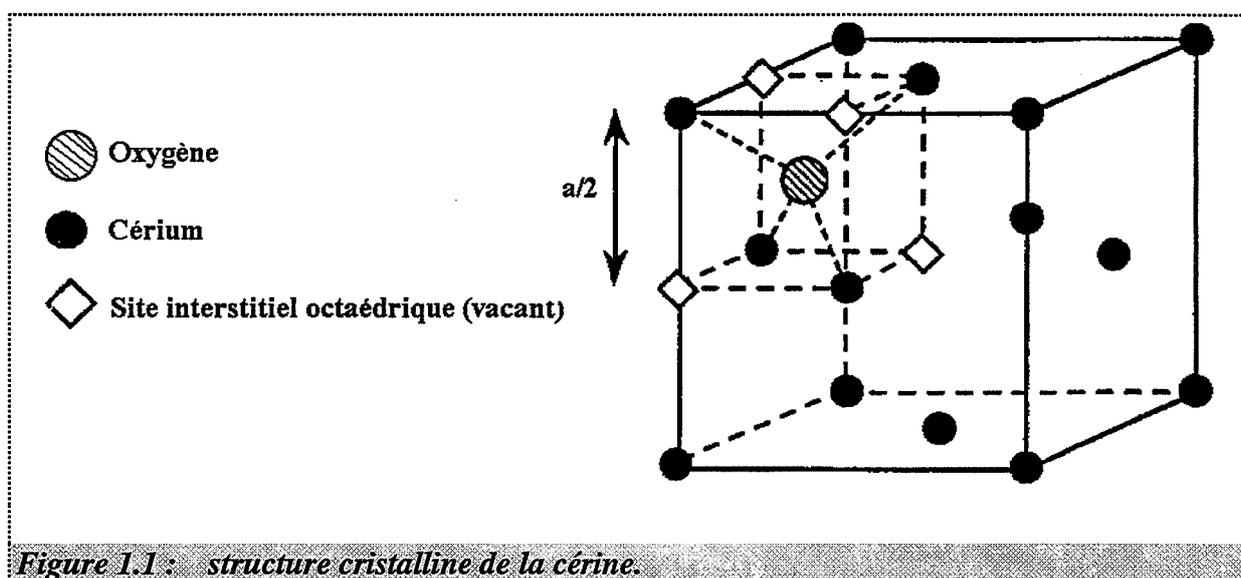


I. Défauts ponctuels dans la cérine et les solutions solides

I.A. Le dioxyde de cérium

I.A.1. Structure cristalline

Le dioxyde de cérium ou cérine, de formule CeO_2 , a une structure cubique faces centrées de type fluorite (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, paramètre de maille $a = 0,541 \text{ nm}$ [17]). Les atomes de cérium forment le réseau cubique faces centrées (positions $(0, 0, 0)$) tandis que les atomes d'oxygène occupent la totalité des sites tétraédriques (positions $(1/4, 1/4, 1/4)$ et $(3/4, 3/4, 3/4)$) (figure 1.1). Les positions relatives des atomes de cérium et d'oxygène définissent des sites interstitiels octaédriques localisés au centre des octaèdres formés par les atomes de cérium. Les rayons moyens des ions cérium (Ce^{4+}) et oxygène (O^{2-}) étant respectivement pris égaux à $0,103$ et $0,136 \text{ nm}$ [18], le rayon moyen d'un site interstitiel est de $0,101 \text{ nm}$.



I.A.2. Défauts ponctuels intrinsèques

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

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

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



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

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



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

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

L'équation d'électroneutralité dans la cérine est :

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

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

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

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

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

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

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

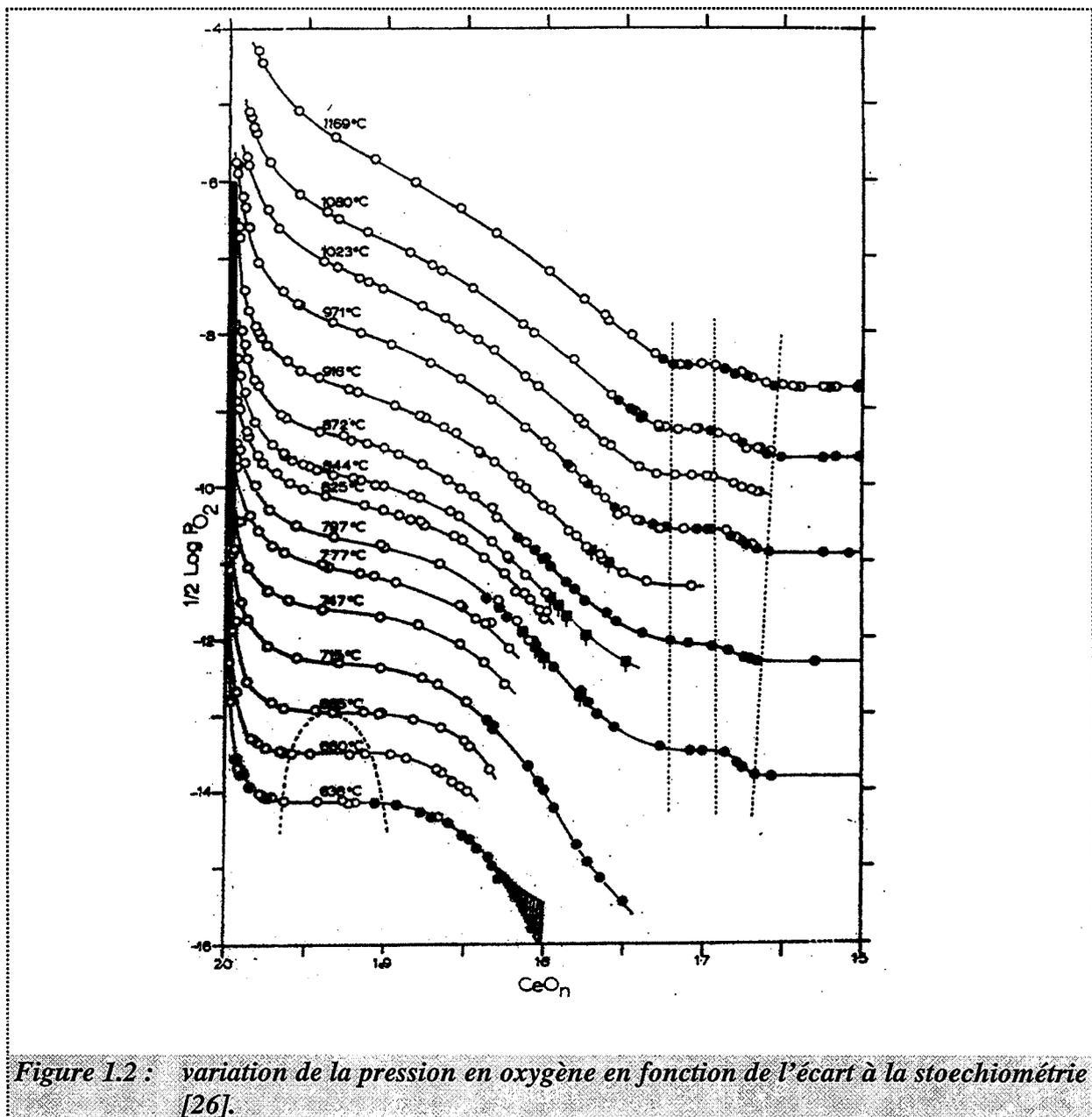
Les résultats expérimentaux ont montré une dépendance de la grandeur suivie (conductivité électrique ou masse, proportionnelle à la concentration en lacunes d'oxygène présentes dans la cérine) vis-à-vis de la pression en oxygène en puissance -1/4 ou -1/5 au lieu des -1/6 attendus. Cette différence s'explique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

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

I.A.3. Stabilité thermique structurale

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

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



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

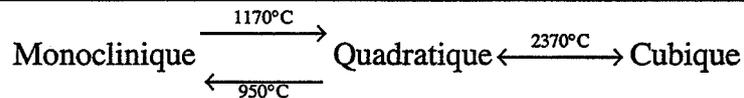
I.B. Les solutions solides de zirconium dans la cérine

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

I.B.1. Diagramme de phase

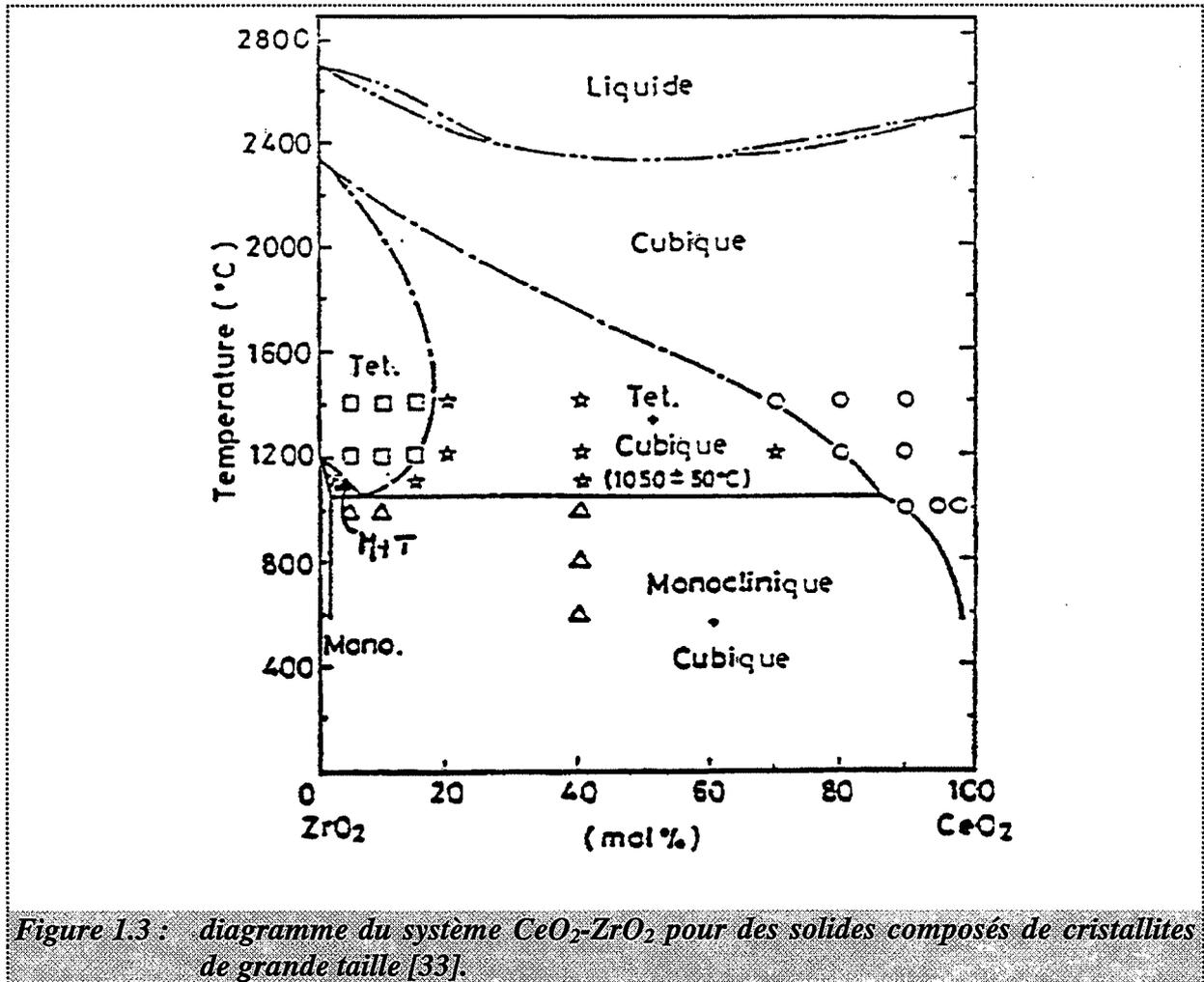
Les premières études sur le système $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ sont dues à Passerini [28] ainsi qu'à Duwez et Odell [29]. Depuis, beaucoup de recherches ont été menées sur ce binaire qui se révèle difficile à étudier pour les deux raisons principales suivantes :

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



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

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



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

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

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

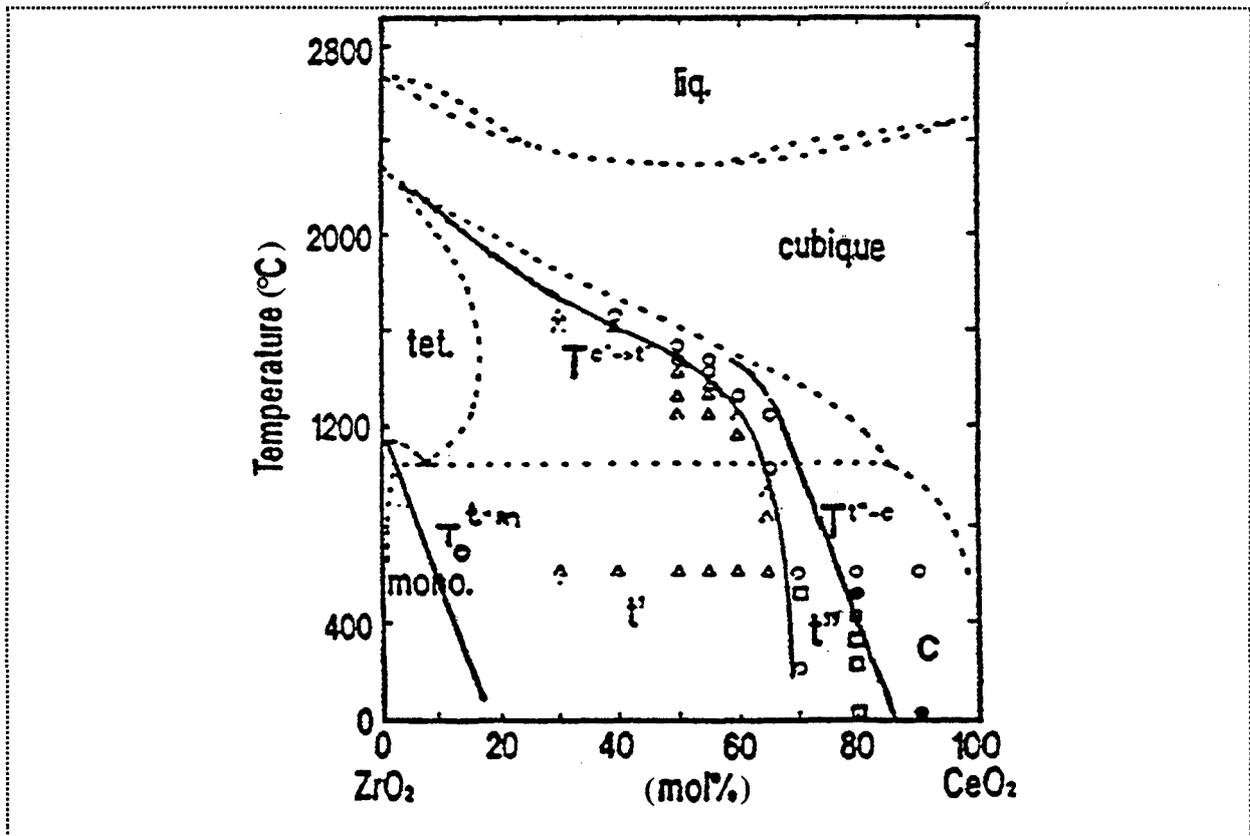


Figure 1.4 : diagramme de stabilité du système CeO_2-ZrO_2 pour des solides composés de petites cristallites [39].

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

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

I.B.2. Défauts ponctuels intrinsèques

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

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

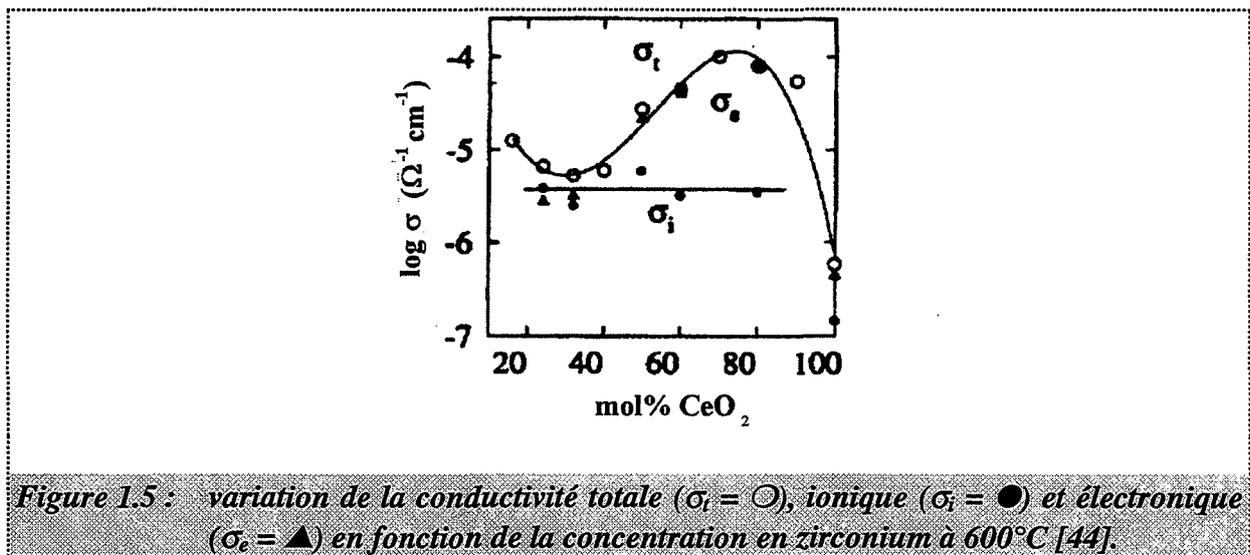
Lorsque ces solutions conservent la structure cristalline cubique de la cérine, il a été envisagé de les décrire par le même modèle de défauts ponctuels que celui utilisé pour le dioxyde de cérium [23,24] (cf. paragraphe I.A.2.). En supposant alors, comme pour la cérine, que les solutions sont idéales,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

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

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

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

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



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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

I.C. Conclusion

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

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

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

II. Etude de l'évolution texturale des oxydes

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

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

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

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

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

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

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

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

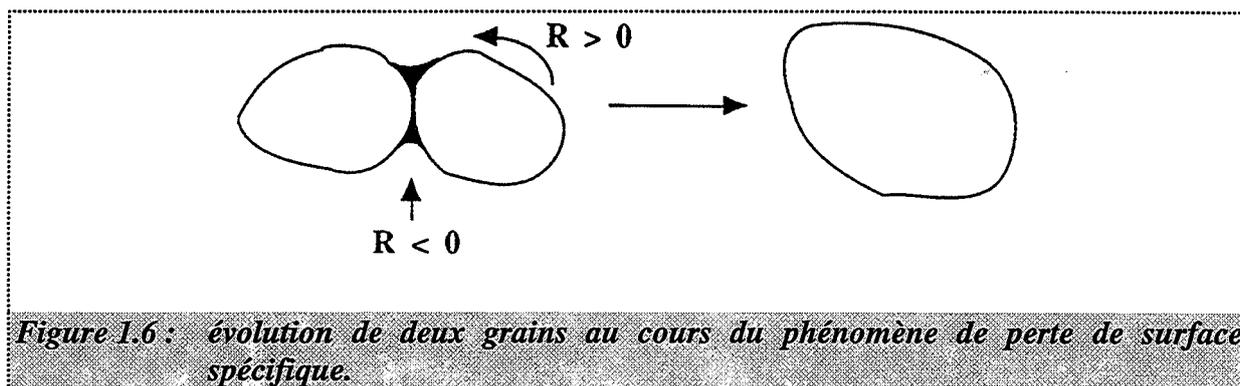


Figure 1.6 : évolution de deux grains au cours du phénomène de perte de surface spécifique.

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

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

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

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

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

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

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

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

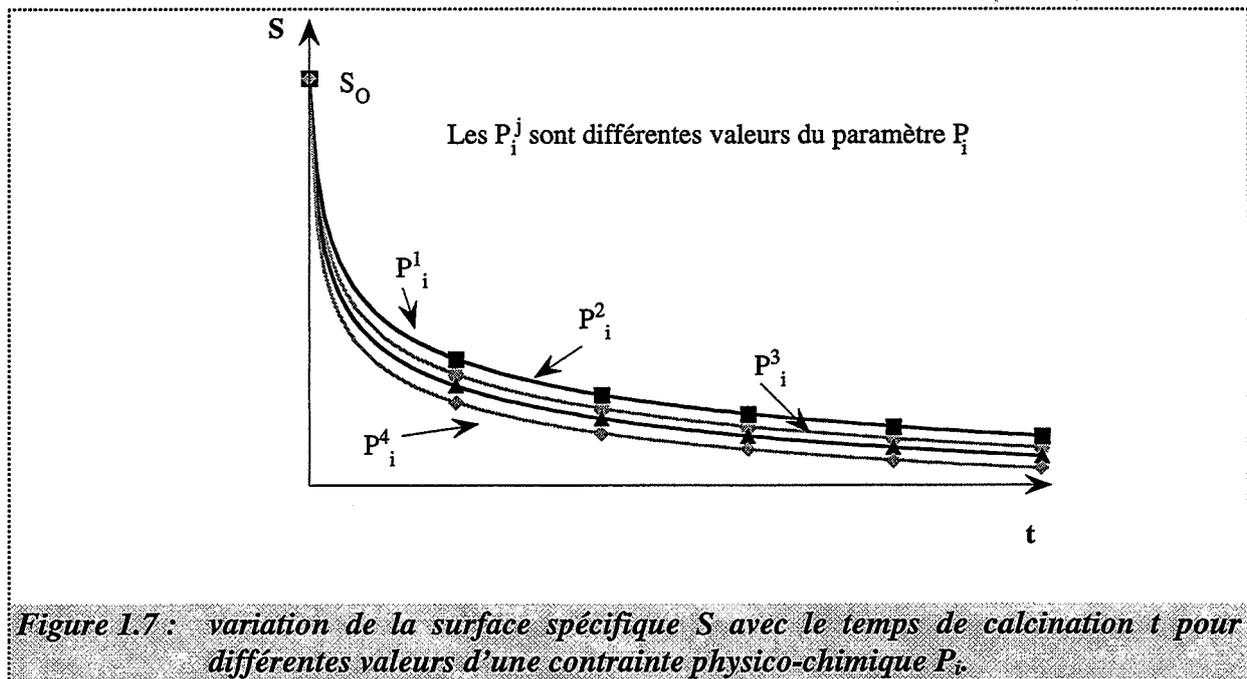


Figure 1.7 : variation de la surface spécifique S avec le temps de calcination t pour différentes valeurs d'une contrainte physico-chimique P_i .

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

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

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

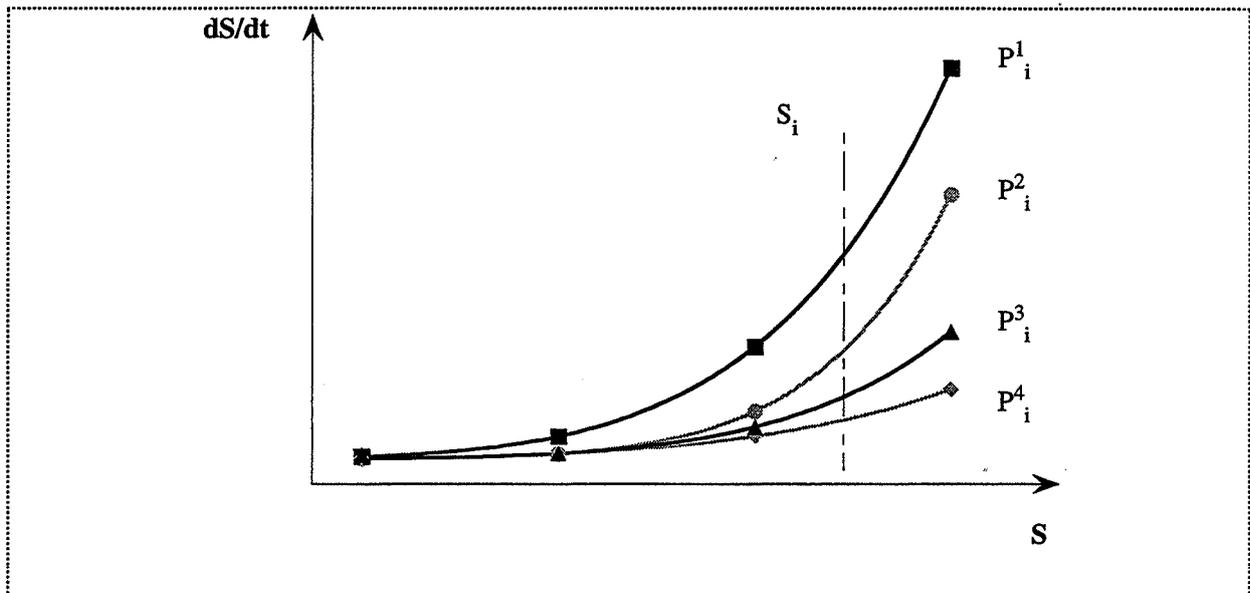


Figure 1.8 : variation de la vitesse de chute de surface spécifique dS/dt en fonction de la surface spécifique S , pour différentes valeurs P_i^j de la contrainte physico-chimique P_i .

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

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

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

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

dans laquelle les différentes variables peuvent être séparées entre elles.

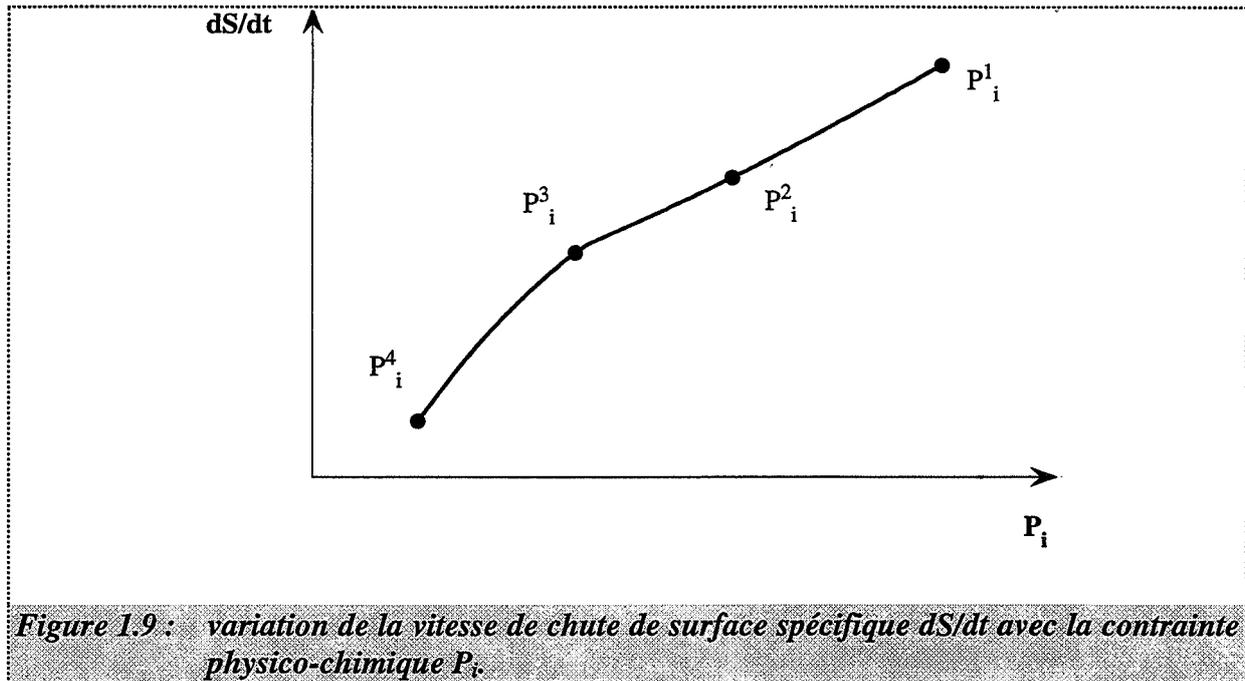


Figure 1.9 : variation de la vitesse de chute de surface spécifique dS/dt avec la contrainte physico-chimique P_i .

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

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

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS}{dV} \frac{dV}{dN} \frac{dN}{dt} \quad (1.13)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

II.B.1. Résultats expérimentaux

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

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

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

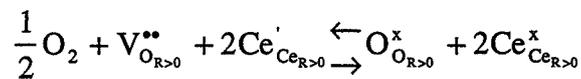
Elle a montré que la vitesse de grossissement de grains de la cérine dépend de la pression partielle en oxygène de l'atmosphère de calcination : l'oxygène ralentit le grossissement. Son effet a pu être quantifié : la vitesse expérimentale de croissance des grains, pour un avancement donné, est proportionnelle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

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

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

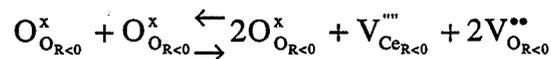
Il est composé de six étapes élémentaires et fait intervenir les défauts ponctuels intrinsèques de la cériine [9, 10] :

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

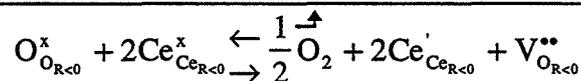


- ❷ Diffusion des ions oxygène O_O^x des zones à rayon de courbure positif vers les zones à rayon de courbure négatif et des lacunes d'oxygène V_O^{**} ainsi que des électrons Ce'_{Ce} en sens inverse.

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

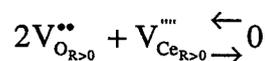


- ❹ Désorption de dioxygène dans les zones à rayon de courbure négatif :



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

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



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

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

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

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

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

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

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

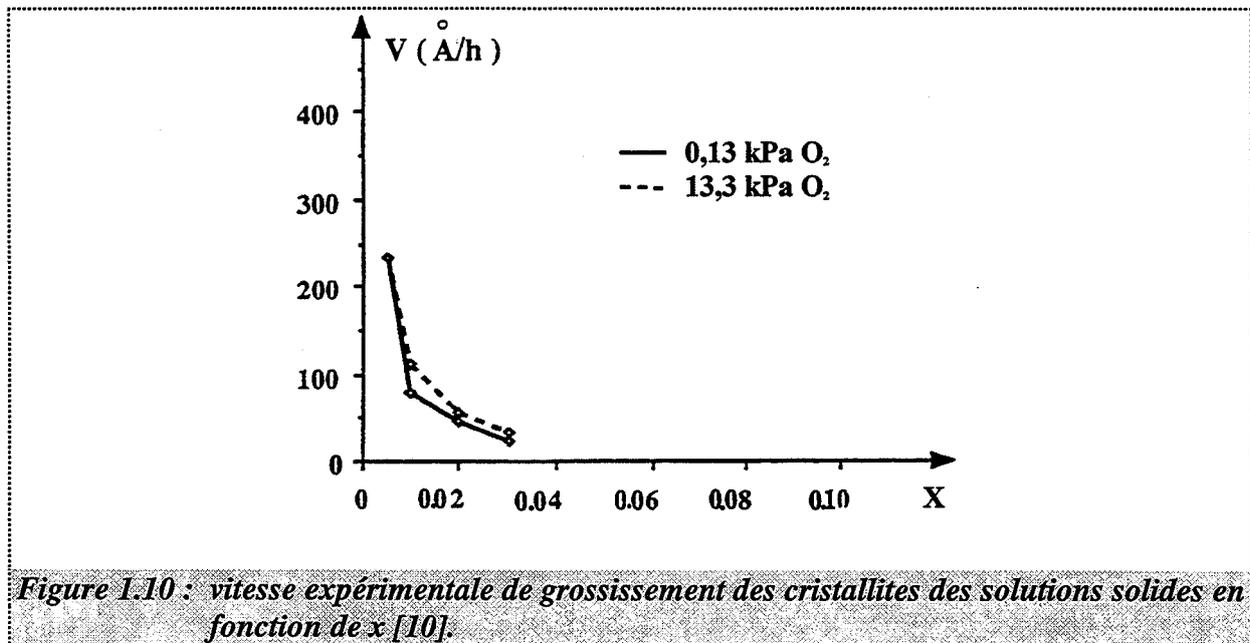
est une fonction de la pression en oxygène en $P_{\text{O}_2}^{-1/6}$.

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

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

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

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



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

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

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

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

nous sommes dans le cas de Brouwer :

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

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

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

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

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

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

II.D. Conclusion

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

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

III. Conclusion du chapitre

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

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

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

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

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

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

