub> [17]

Propriété	Valeur
Masse molaire	172.12 g.mol <sup>-1</sup>
Masse volumique	7.22 g.cm <sup>-3</sup>
Point de fusion	2750K
Conductivité thermique	12 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Chaleur spécifique	460 J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
L'indice de réfraction	2.1 visible 2.2 infrarouge
Module de Young	165.10 <sup>9</sup> N.m <sup>-1</sup>
Dureté	5-6

### I.3.3 Propriétés catalytiques

La mobilité des atomes d'oxygène dans la cérite et son domaine de non-stchiométrie qui permet le passage en milieu oxygéné de l'état réduit CeO<sub>2-x</sub> à l'état stchiométrique CeO<sub>2</sub> [18-19]. Il a la capacité de stocker l'oxygène (oxygen storage capacity OSC) puis de le restituer facilement [20]. Cette propriété de céder ou de capter l'oxygène peut jouer un rôle important dans les réactions oxydo-réductrices ou dans les milieux pauvres en oxygène, d'où son utilisation dans les pots catalytiques

## I.4 Les défauts dans la structure fluorite de CeO<sub>2</sub>

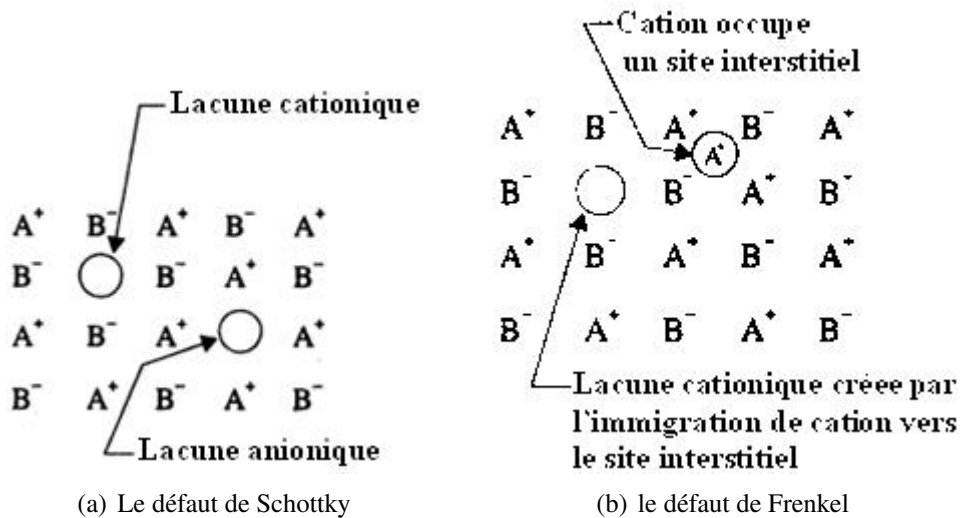
Tous les solides contiennent des défauts, c'est à dire des imperfections de composition ou de structure. Les défauts ont un rôle important parce qu'ils ont une influence sur les propriétés telles que la résistance mécanique, la conductivité électrique même la réactivité chimique. Les défauts

chimiques dans l'oxyde de cérium ou la cerine peuvent être intrinsèques ou extrinsèques, les défauts intrinsèques ne modifient pas la composition chimique du matériau tandis que les défauts extrinsèques sont créés par la présence des impuretés ou l'incorporation des dopants aliovalents.

### I.4.1 Les défauts intrinsèques

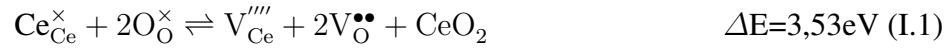
parmi les défauts ponctuels stœchiométriques on a deux types de défauts : les défauts de Schottky et les défauts de Frenkel.

Dans les années 1930, deux physiciens du solide-W.Schottky en Allemagne et J.Frenkel en Russie ont utilisé des mesures de conductivité et de densité pour identifier des types particuliers des défauts ponctuels. Un défaut de Schottky (Figure I.3(a)) est un défaut ponctuel créé par le fait qu'un atome ou un ion est absent de son site normal autrement dit sa position normale dans le cristal, la stœchiométrie globale du solide n'est affectée par la présence de défauts de Schottky, parce qu'il y a autant de trous (lacunes) sur les sites anioniques que sur les sites cationiques. Un défaut de Frenkel (Figure I.3(b)) est un défaut ponctuel dû au déplacement d'un atome ou un ion de son site normal à un site interstitiel.



**Figure I.3** – Les défauts ponctuels de Schottky et de Frenkel dans un cristal ionique( $A^+B^-$ )

Minervini et coll. [21] montrent qu'il existe trois mécanismes de générer thermiquement les réactions de désordre intrinsèque dans la cérine, défauts de Schottky (EqI.1) et défauts de Frenkel (EqsI.2 etI.3) peuvent représentés par la notation de Kröger-Vink :



**Tableau I.3** – La notation de Kröger-Vink pour CeO<sub>2</sub>

Site	Notation
Cérium en position normale	$\text{Ce}_{\text{Ce}}^{\times}$
Oxygène en position normale	$\text{O}_{\text{O}}^{\times}$
lacune de cérium	$\text{V}_{\text{Ce}}^{\prime\prime\prime}$
lacune d'oxygène	$\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$
Cérium en position interstitielle	$\text{Ce}_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$
Oxygène en position interstitielle	$\text{O}_i^{\prime\prime}$
Charge relative positive	•
Charge relative négative	'

À partir des énergies des réactions de création des défauts  $\Delta E$ , cest évident que le mécanisme de désordre le plus dominant est qui correspond l'anion de Frenkel, ce résultat est conforme les observations expérimentales [22-23].

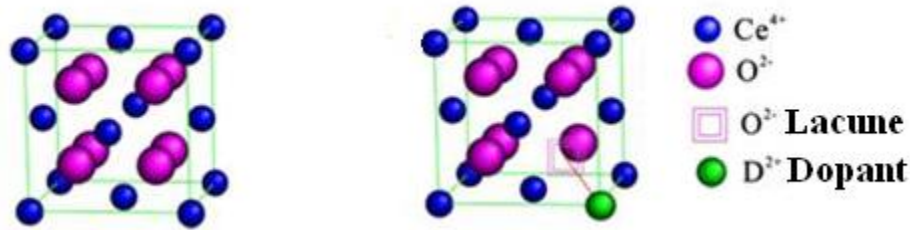
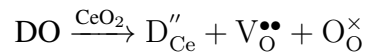
## I.4.2 Les défauts extrinsèques

Comme montre la figure I.3(a) l'oxyde de cérium a la structure fluorite avec les cations Ce<sup>4+</sup> forment une structure cubique à face centrée et l'oxygène forme un sous-réseau cubique simple, le mode le plus simple d'incorporation des dopants dans le réseau hôte de l'oxyde de cérium est quand la cérine est dopée par des cations de valences inférieures, pour assurer la neutralité des charges,

des lacunes d'oxygène seront créées simultanément au sein de la structure fluorite [24] par exemple  $M_2O_3$  peut être incorporé dans  $CeO_2$  par le mécanisme suivant (notation de Kröger-Vink) :



La substitution de cérium tétravalent par des cations trivalents est accompagné par la création d'une lacune d'oxygène pour chaque deux ions  $M^{3+}$  comme montre la figure I.3(b). Tandis que le dopage par des cations divalents représenté au figure I.3(c), la création d'une lacune d'oxygène est associée seulement avec un seul cation  $D^{2+}$  qui peut être décrite par l'équation des défauts suivante :



**Figure I.4** – La maille élémentaire de structure fluorite de  $CeO_2$  pur et dopé par des éléments divalents et trivalents

### I.4.2.1 Les solutions solides à base de cérium

Les solutions solides mixtes de terres rares (TR) de type  $Ce_{1-x}^{+4}TR_x^{+3/+4}O_{2-\delta}$  sont bien référencées dans la littérature. La substitution d'une autre terre rare au cérium telle que La, Pr, Nd, Eu, Gd. A l'exception du praséodyme et terbium, la substitution de la TR se fait sous sa forme trivalente et conduit ainsi à la stabilisation de lacunes d'oxygène. Plusieurs métaux de transition (MT) sont également couramment utilisés en tant que substituants. Les solutions solides peuvent s'écrire sous la forme  $Ce_{1-x}^{+4}MT_x^{+2/+3/+4}O_{2-\delta}$  en prenant compte les différents degrés d'oxydation du métal de transition. Le nickel, cuivre et cobalt présentent des taux de substitution très faibles

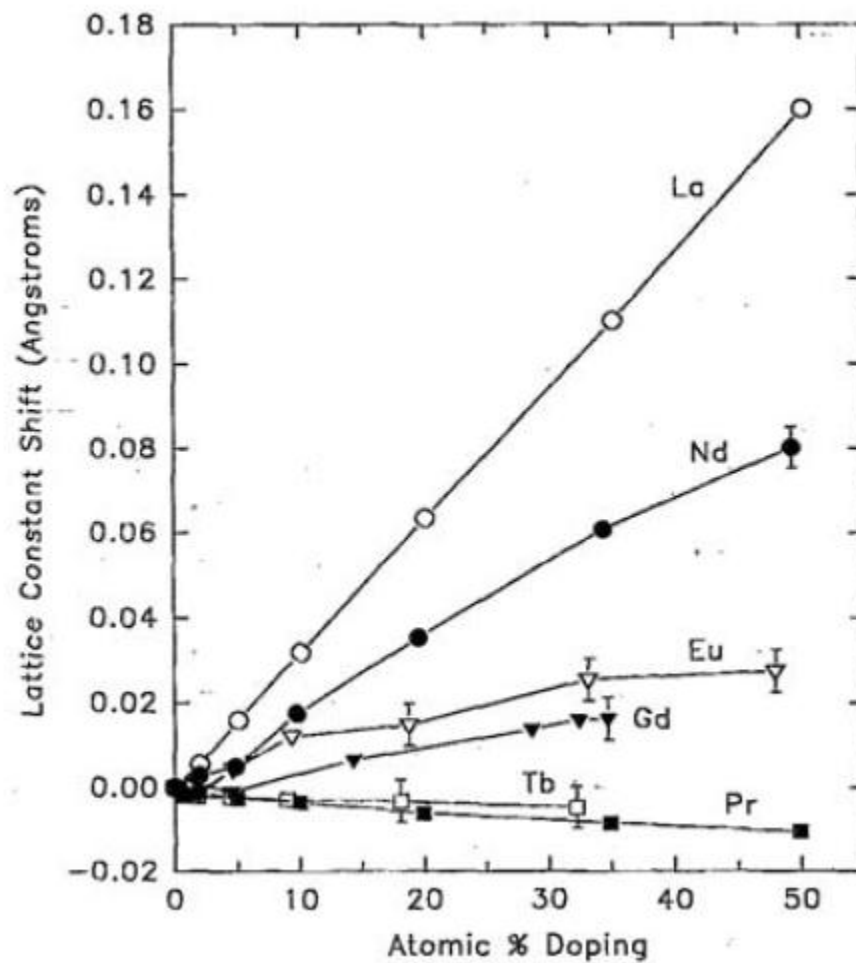
(<5% ). L'application principale de ce type de système est généralement la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone (Au/NiCe ou encore Au/CuCe) [26]. formule

**Tableau I.4** – Exemple des oxydes mixtes à base de cérium, le rayon ionique de cation incorporé et sa coordinence,leur domaine d'existence

<b>Substituant</b>	<b>Composition</b>	<b>Rayon ionique (Å°) et coordinence</b>	<b>Propriétés</b>	<b>Référence</b>
Ca <sup>2+</sup>	0 <x< 0,3	1,12 [8]	abs. UV	[27-28-29]
Ti <sup>4+</sup>	?	0,61 [6]	catalyse redox	[30-31-32]
Cr <sup>3+/4+</sup>	?	0,61 [6], 0,44 [6]	catalyse redox	[33-34]
Mn <sup>2+/3+/4+</sup>	?	0,83 [6], 0,69 [6], 0,53 [6]	catalyse redox	[35-36]
Fe <sup>2+/3+</sup>	0 <x< 0,3	0,64 [6]	catalyse redox	[37]
Zn <sup>2+</sup>	0 <x< 0,3	0,74 [6]	abs. UV	[38-39-40]
Ga <sup>3+</sup>	0 <x< 0,25	0,62 [6]	catalyse redox	[41-42]
Y <sup>3+</sup>	0 <x< 0,3	1,021 [8]	SOFC/abs. UV	[43-44]
Zr <sup>4+</sup>	0 <x< 1	0,84 [8]	catalyse redox	[45-46]
La <sup>3+</sup>	0 <x< 0,5	1,16 [8]	catalyse redox	[47-48]
Pr <sup>3+/4+</sup>	0 <x< 0,5	1,12 [8], 0,96 [8]	catalyse redox	[49-50]
Nd <sup>3+</sup>	0 <x< 0,2	1,11 [8]	SOFC	[51-52]
Sm <sup>3+</sup>	0 <x< 0,3	1,08 [8]	SOFC	[53-54]
Eu <sup>3+</sup>	0 <x< 0,3	1,07 [8]	Oxydation du CO	[55]
Gd <sup>3+</sup>	0 <x< 0,5	1,05 [8]	SOFC	[56]
Tb <sup>3+/4+</sup>	0 <x< 0,3	1,04 [8], 0,88 [8]	-	[57]



La figure I.5[58] présente l'évolution de la différence entre le paramètre de maille de  $\text{CeO}_2$  et celui des solutions solides  $\text{Ce}_{1-x}\text{TR}_x\text{O}_2$  en fonction de degré de substitution de différents dopants. On peut voir que le paramètre de maille de la solution solide suit une progression linéaire croissante avec la TR substituante, variation d'autant plus importante que la TR est volumineuse, l'insertion d'un ion trivalent substituant le cérium tétravalent induit non seulement la présence des lacunes d'oxygène mais influence aussi les distances Ce-O qui augmentent lorsque qu'une TR volumineuse comme le lanthane (La) est présent, le terbium (Tb) et le praséodyme (Pr) ne suivent pas la tendance générale car ils se trouvent à l'état tétravalent dans cette solution et non plus trivalent.

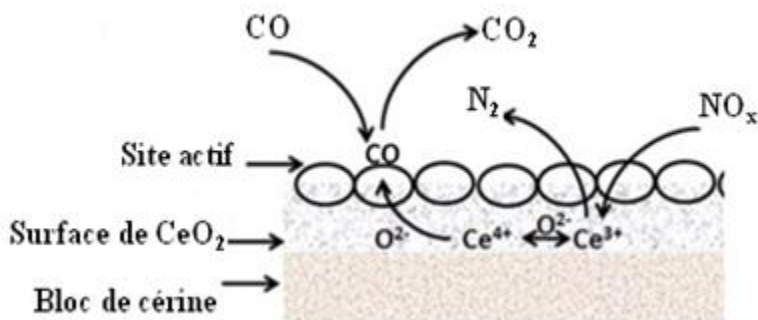


**Figure I.5** – Evolution du paramètre de maille des différentes solutions solides  $\text{Ce}_{1-x}\text{TR}_x\text{O}_2$  avec TR= La, Nd, Eu, Gd, Tb, Pr[58]

## I.5 Le CeO<sub>2</sub> un matériau de stockage d'oxygène

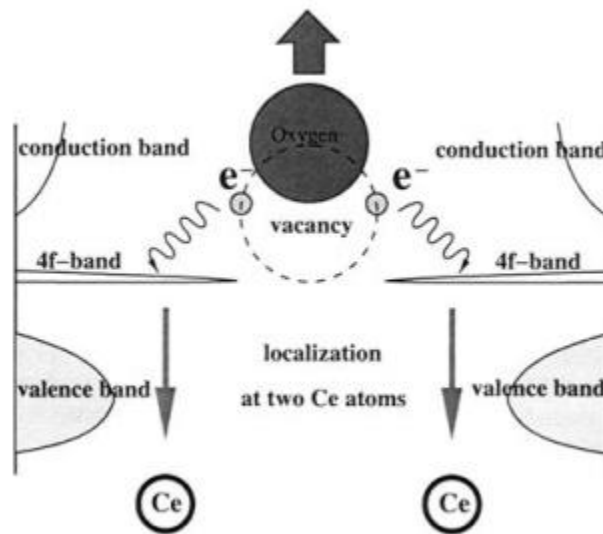
Un matériau de stockage d'oxygène est intéressant au stockage d'oxygène excédentaire dans une atmosphère oxydante et libérer l'oxygène dans une atmosphère réductrice. Au début de 1990 Toyota fait un grand pas d'après son annonce sur le développement de la première génération de solution solide cérine-zircone [59] par l'ajout de ZrO<sub>2</sub>, la capacité de stockage d'oxygène (OSC) et la stabilité thermique de CeO<sub>2</sub> était significativement améliorée. Depuis qu'il a été annoncé, il attire beaucoup d'attention à travers le monde.

Dans CeO<sub>2</sub> avec la structure cubique de type fluorite, le cycle redox  $Ce^{4+} \rightleftharpoons Ce^{3+}$  est facile et la mobilité de l'oxygène dans la structure cristalline est rapide. Comme montre la figure I.6 le succès de processus de stockage d'oxygène dans l'oxyde de cérium(IV) est du au capacité de changement d'état d'oxydation, cette utilité se pose sur la facilité relative de  $Ce^{4+}$  qui peut être réduit en  $Ce^{3+}$  via la création des lacunes d'oxygènes [60-61], la libération d'oxygène facilite l'oxydation de CO [62-63] tandis que  $Ce^{3+}$  réduit restant à la surface sont des sites actifs pour l'adsorption de NO<sub>x</sub> [64] qu'est réduit en N<sub>2</sub>.



**Figure I.6** – La capacité de stockage d'oxygène dans l'oxyde de cérium [65]

La formation d'une seule lacune d'oxygène est une étape élémentaire dans la réduction de  $Ce^{4+}$  à  $Ce^{3+}$  dans ces oxydes. Skorodumova étudie en détail l'énergétique de la création des lacunes d'oxygènes dans le cristal CeO<sub>2</sub> par DFT (la théorie de la fonctionnelle de la densité) qu'a révélée que la densité des états de CeO<sub>2</sub> montre la présence d'une bande f étroite vide entre la bande de valence et la bande de conduction [66] dans le CeO<sub>2</sub> tous les quatre électrons de valence de Ce ( $4f^1 5d^1 6s^2$ ) quittent l'atome hôte vers les bandes p de deux oxygènes, lorsque l'atome d'oxygène quitte sa position dans le cristal provoque une formation d'un site vacant anionique (lacune d'oxygène) et laissant deux électrons qui sont captés par les deux atomes voisins de cérium ce qui induit une réduction de  $Ce^{4+}$  à  $Ce^{3+}$  comme montre la figure I.7.



**Figure I.7** – Le processus de formation d’oxygène, un atome d’oxygène quitte sa position dans le cristal cède deux électrons provoquant une réduction de  $\text{Ce}^{4+}$  à  $\text{Ce}^{3+}$ [66]

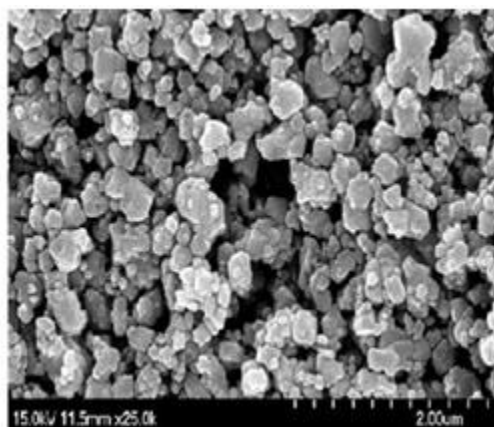
## I.6 Différentes méthodes de synthèse des oxydes mixtes à base de cérium

Au cours de siècle passé, les progrès de la chimie synthétique ont souvent été la force motrice de révolutions industrielles et la naissance de nouvelles sciences et technologies, au début de 20<sup>ème</sup> siècle Fritz Haber a inventé une technique à haute pression pour synthétiser l’ammoniaque l’ingrédient principal des engrais chimiques à partir de  $\text{H}_2$  et  $\text{N}_2$  en présence d’osmium (Os) comme catalyseur, la découverte des nouvelles voies ou techniques de synthèse mènent à la création d’une grande gamme de nouveaux matériaux, l’apparition de voie de synthèse sol-gel ouvre la porte devant le développement des nanomatériaux.

### I.6.1 La méthode céramique

La méthode céramique ou la réaction à l’état solide est la voie la plus simple et répandue à la préparation des solides, consistant un chauffage des solides non volatils ensemble qui réagissent entre eux pour former le produit désiré ,cette méthode est utilisée largement à l’échelle industrielle et en laboratoire et peut utiliser à la synthèse des matériaux comme les oxydes des métaux mixtes, le premier supraconducteur à haute température  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  a été synthétiser par la méthode

céramique. Le procédé est de prendre des quantités stochiométrique des oxydes mixtes, les broyer pour le but d'augmenter le contact inter-facial et puis les chauffer au four pour assurer la diffusion homogène interatomique en respectant la température de Tammann  $T_{Tam} \approx 0.5T_{fus}^{solide}$  cette température est suffisante à l'immigration des atomes ou des ions de cristal au surface [67]. L'oxyde mixte de cérium et néodyme  $Nd_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$  (Figure I.6) est utilisé comme électrolyte dans les piles à combustible à oxyde solide avec le paramètre de maille  $a = 5.473\text{Å}$  et la taille de cristallite  $123.6\text{Å}$  a été synthétisé par la méthode céramique [68].

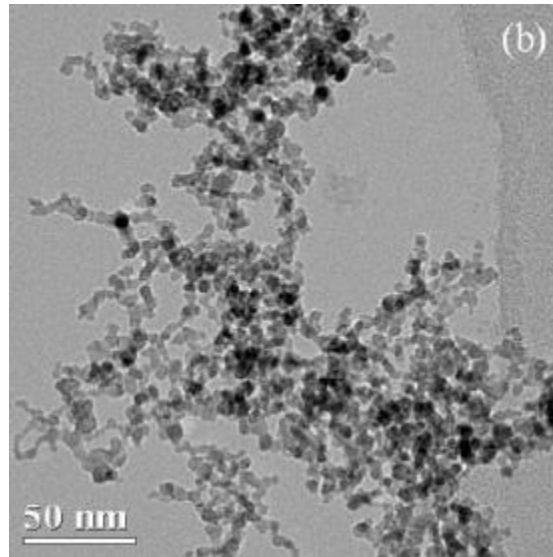


**Figure I.8** – Cliché MET de la poudre  $Nd_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$  synthétisée par la méthode céramique [67].

## I.6.2 La méthode de Co-précipitation

La précipitation chimique est une méthode largement utilisée à la préparation des matériaux solides, la réaction de précipitation se déroule en phase liquide, lorsque plusieurs métaux se précipitent ensemble le processus est dit Co-précipitation, cette dernière comprenant plusieurs étapes par exemple, précipitation, filtration, rinçage, séchage, calcination. La précipitation est très importante et comprenant trois étapes majeures, mixage liquide, nucléation, croissance cristalline pour former les premières particules, la nucléation est un processus compliqué est souvent débute par la formation des clusters qui sont capable de croitre spontanément par l'addition successive des nuclie jusqu'à la taille critique est atteinte, clusters plus petits que cette taille ont la tendance de redissoudre, la nucléation est considérée comme une réaction chimique qu'elle doit franchir une barrière énergétique pour débute [69].

Le catalyseur  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$  est obtenu par la méthode de Co-précipitation (Figure I.7) [70], ce matériau a une petite taille de cristallite et une grande surface spécifique, montre une grande activité catalytique et excellente stabilité pour compléter l'oxydation de benzène.



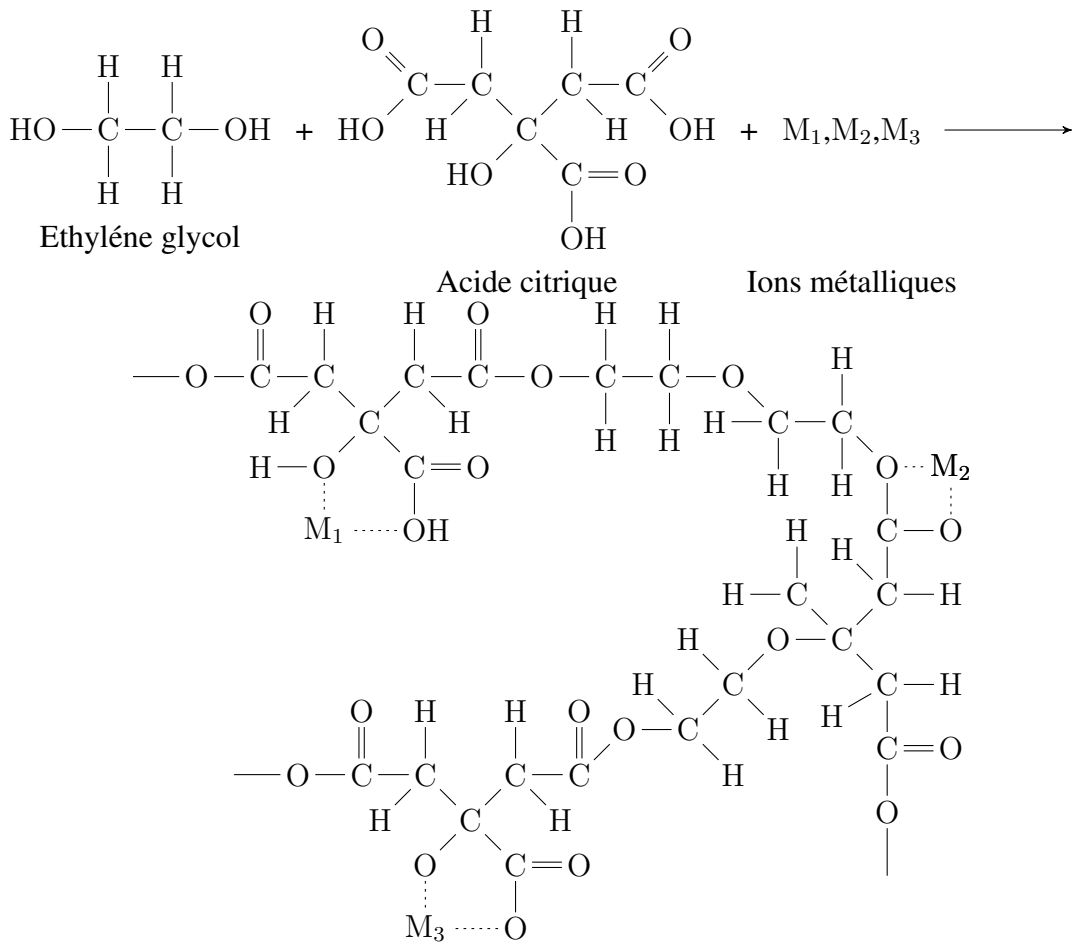
**Figure I.9** – Cliché MET de  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$  préparé par la Co-précipitation [70].

### **I.6.3 Le procédé sol-gel**

Les méthodes de précipitation ont un désavantage que la stœchiométrie de précipité ne peut pas être exacte si un ou plusieurs ions quittent la solution [71], la méthode sol-gel surmonte ça parce que les réactifs ne précipitent jamais hors de solution. Premièrement une solution concentrée ou suspension colloïdale des réactifs (sol) est préparée, qu'est après concentrée ou vieillie pour former un gel puis ce solide semi-rigide homogène est traité thermiquement pour former le produit final.

#### **I.6.3.1 La méthode de Pechini**

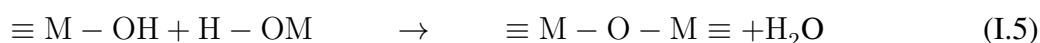
La méthode de Pechini est très célèbre comme une méthode simple de préparation des poudres d'oxydes des métaux, cette méthode est basée à la polymérisation des citrates des métaux utilisant l'éthylène glycol (Figure I.8), ce processus permet aux ions métalliques d'être mixer à l'échelle moléculaire, et la composition stœchiométrique est atteinte par la chélation des ions métalliques en solution par l'acide citrique [72].



**Figure I.10** – Le processus sol-gel dans la méthode de Pechini

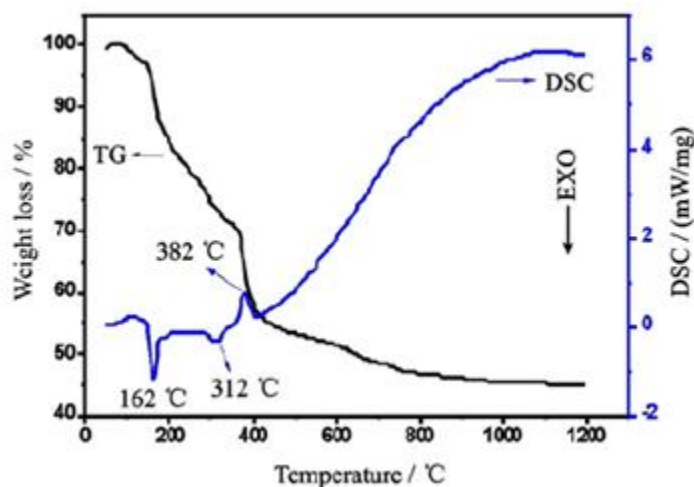
### I.6.3.2 La méthode citrate

La synthèse citrate est similaire à celle de Pechini excepte que l'éthylène glycol n'est pas utilisé, si les sels des métaux sont dissous dans l'eau ou dans un solvant organique ils sont recristallisés lorsque le solvant est évaporé, c'est important d'utiliser un ligand organique qui joue le rôle d'un agent chélate, en général le procédé sol-gel introduit deux mécanismes réactionnels le premier est l'hydrolyse et le second est la condensation (Figure I.9), si on prend les précurseurs sous forme des alkoxydes des métaux, durant l'hydrolyse le groupe alkoxy (-OR) sera remplacé via une attaque nucléophile de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau qui induit la formation d'un alcool R-OH et un hydroxyde métallique M-OH ce dernier se condense par une réaction d'oxolation et conduit à la formation de M-O-M et la libération de H<sub>2</sub>O[73].



**Figure I.11** – les réactions principales dans le procédé sol-gel [73].

Cette méthode est utilisée à la préparation d'oxyde mixte de cérium et nickel avec différent rapport molaire  $Ce_{1-x}Ni_xO_2$ , ce matériau est destiné à l'utilisation catalytique de l'oxydation sélective de méthane à syngas en absence d'oxygène gazeux, le comportement thermique montre que  $Ce_{0.5}Ni_{0.5}O_2$  se décompose en trois étapes (Figure I.10) la première entre 146°C et 365°C accompagnée par deux pics exothermiques 162°C et 312°C correspond à la décomposition de l'acide citrique [74], la perte de masse entre 362°C et 404°C due à la décomposition de complexe citrate de nickel et la perte de masse entre 404°C et 800°C due au formation de l'oxyde.

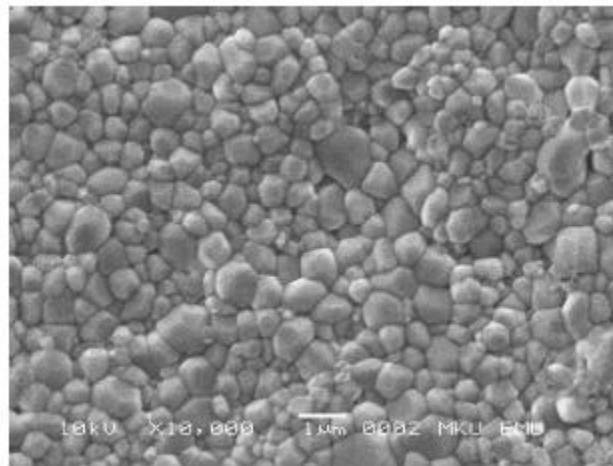


**Figure I.12** – Les courbes de  $Ce_{0.5}Ni_{0.5}O_2$  obtenu par TG et DSC [74].

## I.6.4 La méthode hydrothermale

La synthèse hydrothermale est un processus de cristallisation des substances en solution aqueuse à haute pression et température élevée, cette méthode peut considérer comme une méthode de synthèse des monocristaux, la croissance cristalline s'effectuée dans un appareil dit autoclave, l'avantage possible de la méthode hydrothermale par rapport aux autres méthodes de croissance cristal-

line est que la capacité de créer une phase cristalline sans besoin de calcination[75], la méthode hydrothermale utilise l'eau sous pression et température au dessus de son point d'ébullition normal pour le but d'accélérer la réaction entre les solides, l'eau liquide ou vapeur sert comme un milieu de transmission de pression[76]. Les solutions solides  $Ce_{0.8}Gd_{0.2-x}Sm_xO_{2-\delta}$  ( $x=0.001, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1$ ) de structure cristalline de type fluorine ont été synthétisées pour la première fois par la méthode hydrothermale à 260°C et 10MPa,  $Ce_{0.8}Gd_{0.15}Sm_{0.05}O_{2-\delta}$  densifié à 1350°C (Figure I.11) montre des particules relativement petites de tailles uniformes (1µm) et une microstructure plus dense [77].



**Figure I.13** – Micrographie électronique à balayage de  $Ce_{0.8}Gd_{0.15}Sm_{0.05}O_{2-\delta}$ [76].

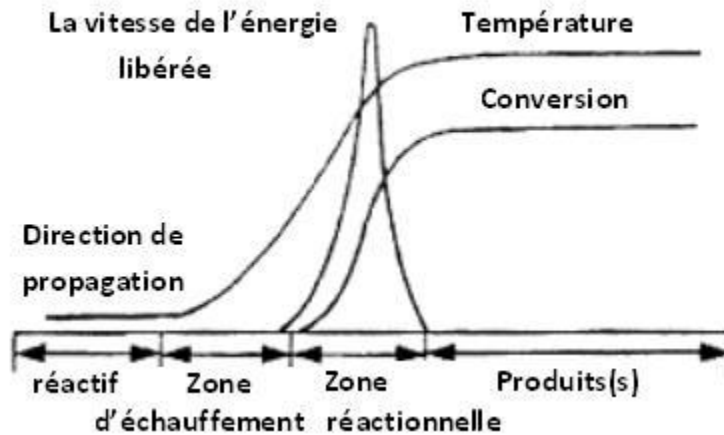
### I.6.5 La méthode de combustion

La méthode de combustion ou la synthèse auto-propagée à haute température (SHS) est encore une voie de synthèse chimique qui nécessite plus de calcination, cette méthode a été accidentellement découverte en 1988 au sein de laboratoire de Prof.Ptil en Inde. Pour n'importe qu'elle combustion le combustible et le comburant sont nécessaires, pour la synthèse des oxydes par combustion les nitrates des métaux sont utilisés comme comburant et les combustibles utilisés sont des composés à base d'hydrazine ou l'urée ou la glycine [78].

La réaction de synthèse auto-propagée à haute température est caractérisée par la température adiabatique de combustion  $T_{ad}$  qu'est définie comme la limite supérieure de n'importe quel système de combustion [79], en général la combustion se produit pas si  $T_{ad} < 1200^{\circ}C$  et la combustion auto-propagée se produit si  $T_{ad} > 2200^{\circ}C$ , lorsque  $1200^{\circ}C < T_{ad} < 2200^{\circ}C$  l'onde de combustion peut pas propager mais peut produire à l'aide des techniques spéciales comme le préchauffement des réac-

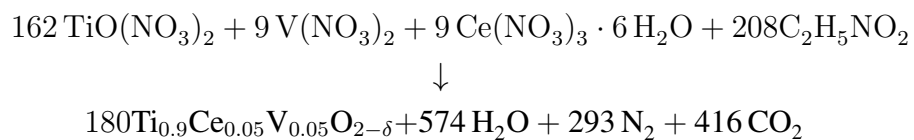


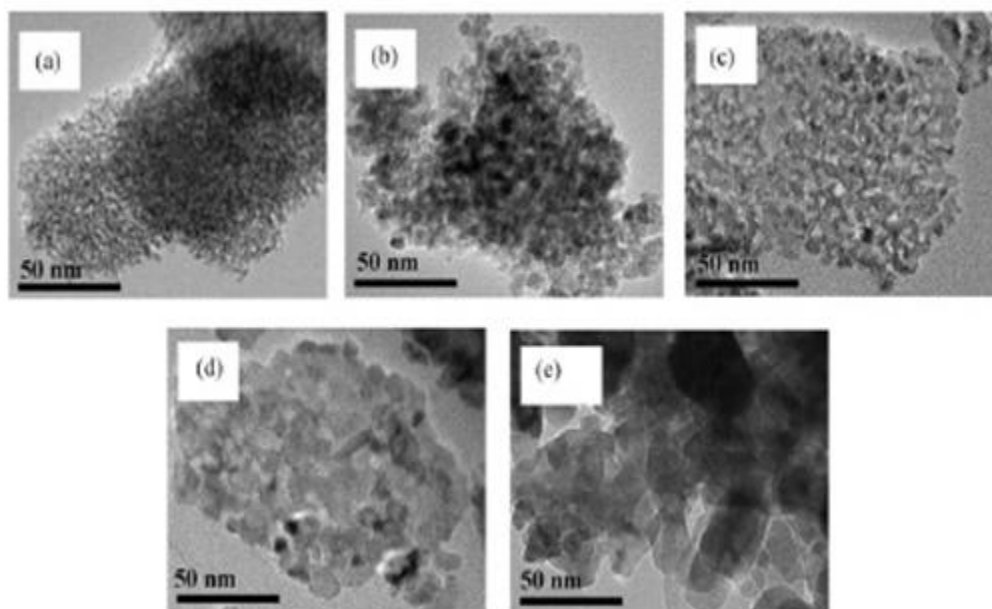
tifs, les avantages principaux de cette méthode est que la durée de la réaction est courte par rapport aux méthodes conventionnels, les matériaux inorganique sont synthétisées dans une seule étape utilisant l'énergie chimique des réactifs (FigureI.12), les produits de la réaction sont extrêmement poreux, 50% de la densité théorique [80].



**Figure I.14** – La structure de l'onde de combustion

Une série des catalyseurs  $Ti_{0.9}Ce_{0.05}V_{0.05}O_{2-\delta}$  sont préparés par la méthode de combustion à partir des quantités stochiométriques de nitrates de titanyle  $TiO(NO_3)_2$ , nitrates de vanadium  $V(NO_3)_2$  et nitrates de cérium  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , avant la combustion une quantité stochiométrique de glycine ( $CH_2NH_2COOH$ ) est ajoutée au mélange de précurseurs comme combustible d'après quelques minutes d'agitation au chauffage pour assurer l'homogénéité, le mélange est transféré dans un creuset en corindon puis il est introduit dans un four et laissé à différentes températures constantes ( $250^\circ C, 350^\circ C, 450^\circ C, 550^\circ C,$  et  $650^\circ C$ ) comme des températures d'ignition (FigureI.13), la réaction de synthèse de catalyseur décrit comme suite[81].



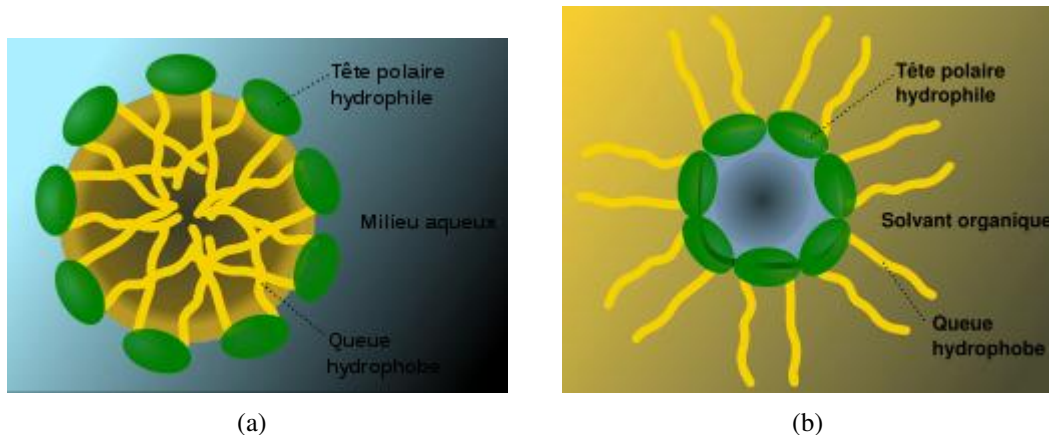


**Figure I.15** – Cliché MET de série des catalyseurs TiCeV à différentes températures d’ignition (a) 250°C, (b) 350°C, (c) 450°C, (d) 550°C, (e) 650°C [81].

### I.6.6 La méthode des microémulsions

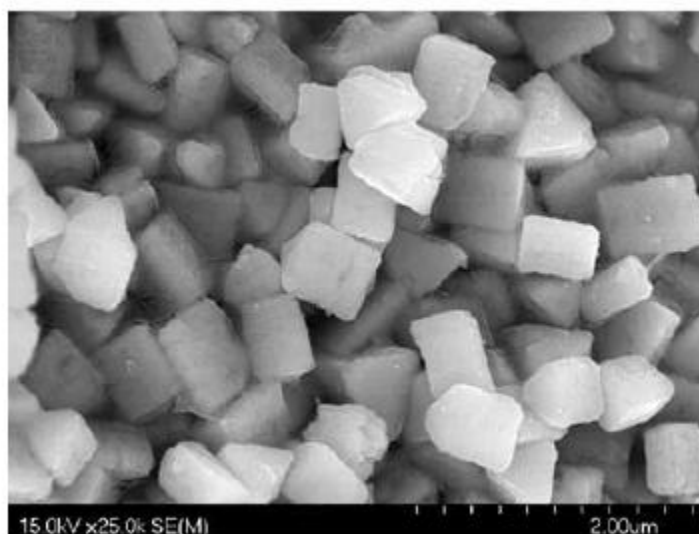
Microémulsion ou micelles (y compris micelle inverse) représente une approche basée sur la formation des nano-réacteurs pour la préparation des nanoparticules, et a reçu un intérêt considérable au cours des dernières années. Les recherches indiquent que des nanoparticules ultrafines de taille entre 2-50nm peuvent être facilement préparées par cette méthode.

La molécule de surfactant (émulsifiant) stabilise la gouttelette d’eau grâce à sa partie polaire (hydrophile) qui s’oriente vers la phase aqueuse et sa partie non-polaire (hydrophobe) qui s’oriente vers la phase organique, le cas où la solution aqueuse est diluée les émulsifiants dispersent, mais quand sa concentration dépasse certaine limite appelée concentration micellaire critique (CMC), les molécules surfactantes s’associent spontanément dans un modèle fermé (généralement sphérique) pour former des agrégats que l’on nomme micelles, ces microgouttelettes d’eau sont considérées comme des nano-réacteurs où les réactions se déroulent pour former les nano-particules, parmi les avantages de cette méthode est la capacité de contrôler la morphologie et la taille des particules. Le rendement de produit est faible et le besoin d’une grande quantité du solvant et surfactants qui sont considérés comme ces désavantages.



**Figure I.16** – (a) micelle directe formée en solution aqueuse, (b) micelle inverse formée dans un solvant organique.

les nano-structures de  $\text{CeO}_2$  de morphologie prismique sont synthétisées dans un système microémulsion (éthoxylate de nonylphénol comme un surfactant) de taille uniforme et morphologie régulière comme montre la figure I.16



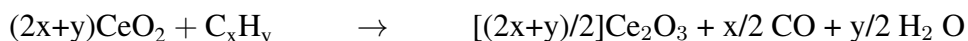
**Figure I.17** – Cliché MEB des nanoparticules d'oxyde de cérium issus de synthèse par microémulsion

## I.7 Applications des oxydes mixtes à base de cérium

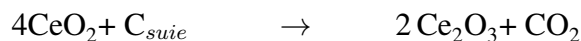
### I.7.1 Catalyseur

L'objectif d'atteindre une combustion propre dans les moteurs à combustion interne représente à la fois un défi et un triomphe à la chimie catalytique, au début de 1970 le gouvernement américain a posé des réglementations progressives très strictes sur le dégagement des hydrocarbures(HC), oxydes de nitrogène (NO<sub>x</sub>) et CO dans le gaz d'échappement d'automobiles [82]. L'oxyde de cérium est utilisé dans les pots d'échappement catalytiques à trois voies où les émissions de carburant brûlé sont converties en gaz inoffensifs [83], l'activité catalytique de l'oxyde de cérium dépend de sa taille de particule et sa surface spécifique, la conversion comporte les réactions suivantes :

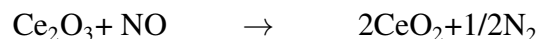
Combustion des hydrocarbures :



Suie brûlant :



Réduction de NO<sub>x</sub> :



Dans le CeO<sub>2</sub> cristal, les ions Ce<sup>+4</sup> forment un réseau cubique à face centré et les ions O<sup>-2</sup> occupent les sites tétraédriques interstitiels de la structure ccf, les sites octaédriques interstitiels sont vacants dans la structure cristalline, malgré ils sont plus spacieux que les sites tétraédriques. Les ions O<sup>-2</sup> interstitiels dans ces cavités octaédriques sont moins fortement liés ce qui laisse ces ions actifs et facilite la capacité de stockage d'oxygène [84].



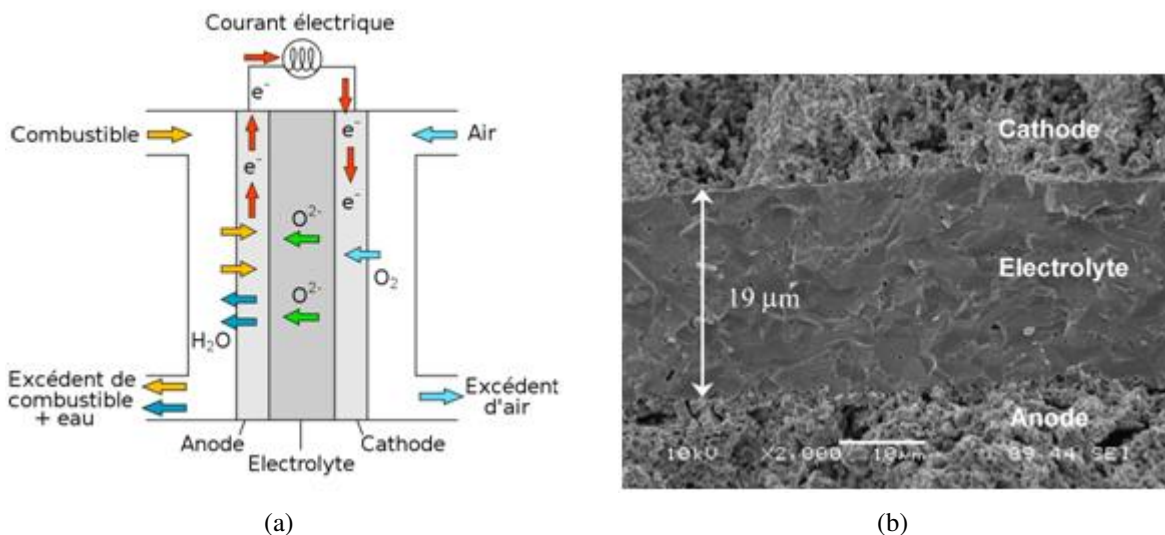
**Figure I.18** – Pot catalytique utilisé dans les systèmes catalytiques à trois voies. Source : Miratech corp. [85].

## I.7.2 Electrolyte solide

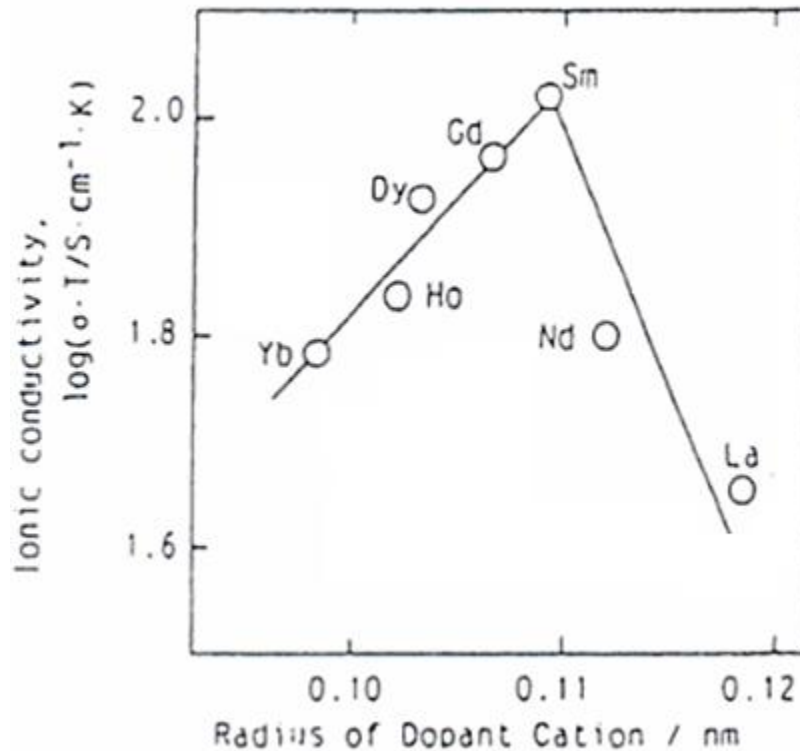
La pile à combustible à oxyde solide SOFC (solid oxide fuel cell) est constituée d'une anode et d'une cathode séparées par un électrolyte perméable qui conduit l'ion d'oxygène de la cathode à l'anode qui réagit chimiquement avec le combustible, l'impulsion majeure de développement de nouveaux matériaux électrolytes est la réduction de température de fonctionnement de température conventionnelle  $\approx 1000^{\circ}\text{C}$  à température intermédiaire  $\approx 500^{\circ}\text{C} - 600^{\circ}\text{C}$  [86-87].

L'obstacle principal contre l'utilisation de la cériane dans les piles à combustible à oxyde solide est la réduction partielle de  $\text{Ce}^{4+}$  à  $\text{Ce}^{3+}$  [88-89], sous les conditions de réduction expérimentées au côté de l'anode de la pile à combustible, un grand nombre de lacunes d'oxygène est créé au sein de la cériane électrolyte, et par conséquent le  $\text{CeO}_2$  est réduit en  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , ce qui augmente la conductivité électronique de matériau. La formation des lacunes d'oxygène induit une expansion chimique de la maille, la conductivité la plus élevée est obtenue quand la cériane dopée par les cations  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  [90,91].

La conductivité de système  $\text{CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$  dépend du rayon ionique des dopants (Ln), dans ce système la conductivité maximale est environ de 10 mol% de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  comme montre la figure I.20[93]



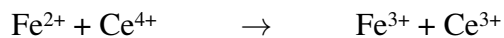
**Figure I.19** – (a) Le principe de fonctionnement de la pile à combustion à oxyde solide, (b) Cliché MEB d'une pile avec un électrolyte cériane dopé par gadolinium de  $19\mu\text{m}$  [92].



**Figure I.20** – la dépendance de la conductivité ionique de  $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_{0.1}$  à  $800^\circ\text{C}$  par le rayon ionique  $\text{Ln}^{3+}$ [93]

### I.7.3 Décoloration des verres

Certaines impuretés peuvent rester dans le verre, particulièrement les oxydes de fer  $\text{FeO}$  ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , une coloration indésirable est observée, qui peut être éliminée dans deux étapes la première est une action chimique suivie par la seconde qu'est une décoloration physique. L'ion de cérium tétravalent dans  $\text{CeO}_2$  agit comme un agent oxydant à  $\text{Fe}^{2+}$  :



La couleur profonde bleue de  $\text{FeO}$  est disparue et se transforme en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de couleur jaunâtre pale, la couleur jaunâtre résultante est éliminée par un élément absorbant dans l'intervalle jaune de lumière visible [1].

## I.7.4 Abrasive

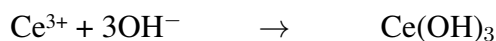
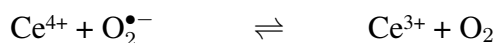
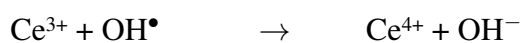
L'oxyde de cérium(IV) a une grande importance dans l'industrie du verre à cause de sa capacité de polir les verres grâce à sa dureté naturelle et à la réaction chimique [94,95] qui se déroule à l'interface entre le substrat de verre de silice et les particules de l'oxyde de cérium, cette réaction enlève les couches de verre endommagées et fournit une surface lisse et brillante. Aujourd'hui les poudres abrasives de l'oxyde de cérium de nanoparticules sphériques sont utilisées à la planarisation mécano-chimique des dispositifs à semiconducteurs pour réduire la rayure des plaquettes [96].

## I.7.5 Filtre ultraviolet

La cérine dans les crèmes de protection solaire a une caractéristique idéale pour être utiliser comme un écran solaire inorganique à large spectre, parce que elle n'est pas seulement transparente dans la lumière visible mais aussi est un excellent absorbant de rayonnement ultraviolet grâce à son indice de réfraction ( $n=2.05$ ) qu'est inférieur à celles de rutile ( $n=2.72$ ), anatase ( $n=2.5$ ) et de l'oxyde de zinc ( $n=2.2$ ).

## I.7.6 Antioxydant

Lorsque les cellules sont exposées au  $H_2O_2$ , une source de molécules d'oxygènes réactives, des nanoparticules à base de cérine réduit le dommage oxydatif de plus de 60%, les propriétés anti-oxydantes de nanocérine peuvent détoxifier par un ou plusieurs mécanisme suivant [97] :



Ces processus se déroulent à la surface de l'oxyde métallique et sont affectés par des conditions comme le pH et la température [97].

# Références

- [1] G.Adachin, N.Imanaka, Z.C.Kang, Binary Rare Earth Oxide, Kluwer Academic Publisher 2004
- [2] B.M.Reddy, A.Khan, P.lakshmanan, C.L.Cartes, T.C.Rojas, A.Fernandez, Journal of physical Chemistry B 109 (2005)1781.
- [3] A.Trovarelli, Comments on inorganic chemistry 20 (1999) 263.
- [4] Lakshmi Katta, T.Vinod Kumer, D.Naga Durgasri, Benjaram M.Reddy, Catalysis Today 198(2012)133-139.
- [5] A.Trovarelli, Catalysis by Ceria and Related Materials, Imperial College Press, UK 2002.
- [6] H.B.ärnigshausen, G.Shiller, Journal of the Less Common Metals.110 (1985) 385.
- [7] E.A.Kümmerle, G.Heger, Journal of Solid State Chemistry. 147 (1999) 485.
- [8] S.P.Ray, A.S.Nowick, D.E.Cox, Journal of Solid State Chemistry. 15 (1975) 344.
- [9] P.Knappe, L.Eyring, Journal of Solid State Chemistry. 58 (1985) 312.
- [10] E.A.Kümmerle, F.Güthoff, W.Shweika, G.Heger, Journal of Solid State Chemistry. 153 (2000) 218-230.
- [11] M.Mogensen, N.M.Sammes, G.A.Tompset, Solid State Ionics 129 (2000) 63-94.
- [12] J.Zhang, Z.C. Kang, L.Eyring, Journal of Alloys and Compounds 192 (1993) 57-63.
- [13] K.Kitayama, K.Nojiri, T.Sugihara, T.Katsura, Journal of Solid State Chemistry 56 (1985) 1-11.
- [14] M.Zinkevich, D.Djurovic, F.Aldinger, Solid State Ionics 177 (2006) 989-1001.
- [15] A.J.Bard, G.Inzelt, F.Scholz, Electrochem Dictionary, Springer -Verlag Berlin Heidelberg 2012.
- [16] Q.Yuan, H.H.Duan, L.L.Li, L.D.Sun, Y.W.Zhang, C.H.Yan, J.Colloid and Interface Science 315 (2009) 151-167.



- [17] M.Mogensen, N.Sammes, G.A.Tompsett, *Solid State Ionics*, 129 (2000) 63-94.
- [18] A. Tschtipe, J.Y.Ying, H.L.Tuller, *Sensors and Actuators*, B31 (1996) 111-114.
- [19] H.P.Zhou, R.Si, W.G.Song, C.H.Yan, *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009) 2475-2485.
- [20] Y.Zhang, S.Anderson, M.Muhammed. *Applied Catalysis B* 6 (1995) 325-337.
- [21] L.Minervini, M.O.Zacate, R.W.Grimes, *Solid State Ionics* 116 (1999) 339-349.
- [22] H.L.Tuller, A.S.Nowick, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 38 (1977) 859.
- [23] E.K.Chang, R.N.Blumenthal, *Journal of Solid State Chemistry* 72 (1988) 330.
- [24] J.A.Kilner, R.J.Brook, *Solid State Ionics* 6 (1982) 237.
- [25] Z-P.Li, T.Mori, J.Zou, J.Drennan. *Materials Research Bulletin* 48 (2013) 807-812.
- [26] I.Moog, *Sur des oxydes de cérium contenant du fer nanostructurés et de morphologies contrôlées*, Thèse de doctorat, Université de bordeaux1, 2009.
- [27] S.Yabe, T.Sato, *Journal of Solid State Chemistry* 171 (2003) 7-11.
- [28] B.C.Mohanty, J.W.Lee, D-H.Yeon, Y-H.Jo, J-H.Kim, Y.S.Cho, *Materials Research Bulletin*.44 (2011) 875-883.
- [29] L.Truffault, M-T.Ta, T.Devers, K.Konstantinov, V.Harel, C.Simmonard, C.Andreazza, I.P.Noverkovets, O.Veron, J-P.Blondeau, *Materials Research Bulletin* 45 (2010) 527-535.
- [30] L.Yue, X-M.Zhang, *Journal of Alloys and Compounds* 475 (2009) 702-705.
- [31] J.Fang, X.Bi, D.Si, Z.Jiang, W.Huang, *Applied Surface Science* 253 (2007) 8952-8961.
- [32] B.M.Reddy, A.Khan, Y.Yamada, T.Kobayashi, S.Loridant, J.Votla. *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 5162-5167.
- [33] R.P.Viswanath, P.Wilson, *Applied Catalysis A : General*, 201 (2000) 23-35.
- [34] P.Singh, M.S.Edge, *Chemistry of Materials*, 22 (2010) 762-768.
- [35] D.Delimaris, T.Loannides, *Applied Catalysis B : Environmental*, 84 (2008) 303-312.
- [36] H.Chen, J.Chang, *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 14745-14753.
- [37] Q.Shen, G.Lu, C.Du, Y.Guo, Y.Wang, Y.Guo, X.Gong, *Chemical Engineering Journal*, 218 (2013) 164-172.
- [38] S.Yabe, T.Sato, *Journal of Solid State Chemistry* 171 (2003) 7-11.
- [39] J.F.De Lima, R.F.Martins, C.R.Neri, O.A.Serra. *Applied Surface Science*. 255(2009) 9006-9009.

- [40] S.Kellici, K.Gong, T.Lin, S.Brown, R.J.H.Clark, M.Vickers, J.K.Cockcroft, V.Middelkoop, P.Barnes, J.M.Perkins, C.Tighe, J.A.Farr. *Philosophical Transaction.of the Royal Society A*, 368 (2010) 4331-4349.
- [41] P.Quaino, O.Sysgantseva, L.Shiffert, F.Tielens, C.Minot, M.Calatayud, *Chemical Physics Letters* 519-520 (2012) 69-72.
- [42] B.Bonnetot, V.Rakic, T.Yushakova, C.Guimon, A.Auroux, *Chemistry of Materials*, 20 (2008)1585-1596.
- [43] Y.Xin, Y.Qi, X.Ma, Z.Wang, Z.Zhang, S.Zhang, *Materials Letters* 64 (2010) 2659-2662.
- [44] F.Teissier, F.Chevire, F.Munos, O.Merdignac-Connanec, R.Marchand, C.Colbeau-Justin, *Journal of Solid State Chemistry* 181 (2008) 1204-1212.
- [45] M.Zhao, M.Shen, J.Wang, *Journal of Catalysis* 248 (2007) 258-267.
- [46] M.Bolech, E.H.P.Cordfunke, A.C.G.van Genderen, R.R.van der Laan, F.J.J.G.Janseen, J.C.van Miltenburg, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 58 (2007) 433-439.
- [47] A.Bueno-Lopez, K.Krishna, M.Makkee, J.Moulijn, *Journal of Catalysis* 230 (2005) 237-248.
- [48] K.Krishna, A.Bueno-Lopez, M.Makkee, J.Moulijn, *Applied Catalysis B* 75 (2007) 189-200.
- [49] C.K.Narula, L.P.Haack, *Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 3634-3639.
- [50] A.D.Logan, M.Schelef, *Journal of Materials Research*, 9 (1994) 468-475.
- [51] J-G.Li, T.Ikegami, T.Mori, T.Wada, *Chemistry of Materials* 13 (2001) 2913-2920.
- [52] I.E.F.Stephens, J.A.Kilner, *Solid State Ionics* 177 (2006) 669-676.
- [53] F-Y.Wang, S.Chen, S.Cheng, *Electrochemistry Communications* 6 (2004) 743-746.
- [54] W.Huang, P.Shuk, M.Greenbaltt, *Solid State Ionics* 100 (1997) 23-27.
- [55] W.Y.Hernandez, M.A.Centeno, F.Romero-Saria, J.A.Odriozola, *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 5629-5635.
- [56] O.A.Marina, C.Bagger, S.Primdhal, M.Mogensen, *Solid State Ionics*, 123 (2009) 199-208.
- [57] A.B.Hungria, A.Martinez-Arias, M.Fernandez-Garcia, A.L.Juez, A.Guerrerro-luiz, J.J.Calvino, J.C.Conesa, J.Soria, *Chemistry of Materials* 15 (2003) 4309-4316.
- [58] J.R.MacBride, K.C.Hass,B.D.Poindexter,W.H.Weber,*Journal of Applied Physics* 76 (1994) 2435-2441.
- [59] S.Freiman, *Global Roadmap for Ceramic and Glass Technology*, Wiley Sons, New Jersey 2007.

- [60] M.Nolan, S.Grigoleit, D.C.Sayle, S.C.Parker, G.W.Watson, *Surface Science* 576 (2005) 217.
- [61] M.Nolan, S.C.Parker, G.W.Watson, *Surface Science* 595(2005) 223.
- [62] M.Nolan, G.W.Watson, *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 16600.
- [63] M.Huang, S.Fabris, *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 8643.
- [64] M.Nolan, S.C.Parker, G.W.Watson, *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 2256.
- [65] V.Shinde, G.Madras. *Applied Catalysis B* 123-124 (2012) 367-378.
- [66] N.V.Skorodumova, S.I, Simak, B-I.Lundquist,I.A.Abrikosov,B.Johansson,*Phys.Rev.Let*,89(2002)4-166601.
- [67] G.Ertl, H.Knozinger, J.Weitkamp.Preparation of Solid Catalysts, Wiley-VCH Verlag GmbH 1999.
- [68] G.Kim, N.Lee, K-B, Kim, B-K.Kim, H.Chang, S-J.Song, J-Y.Park, *international journal of Hydrogen energy* 38 (2013) 1571-1587.
- [69] K.P.de jong, *Synthesis of Solid Catalysts*, Wiley-VCH Verlag GmbH 2009.
- [70] C.Hu, *Catalysis Communications* 10 (2009) 2008-2012.
- [71] L.E.Smart, E.A.Moore. *Solid State Chemistry An introduction*, Taylor Francis Group 2005.
- [72] H.Kozuka, *Handbook of sol-gel science and technology*1, Kluwer Academic Publishers 2005.
- [73] M.Niederberger,N.Pinna,*Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents*,Springer-Verlag London2009.
- [74] W.Yonggang, W.Hua, L.Kongzhai, Z.Xing, D.Yunpeng, *Journal of Rare Earths* 28 (2010) 357.
- [75] K.Ariga, *Manipulation of Nanoscale Materials*, The Royal Society Chemistry 2012.
- [76] A.R.West,*Solid State Chemistry and Its Applications*, John Wiley Sons Ltd 1984.
- [77] S.Dikmen, *Journal of Alloys and Compounds* 491(2010) 106-112.
- [78] K.N.Shinde, S.J.Dhoble, H.C.Swart, K.Park, *Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2012.
- [79] .Schubert,N.Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, Wiley.Germany2012.
- [80] R.Xu, W.Pang, Q.Huo, *Modern Inorganic Chemistry*. Elsevier B.V.Netherland 2011.
- [81] B.Guan, H.Lin, L.Zhu, B.Tian, Z.Huang, *Chemical Engineering Journal* 181-182 (2012) 307-322.
- [82] K.W.Kolasinski, *Surface Science Foundations of Catalysis and Nanoscience*, John Wiley Sons Ltd.UK 2012.

- [83] R.Riedel,I-W.Chen,Ceramic Science and Technology. Wiley-VCH Verlag &Co. Germany 2010.
- [84] T.Egami, S.J.L.Billinge, Underneath the Bragg Peaks, Elsevier Ltd.UK 2012.
- [85] N.Petchers Combined Heating, Cooling Power Handbook. The Fairmont Press.USA2003.
- [86] D.J.L.Brett, A.Atkinson, N.P.Brandon, S.J.Skinner, Chemical Society Reviews 37 (2008) 1568.
- [87] J.Garcia-Barriocanal, A.Rivera-Calzada, M.Varela, Z.Sefroui, E.Iborra, C.Leon, S.J.Pennycook, J.Santamaria, Science 321(2008) 676.
- [88] B.C.H.Steele, Solid State Ionics 129 (2000) 95.
- [89] M.Geodekemeier, J.L.Gaukler, Journal of The Electrochemical Society145 (1998) 414.
- [90] R.Gerhard-Anderson, A.S.Nowick, Solid State Ionics 5 (1981) 547.
- [91] J.A.Kilner, Solid State Ionics 8 (1983) 201.
- [92] Y.D.Zhen, A.I.Y.Tok, S.P.Jiang, F.Y.C.Boey, Journal of Power Sources 178 (2008) 69-74.
- [93] H.Yahiro,Eguchi and H.Arai,Solid State Ionics 36 (1989) 71.
- [94] J.E.Khaladji, Conference of tele-radiotechnic institute of Warsaw, Technical paper Nov.6th(1979).
- [95] D.C.Cornish, I.M.Watt, The mechanism of Glass Polishing, SIRA-Research Report R267 (1961).
- [96] W.M.Sigmund, N.S.Bell, L.Bergstrom, Journal of the American Ceramic Society 83 (2000) 1557.
- [97] A.S.Karakoti, N.A.Monteiro Rivierre, R.Aggarwal, J.P.Davis, R.J.Narayan, W.T.Self, J.MacGinnis, S.Seal : Nanoceria as antioxidant : Synthesis and biomedical applications,Journal of medicine 60 (2008) 33-37.



# Chapitre II

## Téchniques de caractérisation

### II.1 Introduction

L'homme arrive par sa curiosité à la porte de la science pour mettre ce qu'est plus petit(atome) visible et ce qu'est plus loin (galaxie) observable et essaye de comprendre et de suivre les phénomènes microscopiques, c'est un défi et une chose formidable en même temps. Malgré que l'acuité de l'oeil humain en résolution spatiale et temporelle est environ  $100\mu\text{m}$  et fraction de seconde respectivement, aujourd'hui nous sommes aidés par des outils qui peuvent visualiser des objets de tailles nanométriques et qui se déplacent en femtoseconde ou attoseconde[1].

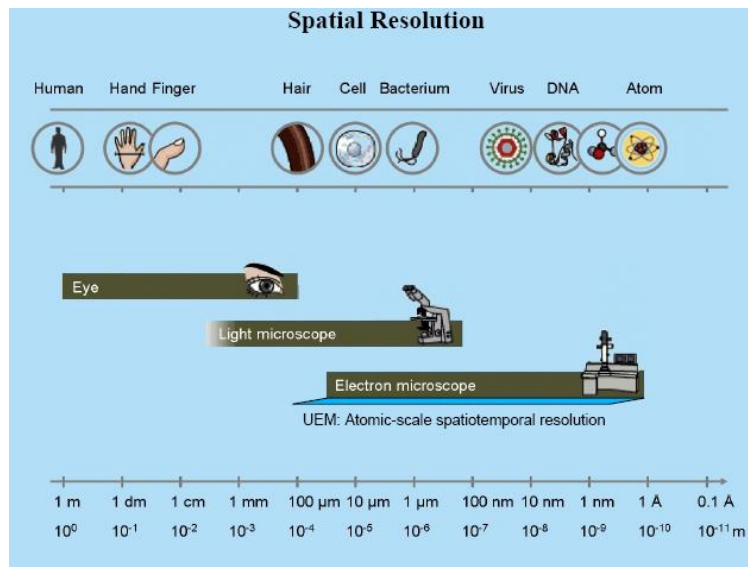
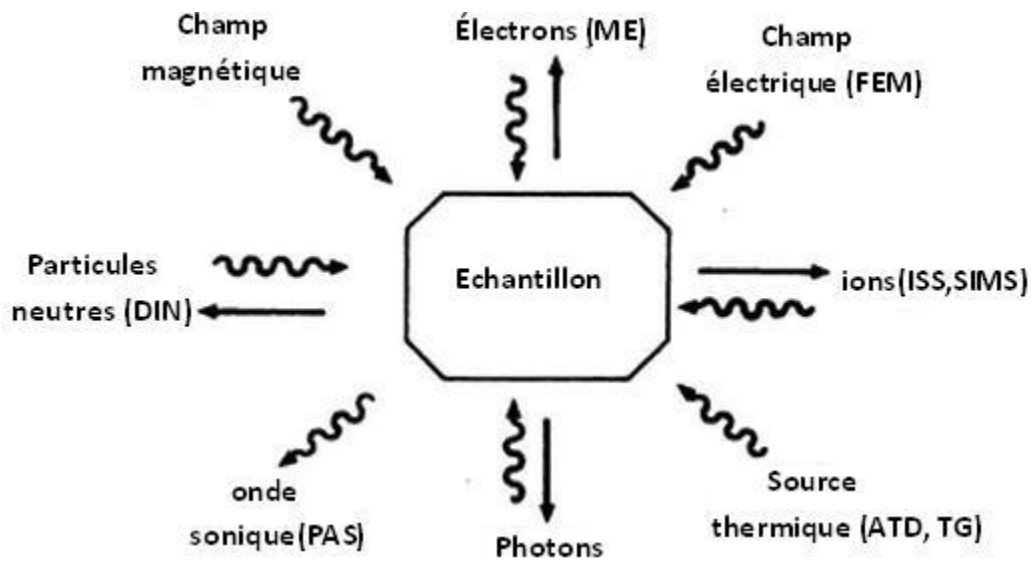


Figure II.1 – La résolution spatiale de l'oeil humain au microscope électronique moderne[1]

la caractérisation de la matière est un domaine rapidement développé pour aider les physiciens, les chimistes, les biologistes, à mieux comprendre leurs sciences, les informations qui sont tirées par les outils d'analyse sont l'identification des espèces, la concentration, la structure, la morphologie, la porosité, le choix de l'outil ou la méthode d'analyse dépend de la nature du problème. le principe général de toutes les techniques de caractérisation consiste à envoyer un faisceau énergétique et à analyser la nature et l'énergie du faisceau obtenu (réfléchi) après interaction avec la matière (figure II.2). Pour le faisceau incident huit types de sondes de base sont possibles en donnant naissance à quatre types de particules qui quittent le matériau en transportant l'information à un détecteur approprié. Les sondes de base peuvent être des faisceaux corpusculaires constitués par des électrons, des ions, des neutrons, ou des faisceaux photoniques ou faisceaux non corpusculaires tels que les champs thermique, électrique, magnétique, sonore.

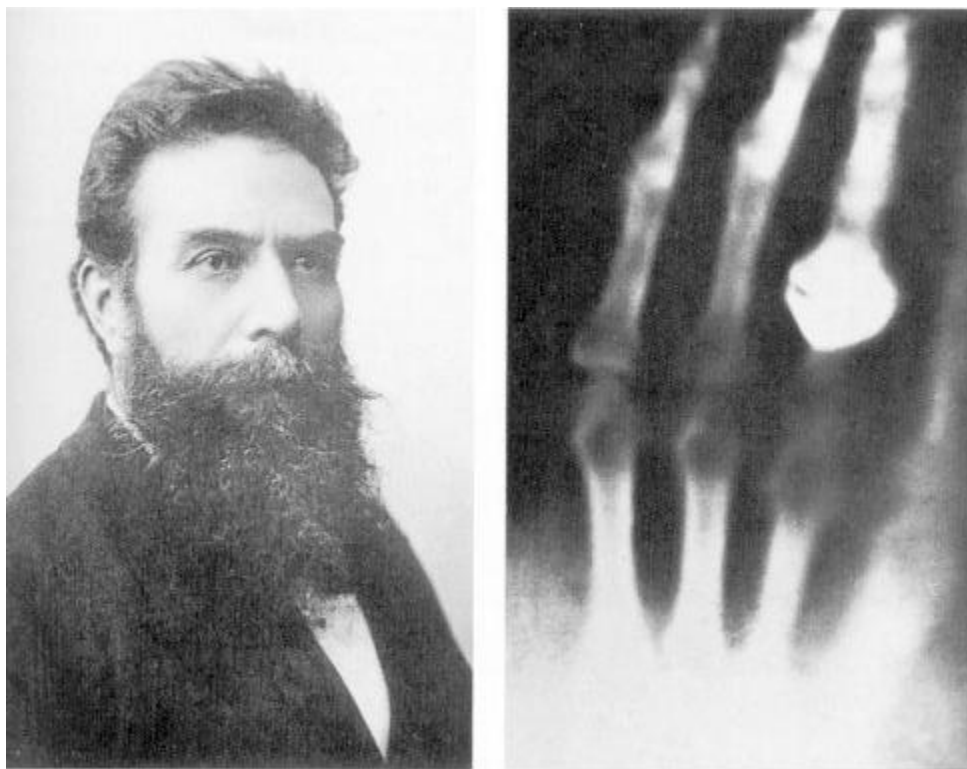


**Figure II.2** – représentation du principe général des méthodes physiques à partir des sondes incidentes et émises reflétant l'influence des interactions avec le matériau[2]

## II.2 La diffraction des Rayonx X

### II.2.1 Historique

Une grande partie de nos connaissances sur l'intérieur des solides est venue de la diffraction des rayons X, on utilise cette importante technique pour déterminer la disposition des atomes dans le solide, la détermination de structure par les rayons X joue un rôle plus important en chimie inorganique qu'en chimie organique parce que les solides inorganiques connaissent une grande diversité structurale. En 1901 W.C.Röntgen est devenu le premier physicien qu'a reçu le prix nobel de physique grâce à sa découverte concernant le bombardement d'une surface métallique par des électrons accélérés sous une haute tension dans un tube à vide produisait un rayonnement, Röntgen attribua ce phénomène à nouveau type de radiation différent des rayons cathodiques. On nomma ce type de rayonnement "rayon X", d'après la notation algébrique "x" qui sert à signifier l'inconnu, Röntgen continua sa recherche sur les rayons X et trouva que ces rayons pénétraient dans certains milieux matériels facilement que d'autres et après quelques semaines de recherche il présenta la première photographie au rayons X (celle de la main de sa femme)[3].



**Figure II.3** – W.Rontgen et son premier cliché radiographie de rayons X qui montre la main de sa femme avec la bague qu'elle porta[4].



## II.2.2 La production de rayons X

le tube à rayons X ou parfois appelé tube de Coolidge est un dispositif permettant de produire de rayons X, c'est une enceinte sous vide dans laquelle on trouve un filament de tungstène (la cathode) comme source des électrons qui sont arrachés thermiquement sous l'effet thermoionique par un courant électrique, la haute tension qu'est établie entre la cathode et l'anticathode (la cible) sert à accélérer les électrons émis par le filament qui sont pénétrés profondément au coeur des atomes de l'anticathode provoquant une éxpulsions électronique de la couche interne K et par le saut interne d'électron des couches(i.e, L.M) vers la couche K qui result l'emission des rayons X. Les rayons X produits sortent du tube par des fenêtres en béryllium, choisi pour son étanchéité au vide et sa perméabilité aux rayons X avec un rendement très faible qui résulte par la conversion de au moins de 1% de l'énergie électrique en rayonnement, le reste étant dissipé sous forme de chaleur c'est pour ça les anodes devaient nécessairement être refroidies par l'eau. Dans les appareils modernes le refroidissement n'est pas toujours nécessaire parce que les tubes peuvent opérer à des puissances beaucoup plus faibles que précédemment.

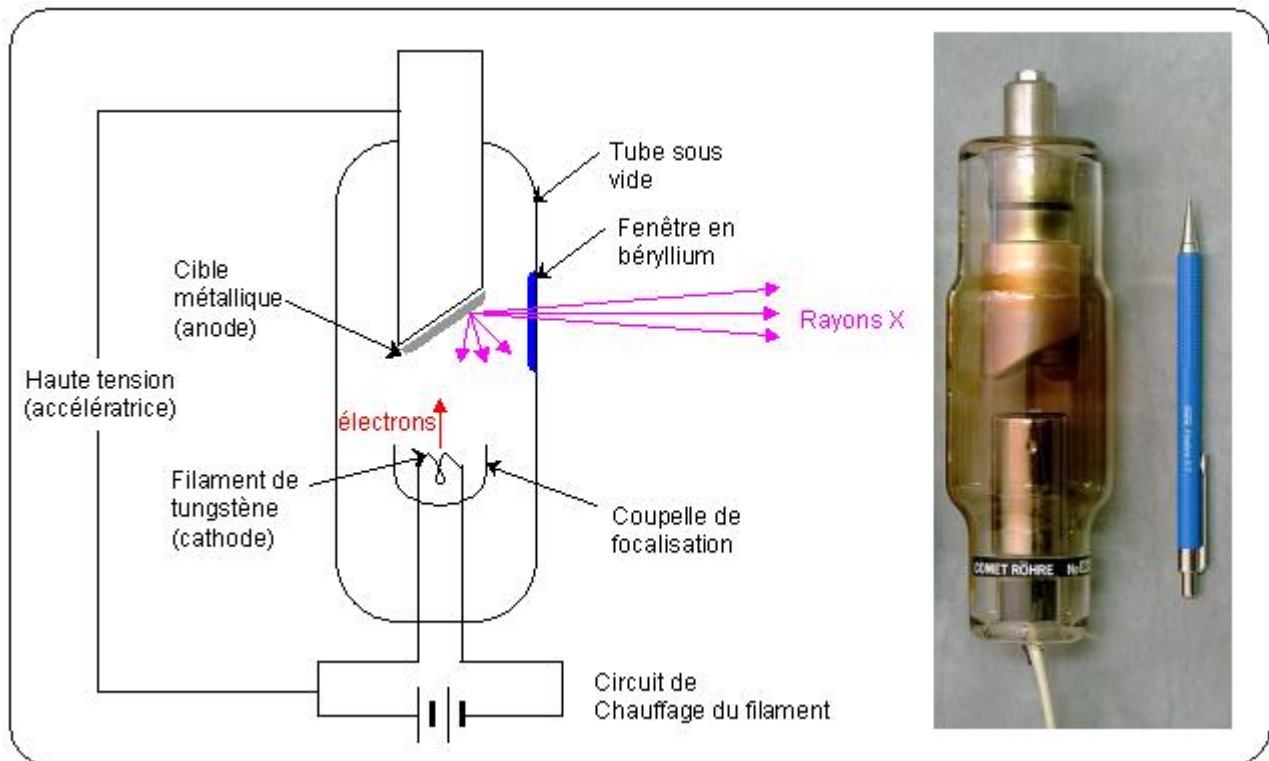
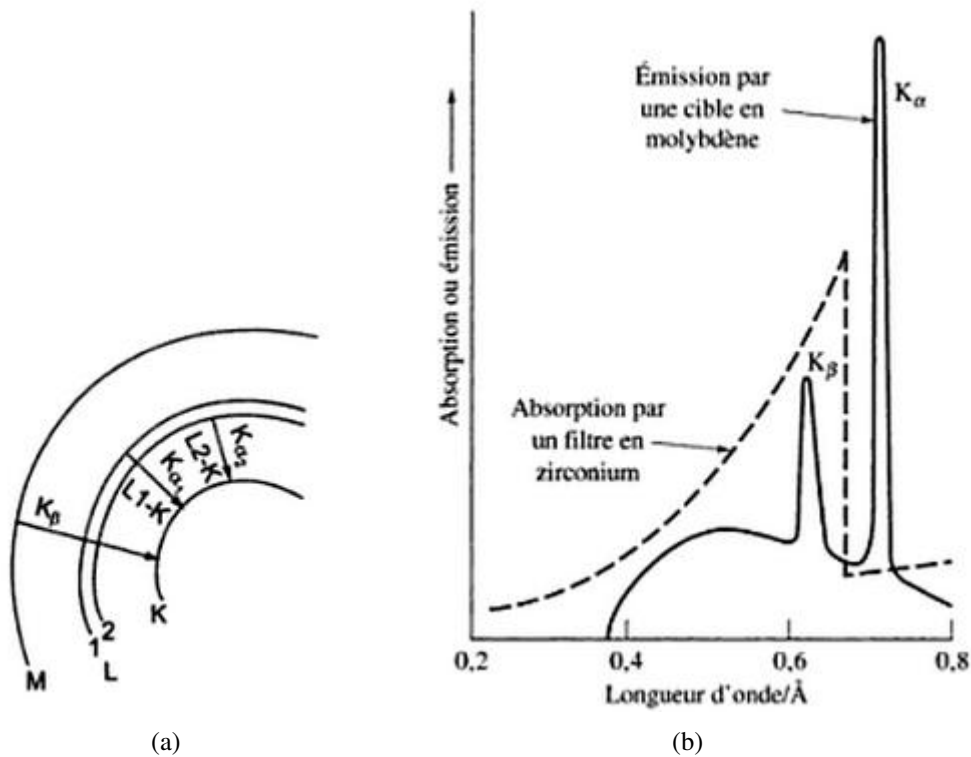


Figure II.4 – Tube à rayons X

le doublet  $K_\alpha$  est accompagné par la raie  $K_\beta$  dont l'intensité est relative importante, les phénomènes de diffraction dus à la radiation  $K_\beta$  se superposent à ceux dus à la radiation  $K_\alpha$  et compliquent l'interprétation des diagrammes. Comme la raie  $K_\beta$  a une longueur d'onde plus faible que la raie  $K_\alpha$ , on peut trouver un filtre qui absorbe beaucoup la raie  $K_\beta$  et peu la raie  $K_\alpha$ .

pour constituer le filtre, il faut prendre un élément dont la discontinuité K s'intercale entre les deux raies, le tableau indique la nature des filtres utilisés avec les anticathodes les plus communes pour éliminer la raie  $K_\beta$ , les épaisseurs ont été calculées pour obtenir un rapport entre les intensités des raie  $K_\beta$  et  $K_\alpha$ .



**Figure II.5** – (a) Schéma de niveau d'énergie illustrant les transitions électroniques de sous-couches M et L vers la sous-couche K (b) Spectre émis par l'anticathode représente les intensités des raie  $K_\beta$  et  $K_\alpha$ , la courbe pointée représente le filtre d'absorption qu'élimine la radiation  $K_\beta$ [5].

le rayonnement de longueur d'onde autre que  $K_{\alpha_1}$  et  $K_{\alpha_2}$  doit être éliminé, ceci est réalisé en utilisant un filtre métallique dont le numéro atomique est inférieur de un ou deux chiffre à celui de l'anticathode, par exemple le cas où le Cu ( $Z=29$ ) est anticathode on utilise le Ni( $Z=28$ ) comme un filtre et pour le Mo ( $Z=42$ ) anticathode on utilise le Zr ( $Z=40$ ) comme un filtre.

**Tableau II.1** – Les anticathodes les plus utilisées et leurs longueurs d'onde caractéristiques[6].

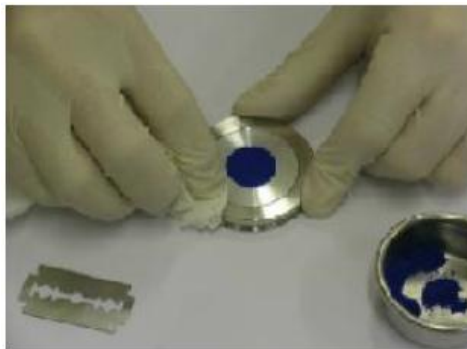
$\lambda$	Mo	Cu	Co	Fe	Cr
$K_{\beta}$	0,63225	1,39217	1,62073	1,75653	2,08479
$K_{\alpha_1}$	0,70926	1,54051	1,78892	1,93597	2,28962
$K_{\alpha_2}$	0,71354	1,54433	1,79279	1,93991	2,29351
$K_{\alpha}$	0,7107	1,5418	1,7902	1,9373	2,2909
Filtre	Zirconium	Nickel	Fer	Manganèse	Vanadium

La séparation des radiations  $K_{\alpha_1}$  et  $K_{\alpha_2}$  est difficile, les deux elles sont appelées  $K_{\alpha}$  où sa longueur d'onde est calculée par la relation suivante :

$$K_{\alpha} = (2K_{\alpha_1} + K_{\alpha_2})/3$$

### II.2.3 Préparation des échantillons

Le porte échantillon peut être rectangulaire ou circulaire, l'empreinte dans laquelle est disposée la poudre peut elle aussi être rectangulaire ou circulaire avec des dimensions variables de 1 à 2cm. la poudre est placée sur le porte échantillon après la broyer en une poudre fine, le surplus de la matière est ôtée à l'aide d'une lame rasoir.



**Figure II.6** – porte d'échantillon de DRX sur poudre.

## II.2.4 loi de Bragg

Considérons un faisceau de rayon X de longueur d'onde  $\lambda$  tombant avec une incidence  $\theta$  sur une famille de plans cristallins (hkl) définis par leur distance interréticulaire  $d_{hkl}$ .

Il y a diffraction si la loi suivante appelée loi de Bragg, est vérifiée :

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

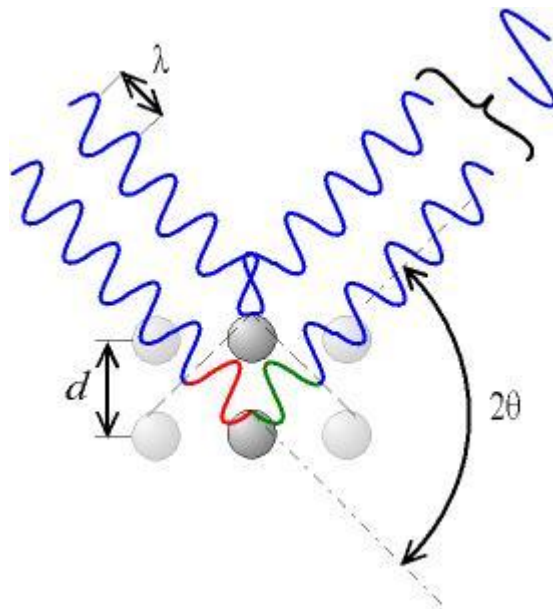
$n$  : est un nombre entier positif appelé ordre de la diffraction

$d$  : la distance inter-réticulaire.

$\theta$  : l'angle de diffraction.

$\lambda$  : longueur d'onde de rayons X.

On peut démontrer la loi de Bragg géométriquement, considérons deux rayons parallèles frappant deux atomes situés sur une même droite perpendiculaire à la surface, La différence de marche entre les deux faisceaux diffractés par deux plans réticulaires consécutifs est égale à  $2d_{hkl}\sin\theta$ . Les interférences sont constructives lorsque cette différence de marche est un multiple entier  $n$  de la longueur d'onde  $\lambda$ .



**Figure II.7** – les interférences constructives produisent la condition de Bragg.

## II.2.5 Techniques d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X

C'est l'application la plus courante de la diffraction des rayons X sur poudre. Une fois le diagramme obtenu, on compare les positions et les intensités des pics observés avec ceux de la base de données PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data) qui contient des milliers de diagrammes de référence, le diffractogramme peut nous renseigner trois informations qui sont portées par les pics de diffraction :

**-La position des pics** est l'information la plus couramment tirée par les utilisateurs, elle va permettre de renseigner sur le paramètre de maille de la structure étudiée, on peut voire aisément que la distance inter-réticulaire correspondant au pics de diffraction s'obtient à partir de l'angle  $\theta$  de cette raie selon la loi de Bragg.

**-La taille des particules** une autre information que nous pouvons tirer à partir des diffractogrammes est la taille des particules, en 1918 Scherrer a développé une équation qui peut calculer la taille des nano-particules par l'utilisation de la largeur à mi-hauteur de leur pic la forme générale de l'équation de Scherrer est :

$$D = K \cdot \lambda / \beta \cdot \cos \theta$$

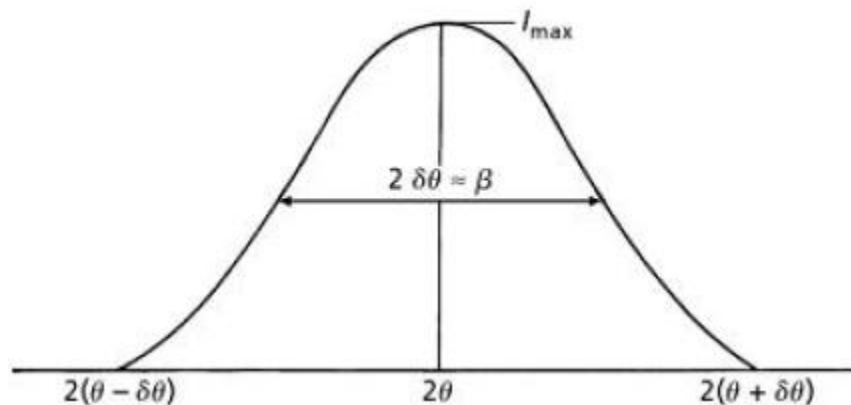
D : la taille des cristallites

$\lambda$  : la longueur d'onde

K : facteur de forme (K=0.9)

$\beta$  : la largeur à mi-hauteur du pic en radian

$\theta$  : la position du pic



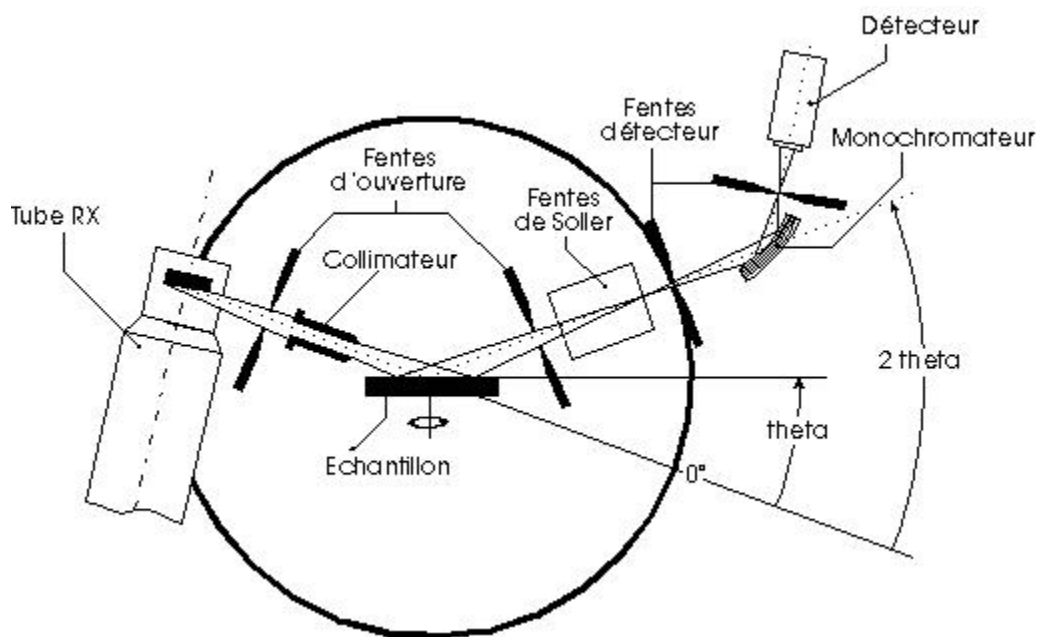
**Figure II.8** – Schéma de détermination des positions angulaire et FWHM

**-L'intensité des pics de diffraction :** le paramètre important qu'il faut noter ici est que l'intensité des pics est directement liée au facteur de structure qui nous renseigne sur l'arrangement des atomes dans la maille élémentaire, donc l'évaluation de ces intensités est indispensable à l'affinement des structures cristallines.

## II.2.6 L'appareillage

L'analyse radiocristallographique des échantillons à température ambiante a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre X'Pert PHILIPS de géométrie Bagg-Brentano de caractéristiques suivantes :

- le générateur(40 Kv,40 mA)
- l'anticathode en cuivre
- la longueur d'onde  $K_{\alpha_1}$  ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ )
- le diffractomètre est relié d'un ordinateur piloté par un logiciel DIFFRAC-AT



**Figure II.9** – Schéma de principe du diffractomètre.

## II.3 Spectrométrie infra-rouge

La spectroscopie infra-rouge est une technique d'analyse quantitative et non-destructive qui donne des informations importantes en ce qui concerne la nature de la liaison chimique présente dans les composés analysés. Au dessus de la température 0K les atomes dans les molécules sont en mouvement permanent et l'énergie de la molécule peut être écrite en trois termes :

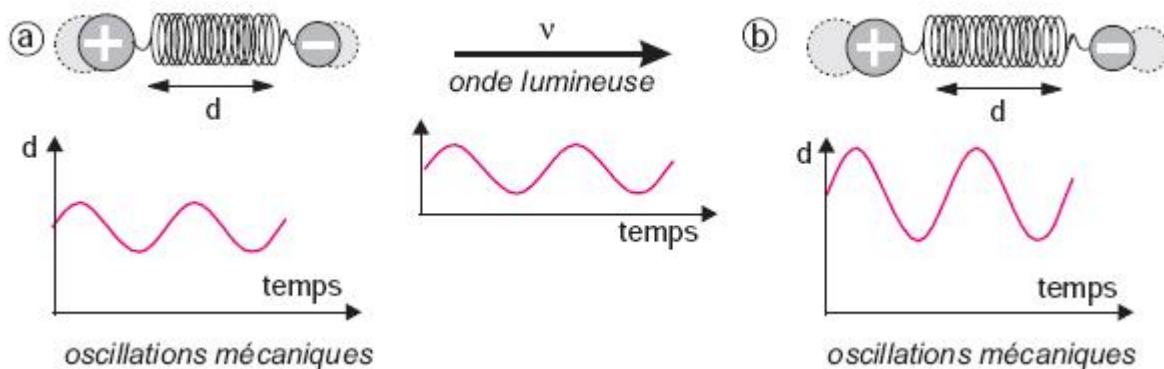
$$E_{\text{totale}} = E_{\text{el}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}$$

$E_{\text{el}}$  l'énergie des électrons de la molécules

$E_{\text{vib}}$  l'énergie de vibration des atomes

$E_{\text{rot}}$  l'énergie de rotation des molécules.

La spectroscopie infra-rouge est basée sur le phénomène d'absorption de rayonnement infra-rouge par les vibrations moléculaires, quand une molécule de liaison non symétrique est irradiée par des ondes électromagnétiques dans la gamme des fréquences infra-rouge, il va naitre une interaction avec le dipole électrique de la liaison (absorption) à condition qu'il y ait accord entre sa fréquence de vibration et sa fréquence électromagnétique ( $\nu_{\text{photon}} = \nu_{\text{vibration}}$ ), l'intensité de radiation à cette fréquence est diminuée (absorbée) tandis que l'énergie vibrationnelle de la molécule est augmentée (Figure II.9).



**Figure II.10** – Interprétation mécanique de l'interaction d'une onde électromagnétique avec une liaison polarisée (la fréquence mécanique n'est pas changée par absorption du photon seule son amplitude croît)[7].

Le mathématicien français J.B. Fourier (1768-1830) n'a jamais été aussi célèbre que depuis l'invasion des micro-ordinateurs. Le principe de ses calculs, publiés dans un traité sur la propagation de la chaleur en 1808, est appliqué dans de nombreux logiciels scientifiques pour le traitement des spectres (acoustique, optique) et des images. On dit qu'il élaborait ces calculs quand l'armée Napoléonienne le chargea d'améliorer les dimensions des canons. D'une manière générale, une transformée est une opération mathématique qui permet de passer d'un domaine de mesure à un autre (par exemple du temps, à la longueur d'onde). Cette méthode d'obtention des spectres, également adaptée au proche IR, a été mise en oeuvre par tous les constructeurs de spectromètres.



**Figure II.11** – JASCO FT-IR 6600



## II.4 Analyse Thermogravimétrique (ATG) et Thermodifférentielle (ATD)

Les analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles permettent de mesurer les pertes de masse et chaleur d'un solide lorsqu'il est soumis à un gradient thermique, sous atmosphère contrôlée ou non

La figure II.11 a présente le schéma de fonctionnement d'une machine ATG/ATD. La poudre est placée dans une nacelle inerte (le plus couramment en platine ou alumine) suspendue[8]. Elle va ensuite être soumise à une élévation de température dans lenceinte, sous atmosphère contrôlée. Le programme en température est fixé par l'utilisateur.

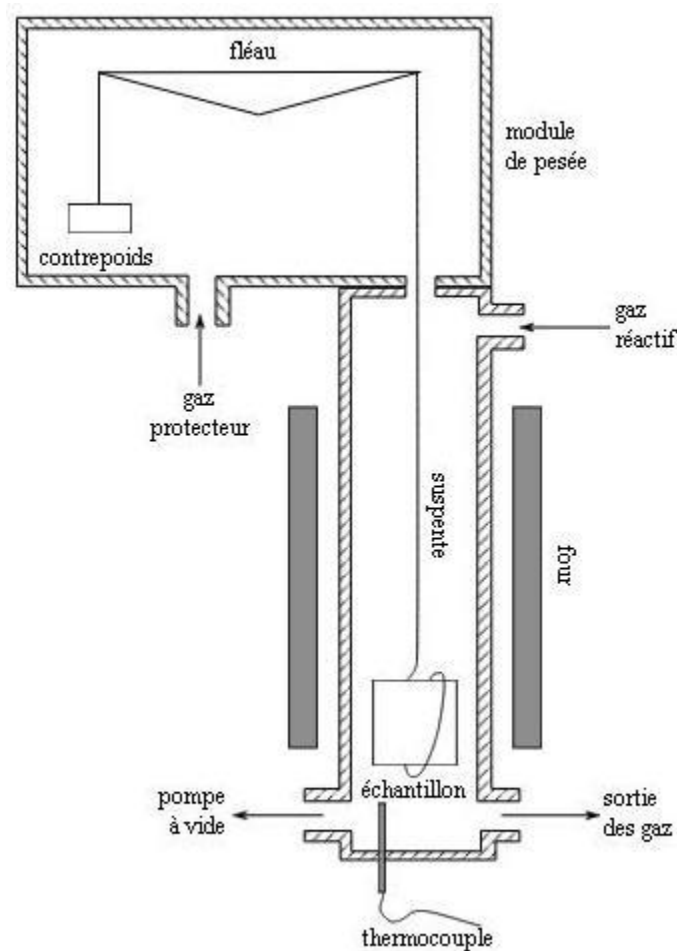


Figure II.12 – Représentation schématique d'une ATG

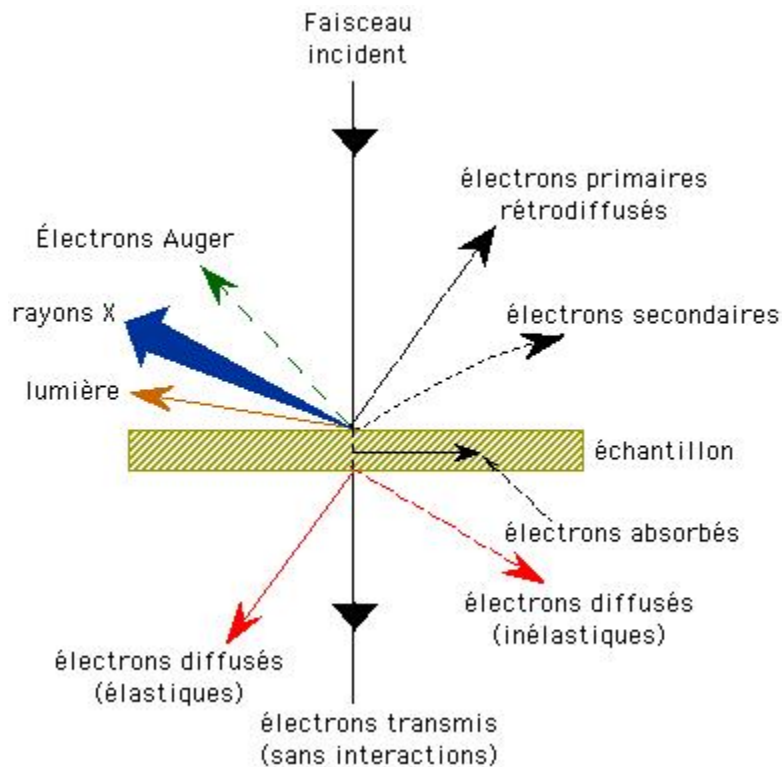
**Analyse Thermogravimétrique** : ce type d'analyse mesure le changement massique d'un matériau en fonction du temps et de température donnée dans une atmosphère contrôlée, ce type d'analyse thermique est utilisé en recherche pour le but de déterminer l'humidité absorbée par le matériau, la stabilité thermique du solide, le point de décomposition d'un explosif, le mécanisme de dégradation et la cinétique des réactions.

**Analyse Thermodifférentielle** : l'analyse thermodifférentielle est souvent couplée avec l'ATG, elle permet de mesurer la différence de température entre l'échantillon  $T_{ech}$  et une référence  $T_{ref}$  durant le traitement thermique, sous l'effet de l'augmentation de température l'état physico-chimique du matériau est susceptible d'être modifié. Cette modification (évaporation du solvant, changement de phase, décomposition,...) est accompagnée à un phénomène endo- ou exothermique qui peut être mesuré dans l'ATD.

## II.5 Microscopie électronique à Balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) est l'un des outils d'analyse puissants capable de produire des images à haute résolution s'appuyant sur les travaux de Max Knoll et Manfred von Ardenne dans les années 1930, son utilisation est courante en biologie, chimie, médecine, géologie, métallurgie ainsi qu'en mécanique. Le principe de fonctionnement est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires.

La figure ci-dessous illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi (par ex. des inclusions sur une surface de rupture).



**Figure II.13** – l'ensemble des phénomènes produits lors de l'interaction des électrons primaires avec les atomes de l'échantillon.

### Les électrons secondaires

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50 eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires. De part leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proche de la surface (< 10 nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés.

### Les électrons rétro-diffusés

Les électrons rétro-diffusés sont causés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie. Du fait de leur forte énergie, les électrons rétro-diffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires.

### Les Rayons X (ou photons X)

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X.

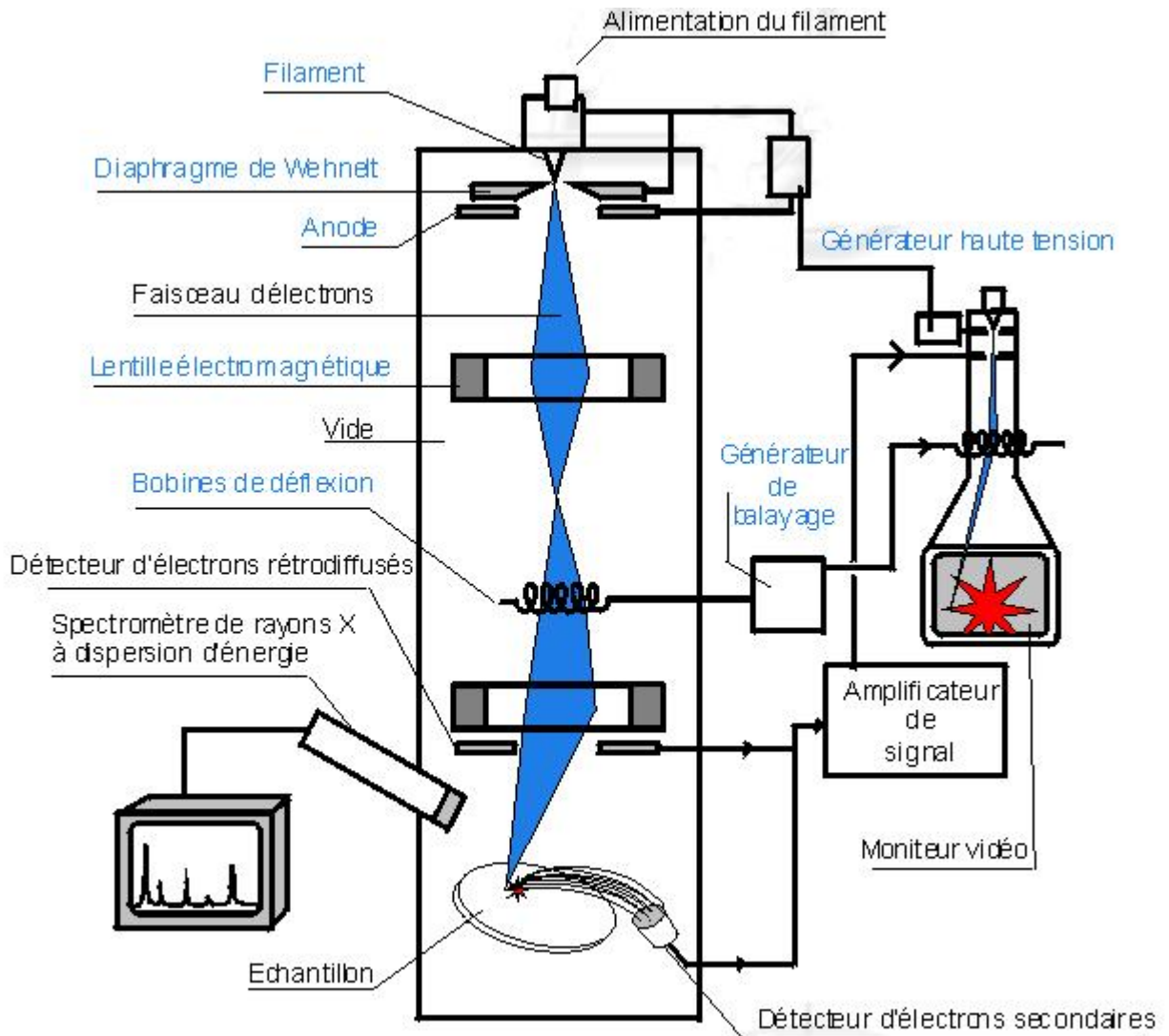


Figure II.14 – Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage.

### **-Le canon à électrons**

Le canon sert à produire les électrons primaires. Comme dans la majorité des cas le microscope XL 30 utilise une triode thermoélectronique.

La cathode est un filament de tungstène en forme de V. Il est chauffé à environ 2700°K et il a une durée de vie de 40 à 120 heures. Le filament est entouré d'un cylindre : le wehnelt et en dessous se trouve l'anode percée comme le wehnelt d'une ouverture pour laisser passer le faisceau électronique. L'anode est à la masse, le filament est à une haute tension (pour le XL 30 entre 1 KV et 30 KV) ; le potentiel du wehnelt diffère de celui du filament de quelques centaines de volts. Il sert à régler l'intensité du faisceau électronique et il ramène les électrons émis sur l'axe optique formant le "cross-over" qui joue le rôle de source virtuelle d'électrons. Les électrons sont ensuite accélérés vers l'anode.

### **- La colonne électronique**

La colonne électronique est essentiellement constituée de trois lentilles électromagnétiques. Ces lentilles sont destinées à focaliser le faisceau primaire en un spot ponctuel. Les meilleures performances sont obtenues lorsqu'on peut focaliser un courant intense dans une tache aussi petite que possible. Les paramètres importants sont la brillance du faisceau (qui dépend du canon) et les propriétés optiques de la dernière lentille focalisante (l'objectif).

Dans la colonne électronique se trouvent aussi les bobines de déflexion qui permettent le balayage de l'échantillon par le faisceau.

### **- Le détecteur d'électrons secondaires**

La détection des électrons secondaires s'effectue grâce à un détecteur dont on doit le principe à Everhart et Thornley (1960). Ce détecteur utilise un des meilleurs systèmes d'amplification de courant : le photomultiplicateur.

Les électrons secondaires sont attirés par le collecteur (+ 300V) et sont ensuite accélérés vers le scintillateur (10 kV) qui absorbe les électrons et émet des photons. Ceux-ci arrivent dans le photomultiplicateur à travers un guide de lumière. Dans le photomultiplicateur, les photons sont convertis en électrons qui vont très vite se multiplier grâce à une succession de dynodes. Le gain de ce détecteur est de l'ordre de  $10^6$ .

### **- Le détecteur d'électrons rétro-diffusés**

Le détecteur d'électrons rétro-diffusés est constitué de diodes silicium. Il comporte deux secteurs sensibles de même surface ( $A=B$ ). Cela permet 2 modes de fonctionnement :  $A+B$  : mode composition Les images obtenues d'un échantillon poli mettent en évidence les phases qui le constituent.

A-B : mode topographique Les signaux provenant de la composition s'annulent et il reste ceux venant de la topographie qui s'ajoutent.

**- Le détecteur de rayons X (EDS)**

Le détecteur de rayons X est un détecteur en énergie. Il s'agit d'une diode silicium dopé au lithium. Chaque photon qui arrive dans la diode va provoquer en sortie une impulsion de tension proportionnelle à l'énergie de ce photon X. Le spectre X obtenu est un histogramme du nombre des impulsions en fonction de leur hauteur (cest-à-dire de l'énergie des photons X).

**- La formation de l'image**

Dans un microscope électronique à balayage, l'image est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant le faisceau d'électrons primaires sur la surface de l'échantillon. L'image est alors reconstruite en utilisant le signal généré par les différents détecteurs pour moduler la brillance d'un tube cathodique.

Le rapport entre le format de l'écran et celui de la zone balayée sur l'échantillon détermine le grandissement.

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyses, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide.

## II.6 Analyse par chromatographie

L'analyse par chromatographie est une technique qui permet la séparation des composés gazeux et permet ainsi l'analyse de mélanges éventuellement très complexes. La chromatographie en phase gazeuse est basée sur le principe du passage de la phase mobile dans une colonne renfermant la phase stationnaire. La phase mobile est en général un gaz (He, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> ou Ar), appelé gaz vecteur, qui balaie en permanence la colonne. Les échantillons (liquide) à analyser sont introduits en tête de la colonne par l'intermédiaire d'une microsiringue à travers le septum, pour se trouver ensuite dans l'injecteur. Ce dernier est traversé par le gaz vecteur à une température appropriée pour volatiliser les échantillons. Ces derniers sont emportés par le gaz vecteur à travers la colonne et sont séparés les uns des autres en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire. Plus le composé a d'affinité avec la phase stationnaire, plus il mettra de temps pour sortir de la colonne ; ce temps est appelé "temps de rétention". Par conséquent les composés sortent les uns après les autres au sein de la phase mobile. A la sortie de la colonne, les composés seront détectés par un détecteur qui envoie le signal électronique vers un logiciel qui donnera les courbes de chaque pic en fonction de leur intensité. L'ensemble des pics constitue le chromatogramme.

**Tableau II.2** – Conditions d'analyse en CPG GC-17A (SCHIMADZU)

<b>Température de l'injecteur</b>	199°C
<b>Colonne</b>	SE30
<b>Température de la colonne</b>	88°C
<b>Gaz vecteur (pression, débit)</b>	N <sub>2</sub> (82KPa,15ml/min)
<b>Température du détecteur FID</b>	222°C

### II.6.1 Etalonnage de la CPG

L'étalonnage de la CPG consiste à déterminer les coefficients de réponse des différents réactifs et produits de la réaction. Pour cela, nous avons préparé des mélanges de compositions différentes et connues des produits et réactifs dont nous avons besoin dans la réaction d'oxydation du cyclohexane. Dans les mélanges nous avons, le cyclohexane, le cyclohexanol, la cyclohexanone et l'étalon interne de concentration fixe dans le mélange pour avoir la même erreur relative. Signalons

aussi, qu'il faut bien s'assurer que le temps de rétention de l'étalon interne soit différent de tous les temps de rétention des autres réactifs et produits afin de calculer son aire et sa concentration. La colonne utilisée sépare bien les constituants du mélange cités ci-dessus et il est facile de déterminer les surfaces de chaque pic. L'étalonnage est basée sur l'utilisation des aires et des concentrations des réactifs et produits. La relation entre l'aire du pic et la concentration est donnée par l'équation suivante :  $A = \lambda \times C$  ; avec  $A$  = l'aire du pic,  $\lambda$  = coefficient de réponse et  $C$  = la concentration (réactif ou produit). Par exemple, si nous utilisons un réactif (x) et un étalon interne, nous aurons les équations (1) et (2) suivantes :

$$A_X = \lambda_X \times C_X \quad (1)$$

$$A_{etalon} = \lambda_{etalon} \times C_{etalon} \quad (2)$$

Si nous divisons l'équation (1) par l'équation (2) nous obtiendrons l'équation (3)

$$A_X/A_{etalon} = (\lambda_X/\lambda_{etalon}) \times (C_X/C_{etalon}) \quad (3)$$

$$\text{Posons, } \lambda_X/\lambda_{etalon} = \alpha$$

$$\text{L'équation (3) devient } A_X/A_{etalon} = (C_X/C_{etalon}) \times \alpha \quad (4)$$

$$C_X = \alpha \times C_{etalon} \times (A_X/A_{etalon}) \quad (5)$$

Si on trace  $A_X/A_{etalon} = f(C_X/C_{etalon})$  on obtient une droite de pente égale à  $\alpha$  et qui représente le rapport des coefficients de réponse entre le réactif et l'étalon interne utilisé. De cette manière nous pouvons déterminer tous les rapports des coefficients de réponse de tous les réactifs et produits de la réaction. Pour déterminer la concentration d'un réactif ou d'un produit (x) il suffit d'appliquer l'équation (5).



# Références

- [1] A.H.Zewail, J.M.Thomas, 4D Electron Microscopy Imaging in Space and Time,Imperial College Press 2010
- [2] B.Imelik, Les Techniques physiques d'étude des catalyseurs, Edition Technip.Paris 1988.
- [3] D.Giancoli, Physics for Scientists and Engineers with Modern Physics (second edition), Prentice-Hall.New Jersey 1989.
- [4] [http://www.lethist.lautre.net/imperialisme\\_europeen.htm](http://www.lethist.lautre.net/imperialisme_europeen.htm)
- [5] J.Tareen, T.Kutty, A Basic Course in CRYSTALLOGRAPHY, Universities Press (India) Limited 2001.
- [6] J.J.Rousseau, A.Gibaud, CRISTALLOGRAPHIE GEOMETRIQUE ET RADIOCRISTALLOGRAPHIE 3<sup>e</sup> édition ,Dunod,Paris,2000,2007.
- [7] F.Rouessac, A.Rouessac, ANALYSE CHIMIQUE 6<sup>e</sup> édition,Dunod,Paris,2004.
- [8] I.Moog, Sur des oxydes de cérium contenant du fer nanostructurés et de morphologies contrôlées, Thèse de doctorat, Université de bordeaux1, 2009.



# Chapitre III

## Synthèse et caractérisation de $\text{CeO}_2$ et $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2-x}\text{La}_x\text{O}_2$ , Essai catalytique

### III.1 Introduction

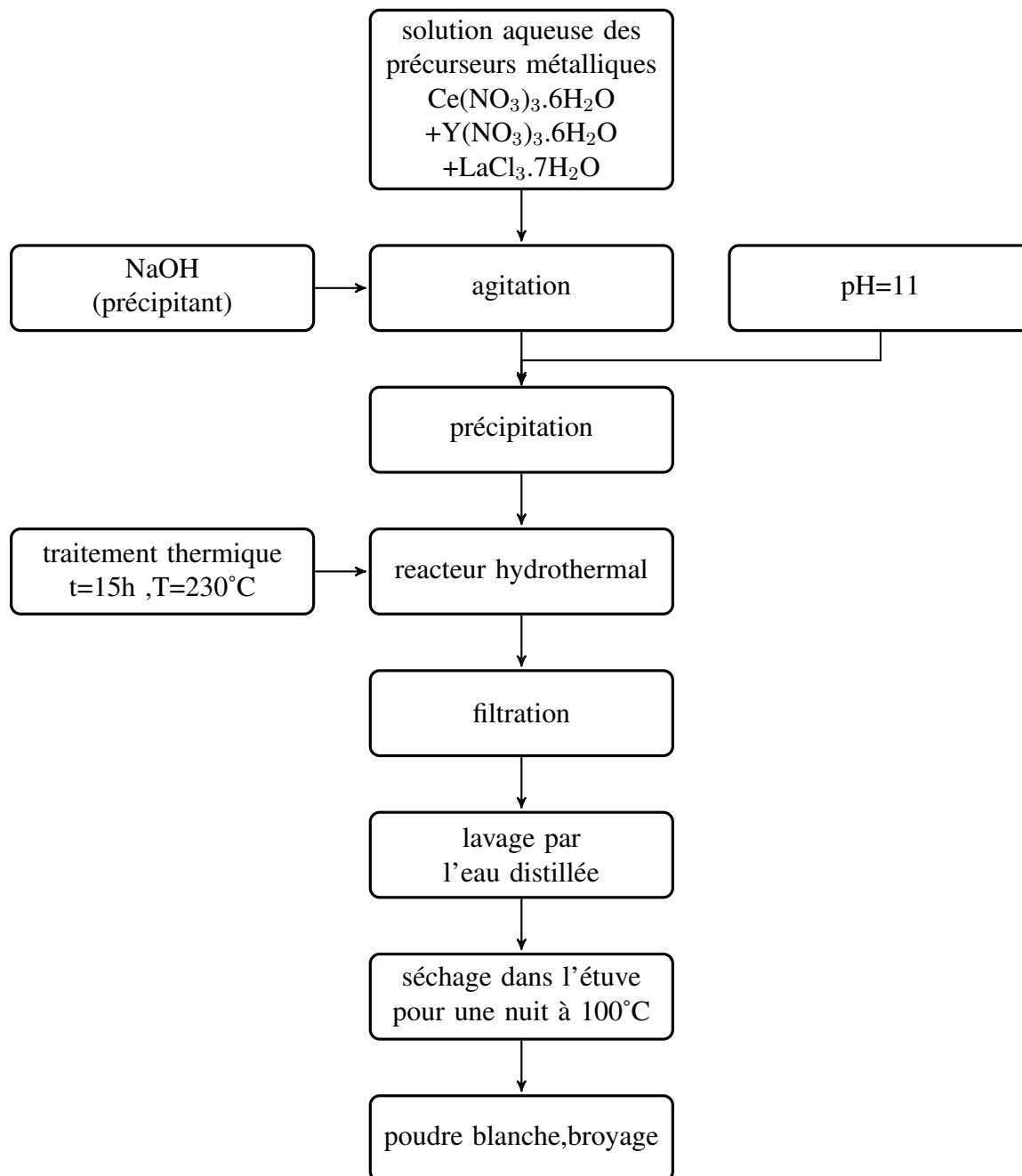
La synthèse a un rôle central dans la chimie ce qui laisse cette discipline au cœur de la science, les chimistes ont pas seulement découvert et synthétisé un grand nombre de substances qui existent dans la nature mais ils ont aussi crée de nouveaux composés, nouveaux catalyseurs, nouvelles molécules. leur compétence de réarranger les atomes ce qui laisse la chimie dominer le monde synthétique de la matière que d'autres sciences n'ont pas la chance.

Le chimiste français Jacques Livage introduit la chimie douce comme une nouvelle notion à la synthèse chimique pour le bute d'élaborer des verres et des céramique dans des conditions proches de l'ambiante réduisant ainsi considérablement les couts énergétiques comparée aux méthodes céramiques nécessitant de très hautes températures.

### III.2 Synthèse par voie hydrothermale

#### III.2.1 Mode opératoire

Protocole1 :Les précurseurs de cérium ,yttrium et lanthane de quantités stœchiométriques sont dissout dans 50 ml d'eau distillée, la solution aqueuse de ces sels métalliques est laissé sous une agitation vive pendant 1h,le mélange est ensuite précipité goutte à goutte dans un milieu basique constitué de NaOH 10% à pH=11 puis le mélange est placé dans un reacteur hydrothermal et traité thermiquement pendant 15h à 230°C, le précipité est transformé d'une pâte brûnatre hydraté à une pate de couleur blanche qu'est filtrée et lavée 3 fois par l'eau distilée avant d'etre placée à l'étuve toute la nuit à 100°C, la poudre obtenue (blanche) est broyée.



**Figure III.1** – Organigramme de synthèse de poudre d'oxyde de cérium simple et dopé par voie hydrothermale



**Figure III.2** – Réacteur hydrothermal : la réaction se déroule dans le récipient en téflon

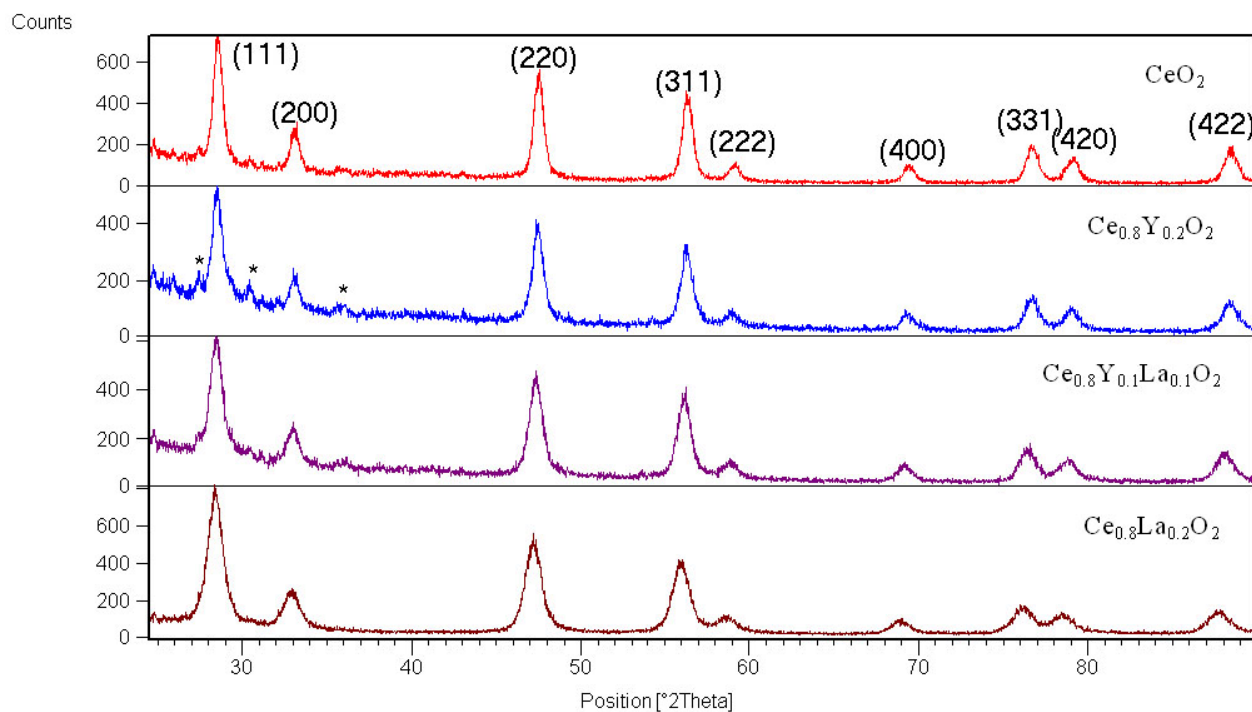
**Tableau III.1** – Les précurseurs métalliques et leurs masses molaires

Réactifs	Masse molaire (g/mol)
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	434.22
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	382.9
$\text{LaCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	371.37

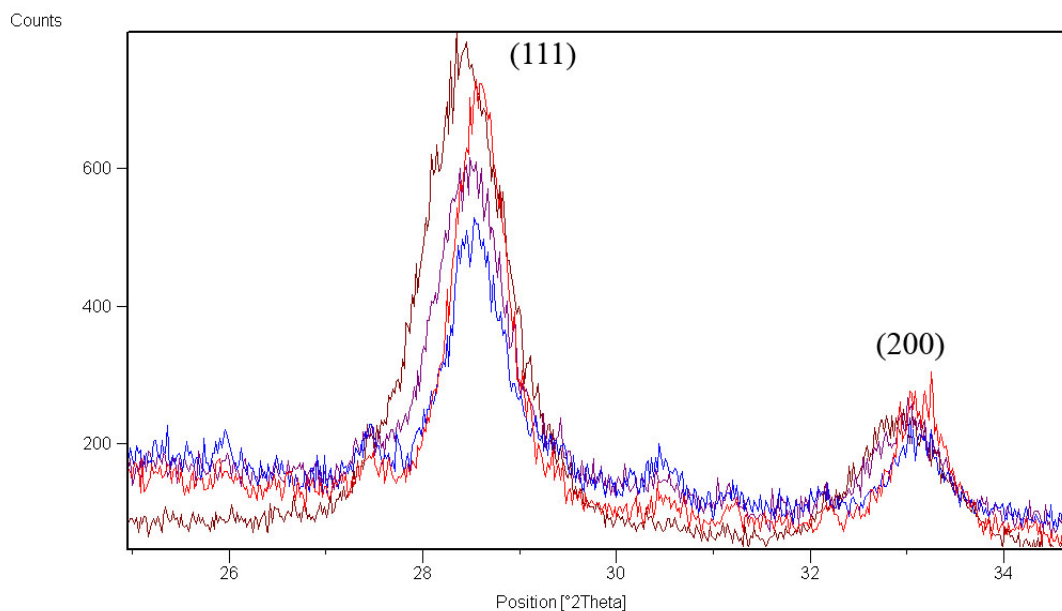
## III.2.2 Caractérisations de différents échantillons élaborés

### III.2.2.1 Diffraction des rayons X

Les quatre échantillons correspondants  $\text{CeO}_2$  et  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2-x}\text{La}_x\text{O}_2$  avec ( $x=0, 0.1, 0.2$ ), sont issus de synthèse hydrothermale ont été analysés par diffraction des rayons X, les diffractogrammes obtenus ont été enregistrés dans un large domaine angulaire ( $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ ) avec un temps de comptage de 2s et un pas de  $0.02^\circ$ .



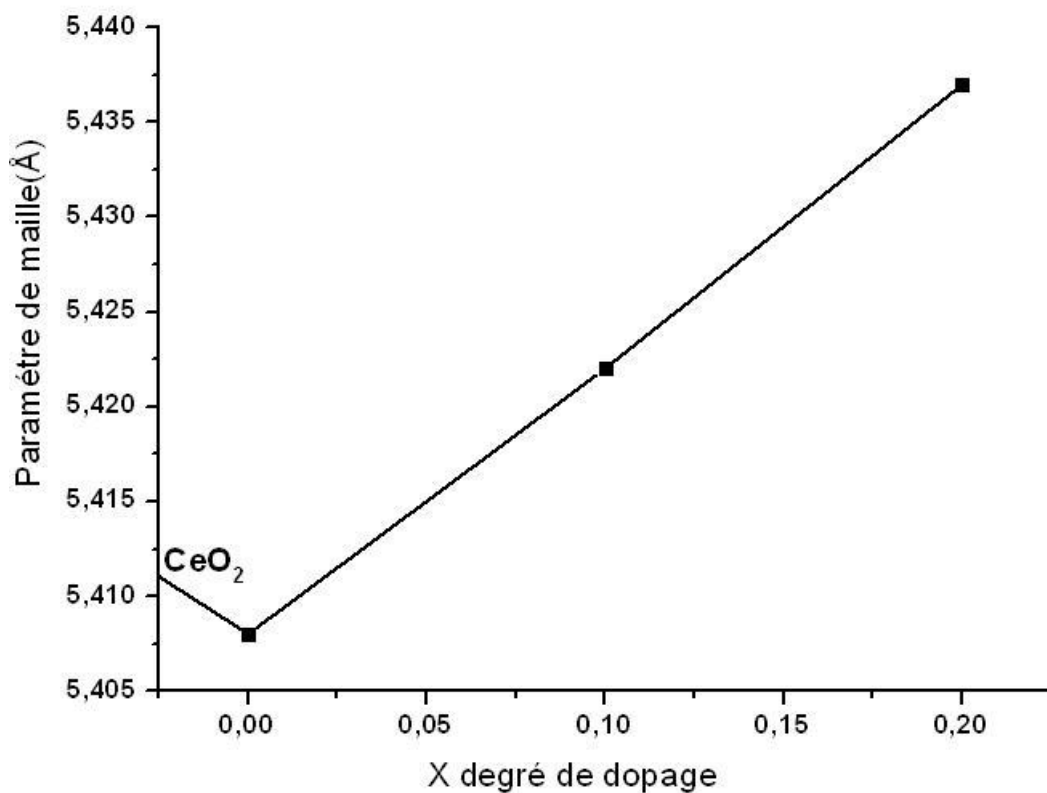
**Figure III.3** – Les diffractogrammes RX des échantillons  $\text{CeO}_2$  et  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2-x}\text{La}_x\text{O}_2$  ( $x=0, 0.1, 0.2$ )  $\ast \text{Y}_2\text{O}_3$



**Figure III.4** – Le décalage des pics des diffractogrammes RX des poudres  $\text{CeO}_2$  et  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2-x}\text{La}_x\text{O}_2$  ( $x=0, 0.1, 0.2$ )

**Tableau III.2** – Le paramètre de maille  $a(\text{Å})$ , le volume de maille de  $\text{CeO}_2$  et  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2-x}\text{La}_x\text{O}_2$  avec ( $x=0, 0.1, 0.2$ )

échantillon	le pic	la position angulaire( $2\theta$ )	la distance $d$ (Å)	le paramètre de maille $a(\text{Å})$	le volume de maille V
$\text{CeO}_2$	(111)	28.57	3.12442	5.411	158.48
$\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_2$	(111)	28.56	3.12235	5.408	158.17
$\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$	(111)	28.48	3.13061	5.422	159.42
$\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_2$	(111)	28.4	3.13919	5.437	160.74



**Figure III.5** – L'évolution de paramètre de maille de  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2-x}\text{La}_x\text{O}_2$  avec ( $x=0, 0.1, 0.2$ ) en fonction de degré de dopage

La figure III-3 présente l'évolution des diffractogrammes RX des poudres des oxydes  $\text{CeO}_2$  et  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2-x}\text{La}_x\text{O}_2$  avec ( $x=0, 0.1, 0.2$ ) qui sont synthétisées par la méthode hydrothermale, tous les diffractogrammes présentent des pics de diffraction qui peuvent être indexés aux plans (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0) et (3 3 1), (4 2 0), (4 2 2) et qui sont en accord avec le fichier JCPDS de  $\text{CeO}_2$  (JCPDS34-394) correspondant la structure cubique de type fluorite de  $\text{CeO}_2$  pur de groupe d'espace ( $\text{Fm}\bar{3}m$ ) et de paramètre de maille ( $a = 5,411 \text{ \AA}$ ),.

Quelques remarques peuvent être faites :

- l'élargissement des pics pour des taux de lanthane croissant.
- le décalage des pics vers les petits angles pour un taux de lanthane croissant, associé à une augmentation du paramètre de maille.
- l'apparition des pics caractéristiques d'une phase secondaire pour l'oxyde  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_2$ .
- L'intensité des pics est forte confirmant que le échantillons sont de haute qualité avec une bonne cristallinité.

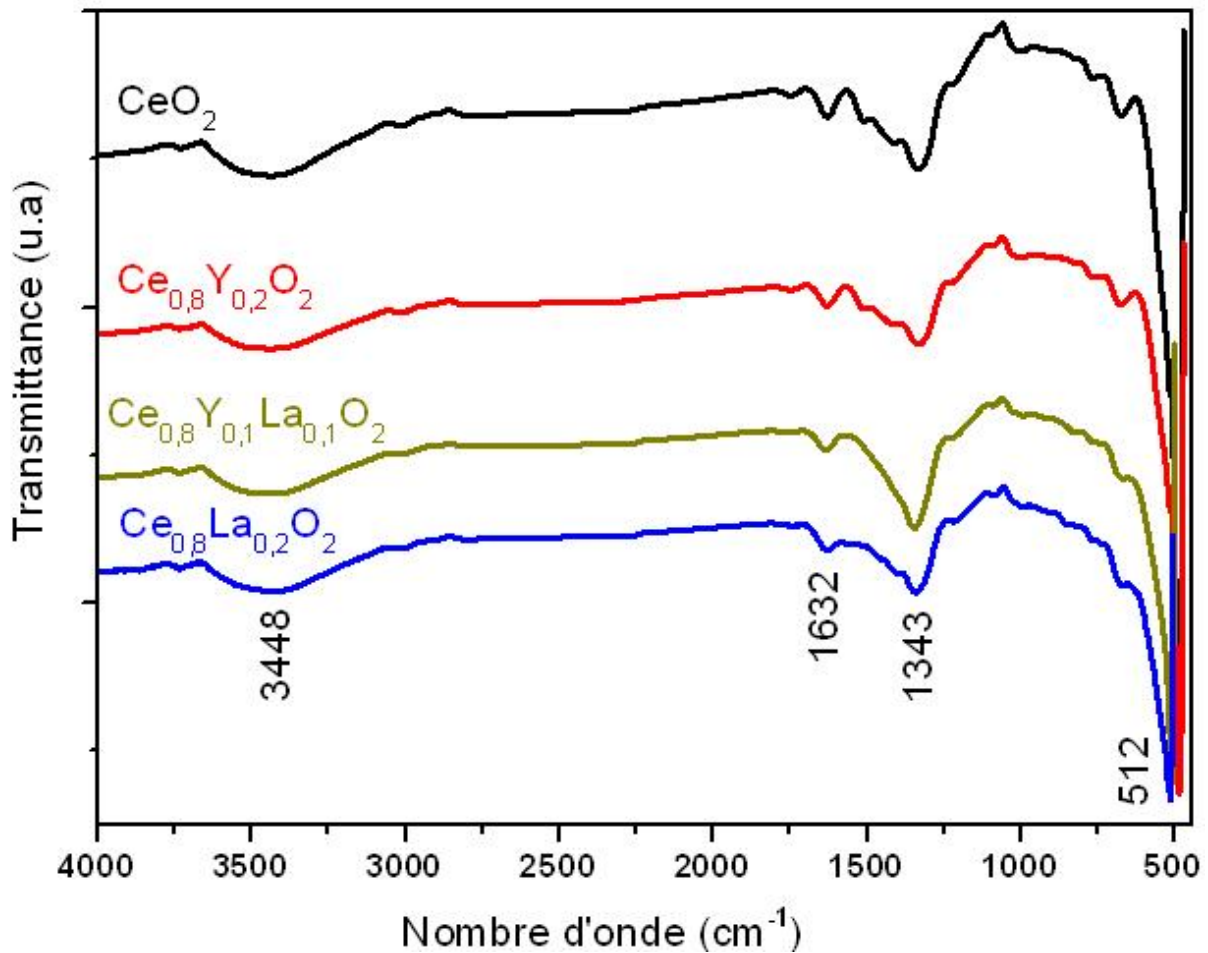
-l'ajout de lanthane et de l'yttrium. Dans le cas de substitution dans l'oxyde de cérium (VI)  $\text{CeO}_2$ , le degré de solubilité de différents cations est vraisemblablement dépend à la différence des rayons ioniques de l'élément substituant (dopant) et  $\text{Ce}^{4+}$  et à la différence de valence entre eux[13-14], Dikmen et coll indiquent que la limite de la solubilité de  $\text{La}^{3+}$  dans  $\text{CeO}_2$  est environ de 20% mol et à partir de 25% ( $x \geq 0.25$ ) deux phases sont présentes l'une correspond  $\text{CeO}_2$  et l'autre est  $\text{La}_2\text{O}_3$ [15]. le paramètre de maille semble ne dépendre que de rayon ionique de dopant et croît de façon linéaire avec le taux croissant de  $\text{La}^{3+}$  et atteint la valeur  $5.431 \text{ \AA}$  à la limite de solubilité, l'introduction des dopant dans  $\text{CeO}_2$  provoque un décallage des pics de diffraction vers les petits angles dans le cas de lanthane  $\text{La}^{3+}$ , et ça revient au rayon ionique de  $\text{La}^{3+}$  (0,106 nm) qu'est plus grand que celle de  $\text{Ce}^{4+}$  (0,094 nm), et l'incorporation de  $\text{La}^{3+}$  dans le réseau fluorite se traduira par l'augmentation de la valeur du paramètre de maille, et le cas de la solution solide  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_2$  on remarque une diminution de paramètre de maille qui sera traduit par l'insertion de l'ion  $\text{Y}^{3+}$  de rayon ionique (0.0892nm) qu'est plus petit que celle de  $\text{Ce}^{4+}$  (tableau III.2)

plusieurs études évoquent l'élargissement des pics de diffraction avec l'ajout du substituant [16-17].L'ajout de  $\text{La}^{3+}$  entraîne une diminution de la taille des cristallites qui atteinte la valeur  $\approx 9 \text{ nm}$  pour le taux  $x=0.2$  mais par contre l'ajout de  $\text{Y}^{3+}$  entraîne une augmentation de la taille des cristallites.les pics qui sont apparus dans le cas de l'oxyde  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_2$  et disparaissent quand le degré de substitution d'yttrium dans la cérine diminue  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$  sont attribués à la formation de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [18], ce phénomène sera traduit par la limite de solubilité de  $\text{Y}^{3+}$  dans  $\text{CeO}_2$  qui doit  $< 20\%$  mol.



### III.2.2.2 Spectroscopie IR

Les spectres infra-rouge en transmission s'étendent dans un intervalle optique entre 450-4000  $\text{cm}^{-1}$  ont été réalisés par un spectrophotomètre à transmission de fourrier JASCO FT-IR 6600. La figure ci-dessous montre les spectres IR-TF correspondant les échantillons  $\text{CeO}_2$  et  $\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,2-x}\text{La}_x\text{O}_2$  avec ( $x=0, 0.1, 0.2$ ) qui sont issus de synthèse hydrothermale.



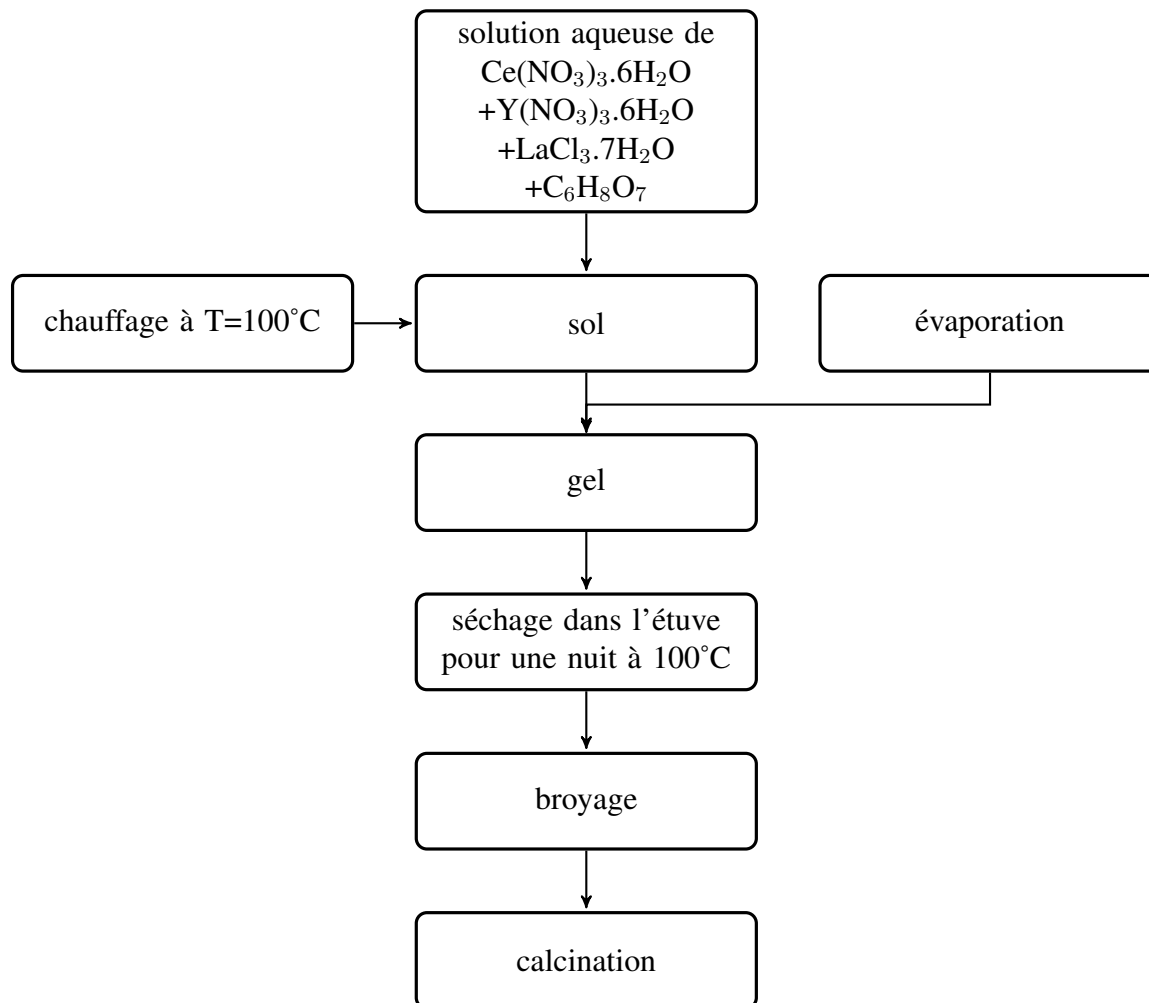
**Figure III.6** – Les spectres IR-TF de  $\text{CeO}_2$  et  $\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,2-x}\text{La}_x\text{O}_2$  ( $x=0, 0.1, 0.2$ )

Les trois spectres de  $\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,2-x}\text{La}_x\text{O}_2$  sont similaires à celle de  $\text{CeO}_2$ , tous les spectres présentent une forte absorption à 512  $\text{cm}^{-1}$  qu'est attribuée au vibration de la liaison  $\nu(\text{Ce-O})$ [1], un pic s'apparait à 1343  $\text{cm}^{-1}$  correspond au nitrate monodentate (traçes des nitrates des précurseurs)[2], un pic intense à 3448  $\text{cm}^{-1}$  lié au vibration de la liaison  $\nu(\text{O-H})$  [3] et un autre pic situé à 1632  $\text{cm}^{-1}$  est dû à la molécule  $\text{H}_2\text{O}$  physisorbée[4].

### III.3 Synthèse par voie sol-gel (citrate)

#### III.3.1 Mode opératoire

Protocole2 :Les précurseurs de cérium ,yttrium et lanthane de quantités stœchiométriques sont dissout dans 20 ml d'eau distillée,puis une quantité de matière doublée d'acide citrique [ $n_{citrate} = 2(n_{Ce} + n_Y + n_{La})$ ] est ajoutée au solution aqueuse de ces sels métalliques, le tous est laissé sous une agitation vive pendant 1h pour assurer la dissolution des sels et la formation du complexe citrate-metal(sol),le mélange est ensuite chauffé à 100°C jusqu'à l'évaporation du solvant(l'eau) ce qui produit un gel de couleur jaune claire, ce gel est placé à l'étuve toute la nuit à 100°C,la poudre obtenue est broyée et calcinée.L'oxyde de cérium  $CeO_2$  pur est synthétisé par la même chose.

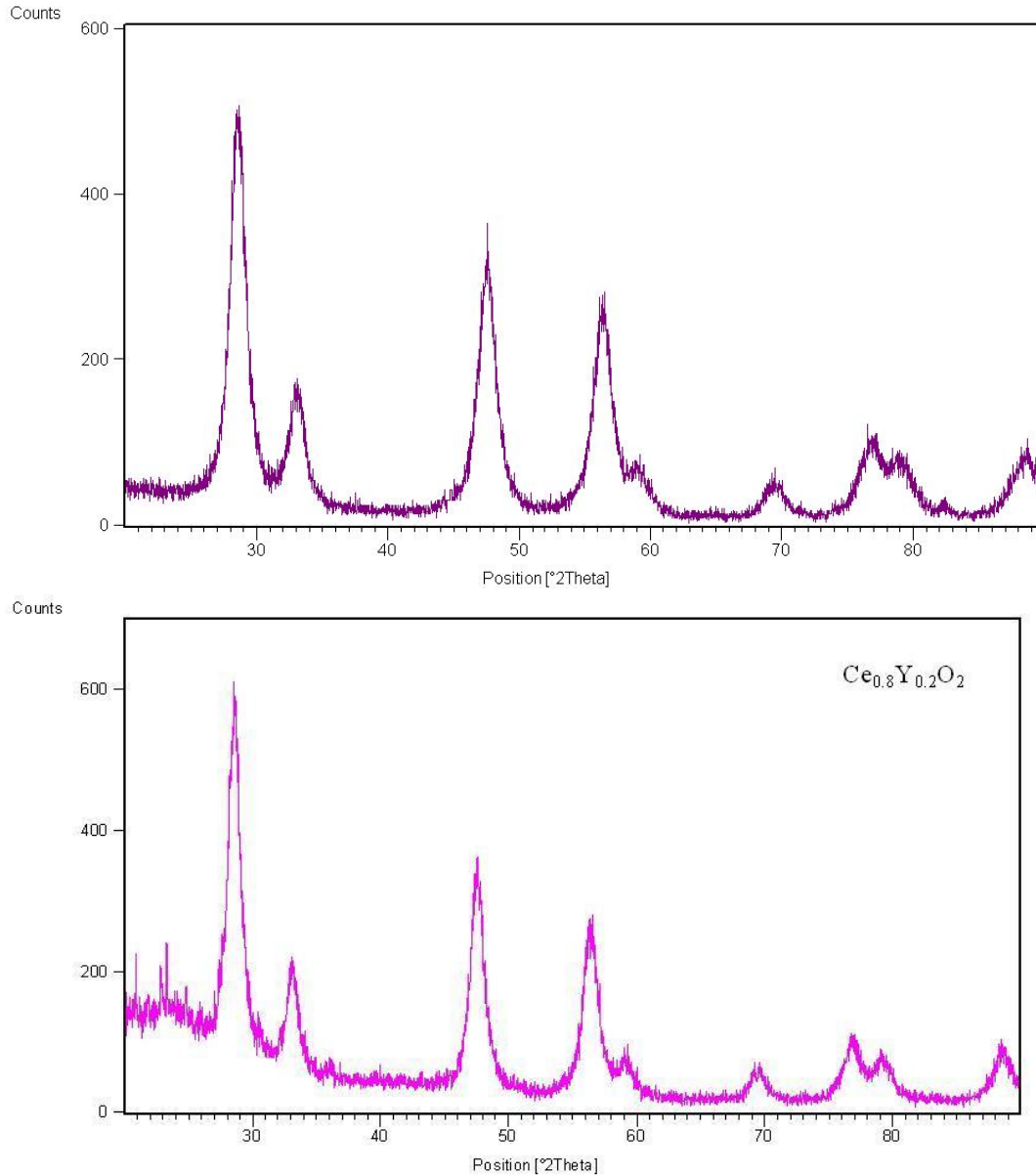


**Figure III.7** – Organigramme de synthèse de poudre d'oxyde de cérium simple et dopé par voie sol-gel

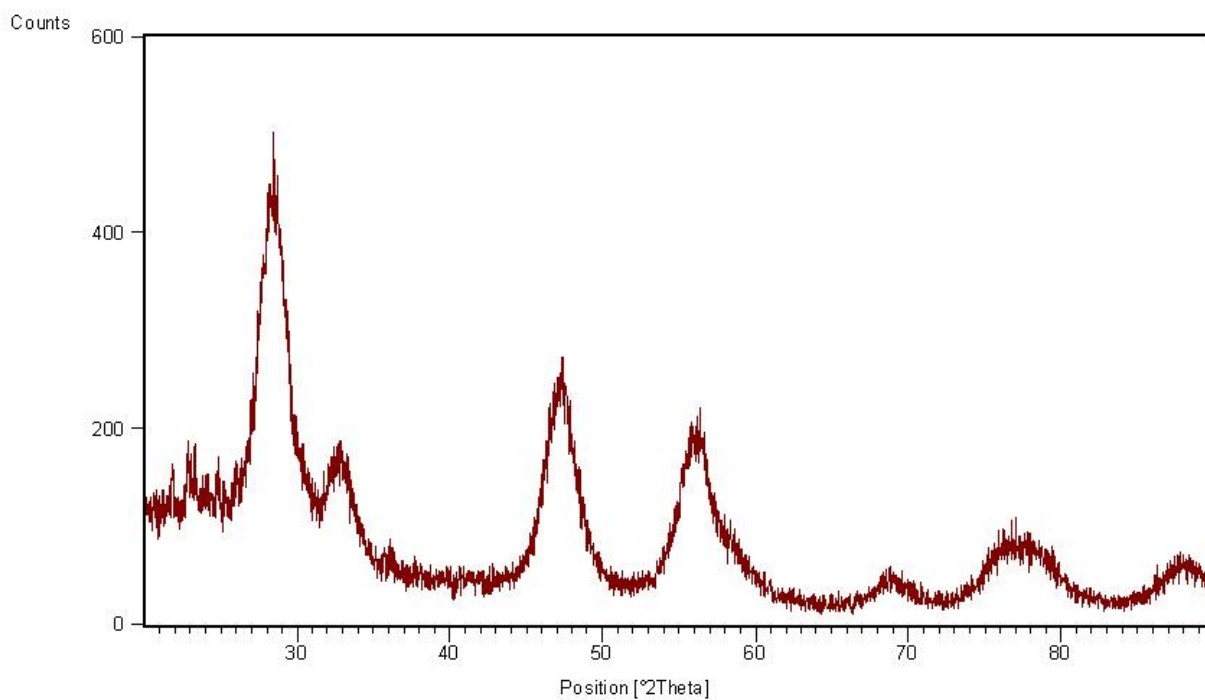
### III.3.2 Caractérisations de différents échantillons élaborés

#### III.3.2.1 Diffraction des rayons X

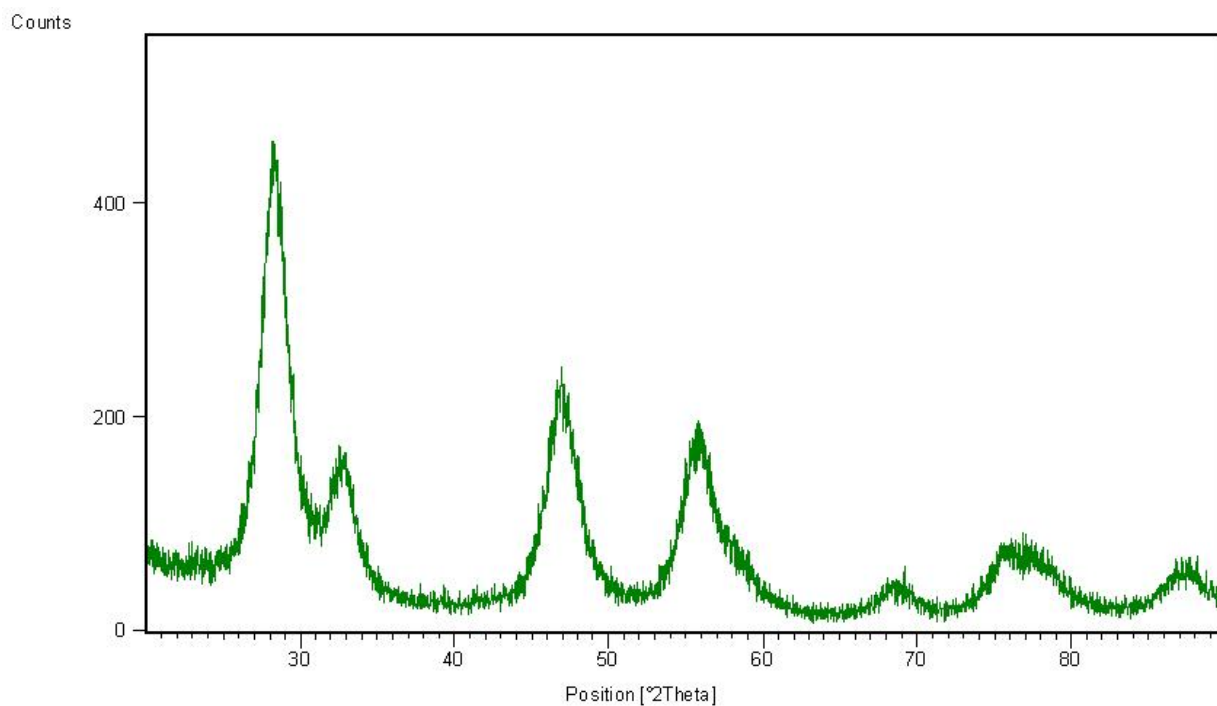
Les échantillons  $\text{CeO}_2$  et  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2-x}\text{La}_x\text{O}_2$  ( $x=0, 0.1, 0.2$ ) synthétisés par voie sol-gel ont été analysés par diffraction des rayons X dans un large domaine angulaire ( $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ ) avec un temps de comptage de 2s et un pas de  $0.02^\circ$ .



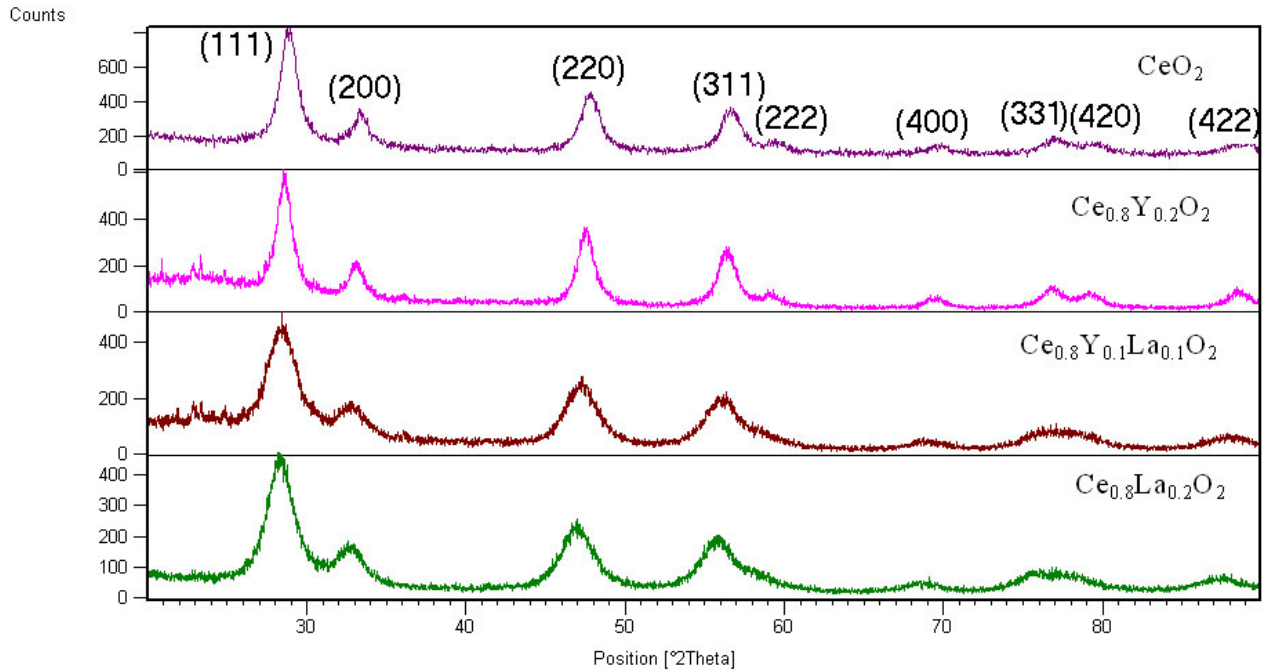
**Figure III.8** – diffractogrammes de poudre de  $\text{CeO}_2$  (calciné à  $T=350^\circ\text{C}$  pour 4h) et  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_2$  (calciné à  $T=350^\circ\text{C}$  pour 3h)



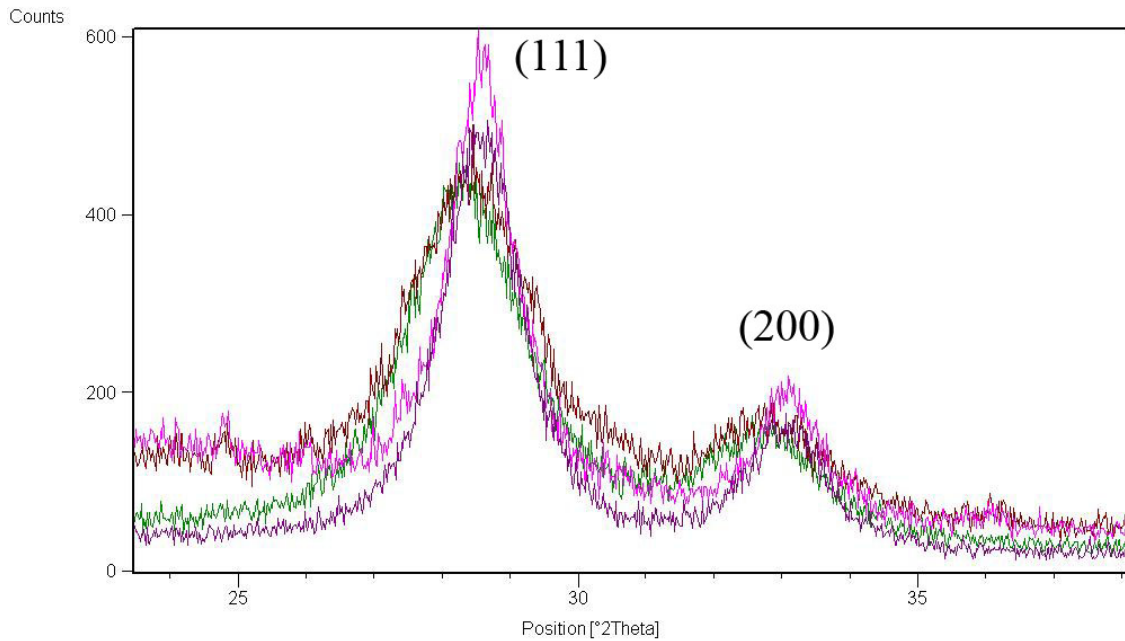
**Figure III.9** – diffractogramme de poudre de  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$  (calciné à  $T=350^\circ\text{C}$  pour 3h)



**Figure III.10** – diffractogramme de poudre de  $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_2$  (calciné à  $T=350^\circ\text{C}$  pour 3h)



**Figure III.11** – Les diffractogrammes RX des échantillons  $\text{CeO}_2$  et  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2-x}\text{La}_x\text{O}_2$  avec ( $x=0, 0.1, 0.2$ ) synthétisées par le procédé sol-gel



**Figure III.12** – Le décalage des pics des poudres  $\text{CeO}_2$  et  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2-x}\text{La}_x\text{O}_2$  ( $x=0, 0.1, 0.2$ )

**Tableau III.3** – Le paramètre de maille a(Å), le volume de maille de CeO<sub>2</sub> et Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>2</sub> avec(x=0, 0.1, 0.2)

échantillon	le pic	la position angulaire(2θ)	la distance d (Å)	le paramètre de maille a(Å)	le volume de maille V
CeO <sub>2</sub>	(111)	28.55	3.12312	5.4094	158.28
Ce <sub>0.8</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	(111)	28.65	3.12065	5.405	157.91
Ce <sub>0.8</sub> Y <sub>0.1</sub> La <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	(111)	28.37	3.1459	5.448	161.77
Ce <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	(111)	28.3389	3.14677	5.45	161.91

**Tableau III.4** – La taille de cristallite D(nm) CeO<sub>2</sub> et Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>2</sub> avec(x=0, 0.1, 0.2)

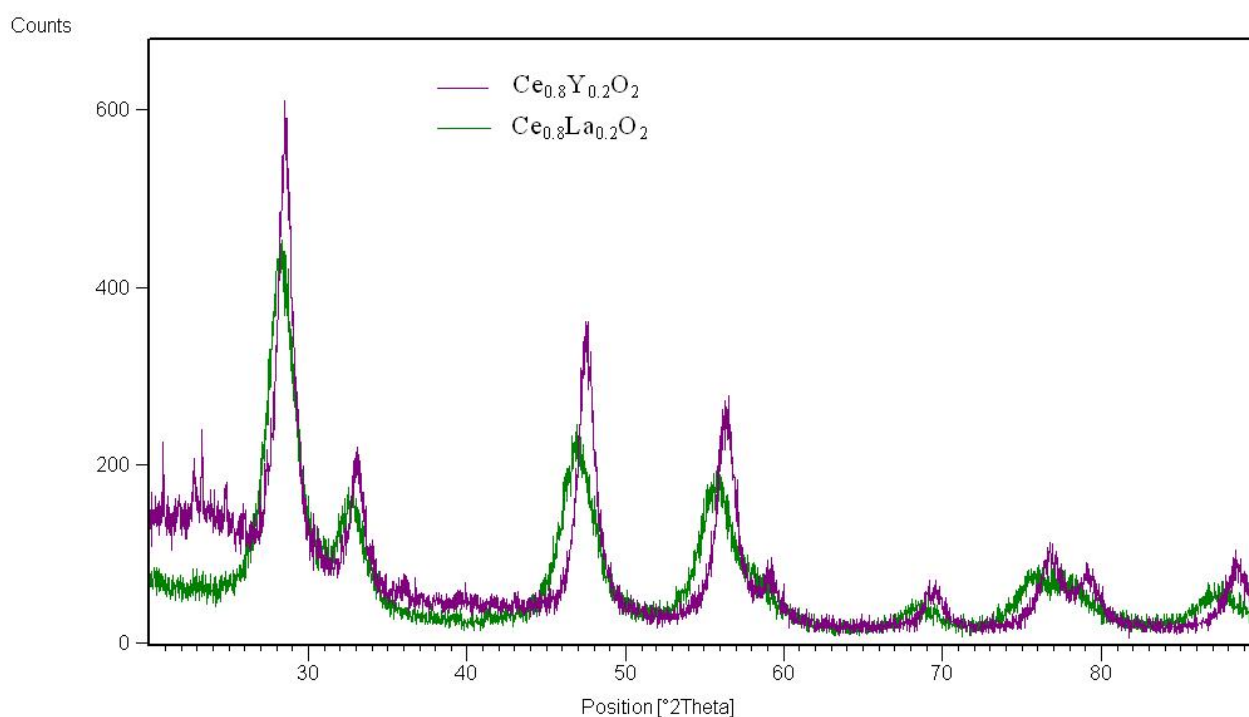
échantillon	le pic	la position angulaire(2θ)	FWHM (degré)	la taille de cristallite D(nm)
CeO <sub>2</sub>	(111)	28.55	0.9680	8.47
Ce <sub>0.8</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	(111)	28.65	1.10412	7.43
Ce <sub>0.8</sub> Y <sub>0.1</sub> La <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	(111)	28.37	1.1269	7.27
Ce <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	(111)	28.3389	1.3043	6.28

Il est noté à partir de la FigIII.11 qui présentent les diffractogrammes RX des échantillons CeO<sub>2</sub> et Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>2</sub> avec(x=0, 0.1, 0.2) synthétisées par le procédé sol-gel que tous les pics caractéristiques de la structure cubique de type fluorine de CeO<sub>2</sub> sont observés (JCPDS No. 34-0394).

Plusieurs remarques peuvent être faites :

- les pics sont moins intenses mais plus larges que celles de l'hydrothermale et ça est apparu dans les tailles de cristallites qui varient entre 8nm et 6nm (Tableau III.4).
- aucun pic correspond à une phase secondaire liée aux Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est visible ce qui révèle la haute pureté des particules préparées et qui sera traduit par la bonne insertion des ions La<sup>3+</sup> et Y<sup>3+</sup> dans la maille de CeO<sub>2</sub> .
- le décalage des pics (Figure III.12) dû à la substitution des différents ions par le cérium qui provoque l'augmentation ou la diminution de paramètre de maille selon le rayon ionique de dopant.

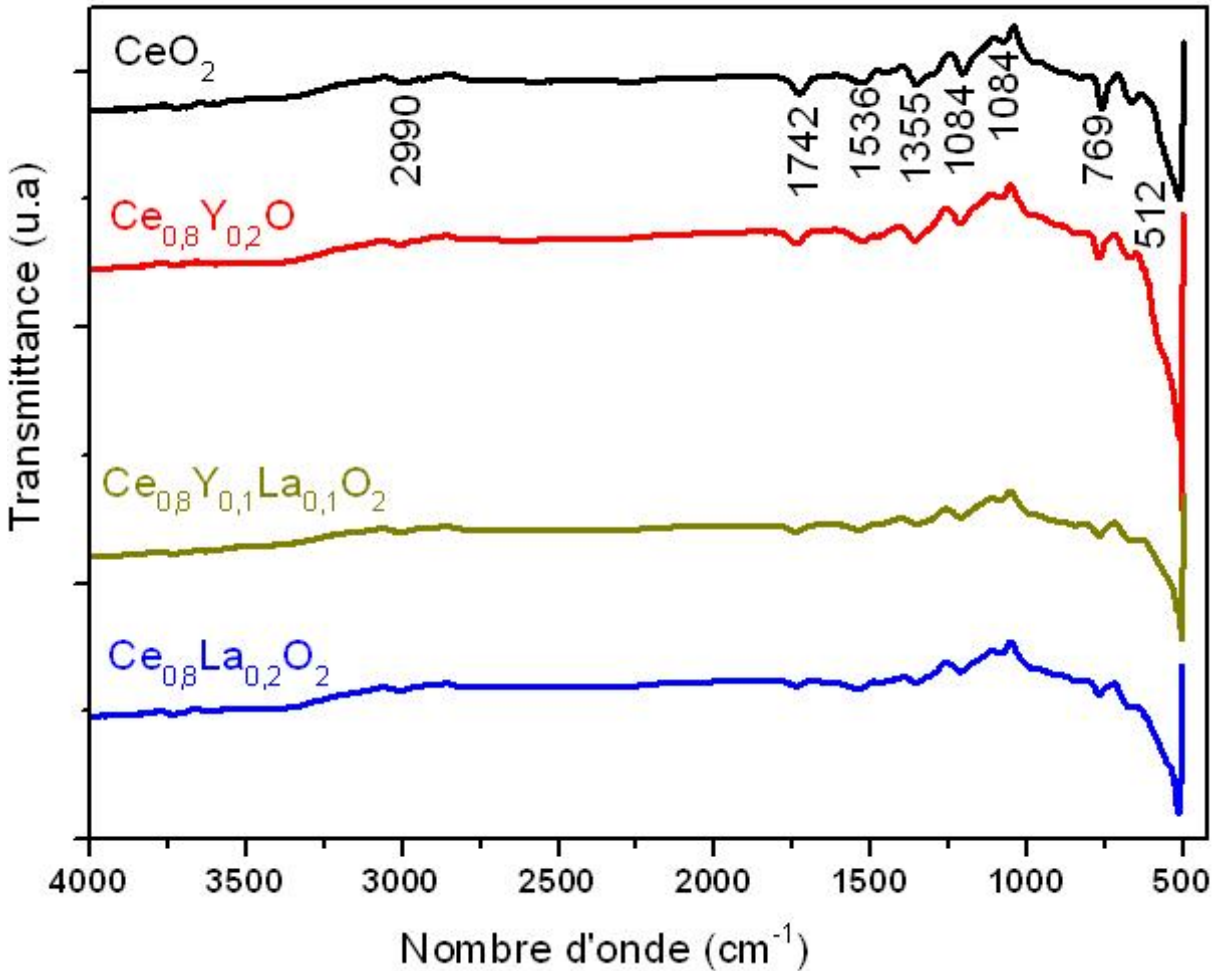
- la limite de solubilité de  $Y^{3+}$  dans  $CeO_2$  ( $x \geq 2$ ) est plus élevée par rapport à celle liée à la méthode hydrothermale car il y'a aucun pic visible correspond  $Y_2O_3$  ce qui nous montre que l'incorporation des ions  $Y^{3+}$  dans le dioxyde de cérium est différente par rapport à la voie hydrothermale.
- l'intensité des pics correspondants la solution solide  $Ce_{0.8}La_{0.2}O_2$  sont moins intenses et plus larges que celles de la solution solide  $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_2$  (FigIII.13), ce resultat peut etre associé à une faible solubilité de  $La^{3+}$  dans la structure hôte en raison de différentes structures cristallines ( règle de Hume-Rothery) de  $CeO_2$  qu'est cubique à face centrée et de  $La_2O_3$  qu'est hexagonale. Dans le cas  $Y_2O_3$ , il présente une structure cubique comme  $CeO_2$  ce qui facilite la solubilité [19].



**Figure III.13** – La différence d'intensité des pics entre  $Ce_{0.8}La_{0.2}O_2$  et  $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_2$

### III.3.2.2 Spectroscopie IR

La figure ci-dessous montre les spectres infra-rouge des oxydes de  $\text{CeO}_2$  et  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2-x}\text{La}_x\text{O}_2$  avec ( $x=0, 0.1, 0.2$ ) qui sont synthétisés par voie sol-gel et calciné à  $450^\circ\text{C}$  pour 4h.



**Figure III.14** – Les spectres IR-TF de  $\text{CeO}_2$  et  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2-x}\text{La}_x\text{O}_2$  avec ( $x=0, 0.1, 0.2$ )

dans ces spectres le pic correspond à la vibration de la liaison  $\nu(\text{Ce-O})$  est observé à  $512\text{ cm}^{-1}$ [1], et les pics apparaissent à  $1084\text{ cm}^{-1}$  et  $1355\text{ cm}^{-1}$  sont attribués à la vibration de  $\nu(\text{Ce-O-Ce})$ [5], après à la décomposition incomplète de l'acide citrique ces traces sont observées telle que  $\nu(\text{COO}^-)$  à  $1536\text{ cm}^{-1}$  et  $\nu(\text{C-H})$  à  $2990\text{ cm}^{-1}$ [6] et  $\nu(\text{C-O})$  à  $1214\text{ cm}^{-1}$ [9], la bande observée à  $1742\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à  $\nu(\text{C=O})$ [7,8] et à  $769\text{ cm}^{-1}$  un pic apparaît qu'est similaire à celui de poudres de  $\text{CeO}_2$  commerciales[10] peut être dû aux différents modes de vibration des ions nitrates .



## III.4 Synthèse par voie co-précipitation

### III.4.1 Mode opératoire

Protocole3 :Les nitrates de cérium et de fer et les chlorures de lanthane pris en proportions stoechiométriques sont dissouts dans 50 ml d'eau distillée sous vive agitation . Le milieu basique de précipitation est constitué d'une solution aqueuse de soude (10%). Les précurseurs sont ensuite précipités goutte à goutte dans le milieu réactionnel sous vive agitation (cf. figure III.15) jusqu'à le pH  $\approx 10-11$  unités où le précipité est apparu . La solution est ensuite lavée trois fois par l'eau distillée puis placée à l'étuve pendant une nuit. Après une étape de broyage,une dernière étape de calcination à 400 °C pour éliminer les traces de nitrates sera nécessaire à l'obtention des particules.

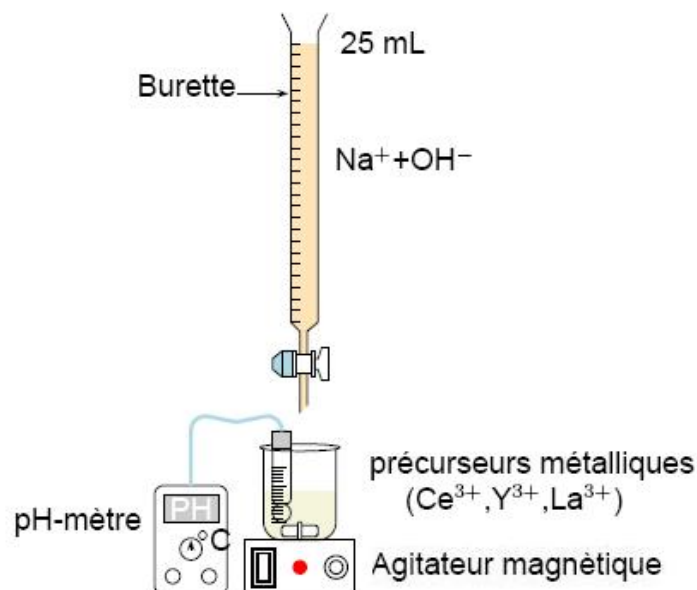
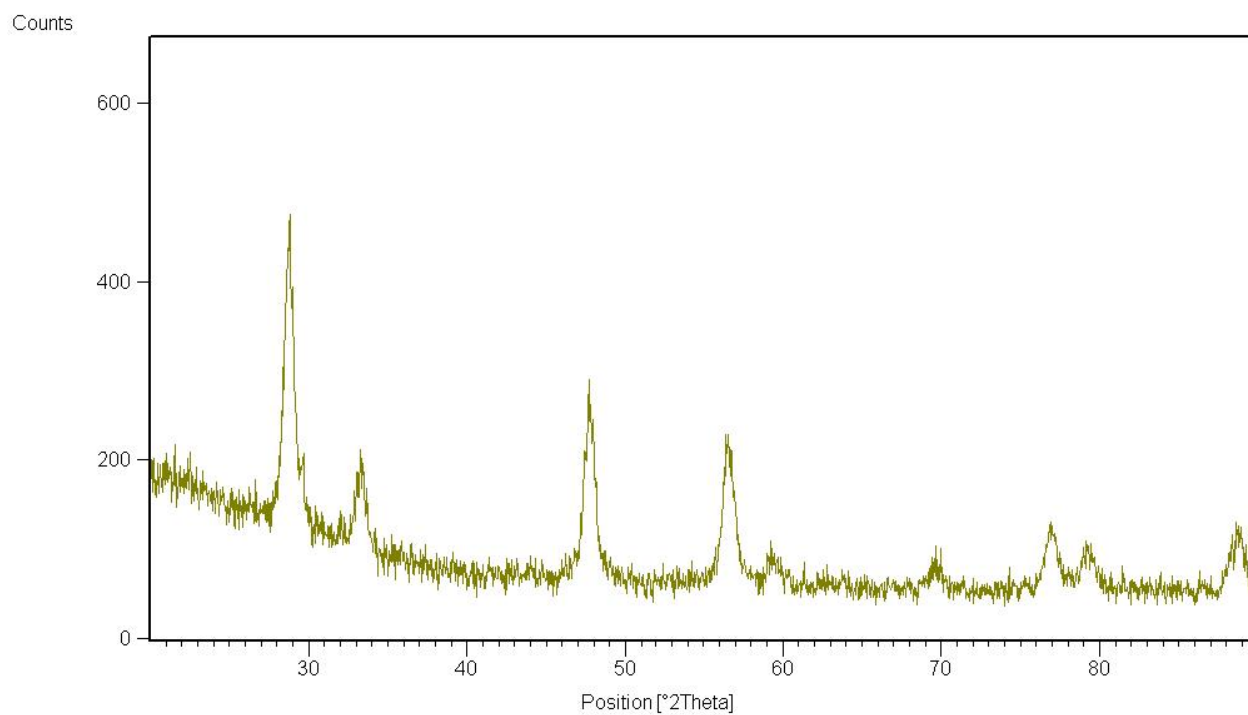


Figure III.15 – Précipitation goutte à goutte des précurseurs

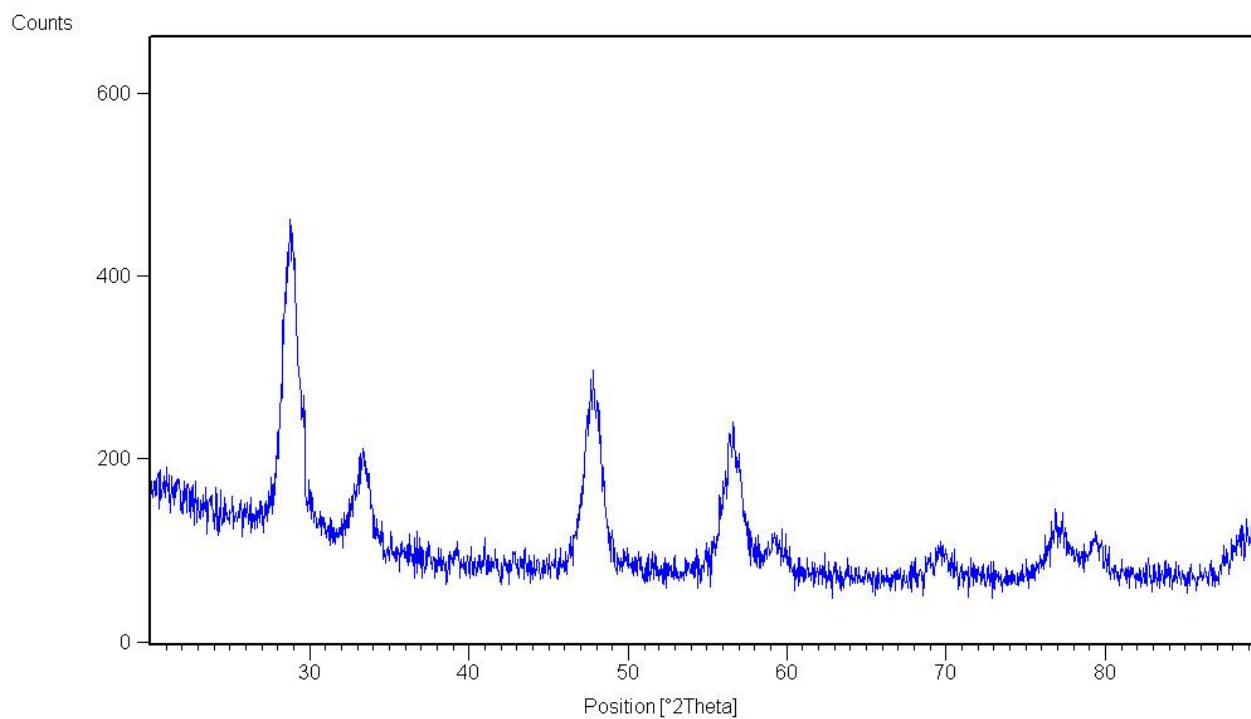
### III.4.2 Caractérisations de différents échantillons élaborés

#### III.4.2.1 Diffraction des rayons X

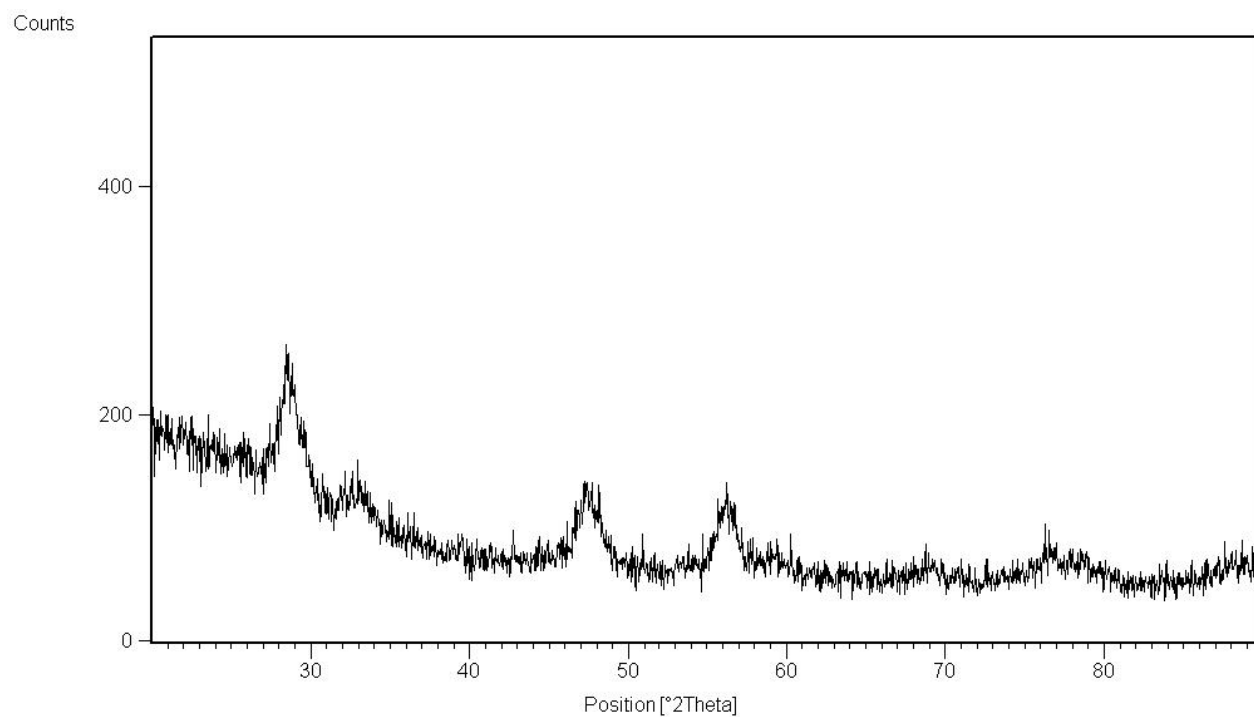
Les quatres oxydes  $\text{CeO}_2$  et  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2-x}\text{La}_x\text{O}_2$  avec ( $x=0, 0.1, 0.2$ ) synthétisés par la méthode de co-précipitation ont été analysés par diffraction des rayons X, les diffractogrammes obtenus ont été enregistrés dans un large domaine angulaire ( $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ ) avec un temps de comptage de 2s et un pas de  $0.02^\circ$ .



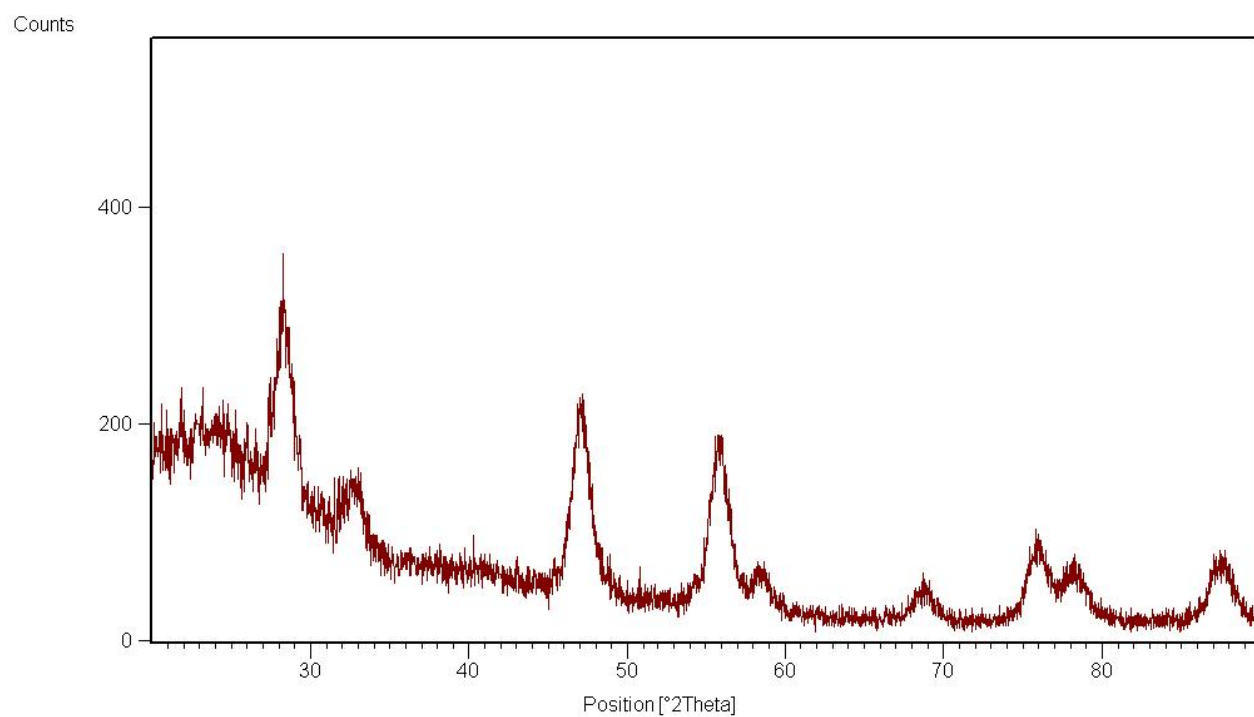
**Figure III.16** – Le diffractogramme de poudre de  $\text{CeO}_2$  (calciné à  $T=400^\circ\text{C}$  pour 5h)



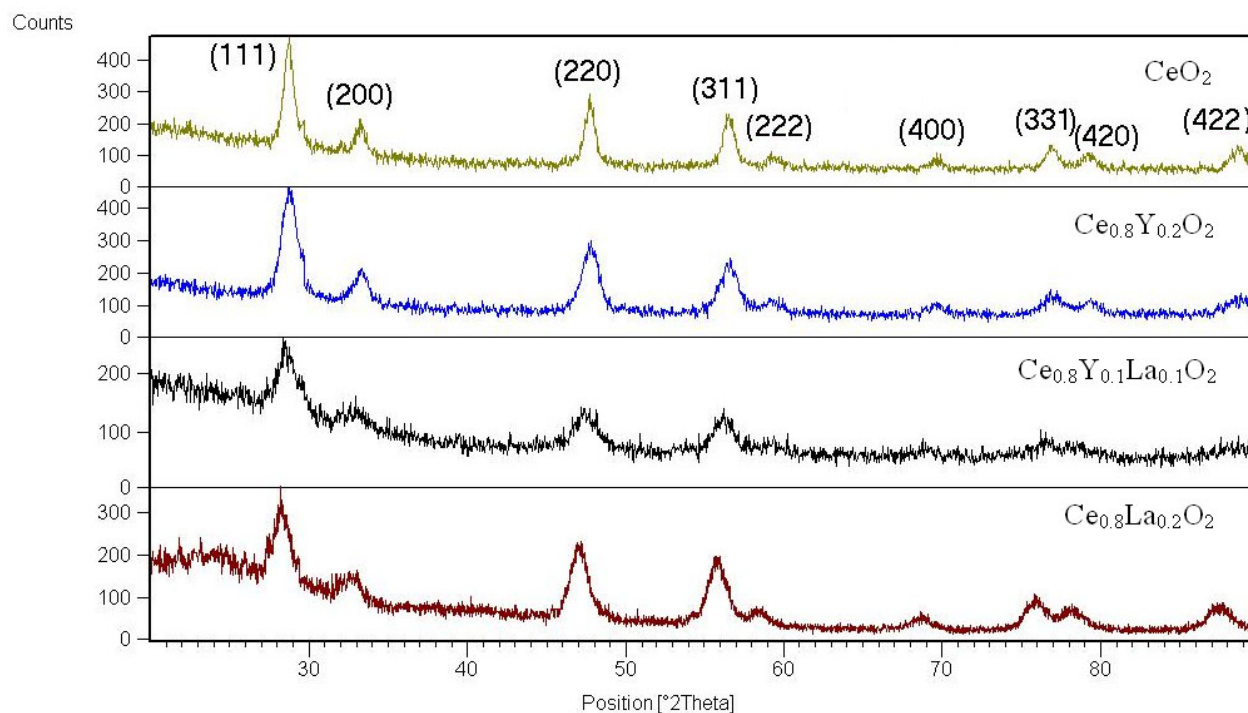
**Figure III.17** – Le diffractogramme de poudre de  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_2$  (calciné à  $T=400^\circ\text{C}$  pour 5h)



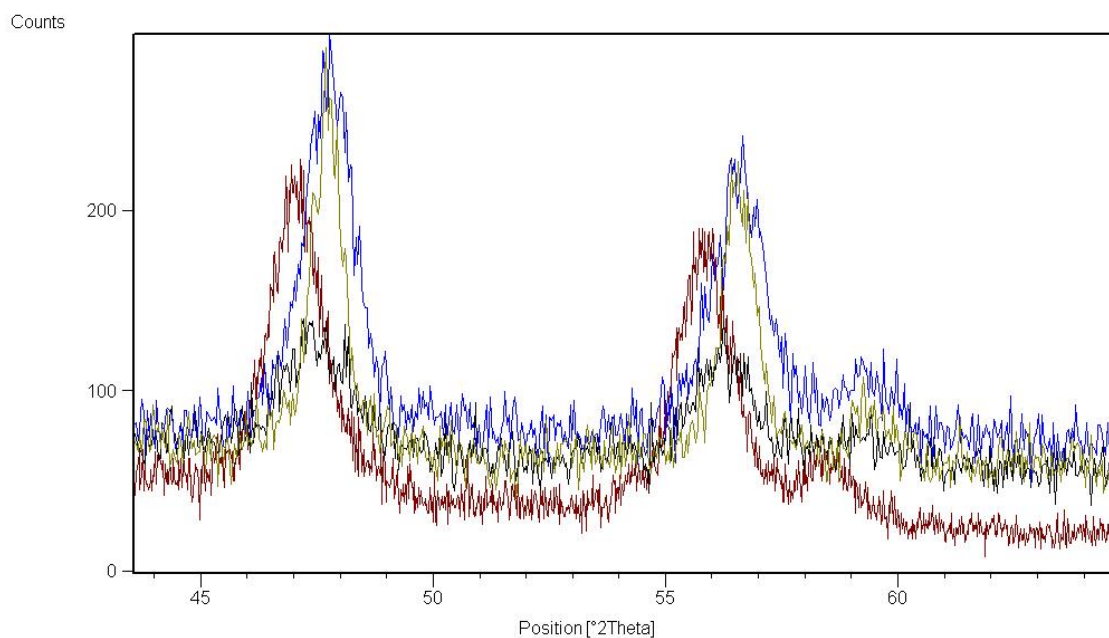
**Figure III.18** – Le diffractogramme de poudre de Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.1</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> (calciné à T=400°C pour 5h)



**Figure III.19** – Le diffractogramme de poudre de Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> (calciné à T=400°C pour 3h)



**Figure III.20** – Les diffractogrammes RX des échantillons  $\text{CeO}_2$  et  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2-x}\text{La}_x\text{O}_2$  avec ( $x=0, 0.1, 0.2$ ) synthétisés par voie co-précipitation.



**Figure III.21** – Le décalage des pics des poudres  $\text{CeO}_2$  et  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2-x}\text{La}_x\text{O}_2$  avec ( $x=0, 0.1, 0.2$ )

**Tableau III.5** – Le paramètre de maille a(Å), le volume de maille de CeO<sub>2</sub> et Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>2</sub> avec(x=0, 0.1, 0.2)

échantillon	le pic	la position angulaire(2θ)	la distance d (Å)	le paramètre de maille a(Å)	le volume de maille V
CeO <sub>2</sub>	(111)	28.6	3.12122	5.406	158
Ce <sub>0.8</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	(111)	28.65	3.11588	5.396	157.18
Ce <sub>0.8</sub> Y <sub>0.1</sub> La <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	(111)	28.5	3.13108	5.423	159.5
Ce <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	(111)	28.37	3.14599	5.45	161.8

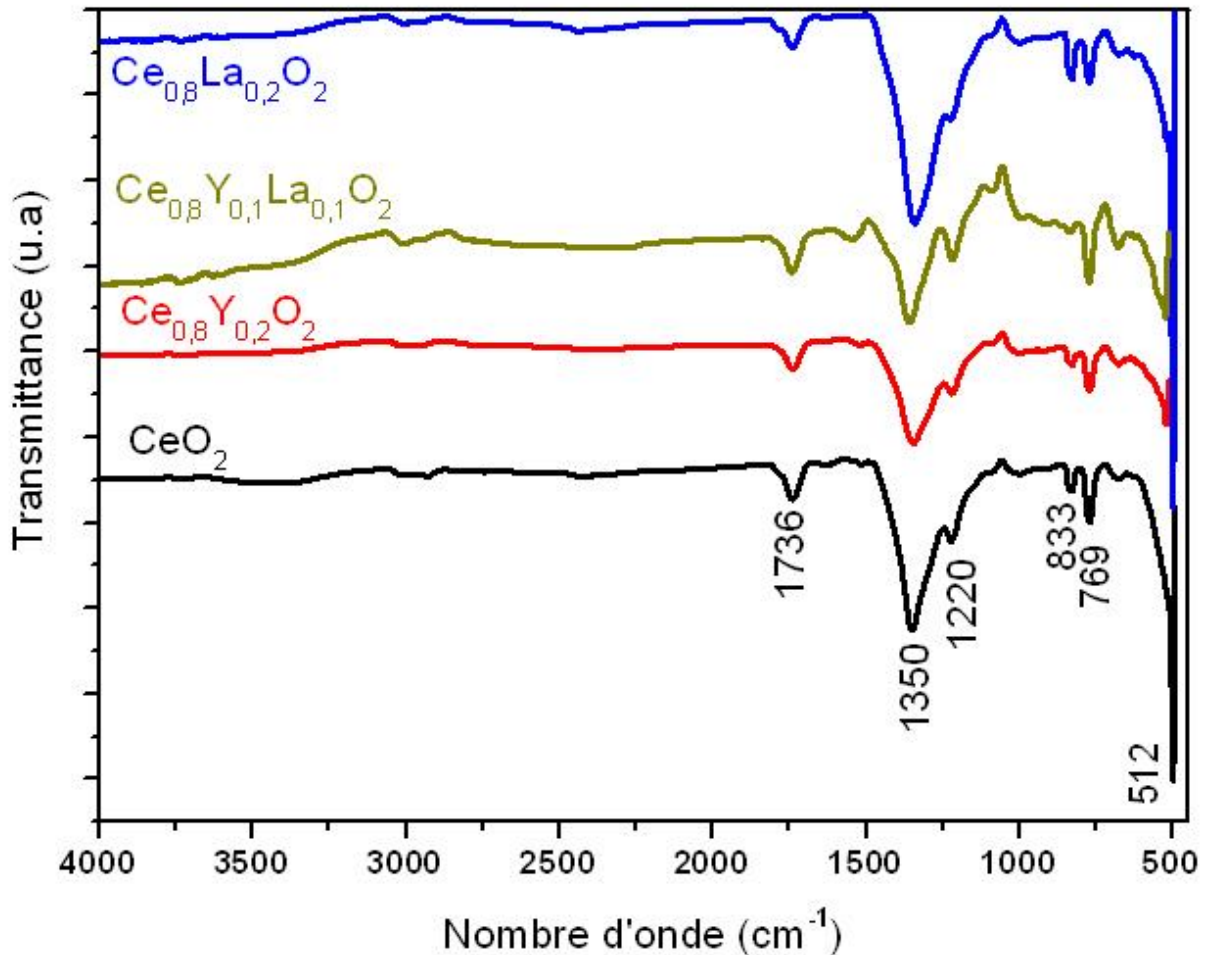
**Tableau III.6** – La taille de cristallite D(nm) CeO<sub>2</sub> et Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>2</sub> avec(x=0, 0.1, 0.2)

échantillon	le pic	la position angulaire(2θ)	FWHM (degré)	la taille de cristallite D(nm)
CeO <sub>2</sub>	(111)	28.6	0.5501	14.92
Ce <sub>0.8</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	(111)	28.65	0.7804	10.51
Ce <sub>0.8</sub> Y <sub>0.1</sub> La <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	(111)	28.50	0.749	10.95
Ce <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	(111)	28.37	0.5452	15.03

Fig III.20 montre les diffractogrammes de CeO<sub>2</sub> et Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x=0, 0.1, 0.2) synthétisés par co-précipitation, les résultats DRX indiquent la formation d'une seule phase correspondante une structure cubique de type fluorine de CeO<sub>2</sub> (JCPDS No. 34-0394).l'absence des pics liés aux phases La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> indique une substitution isomorphique de Ce<sup>4+</sup> par La<sup>3+</sup> et/ou Y<sup>3+</sup> au sein de la maille CeO<sub>2</sub>, la taille des cristallites des ces échantillons a été calculée par l'équation de Scherrer (Tableau III.6), la substitution de Ce<sup>4+</sup> par La<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> provoque un déplacement des pics par rapport aux pics de CeO<sub>2</sub> pur qui nous renseigne sur le changement de paramètre de maille (Tableau III.5).

### III.4.2.2 Spectroscopie IR

L'oxyde de cérium pur et co-dopé par l'yttrium et le lanthane ont été synthétisé par la méthode de co-précipitation, la figure ci-dessous montre l'enregistrement des spectres infra-rouge. on trouve

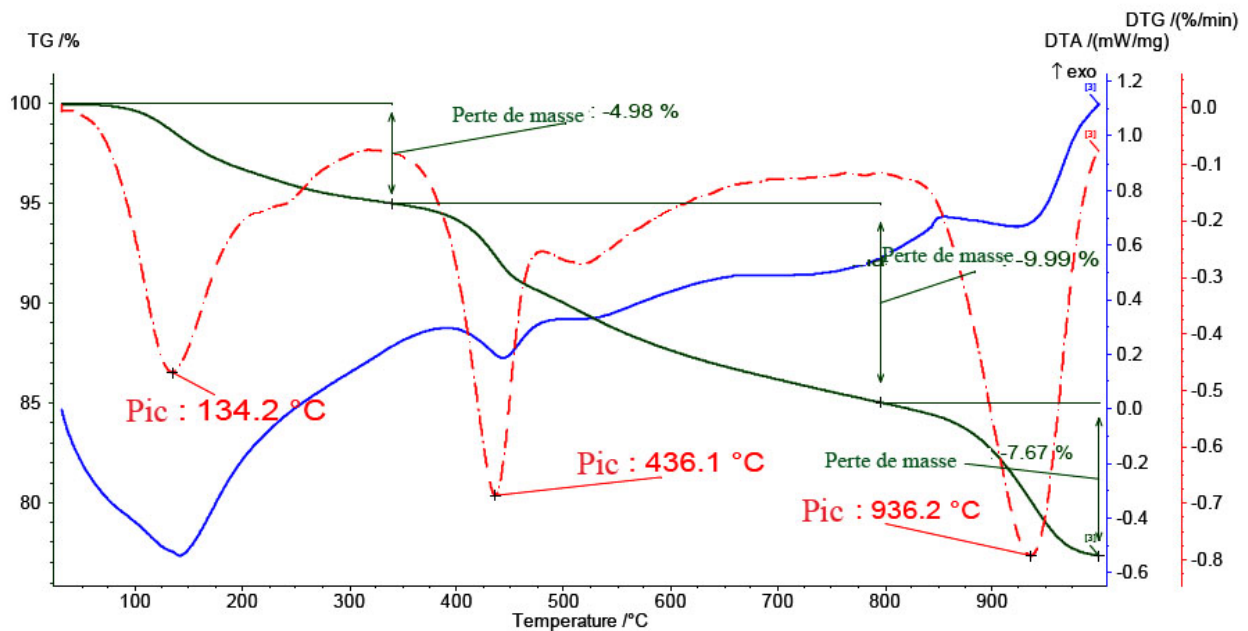


**Figure III.22** – Les spectres IR-TF de CeO<sub>2</sub> et Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x=0, 0.1, 0.2)

dans ces spectres une bande d'absorption intense située à 512 cm<sup>-1</sup> due au vibration de la liaison  $\nu(\text{Ce-O})$ [1], Les bandes à environ 769 cm<sup>-1</sup>, 833 cm<sup>-1</sup> sont similaires à celles de poudres de CeO<sub>2</sub> commerciales[10] et les pics positionés à 1220 cm<sup>-1</sup>, 1350 cm<sup>-1</sup>, 1736 cm<sup>-1</sup> sont attribués aux traces des nitrates adsorbées[11,12].

### III.5 Analyse thermique (TG/ATD)

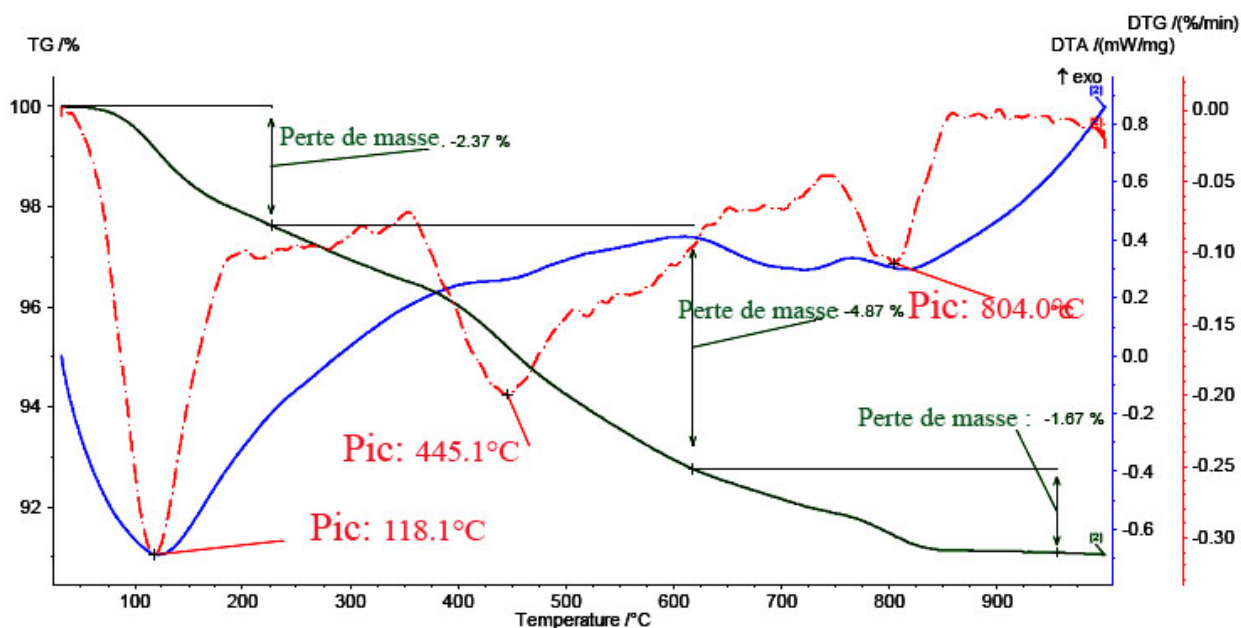
le comportement thermique de  $Ce_{0.8}Y_{0.1}La_{0.1}O_2$  à été étudié pour le but de voir la stabilité thermique de  $Ce_{0.8}Y_{0.1}La_{0.1}O_2$  synthétisé par (hydrothermale et co-précipitation) d'une coté, et d'une autre pour comprendre les étapes de synthèse et de prédire la température de formation de l'oxyde en ce qui concerne le précurseur de  $Ce_{0.8}Y_{0.1}La_{0.1}O_2$  issu de procédé sol-gel , les analyses sont effectuées dans un appareil STA 409 PC Luxx, sous  $N_2$ (100ml/min) dans intervalle thermique allant de 30 à 1000°C avec une vitesse de chauffe 10°C/min.



**Figure III.23** – Courbe thermique de  $Ce_{0.8}Y_{0.1}La_{0.1}O_2$  synthétisé par hydrothermale

la perte de masse dans les figures (III.23) et (III.24) est reparti en trois parties :

- la première décomposition est attribuée à la désorption de la molécule d'eau qu'est accompagnée par un pic endothermique, un à 150°C associé à une perte de masse de 4.98 % (figures III.23) et l'autre à 125°C et une perte de masse de 2.37% (figures III.24).[20]
- les pertes masses 9.99 % (figures III.23) et 4.87%(figures III.24) est due au départ de la molécule d'eau fortement liée (l'eau cristallin)[21].
- la troisième perte de masse est accompagnée par un faible pic endothermique à 925°C (figures III.23) et entre 700-800°C(figures III.24) qui peut être attribuée à la réduction de  $Ce^{4+}$  à  $Ce^{3+}$  par l'élimination des anions  $O^{2-}$ [22-23] .

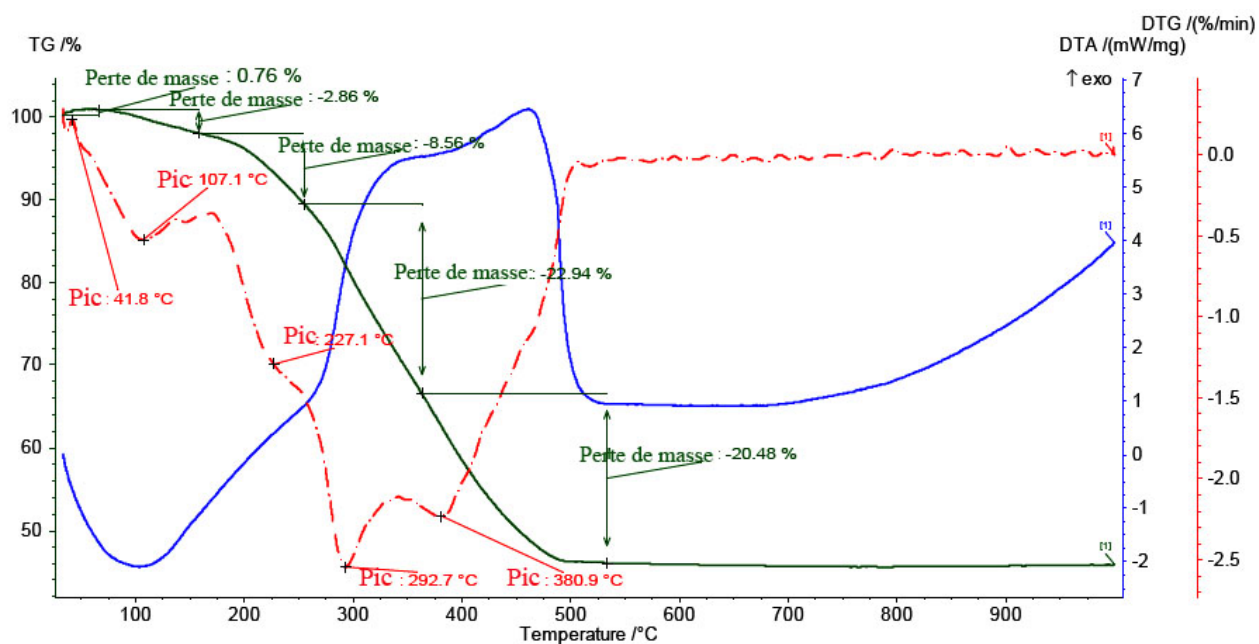


**Figure III.24** – Courbe thermique de  $Ce_{0.8}Y_{0.1}La_{0.1}O_2$  synthétisé par co- précipitation calciné à  $450^\circ C$

la figure III.25 représente le thermogramme du précurseur de  $Ce_{0.8}Y_{0.1}La_{0.1}O_2$  synthétisé par sol-gel qui sera interprété comme suite :

- la perte de masse entre  $60^\circ C$  et  $250^\circ C$  accompagné par un large pic endothermique à  $100^\circ C$  qui sera traduit par la déshydratation de précurseur[24].
- la présence d'un pic exothermique à  $320^\circ C$  associé par une perte de masse (22,94%) entre 250 et  $360^\circ C$  qu'est attribuée à la décomposition de l'acide citrique qu'est en excès et les nitrates des précurseurs[25].
- la perte de masse dans la plage de  $360$  à  $500^\circ C$  accompagné par un pic exothermique à  $450^\circ C$  qu'est peut être due à la decomposition de complexe citrate-metal[26], après  $525^\circ C$  aucune perte de masse est détectée et aucun pic endo/exothermique est signalé ce qui nous renseigne sur la formation de l'oxyde et sa stabilité thermique jusqu'à  $1000^\circ C$ .
- le gain de masse 0,76%, ce phénomène est connu sous le nom "buoyancy effect" ou "l'effet de flottabilité" qu'est traduit par l'effet de gaz( $N_2$ ) qu'est dans un état stable sur la masse analysée, pour éviter ce phénomène il est déconseillé d'utiliser des petites masses.





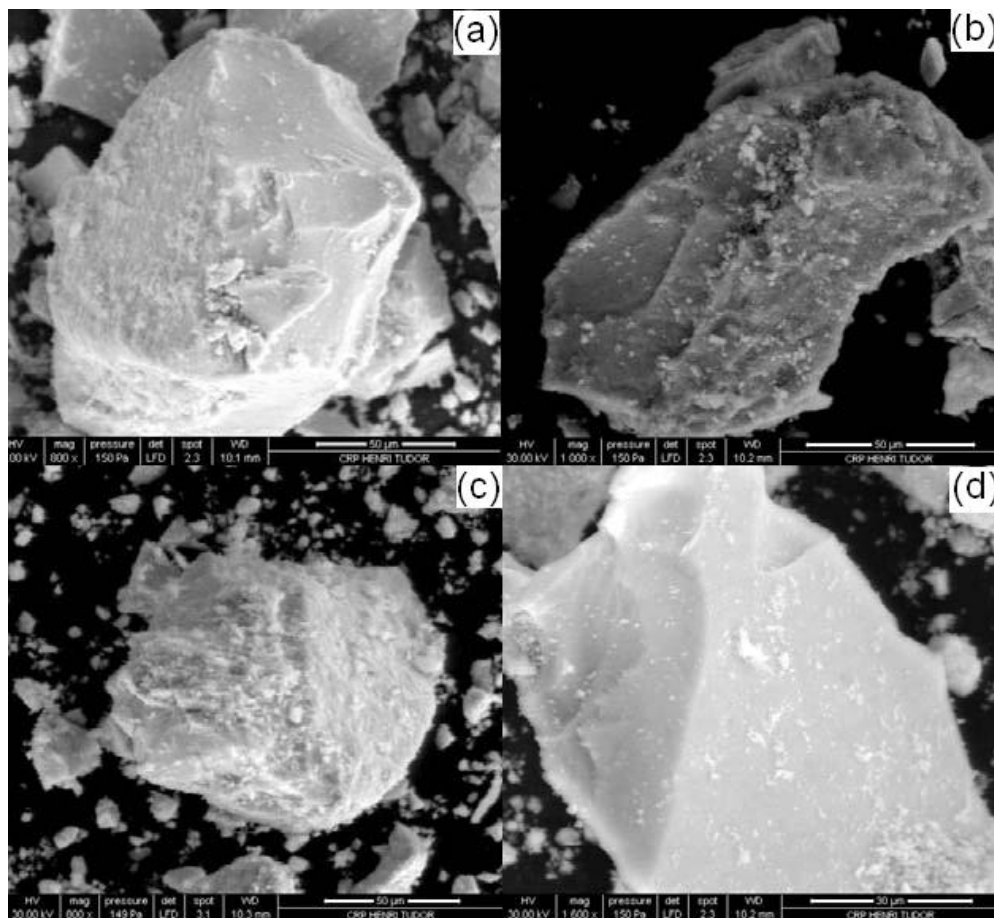
**Figure III.25** – Courbe thermique du précurseur de  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$  synthétisé par sol-gel

**Tableau III.7** – Les masses de  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$  pour l'analyse (TG/ATD)

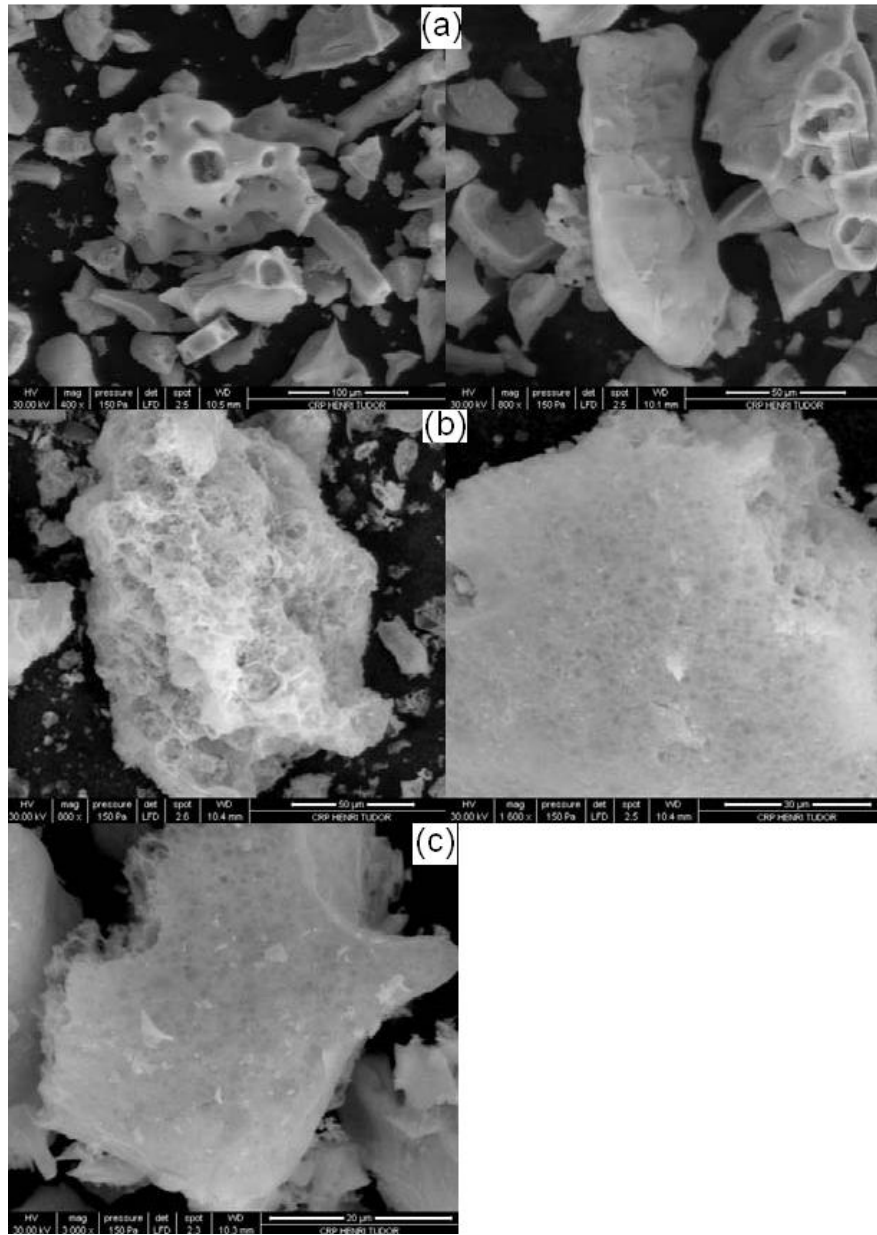
échantillon	masse(mg)
$\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$ (Hydrothermal)	175.298
$\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$ (Sol-gel)	16.372
$\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$ (Co-précipitation)	113.604

### III.6 Microscope électronique à balayage(MEB)

Le microscope électronique à balayage capable de fournir des images topographiques très précises ainsi que plusieurs informations physiques et chimiques. Les clichés de MEB sont réalisés avec un microscope (PHILIPS-FEI Quanta 200) travaillant avec un courant d'accélération 30kV. La figure III.26 représente la microstructure de  $\text{CeO}_2$  et  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2-x}\text{La}_x\text{O}_2$  synthétisés par voie hydrothermale, le MEB révèle la formation des gros grains de taille ( $\approx 50\mu\text{m}$ ) de microstructure dense non-poreuse et de morphologie différente, la microanalyse(EDS) confirme la présence des dopant avec un pourcentage proche de la composition désirée avec quelques traces(Na,Cl) de précipitant et des précurseurs métallique. la figure III.27 correspond les oxydes  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2-x}\text{La}_x\text{O}_2$  ( $x=0, 0.1, 0.2$ ) synthétisés par le procédé sol-gel, les clichés MEB montre une microstructure moins dense et poreuse ressemble une éponge, on remarque que l'ajout de  $\text{La}^{3+}$  a fait augmenter le nombre des pores et diminue leurs diamètres.



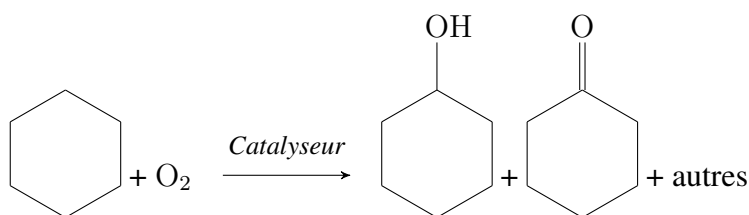
**Figure III.26** – Cliché MEB  $\text{CeO}_2$  (a),  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_2$  (b),  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2-x}\text{La}_x\text{O}_2$  (c),  $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_2$ (d) synthétisés par voie hydrothermale.



**Figure III.27** – Cliché MEB  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_2$  (a),  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2-x}\text{La}_x\text{O}_2$  (b),  $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_2$  (c) synthétisés par le procédé sol-gel.

### III.7 Test catalytique

Dans les deux dernières décennies, des efforts considérables dans les recherches fondamentales pour la fonctionnalisation des hydrocarbures ont été fournis. L'oxydation du cyclohexane représente l'exemple typique pour ce type de réaction qui est devenue le sujet de plusieurs recherches ces dernières années. Le mélange cyclohexanol-cyclohexanone appelé "olone" est le principal produit de la réaction d'oxydation du cyclohexane. 106 tonnes de ce mélange sont produites annuellement et sont par la suite converties en acide adipique qui conduit finalement aux dérivés du nylon (schéma 1). Par conséquent, la réaction d'oxydation du cyclohexane est une réaction importante du point de vue industrielle.



Le mélange cyclohexanol-cyclohexanone (mélange olone) est le principal produit de la réaction d'oxydation du cyclohexane. Les principales remarques tirées de l'étude bibliographique, réalisée sur la réaction d'oxydation du cyclohexane, sont les suivantes :

- dans les processus industriels d'oxydation, la conversion du cyclohexane ne dépasse pas les 10 %.
- l'oxydation du cyclohexane est généralement favorisée en milieu homogène qu'en milieu hétérogène.
- la difficulté et le coût pour séparer le catalyseur à partir du mélange homogène ont poussé les chercheurs à tourner vers la catalyse hétérogène.
- les métaux supportés et les matériaux micro et mésoporeux sont les principaux catalyseurs utilisés dans la réaction d'oxydation du cyclohexane en milieu hétérogène.

Dans cette réaction en utilisant  $Ce_{0.8}La_{0.2}O_2$  synthétisé par trois méthode(hydrothermale, sol-gel, co-précipitation) comme catalyseur ,le choix de ce matériau est revient à son pouvoir redox en catalyse si en comparant par  $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_2$  qu'est utilisée comme électrode dans les piles à combustible à oxyde solide

### III.7.1 Description du test catalytique

L'oxydation de cyclohexane par l'oxygène moléculaire se déroule dans un réacteur en quartz où le catalyseur (200mg) placé dans un lit fixe, le cyclohexane est introduit dans le réacteur à l'aide d'un perfuseur (seringue) avec un débit 6ml/h, l'oxygène est alimenté par une pompe à air avec un débit 50ml/min, la température de la réaction est mesurée et contrôlée à l'aide de thermocouple de four tubulaire où le réacteur se trouve.

### III.7.2 Résultat et discussion

Nous avons étudié l'effet de condition de synthèse (méthode de synthèse) sur les propriétés catalytiques de ces matériaux issus de différente méthode de synthèse dans la réaction de l'oxydation de cyclohexane, les résultats sont résumés dans les figures (III-28) et (III-29).

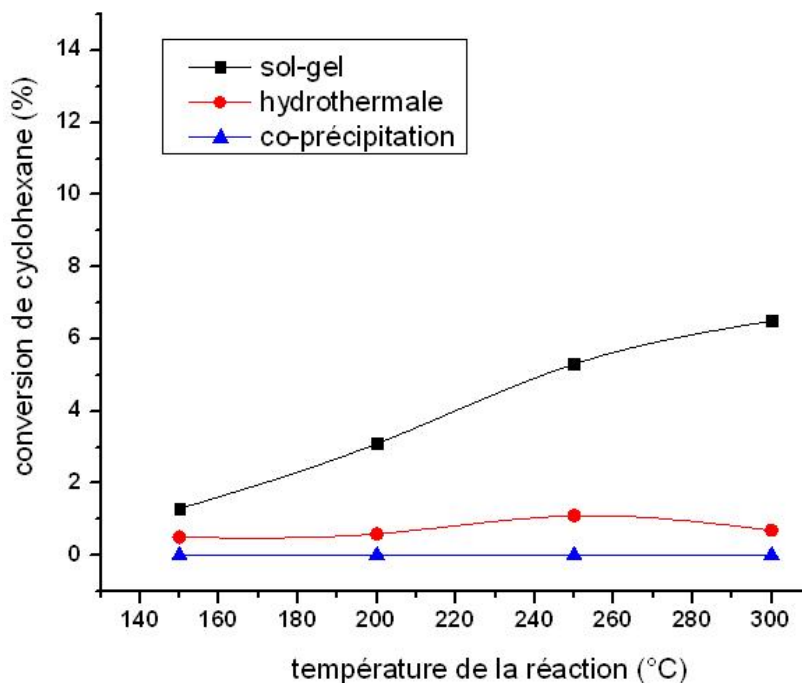
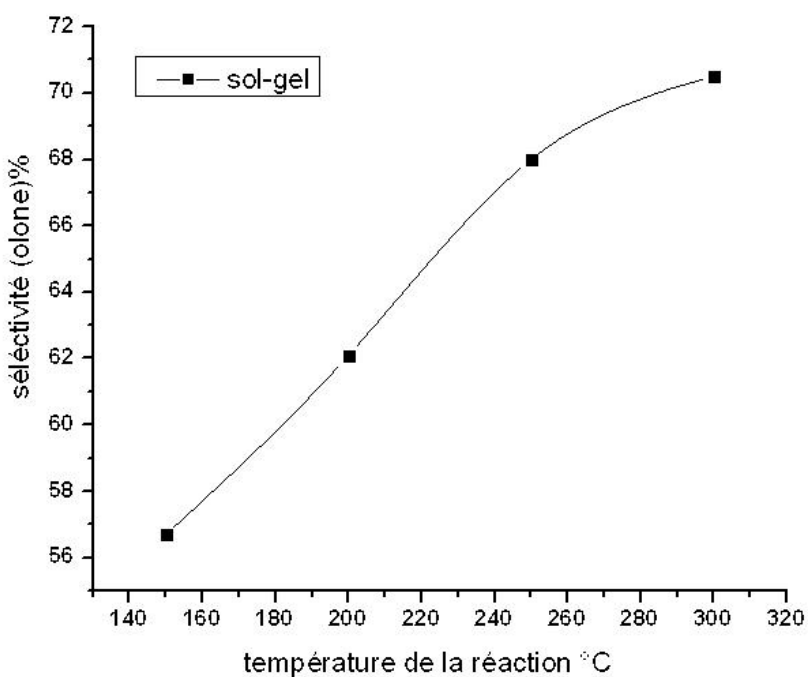


Figure III.28 – L'évolution de la conversion de cyclohexane en température

**Tableau III.8** – L'oxydation catalytique de cyclohexane par  $Ce_{0.8}La_{0.2}O_2$

échantillon	conversion(%)	sélectivité(%)		
		cyclohexanol	(cyclohexanone)	olone
$Ce_{0.8}La_{0.2}O_2$ (Sol-gel)	6.5%	22.6%	47.5%	70.1%
$Ce_{0.8}La_{0.2}O_2$ (Hydrothermale)	1.1%	28.37%	33%	61.37%
$Ce_{0.8}La_{0.2}O_2$ (Co-précipitation)	0%	-	-	-



**Figure III.29** – L'évolution de la sélectivité de mélange olone en fonction de la température

D'après les résultats de test catalytique nous remarquons que l'oxyde  $Ce_{0.8}La_{0.2}O_2$  synthétisé par le procédé sol-gel est le plus actif par rapport aux oxydes synthétisés par la méthode hydrothermale et la méthode co-précipitation, on peut lier cette activité catalytique aux propriétés texturale ce qui laisse la synthèse sol-gel donne un effet catalytique à l'oxyde  $Ce_{0.8}La_{0.2}O_2$  pour l'oxydation de cyclohexane, nous remarquons qu'avec l'augmentation de la température la conversion et la sélectivité de cyclohexanone augmente jusqu'à la conversion atteinte la valeur 6.5%, la sélectivité de cyclohexanone peut être expliquer par l'oxydation partielle de cyclohexanol.

# Références

- [1] R.C.Deus, M.Cilense, C.R.Foschini, M.A.Ramirez, E.Longo, A.Z. Simões, Influence of mineralizer agents on the growth of crystalline CeO<sub>2</sub> nanospheres by the microwave-hydrothermal method, *Journal of Alloys and Compounds*. 550 (2013) 245251.
- [2] Q.Shen, G.Lu, C.Du, Y.Guo, Y.Wang, Y.Guo, X.Gong, Role and reduction of NO<sub>x</sub> in the catalytic combustion of soot over iron-ceria mixed oxide catalyst, *Chemical Engineering Journal*.218 (2013) 164-172.
- [3] M.Brigante,P.C.Schulz, Cerium(IV) oxide : Synthesis in alkaline and acidic media, characterization and adsorption properties, *Chemical Engineering Journal*.191 (2012) 563 570.
- [4] A. Davydov, N.T. Sheppard (Eds.), *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces*, John Wiley Sons Lt 2003.
- [5] B. Yan,H.X.Zhu,Controlled synthesis of CeO<sub>2</sub> nanoparticles using novel amphiphilic cerium complex precursors, *Journal of Nanoparticle Research*.10 (2008) 12791285.
- [6] L.D.Jadhav, M.G.Chourashiya, A.P.Jamale, A.U.Chavan, S.P.Patil. *Journal of Alloys and Compounds* 506 (2010) 739744.
- [7] C.Kumar, *Nanostructured Thin Films and Surfaces* Wiley-VCH 2010.
- [8] D.Sheehan, *Physical Biochemistry : Principles and Applications*, John Wiley Sons Lt 2009.
- [9] A.Aytimur, I.Uslu, S.Koc,yigit, F.O`zcan. Magnesia stabilized zirconia doped with boron, ceria and gadolinia. *Ceramics International* 38 (2012) 38513856.
- [10] D.S. Zhang, H.X. Fu, L.Y. Shi, C.S. Pan, Q. Li, Y.L. Chu, W.Y. Yu, Synthesis of CeO<sub>2</sub> nanorods via ultrasonication assisted by polyethylene glycol, *Inorganic Chemistry*. 46 (2007) 24462451.
- [11] X.Yao, Q.Yu, Z.Ji, Y.Lv, Y.Cao, C.Tang, F.Gao, L.Dong, Y.Chen, *Applied Catalysis B : Environmental* 130 131 (2013) 293 304.
- [12] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*,2nd ed. Wiley, New York, 1997.

- [13] J.A. Kilner, C.D. Waters, *Solid State Ionics*. 6 (1982) 253.
- [14] H. Yahiro, Y. Eguchi, K. Eguchi, H. Arai, *Journal of Applied Electrochemistry*. 18 (1988) 527.
- [15] S. Dikmen, P. Shuk, M. Greenblatt, *Solid State Ionics* 126 (1999) 8995.
- [16] C. Liang, Z. Ma, H. Lin, L. Ding, J. Qui, W. Frandsen, D. Su, *Journal of Materials Chemistry* 19 (2009) 14171424, .
- [17] O.H. Laguna, F. Romero-Sarria, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *Journal of Catalysis* 276 (2010) 360370.
- [18] J-S.Leea, W-H.Kimb, I-K.Oha, M-K.Kima, G.Leea,C-W.Leea, J.Parka, Clement.L-M, W.Nohc, H.Kima, *Applied Surface Science* 297 (2014) 1621.
- [19] W.Y. Herná'ndez, O.H.Laguna,M.A.Centeno,J.A.Odriozola, Structural and catalytic properties of lanthanide(La ,Eu ,Gd)doped ceria, *Journal of Solid State Chemistry*.184 (2011) 3014-3020.
- [20] D.Zhang, F.Niu, H.Li, L.Shi, J.Fang, *Powder Technology* 207 (2011) 3541.
- [21] B.Djuricĭ icÂ,S.Pickering, *Journal of the European Ceramic Society* 19 (1999) 1925-1934.
- [22] S.C.Singhal,M.Dokiya,Solid Oxide Fuel Cells VIII, The Electrochemical Society,Inc.USA 2003.
- [23] J.Weidner,Student Posters (General) : ECS Transactions : Vol 6, No13, The Electrochemical Society,Inc.USA 2007.
- [24] L.D.Jadhava, M.G.Chourashiya, A.P.Jamale, A.U.Chavan, S.P.Patil, *Journal of Alloys and Compounds* 506 (2010) 739744
- [25] W.Li,J.Lee, *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 11679.
- [26] S.C.Sanghal,J.Mizusaki,Solid Oxide Fuel Cells IX, The Electrochemical Society,Inc.USA 2005.



## Conclusion :

L'objet de ce travail repose à l'influence de voie de synthèse sur les propriétés physico-chimiques des oxydes à base de cérium, les oxydes de cérium massiques pur  $\text{CeO}_2$  et dopés par l'yttrium et le lanthane  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2-x}\text{La}_x\text{O}_2$  ( $x=0, 0.1, 0.2$ ) ont été synthétisés par trois méthodes de synthèse (voie hydrothermale, voie sol-gel, voie co-précipitation), et caractérisés par les outils (DRX sur poudre, IR, TG/ATD, MEB, EDS) qui nous donnent plusieurs résultats significatifs sur les propriétés physico-chimiques de ces oxydes selon la voie de synthèse.

-D'un point de vue structural, la DRX sur poudre montre que tous les oxydes issus de différentes voies de synthèse cristallisent dans une structure cubique à face centrée de type fluorite (fluorine) et le paramètre de maille se varie en fonction de rayon ionique de dopant, les pics de diffractogrammes des oxydes synthétisés par la méthode hydrothermale sont très intenses (le taux de cristallinité très élevé) par rapport à celles de la méthode de co-précipitation qui nécessitent des températures de calcination très élevées en comparant avec le sol-gel, la méthode hydrothermale montre que le lanthane est plus soluble par rapport à l'yttrium et la limite de solubilité de  $\text{Y}^{3+}$  dans la structure hôte de  $\text{CeO}_2$  est plus faible (< 20% mol) par rapport au procédé sol-gel (> 20% mol).

-La spectroscopie IR marque un pic d'absorption intense à  $512\text{ cm}^{-1}$  qu'est due au vibration de la liaison Ce-O (métal-oxygène) pour tous les échantillons de différentes méthodes de synthèse, pour les oxydes synthétisés par voie hydrothermale (non calcinés) on observe une bande d'absorption à  $3448\text{ cm}^{-1}$  accompagnée par une autre à  $1632\text{ cm}^{-1}$  qui sera traduit par l'hydratation des oxydes.

-L'étude de comportement thermique (TG/ATD) de l'oxyde  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$  synthétisé par le procédé sol-gel révèle trois choses, la première c'est la température de calcination qui débute à partir de  $350^\circ\text{C}$ , la deuxième c'est que la température de formation de cet oxyde est environ de  $500^\circ\text{C}$ , et la troisième c'est la stabilité thermique de cet oxyde qui s'étend jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$  et qui se différencie aux oxydes synthétisés par voie hydrothermale et co-précipitation qui sont réduits de  $\text{Ce}^{4+}$  à  $\text{Ce}^{3+}$  au dessous de  $1000^\circ\text{C}$ , l'analyse (TG/ATD) montre que l'oxyde  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$  synthétisé par la

méthode hydrothermale est le plus hydraté .

-L'étude microstructural (MEB) révèle l'effet de voie de synthèse sur la morphologie de oxydes, les oxydes synthétisés par voie sol-gel sont poreux ce qui laisse leurs surfaces spécifiques plus grandes par rapport aux ces analogues synthétisés par voie hydrothermale qui sont plus dense.

-L'oxyde  $Ce_{0.8}La_{0.2}O_2$  synthétisé par différentes méthodes est utilisé dans l'essai de test catalytique de l'oxydation de cyclohexane montre que l'oxyde issu de voie sol-gel est le plus actif avec une conversion 6.5% de cyclohexane à 300°C, malgré la difficulté de cette réaction en système hétérogène nous pouvons dire que le procédé sol-gel est une bonne méthode de synthèse pour l'oxyde  $Ce_{0.8}La_{0.2}O_2$ , ce qui nous pousse de poursuivre ce travail par une étude cinétique pour améliorer les performances catalytiques de ce matériau notamment dans cette réaction en jouant sur plusieurs paramètres tels que (le degré de substitution, le dopant, le débit des réactifs, le temps de la réaction, le support, la température....).

Annexe A

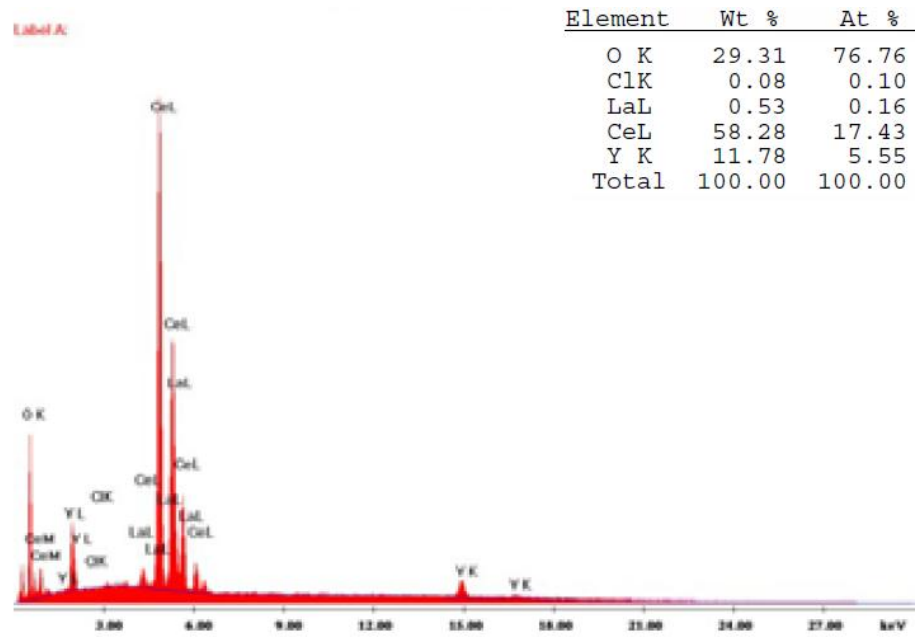


Figure 30 – spectre EDS de  $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_2$  synthétisé par le procédé sol-gel

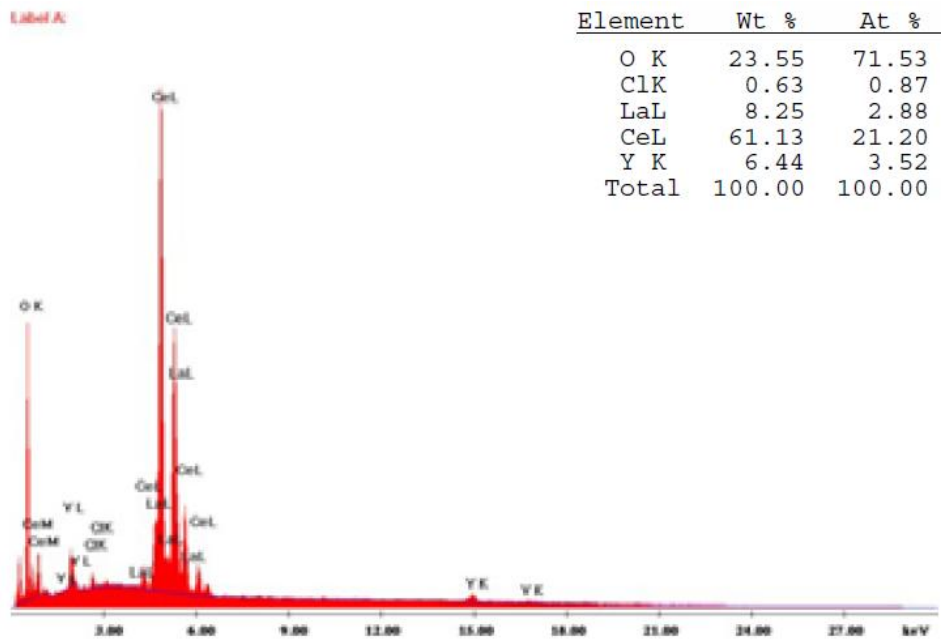


Figure 31 – spectre EDS de  $Ce_{0.8}Y_{0.1}La_{0.1}O_2$  synthétisé par le procédé sol-gel

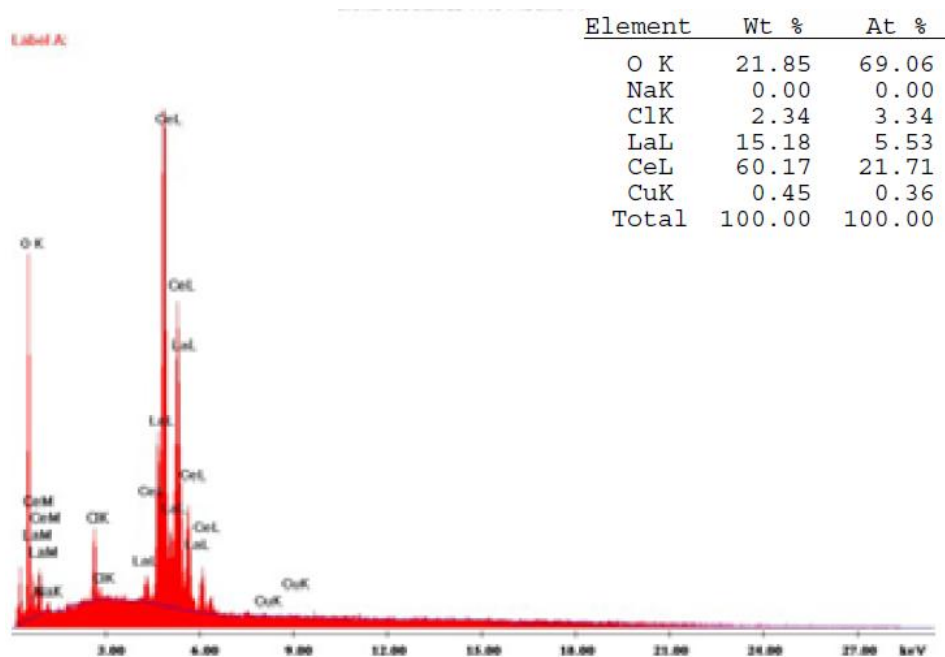


Figure 32 – spectre EDS de  $Ce_{0.8}La_{0.2}O_2$  synthétisé par le procédé sol-gel

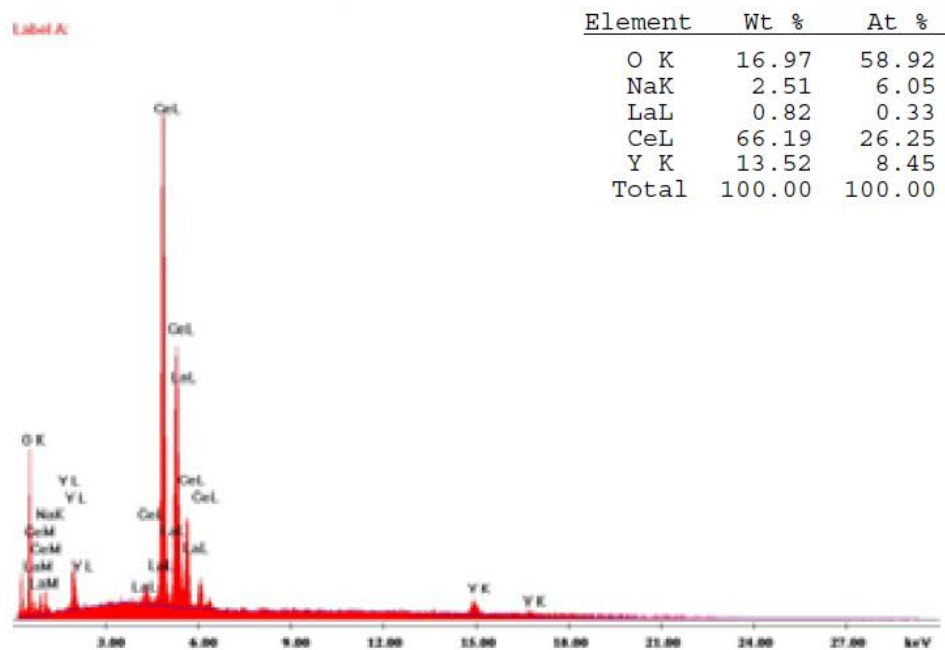


Figure 33 – spectre EDS de  $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_2$  synthétisé par la méthode hydrothermale

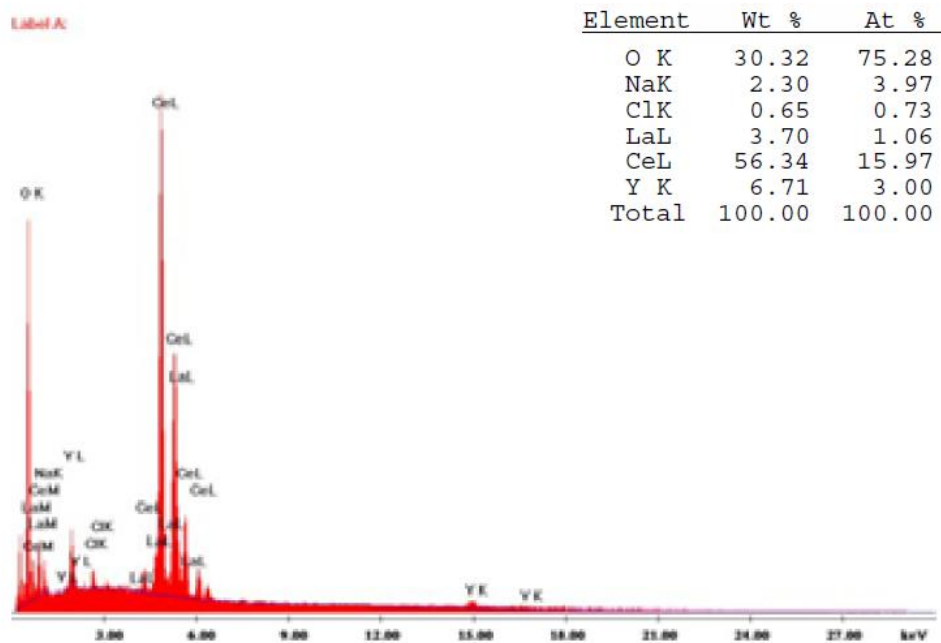


Figure 34 – spectre EDS de  $Ce_{0.8}Y_{0.1}La_{0.1}O_2$  synthétisé par la méthode hydrothermale

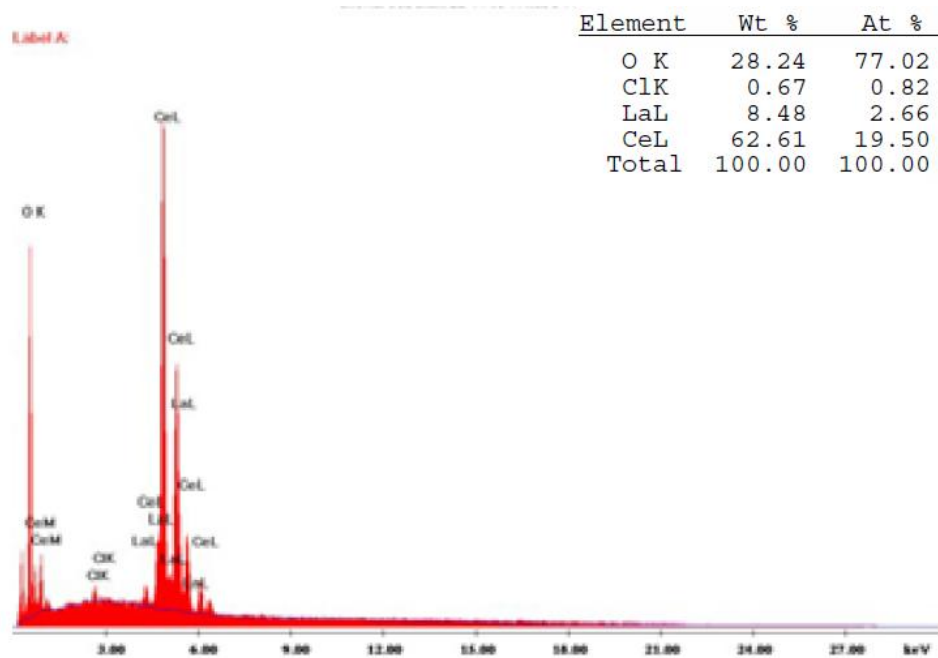


Figure 35 – spectre EDS de  $Ce_{0.8}La_{0.2}O_2$  synthétisé par la méthode hydrothermale

Annexe B

Pattern : 00-034-0394		Radiation = 1.540598		Quality : High		
<p>CeO<sub>2</sub></p> <p>Cerium Oxide  <i>Also called:</i> ceria, Cerianite-(Ce), syn</p>		<p>2th</p> <p>28.555 33.082 47.479 56.335 59.087 69.402 76.700 79.070 88.412 95.397 107.265 114.730 117.318 128.393 137.972 141.568</p>	<p>i</p> <p>100 30 52 42 8 8 14 8 14 11 4 13 6 9 6 5</p>	<p>h</p> <p>1 2 2 3 2 4 3 4 4 5 4 5 6 6 5 6</p>	<p>k</p> <p>1 0 2 1 2 0 3 2 2 1 4 3 0 2 3 2</p>	<p>l</p> <p>1 0 0 1 2 0 1 0 2 1 0 1 0 0 3 3 2</p>
<p><b>Lattice :</b> Face-centered cubic</p> <p><b>S.G. :</b> Fm-3m (225)</p> <p><b>a =</b> 5.41134</p>		<p><b>Mol. weight =</b> 172.12</p> <p><b>Volume [CD] =</b> 158.46</p> <p><b>Dx =</b> 7.215</p>		<p><b>Z =</b> 4</p>		
<p>Additional Patterns: See PDF 01-075-0120, 01-075-0151 and 01-075-0390.            To replace 00-004-0593. Color: Light gray, yellowish brown. Sample Preparation: This yttria stabilized phase was prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, by Dragoo, Domingues (1982) from co-precipitation of the oxides. The powder was calcined at 620 C and then formed into a billet without binder, isostatically pressed, and then hot-pressed in an alumina die for 30 minutes at 1350 C with an applied stress of 28 MPa. Structures: The structure of fluorite was determined by Bragg (1914). Temperature of Data Collection: Pattern taken at 299(1) K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.</p>						
<p>Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 20, page 38 (1984)</p> <p>CAS Number: 1306-38-3</p>						
<p><b>Radiation :</b> CuKα1</p> <p><b>Lambda :</b> 1.54060</p> <p><b>SS/FOM :</b> F16=130(0.0076,16)</p>		<p><b>Filter :</b> Monochromator crystal</p> <p><b>d-sp :</b> Diffractometer</p>				

## Résumé

Ce travail de recherche s'intéresse à l'étude de l'effet de voie de synthèse sur les propriétés physicochimiques, les oxydes de cérium simples et dopés par les métaux de terres rares (yttrium, lanthane) ont été synthétisés par trois voies de synthèse (méthode hydrothermale, procédé sol-gel, voie Co-précipitation), la DRX sur poudre montre que tous les oxydes cristallisent dans un système cubique à face centrée de type fluorite (fluorine), et la limite de la solubilité de  $Y^{3+}$  dans la structure hôte de  $CeO_2$  dans le cas de la méthode hydrothermale est plus faible ( $< 20\%$  mol) par rapport au procédé sol-gel ( $> 20\%$  mol), l'étude de comportement thermique (TG/ATD) indique que l'oxyde synthétisé par voie sol-gel est formé à  $500^\circ C$  et reste thermiquement stable jusqu'à  $1000^\circ C$  par rapport à ceux synthétisés par les méthodes hydrothermale et Co-précipitation qui sont réduits de  $Ce^{4+}$  à  $Ce^{3+}$  au dessous de  $1000^\circ C$ , l'analyse microstructurale (MEB) révèle que les oxyde issus de synthèse sol-gel ont une microstructure poreuse ce qui laisse leurs surface spécifique plus grande par rapport à celles de la méthode hydrothermale qui ont une microstructure dense, le test catalytique montre que  $Ce_{0.8}La_{0.2}O_2$  synthétisé par le procédé sol-gel est le plus actif avec une conversion de 6.5% de cyclohexane.

**Mots clés :**  $CeO_2$  / méthode hydrothermale / DRX / propriétés physico-chimiques / MEB

## المخلص

هذا العمل يركز إلى دراسة تأثير طرق التحضير على الخصائص الفيزيوكيميائية، تم تحضير أكاسيد السيريوم البسيطة و المطعمة بعناصر الأرض النادرة بثلاث طرق باستعمال مفاعل مائي حراري، تقنية الصل-جل، الترسيب المشترك، بين انعراج الأشعة السينية على المساحيق أن كل الأكاسيد تتبلور في النظام الرباعي للبنية الفلوريوت مع ذوابنية أقل للعنصر  $Y^{3+}$  في  $CeO_2$  بالنسبة للأكاسيد الناتجة باستعمال مفاعل مائي حراري مقارنة بتلك المصنعة بتقنية الصل-جل، أظهر السلوك الحراري للأكاسيد المصنعة بتقنية الصل-جل بأنها تتشكل عند درجة الحرارة  $500^\circ C$  وتبقى مستقرة إلى غاية  $1000^\circ C$  بينما تلك المصنعة باستعمال مفاعل مائي حراري تم إرجاعها من  $Ce^{4+}$  إلى  $Ce^{3+}$  عند أقل من  $1000^\circ C$ ، بين المجهر الإلكتروني الماسح أن الأكاسيد المصنعة بتقنية الصل-جل تحتوي على تجاوزيف مما يزيد من مساحة سطحها وهذا يظهر عند استعمال  $Ce_{0.8}La_{0.2}O_2$  كمحفز غير متجانس في تفاعل أكسدة الهكسان الحلقي.

**كلمات مفتاحية :**  $CeO_2$  / تقنية الصل-جل / الخصائص الفيزيوكيميائية / المجهر الإلكتروني الماسح

## Abstract

This study is based on the effect of synthesis route on the physicochemical properties, the cerium oxides pur and doped by rare earth metals were synthesized by hydrothermal method, sol-gel process and co-precipitation method, the powder DRX shows that all oxides crystallize in fluorite structure of  $CeO_2$ , the limit of solubility of  $Y^{3+}$  into the host structure of  $CeO_2$  in the case of the hydrothermal method is lower ( $<20\%$  mol) compared to the sol-gel ( $>20\%$  mol), the thermal analysis (TG / DTA) shows that the oxide synthesized by a sol-gel is formed at  $500^\circ C$  and remains stable to  $1000^\circ C$  compared to those synthesized by the hydrothermal and co-precipitation which are reduced  $Ce^{4+}$  to  $Ce^{3+}$  below  $1000^\circ C$ , the microstructural analysis (SEM) reveals that the oxide from the sol-gel synthesis have a porous microstructure leaving their specific surface greater compared to that of the hydrothermal method have a dense microstructure, the catalytic test shows that this  $Ce_{0.8}La_{0.2}O_2$  synthesized by the sol-gel process is the most active with a conversion of 6.5 % cyclohexane.

**Keywords:**  $CeO_2$  / sol-gel / XRD / fluorite structure / physicochemical properties / SEM