

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>5</b>
1.1	Contexte industriel . . . . .	5
1.2	Le mécanisme de cristallisation selon le schéma classique . . . . .	6
1.2.1	Modèle cinétique de la germination . . . . .	6
1.2.2	Utilisation de la thermodynamique pour calculer J . . . . .	8
1.2.3	Détermination du rapport de sursaturation S . . . . .	10
1.2.4	Caractérisation classique du temps d'induction . . . . .	11
1.3	Détermination expérimentale du flux de germination en fonction du rapport de sursaturation par la méthode de Nielsen . . . . .	13
1.4	Incompatibilité de la vue classique sur la germination de l'oxalate de cérium	14
1.4.1	Détection d'un intermédiaire à la germination de l'oxalate de cérium	16
1.4.2	Impacts connus d'intermédiaires sur la vision classique de la germination . . . . .	17
1.4.3	Aperçu d'un effet de l'intermédiaire sur la germination de l'oxalate de cérium . . . . .	20
1.5	Hypothèses de travail . . . . .	22
1.5.1	L'intermédiaire dépend des conditions de réaction et affecte les mécanismes de germination . . . . .	22
1.5.2	La méthode de Nielsen ne mesure pas correctement les flux de germination en présence d'intermédiaires . . . . .	22
1.5.3	La force motrice de la germination est modifiée par les intermédiaires	23
1.6	Méthodologie proposée pour tester ces hypothèses . . . . .	24
1.6.1	Dépendance de l'intermédiaire avec les conditions chimiques . . . . .	24
1.6.2	Validation de la méthode de Nielsen dans une germination non classique	25
1.6.3	Étude de la force motrice de la germination non classique de l'oxalate de cérium . . . . .	26
<b>2</b>	<b>Mise en évidence de deux structures intermédiaires différentes pouvant coexister</b>	<b>29</b>
2.1	Préambule . . . . .	29
2.2	Mise en évidence de deux états amorphes intermédiaires à la cristallisation de l'oxalate de cérium . . . . .	29
2.2.1	Apparition de deux états transitoires aux échelles macroscopiques . . . . .	29
2.2.2	Confirmation de la nature distincte et amorphe des états intermédiaires	32
2.3	Propriétés thermodynamiques des états intermédiaires amorphes . . . . .	39
2.3.1	Utilisation du théorème de l'invariant pour caractériser les états intermédiaires amorphes . . . . .	39
2.3.2	Compatibilité avec un équilibre métastable ternaire . . . . .	46
2.4	Impact des intermédiaires sur la cristallisation . . . . .	52
2.5	Conclusion . . . . .	56

<b>3</b>	<b>Inconsistance entre les mesures de flux de germination par la méthode de Nielsen et par des méthodes capables de distinguer les intermédiaires du cristal</b>	<b>59</b>
3.1	Préambule . . . . .	59
3.2	Mesure du flux de germination par la méthode de Nielsen . . . . .	59
3.2.1	Hypothèses . . . . .	60
3.2.2	Mesures expérimentales . . . . .	60
3.2.3	Discussion . . . . .	63
3.3	Influence d'une germination non classique sur la méthode de Nielsen . . . . .	66
3.4	Mesures par des méthodes capables de distinguer les intermédiaires du cristal	76
3.4.1	Flux de germination par le suivi de la luminescence du cérium . . . . .	76
3.4.2	Flux de germination grâce à la diffusion X . . . . .	82
3.4.3	Discussion . . . . .	87
3.4.4	Analyse du temps de formation du cristal . . . . .	90
3.5	Conclusions . . . . .	93
<b>4</b>	<b>Insuffisance du rapport de sursaturation pour décrire le flux de germination de manière univoque</b>	<b>97</b>
4.1	Préambule . . . . .	97
4.2	Pertinence d'une fonction $J=f(S)$ univoque pour prédire un flux de germination à toutes conditions chimiques . . . . .	98
4.2.1	Sélection de conditions à même rapport de sursaturation . . . . .	98
4.2.2	Incompatibilité des temps d'induction avec une fonction $J = f(S)$ univoque . . . . .	100
4.2.3	Incompatibilité des flux de germination avec une fonction $J = f(S)$ univoque . . . . .	105
4.3	Dépendance du flux de germination avec la quantité de liquide formé . . . . .	106
4.3.1	Paramètres fixant la fraction de liquide formée aux temps courts . . . . .	107
4.3.2	Lien entre la fraction volumique de liquide et le flux de germination . . . . .	109
4.4	Mise en évidence d'un mécanisme de dissolution - reprecipitation en absence de liquide . . . . .	111
4.4.1	Démarche . . . . .	111
4.4.2	Méthode . . . . .	112
4.4.3	Cristallisation à différence de potentiel chimique constant en absence de liquide . . . . .	114
4.5	Proposition du paramètre dirigeant le flux de germination en présence de liquide . . . . .	115
4.5.1	Méthode . . . . .	115
4.5.2	Proposition de la formation d'une phase liquide dans des mélanges en excès d'acide oxalique à faible avancement maximal . . . . .	116
4.5.3	Proposition d'un contrôle de $J$ par le terme cinétique . . . . .	119
4.6	Conclusions . . . . .	120
<b>5</b>	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>123</b>
5.1	Conclusions . . . . .	123
5.2	Perspectives . . . . .	125
5.2.1	Détermination de la composition des intermédiaires . . . . .	125
5.2.2	Impact des intermédiaires sur les structures des particules aux temps longs . . . . .	127
5.2.3	Généralisation à d'autres cristaux d'oxalate . . . . .	128
	<b>Bibliographie</b>	<b>135</b>

<b>A Synthèses</b>	<b>141</b>
A.1 Précurseurs . . . . .	141
A.2 Système d'injection millifluidique . . . . .	141
A.3 Système stopped-flow . . . . .	141
<b>B Microscopie optique</b>	<b>145</b>
<b>C Cryo microscopie électronique en transmission</b>	<b>147</b>
C.1 Principe . . . . .	147
C.1.1 Image de microscopie électronique en transmission . . . . .	147
C.1.2 Analyse élémentaire . . . . .	147
C.2 Images de cryo-MET . . . . .	149
C.3 EELS et EFTEM . . . . .	150
C.4 Images complémentaires . . . . .	152
C.4.1 Images . . . . .	152
C.4.2 Tomographie . . . . .	152
<b>D Diffusion X aux grands et petits angles</b>	<b>155</b>
D.1 Principe . . . . .	155
D.2 Ligne SWING, synchrotron SOLEIL . . . . .	156
D.3 Méthode expérimentale . . . . .	157
D.4 Normalisation et soustraction du signal du solvant . . . . .	159
D.5 Modèle analytique . . . . .	159
D.6 Ouverture angulaire de la ligne Swing . . . . .	163
D.7 Transmission pour des mélanges réactionnels à forte et faible concentrations . . . . .	164
D.8 Traitement aux grands angles . . . . .	165
D.9 Avancement aux temps courts . . . . .	165
D.10 Construction du diagramme ternaire à partir de l'invariant . . . . .	168
<b>E Méthode de Nielsen</b>	<b>169</b>
<b>F Étude de la luminescence</b>	<b>171</b>
F.1 Propriétés spectroscopiques du cérium . . . . .	171
F.2 Méthode expérimentale . . . . .	171
<b>G Titration Calorimétrique Isotherme</b>	<b>175</b>
G.1 Principe . . . . .	175
G.2 Méthode expérimentale . . . . .	175
G.3 Traitement . . . . .	176



# Chapitre 1

## Introduction

### 1.1 Contexte industriel

Les étapes de cristallisation sont courantes dans l'industrie chimique. La cristallisation est une étape au cours de laquelle est formé un solide en diminuant sa solubilité, que ce soit en évaporant un solvant, en refroidissant une solution ou en provoquant une réaction chimique. Cette opération unitaire de séparation est présente dans de nombreux secteurs, notamment alimentaire,<sup>1</sup> pharmacie,<sup>2</sup> mais aussi dans les procédés de séparation-recyclage des terres rares<sup>3</sup> et des actinides.<sup>4,5</sup>

Le procédé de traitement du combustible nucléaire, permettant le recyclage du plutonium, est motivé par le besoin de réduire le volume et la dangerosité des déchets nucléaires et de récupérer les matières fissiles non consommées par la fission, notamment le plutonium. En effet, le combustible nucléaire est déchargé du réacteur avant que tous les produits fissiles ne soient consommés. En outre, l'Uranium, et notamment son isotope 238 majoritaire dans le combustible des centrales à eau pressurisée, absorbe une grande quantité de neutrons lors de son séjour en réacteur, ce qui produit du plutonium. Ainsi, seule 5 à 10% de l'énergie disponible des matériaux fissiles<sup>6</sup> est récupérée lors du passage en réacteur et une quantité significative de matière fissile, uranium et plutonium, est présente dans le combustible usé et peut être recyclée et valorisée. Les procédés de purification de l'uranium et du plutonium aujourd'hui utilisés dans le monde se basent sur le procédé PUREX développé aux États Unis dans les années 50. Il repose sur plusieurs cycles d'extraction/dés extraction par extraction liquide-liquide, mis en œuvre pour séparer l'uranium et le plutonium des autres composants du combustible irradié (actinides mineurs, produits de fission, produits de dégradation), et in fine pour extraire sélectivement le plutonium. La solution de plutonium purifiée en sortie des cycles d'extraction est traitée pour ne contenir que du  $\text{Pu}^{4+}$ . Celle-ci est alors mélangée à une solution d'acide oxalique en excès dans un réacteur, par exemple un réacteur à effet vortex,<sup>7</sup> où le plutonium précipite sous la forme  $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . L'oxalate est ensuite lavé et filtré pour finalement être converti en oxyde  $\text{PuO}_2$  par traitement thermique pour entrer dans la composition du combustible MOx, mélange d'oxydes de plutonium et d'uranium.<sup>2,6</sup>

L'étape de précipitation, définie comme la formation d'un composé insoluble à partir de la réaction en solution de réactifs solubles, est une étape clef du procédé de recyclage du plutonium et doit être bien maîtrisée. En effet, le faciès et la taille des particules d'oxalate de plutonium formées impactent directement les étapes suivantes : les particules doivent être de taille suffisante pour assurer une bonne filtrabilité et avoir une surface spécifique suffisante pour avoir une grande réactivité vis à vis des étapes de calcination et de fabrication des pastilles de combustible par métallurgie des poudres et frittage.<sup>5</sup> L'importance du faciès des précipités d'oxalate de plutonium est d'autant plus grande que celui-ci est conservé lors de la conversion de l'oxalate en oxyde au cours de la calcination.<sup>5,8,9</sup> Il est

ainsi nécessaire de connaître les paramètres qui influencent la nucléation, la croissance et l'agglomération des particules d'oxalate lors de la précipitation, pour contrôler au mieux la granulométrie et le faciès des particules dans le procédé industriel.

La précipitation fait intervenir de nombreux couplages, et fait donc l'objet de différentes études de modélisation et simulation numérique, notamment afin de rationaliser le besoin en expériences, par rapport à une démarche totalement empirique, par exemple de type essai-erreur. En effet, dans une étape de précipitation, plusieurs processus affectent la population de particules : germination, croissance, dissolution, agglomération ou brisure de particules.<sup>10</sup> Les particules en solution sont, le plus souvent, formées selon un mécanisme de germination, impliquant la formation d'une nouvelle phase dans une ancienne phase en passant par une barrière énergétique.<sup>11</sup> Lorsque la concentration en réactif diminue, l'augmentation de la concentration numérique de particules (flux de germination, en  $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ) chute rapidement et du cristal continue à se former par des phénomènes de croissance. Enfin, la rencontre de deux particules peut conduire à leur agglomération (diminuant le nombre total de particules en augmentant leur taille), ou à la brisure d'au moins l'une d'entre elles (augmentant le nombre total de particules en diminuant leur taille). Afin de prévoir une distribution de taille des particules en sortie de l'étape de précipitation, ces différents phénomènes sont modélisés et utilisés dans une équation de bilan de population. Cette dernière est généralement couplée à des modèles hydrodynamiques, permettant, entre autre, de calculer les concentrations locales en réactifs (desquelles les flux de germination et les taux de croissance dépendent) en fonction de la position dans le réacteur et les contraintes de cisaillement (dont les fréquences de brisure et d'agrégation sont généralement dépendantes).

Quel que soit le degré de raffinement de ces modèles numériques, ils utilisent tous le flux de germination  $J$  pour définir le nombre de particules initial dans le réacteur. Ce flux de germination dépend des concentrations en réactifs et est donc généralement une grandeur locale, les réacteurs industriels étant rarement "parfaitement agités", c'est à dire uniforme en concentration. Pour ce faire, la dépendance du flux de germination avec les conditions chimiques doit être connue. Elle est donc étudiée expérimentalement au préalable. Les expériences avec du plutonium sont toujours complexes à mettre en place, la précipitation des oxalates de terre rare (néodyme, cérium), plus simple d'utilisation, et qui présente de nombreuses similitudes avec celle de l'oxalate de plutonium, est donc généralement étudiée avant de travailler en actif.<sup>10</sup> La dépendance du flux de germination avec les conditions chimiques est alors obtenue selon un schéma classique de cristallisation.

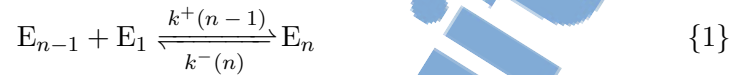
## 1.2 Le mécanisme de cristallisation selon le schéma classique

Le flux de germination, qui est l'un des ingrédients des modèles numériques, est déterminé en se basant sur le développement classique de la germination. La compréhension de la théorie classique de la germination (Classical Nucleation Theory, CNT) est donc primordiale pour expliquer comment ce flux de germination peut être calculé en fonction des conditions chimiques et pour identifier les hypothèses qui pourront être questionnées dans le cadre de cette thèse.

### 1.2.1 Modèle cinétique de la germination

La germination est décrite comme une transition directe des ions en solution vers le cristal en suivant la CNT. Cette théorie permet, entre autres, de calculer le flux de germination, défini comme le nombre de particules cristallines apparaissant par unité de temps et de volume. Pour arriver à calculer ce paramètre, la conception purement thermodynamique de la germination énoncée par Gibbs a été successivement améliorée avec des considérations

cinétiques et probabilistes par Vollmer, Becker et Döring, puis Zeldovich<sup>11</sup> aboutissant à la CNT telle qu'on la connaît aujourd'hui. Bien que cette théorie s'écrive grâce à une compétition entre l'énergie de formation du cristal et l'énergie de surface, comme habituellement présenté dans le cadre de la théorie de Gibbs, sa démonstration passe par une image cinétique de la germination. En effet, la CNT fait l'hypothèse que la germination est due à des réactions d'ajout et de retrait d'un monomère sur un amas déjà formé et ayant la même symétrie cristalline et les mêmes propriétés thermodynamiques que l'état final. La réaction du même amas avec des dimères, trimères etc. est très peu fréquente et n'est pas prise en compte. L'expression du flux de germination se base alors sur la cinétique d'attachement et de détachement d'un monomère à un cristal suivant la réaction suivante, décrite par Vollmer et Weber :<sup>11</sup>



où les  $k^+(n)$  et  $k^-(n)$  sont respectivement les taux d'attachement et de détachement d'un monomère à un amas comportant  $n$  monomères. La distribution de taille d'amas  $N(n, t)$  (dépendante du temps) découle de ces équations chimiques :

$$\frac{\partial N(n, t)}{\partial t} = N(n-1, t)k^+(n-1) - N(n, t)(k^+(n) + k^-(n)) + N(n+1, t)k^-(n+1) \quad (1.1)$$

Le nombre de cristaux passant de la taille  $n$  à la taille  $n+1$  par seconde, aussi appelé flux de germination  $J$ , vaut :

$$J(n, t) = N(n, t)k^+(n) - N(n+1, t)k^-(n+1) \quad (1.2)$$

de sorte que :

$$\frac{\partial N(n, t)}{\partial t} = J(n-1, t) - J(n, t). \quad (1.3)$$

Le flux de germination  $J$  est alors dépendant du temps et de la taille des amas. Cependant, au bout d'un certain temps, le flux de germination devient indépendant du temps. Ce constat permet à Becker et Döring de proposer une formule analytique du flux de germination.

Puisque le flux de germination finit par devenir indépendant du temps, Becker et Döring postulent une distribution de taille d'amas stationnaire telle que :

$$\frac{\partial N_{st}(n, t)}{\partial t} = 0 \quad (1.4)$$

La définition du flux de germination devient :

$$J^{st} = N^{st}(n)k^+(n) - N^{st}(n+1)k^-(n+1) \quad (1.5)$$

où  $N^{st}$  est la distribution de taille d'amas en régime stationnaire. Le calcul du flux de germination passe alors par la détermination des constantes cinétiques  $k^+$  et  $k^-$ . Si la constante  $k^+$  peut être estimée sur des bases physiques raisonnables (probabilité de choc efficace entre un monomère et un cristal de taille  $n$  par exemple), on ne peut pas estimer  $k^-$  à partir de considérations de premier principe.

Une nouvelle hypothèse est faite pour calculer les taux de retrait  $k^-(n)$  : l'hypothèse d'équilibre imposé, qui suppose qu'il existe une distribution de taille d'amas d'équilibre, ne dépendant plus du temps, telle que :

$$J(n, t) = 0. \quad (1.6)$$

Grâce à l'équation 1.2, cette hypothèse permet d'exprimer la constante  $k^-$  en fonction de  $k^+$  :

$$k^-(n+1) = k^+(n) \frac{N^{\text{eq}}(n)}{N^{\text{eq}}(n+1)} \quad (1.7)$$

$k^-(n)$  peut donc être calculée connaissant la distribution d'amas d'équilibre en fonction de  $n$ . L'équation 1.7 est calculée à l'équilibre, mais Becker et Döring font l'hypothèse que les constantes  $k^+$  et  $k^-$  sont les mêmes à l'équilibre et en régime stationnaire. Ainsi, l'équation 1.7 peut être utilisée dans l'équation 1.5 pour calculer  $J^{\text{st}}$  :

$$J^{\text{st}} = N^{\text{eq}}(n)k^+(n) \left( \frac{N^{\text{st}}(n)}{N^{\text{eq}}(n)} - \frac{N^{\text{st}}(n+1)}{N^{\text{eq}}(n+1)} \right). \quad (1.8)$$

Dans cette équation, les distributions  $N^{\text{eq}}(n)$  peuvent être exprimées par des principes thermodynamiques, mais les distributions  $N^{\text{st}}(n)$  doivent encore être résolues. Pour ce faire, Becker et Döring postulent des conditions limites, qui seront confirmées bien plus tard par Kelton *et. al.*<sup>12</sup> : lorsque  $n \rightarrow 0$ ,  $N^{\text{st}}(n) \rightarrow N^{\text{eq}}$  et lorsque  $n \rightarrow \infty$ ,  $N^{\text{st}}(n) \rightarrow 0$ . Ainsi, Becker et Döring proposent un développement mathématique de l'équation 1.8, qui sera mené à son terme par Zeldovich, aboutissant à une formule du flux de germination stationnaire :

$$J = k^+(n^*)Z^*N^{\text{eq}}(n^*) \quad (1.9)$$

où  $n^*$  est la taille d'amas particulière, appelée taille critique, correspondant à un maximum dans le travail de formation de l'amas et où  $Z^*$  est appelé le facteur de Zeldovich valant :

$$Z^* = \left[ -\frac{d^2W}{dn^2} \frac{1}{2\pi kT} \right]^{1/2} \quad (1.10)$$

avec  $W(n)$  le travail de formation de l'amas de taille  $n$ .

Ainsi, le modèle cinétique de la germination permet de proposer une équation analytique du flux de germination reposant sur des considérations thermodynamiques : la distribution  $N^{\text{eq}}(n^*)$  et le travail de formation des amas. Ces valeurs sont obtenues grâce au modèle de la germination proposé par Gibbs et reposant sur une compétition énergétique.

## 1.2.2 Utilisation de la thermodynamique pour calculer J

En effet, Gibbs explique la germination comme une compétition entre deux effets<sup>11</sup> (figure 1.1) :

- Une énergie liée à la formation du cristal, favorable à la croissance des germes ;
- Une énergie interfaciale liée à l'apparition d'une interface entre le solvant et le solide, défavorable à la croissance des germes.

Le travail de formation d'amas d'une taille  $n$  peut donc s'écrire :

$$W(n) = -n\Delta\mu + \sigma A - W(\text{ref}) \quad (1.11)$$

où  $\Delta\mu$  est la variation de potentiel chimique entre la phase initiale et la nouvelle phase,  $\sigma$  est l'énergie interfaciale entre la phase initiale et la nouvelle phase (toujours positive),  $A$  est l'aire de l'amas de taille  $n$  et  $W(\text{ref})$  assure que le travail de formation d'un monomère (de taille  $n = 1$ ) est nul. La distribution de taille d'amas à l'équilibre est ensuite exprimée sous la forme d'une exponentielle de Boltzmann :

$$N^{\text{eq}}(n) = N_0 \exp \frac{-W(n)}{k_b T} \quad (1.12)$$

où  $k_b$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température en K. Le facteur  $N_0$  est défini comme la concentration des sites de germination possibles, ce qui correspond à toutes



les molécules d'une solution dans le cas où la germination est homogène (soit,  $E_0$  dans l'équation du modèle cinétique  $\{1\}$ ). L'équation 1.9, s'écrivant alors (en posant  $J = J^{\text{st}}$  pour simplifier) :

$$J = k^+(n^*)Z^*N_0 \exp \frac{-W^*}{k_b T} \quad (1.13)$$

demande de connaître la distribution d'amas de taille critique à l'équilibre, qui ne dépend donc que du travail de formation d'un amas de taille critique.

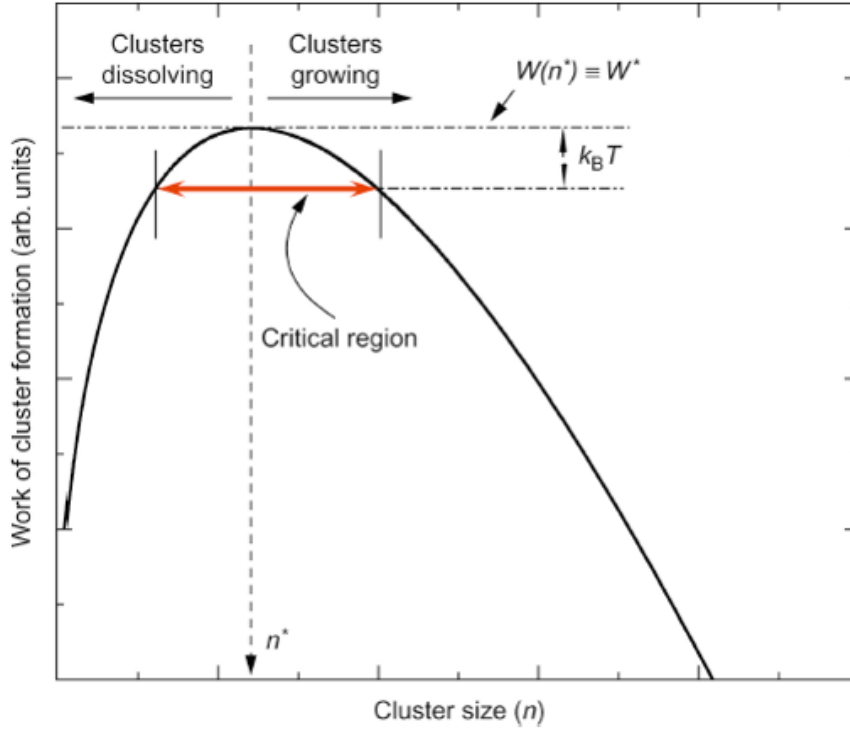


FIGURE 1.1 – Travail de formation  $W(n)$  d'un cristal sphérique en fonction du nombre de monomère  $n$  le constituant<sup>11</sup>

Ce travail de formation  $W(n^*) = W^*$ , appelé barrière de germination, est calculé en développant l'équation 1.11 pour un amas sphérique :

$$W(n) = -n\Delta\mu + (36\pi)^{\frac{1}{3}}\bar{v}^{\frac{2}{3}}n^{\frac{2}{3}}\sigma \quad (1.14)$$

où  $\Delta\mu$  est la différence de potentiel chimique par monomère entre la solution sursaturée et la solution à l'équilibre avec le cristal,  $\sigma$  est l'énergie interfaciale entre la nouvelle phase et la phase initiale et  $\bar{v}$  est le volume molaire de la nouvelle phase. La fonction  $W(n)$  ayant un maximum à  $n = n^*$ , la barrière de germination  $W^*$  peut être calculée en dérivant l'équation 1.14 par rapport à  $n$  :

$$W^* = \frac{16\pi\sigma^3\bar{v}^2}{3\Delta\mu^2} \quad (1.15)$$

La barrière de germination est donc proportionnelle à  $\frac{1}{\Delta\mu^2}$ . Or, dans la solution sursaturée, le potentiel chimique s'exprime :

$$\mu = \mu_0 + RT \ln \Pi a_i^{\nu_i} \quad (1.16)$$

où  $\mu_0$  est le potentiel standard,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $a_i$  l'activité de l'espèce  $i$  en solution et  $\nu_i$  le nombre stœchiométrique de l'espèce  $i$  dans la réaction considérée.  $\mu_0$

peut être déterminé par les propriétés d'équilibre car :

$$\mu_{eq} = \mu_0 + RT \ln \Pi a_{i,eq}^{\nu_i} = 0 \quad (1.17)$$

où  $a_{i,eq}$  est l'activité du  $i^{\text{ème}}$  composant à l'équilibre. En soustrayant les [équation 1.16](#) et [équation 1.17](#), on obtient :

$$\Delta\mu = RT \ln \frac{\Pi(a_i)^{\nu_i}}{\Pi(a_{i,eq})^{\nu_i}} = RT \ln S \quad (1.18)$$

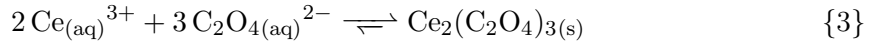
avec  $S$  le rapport de sursaturation. En injectant l'[équation 1.18](#) dans l'[équation 1.15](#) puis dans l'[équation 1.13](#), le flux de germination de cristal en solution a une expression analytique<sup>13-15</sup> :

$$J = k^{+*} Z^* N_0 \exp\left(\frac{-16\pi v^2 \sigma^3}{3k_b^3 T^3 \ln^2 S}\right) \quad (1.19)$$

avec  $k_b = \frac{R}{N_a}$  et  $v = \frac{\bar{v}}{N_a}$  le volume d'une unité cristalline. Une réaction de cristallisation en solution est alors complètement décrite par la CNT en fonction du rapport de sursaturation par une expression relativement simple à utiliser.

### 1.2.3 Détermination du rapport de sursaturation S

Le flux de germination est une fonction du rapport de sursaturation  $S$ , décrit comme la force motrice de la germination et exprimé selon l'équilibre ions-cristal. Cette valeur doit donc être définie et calculée avec soin pour prédire correctement les données de germination. Le rapport de sursaturation est calculé en fonction de l'équilibre de cristallisation d'un système. Par exemple, dans le cas de l'oxalate de cérium, la réaction prise en compte est :



à partir de laquelle un produit de solubilité  $K_s = a_{\text{Ce,eq}}^2 a_{\text{C}_2\text{O}_4,eq}^3$  et un produit ionique  $IAP = a_{\text{Ce}}^2 a_{\text{C}_2\text{O}_4}^3$  peuvent être définis. Le rapport de sursaturation est défini par le rapport de ces deux grandeurs :

$$S = \frac{IAP}{K_s} \quad (1.20)$$

Le produit de solubilité est défini comme le produit des activités des ions à l'équilibre. Les activités des ions étant difficilement mesurables, celles-ci sont déterminées à partir des concentrations grâce à la formule :

$$a_i = \gamma_i c_i \quad (1.21)$$

où  $\gamma_i$  est le coefficient d'activité de l'espèce  $i$  et  $c_i$  sa concentration. De nombreux modèles thermodynamiques existent pour déterminer les  $\gamma_i$ , mesures de la non-idéalité de la solution, comme les modèles de Bromley, de Pitzer ou la théorie des interactions spécifiques (SIT) appropriés dans des milieux où la concentration en réactifs est élevée<sup>16</sup> (de l'ordre de  $1 \times 10^{-1}$  à  $1 \times 10^1 \text{ mol L}^{-1}$ ). La théorie de Bromley donne un coefficient d'activité moyen de la solution mais n'est valable que pour des sels entièrement dissociés, tandis que la SIT permet d'obtenir le coefficient d'activité de chaque espèce en prenant en compte l'interaction entre les ions de charge opposée. Nous utiliserons ici le modèle plus théorique de Pitzer prenant en compte les interactions de solvation proches et les interactions entre ions lointains, permettant d'obtenir de ce fait un coefficient d'activité en fonction de la concentration pour obtenir une spéciation précise des espèces en solution. Ce modèle a notamment été utilisé par Rodriguez-Ruiz *et al.*<sup>17</sup> pour la réaction de cristallisation de l'oxalate de cérium.<sup>17</sup> Les coefficients d'activité permettent alors de calculer le rapport de sursaturation qui sera utilisé par la suite dans l'[équation 1.19](#).

Ainsi, la CNT permet de calculer le flux de germination par l'équation 1.19 basée sur l'ajout et le retrait de monomères sur un amas de pré germination, ce qui suppose deux choses : (i) les espèces réagissant sont toutes de même nature, même dans le cas de la coprécipitation d'un anion et d'un cation (on parle alors de formation de l'amas par ajout de monomères, ou d'unités cristallines) et (ii) l'amas a toujours la même structure et les mêmes propriétés thermodynamiques (solubilité, énergie interfaciale) que le cristal. Enfin, (iii) ce flux est calculé lorsqu'il est stationnaire, ce qui est vrai après un certain laps de temps, généralement décrit par le temps d'induction  $t_{\text{ind}}$ .

### 1.2.4 Caractérisation classique du temps d'induction

Le flux de germination calculé analytiquement dans la section précédente est un flux stationnaire, donc qui ne dépend pas du temps. Or, ce n'est le cas qu'à partir d'un certain laps de temps  $t_{\text{st}}$ . Ce temps, différent du temps d'apparition des premiers cristaux détectables  $t_1$ , est un paramètre important pour les études qui cherchent à mesurer le flux de germination, puisque le flux de germination utilisé dans les modèles des procédés est stationnaire. Cependant,  $t_{\text{st}}$  est difficile à mesurer, et un autre temps caractéristique lui est préféré : le temps d'induction  $t_{\text{ind}}$ . Celui-ci est défini graphiquement, comme l'intersection de la prolongation de la courbe de production de particules, en régime stationnaire, avec l'axe des temps<sup>11</sup> (figure 1.2). La définition de ce temps d'induction permet d'écrire la relation calculant le nombre de particules formées  $N^{\text{st}}(t)$  :

$$N^{\text{st}}(t) = J^{\text{st}}V(t - t_{\text{ind}}) \quad (1.22)$$

Cette relation est valide uniquement pour des  $t \gg t_{\text{ind}}$ , et permet de se passer du temps  $t_{\text{st}}$ , tout en reliant le nombre de particules formées au cours du temps à un flux de germination stationnaire que l'on cherche à mesurer.

Le cas particulier de la germination de cristaux en solution est traité avec l'hypothèse que le temps moyen d'apparition du premier cristal  $t_{\text{fc}} \gg t_{\text{ind}}$ , permettant de calculer le flux de germination stationnaire grâce à une mesure de temps d'apparition des particules. En effet, l'ajout de cette hypothèse (qui n'est pas représentée dans la figure 1.2, qui décrit la germination de précipités dans un verre fondu) permet d'écrire que, dès que des particules sont détectables,  $N^{\text{st}}(t) = J^{\text{st}}Vt$ . Ainsi, en utilisant une méthode capable de détecter l'apparition de la première particule cristalline dans le mélange réactionnel, au temps  $t_{\text{fc}}$ , le flux de germination stationnaire s'obtient facilement par l'expression :

$$J^{\text{st}} = \frac{1}{t_{\text{fc}}V} \quad (1.23)$$

Dans la majorité des cas, la technique utilisée ne permet de détecter qu'un certain volume formé, constitué de plusieurs particules, qui ont pu croître entre le moment où elles apparaissent et le moment où elles sont détectées selon un taux de croissance radiale  $G$  (en  $\text{m s}^{-1}$ ). Kashchiev propose alors une expression du temps d'apparitions des premiers cristaux détectables  $t_1$ <sup>18</sup> :

$$t_1 = \frac{\phi_{\text{min}}}{\alpha_4} \left( \frac{1}{J^{\text{st}}G^3} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (1.24)$$

où  $\phi_{\text{min}}$  est la fraction volumique détectable par la méthode utilisée et  $\alpha_4$  est un facteur dépendant de la forme des particules. L'équation 1.23 et l'équation 1.24 offrent alors un moyen simple de mesurer le flux de germination stationnaire, ou, comme nous le verrons plus tard, de valider une méthode expérimentale de mesure du flux de germination.

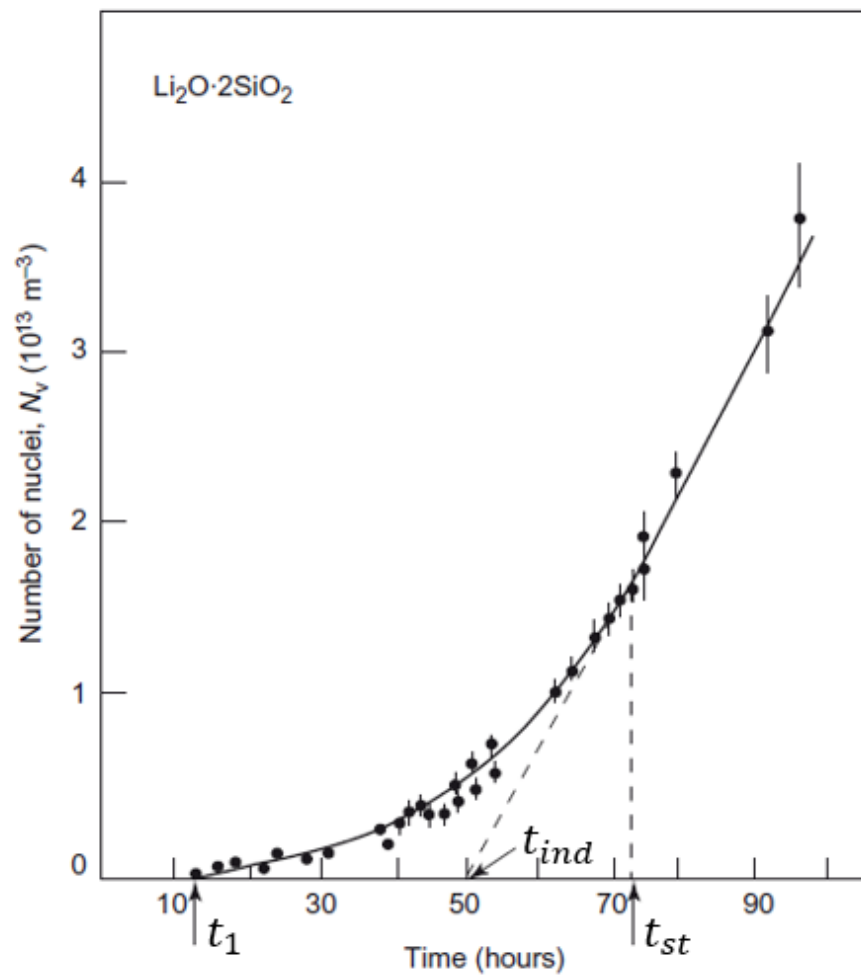


FIGURE 1.2 – Nombre de particules formées au cours du temps à  $703K$  dans un verre. La première particule apparaît au bout d'un temps  $t_1$ , le régime stationnaire est atteint au temps  $t_{st}$  et le temps d'induction mesuré est  $t_{ind}$ <sup>11</sup>

### 1.3 Détermination expérimentale du flux de germination en fonction du rapport de sursaturation par la méthode de Nielsen

Le flux de germination, terme source des modèles numériques de la germination, doit être exprimé comme une fonction du rapport de sursaturation en vertu de l'équation 1.19 et est mesuré par une méthode basée sur la CNT. Cette méthode repose sur un montage expérimental,<sup>19</sup> utilisé pour la première fois par Nielsen en 1961,<sup>15</sup> impliquant l'injection à travers un mélangeur rapide de deux solutions de précurseur (contenant chacune un des ions impliqués dans la réaction) dans un tube, dit "de germination", directement raccordé à la sortie du mélangeur. Des particules germent alors dans le tube de germination puis tombent dans un réacteur de grand volume (bain de trempe) où le rapport de sursaturation chute brutalement, arrêtant, en principe, la germination et ne laissant possible que leur croissance. Le nombre de particules par unité de volume est ensuite déterminé par différentes techniques (microscopie ou diffraction laser par exemple), permettant d'obtenir un flux de germination par l'équation<sup>20,21</sup> :

$$J = \frac{N}{t_{\text{inc}} V_{\text{inj}}} \quad (1.25)$$

où  $N$  est le nombre de particules déterminé expérimentalement,  $V_{\text{inj}}$  le volume dans lequel la germination se déroule (donc le volume des réactifs injectés) et  $t_{\text{inc}}$  le temps pendant lequel se déroule la germination (c'est à dire le temps de passage dans le tube de germination). Cette équation se base donc sur deux hypothèses :

- Les cristaux n'apparaissent que dans le tube de germination et à un flux stationnaire.
- Le nombre de cristaux dans le bain de trempe reste constant entre la fin de l'injection et la mesure.

En pratique, le rapport de sursaturation doit rester constant dans le tube de germination ce qui permet d'assimiler le temps de germination au temps de passage dans le tube. Ce temps de germination, d'importance capitale dans le calcul du flux de germination, est ainsi déterminé en considérant que le flux de germination est constant dans le tube de germination. La germination se déroule donc dans l'ensemble du volume du tube de germination, et pas uniquement dans une fraction de celui-ci, et le temps de germination peut être assimilé au temps de passage du fluide dans le tube (temps d'incubation). Il suffit alors de mesurer la vitesse du fluide dans le tube pour obtenir le temps de germination. Ce cas de figure rend envisageable l'utilisation d'une méthode différentielle pour mesurer le flux de germination : le mélange des précurseurs est injecté à plusieurs reprises dans des tubes de germination de plus en plus longs (où le rapport de sursaturation reste toujours constant) et les particules sont dénombrées à chaque essai. Le flux de germination se calcule alors selon :

$$J = \frac{\Delta N}{\Delta t_{\text{inc}} V_{\text{inj}}} \quad (1.26)$$

où  $\Delta N$  est la différence de particules comptées entre les différentes expériences et  $\Delta t_{\text{inc}}$  est la différence de temps d'incubation. Ainsi, quelle que soit la composition chimique du système, le flux de germination peut être simplement déduit du nombre de particules comptées à des temps longs après le début des expériences et du temps d'incubation.

Cette méthode demande de vérifier que le temps d'apparition des premières particules est bien plus faible que le temps d'incubation, soit par le calcul, soit par une mesure. Il est généralement mesuré par turbidité (à l'œil ou grâce à des techniques plus élaborées) par deux types d'expérience<sup>19</sup> :

- Pour des rapports de sursaturation moyens (donnant des temps d'induction de l'ordre de 100ms), le temps d'induction est mesuré par des expériences en stopped-flow. Il est alors défini comme le temps s'écoulant entre l'arrêt du flux et la détection des particules (par turbidité, en général).
- Pour des rapports de sursaturations forts, le temps d'induction est mesuré par des expériences en flux continu et est calculé à partir du rapport entre la position à laquelle les particules sont détectées et la vitesse du fluide à la sortie d'un mélangeur.

Ces mesures de temps d'induction permettent de sélectionner une longueur de tube de germination et un débit afin de s'assurer que des particules apparaissent bien dans le tube. Le temps d'induction peut aussi être calculé grâce à l'équation 1.25 afin de vérifier la cohérence de la mesure avec la méthode. La valeur de  $J$  mesurée est alors utilisée pour vérifier que cette mesure est bien compatible avec l'apparition de particules pendant le temps d'incubation, qui doit être supérieur au temps d'induction.

La mesure du flux de germination, lorsqu'elle est cohérente avec les hypothèses de la méthode, est effectuée à plusieurs rapports de sursaturation et permet d'exprimer une fonction  $\ln J = f(\ln^{-2} S)$ , provenant de l'expression classique du flux de germination (équation 1.19). Ces mesures aboutissent généralement à une fonction composée de deux domaines (figure 1.3), un premier aux fortes sursaturations où la germination est homogène (les particules apparaissent dans la solution) et un second, aux plus faibles sursaturations, où la germination est hétérogène (les particules apparaissent sur un substrat, généralement des impuretés dans la solution).<sup>19,22,23</sup> Le flux de germination total est alors séparé en un flux de germination hétérogène et homogène :

$$J = J_{\text{het}} + J_{\text{hom}} \quad (1.27)$$

chacun s'exprimant par la formule (équation 1.28) dont les paramètres sont déterminés expérimentalement :

$$J_i = A_i \exp\left(\frac{-B_i}{\ln^2 S}\right) \quad (1.28)$$

où  $i = \text{hom}, \text{het}$ . En linéarisant l'équation 1.28, les régimes homogènes et hétérogènes se distinguent par une rupture de pente généralement située à des concentrations de réactifs allant de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  à  $1 \text{ mol L}^{-1}$  en fonction du système considéré voire, parfois, en fonction des auteurs pour un même système.<sup>19</sup> Deux régressions linéaires permettent alors de calculer les paramètres  $A_i$  et  $B_i$  et le flux de germination peut être extrapolé pour tout rapport de sursaturation.

Un outil a été développé par Andrieu *et. al.*<sup>14</sup> pour mesurer le flux de germination de précipités d'uranium et de plutonium, selon la méthode de Nielsen (figure 1.4). Dans ces expériences, de la gélatine est généralement ajoutée au bain de dilution afin de limiter les phénomènes d'agrégation, à l'origine d'une diminution du nombre de particules dans le milieu<sup>24</sup> et le nombre de particules par unité de volume est déterminé par diffraction laser. Le flux de germination est calculé par l'équation 1.25..

Grâce aux méthodes expérimentales présentées ci-dessus, nous pouvons mesurer le flux de germination  $J$  ainsi que le temps d'induction  $t_{\text{ind}}$ . Cependant, ces mesures reposent sur la CNT, donc sur les hypothèses sur lesquelles elle repose. Maintenant, nous allons voir quelles observations expérimentales questionnent le bien-fondé de ces hypothèses dans la germination de l'oxalate de cérium.

## 1.4 Incompatibilité de la vue classique sur la germination de l'oxalate de cérium

De plus en plus d'études, y compris sur l'oxalate de cérium, prouvent que la germination de particules en solution passe d'abord par la formation d'états intermédiaires amorphes.

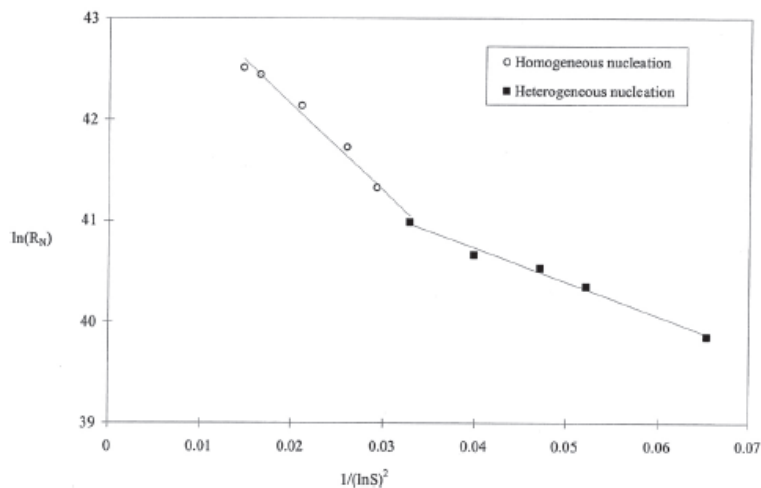


FIGURE 1.3 – Flux de germination de l’oxalate d’uranium(IV) en fonction de la sursaturation<sup>21</sup>

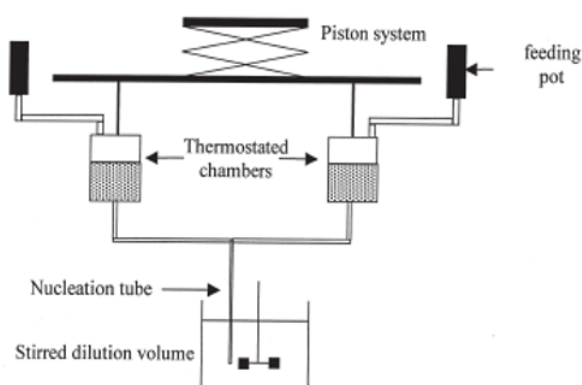
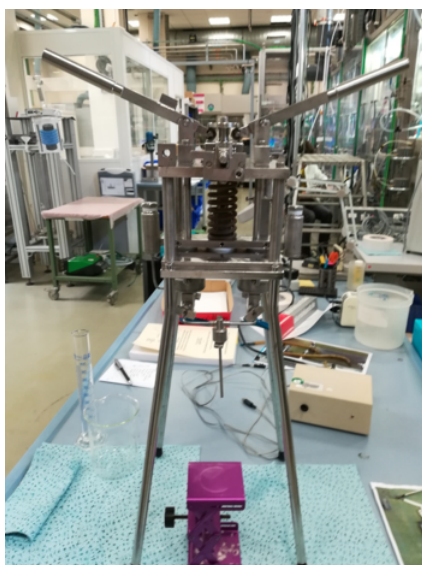


FIGURE 1.4 – Photo et schéma<sup>21</sup> du montage expérimental développé par Bertrand *et. al.* pour déterminer le flux de germination d’un composé

Ces intermédiaires invalident des hypothèses faites dans la CNT autant que dans les mesures basées sur cette théorie, comme la méthode de Nielsen.

#### 1.4.1 Détection d'un intermédiaire à la germination de l'oxalate de cérium

Des observations de microscopie optique et de la diffusion d'électron ont prouvé que la germination de l'oxalate de cérium passe par un état intermédiaire amorphe, pour lequel les auteurs ont avancé l'hypothèse qu'il puisse s'agir de gouttelettes de liquide.<sup>25</sup> Lors de la mise en contact de deux gouttes contenant une solution de cérium et une solution d'oxalate, la formation quasi instantanée d'un précipité, dont le caractère amorphe a été démontré par SAED (Selected area electron diffraction), a été observée<sup>25</sup> (figure 1.5, figure 1.6). Dans les expériences de mise en contact de gouttes, l'intermédiaire amorphe prend la forme de sphères de quelques  $\mu\text{m}$ , attribuées à des gouttelettes de liquide, formées par une séparation liquide-liquide. La cristallisation de l'oxalate de cérium passe donc par un état intermédiaire amorphe et ne correspond pas à une transition ions-cristal comme décrit par la CNT. Quelques minutes après la mise en contact des deux gouttes de réactif, une structure biréfringente apparaît dans la phase intermédiaire amorphe non biréfringente. L'oxalate de cérium étant biréfringent, cette observation montre indirectement que la cristallisation s'opère à partir de la phase intermédiaire formée quasi instantanément. Des observations similaires ont été faites lors de la cristallisation de l'oxalate d'euprimum<sup>26</sup> et de calcium,<sup>27</sup> ce qui laisse supposer qu'il est possible d'étendre l'hypothèse d'une germination non classique aux oxalates de lanthanide et d'actinides.

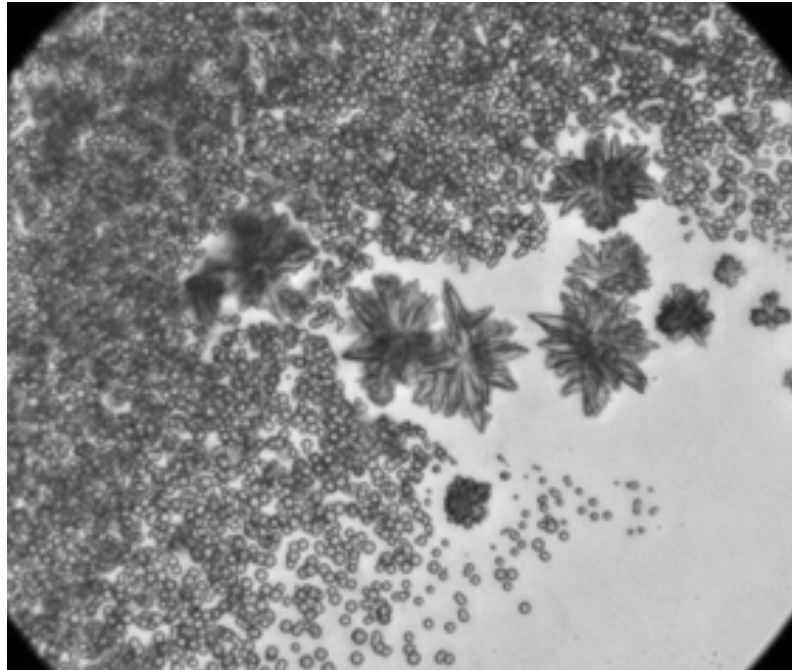


FIGURE 1.5 – Formation d'une phase intermédiaire sous forme de gouttelette après la mise en contact de deux goutte de réactif contenant chacune un précurseur (expérience réalisée par Isaac Rodriguez Ruiz au CEA de Marcoule)



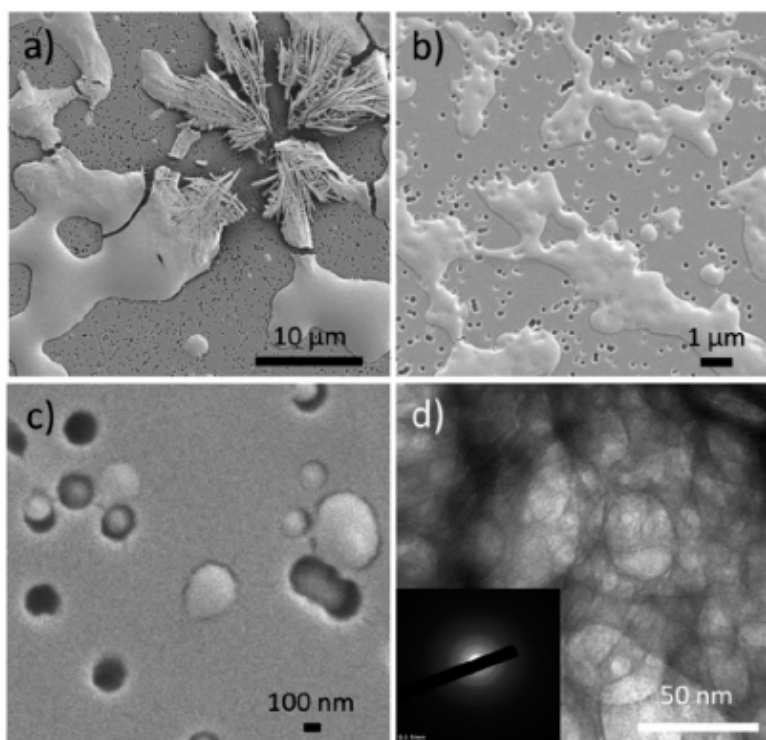


FIGURE 1.6 – a)-c) HRSEM de précipités formés instantanément lors de la mise en contact de deux gouttes de solutions de cérium 0.1M dans de l'acide nitrique et d'oxalate 0.15M d) TEM d'un précipité analogue avec un diagramme SAED correspondant<sup>25</sup>

#### 1.4.2 Impacts connus d'intermédiaires sur la vision classique de la germination

En utilisant des méthodes capables de mesurer un flux de germination en présence d'intermédiaires, certains auteurs ont mis au jour des différences de plusieurs dizaines d'ordres de grandeur entre les prédictions de la CNT et le flux mesuré, remettant alors en question la CNT. Si son application donne des résultats satisfaisants pour des transitions gaz / liquide,<sup>11</sup> elle estime mal les flux de germination lors de la cristallisation de particules en solution. Les études de la germination basées sur la méthode de Nielsen ont noté des différences allant de 3 à 25 ordres de grandeur entre la valeur du paramètre  $A$  de l'équation 1.28 prédite par la théorie classique et celle mesurée, ainsi que des variations allant jusqu'à un facteur 2 pour les valeurs de tension interfaciale obtenues pour un même système<sup>19</sup> (intervenant dans le paramètre  $B$ ). Ces erreurs ont été d'abord imputées aux méthodes de mesures utilisées ou à un passage d'une germination homogène à hétérogène. Cependant, plus récemment, des études plus précises arrivent à de larges différences entre la prédiction et la mesure des flux de germination ou des temps d'induction. D'abord, Vekilov recense des flux de germination expérimentaux de protéines en solution de 10 ordres de grandeur trop faibles par rapport à ceux prédits par la CNT.<sup>28,29</sup> Puis Habraken montre des flux de germination allant jusqu'à 400 ordres de grandeur trop forts par rapport à la CNT pour la germination de l'apatite en solution.<sup>30</sup> Ces études étant effectuées avec des systèmes reproductibles (germination de protéines à faible rapport de sursaturation sur un nombre très large d'échantillons) et/ou des méthodes devant donner des résultats a priori fiables et précis (AFM *in situ*), l'origine des erreurs de prédiction a été imputée à un autre phénomène par ces auteurs : l'intervention d'états intermédiaires amorphes (gouttelettes de liquide dense dans le cas des protéines et particules amorphes dans le cas de l'apatite

figure 1.7) qui sont actuellement complètement ignorés par la CNT.

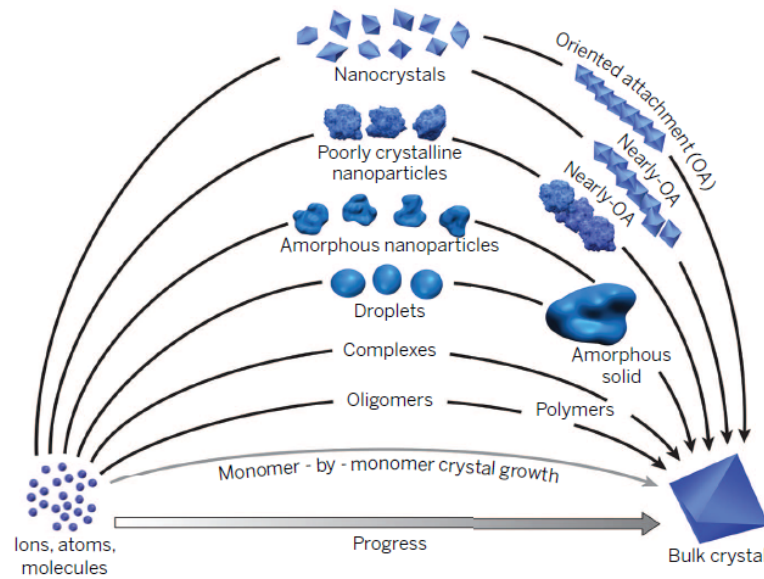


FIGURE 1.7 – Différents états intermédiaires possibles expliquant le passage d'ions en solution à un cristal<sup>31</sup>

Ces intermédiaires ne changent pas seulement la valeur du flux de germination, mais peuvent aussi affecter ses dépendances avec le rapport de sursaturation. En effet, Vekilov observe que l'intermédiaire formé lors de la germination du lysozyme peut changer la fonction  $J = f(S)$  en la rendant décroissante à partir d'une certaine concentration. Dans ses expériences, il mesure le flux de germination en fonction du rapport de sursaturation de la protéine en comptant le nombre de particules (à l'aide d'un microscope) apparaissant dans 400 gouttes de  $0.7 \mu\text{L}$  au cours du temps.<sup>32</sup> Vekilov fait deux constats : (i) les flux de germination ainsi obtenus sont de 10 ordres de grandeur trop faibles comparés aux prédictions de la CNT et (ii) forment une fonction du rapport de sursaturation (augmenté en diminuant la température) passant par un maximum là où la CNT les modélise toujours croissants (figure 1.8b). Ces constatations poussent Vekilov à étudier l'intermédiaire de la germination de ces protéines, mis en évidence en utilisant la diffusion dynamique de la lumière (DLS) et la microscopie à force atomique (AFM). Cet intermédiaire est une phase liquide dense sous forme de gouttelettes d'environ 100 nm et d'une durée de vie de l'ordre de 1 à 10 s. Les cristaux apparaissent alors dans ces gouttelettes denses, plus riches en réactifs que la solution mère et plus visqueuses (figure 1.8a). En deçà d'une certaine température, correspondant à la limite de décomposition spinodale du cristal dans un liquide riche en réactifs, la vitesse d'apparition des cristaux augmente avec une diminution de la température (provoquant une augmentation du rapport de sursaturation, figure 1.8b). Au delà de la limite de décomposition spinodale, la vitesse d'apparition des cristaux n'est plus dépendante du rapport de sursaturation, mais uniquement de la viscosité du liquide dense, dont l'augmentation provoque la diminution de la vitesse d'apparition des cristaux.<sup>28,29</sup> Que les valeurs de flux de germination soient plus faibles qu'attendu par la CNT provient du volume considéré dans la germination : les particules apparaissent dans le volume métastable  $V_{\text{met}}$  plus faible que le volume total  $V_{\text{tot}}$ . Seulement, le flux de germination est obtenu par le rapport  $N/(tV_{\text{tot}})$  dans le cadre de la CNT, qui considère le volume métastable comme étant celui de la solution mère. L'intermédiaire amorphe détecté par Vekilov est donc à l'origine d'une mauvaise prédiction numérique de la CNT à cause d'une mauvaise prise en compte du volume métastable, ainsi qu'une dépendance avec le rapport de sursaturation qui demande une modification du préfacteur cinétique de la CNT.

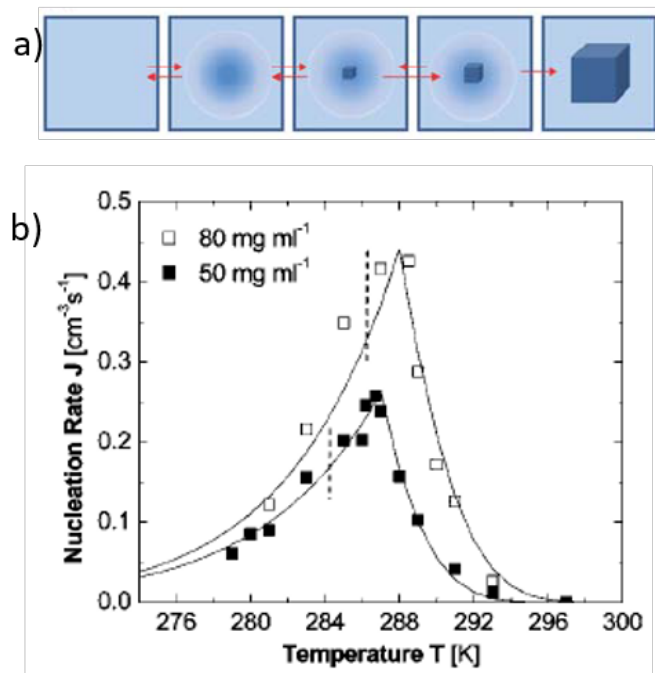


FIGURE 1.8 – a) Mécanisme de germination en deux étapes proposé par Vékilov, avec la formation d'un liquide dense suivie de la germination d'un cristal à l'intérieur. b) flux de germination de la lysozyme en fonction de la température à deux concentrations.<sup>28</sup>

Les intermédiaires peuvent aussi modifier l'équilibre pris en compte par la CNT pour décrire la germination, entre les ions en solution et le cristal, pour calculer le flux de germination. En effet, Habraken observe que les intermédiaires formés lors de la cristallisation du phosphate de calcium imposent un équilibre chimique polymères-particules amorphes différent.<sup>30</sup> Après mélange des précurseurs, il commence par noter l'apparition d'une phase intermédiaire (en CryoTEM et DLS) sous la forme d'agrégats polymériques à partir desquels une particule nanométrique amorphe (ACP, Amorphous Calcium Phosphate) germe puis évolue lentement vers la structure finale attendue de phosphate de calcium (figure 1.9). En caractérisant la chimie de la solution autour de ces structures pendant leur évolution, Habraken montre qu'il existe un équilibre de composition chimique différent à chaque étape de la germination. Autrement dit, chaque pseudo-phase métastable qu'il observe impose son propre rapport de sursaturation à la solution, différent du rapport de sursaturation à l'équilibre du cristal et de la solution. Il en déduit alors un schéma de la germination du phosphate de calcium en plusieurs étapes successives : (i) d'abord la formation quasiment instantanée d'agrégats polymériques, suivant un mécanisme d'agglomération limité par la réaction (le phénomène étant trop rapide pour qu'une barrière de germination suffisante puisse être observée), (ii) la germination de l'ACP si le rapport de sursaturation est suffisant (le rapport de sursaturation de l'ACP étant moins vite atteint que celui du phosphate de calcium) à partir de ces agrégats avec consommation de calcium, puis (iii) différentes réactions avec consommation de calcium pour former la phase cristalline finale. Ce schéma suppose que si l'ACP peut être formé, c'est sa germination à partir des chaînes de polymères en solution qui imposera le nombre de particules cristallines finales. C'est donc son flux de germination qu'il faut mesurer. Pour ce faire, Habraken procède à des mesures de germination hétérogène par de l'AFM *in situ*. Il en déduit une valeur de la tension interfaciale de l'ACP sur son substrat grâce à la CNT à partir de laquelle il extrapole une tension interfaciale de l'ACP avec la solution (qui doit être prise en compte pour une germination homogène). Cependant, toujours en suivant la CNT, la tension interfaciale qu'il mesure

devrait mener à des flux de germination de plusieurs centaines d'ordres de grandeur trop faibles. Habraken propose alors de prendre en compte l'excès d'énergie libre provenant des agrégats polymériques,<sup>30</sup> conduisant à l'ajout à la barrière de germination d'un terme lié à l'énergie gagnée en détruisant les agrégats polymériques pour former l'ACP. Au final, un pré-facteur inférieur à 1 est ajouté devant la barrière de germination, abaissant sa valeur effective pour prédire des flux de germination proches de ceux mesurés. Dans la germination du phosphate de calcium, l'équilibre des agrégats polymériques avec l'ACP, lorsqu'il existe, détermine la force motrice de la germination, qui n'est donc pas le rapport de sursaturation entre les ions en solution et le cristal.

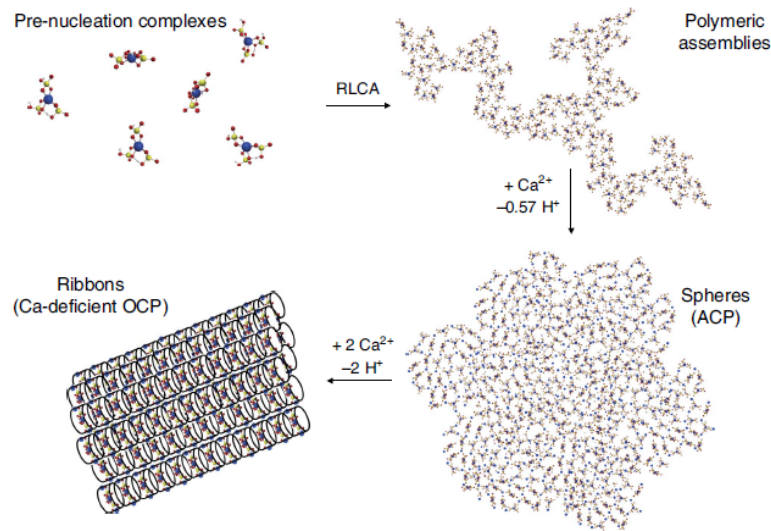


FIGURE 1.9 – Mécanisme de germination du phosphate de calcium proposé par Habraken<sup>30</sup>

Ces études remettent donc en cause les valeurs numériques prédites par la théorie classique et les dépendances classiques du flux de germination (rapport de sursaturation du cristal avec la solution). Les intermédiaires observés par Vékilov ou Habraken impactent la fonction du flux de germination calculée classiquement par l'équation 1.19, qui doit alors être corrigée. Ces exemples ne sont pas isolés, puisque des intermédiaires se retrouvent, par exemple, dans la germination du carbonate de calcium,<sup>33,34</sup> et fixent une sursaturation différente du rapport de sursaturation classique pendant l'étape de germination. Dans le cas du vanadate d'yttrium, le nombre de particules finales semble fixé par les particules amorphes qui se forment avant toute étape de germination.<sup>35</sup> Dans la magnétite, un équilibre de l'intermédiaire n'a pas le temps de se mettre en place et des phénomènes cinétiques dirigent la germination.<sup>36</sup> Lorsque des intermédiaires de la germination existent, l'utilisation de l'équation 1.19 peut donc ne pas être adaptée pour prédire un flux de germination réel, et la méthode de Nielsen cherchant à calculer cette fonction peut être mise à défaut.

### 1.4.3 Aperçu d'un effet de l'intermédiaire sur la germination de l'oxalate de cérium

Les intermédiaires de la germination de l'oxalate de cérium pourraient, à leur tour, invalider le traitement de la germination par la méthode de Nielsen en augmentant le temps d'induction. Des expériences préliminaires sur la germination non classique de l'oxalate de cérium, effectuées par Rodriguez-Ruiz et que nous avons traitées en préliminaire à cette thèse, suggèrent que le temps d'apparition des premiers cristaux mesuré en présence d'intermédiaires est incompatible avec la méthode de Nielsen. Lors de la mise en contact de deux gouttes contenant chacune un précurseur (voir section 1.4.1), le temps d'apparition du

premier cristal (détecté par l'apparition de la biréfringence)  $t_1$  a été mesuré pour plusieurs rapports de sursaturation. Ces mesures ont été effectuées sur des petits volumes et à des rapports de sursaturation faibles afin d'augmenter le temps d'apparition du premier cristal, mais peuvent être utilisées pour extrapoler le temps d'apparition du premier cristal aux sursaturations plus souvent utilisées dans la méthode de Nielsen. En faisant l'hypothèse  $t_1 \ll \tau$  (voir [section 1.2.4](#)), l'équation 1.23 est développée selon l'équation :

$$t_{ind} = \frac{1}{V} K \exp\left(\frac{16\pi v^2 \sigma^3}{3k_B^3 T^3 \ln^2 S}\right) \quad (1.29)$$

avec le rapport de sursaturation  $S$  déterminé au préalable grâce à la détermination des coefficients de Pitzer.<sup>17</sup> L'équation 1.29 est alors ajustée sur les données ([figure 1.10](#)) puis extrapolée pour des rapports de sursaturation allant jusqu'à  $S = 5 \times 10^8$ . Même aux plus forts rapports de sursaturation,  $t_1$  reste supérieur à la seconde, là où la méthode de Nielsen est généralement utilisée pour des  $t_1$  inférieurs à la seconde.<sup>19</sup> Bien qu'une turbidité apparaisse dès la mise en contact des précurseurs (donc, que le temps d'apparition du premier cristal est considéré comme quasi nul dans une approche classique), l'intermédiaire de la germination de l'oxalate de cérium semble induire un temps mort pendant lequel aucun cristal n'apparaît, ce qui rend incompatible les mesures de la méthode de Nielsen sur ce système.

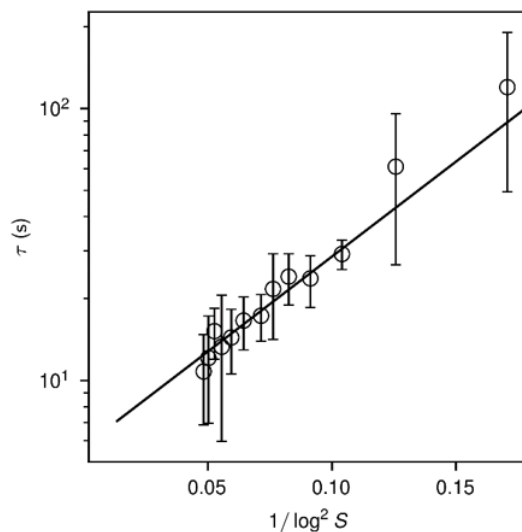


FIGURE 1.10 –  $-\log \tau = f\left(\frac{1}{\log^2 S}\right)$  de l'oxalate de cérium mesuré à partir d'observation au microscope optique de deux gouttes de précurseur mises en contact à  $t = 0$ . Expériences effectuées par Isaac Rodriguez-Ruiz.

Cette étude préliminaire met en évidence une limitation que l'intermédiaire de la germination de l'oxalate de cérium impose aux méthodes basées sur la théorie classique, mais dont l'impact sur le procédé de précipitation et sa modélisation reste à déterminer. En effet, comme présenté ci-dessus, les intermédiaires peuvent changer la chimie selon laquelle se déroule la germination. Les intermédiaires formés aux temps courts de réaction peuvent même changer les mécanismes par lesquels se forment les cristaux (décomposition spinodale dans les gouttelettes de liquide dense observées par Vékilov).

## 1.5 Hypothèses de travail

Au vu de l'examen de la littérature ci-dessus, une hypothèse maîtresse, dirigeant le travail de cette thèse, est proposée : la quantification des paramètres de la germination de l'oxalate de cérium doit prendre en compte les intermédiaires, même s'ils ne « vivent » que quelques secondes. Cette hypothèse maîtresse sera étudiée en cherchant à valider ou invalider trois hypothèses :

- l'intermédiaire amorphe de la germination de l'oxalate de cérium dépend des conditions chimiques de la synthèse et affecte les mécanismes de germination ;
- les flux de germination de l'oxalate de cérium, ainsi que leur dépendance avec le rapport de sursaturation, sont mal mesurés par la méthode de Nielsen, classiquement utilisée en génie des procédés ;
- L'intermédiaire brise la relation univoque entre le rapport de sursaturation ions / cristal et les flux de germination.

### 1.5.1 L'intermédiaire dépend des conditions de réaction et affecte les mécanismes de germination

Un changement de structure ou de nature de l'intermédiaire amorphe peut être à l'origine de changements dans les mécanismes de germination. De tels changements ont déjà été observés sur certains systèmes, comme le carbonate de calcium<sup>34,37,38</sup> ou le vanadate d'yttrium.<sup>39</sup> Dans la germination du carbonate de calcium (composé polymorphe), la nature de l'intermédiaire formé aux temps courts (petites chaînes de polymères ou phase liquide) est à l'origine de la phase qui germera dans la solution et du polymorphe qui sera finalement obtenu aux temps longs.<sup>34</sup> Dans la germination du vanadate d'yttrium, la chimie de l'intermédiaire amorphe modifie la structure cristalline des nanoparticules précipitées, pouvant être denses ou composées de nombreuses petites structures. Ce changement de structure provient d'une augmentation de flux de germination au sein de la particule amorphe lorsque le nombre d'équivalents d'ions hydroxydes diminue dans la synthèse.<sup>39</sup> Dans ces deux cas, la composition chimique des solutions de précurseurs (concentration dans le cas du carbonate de calcium et équivalents d'ions hydroxydes dans le cas du vanadate d'yttrium) est à l'origine des modifications sur la nature ou la composition de l'intermédiaire amorphe. La nature de l'intermédiaire, possiblement modifiée par la chimie du mélange réactionnel, est donc susceptible d'influencer le déroulement de la réaction et les propriétés des particules formées, a fortiori dans un procédé industriel où la composition chimique n'est généralement ni homogène ni constante.

Certaines caractéristiques des flux de germination observés dans le cas de l'oxalate de cérium pourraient être imputées à un changement de mécanisme de germination dû à un changement dans l'intermédiaire. Ainsi, la rupture de pente observée dans le diagramme traité par l'équation 1.28 (figure 1.3), et classiquement imputée à une transition de germination homogène vers une germination hétérogène, pourrait plutôt trouver son origine dans le changement de nature de l'intermédiaire amorphe, voire la disparition de cet intermédiaire (tel qu'observé aux faibles rapports de sursaturation du phosphate de calcium par exemple<sup>30</sup>). Les conditions chimiques du mélange réactionnel peuvent donc être à l'origine d'un changement de l'intermédiaire amorphe, que nous étudierons aux temps courts de réaction (section 1.6.1) et, par extension, des mécanismes de germination.

### 1.5.2 La méthode de Nielsen ne mesure pas correctement les flux de germination en présence d'intermédiaires

Les méthodes de mesure du temps d'induction et du flux de germination habituellement mises en œuvre dans l'étude des procédés de précipitation peuvent être inadaptées pour un

mécanisme de germination non classique. Avec ces méthodes, le flux de germination comme le temps d'induction sont estimés dans le cadre de la CNT et reposent sur le comptage de particules longtemps après leur germination. Or, la présence d'un intermédiaire de germination dans les réactions de cristallisation interroge sur la validité des hypothèses fondatrices de cette méthode.

Les hypothèses faites dans la méthode de Nielsen peuvent être faussées par l'existence d'un intermédiaire amorphe à la germination. Tout d'abord, le temps d'induction est généralement mesuré par turbidité, qui est liée à l'apparition d'objets capables d'absorber ou de diffuser la lumière. Cela n'implique pas que ces objets soient cristallins, l'augmentation de turbidité pouvant tout aussi bien être due à la présence d'objets amorphes. Le temps d'induction ainsi mesuré est alors le temps de formation de l'amorphe selon un phénomène qui ne correspond pas forcément à de la germination. Dans l'hypothèse où les espèces chutant dans le bain de dilution sont potentiellement encore amorphes (section 1.4.3), il serait inapproprié de relier le nombre de particules cristallines comptées à des temps longs au flux de germination cristallin devant se dérouler dans le tube de germination. Enfin, l'évolution de l'intermédiaire amorphe aux temps courts n'étant pas connue, il n'est pas possible d'assurer qu'une particule amorphe formée dans le tube de germination soit à l'origine de la formation d'une particule cristalline dans le bain de trempe, le nombre de particules dans ce bain n'est donc pas nécessairement fixé par le nombre d'objets formés dans le tube de germination. La méthode de Nielsen, couramment utilisée en génie des procédés, peut donc aboutir à de larges erreurs de mesure de flux de germination et de ses dépendances avec le rapport de sursaturation. Pour discuter ces hypothèses en présence d'amorphe(s), nous comparerons des mesures de flux de germination par des méthodes capables de distinguer l'amorphe du cristal avec des mesures obtenues par la méthode de Nielsen (section 1.6.2).

### 1.5.3 La force motrice de la germination est modifiée par les intermédiaires

Il est entendu qu'en cas de germination non-classique, l'utilisation du rapport de sursaturation calculé entre les concentrations nominales et l'équilibre de la solution avec le cristal n'a plus de sens physique. En effet, le cristal peut apparaître dans l'intermédiaire amorphe observé en section 1.4.1 (comme dans la germination du lysozyme, section 1.4.2), ce qui modifierait la solution mère ainsi que le rapport de sursaturation pour lequel la germination a lieu. Dans certains cas, un intermédiaire amorphe peut fixer la concentration en solution à sa solubilité et, encore une fois, changer la phase mère (comme pour le carbonate de calcium<sup>33,34</sup>). Enfin, l'intermédiaire pourrait ne pas avoir le temps d'atteindre un équilibre avec le reste de la solution dans laquelle se produit la germination de cristaux. Le rapport de sursaturation dépendrait alors de la vitesse de dissolution ou de formation de cet amorphe.

Néanmoins, du point de vue opérationnel, pour une modélisation de procédé, ce mauvais usage du rapport de sursaturation  $S$ , calculé à partir des concentrations nominales, pourrait être simplement ignoré. En effet, il suffit de déterminer la valeur du flux de germination en un point du réacteur, peut importe si elle est tabulée à l'aide d'une variable implicite comme  $S$ . Autrement dit, le mécanisme réel et l'exactitude théorique pourraient être sans importance, du moment qu'une relation univoque entre  $S$  (qui, dans les modélisations des procédés, reflète les concentrations locales) et  $J$  est établie empiriquement.

Cependant, le rapport de sursaturation pourrait ne plus être un bon paramètre du tout pour caractériser la germination. Des essais récents menés au CEA sur des synthèses de vanadate d'yttrium ont révélé qu'un même rapport de sursaturation pouvait correspondre à des flux de germination différents, ce qui implique qu'une même valeur de rapport de sursaturation donne plusieurs flux de germination.<sup>40</sup> Dans la magnétite, l'examen quantitatif des flux de germination démontre que l'équilibre amorphe / solution par redissolution

n'a pas le temps de se mettre en place avant la cristallisation secondaire.<sup>36</sup> Dans ces deux exemples, la germination semble dirigée par des phénomènes cinétiques et l'utilisation d'une valeur thermodynamique comme le rapport de sursaturation est remise en question. Nous allons donc mesurer les flux de germination à même rapport de sursaturation mais différentes compositions chimiques afin de confirmer ou d'infirmer que ce rapport est suffisant pour caractériser de manière univoque les cinétiques de la CNT, puis mesurer directement les énergies mises en jeu dans la cristallisation, comme détaillé dans la [section 1.6.3](#).

## 1.6 Méthodologie proposée pour tester ces hypothèses

Dans la section précédente, nous avons présenté et documenté trois hypothèses de travail. Ici, nous allons détailler les méthodes que nous utiliserons pour tester ces hypothèses.

### 1.6.1 Dépendance de l'intermédiaire avec les conditions chimiques

La première étape pour évaluer l'impact de l'intermédiaire amorphe de l'oxalate de cérium sur les mécanismes de germination est d'en étudier la nature chimique et structurale. Lorsque la ou les espèces intermédiaires seront correctement caractérisées, il deviendra possible de proposer un ou des scénarios de cristallisation qui permettent d'ouvrir la voie vers les études de cinétique de germination non classique. Dans cette section, nous proposerons une méthode pour tester la première hypothèse de cette thèse, à savoir : l'intermédiaire amorphe de la germination de l'oxalate de cérium dépend des conditions chimiques de la synthèse et affecte les mécanismes de germination.

Une première approche pour explorer les évolutions des intermédiaires avec les conditions de réaction est de faire varier la sursaturation de la synthèse tout en gardant la réaction en condition stœchiométrique. L'intermédiaire formé sera étudié pour obtenir sa structure, sa composition, ainsi que son comportement cinétique. Ces informations seront obtenues :

- En étudiant l'évolution des structures intermédiaires à de grandes échelles (depuis le micromètre jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres) en observant en microscopie optique et en biréfringence les différents objets formés sur des temps allant de 250 ms à quelques secondes.
- En observant les structures intermédiaires en cryo-microscopie à transmission d'électron (Cryo-TEM) effectuée  $\sim 6$  s après le début de la réaction, cette fois en prélevant du mélange réactionnel en sortie de mélangeur milli-fluidique, permettant de caractériser des objets de taille descendant jusqu'à la dizaine de nanomètres. Cette technique, bien plus résolue spatialement que la microscopie optique, pose de nombreux problèmes dans sa mise en place, que ce soit du fait du temps incompressible de gel du mélange sur la plaque de carbone, ou de par la difficulté à distinguer des espèces intermédiaires de possibles contaminants. Pour pallier ce dernier problème, le cryo-TEM a été couplé avec de la spectroscopie de perte d'énergie d'électron (EELS) et de la microscopie électronique à transmission filtrée en énergie (EFTEM) afin de vérifier que les structures observées contenaient bien du cérium et de l'oxygène à l'instar des ions oxalate.
- Enfin, en mettant à profit des techniques aussi résolues que la diffusion X aux grands et petits angles (SAXS, WAXS). Ces caractérisations sont menées in situ, dans un capillaire relié au mélangeur milli-fluidique pendant et après l'injection des précurseurs. Des temps de réaction allant de 250 ms à 5 min peuvent ainsi être sondés. Cette technique est particulièrement adaptée à l'étude de la structure des intermédiaires puisqu'elle est capable de sonder, en une seule mesure, des distances caractéristiques allant du dixième ou centième de nanomètre (grâce aux pics de



Bragg) à la centaine de nanomètres. Elle donne aussi des informations sur la fraction volumique des particules, leur nombre, leur surface et leur cristallinité (via les pics de Bragg). Elle est donc particulièrement indiquée pour la caractérisation d'éléments potentiellement amorphes. Pour compléter les informations structurales, le théorème de l'invariant sera utilisé. Il permet de calculer la différence de densité électronique entre le solvant et les différentes espèces intermédiaires trouvées dans la synthèse.

La combinaison des résultats de microscopie et de diffusion X permettra de caractériser les intermédiaires de la germination de l'oxalate de cérium. À partir de ces intermédiaires et de leur évolution dans le temps, un mécanisme de germination non classique pourra être proposé, permettant de mettre au point des méthodes de mesure des différents paramètres de la germination en prenant en compte leur existence. Ces méthodes pourront alors être comparées à celles ignorant l'existence d'intermédiaire et se basant sur une vue classique de la germination telle que la méthode de Nielsen.

### 1.6.2 Validation de la méthode de Nielsen dans une germination non classique

Il est attendu qu'un ou des états intermédiaires influent le mécanisme de germination de l'oxalate de cérium, invalidant ainsi les hypothèses sur lesquelles reposent les mesures basées sur la méthode de Nielsen. La simple présence des intermédiaires sur des temps de vie plus grands que les temps d'induction couramment admis, remet en cause l'hypothèse fondatrice de l'apparition du cristal uniquement dans le tube de germination énoncée dans la [section 1.3](#). Ainsi, les mesures réalisées avec le montage spécialement développé pour les mesures nucléaires au CEA ([figure 1.4](#)) sont soupçonnées d'être inexactes et sont ici revues grâce à des techniques capables de sonder la matière à des échelles nanométriques. Dans cette section, nous allons donner la méthodologie utilisée pour tester la seconde hypothèse de cette thèse : les flux de germination de l'oxalate de cérium, ainsi que leur dépendance avec le rapport de sursaturation, sont mal mesurés par la méthode de Nielsen, classiquement utilisée en génie des procédés.

La méthode "classique", dans son mode opératoire et ses résultats, sera donc comparée, dans le cas de l'oxalate de cérium, à des méthodes sélectionnées pour leur résolution structurale et compatibles avec le suivi de la cristallisation en présence d'amorphes. Cette comparaison demandera de :

- Mesurer et tracer des flux de germination en fonction de la sursaturation en utilisant la méthode de Nielsen et à la mesure du nombre de particules au temps très long dans le bain de dilution. Cette méthode, analogue à celle utilisée en milieu nucléaire, permet de remonter à une mesure globale du flux de germination stationnaire.
- Vérifier que ces mesures sont bien cohérentes avec les hypothèses de la méthode et avec la CNT. Les flux de germination stationnaires seront donc étudiés, dans un premier temps selon le traitement classique proposé en [section 1.2.1](#), puis avec le traitement plus poussé proposé par Kashchiev<sup>41</sup> pour remonter aux différentes constantes (cinétiques et thermodynamiques) de la germination.
- Mesurer le flux de germination par une méthode basée sur une propriété spectrale de l'oxalate de cérium : sa photoluminescence. Les terres rares ont en effet des propriétés de photoluminescence particulières dont l'intensité est directement reliée à l'environnement de l'ion considéré.<sup>42-45</sup> Bien que le cérium soit particulier parmi les terres rares du fait de sa structure électronique, ses caractéristiques de luminescence (position du pic, largeur, intensité) peuvent également être reliées à l'environnement de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$ . Cette méthode optique ne nécessite aucun prélèvement et elle est simple à mettre en place au laboratoire. Elle permettra de mesurer un temps d'induction et d'approcher un flux de germination assez facilement.
- Mettre en œuvre une mesure directe des flux de germination par diffusion X *in situ*

résolue en temps. La capacité de cette analyse à donner le nombre de particules, leur taille, ainsi que leur cristallinité en une seule mesure est particulièrement adaptée à l'étude de la germination en présence d'intermédiaires potentiellement amorphes. En couplant cette analyse à des montages spécialement conçus, il est donc non seulement possible de caractériser la structure de l'intermédiaire de germination des oxalates, mais aussi de mesurer le flux de germination sur des temps allant de 250 ms à 5 min. Comme déjà été souligné, la diffusion X est néanmoins complexe à mettre en place, d'autant plus lorsqu'un fort flux de photon, tel que délivré par un rayonnement synchrotron, est nécessaire. Son traitement au cours du temps, bien que déjà développé au laboratoire pour l'étude de la germination/croissance de  $\text{YVO}_4$ ,  $\text{NaYF}_4$ ,  $\text{YF}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,<sup>36,39</sup> est à adapter à un système particulièrement rapide, avec des particules atteignant des tailles très grandes en quelques dizaines de secondes. Ce traitement a prouvé son efficacité pour mesurer de manière directe les flux de germination, mais est loin d'être routinier, nous allons donc essayer de l'adapter au suivi de la cristallisation de l'oxalate de cérium.

Les mesures de flux de germination pourront alors être comparées entre elles et les mesures sensibles à l'intermédiaire pourront être utilisées pour vérifier les hypothèses de la méthode de Nielsen (section 1.3). Puisque ces expériences partent du principe que le flux de germination est fonction du rapport de sursaturation classique (imposé par l'équilibre des ions en solution avec le cristal), la pertinence de cette valeur comme force motrice devra être vérifiée.

### 1.6.3 Étude de la force motrice de la germination non classique de l'oxalate de cérium

La force motrice de la germination classique, le rapport de sursaturation imposé par l'équilibre des ions en solution avec le cristal, peut être modifiée par la présence d'intermédiaire(s). L'intermédiaire peut changer la concentration de réactifs en solution au moment de la germination, par rapport à celle imposée par le mélange des précurseurs. La force motrice sera, dans ce cas, modifiée. Dans cette section, nous allons détailler la manière dont nous avons testé la troisième hypothèse de cette thèse : la force motrice de la germination est mal évaluée ou mal définie par le rapport de sursaturation classique, se basant sur un équilibre des ions en solution avec le cristal.

Nous nous attacherons à vérifier et corriger la force motrice de la germination en :

- Mesurant des flux de germination dans des conditions chimiques différentes mais caractérisées par une même sursaturation, telle que définie par [équation 1.20](#), en imposant par exemple un excès d'un ion par rapport à l'autre. En effet, le traitement par la méthode de Nielsen assigne un unique  $J$  à un  $S$  donné. Ces expériences pourront tester la validité de ce traitement, en plus de clarifier les rôles respectifs des paramètres thermodynamiques et cinétiques de la CNT.
- Mesurant directement les énergies mises en jeu dans la cristallisation grâce à des expériences calorimétriques sensibles et résolues en temps de Titration Calorimétrique Isotherme (ITC, Isothermal Titration Calorimetry). Cette technique est capable de mesurer directement les différentes enthalpies de transition : des ions à l'intermédiaire et de l'intermédiaire au cristal. Ces énergies peuvent ensuite être comparées à celles prévues par la force motrice de la germination définie en [équation 1.18](#) pour éclaircir le rôle de la sursaturation dans une germination non classique. Dans un second temps, les différentes énergies mesurées peuvent permettre d'affiner le scénario de germination proposé tout en donnant des informations sur la force motrice réelle de la germination.

Les techniques de calorimétrie et de diffusion X vont permettre d'explorer le rôle du paramètre clef de la théorie classique qu'est la sursaturation. La pertinence de cette valeur,

---

basée sur l'équilibre entre les ions en solution et le cristal, sera discutée à la lumière des évolutions observées dans les transitions de l'intermédiaire au cristal. Les données de calorimétrie pourront alors être utilisées pour compléter et vérifier la cohérence du mécanisme de germination proposé précédemment.



## Chapitre 2

# Mise en évidence de deux structures intermédiaires différentes pouvant coexister

### 2.1 Préambule

Ce chapitre étudie la première hypothèse faite dans le cadre de cette thèse : l'intermédiaire amorphe de la germination de l'oxalate de cérium dépend des conditions chimiques de la synthèse et affecte les mécanismes de germination.

Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse, nous étudierons la structure de l'intermédiaire de la germination de l'oxalate de cérium à plusieurs compositions de mélange réactionnel et à plusieurs échelles spatiales, allant du micromètre (microscopie optique), au nanomètre (cryo microscopie en transmission d'électrons, diffusion X aux grands et petits angles) et sur des temps allant de 250 ms à quelques minutes. Ces études structurales seront complétées par des considérations sur la nature de l'état intermédiaire, basées sur le calcul de l'efficacité de diffusion du mélange réactionnel dans plusieurs conditions de réaction et à des temps de réaction de 250 ms. Nous verrons ainsi que la germination de l'oxalate de cérium n'implique pas une, mais deux structures différentes, soit une dispersion de nanoparticules, soit des agrégats millimétriques de petits objets ([section 2.2.1](#)). Ces deux structures seront attribuées à deux intermédiaires de nature différente : des nanoparticules amorphes ou des gouttelettes de liquide riches en réactifs ([section 2.2.2](#)), qui sont des phases métastables pouvant coexister dans un équilibre ternaire solution-amorphe-liquide ([section 2.2.2](#)). Nous attribuerons alors deux mécanismes de germination à ces intermédiaires : la dissolution-reprécipitation des nanoparticules amorphes ou une germination localisée dans l'intermédiaire liquide ([section 2.4](#)).

### 2.2 Mise en évidence de deux états amorphes intermédiaires à la cristallisation de l'oxalate de cérium

#### 2.2.1 Apparition de deux états transitoires aux échelles macroscopiques

Dans cette section, nous révélons, grâce à la microscopie optique prise à des temps de réaction allant de 500 ms à 600 s, que la cristallisation de l'oxalate de cérium passe par deux types de structures non cristallines. Ces structures sont présentes dès 500 ms et leur domaine d'existence semble dépendre de la concentration en réactifs dans le milieu.

## Méthodes

La structure de l'intermédiaire de l'oxalate de cérium a été étudiée en microscopie optique en combinant un capillaire à section carrée de 1 mm de côté à un système de mélange millifluidique. Ce dernier consiste en une jonction T suivie d'un tube avec plusieurs constriction placées aléatoirement, dans laquelle deux réactifs sont injectés à l'aide d'un pousse-seringue (section A.2). Les réactifs sont deux solutions d'acide oxalique et de nitrate de cérium (section A.1) dans de l'eau.

Deux mélanges réactionnels ont été considérés. Dans les deux cas, les concentrations d'acide oxalique et de nitrate de cérium sont en proportions stœchiométriques :

- Condition dite de faible concentration :  $[\text{Ce}^{3+}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1.5 \text{ mmol L}^{-1}$ )
- Condition dite de forte concentration :  $[\text{Ce}^{3+}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 37.5 \text{ mmol L}^{-1}$ ).

Dans les deux cas, le mélange est injecté dans le mélangeur à un débit total de  $0.5 \text{ mL s}^{-1}$  et observé au moment de l'injection, qui correspond à un temps de réaction de 500 ms, puis pendant une dizaine de minutes après l'arrêt de l'injection. Pendant l'injection, des images ont été enregistrées à une fréquence de 36 000 Hz (soit  $28 \mu\text{s}$  d'intégration par image) et après l'injection, à une fréquence de 10 Hz (soit  $1 \mu\text{s}$  d'intégration par image) en utilisant une caméra rapide (annexe B). Pour ce capteur, le temps d'intégration pour obtenir une image nette est une fonction croissante du grossissement. Aussi, compte-tenu de la vitesse d'écoulement des objets observés, de l'ordre du  $\text{m s}^{-1}$ , le grandissement a été limité à  $\times 10$ .

Les cristaux d'oxalate de cérium étant biréfringents, l'apparition d'objets lorsque la lumière est polarisée et analysée a été associée à l'apparition de cristaux. Pour les deux mélanges réactionnels, des images avec ou sans polariseur/analyseur ont alors été enregistrées.

## Mise en évidence qualitative des deux structures

Nous démontrons qualitativement, grâce à la microscopie optique, que deux types de structures intermédiaires sont formées dans le mélange réactionnel en fonction de la concentration. Ainsi, à basse concentration ( $[\text{Ce}^{3+}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ ) des objets nanométriques non cristallins et dispersés dans la solution sont formés avant que le cristal n'apparaisse. Pendant l'injection des précurseurs (temps de réaction  $\sim 500 \text{ ms}$ ), aucune structure n'a été détectée en microscopie optique, bien que le mélange réactionnel diffuse la lumière blanche. Puisque la lumière blanche est diffusée, une suspension de particules d'une taille de l'ordre de 100 nm est présente dès 500 ms après la mise en contact des réactifs. Aucun signe de biréfringence n'a été détecté à ce temps de réaction, la suspension de nanoparticules est donc supposée amorphe. Cette suspension reste stable et non biréfringente pendant une dizaine de secondes. Après, des particules micrométriques biréfringentes sont détectées au fond du capillaire bien que le reste du mélange réactionnel diffuse encore la lumière blanche. En revanche, à forte concentration ( $[\text{Ce}^{3+}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$ ), des agrégats millimétriques, composés de plus petits objets, sont formés en plus des objets nanométriques précédemment observés avant que le cristal n'apparaisse. Pendant l'injection des réactifs, on observe le passage d'agrégats micrométriques constitués d'objets nanométriques et non biréfringents (figure 2.1a, b). Pendant les quelques millisecondes suivant la coupure de l'injection, ces agrégats micrométriques se rassemblent en grands agrégats millimétriques qui deviennent rapidement biréfringents (figure 2.1c, d). Parallèlement, au bout d'une dizaine de secondes, un fond continu sombre apparaît dans le reste de la solution, puis s'éclaircit avec le temps tandis que des particules biréfringentes apparaissent (figure 2.1e, f, g). Après plusieurs centaines de secondes, les agrégats cessent d'évoluer et le fond du capillaire est couvert de particules biréfringentes de quelques micromètres dont la morphologie est caractéristique

de l'oxalate de cérium (figure 2.1h). Ces expériences mettent en évidence deux structures intermédiaires de la germination de l'oxalate de cérium : (i) une dispersion d'objets nanométriques non cristallins dispersés dans la solution, commune aux deux conditions testées et qui commencent à cristalliser au bout de quelques dizaines de secondes et (ii) des agrégats de petites structures non définies par la microscopie optique, qui cristallisent plus rapidement que la suspension de nanoparticules amorphes.

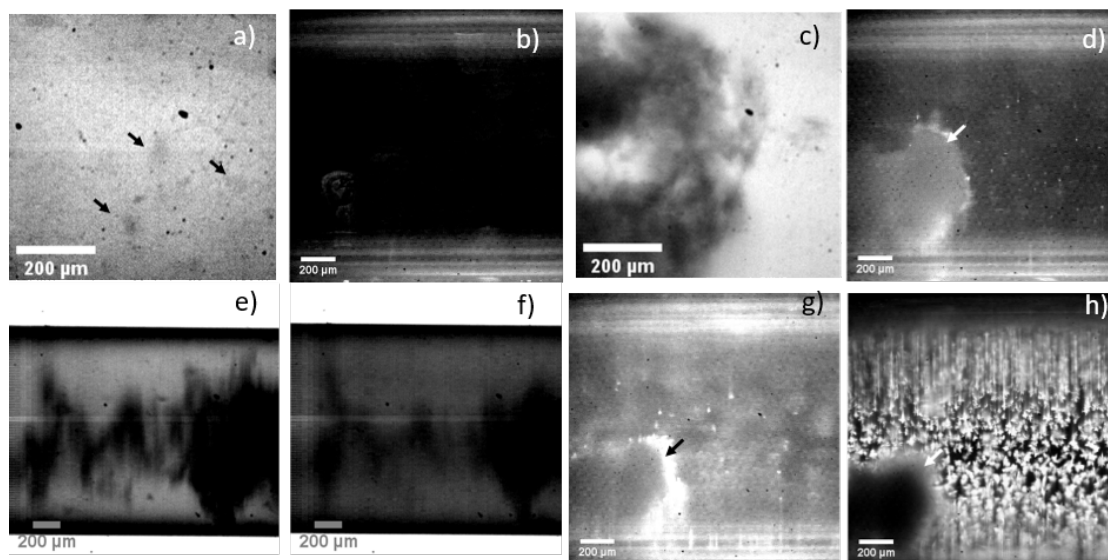


FIGURE 2.1 – Image de microscopie optique du milieu réactionnel en forte concentration ( $[Ce] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$ ) a) pendant l'injection des précurseurs (500 ms de temps de réaction), b) image polarisée et analysée 500 ms après l'injection des précurseurs, c) image en lumière non polarisée 16 ms après coupure de l'injection, d) image polarisée et analysée 2.3 ms après coupure de l'injection, e) image en lumière non polarisée  $\sim 5$  s après coupure de l'injection, f) image en lumière non polarisée  $\sim 20$  s après coupure de l'injection, g) image polarisée et analysée 20 s après coupure de l'injection et h) image polarisée et analysée  $\sim 10$  min après coupure de l'injection l'injection. Les flèches pointent des agrégats formés dès l'injection des réactifs.

Le fond continu apparaissant à forte concentration est attribué au grossissement des objets nanométriques en suspension, observés à faible concentration. Lorsque les objets constituant la suspension grandissent, de plus en plus de lumière est réfléchi, ce qui est à l'origine de l'assombrissement du mélange réactionnel. En parallèle, des particules cristallines biréfringentes apparaissent en dehors des agrégats, en consommant cette suspension. Les particules cristallines grandissent rapidement vers des tailles micrométriques, et sédimentent dans le capillaire. La suspension homogène devient alors moins dense et le fond finit par s'éclaircir. Le fond sombre continu apparaissant dans les synthèses à forte concentration peut alors être attribué à la suspension de particules nanométriques observée à faible concentration, qui grandit plus rapidement et en étant plus dense dans le mélange réactionnel à  $[Ce^{3+}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$  que dans le mélange réactionnel à  $[Ce^{3+}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Les observations de microscopie optique permettent donc de conclure que la morphologie des états intermédiaires à l'échelle micrométrique dépend de la composition du milieu réactionnel avec (i) à faible concentration, formation d'une suspension d'objets nanométriques dispersés dans la solution et (ii) à forte concentration, formation d'agrégats millimétriques composés d'objets fins en plus d'une suspension d'objets nanométriques dispersés autour des agrégats.

Même si la microscopie optique a permis de distinguer deux évolutions distinctes vers la cristallisation, elle reste limitée pour la caractérisation des différents intermédiaires.

En effet, sa résolution est trop faible pour discriminer deux scénarios : (i) les agrégats détectés à forte concentration sont constitués des objets nanométriques identifiés à faible concentration et (ii) les agrégats à forte concentration sont de taille, composition chimique et propriétés physiques différentes des objets identifiés à faible concentration.

La microscopie optique est également limitée dans les analyses quantitatives qu'elle pourrait fournir : la largeur interne des capillaires étant grande (1 mm), tous les objets ne peuvent pas être repérés par des images avec un plan focal fixe (en biréfringence ou non). Enfin, des cristaux trop petits ne peuvent être repérés en biréfringence.

D'autres méthodes doivent être utilisées pour explorer les structures présentes dans le mélange réactionnel : la cryo-microscopie électronique en transmission (cryo-TEM, cryo Transmission Electron Microscopy) et la diffusion X aux grands et petits angles (SWAXS, Small and Wide Angles X-ray Scattering).

### 2.2.2 Confirmation de la nature distincte et amorphe des états intermédiaires

Ici, à l'aide de cryo-TEM et de l'étude des diagrammes de WAXS à 250 ms de réaction, nous démontrons que la cristallisation de l'oxalate de cérium implique deux états intermédiaires amorphes bien distincts : des nanoparticules amorphes solides à  $[\text{Ce}] < 10 \text{ mmol L}^{-1}$  et des gouttelettes de liquide riche en réactifs à  $[\text{Ce}] \geq 10 \text{ mmol L}^{-1}$ .

#### Méthodes

Afin d'observer le milieu réactionnel à des échelles de l'ordre de quelques nanomètres et aux temps de réaction les plus courts, de la cryo-TEM (section C.1.1) a été nécessaire. Les deux conditions analysées en microscopie optique ont été analysées avec cette technique :

- Condition dite de faible concentration :  $[\text{Ce}^{3+}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1.5 \text{ mmol L}^{-1}$ )
- Condition dite de forte concentration :  $[\text{Ce}^{3+}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 37.5 \text{ mmol L}^{-1}$ ).

Dans chaque cas, une gouttelette de  $\sim 5 \mu\text{L}$  a été prélevée en sortie du mélangeur millifluidique dans lequel les précurseurs ont été injectés à un débit total de  $1 \text{ mL s}^{-1}$ . Cette gouttelette a été déposée sur une grille de TEM, qui a été époncée et plongée dans un bain d'éthane liquide (section C.2), l'opération prenant au total  $\sim 5 \text{ s}$  (temps de vie supposé du milieu réactionnel à sa congélation). Les grilles ainsi congelées ont été observées en TEM à plusieurs angles afin d'approcher la structure 3D des intermédiaires (section C.4). Des spectres EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy, section C.1.2, section C.3), sensibles à la nature des espèces présentes sur une zone de l'ordre de  $1 \times 10^{-4} \text{ nm}^2$ , ont été enregistrés sur et en dehors des zones d'intérêt pour des énergies perdues allant de 80 eV à 600600 eV. Enfin, des cartographies EFTEM (Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy, section C.3) enregistrées aux énergies perdues du cérium, de l'azote et de l'oxygène ont été réalisées afin de déterminer les éléments présents dans les structures observées en TEM.

Les observations de cryo-TEM ont été complétées avec du SWAXS (section D.1) afin de tirer des conclusions plus quantitatives aux temps de réaction courts, ainsi que sur le degré de cristallinité des structures présentes. Le milieu réactionnel cristallisant en une dizaine de secondes, la diffusion X a dû être effectuée au synchrotron Soleil, sur la ligne SWING (section D.2), pour réduire le temps d'intégration de chaque diagramme. Un capillaire à section circulaire de 1.5 mm de diamètre placé devant le faisceau a été relié, grâce à des joints thermorétractables, à un mélangeur millifluidique (section A.2). Il a été utilisé pour suivre la formation de l'oxalate de cérium entre  $\sim 250 \text{ ms}$  (temps d'arrivée du milieu réactionnel devant le faisceau) et  $\sim 300 \text{ s}$ . 40 mL de précurseurs en conditions stœchiométriques et à des concentrations variant de  $[\text{Ce}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$  à  $[\text{Ce}] = 115 \text{ mmol L}^{-1}$  a été injecté à



un débit total de  $1 \text{ mL s}^{-1}$ . Pour chaque condition, 25 diagrammes WAXS, dont 3 pendant l'injection des précurseurs, ont été enregistrés, chacun pendant 8 s suivies de 4 s de pause, ainsi que 200 diagrammes SAXS (dont 26 pendant l'injection) pendant 1 s suivie de 0.5 s de pause. L'énergie du faisceau était de 16 keV dans chaque cas. Les images 2D obtenues après illumination des échantillons ont été intégrées grâce au logiciel Foxtrot (fourni par la ligne SWING) et converties en fonction du vecteur de diffusion  $\vec{q}$  défini selon :

$$q = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (2.1)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau incident et  $\theta$  l'angle entre la direction de propagation du faisceau incident et la direction de propagation d'un faisceau diffusé. Les diagrammes obtenus ont ensuite été soustraits d'un diagramme de l'eau (solvant de la réaction de cristallisation) et normalisés en intensité absolue (section D.4).

### Morphologie et structure atomique des deux états intermédiaires

La cryo-TEM a mis en évidence deux types de structures différentes présentes à des temps de réaction courts : une probablement solide à  $[\text{Ce}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$  et une liquide à  $[\text{Ce}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$ . Ainsi, pour la plus faible concentration, on observe des nanoparticules sphériques de diamètre variant entre 20 et 100 nm, dispersées sur la plaque de carbone (figure 2.2a-c et figure 2.3). Pour la plus forte concentration, une dispersion relativement homogène d'objets plutôt sphériques est présente au-dessus de la plaque de carbone. De plus, ces objets forment des structures particulières : lorsqu'ils sont isolés, ils gardent une forme sphérique lisse (de diamètre variant de 20 à 200 nm), mais deux objets en contact présentent une forme courbe caractéristique d'un ménisque les reliant (figure 2.2e-g et figure 2.4). Ces formes particulières sont typiques d'un liquide. Les objets prenant cette forme ont donc été attribués à des gouttelettes de liquide. Les objets formés dans les deux conditions de réactions contiennent les ions cérium, comme l'atteste le pic à 110 eV détecté en EELS (figure 2.2d et h, section C.3) et les zones brillantes, aux emplacements des objets sur les cartographies EFTEM au seuil d'ionisation  $N_{(4,5)}$  du cérium (figure 2.5a, b et e, f). Les structures formées aux deux conditions contiennent également de l'oxygène (pouvant provenir d'eau structurale ou d'ions  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ), comme l'attestent à la fois le pic à 532 eV dans les spectres EELS et le contraste des cartographies EFTEM au seuil d'ionisation de l'oxygène (figure 2.5a, c et e, g). Enfin, aucune signature de l'azote n'a été trouvée, ni dans les structures ni en dehors comme l'illustrent l'absence de pic à 402 eV dans les spectres EELS et l'absence de contraste en EFTEM (figure 2.5a, d). Il n'est donc pas possible de conclure sur la localisation des ions nitrates, qui ont pu être simplement sublimés. Ces expériences démontrent que, environ 5 s après le mélange des réactifs, les ions  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  (et/ou de l'eau) sont rassemblés dans deux types de structures : (i) à  $[\text{Ce}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ , des nanoparticules sphériques et (ii) à  $[\text{Ce}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$ , des gouttelettes de liquide riche en réactifs.

Différencier les objets présents à faible et à forte concentration en se basant uniquement sur des études morphologiques peut sembler insuffisant, une étude complémentaire en WAXS a donc été menée pour mieux qualifier ces objets et confirmer la nature distincte des deux intermédiaires amorphes. Les diagrammes WAXS enregistrés pendant l'injection (temps de réaction de 250 ms) de précurseurs à faible et forte concentration présentent deux signaux caractéristiques larges, à  $q = 1.2 \text{ \AA}^{-1}$  et  $q = 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ , et aucun pic de Bragg (figure 2.6a, b). L'évolution au cours du temps de ces signaux WAXS a été étudiée en considérant la différence des diagrammes enregistrés après injection avec la moyenne de ceux enregistrés pendant l'injection  $\Delta I(q, t) = I(q, t) - I(q, 250 \text{ ms})$ , ce qui permet de mieux marquer les variations des signaux caractéristiques au cours du temps. Cette différence met en évidence une décroissance des signaux larges dans les deux conditions testées ( $\Delta I < 0$

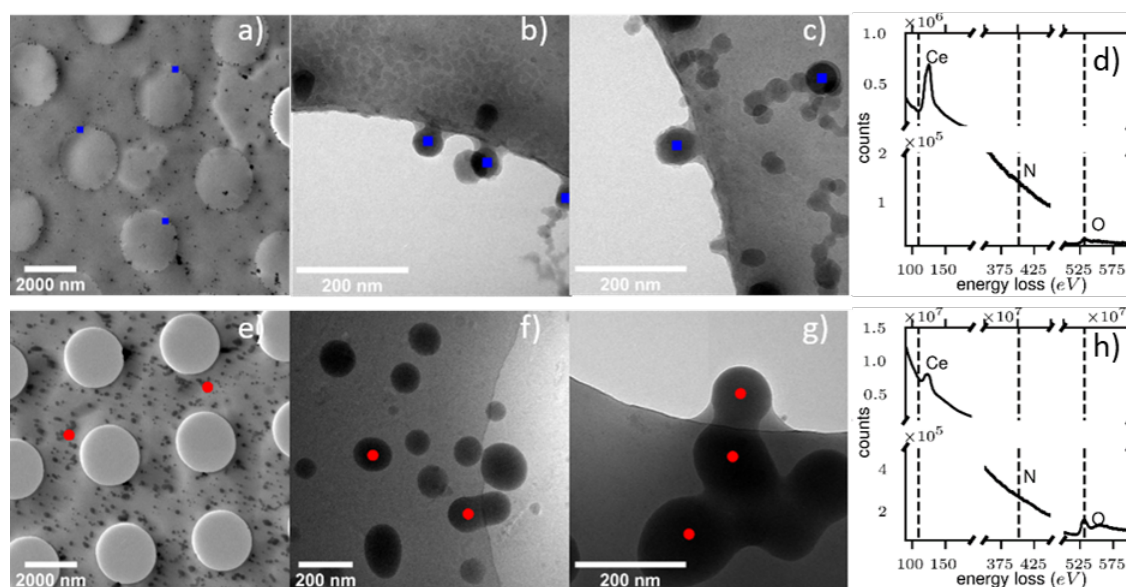


FIGURE 2.2 – Cryo-TEM et EELS de mélanges réactionnels de nitrate de cérium et d'acide oxalique a)-d)  $[Ce] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$  et 5 s après mélange ; e)-h)  $[Ce] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$  et 5 s après mélange. Les carrés bleus sont placés sur des nanoparticules amorphes et les ronds rouges, sur des gouttelettes de liquide.

à  $q \sim 1.2 \text{ \AA}^{-1}$  et  $q \sim 1.8 \text{ \AA}^{-1}$  en forte concentration, uniquement à  $q \sim 1.8 \text{ \AA}^{-1}$  en faible concentration), accompagnée d'une croissance des pics de Bragg.

Ces observations amènent à trois conclusions sur les structures présentes aux temps courts. Tout d'abord, les intermédiaires à  $[Ce] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$  et à  $[Ce] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$  sont amorphes, puisqu'aucun pic de Bragg n'est observé sur les diagrammes à l'injection. Les objets nanométriques observés en cryo-TEM à faible et forte concentrations sont de nature différente puisque leurs signaux caractéristiques sont à des  $q$  différents : entre  $1.5 \text{ \AA}^{-1}$  et  $2.0 \text{ \AA}^{-1}$  pour les nanoparticules et entre  $0.6 \text{ \AA}^{-1}$  et  $1.4 \text{ \AA}^{-1}$  pour le liquide riche en réactifs. Le signal des nanoparticules, à des  $q$  plus élevés que le signal du liquide, est symptomatique d'une plus faible distance entre les ions de cérium dans ces structures ( $\sim 4 \text{ \AA}$ ) que dans le liquide ( $\sim 5 \text{ \AA}$ ). Ces deux structures sont donc bien distinctes : il n'existe pas de continuum de structure entre les espèces formées en régime dilué ( $1 \text{ mmol L}^{-1} \leq [Ce] \leq 2.5 \text{ mmol L}^{-1}$ ) et en régime concentré ( $12.5 \text{ mmol L}^{-1} \leq [Ce] \leq 115 \text{ mmol L}^{-1}$ ) dont les signaux caractéristiques restent localisés dans la même zone de  $q$  (figure 2.6c, d).

Enfin, ces intermédiaires sont bien impliqués dans la cristallisation de l'oxalate de cérium puisque leurs signaux caractéristiques diminuent pendant l'augmentation des pics de Bragg. De plus, il n'y a pas de corrélation entre les évolutions des signaux caractéristiques des deux intermédiaires amorphes, ce qui confirme qu'ils sont indépendants, l'un ne provenant pas de la transformation de l'autre (figure 2.7).

### Enseignement des caractérisations aux temps courts

La germination de l'oxalate de cérium passe donc par au moins deux états intermédiaires amorphes de nature différente et dont la formation dépend de la concentration en réactifs du milieu réactionnel : (i) des nanoparticules amorphes en régime dit "dilué" ( $1 \text{ mmol L}^{-1} \leq [Ce] \leq 2.5 \text{ mmol L}^{-1}$ ) et (ii) du liquide riche en réactifs en régime dit "concentré" ( $12.5 \text{ mmol L}^{-1} \leq [Ce] \leq 115 \text{ mmol L}^{-1}$ ).

De plus, en régime concentré, le liquide riche en réactifs coexiste avec des nanoparticules amorphes là où en régime dilué, seules les nanoparticules amorphes sont présentes. En

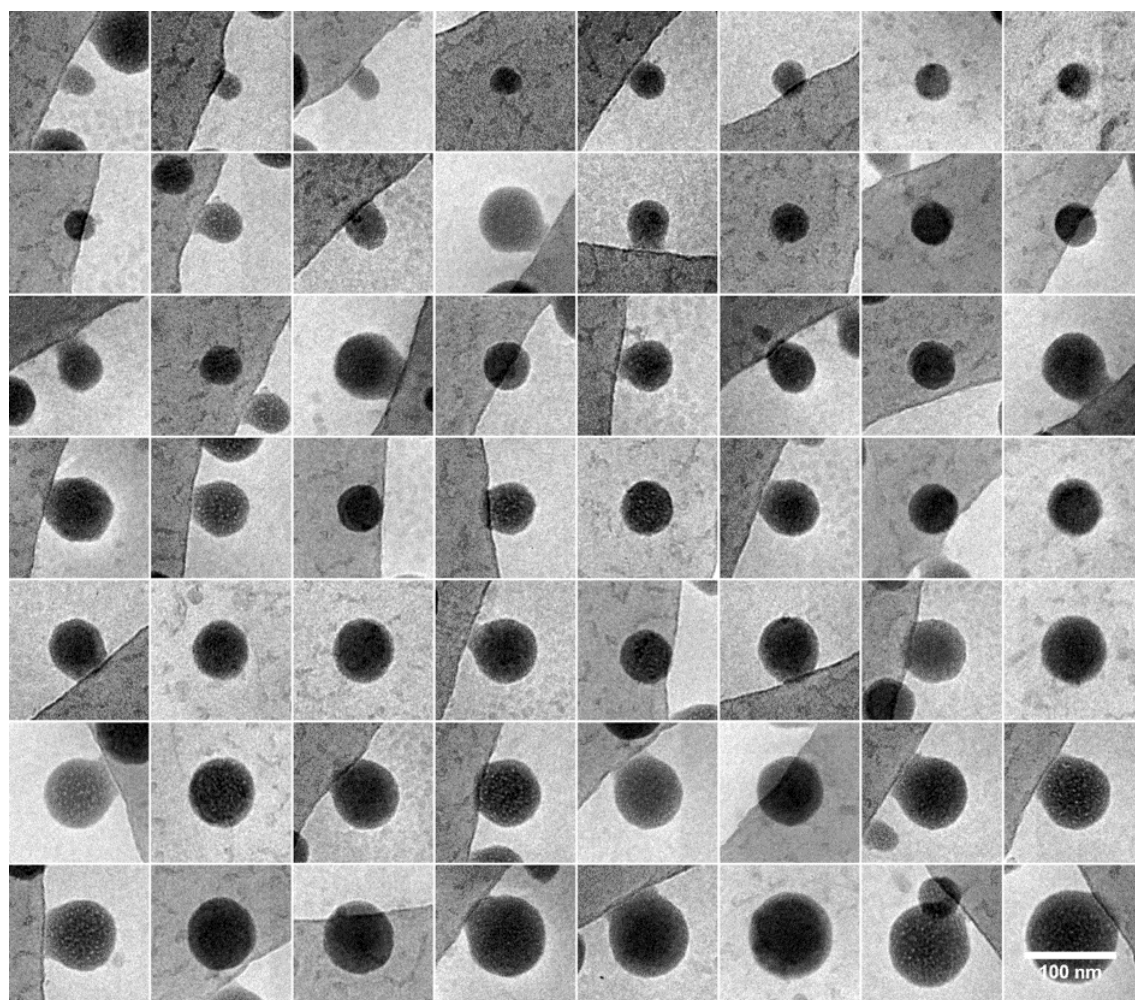


FIGURE 2.3 – Images cryo-TEM des objets synthétisés en faible concentration ( $[Ce] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ ) et congelés  $\sim 5 \text{ s}$  après le mélange des réactifs.

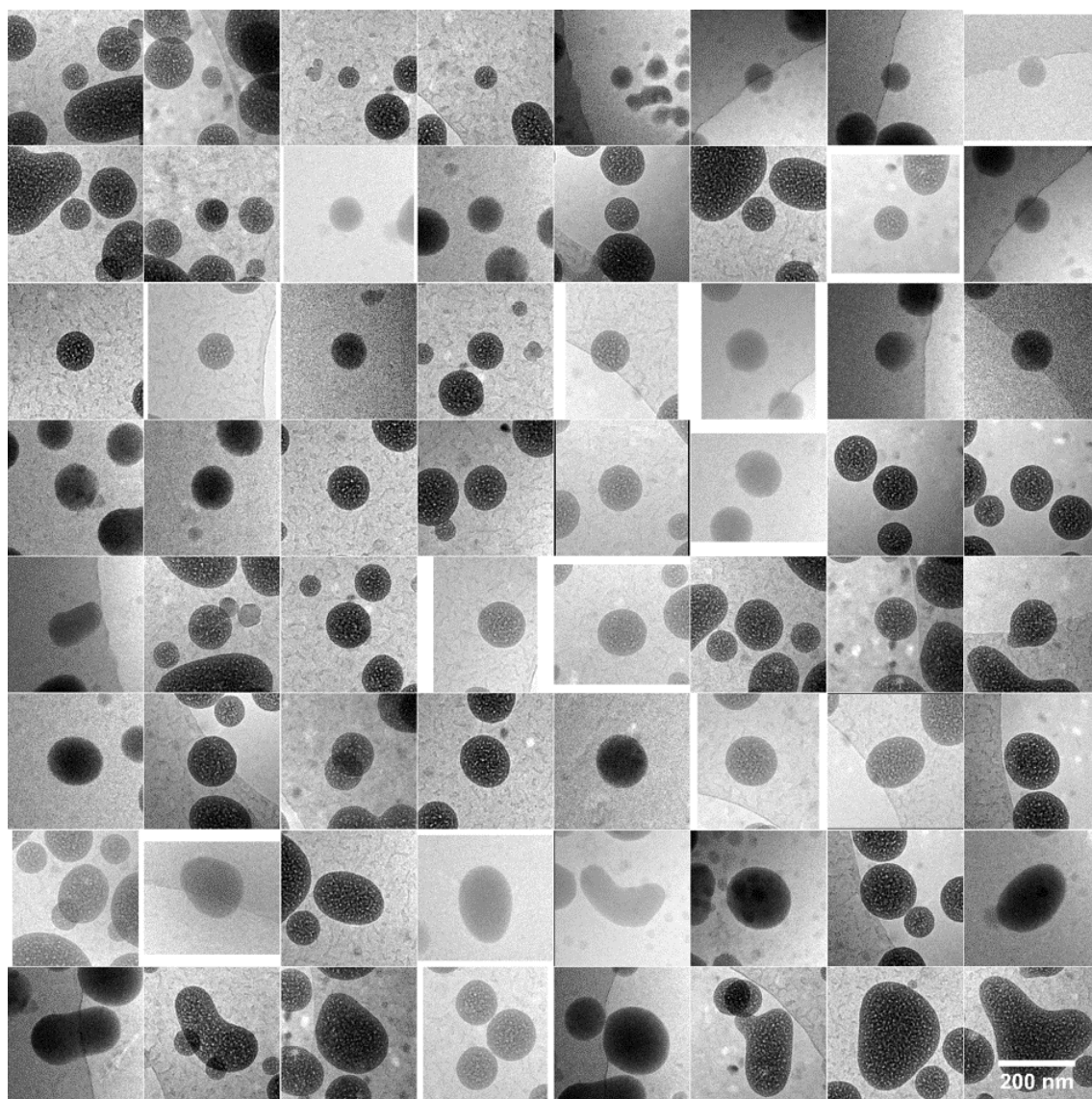


FIGURE 2.4 – Images cryo-TEM des objets synthétisés en forte concentration ( $[Ce] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$ ) et congelés  $\sim 5 \text{ s}$  après le mélange des réactifs.

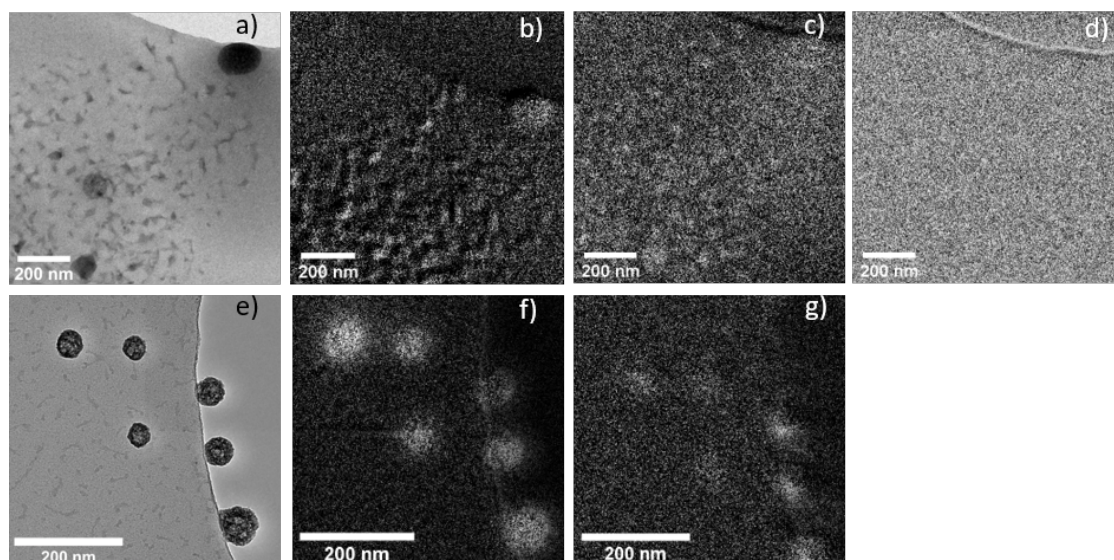


FIGURE 2.5 – a) Image cryo-TEM et b), c), d) EFTEM d'un mélange réactionnel à  $[\text{Ce}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$  congelé 5 s après mélange des réactifs. b) EFTEM au seuil de ionisation  $N_{4,5}$  du cérium (110 eV), c) EFTEM au seuil de ionisation  $K$  de l'oxygène (532 eV) et d) EFTEM au seuil de ionisation  $K$  de l'azote (402 eV). e) Image cryo-TEM et f), g) EFTEM d'un mélange réactionnel à  $[\text{Ce}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$  congelé 5 s après mélange des réactifs. f) EFTEM au seuil de ionisation  $N_{4,5}$  du cérium (110 eV) et g) EFTEM au seuil de ionisation  $K$  de l'oxygène (532 eV).

effet, le signal WAXS à 250 ms de la synthèse à  $[\text{Ce}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$  ne démontre pas clairement une signature des nanoparticules amorphes, mais la décroissance de ce signal entre  $q = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$  et  $q = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ , observée à partir de 24 s (figure 2.6), peut être associée à la consommation de nanoparticules amorphes. En revanche, aucune des structures observées sur les plaques de cryo-TEM des synthèses à  $[\text{Ce}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$  n'a été reliée à du liquide. Notons qu'un signal à  $q \sim 1.2 \text{ \AA}^{-1}$  apparaît lorsque la concentration du milieu réactionnel augmente (exemple à  $[\text{Ce}] = 2.5 \text{ mmol L}^{-1}$ , figure 2.6c) et pourrait être attribué à des gouttelettes de liquide. Ce signal n'a finalement pas été relié à la présence de liquide puisqu'il n'évolue pas au cours du temps, malgré (i) une augmentation des pics de Bragg, (ii) des changements importants des diagrammes SAXS et (iii) une décroissance du signal entre  $q = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$  et  $q = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ .

Il semble donc que la germination de l'oxalate de cérium passe par un seul état intermédiaire amorphe (nanoparticules, à l'origine de la diffusion de lumière blanche observée en microscopie optique) lorsqu'elle s'opère à faible concentration de cérium et par deux états intermédiaires amorphes distincts si la concentration en cérium est suffisamment élevée. Ces deux intermédiaires étant matérialisés par les agrégats (liquide riche en réactifs) et le fond continu (suspension de nanoparticules) observés en microscopie optique.

S'il a été possible de distinguer, grâce à cette étude, deux intermédiaires amorphes de nature différente et s'associant en objets de morphologies différentes (agrégats ou dispersion homogène), l'origine thermodynamique (phase métastable) ou cinétique des états intermédiaires (suspension de nanoparticules ou gouttelettes de liquide riche en réactifs) et leur composition n'est toujours pas résolue. La limite de concentration en réactif liée à l'apparition du liquide est encore mal définie, et la coexistence des deux intermédiaires, indiquée par un signal WAXS consommé au cours du temps, n'a pas pu être confirmée par des images de cryo-TEM, bien qu'il soit probable que certains objets de la figure 2.4 soient des nanoparticules et pas de gouttelettes de liquide. Cette étude structurale doit donc être

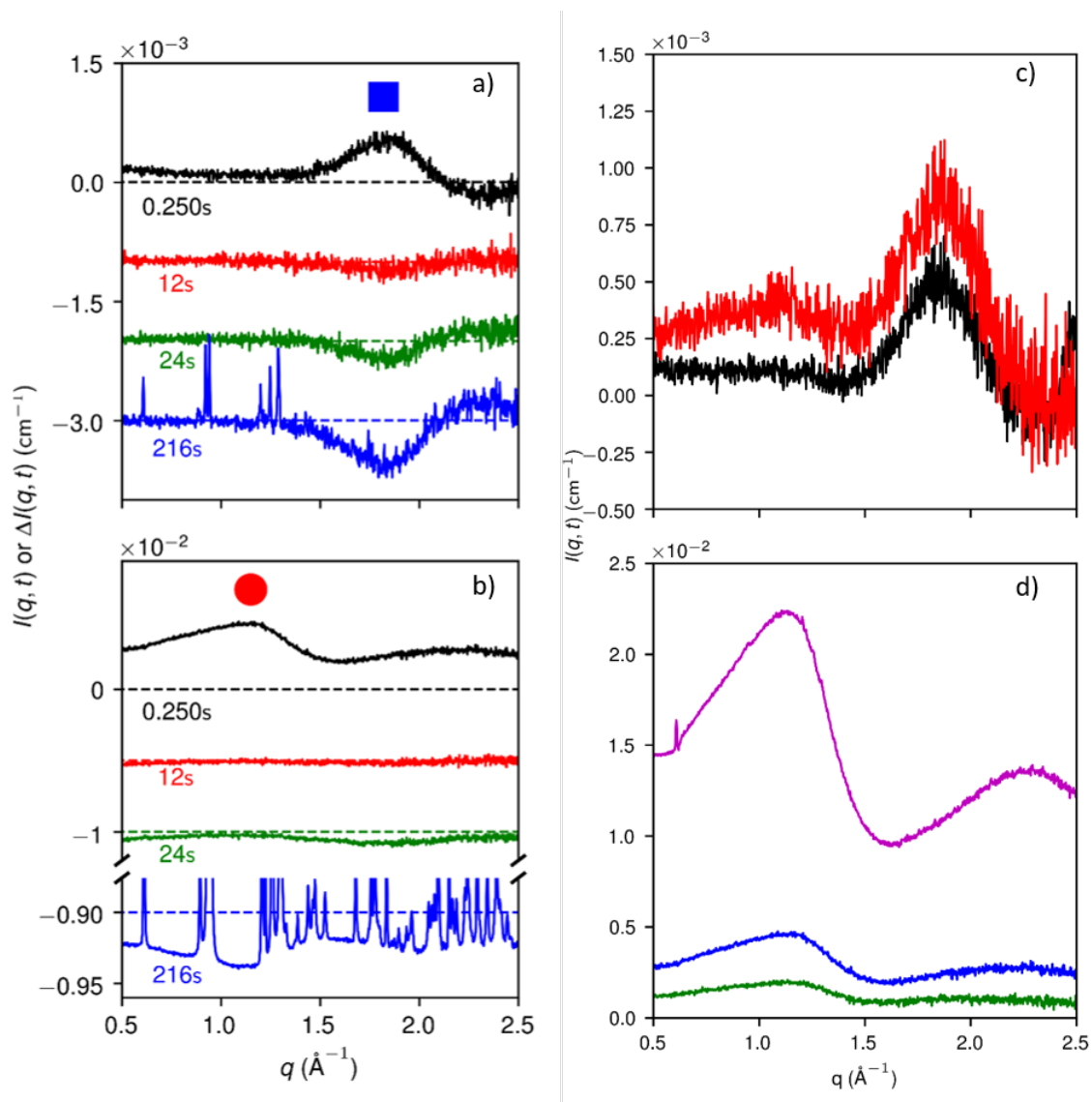


FIGURE 2.6 – Intensité diffusée  $I(q)$  dans la gamme du WAXS à 250 ms et différence d'intensité  $\Delta I(q, t) = I(q, t) - I(q, 250 \text{ ms})$  a) en faible concentration ( $[\text{Ce}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ ) et b) en forte concentration ( $[\text{Ce}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$ ). Carré bleu : signal attribué aux nanoparticules amorphes et rond rouge, attribué à la phase liquide riche en réactifs. Par soucis de clarté, les données WAXS ont été déplacées verticalement d'une valeur indiquée par les pointillés noir. Les diagrammes enregistrés au cours du temps ont été normalisés par la concentration sous le faisceau (section 2.4). Intensité diffusée sur la zone WAXS c) pour des mélanges réactionnels à  $[\text{Ce}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$  (—), et  $[\text{Ce}] = 2.5 \text{ mmol L}^{-1}$  (—) et d) pour des mélanges réactionnels à  $[\text{Ce}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$  (—),  $[\text{Ce}] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$  (—), et  $[\text{Ce}] = 115 \text{ mmol L}^{-1}$  (—).

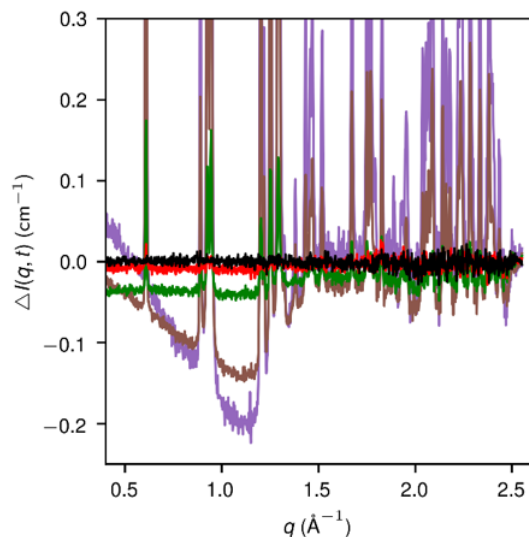


FIGURE 2.7 – Différence d’intensité diffusée  $\Delta I(q, t) = I(q, t) - I(q, 250 \text{ ms})$  dans la gamme du WAXS d’un mélange réactionnel à  $[\text{Ce}] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$  à 250 ms (—), 12 s (—), 24 s (—), 48 s (—) et 84 s (—).

complétée par une technique permettant de corrélérer les phases observées, notamment aux temps courts, à la concentration du milieu réactionnel.

## 2.3 Propriétés thermodynamiques des états intermédiaires amorphes

Les diagrammes de diffusion X peuvent être traités quantitativement pour approcher certaines propriétés des intermédiaires en fonction de la composition du mélange réactionnel (nature, composition ou solubilité). Nous avons déterminé à cet effet la quantité de photons diffusés par monomère  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$ , appelée pouvoir diffusant. Nous allons montrer que l’évolution du pouvoir diffusant avec la concentration du milieu réactionnel est compatible avec une description du système selon un équilibre ternaire métastable, impliquant la présence d’une seule phase métastable intermédiaire pour  $[\text{Ce}] \leq 10 \text{ mmol L}^{-1}$  et l’apparition d’une seconde phase métastable de pouvoir diffusant plus faible à de plus fortes concentrations.

### 2.3.1 Utilisation du théorème de l’invariant pour caractériser les états intermédiaires amorphes

Le pouvoir diffusant par cérium sera calculé en utilisant le théorème de l’invariant, qui permet lui-même de relier l’intensité diffusée par l’échantillon à la quantité et à la densité électronique des différentes phases présentes dans le milieu.<sup>46</sup> Ce théorème, provenant d’une propriété de la transformée de Fourier, lie l’intégration du signal entre  $q = 0$  et  $q \rightarrow \infty$  à la moyenne spatiale des fluctuations locales de longueur de diffusion  $\langle \eta^2 \rangle = \langle \rho^2 \rangle - \langle \rho \rangle^2$ . L’application de ce théorème dans un système isotrope composé de plusieurs phases permet d’exprimer l’intégrale du signal en fonction de la fraction volumique  $\phi_i$  et de la différence de densité de longueur de diffusion  $\Delta\rho_i$  entre les objets provoquant des phénomènes de diffusion et le milieu dans lequel ils sont dispersés :<sup>46</sup>

$$Q \equiv \int_0^\infty I(q, t) q^2 dq = 2\pi^2 \langle \eta^2 \rangle \sim 2\pi^2 \sum_i \phi_i \Delta\rho_i^2 \quad (2.2)$$

où l'approximation est valide dans des suspensions très diluées ( $\phi \leq 0.005$ ). La densité de longueur de diffusion peut s'exprimer selon (section D.1) :

$$\Delta\rho = l_t N_a \left( \frac{Zd}{M} - \frac{Z_{\text{H}_2\text{O}} d_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (2.3)$$

avec  $l_t$  la longueur de diffusion de l'électron et  $N_a$  le nombre d'Avogadro.  $Z_i$ ,  $d_i$  et  $M_i$  sont respectivement le nombre d'électrons, la densité et la masse molaire de l'espèce  $i$ . Le calcul de l'invariant donne donc des informations à la fois sur la quantité (le volume total) et la nature des objets diffusant, grâce à sa dépendance avec la différence de longueur de diffusion, sous réserve d'être capable d'estimer l'intégrale du signal dans l'équation 2.2, allant de 0 à l'infini.

Les diagrammes SAXS ont été enregistrés sur une gamme de  $q$  allant de  $2 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  à  $2.5 \text{ \AA}^{-1}$  et doivent donc être extrapolés pour  $q \rightarrow 0$  et  $q \rightarrow \infty$  afin de calculer l'invariant. Cependant, seules les contributions des intermédiaires doivent entrer dans l'intégrale de l'invariant. Cette contribution doit donc être isolée précautionneusement des diagrammes SAXS avant tout ajustement de modèle sur les données.

Les mélanges réactionnels dits en condition "diluée" ( $[\text{Ce}] \leq 2.5 \text{ mmol L}^{-1}$ ) présentent les caractéristiques suivantes (figure 2.8a) : un plateau suivi d'un épaulement vers  $q \sim 1 - 2 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  (Guinier), une seconde oscillation à  $q \sim 4 - 5 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ , puis une décroissance en  $q^{-4}$  qui rejoint rapidement un plateau, atteint à  $q = 6 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ . À ces concentrations, une composante croît pour  $q < 7 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  pendant l'injection. Or durant l'injection, le temps de réaction est constant fixé à (250 ms). Les diagrammes SAXS ne devraient donc pas évoluer. L'origine de cette croissance aux petits angles doit être déterminée avant d'évaluer correctement l'invariant.

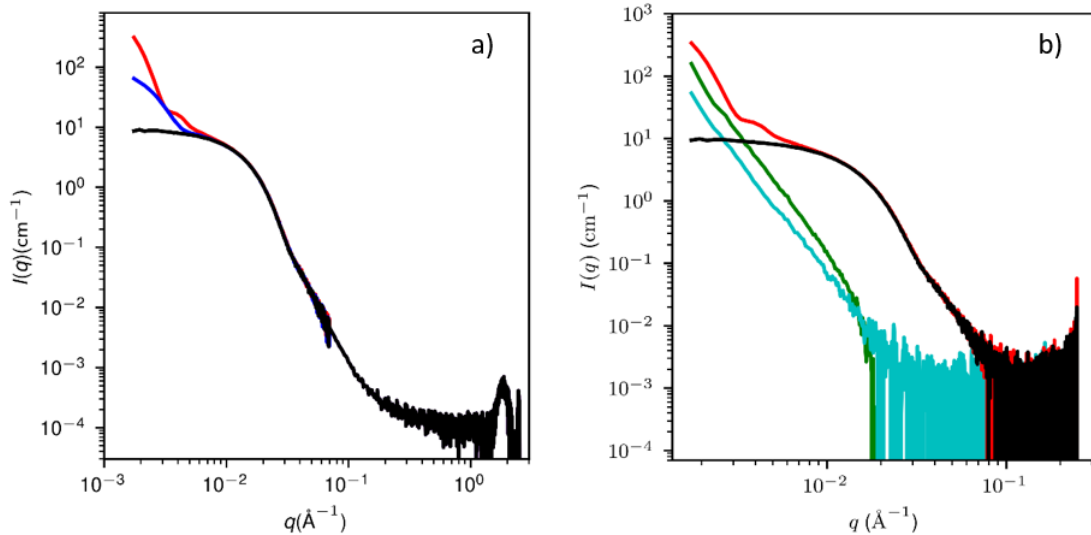


FIGURE 2.8 – a) Diagrammes de diffusion à 250 ms de mélanges réactionnels a) à  $[\text{Ce}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ , premier diagramme enregistré pendant l'injection des réactifs (—), 8<sup>ème</sup> diagramme enregistré pendant l'injection, 13.5s après qu'elle ait débuté (—), et dernier diagramme enregistré pendant l'injection 30s après qu'elle ait débuté (—); et b) diagrammes SAXS enregistrés pendant l'injection des précurseurs (—) et (—), et pendant le rinçage d'un mélange réactionnel vieux de  $\sim 600 \text{ s}$ ,  $\sim 3 \text{ s}$  après le début du rinçage (—), et  $\sim 36 \text{ s}$  après le début du rinçage (—).

La croissance du signal SAXS à faible concentration est attribuée à du collage de nanoparticules amorphes sur les parois du capillaire. Pour le vérifier, une étape de rinçage



avec de l'eau milli-Q (débit de  $1 \text{ mL s}^{-1}$ ), pendant laquelle des diagrammes de diffusion sont enregistrés, a été réalisée après certaines expériences, dans l'objectif d'éliminer rapidement les objets non attachés au capillaire (le mélange réactionnel est remplacé par de l'eau sous le faisceau en 250 ms), en ne laissant sous le faisceau que les objets potentiellement attachés aux parois. Dans ces expériences, un signal d'objets de grande taille est encore présent 3 s après le début du rinçage et diminue lentement en intensité pendant le rinçage (figure 2.8b). Cela confirme qu'en fin de réaction, des objets de grande taille sont bien attachés aux parois du capillaire. La croissance du signal SAXS pendant l'injection des réactifs (temps de réaction constant à 250 s) est donc bien imputable au collage de particules sur les parois du capillaire, attestées en fin de réaction lors des rinçages. Ces particules n'étant pas caractéristiques du mélange réactionnel après 250 ms de réaction, il faut donc estimer dans quelle mesure elles influent sur le calcul de l'invariant avant de l'exploiter.

Deux cas limites ont alors été considérés. Aux grands angles (pour  $q > 1 \times 10^{-1}$ ), chaque diagramme pris pendant l'injection a été extrapolé en suivant une pente en  $q^{-4}$  (loi de Porod caractéristique d'un dépôt supposé homogène) et aux petits angles (pour  $q < 1 \times 10^{-3}$ ), chaque diagramme a été évalué successivement avec les constructions suivantes :

1. un plateau dont la valeur est égale à l'intensité  $I(q < 2 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1})$  des points aux plus petits  $q$  mesurés expérimentalement (figure 2.9a). On considère alors que le plateau de Guinier de particules sphériques est atteint.
2. Une pente en  $q^x$  où  $x$  est obtenu grâce à la pente mesurée expérimentalement entre  $q = 1 \times 10^{-3}$  et  $q = 2,5 \times 10^{-3}$  (figure 2.9b). On considère alors un facteur de structure sans taille de coupure (structure de taille infinie).

L'intégrale de l'invariant (équation 2.2) est ainsi évaluée pour tous les diagrammes enregistrés pendant l'injection des réactifs.

Grâce à ces deux cas limites, nous montrons que le collage n'induit qu'une erreur négligeable sur le calcul de l'invariant lorsqu'il est effectué sur le premier diagramme SAXS enregistré pendant l'injection des réactifs. Avec la construction 1), le tracé de l'invariant en fonction du temps écoulé depuis le début de l'injection suit une évolution linéaire (figure 2.9c) à partir de laquelle est extrapolée une droite affine. Avec la construction 2), l'invariant suit d'abord une croissance linéaire jusqu'à  $\sim 15$  s puis sa croissance devient bien plus rapide (figure 2.9d). Dans ce traitement, l'extrapolation des diagrammes par une pente aux petits  $q$  finit par surestimer la croissance de l'invariant lorsqu'elle approche de  $q^2$ , pouvant alors faire diverger l'intégrale  $I(q)q^{-2}$  de l'équation 2.2. La croissance de l'invariant est alors extrapolée par une droite affine pour des temps  $< 15$  s après début d'injection. Avec ces deux constructions, la valeur de l'invariant est extrapolée à un temps d'injection nul, correspondant à un temps pour lequel aucun collage n'a pu avoir lieu. Pour toutes les conditions diluées ( $[\text{Ce}] \leq 2.5 \text{ mmol L}^{-1}$ ), la différence entre la valeur de l'invariant au temps d'injection nul et la valeur de l'invariant sur le premier diagramme enregistré pendant l'injection est  $\leq 0,5\%$ . Dans ce premier diagramme enregistré, le collage a donc une influence négligeable sur la valeur de l'invariant. Nous avons donc décidé de calculer l'invariant des conditions dites diluées ( $[\text{Ce}] \leq 2.5 \text{ mmol L}^{-1}$ ) à partir du premier diagramme enregistré pendant l'injection, sans autre correction.

Pour les mélanges réactionnels dits en conditions "concentrées" ( $[\text{Ce}] \geq 5 \text{ mmol L}^{-1}$ ), les diagrammes SWAXS sont sensiblement différents de ceux obtenus en conditions diluées (figure 2.10b). Ceux-ci ont les caractéristiques suivantes : une pente en  $\sim q^{-2}$  jusqu'à un premier épaulement vers  $q \sim 6 - 7 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ , suivi d'un second épaulement vers  $q \sim 1 - 2 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  continuant sur une pente en  $q^{-4}$ . Vers  $q \sim 2.5 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ , une troisième inflexion apparaît et rejoint un plateau atteint à  $q = 6 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$  (figure 2.10a). Le signal à  $q \sim 2.5 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$  correspond à une taille caractéristique de l'ordre du nanomètre et sort à une zone du diagramme où des facteurs de structure des ions peuvent apparaître. En effet, le diagramme WAXS d'une solution de nitrate de cérium à une concentration

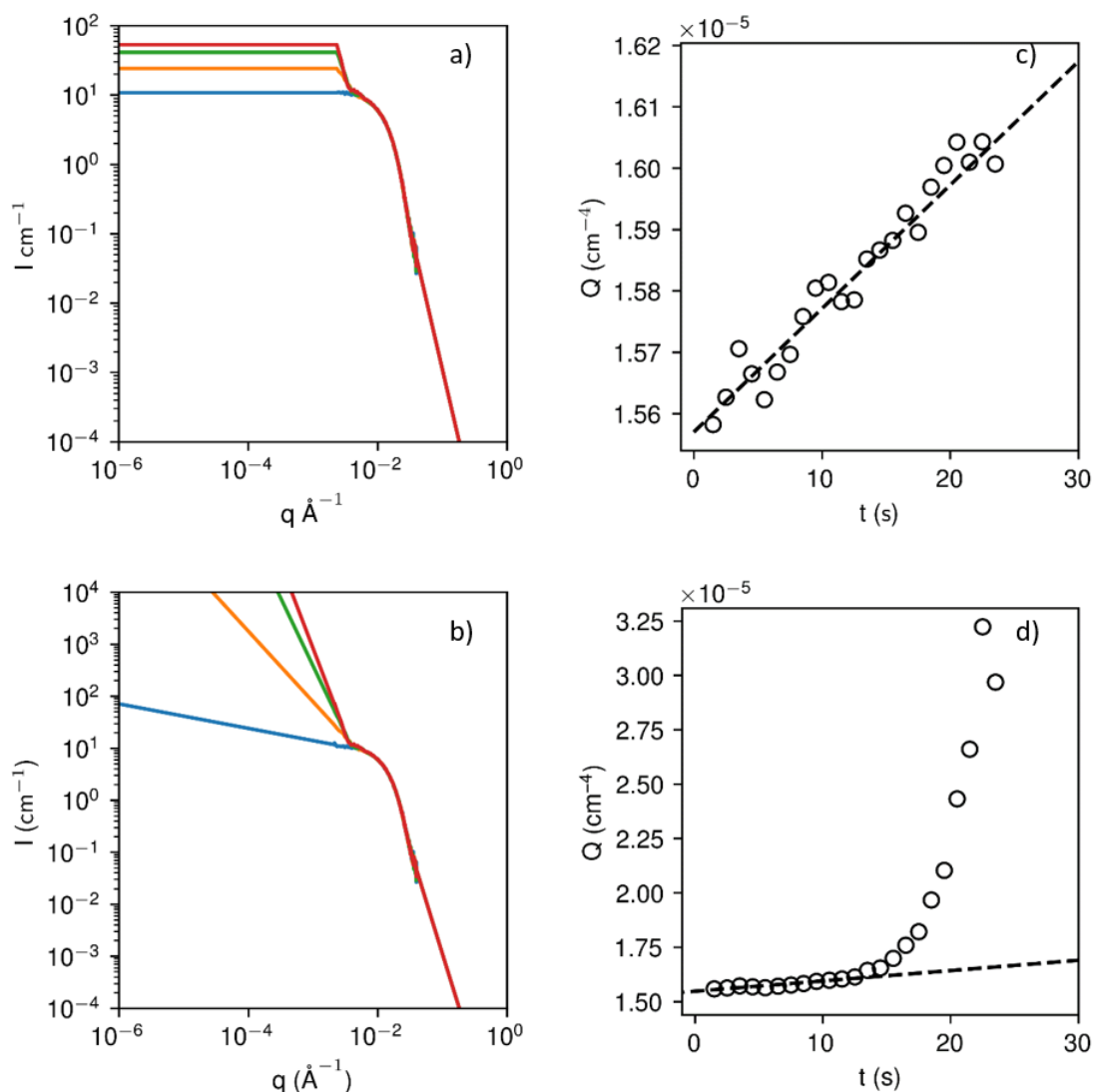


FIGURE 2.9 – Extrapolation de l'intensité diffusée au cours de l'injection des précurseur d'une synthèse à  $c_{ce} = 1 \text{ mmol L}^{-1}$  aux grands angles par une pente en  $q^{-4}$  et aux petits angles a) par un plateau à l'intensité du plus petit  $q$  mesuré et b) par une pente donnée par les intensités des petits  $q$  1.5 s (—), 10.5 s (—), 21 s (—), et 31.5 s (—) après le début de l'injection. Invariant évalué c) à partir des intégrations des signaux extrapolés en a) et d) à partir des signaux extrapolés en b).

$[\text{Ce}^{3+}] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$  présente un fort signal pour  $q \sim 2.5 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$  (figure 2.10b, section D.8). Le signal aux plus grands  $q$  des synthèses en conditions concentrées a donc été attribué à un facteur de structure des ions cérium en solution. Il ne fait alors pas partie du signal provoqué par les particules amorphes ou par les gouttelettes de liquide et ne doit donc pas être intégré pour évaluer l'invariant.

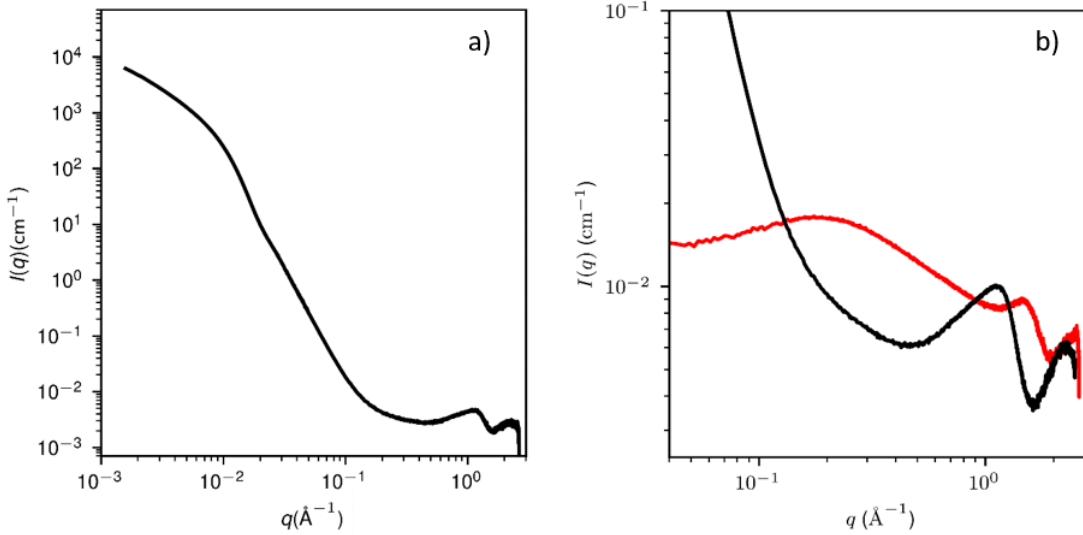


FIGURE 2.10 – a) diagramme de diffusion à 2250 ms de synthèses pour  $[\text{Ce}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$  et b) diagramme WAXS d’une synthèse à  $[\text{Ce}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$  à un temps de réaction de 250 ms (—) et d’une solution de cérium à  $[\text{Ce}] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$  (—).

Les signaux caractéristiques des intermédiaires ayant été sélectionnés en conditions diluées et concentrées, un modèle analytique pour les ajuster peut être proposé. Les échantillons ont été représentés par des distributions multimodales de sphères pouvant être agrégées (conditions concentrées) ou non (conditions diluées). Ainsi, l’oscillation aux plus petits angles est attribuée à une population de sphères de grande taille et la seconde oscillation, à la combinaison des signaux donnés par la population de grande taille et par une population de petite taille. En conditions concentrées, la pente aux petits angles a été représentée par l’agrégation de la population de particules de plus grande taille sous la forme d’une structure fractale de masse. Le modèle général utilisé pour ajuster les données SWAXS prend alors la forme :

$$I(q) = A_1 P_1(q, r_1, \sigma_1) S_1(q, r_1, \sigma_1) + A_2 P_2(q, r_2, \sigma_2) + I_{\text{inc}} \quad (2.4)$$

où les  $A_i = \bar{n}_i \Delta \rho_i^2$  sont des préfacteurs dépendant de la densité électronique des distributions  $i$  et de la concentration en particules  $\bar{n}_i$ , les  $P_i$  sont les facteurs de forme des  $i^{\text{ème}}$  distributions,  $S_1$  est le facteur de structure (fractale de masse) appliqué uniquement à la première distribution (et valant 1 dans les synthèses  $[\text{Ce}] \leq 2.5 \text{ mmol L}^{-1}$ ) et  $I_{\text{inc}}$  est une valeur constante de diffusion dépendant des états des ions dans le mélange. Des distributions gaussiennes de sphères repliées ont été utilisées pour calculer les deux facteurs de structure et recréer la population de particules dans les différents mélanges réactionnels (section D.5). Ce modèle a été ajusté sur les données SAXS en minimisant le  $\chi^2$  pondéré par les erreurs statistiques de mesure, avec un algorithme de Levenberg-Marquardt en utilisant un script Python.

Le modèle proposé par l’équation 2.4 permet d’aboutir à deux types de populations de sphères, selon le régime dans lequel est effectuée la synthèse. En conditions diluées, la plus grande distribution de sphères permet de compléter un excès de signal aux petits

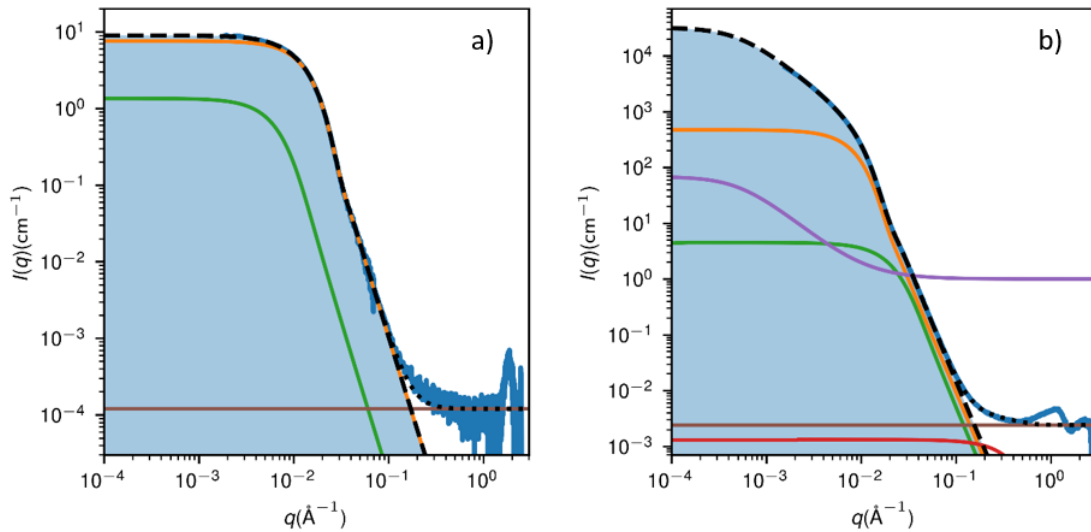


FIGURE 2.11 – Diagrammes de diffusion à 250 ms de synthèses à a)  $[Ce] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$  et b)  $[Ce] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$ . diagramme expérimental (—), modèles de sphère polydisperse suivant une distribution gaussienne repliée (—), (—) et (—), et modèle d’une structure fractale de masse (—), signal incohérent (—), modèle total ajusté sur les données (·····), et modèle intégré entre  $q = 0$  et  $q = +\infty$  pour calculer l’invariant  $Q$  (-----).

angles qu’une seule distribution de sphères n’est pas capable d’ajuster (figure 2.11a). La distribution totale résultant de l’ajustement du SWAXS prend la forme d’une gaussienne avec un surplus de particules de taille proche de  $0 \text{ \AA}$ , provenant de l’élimination des tailles négatives par l’utilisation d’une gaussienne repliée, et légèrement élargie vers les grandes tailles à la base du pic (figure 2.12a, b). Cet élargissement, négligeable à la concentration la plus faible ( $[Ce] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ ), devient plus important lorsque la concentration augmente. Les rayons obtenus en SAXS ( $< 20 \text{ nm}$ ) sont plus petits que les rayons moyens obtenus en cryo-TEM ( $\sim 30 \text{ nm}$ , figure 2.3). Malgré cette différence, les distributions obtenues en SAXS sont bien cohérentes avec la microscopie électronique puisque les observations de cryo-TEM ont été effectuées à des temps de réaction plus longs.

En condition de forte concentration, la population de particules de plus grande taille représente la majorité du signal de diffusion, mais un excès de photons diffusés à partir de  $q \sim 1 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  demande d’inclure une seconde distribution de sphères plus petites au modèle (figure 2.11b). La distribution résultante consiste en une large contribution de petites sphères ( $0 \text{ nm} < r < 10 \text{ nm}$ ) suivie d’un épaulement de sphères plus grandes ( $10 \text{ nm} < r < 30 \text{ nm}$ , figure 2.12c, d). La composante des grandes tailles de la distribution totale contient néanmoins la majorité du volume diffusant. Encore une fois, les rayons sont plus petits que ce qui est mesuré en cryo-TEM, mais ne sont pas incohérents puisqu’obtenus à des temps plus courts. En outre, des objets de petite taille ( $\sim 10 \text{ nm}$  de rayon) ont été trouvés dans les expériences de microscopie électronique et peuvent expliquer la distribution de petite taille en SAXS (section C.4). Le modèle proposé en équation 2.4 a donc été jugé correct pour la modélisation des diagrammes de diffusion et a été utilisé pour extrapoler les signaux à  $q \rightarrow 0$  et  $q \rightarrow +\infty$ .

Cependant, deux dernières précautions doivent être prises avant d’intégrer les diagrammes de diffusion. Aux grands angles, le terme dominant de l’équation 2.4 est  $I_{\text{inc}}$ . Ce terme provient de la diffusion des ions dans le mélange réactionnel (section D.8) et ne doit pas contribuer à la diffusion des particules amorphes ou des gouttelettes. Ce terme est alors ignoré dans le calcul de l’invariant, ne laissant que la composante de la décroissance en

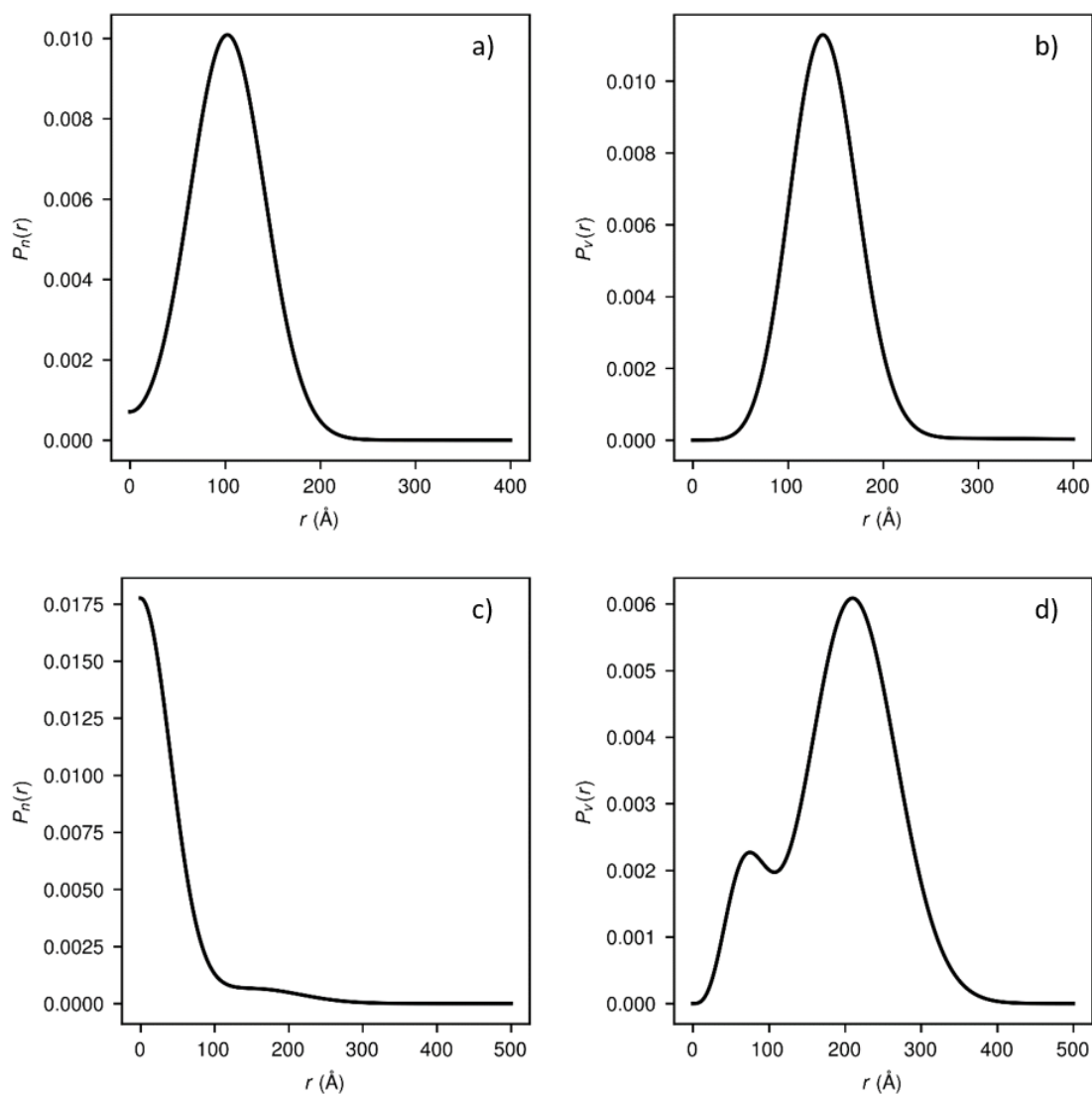


FIGURE 2.12 – Distributions de taille de particules ajustées sur les diagrammes SWAXS enregistré à 250 ms d'un mélange réactionnel à  $[Ce] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$  a) en nombre et b) en volume et d'un mélange réactionnel à  $[Ce] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$  c) en nombre et d) en volume.

$q^{-4}$  obtenue avec la distribution de sphères  $P_2(q, r, \sigma)$  dans les grands angles. Aux petits angles, sur les échantillons  $[\text{Ce}] \geq 5 \text{ mmol L}^{-1}$ , l'intensité diffusée est dominée par la fractale de masse dont la taille caractéristique (définie en [section D.5](#)) est inconnue puisqu'elle sort de la résolution de l'appareil. Cette taille a été fixée à 200 nm et a peu d'impact sur le calcul de l'invariant. En effet, l'invariant demande d'intégrer le produit  $I(q)q^{-2}$ , et le terme  $q^{-2}$  rend négligeable la contribution de la structure fractale à l'intégrale totale pour des  $q < 5 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ . Une fois la taille du facteur de structure fixée et le signal incohérent éliminé, le modèle peut être utilisé pour calculer l'invariant, comme présenté dans la [figure 2.11](#).

Grâce aux considérations précédentes, le pouvoir diffusant a été calculé pour des concentrations allant de  $[\text{Ce}^{3+}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$  à  $[\text{Ce}^{3+}] = 115 \text{ mmol L}^{-1}$ . Le pouvoir diffusant  $Q_{/\text{ce}}$  s'obtient simplement à partir de l'invariant :

$$Q_{/\text{ce}} = \frac{Q}{2\pi^2 [\text{Ce}]} \quad (2.5)$$

où, dans le cas des milieux réactionnels étudiés, la concentration en cérium dans le mélange réactionnel  $[\text{Ce}^{3+}]$  est égale à la concentration en monomère  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$   $[\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}] = [\text{Ce}]$  pouvant être formé. Le pouvoir diffusant, présenté en [figure 2.13](#), augmente tout d'abord rapidement jusqu'à approcher un plateau autour de  $[\text{Ce}] \sim 5 \text{ mmol L}^{-1}$ . Il diminue ensuite lentement sans atteindre de minimum. Ces évolutions non triviales du pouvoir diffusant peuvent être modélisées par l'apparition de phases métastables dans le milieu réactionnel.

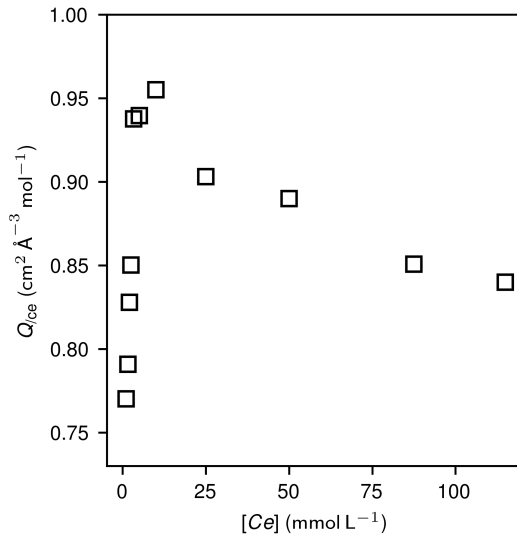


FIGURE 2.13 – Pouvoir diffusant mesuré expérimentalement en fonction de la concentration en monomère  $[\text{Ce}]$  du mélange réactionnel.

### 2.3.2 Compatibilité avec un équilibre métastable ternaire

Pour commencer, il est possible de vérifier si l'évolution du pouvoir diffusant est compatible ou non avec un déplacement dans un diagramme binaire métastable. En effet, l'apparition d'une phase intermédiaire liquide à une certaine concentration en réactifs dans le milieu a déjà été observée dans la précipitation de carbonate de calcium.<sup>38,47</sup> Dans ce système, deux phases intermédiaires ont été mises en évidence : des polymères thermodynamiquement stables et des nanogouttes d'une phase liquide riche en calcium et en carbonate.

Lorsque la solution est sursaturée en  $\text{CaCO}_3$ , la germination s'opère à partir de la réaction entre les polymères en solution. Lorsque la concentration en réactifs augmente, une limite binodale d'une nouvelle phase (liquide) est franchie et il a été proposé que seule cette phase se forme dans le mélange réactionnel, selon un mécanisme de germination-croissance ou une décomposition spinodale en fonction de la concentration.<sup>48-50</sup> Dans le cas de l'oxalate de cérium, nous avons observé la formation de nanoparticules amorphes à faible concentration et de gouttelettes de liquide riche en réactifs à forte concentration. Une première manière de traiter la germination de l'oxalate de cérium serait alors de la modéliser de la même manière que dans la littérature. Nous allons donc examiner un scénario où, en premier lieu, des nanoparticules amorphes sont formées par le passage d'une limite binodale, puis où, lorsque la concentration en cérium est suffisante, la limite de décomposition spinodale du liquide est passée et des gouttelettes de liquide riche en réactifs remplacent entièrement les nanoparticules amorphes (figure 2.14a).

Pour étudier l'effet d'un déplacement dans un diagramme binaire  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5} / \text{H}_2\text{O}$ , il faut tout d'abord chercher à exprimer le pouvoir diffusant en fonction de la fraction molaire totale en monomères  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$  (équivalente à la fraction molaire en cérium). Dans un système biphasique, composé donc de la phase amorphe d'une solution diluée, en faisant l'hypothèse que l'avancement de la réaction de formation de l'intermédiaire est total à 250 ms (section D.9), le pouvoir diffusant s'exprime en combinant l'équation 2.2 et l'équation 2.5 :

$$Q_{/ce} \equiv \frac{Q}{2\pi^2 [\text{Ce}^{3+}]} = \frac{V_a}{n^{\text{Ce}}} \Delta\rho_a^2 \quad (2.6)$$

où  $\phi_a = \frac{V_a}{V_{\text{tot}}} = \frac{V_a[\text{Ce}]}{n^{\text{Ce}}}$  est la fraction volumique de l'intermédiaire amorphe avec  $n^{\text{Ce}}$  la quantité totale de monomères  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$  dans le milieu. Pour exprimer le pouvoir diffusant en fonction de la fraction molaire en monomères, il faut donc développer la quantité totale de cérium  $n^{\text{Ce}}$ . En notant la quantité d'eau dans la phase  $i$   $n_{i=\{a,s\}}^h$ , la fraction molaire de monomère dans la phase  $i$  s'exprime selon :  $x_i = \frac{n_i^{\text{ce}}}{n_i^{\text{ce}} + n_i^h}$  et la quantité totale de cérium est donnée par la relation :

$$n^{\text{ce}} = x_a (n_a^{\text{ce}} + n_a^h) + x_s (n_s^{\text{ce}} + n_s^h) \quad (2.7)$$

Puisque le système est décrit par un diagramme binaire, la règle des leviers permet d'écrire une nouvelle relation entre les fractions molaires d'eau ou de monomères et les fractions molaires de chaque phase dans le milieu. En effet, une phase  $a$  apparaît dans la phase  $s$  lorsque la fraction molaire de  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$  dans l'eau devient suffisante. Lors de l'apparition de la phase  $a$ , le système devient biphasique et le théorème des leviers peut s'appliquer pour quantifier la fraction molaire de chaque phase en présence dans le mélange, étant donnée  $x$ , la fraction molaire totale de  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$  ( $x_s < x < x_a$ , figure 2.14a) :

$$f_s = \frac{x - x_s}{x_a - x_s} \quad (2.8)$$

$$f_a = \frac{x_a - x}{x_a - x_s} \quad (2.9)$$

où les  $f_i = \frac{n_i^{\text{ce}}}{n_a^{\text{ce}} + n_s^{\text{ce}}}$  sont les fractions molaires des phases  $i$  dans le milieu. Ces deux relations peuvent se réécrire sous la forme :

$$\frac{n_s^{\text{ce}} + n_s^h}{n_a^{\text{ce}} + n_a^h} = \frac{x_a - x}{x - x_s} \quad (2.10)$$

L'équation 2.10 permet alors d'éliminer les termes  $n_i^{\text{ce}}$  de l'équation 2.7, qui peut s'exprimer comme suit :

$$n^{\text{ce}} = (n_a^{\text{ce}} + n_a^h) \left( x_a + \frac{x_a - x}{x - x_s} x_s \right) \quad (2.11)$$

Sachant que, par définition,  $n_a^{\text{ce}} = x_a (n_a^{\text{ce}} + n_a^{\text{h}})$  l'équation 2.11 devient :

$$n_a^{\text{ce}} = n_a^{\text{ce}} \left( 1 + \frac{x_a - x}{x - x_s} \frac{x_s}{x_a} \right) \quad (2.12)$$

qui peut s'écrire sous la forme :

$$n_a^{\text{ce}} = n_a^{\text{ce}} \frac{x}{x_a} \frac{x_a - x_s}{x - x_s} \quad (2.13)$$

Enfin, en injectant l'équation 2.13 dans l'équation 2.6, on obtient l'expression du pouvoir diffusant avec la fraction molaire en monomères :

$$Q_{/ce} = \frac{V_a}{n_a^{\text{ce}}} \Delta\rho_a^2 \frac{x_a}{x_a - x_s} \left( 1 - \frac{x_s}{x} \right) \quad (2.14)$$

avec  $\frac{V_a}{n_a^{\text{ce}}} = v_a$  le volume total de phase a sur la quantité de monomères  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$  dans cette phase (correspondant à son volume molaire  $v_a$  dans le cas où a est défini par un seul monomère).

Cette expression du pouvoir diffusant en fonction de la fraction molaire  $x$  donne accès à plusieurs propriétés thermodynamiques d'un mélange binaire. Dans l'équation 2.14, la fraction molaire  $x_s$  est la fraction de monomères dans la solution diluée en équilibre avec un des deux intermédiaires. Cette fraction molaire répond donc à la définition de la solubilité de l'intermédiaire en question : lorsque  $x = x_s$ ,  $Q_{/ce} = 0$  puisque le milieu est une solution homogène. Le terme  $x_a$ , quant à lui, est la fraction de monomères dans l'intermédiaire. Il donne sa composition et lorsque  $x \rightarrow x_a$ ,  $Q_{/ce} \rightarrow v_a \Delta\rho_a^2$ . La vitesse à laquelle cette limite est atteinte dépend de  $x_s$  puisque lorsque  $x \gg x_s$ , alors le terme  $(1 - \frac{x_s}{x})$  tend vers 1.

D'après l'équation 2.14, l'équilibre binaire proposé en début de section est compatible avec les évolutions expérimentales du pouvoir diffusant jusqu'à l'apparition du liquide. Dans le cas que nous étudions, un déplacement dans le diagramme d'équilibre binaire (figure 2.14a) implique que le système soit d'abord dans la zone S où seule de la solution homogène de plus en plus riche en cérium est présente. Le pouvoir diffusant est alors nul. Puis, la limite de décomposition binodale (A) est passée et des nanoparticules amorphes sont formées dans le milieu. La fraction de monomère dans la solution et dans les nanoparticules amorphes est fixée et une augmentation de la fraction en monomère  $x$  implique une augmentation de la fraction en nanoparticules  $x_a$ . L'équation 2.14 peut alors être ajustée au pouvoir diffusant (figure 2.14b). Dans cet ajustement, le pouvoir diffusant augmente rapidement jusqu'à ce que  $x$  devienne grand devant  $x_s$  et que la majorité du cérium du système se trouve dans les nanoparticules amorphes. Le pouvoir diffusant augmente alors encore lentement vers une valeur limite  $v_a \Delta\rho_a^2$ . Dans un tel scénario, les nanoparticules amorphes auraient une solubilité de l'ordre de  $1 \times 10^{-1} \text{ mmol L}^{-1}$ . En outre, le volume molaire, la solubilité et la différence de densité de longueur de diffusion du cristal étant connus, l'équilibre binaire cristal-solution peut être traité par l'équation 2.14 (figure 2.14b) impliquant ainsi que la densité électronique des nanoparticules amorphes soit plus faible que celle du cristal. Un équilibre binaire peut alors correctement modéliser les évolutions de pouvoir diffusant lorsque seules les nanoparticules amorphes sont présentes dans la solution.

Cependant, à partir de  $[\text{Ce}] \sim 10 \text{ mmol L}^{-1}$ , un équilibre binaire n'est plus capable d'expliquer la décroissance du pouvoir diffusant. En effet, selon le scénario présenté en début de section, lorsque la limite de décomposition spinodale  $L$  est passée, aucune nanoparticule ne se forme dans le milieu mais seulement du liquide riche en réactifs qui correspond à un produit  $v_1 \Delta\rho_1^2 < v_a \Delta\rho_a^2$ . Dans ce cas, deux scénarios sont possibles : (i) la solubilité du liquide est très différente de celle des nanoparticules amorphes et proche de  $10 \text{ mmol L}^{-1}$ . Dans ce cas, dès que le liquide se forme, le pouvoir diffusant devrait brutalement diminuer,



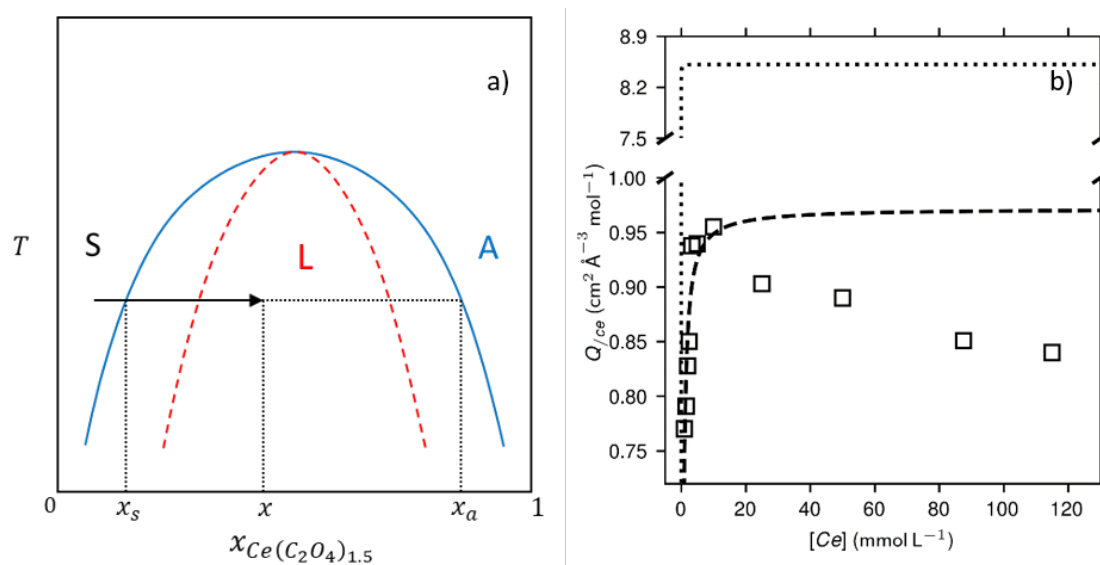


FIGURE 2.14 – a) Schéma d'un diagramme binaire représentant un mélange  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$  avec une température critique maximale. Limite de décomposition binodale (—), et limite de décomposition spinodale pour laquelle un liquide est formé (---). La flèche noire représente un déplacement dans le diagramme binaire en augmentant la concentration de  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$  : lors du passage de la limite binodale, le milieu se sépare en deux phases, une solution pauvre en réactifs de composition  $x_s$  et une phase amorphe de composition  $x_a$ . Lors du passage de la limite spinodale, seul le liquide est formé, avec la même composition  $x_a$  et la même composition de solution  $x_s$  que la phase amorphe, mais avec une structure potentiellement différente. b) ajustement d'un déplacement dans un diagramme binaire selon l'équation 2.14 des données de pouvoir diffusant (-----) et pouvoir diffusant attendu dans un cas théorique où toutes les particules apparaissant dans le solution sont cristallines (.....).

puis augmenter de manière continue jusqu'à une limite  $v_1\Delta\rho_1^2$ . Dans le scénario (ii), la solubilité du liquide est faible, très inférieure à  $10\text{ mmol L}^{-1}$ . Dans ce cas, puisque seul le liquide peut se former, le pouvoir diffusant devrait brutalement chuter vers un plateau valant  $v_1\Delta\rho_1^2$ . Aucun de ces scénarios n'est capable de modéliser la décroissance progressive du pouvoir diffusant (figure 2.14b). Les évolutions du pouvoir diffusant ne sont donc pas compatibles avec un déplacement dans un équilibre binaire métastable, comme déjà traité dans la littérature.

À l'inverse, la décroissance du pouvoir diffusant à partir de  $[\text{Ce}] \sim 10\text{ mmol L}^{-1}$  est compatible avec la coexistence de deux phases métastables et son évolution globale peut être modélisée par un déplacement dans un diagramme d'équilibre métastable ternaire. Cette décroissance peut être expliquée par un remplacement progressif des nanoparticules amorphes par le liquide. Le mélange réactionnel comporte donc trois phases, et, avec l'apparition d'une phase l (liquide), l'invariant présenté en équation 2.2 devient :

$$\frac{Q}{2\pi^2} = \phi_a\Delta\rho_a^2 + \phi_l\Delta\rho_l^2 \quad (2.15)$$

$$Q_{/ce} = \xi_a v_a \Delta\rho_a^2 + \xi_l v_l \Delta\rho_l^2 \quad (2.16)$$

où  $\xi_i = \frac{n_i^{ce}}{n^{ce}}$  est le rapport de la quantité de cérium dans la phase i et de la quantité totale de cérium dans le milieu et  $v_i = \frac{V_i}{n_i^{ce}}$  est le volume de phase i par atome de cérium dans cette phase (qui correspond au volume molaire si une mole de phase i comporte une mole de cérium). Cette équation permet d'expliquer qualitativement les évolutions de pouvoir diffusant dans les deux zones du diagramme :

- Entre 1 et  $10\text{ mmol L}^{-1}$ , le système est composé uniquement d'une solution diluée en monomères  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$  et de nanoparticules amorphes, sans liquide ( $\xi_l = 0$ , zone a+l du triangle en figure 2.15a). L'augmentation du pouvoir diffusant avec l'augmentation de concentration en monomères provient donc d'une augmentation du rendement thermodynamique de formation de l'amorphe  $\xi_a$  (et, mécaniquement, d'une diminution du rendement de formation de solution diluée  $\xi_s = 1 - (\xi_a + \xi_l)$ ).
- Entre 10 et  $115\text{ mmol L}^{-1}$ , le système est constitué d'une phase diluée, de nanoparticules amorphes et de liquide riche en réactifs (zone a+l+s de la figure 2.15a). La diminution du pouvoir diffusant peut s'expliquer par une diminution de  $\xi_a$  concomitante à l'augmentation du produit  $\xi_l$ .

Il y a donc un accord qualitatif entre le pouvoir diffusant et un déplacement dans un diagramme d'équilibre ternaire. Bien sûr, cet équilibre est métastable puisque du cristal commence à apparaître au bout de quelques secondes en consommant des intermédiaires amorphes ou liquides. L'accord qualitatif que nous observons peut devenir quantitatif avec l'ajout d'hypothèses sur la densité (et donc, sur la valeur des volumes molaires) et de son évolution avec les espèces entrant dans les phases en question (section D.10), comme le démontre l'ajustement proposé en figure 2.15b. Néanmoins, plusieurs scénarios sont possibles pour ajuster l'équation 2.16 au pouvoir diffusant. Celui-ci n'est donc pas suffisant pour créer un unique diagramme ternaire, bien qu'il soit cohérent avec ce scénario.

En conclusion, les données de diffusion X obtenues pour toutes les conditions sont cohérentes avec un système décrit par un diagramme ternaire. Dans ce diagramme, après le passage de la limite de solubilité, une première zone d'équilibre binaire entre des nanoparticules amorphes et une solution diluée (pour laquelle la composition des nanoparticules amorphes est fixée, mais pas celle de la solution) est traversée (en bleu sur la figure 2.15a), suivie d'une zone d'équilibre ternaire entre solution diluée, nanoparticules amorphes et gouttelettes de liquide dense en monomères (où les compositions de toutes les phases sont fixées, en rouge sur la figure 2.15a). Dans la littérature, des intermédiaires de la germination ont déjà été identifiés comme provenant d'une séparation de phase liquide-liquide

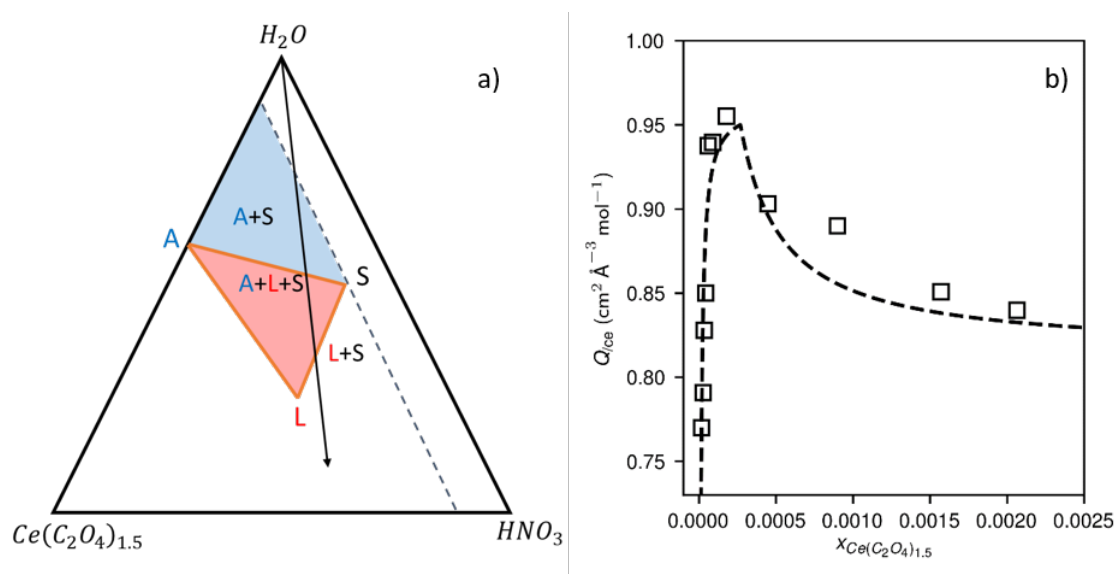


FIGURE 2.15 – a) schéma d'un diagramme ternaire compatible avec l'évolution du pouvoir diffusant. La flèche noire indique le déplacement dans ce diagramme avec l'augmentation de la concentration en précurseur : une première limite d'existence de phase est passée, avec apparition des nanoparticules amorphes (limite de solubilité de l'amorphe), puis une seconde limite (pour concentration  $[Ce] \sim 10 \text{ mmol L}$ ) avec apparition d'une troisième phase, le liquide riche en réactif. Les points A et L sont les compositions des phases liquides et amorphes, et le point S est la composition de la solution appauvrie lorsque le mélange se sépare en trois phases. Les tirets représentent la solubilité de l'amorphe. b) pouvoir diffusant mesuré expérimentalement en fonction de la composition du mélange réactionnel ( $\square$ ), et représente le pouvoir diffusant calculé par un déplacement dans un diagramme ternaire en fixant  $v_a = 500 \text{ \AA}^3$  et  $v_l = 800 \text{ \AA}^3$  (-----).

(LLPS), notamment dans la cristallisation du carbonate de calcium, où le premier intermédiaire formé semble être un liquide qui se transforme en différents types de nanoparticules amorphes.<sup>48,49,51</sup> De façon remarquable, les nanoparticules amorphes ne proviennent pas d'un liquide dense dans la précipitation d'oxalate de cérium. Celles-ci apparaissent pour des concentrations plus faibles que celles où le liquide est détecté et la diminution du signal des gouttelettes de liquide n'est pas accompagnée d'une augmentation du signal des nanoparticules amorphes. En outre, le fond continu détecté en microscopie optique à une concentration  $[\text{Ce}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$ , attribué aux nanoparticules amorphes, ne semble pas devenir plus prononcé en consommant les agrégats millimétriques, attribués à la phase liquide. Enfin, les signaux des nanoparticules amorphes et du liquide diminuent en intensité pendant que les pics de Bragg augmentent, les deux structures peuvent donc être à l'origine de la cristallisation. Nous mettons alors en évidence deux différences entre le mécanisme de germination non classique de l'oxalate de cérium et ceux proposés dans la littérature pour le carbonate de calcium :

- Le liquide riche en réactifs n'est pas nécessairement converti en particules amorphes, qui serait la seule espèce à cristalliser ;
- Dans certaines conditions, la germination cristalline peut se dérouler à partir d'un équilibre métastable ternaire entre solution, amorphe et liquide. Chacune des deux phases intermédiaires peut alors être à l'origine de la cristallisation.

La germination de l'oxalate de cérium implique donc deux phases intermédiaires pouvant être décrites par un diagramme d'équilibre métastable ternaire et impliquant la coexistence de trois phases à partir de  $[\text{Ce}] \sim 10 \text{ mmol L}^{-1}$  : une solution pauvre en réactifs, un liquide riche en réactifs et des nanoparticules amorphes. L'impact de ces deux types de phases intermédiaires sur les mécanismes de germination reste néanmoins à déterminer.

## 2.4 Impact des intermédiaires sur la cristallisation

La germination de l'oxalate de cérium se produit à partir de deux intermédiaires distincts, les nanoparticules amorphes et les gouttelettes de liquide riche en réactifs, qui impactent le déroulement de la cristallisation. Ici, nous allons attribuer une cinétique de formation du volume cristallin à chacune des phases intermédiaires. Pour ce faire, nous allons profiter des hétérogénéités du mélange réactionnel en conditions concentrées ( $[\text{Ce}] > 10 \text{ mmol L}^{-1}$ ). En effet, dans ces conditions, des agrégats se forment et deviennent rapidement millimétriques (figure 2.1). Puisque ces agrégats ne sont présents qu'en conditions concentrées, et que le liquide ne coexiste avec des nanoparticules amorphes que dans ces conditions, les agrégats ont été attribués à la phase liquide. Or, le liquide est riche en cérium (figure 2.5), les agrégats sont donc des espèces particulièrement concentrées en cérium. Le passage d'un grand agrégat sous le faisceau induit alors une diminution de la transmission de l'échantillon (figure 2.16a). Ainsi, lorsque la transmission est basse, la fraction de liquide sous le faisceau est forte, et lorsqu'elle est haute, cette fraction est faible (voire nulle). Il suffit donc de corréler la transmission à la quantité de cristal, donnée par l'intégration des pics de Bragg, pour distinguer qualitativement des cinétiques de cristallisation au sein et en dehors du liquide dense (figure 2.16b, section 3.3).

Ainsi, l'étude de la transmission d'une synthèse concentrée ( $[\text{Ce}] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$ ) permet d'attester que la croissance des pics de Bragg est corrélée à la présence de liquide dense sous le faisceau. En effet, la transmission du mélange réactionnel est toujours inférieure à celle de son solvant et présente des variations brutales, pouvant la faire varier jusqu'à 15% en quelques secondes (figure 2.16a). Ces variations brutales, attribuées au passage d'agrégats sous le faisceau, sont corrélées à la croissance des pics de Bragg (figure 2.16b). En début de réaction, ces pics ne sont pas détectables, puis leur intensité croît fortement dans les zones où la transmission s'atténue. Ces observations démontrent que la cristallisation

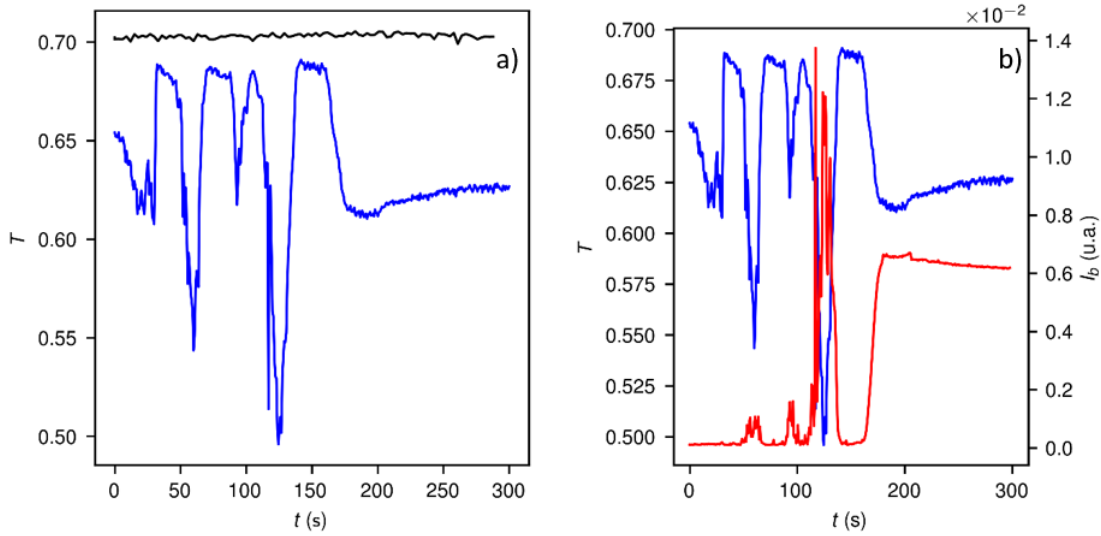


FIGURE 2.16 – Synthèse à  $[\text{Ce}] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$  a) transmission d'un capillaire rempli d'eau (—), et du mélange réactionnel au cours du temps (—); b) transmission du mélange réactionnel au cours du temps (—, axe de gauche) et intensité intégrée des pics de Bragg (section 3.3) au cours du temps (—, axe de droite).

s'opère rapidement et principalement dans le liquide. Cela dit, une augmentation de la quantité de cristal pourrait n'être due qu'à l'augmentation de la quantité totale de cérium sous le faisceau, et pas à une plus grande fraction de phase cristalline. Il faut corriger la quantité de cristal par la concentration de cérium sous le faisceau pour réellement étudier les évolutions de fraction cristalline au cours du temps.

La quantité de cérium effectivement présente sous le faisceau peut être déduite de la transmission. En effet, la transmission des rayons X dépend de la nature et de la quantité des atomes qu'un faisceau traverse et se développe selon l'expression<sup>52</sup> :

$$T = \exp\left(\sum_i -\mu_i e_i\right) \quad (2.17)$$

où  $\mu_i$  est le coefficient d'absorption linéaire du  $i^{\text{me}}$  composant de l'échantillon et  $e_i$ , son épaisseur traversée par le faisceau. La transmission de l'échantillon  $T_{\text{ech}}$  s'écrit alors :

$$T_{\text{ech}} = \exp(-\mu_{\text{cv}} e_{\text{cv}} - \mu_{\text{h}} e_{\text{h}} - \mu_{\text{HNO}_3} e_{\text{HNO}_3} - \mu_{\text{Ce}} e_{\text{Ce}}) \quad (2.18)$$

où l'indice Ce réfère à l'unité structurale des particules formées,  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$ , l'indice h à l'eau, l'indice cv au capillaire vide et l'indice  $\text{HNO}_3$  aux nitrates dans la solution provenant du précurseur de cérium. Dans l'équation 2.18,  $e_{\text{h}}$  est l'épaisseur d'eau traversée par le faisceau et correspond à la différence  $e_{\text{int}} - \sum_{i \neq \text{h}} e_i$  où  $e_{\text{int}}$  est le diamètre interne du capillaire. En développant l'épaisseur d'eau traversée  $e_{\text{h}}$ , il vient :

$$T_{\text{ech}} = \exp[-\mu_{\text{cv}} e_{\text{cv}} - \mu_{\text{HNO}_3} e_{\text{HNO}_3} - \mu_{\text{Ce}} e_{\text{Ce}} - \mu_{\text{h}} (e_{\text{int}} - e_{\text{HNO}_3} - e_{\text{Ce}})] \quad (2.19)$$

En posant :  $\Delta\mu_i = \mu_i - \mu_{\text{h}}$ , et en remarquant que  $T_{\text{h+cv}} = \exp(-\mu_{\text{cv}} e_{\text{cv}} - \mu_{\text{h}} e_{\text{int}})$ , mesurable en remplissant le capillaire de synthèse avec de l'eau avant d'injecter les précurseurs (section D.4), l'équation 2.19 devient :

$$\frac{T_{\text{ech}}}{T_{\text{h+cv}}} = \exp(-\Delta\mu_{\text{HNO}_3} e_{\text{HNO}_3} - \Delta\mu_{\text{Ce}} e_{\text{Ce}}) \quad (2.20)$$

Les épaisseurs de nitrate ou de particules de cérium traversées peuvent être exprimées en fonction de la concentration de ces espèces sous le faisceau à partir de leur fraction volumique respective  $\phi$  :

$$\phi_i = \frac{V_i^f}{V_{\text{tot}}^f} = \frac{[i]^f M_i}{d_i} \quad (2.21)$$

où  $[i]^f$  est la concentration en espèce  $i$ ,  $M_i$ , sa masse molaire,  $d_i$  sa densité,  $V_i^f$ , son volume sous le faisceau et  $V_{\text{tot}}^f$  le volume total sous le faisceau. Puisque les fractions volumiques de particules et de nitrate sont toujours faibles, leur épaisseur peut être modélisée par un parallélépipède de hauteur  $h$ , de largeur  $l$  et d'épaisseur  $e_i$  placé dans un parallélépipède de même hauteur, de même largeur et d'épaisseur  $e_{\text{int}}$ . La fraction volumique de l'espèce  $i$  s'exprime alors :

$$\phi_i = \frac{V_i^f}{V_{\text{tot}}^f} = \frac{hle_i}{hle_{\text{int}}} \quad (2.22)$$

En appliquant ce traitement sur les nitrates, considérés comme homogènes dans le milieu ( $[\text{HNO}_3]^f = [\text{HNO}_3]$ ), leur épaisseur peut être estimée avec l'équation 2.21 et l'équation 2.22 :

$$e_{\text{HNO}_3} = \frac{[\text{HNO}_3] M_{\text{HNO}_3} e_{\text{int}}}{d_{\text{HNO}_3}} \quad (2.23)$$

où  $e_{\text{int}}$  peut être calculé en mesurant la transmission du capillaire vide utilisé pour la synthèse ( $T_{\text{cv}}$ ) :

$$T_{\text{h}} = \frac{T_{\text{h+cv}}}{T_{\text{cv}}} = \exp(-\mu_{\text{h}} e_{\text{int}}) \quad (2.24)$$

Les équation 2.21 et équation 2.22 sont alors utilisées pour exprimer la concentration de monomères sous le faisceau  $[\text{Ce}]^f$  :

$$[\text{Ce}]^f = \frac{d_{\text{Ce}} e_{\text{Ce}}}{M_{\text{Ce}} e_{\text{int}}} \quad (2.25)$$

En combinant les équation 2.20 et équation 2.25, la concentration en unités structurales sous le faisceau est alors directement exprimée en fonction de la transmission :

$$[\text{Ce}]^f = \frac{d_{\text{Ce}}}{M_{\text{Ce}} e_{\text{int}}} \frac{\ln T_{\text{h+cv}} - \ln T_{\text{ech}} - \Delta\mu_{\text{HNO}_3} e_{\text{HNO}_3}}{\Delta\mu_{\text{Ce}}} \quad (2.26)$$

avec  $e_{\text{HNO}_3}$  donné par l'équation 2.23. Pour chaque diagramme WAXS, la concentration en monomères sous le faisceau est ainsi calculée avec l'équation 2.26 et la concentration de monomère prise dans du cristal  $[\text{Ce}]^c$  est évaluée grâce aux pics de Bragg (figure 2.17a). Le rapport de ces deux concentrations représente la fraction de cérium sous le faisceau se trouvant dans du cristal et permet de caractériser la cinétique de formation du volume cristallin de l'oxalate de cérium (figure 2.17b).

La fraction de cérium sous le faisceau se trouvant dans du cristal met en évidence deux cinétiques de cristallisation distinctes : une rapide dans les agrégats millimétriques, constitués de la phase liquide, et une lente dans le reste du milieu, où les nanoparticules amorphes sont dispersées. En effet, une synthèse où la coexistence de liquide et de nanoparticules amorphes est avérée ( $[\text{Ce}] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$ ) a été utilisée pour caractériser la cinétique de cristallisation en présence et en absence de liquide. Dans cette synthèse, nous observons que la fraction de cérium engagée dans du cristal est toujours plus élevée quand le liquide passe devant le faisceau. Ainsi, la fraction cristalline reste d'abord proche de 0 jusqu'à  $\sim 50$  s, puis augmente jusqu'à  $\sim 15\%$  entre 60 et 75 s (figure 2.17b) alors que la transmission est faible (et donc la concentration de cérium sous le faisceau est forte, figure 2.17a). La fraction cristalline chute alors à une valeur proche de 0 avant d'augmenter jusqu'à  $\sim 20\%$  entre 90 et 100 s, encore une fois, alors que la transmission

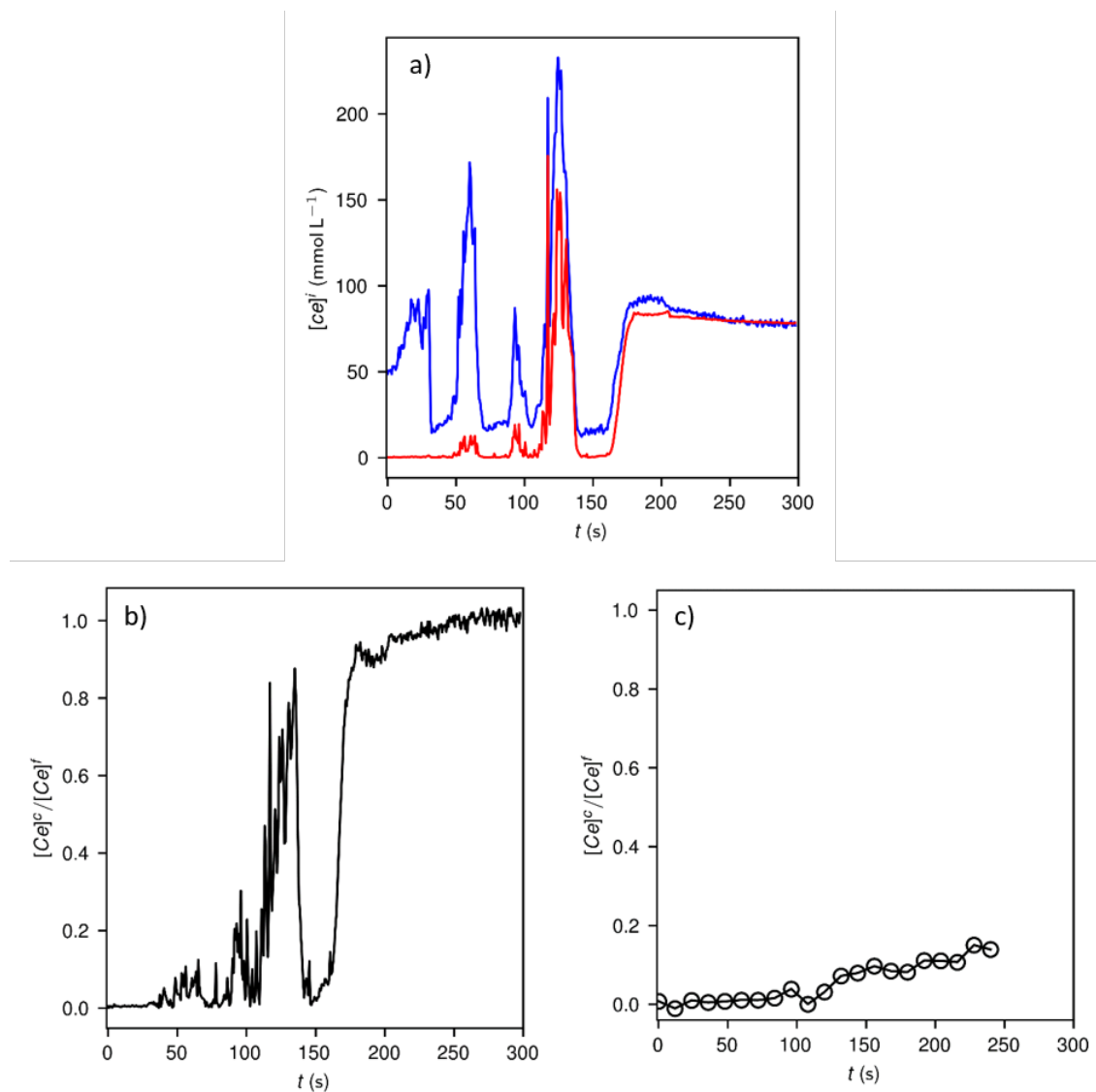


FIGURE 2.17 – a) concentration en monomère  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$  sous la faisceau (—) et dans une structure cristalline et sous le faisceau (—) au cours du temps d’une synthèse à  $[\text{Ce}] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$ , b) rapport de la quantité de monomère dans une structure cristalline sur la quantité de monomère dans le faisceau  $\frac{[\text{Ce}]^c}{[\text{Ce}]^f}$  au cours du temps d’une synthèse à  $[\text{Ce}] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$  (plus de détail en [section 3.3](#)) et c) rapport  $\frac{[\text{Ce}]^c}{[\text{Ce}]^f}$  d’une synthèse à  $[\text{Ce}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$  au cours du temps. Les premiers cristaux détectables apparaissent à  $\sim 60 \text{ s}$ , après une diminution d’environ 30% du signal de la phase intermédiaire amorphe ([figure 2.6a](#)).

est basse. Ce cycle se répète avec un passage d'une fraction cristalline proche de 0 jusqu'à environ 80% entre 120 et 140 s, alors que la transmission est basse. Entre 140 et 175 s, la transmission reste haute (faible concentration de cérium sous le faisceau) mais la fraction cristalline augmente lentement jusqu'à  $\sim 10\%$  avant d'atteindre  $\sim 100\%$  à  $\sim 210$  s, alors que la transmission est basse. Puisqu'une transmission basse est attribuée aux agrégats composés de liquide, et que la fraction cristalline croît systématiquement quand la transmission est basse, nous avons conclu que la cristallisation s'opère rapidement dans la phase liquide. Au contraire, en dehors de la phase liquide, du cristal finit aussi par apparaître, mais beaucoup plus lentement. De plus, le suivi de la fraction cristalline dans une synthèse où seules les nanoparticules amorphes sont présentes ( $[\text{Ce}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ , [figure 2.17c](#)) atteste que la cristallisation débute à  $\sim 75$  s et s'opère à une vitesse proche de la cristallisation en dehors du liquide de la synthèse plus concentrée ([figure 2.17b](#)). Les nanoparticules amorphes semblent donc cristalliser à une vitesse comparable quand elles sont isolées et quand elles existent conjointement avec la phase liquide, qui cristallise bien plus rapidement. Les deux intermédiaires, gouttelettes de liquide et nanoparticules amorphes, imposent alors des cinétiques de cristallisation distinctes, qui peuvent s'expliquer par deux mécanismes de germination différents.

Le mécanisme de germination semble dépendre de l'intermédiaire à partir duquel les cristaux apparaîtront. En effet, les observations de microscopie optique ([figure 2.1](#)) et la corrélation entre pics de Bragg intenses et présence d'agrégats sous le faisceau ([figure 2.16b](#)) nous permettent de conclure que le cristal apparaît dans la phase liquide, qui se rassemble en un agrégat séparé du reste du mélange réactionnel. Cet intermédiaire impose alors un mécanisme de germination locale : soit une transition directe du liquide riche vers le cristal, soit une dissolution-reprécipitation sans transport de matière au delà de quelques  $\mu\text{m}$  (taille du faisceau SAXS) et confine la germination dans son volume. D'un autre côté, lorsque les nanoparticules amorphes constituent la seule phase intermédiaire, le taux de cérium dans le cristal augmente lentement à partir d'environ 75 s ([figure 2.17c](#)) alors que l'examen des WAXS ([figure 2.6a](#)) indique qu'en 24 s, la quantité de nanoparticules amorphes devrait avoir diminué d'environ 30%. La diminution de la quantité d'amorphe a lieu avant la cristallisation et peut s'expliquer par un mécanisme de dissolution-reprécipitation. Dans ce mécanisme, la suspension de nanoparticules amorphes perd sa métastabilité au bout de quelques secondes et commence à se dissoudre dans la solution. La cristallisation a alors lieu dans la solution diluée, en permanence nourrie par la dissolution de l'amorphe. Dans les scénarios proposés ici, la phase intermédiaire liquide créerait alors un réacteur de forte concentration en réactifs dans lequel la germination et la croissance sont rapides et les nanoparticules amorphes dispersées dans la solution seraient à l'origine d'un mécanisme de dissolution-reprécipitation qui induit une concentration en réactifs plus faible dans le milieu que celle attendue en l'absence d'intermédiaire, et donc, des cinétiques de germination plus faibles. Ces mécanismes se basent encore sur des observations qualitatives et devront être examinés de plus près grâce à l'étude quantitative des flux de germination et des énergies de cristallisation dans la suite du manuscrit.

## 2.5 Conclusion

Ce premier chapitre valide l'hypothèse que l'intermédiaire de la germination de l'oxalate de cérium dépend des conditions chimiques de la synthèse et affecte les mécanismes de germination. Plus précisément, ces expériences ont démontré qu'en fonction des conditions de réaction, la germination passe par non pas un comme proposé par Rodriguez-Ruiz *et al.*,<sup>25</sup> mais finalement deux intermédiaires bien définis et distincts en composition, en propriétés thermodynamiques et en morphologie :

- En condition dite de faible concentration ( $1 \text{ mmol L}^{-1} \leq [\text{Ce}] < 10 \text{ mmol L}^{-1}$ ), des



nanoparticules amorphes de quelques dizaines de nanomètres de diamètre et de composition fixe.

- En condition de forte concentration ( $10 \text{ mmol L}^{-1} \leq [\text{Ce}] \leq 115 \text{ mmol L}^{-1}$ ), des gouttelettes de liquide riche en cérium en plus des nanoparticules amorphes, dont la quantité relative aux nanoparticules augmente avec la concentration en réactifs du milieu. Ce liquide a une composition fixe et ne semble pas évoluer vers des nanoparticules amorphes, à l'inverse de ce qui est proposé dans la germination du carbonate de calcium. L'apparition des nanoparticules dans le milieu, puis lorsque la concentration en cérium augmente, du liquide en plus des nanoparticules, peut être décrite par un déplacement dans un diagramme d'équilibre métastable ternaire entre un monomère de  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$ , les ions nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) et l'eau. Cependant, trop de variables restent inconnues (notamment les volumes molaires des différentes espèces), les données générées ne permettent donc pas de créer un unique diagramme compatible avec l'évolution du pouvoir diffusant, d'autant que le diagramme d'équilibre peut comporter plus de trois éléments (*i.e.*  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ).

L'hypothèse que ces intermédiaires impactent les mécanismes de germination, et notamment la cinétique de cristallisation, est aussi validée. Les cristaux apparaissent rapidement dans la phase liquide, concentrant une part importante des ions cérium. L'intermédiaire liquide ferait donc office de "réacteur" dans lequel la concentration en réactif est très importante, accélérant ainsi la cristallisation. En dehors de cette phase liquide, la décroissance de la quantité de nanoparticules amorphes avant l'apparition du cristal peut être liée à un mécanisme de dissolution-reprécipitation qui imposerait une concentration en réactifs plus faible dans le reste de la solution qu'attendu théoriquement, ce qui serait à l'origine de la cinétique de cristallisation plus lente que celle du liquide.

L'origine de la transition entre les deux intermédiaires étudiés dans ce chapitre n'est toujours pas résolue. Cependant, des travaux théoriques sur l'origine des phases liquides riches en monomères peuvent éclairer sur l'apparition de l'intermédiaire liquide. Des simulations Monte-Carlo entre des charges  $z^+/z^-$  dans un continuum diélectrique prédisent une démixtion dans des électrolytes avec une charge forte ( $z > 3.7$  pour l'eau), et pour des charges descendant jusqu'à  $+1/-1$  en prenant en compte les interactions explicites avec les molécules d'eau.<sup>48,53</sup> Ces modèles ne prédisent pas la formation de nanoparticules amorphes, mais peuvent nous permettre d'expliquer la transition amorphe / liquide observée dans cette étude. L'augmentation de la concentration en ions  $\text{Ce}^{3+}$  étant accompagnée d'une augmentation en contre-ions  $\text{NO}_3^-$ , un déplacement vers de fortes concentrations va engendrer une force d'écrantage des charges en solution, augmenter le nombre moyen de contre-ions dans la sphère d'hydratation du cérium et diminuer la distance moyenne entre les ions en solution. Ces ions, ayant alors une charge effective plus basse qu'à faible concentration, seront soumis à des forces d'interaction moins grandes, les laissant plus mobiles qu'à faible concentration. Cette tentative d'explication de l'origine de l'apparition d'une phase liquide n'est néanmoins pas encore étayée par des expériences ou des simulations et pourrait faire l'objet de travaux ultérieurs.

Les deux états intermédiaires amorphes imposent des flux de germination différents, qui doivent être mesurés dans chacune des phases. Une telle mesure est un défi, et nous amène au test de notre deuxième hypothèse, à savoir que les flux de germination de l'oxalate de cérium, ainsi que leur dépendance avec le rapport de sursaturation, sont mal mesurés par la méthode de Nielsen, classiquement utilisée en génie des procédés. En effet, cette méthode se base sur une mesure du flux de germination dans la totalité du mélange réactionnel et par un mécanisme classique. Il conviendrait de comparer la méthode de Nielsen avec des méthodes capables de distinguer les phases amorphes du cristal, afin d'étudier leurs domaines de validité en présence de phases intermédiaires et d'appréhender l'impact de ces intermédiaires sur le flux de germination.



## Chapitre 3

# Inconsistance entre les mesures de flux de germination par la méthode de Nielsen et par des méthodes capables de distinguer les intermédiaires du cristal

### 3.1 Préambule

Le flux de germination, défini comme le nombre de particules apparaissant au cours du temps par unité de volume de phase métastable, est un paramètre particulièrement important pour concevoir et contrôler une étape de précipitation en solution. Ce flux peut être calculé ou mesuré suivant les hypothèses de la CNT, qui ignorent, par construction, les intermédiaires. Or, ces intermédiaires interfèrent avec les méthodes couramment utilisées pour mesurer le flux de germination. La partie suivante traite de la seconde hypothèse de cette étude : les données de la germination sont mal mesurées par la méthode de Nielsen utilisée actuellement.

Le flux de germination de l'oxalate de cérium sera mesuré selon la méthode de Nielsen (section 3.2), consistant en des mesures *ex-situ* aux temps long. La pertinence des données obtenues sera étudiée au vu des caractéristiques des espèces intermédiaires amorphes observées dans le chapitre précédent (section 3.3). Deux méthodes de mesure *in-situ*, capables de prendre en compte les intermédiaires, seront examinées et comparées à la méthode de Nielsen. La première de ces méthodes sera basée sur les propriétés de luminescence du cérium (section 3.4.1) et la seconde, sur le suivi de la cristallisation par diffusion X en synchrotron, plus directe, mais plus complexe à mettre en place (section 3.4.2).

### 3.2 Mesure du flux de germination par la méthode de Nielsen

Dans cette section, nous utilisons une méthode de mesure préconisée par Nielsen<sup>15</sup> pour mesurer le flux de germination de l'oxalate de cérium à plusieurs sursaturations. Cette méthode, se basant sur la CNT, permettra de créer des fonctions de la sursaturation dont les valeurs numériques seront examinées afin de détecter (ou non) des incohérences avec le développement de la théorie classique. Dans cette section, nous étudierons la germination d'un point de vue classique, ignorant donc les intermédiaires, afin de vérifier si les valeurs des paramètres de la germination obtenues par la méthode de Nielsen peuvent mettre en évidence les incohérences induites par la germination non classique de l'oxalate de cérium.

### 3.2.1 Hypothèses

La méthode de Nielsen permet de calculer un flux de germination grâce à un décompte des particules ayant germé dans un tube de germination et ayant ensuite vieilli et grossi dans un bain de trempe (section 1.3). Les particules sont alors micrométriques et leur nombre peut être plus facilement mesuré. Les expériences basées sur ce principe proviennent d'une vue classique de la germination, impliquant une transition directe des ions en solution vers le cristal. Cette méthode s'appuie, entre autres, sur deux hypothèses fondamentales que nous rappelons ici :

- La germination de cristaux n'a lieu que dans le tube de germination
- Le nombre de cristaux, formés dans le tube de germination et tombant dans le bain de trempe, reste constant dans ce bain.

Si ces deux hypothèses sont vérifiées, alors un décompte de particules cristallines, même longtemps après que le mélange réactionnel soit tombé dans le bain de trempe, permet de remonter au flux de germination.

### 3.2.2 Mesures expérimentales

#### Mesure d'une population de particules

Les mesures de flux de germination ont été obtenues grâce à un appareil développé par Bertrand-Andrieux<sup>14</sup> se basant sur la méthode de Nielsen (section 1.3). Après un passage dans le tube de germination (en environ 10 ms, temps mesuré précisément à chaque expérience), le mélange réactionnel vieillit sous agitation dans un bain de trempe (assurant une dilution jusqu'à une concentration théorique en cérium de  $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) pendant 15 min. La sursaturation est supposée constante dans le tube de germination et suffisamment faible dans le bain de dilution pour que la croissance devienne le moteur principal de la consommation des réactifs. Une distribution de taille de particules dans le milieu a alors été déterminée en granulométrie laser (annexe E, mesurant des distributions volumiques,  $P_v(r)$ ) grâce au modèle de Fraunhofer (donnant une description mathématique des figures de diffraction aux petits angles d'un rayon lumineux rencontrant un objet non transparent et grand devant la longueur d'onde du faisceau). Ces distributions ont été utilisées pour remonter au nombre de particules dans le milieu  $N_{\text{part}}$  suivant l'équation :

$$N_{\text{part}} = \frac{[\text{Ce}] M V_{\text{dil}}}{\rho} \int_0^{\infty} \left( \frac{P_v(r)}{r^3} dr \right) \quad (3.1)$$

où  $V_{\text{dil}}$  est le volume total après dilution et le préfacteur  $[\text{Ce}] M/\rho$  est la fraction volumique totale de cristal dans la solution, avec  $[\text{Ce}]$ , la concentration en monomère  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5} \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$  dans le mélange réactionnel,  $M$  la masse molaire du cristal et  $\rho$  la masse volumique du cristal. Il suffit ensuite de diviser  $N_{\text{part}}$  par le temps de passage dans le tube de germination (temps d'incubation,  $t_{\text{inc}}$ ) et par le volume injecté  $V_{\text{inj}}$  pour obtenir le flux de germination mesuré par la méthode de Nielsen  $J_{\text{Ni}}$  :

$$J_{\text{Ni}} = \frac{N_{\text{part}}}{t_{\text{inc}} V_{\text{inj}}} \quad (3.2)$$

Le temps d'incubation a été mesuré à chaque expérience grâce à un capteur optique suivant le mouvement du piston. Ce capteur mesurant le temps nécessaire à l'injection des pré-curseurs  $t_{\text{inj}}$ , le débit  $D = V_{\text{inj}}/t_{\text{inj}}$  dans le tube de germination est alors calculé à chaque expérience et le temps d'incubation est obtenu par la relation  $t_{\text{inc}} = V_{\text{tube}}/D$ . Le temps d'incubation peut alors être déduit du débit grâce à la section et la longueur du tube de germination, ainsi qu'au débit.

Les populations de particules ont été obtenues par diffraction laser 15 min après la chute du mélange réactionnel dans le bain de dilution. Un ensemble de 8 concentrations, allant

de  $[\text{Ce}] = 0.5 \text{ mmol L}^{-1}$  à  $[\text{Ce}] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$  (soit,  $10^{4.55} < S < 10^{7.96}$ , calculé grâce à un modèle de Pitzer, [section 1.2.3](#)), a été testé. Les distributions de taille volumiques mesurées dans ces mélanges réactionnels présentent deux modes, un inférieur au micromètre et l'autre entre 1 et  $100 \mu\text{m}$  et dont les tailles caractéristiques augmentent avec la concentration ([figure 3.1a](#)). Ces distributions volumiques permettent de calculer des distributions en nombre de particules ([équation 3.1](#), [figure 3.1b](#)), qui, elles-mêmes, permettront de calculer le nombre total de particules. Ces distributions présentent un pic peu résolu (puisqu'étendu sur moins d'une dizaine de points) autour d'une taille caractéristique de  $450 \text{ nm}$ , provenant de la petite taille dans les distributions volumiques. Puisque ce pic n'est pas complètement résolu par la diffraction laser, les plus petites particules ont été fixées à la plus faible taille résolue par l'appareil, à savoir  $375 \text{ nm}$ .

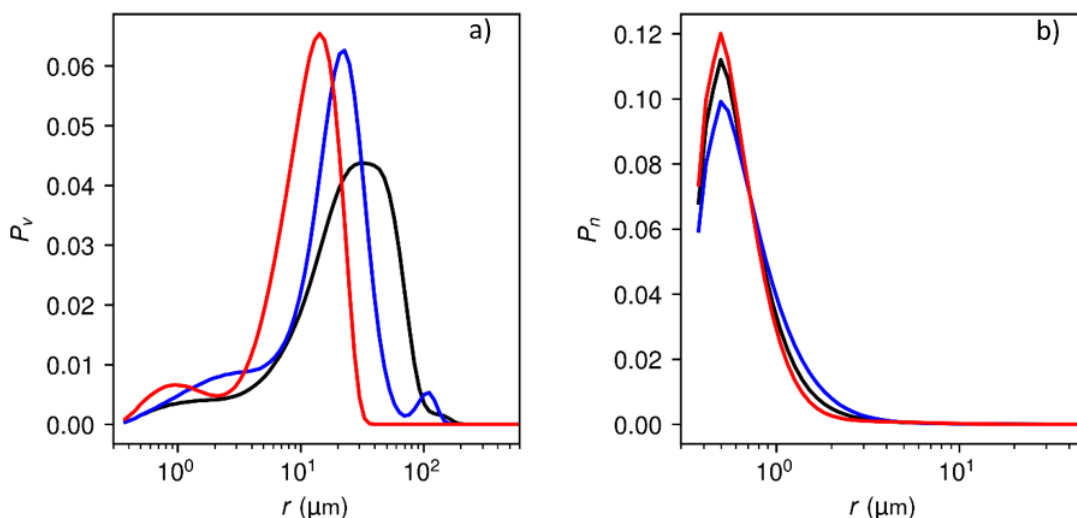


FIGURE 3.1 – Distributions de tailles après 15 min de vieillissement dans un bain de dilution de mélanges réactionnels à une concentration  $[\text{Ce}] = 2.5 \text{ mmol L}^{-1}$  (—),  $[\text{Ce}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$  (—), et  $[\text{Ce}] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$  (—) a) distribution volumique et b) distribution en nombre de particules

### Calcul du flux de germination

Le flux de germination est calculé à partir des populations de particules ([équation 3.1](#)) et des temps d'incubations suivant l'[équation 3.2](#). Le flux de germination a alors été tracé selon un schéma de germination classique, impliquant une fonction  $\ln J_{\text{Ni}} \propto \ln^{-2} S$  ([figure 3.2](#)). Deux régimes sont distingués dans cette fonction : un premier aux plus fortes sursaturations, présentant une décroissance rapide du flux de germination avec  $\ln^{-2} S$  (passant de  $4.3 \times 10^{13} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$  à  $3.2 \times 10^{11} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ), ce régime est habituellement attribué à une germination homogène, et un second régime, atteint à partir de  $[\text{Ce}] \sim 2.5 \text{ mmol L}^{-1}$  où la décroissance du flux de germination est plus lente (passant de  $3 \times 10^{11} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$  à  $3.17 \times 10^{10} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ), attribué à une germination hétérogène. Nos valeurs expérimentales semblent suivre cette tendance, mais leurs cohérences avec les hypothèses faites dans la méthode employée doivent être vérifiées avant d'aller plus loin dans l'analyse.

Les flux de germination mesurés sont, a priori, compatibles avec la méthode employée. En effet, le flux de germination le plus faible étant de  $3.17 \times 10^{10} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ , le plus grand temps d'induction  $t_{\text{ind}} = 1/(JV)$  dans un volume de phase métastable  $V = 30 \text{ mL}$  vaut  $\sim 1 \mu\text{s}$ , bien inférieur au temps d'incubation de  $10 \text{ ms}$ . Selon un schéma classique de germination, des cristaux devraient donc bien apparaître dans le tube de germination. Les flux

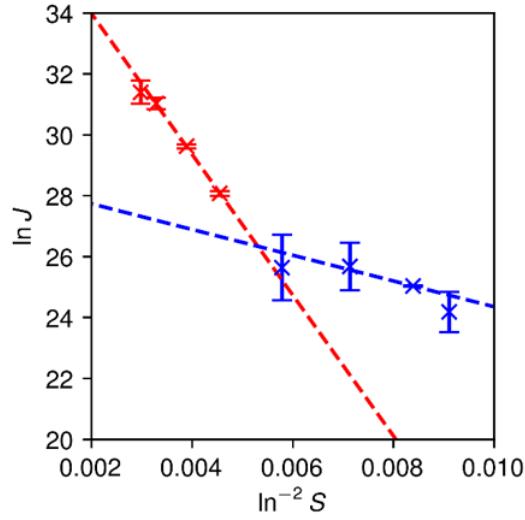


FIGURE 3.2 – Fonction  $\ln J = f(\ln^{-2} S)$  calculée à partir des distributions de tailles à 15 min avec un régime de germination homogène à forte sursaturation (—) et un régime de germination hétérogène à faible sursaturation (—)

de germination mesurés doivent aussi être compatibles avec l’hypothèse de sursaturation constante dans le tube de nucléation pour que la méthode reste valide. Cette hypothèse peut être vérifiée en exprimant la quantité de cérium consommée par la germination/croissance  $n_{conso}$  :

$$n_{conso} = \frac{J N_i t_{inc} (V_{critique} + v G t_{inc})}{v N_a} \quad (3.3)$$

où  $V_{critique}$  est le volume des particules lorsqu’elles apparaissent en solution (qui, en première approximation, peuvent être modélisées comme des sphères de 10 nm de diamètre pour ce calcul),  $v$  est le volume d’une entité  $Ce(C_2O_4)_{1.5}$  dans le cristal et  $G$  est un taux de croissance exprimé en monomères  $Ce(C_2O_4)_{1.5}$  incorporés dans le cristal par seconde. Nous ne mesurons pas ce taux de croissance, mais nous pouvons proposer un moyen de l’estimer. En effet dans les expériences de diffusion X présentées en [section 2.2.2](#), les premiers pics de Bragg détectés ont une largeur à mi-hauteur égale à l’ouverture angulaire de l’appareil ([section D.6](#)). Or, la largeur à mi-hauteur des pics de Bragg dépend de la taille des domaines cristallins. Lorsqu’elle est égale à l’ouverture angulaire de l’appareil, la taille des cristallites ne peut cependant pas être mesurée, mais une taille minimale peut être postulée. Guinier a montré que cette taille minimale dépend de la longueur d’onde de la source<sup>54</sup> et peut être estimée, dans notre cas, à  $\sim 3000\lambda$ . Nous pouvons alors estimer la taille minimale des domaines cristallins à  $\sim 200$  nm de diamètre. En 8 s (temps d’enregistrement d’un WAXS), nous supposons alors que des particules de 10 nm de diamètre puissent croître jusqu’à 200 nm de diamètre, ce qui se traduit par un taux de croissance  $G = 8.4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ . L’équation 3.3 permet alors de calculer la quantité de cérium consommée dans le tube de germination. Elle représente une variation de concentration inférieure à 0.01%. Notons que, même en fixant un taux de croissance radial rapide de  $1 \mu\text{m s}^{-1}$ , la variation de concentration entre le début et la fin du tube de germination reste faible ( $\sim 0.1\%$ ). La sursaturation peut donc être considérée comme constante le long du tube. Les valeurs de flux de germination mesurées par la méthode de Nielsen sont donc compatibles avec deux hypothèses ([section 1.3](#)) : temps d’induction faible devant le temps d’incubation et sursaturation constante dans le tube de germination, utilisées pour le calcul du flux de germination par cette méthode.

### 3.2.3 Discussion

Si les intermédiaires de la germination sont ignorés, les mesures de flux de germination selon la méthode de Nielsen semblent donc cohérentes avec la CNT. En effet, ces flux de germination se séparent en deux régimes (homogène et hétérogène) ajustables avec deux modèles classiques de la forme :

$$\ln J = A \exp \frac{-B}{\ln^2 S} \quad (3.4)$$

Cette expression permet d'exprimer le facteur exponentiel  $B$  selon l'équation (équation 1.19, section 1.2.2) :

$$B = \frac{16\pi v^2 \sigma_{\text{crist}}^3}{3k_b^3 T^3} \quad (3.5)$$

avec  $\sigma_{\text{crist}}$ , la tension interfaciale entre le cristal et la solution. L'ajustement de l'équation 3.4 sur les données de flux de germination (figure 3.2) permet alors de mesurer une tension interfaciale  $\sigma_{\text{crist}}$  valant respectivement  $\sigma_{\text{crist}}^{\text{hom}} = 32 \text{ mJ m}^{-2}$  et  $\sigma_{\text{crist}}^{\text{het}} = 18 \text{ mJ m}^{-2}$  dans les régimes homogènes et hétérogènes. Ces deux valeurs sont cohérentes entre elles, puisque la théorie classique modélise une germination hétérogène comme une germination homogène avec une tension interfaciale plus faible. La valeur de tension interfaciale homogène est ensuite comparée avec une estimation phénoménologique de cette valeur, obtenue avec une extrapolation provenant de Söhnel *et al.*,<sup>55</sup> estimée à  $\sigma_{\text{crist}}^{\text{th}} = 130 \text{ mJ m}^{-2}$ . Bien que ce  $\sigma_{\text{crist}}^{\text{th}}$  soit plus élevé d'un facteur 4 que  $\sigma_{\text{crist}}^{\text{hom}}$ , les deux valeurs sont cohérentes au vu de deux arguments : (i) la valeur phénoménologique est obtenue par une régression linéaire dont certaines valeurs peuvent être assez éloignées et (ii) des particules nanométriques devraient avoir des tensions interfaciales plus faibles que des particules macroscopiques, utilisées dans la régression linéaire de Söhnel. La méthode de Nielsen, basée sur le développement de la CNT, semble donc bien cohérente avec cette théorie. Cependant, ce traitement ignore le préfacteur cinétique de l'équation 3.4 et ses dépendances avec la sursaturation. Celles-ci doivent être analysées en détail pour proprement étudier la cohérence des valeurs de flux obtenues avec la théorie classique.

Le traitement quantitatif des facteurs cinétiques du flux de germination est obtenu grâce à un développement proposé par Kashchiev,<sup>41</sup> permettant de les relier à deux coefficients de diffusion. L'équation 3.4 provient de l'expression classique du flux de germination (section 1.2.1) :

$$J = k^{+*} Z^* N_0 \exp \left( \frac{-16\pi v^2 \sigma^3}{3k_b^3 T^3 \ln^2 S} \right) \quad (3.6)$$

où  $N_0 = 1/v_{\text{ceox}}$  est la concentration de sites de germination,  $k^{+*}$  est le taux d'attachement d'un monomère à un amas de taille critique et  $Z^*$  est le facteur de Zeldovich valant :

$$Z^* = \frac{(RT)^2 \ln^2 S}{(64\pi^2 k_b T)^{1/2} v \sigma^{3/2}} \quad (3.7)$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits et  $v$  est le volume molaire des particules formées. Le facteur  $k^{+*}$ , dernière inconnue, peut être déterminé dans deux cas limites : (i) l'incorporation des monomères  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$  est limitée par la diffusion dans la solution vers des amas de taille critique (*i.e.* un monomère rencontrant un amas est directement intégré dedans) ou (ii) l'incorporation des monomères est limitée par l'efficacité d'intégration des monomères, déjà présents à l'interface entre l'amas et la solution, dans l'amas (*i.e.* un grand nombre de monomères rencontrent l'amas, mais seule une partie est intégrée dedans). Ces deux cas limites permettent d'exprimer deux facteurs cinétiques  $k_{\text{dif}}^{+*}$  et  $k_{\text{inter}}^{+*}$  :

- Dans le cas (i), la fréquence d'attachement peut s'exprimer comme le produit du flux de diffusion  $j_{\text{dif}}^* = D [\text{Ce}] / R^*$  avec la surface de ce même amas  $A^* = 4\pi R^{*2}$ , d'où :

$$k_{\text{dif}}^{+*} = (48\pi^2 v_{\text{ceox}})^{1/3} D [\text{Ce}] n^{*1/3} \quad (3.8)$$

où  $D$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) est le coefficient de diffusion du monomère et  $[\text{Ce}]$  est la concentration en monomère  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$  dans la solution.

- Dans (ii), les monomères sont considérés au contact des amas et sont intégrés par un déplacement aléatoire de l'ordre de leur diamètre  $d_0 = (6v_{\text{ceox}}/\pi)^{1/3}$ . Kashchiev<sup>41</sup> fait l'hypothèse que la probabilité d'un tel déplacement peut se modéliser comme un problème de diffusion sur une distance de l'ordre du diamètre de monomère  $d_0$ , avec un flux de diffusion  $j_{\text{inter}}^* = D_{\text{inter}} [\text{Ce}] / d_0$ . De la même manière que dans un scénario limité par la diffusion, la fréquence d'attachement s'obtient en multipliant ce flux avec la surface d'un amas critique :

$$k_{\text{inter}}^{+*} = (6\pi^2 v_{\text{ceox}})^{1/3} D_{\text{inter}} [\text{Ce}] n^{*2/3} \quad (3.9)$$

Le développement de la taille critique  $n^*$  (section 1.2.2) permet alors de déterminer une expression du flux de germination commune aux deux cas :

$$J_i = A_i C_i \exp\left(\frac{-16\pi v^2 \sigma^3}{3k_B^3 T^3 \ln^2 S}\right) \quad (3.10)$$

où l'indice  $i=\text{dif}$  dans le scénario (i) (limité par la diffusion des monomères vers l'amas) et  $i=\text{inter}$  dans le scénario (ii) (limité par l'intégration des monomères déjà présents à la surface de l'amas). Les deux préfacteurs de l'équation 3.10 valent alors, dans le scénario (i) :

$$A_{\text{dif}} = \left(\frac{k_b T}{v^2 \sigma_{\text{crist}}}\right)^{1/2} D \quad (3.11)$$

$$C_{\text{dif}} = [\text{Ce}] \ln S \quad (3.12)$$

et dans le scénario (ii) :

$$A_{\text{inter}} = \left(\frac{4\pi}{3v_{\text{ceox}}}\right)^{1/3} \left(\frac{\sigma_{\text{crist}}}{k_b T}\right)^{1/2} D_{\text{inter}} \quad (3.13)$$

$$C_{\text{inter}} = [\text{Ce}] \quad (3.14)$$

Dans les deux cas limites proposés par Kashchiev, le préfacteur cinétique du terme exponentiel de l'équation 3.6 a une expression analytique, qui peut être exploitée pour trouver une nouvelle propriété du mélange réactionnel : le coefficient de diffusion des monomères en solution  $D$  ou de leur intégration dans un amas de pré-germination  $D_{\text{inter}}$ .

La détermination des facteurs  $A_i$  et  $C_i$  permet de créer une fonction  $J = f(S)$  qui sera ajustée sur les flux de germination expérimentaux. Les facteurs  $C_i$  dépendent de la concentration de monomères en solution, pouvant s'exprimer en fonction du rapport de sursaturation. Pour une question de simplicité, et puisque nous nous limitons à examiner des ordres de grandeur, nous considérons que l'activité des ions en solution est égale à leur concentration dans le cadre de ce calcul, d'où  $S \sim \frac{[\text{Ce}_3^+]^2 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^3}{K_s}$  où  $K_s$  est le produit de solubilité de l'oxalate de cérium. Or, les mélanges réactionnels sont en rapports stœchiométriques dans ces expériences, d'où :  $3 [\text{Ce}^{3+}] = 2 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ . Enfin, puisque  $[\text{Ce}^{3+}] = [\text{Ce}]$ , qui est la concentration en monomère  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$ , il vient :

$$[\text{Ce}] = \left(\frac{8}{27} K_s S\right)^{1/5} \quad (3.15)$$



et l'équation 3.10 devient :

$$J_i = \left( \frac{8}{27} K_s S \right)^{1/5} A_i C_i^* \exp \left( \frac{-16\pi v^2 \sigma^3}{3k_B^3 T^3 \ln^2 S} \right) \quad (3.16)$$

où  $C_{i=dif}^* = \ln S$  et  $C_{i=inter}^* = 1$ . Cette équation est alors ajustée sur les régimes homogènes et hétérogènes observés précédemment (figure 3.3), permettant d'obtenir une valeur de coefficient de diffusion ou de tension interfaciale afin de valider la cohérence du modèle employé. Dans le scénario (i), les coefficients de diffusion mesurés dans les régimes homogène et hétérogène sont  $D^{hom} = 3.9 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  et  $D^{het} = 60 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  et dans le scénario (ii),  $D_{inter}^{hom} = 1.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  et  $D_{inter}^{het} = 4.2 \times 10^{16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Dans les deux scénarios, les tensions interfaciales ont sensiblement la même valeur,  $\sigma_{crist}^{hom} = 30 \text{ mJ m}^{-2}$  et  $\sigma_{crist}^{het} = 15 \text{ mJ m}^{-2}$ , proches des valeurs obtenues avec l'équation 3.4.

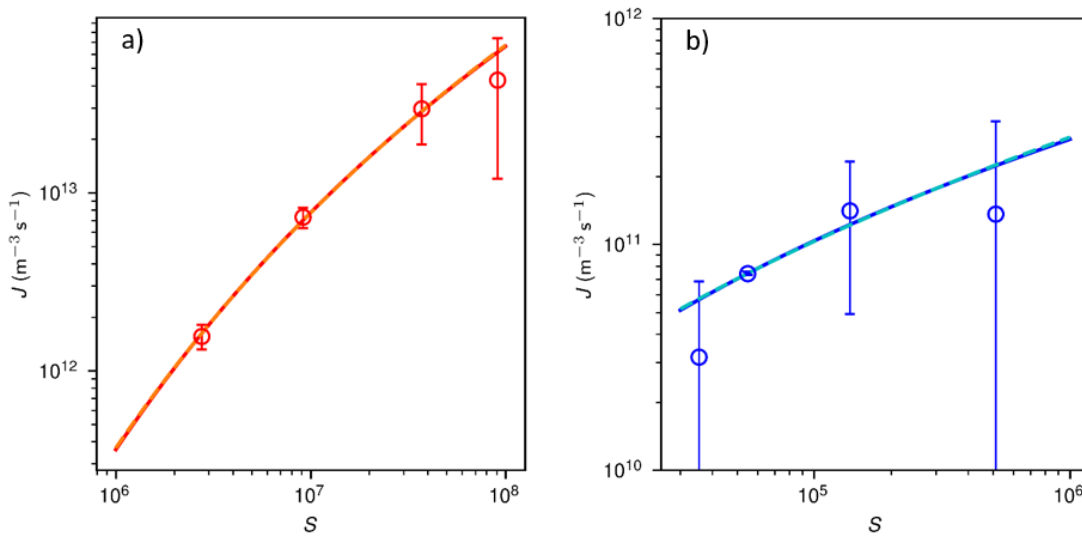


FIGURE 3.3 – Ajustement de la fonction du flux de germination avec la sursaturation a) aux données en régime homogène (o, figure 3.2) selon le scénario (i), où l'intégration des monomères à un amas de pré-germination est limitée par leur diffusion dans le mélange réactionnel (-----), et selon le scénario (ii), où les monomères sont à la surface de l'amas et où leur intégration est limité par le transfert interfacial des monomères vers l'amas (—) et b) aux données en régime hétérogène (o, figure 3.2) selon le scénario (i) (-----) et selon le scénario (ii) (—)

Toujours en ignorant le caractère non classique de la germination, les mesures de flux de germination par la méthode de Nielsen peuvent donc être correctement modélisées par la CNT. Néanmoins, les valeurs de coefficient de diffusion obtenues par l'ajustement de l'équation 3.16 permettent d'écarter le scénario d'un transport limité par la diffusion, puisque les coefficients  $D^{hom,het}$  calculés sont bien trop élevés pour avoir un sens physique (*i.e. typiquement*  $D \sim 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ). Inversement, dans le scénario limité par le transfert interfacial des monomères vers l'amas, les coefficients de diffusion sont dans les ordres de grandeur d'une diffusion dans un solide (variant très largement,<sup>56</sup> pouvant aller de  $1 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  à  $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ), ce qui est cohérent avec son utilisation pour modéliser le passage du monomère dans un amas de pré-germination solide. En outre, les valeurs de tension interfaciale restent cohérentes avec la prédiction de Söhnel, comme vu précédemment. Les flux de germination obtenus selon la méthode de Nielsen sont donc cohérents avec les fonctions déterminées dans le cadre de la CNT. En l'absence d'étude des mécanismes de germination, aucune contradiction n'est alors détectée dans cette méthode, ni dans les valeurs qu'elle permet d'obtenir ni dans ses hypothèses fondatrices.

Jusqu'ici, nous avons étudié les résultats obtenus selon la méthode de Nielsen en ignorant les intermédiaires de la germination décrits en [chapitre 2](#). Or, nous savons que ces intermédiaires sont présents dans un mélange réactionnel 250 ms après le mélange des réactifs. Le temps d'incubation étant de l'ordre de 10 ms, l'hypothèse que le cristal n'apparaît que dans le tube de germination semble compromise. Or, sans cette hypothèse, le temps d'incubation n'est plus connu et l'[équation 3.2](#) ne peut pas être utilisée pour mesurer un flux de germination. Les hypothèses de l'[section 3.2.2](#) doivent donc être examinées de nouveau en prenant en compte, cette fois, les intermédiaires de la germination de l'oxalate de cérium.

### 3.3 Influence d'une germination non classique sur la méthode de Nielsen

Dans cette section, nous utilisons de la diffusion X aux grands et petits angles (SWAXS) aux temps courts (de 10 ms à 250 ms) pour mesurer l'évolution de la fraction cristallisée et du nombre de particules dans le mélange réactionnel sur les temps caractéristiques de la cristallisation (jusqu'à  $\sim 100$  s) pour mesurer le temps d'induction en fonction du rapport de sursaturation. Ainsi, nous verrons que la germination non classique invalide les hypothèses faites dans la méthode de Nielsen, malgré son accord apparent avec les résultats.

#### Mesures expérimentales

Les propriétés de diffusion X du mélange réactionnel ont été suivies au cours du temps sur la ligne SWING, au synchrotron SOLEIL. Les expériences ont été conduites en conditions stœchiométriques ( $3 [\text{Ce}^{3+}] = 2 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ ) et pour des concentrations de cérium variant de  $[\text{Ce}^{3+}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $S = 1.38 \times 10^5$ ) à  $[\text{Ce}^{3+}] = 125 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $S = 1.95 \times 10^8$ ). Deux méthodes d'injection et de mélange des précurseurs (solutions aqueuses de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  et de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , [section A.1](#)) ont été utilisées dans le cadre de ces expériences :

- Par millifluidique ([section A.2](#)). Cette méthode implique l'injection de 40 mL de précurseurs à travers un mélangeur à un flux total de  $1 \text{ mL s}^{-1}$  et permet, pendant l'injection, de suivre un premier temps de réaction constant de 250 ms. Le pas de temps entre les diagrammes SAXS a été de 1.5 s (1.0 s d'enregistrement et 0.5 s de temps de pause) et de 12 s en WAXS (8 s d'enregistrement et 4 s de temps de pause, [section D.3](#)).
- Par un mélangeur à flux stoppé (Stopped Flow, [section A.3](#)), permettant d'atteindre des flux d'injections et des premiers temps de réaction bien plus faibles qu'en millifluidique. Deux flux totaux ont été utilisés,  $6 \text{ mL s}^{-1}$ , pour un premier temps de réaction de  $\sim 10$  ms et  $3 \text{ mL s}^{-1}$ , pour un premier temps de réaction de  $\sim 20$  ms. Pour les flux les plus rapides, des pas de temps de 150 ms entre deux diagrammes SAXS (100 ms d'enregistrement et 50 ms de temps de pause) et de 750 ms en WAXS (500 ms d'enregistrement et 250 ms de temps de pause) ont été utilisés. Pour certaines expériences aux débits les plus faibles, les temps d'enregistrement et de pause ont été doublés ([section D.3](#)).

Les diagrammes SAXS et WAXS, divisés par leur temps d'acquisition et leur transmission, ont été normalisés grâce à des capillaires remplis d'eau pour remonter à l'intensité diffusée "absolue" (*i.e.* la section efficace différentielle par unité de longueur et d'angle solide, [section D.4](#)).

### Confrontation du temps d'induction avec le temps d'incubation

Pour s'assurer de la véracité de la première hypothèse de la méthode de Nielsen, soit que les particules cristallines ne sont formées à un flux stationnaire que dans le tube de germination (section 3.2.1), malgré l'existence d'intermédiaires de la germination, il faut tout d'abord être capable de mesurer le temps d'induction de la germination non classique de l'oxalate de cérium. Comme présenté en section 1.2.4, le temps d'induction est une valeur obtenue par l'intersection entre l'extrapolation linéaire de la croissance du nombre de particules cristallines avec l'axe des abscisses. Sa mesure demande alors d'être capable de mesurer le nombre de particules cristallines au cours du temps. Néanmoins, ce nombre de particules est particulièrement complexe à obtenir. Nous allons, dans une première approche, utiliser une méthode beaucoup plus répandue qui consiste à utiliser l'augmentation du volume cristallin pour déterminer le temps d'induction, ce qui peut être obtenu grâce à l'augmentation de l'intensité des pics de Bragg au cours du temps.

L'intensité des pics de Bragg est estimée grâce à leur aire. En effet, des pics de Bragg relativement intenses à des angles plutôt faibles apparaissent au cours du temps dans le mélange réactionnel (figure 3.4a,b, section D.8 la réflexion (100) à  $q = 0.61 \text{ \AA}^{-1}$ , les réflexions (011) et (111) autour de  $q = 0.93 \text{ \AA}^{-1}$  et les réflexions (211) et (020) autour  $q = 1.26 \text{ \AA}^{-1}$ ). D'autres pics de Bragg sont présents à de plus grands angles de diffusion, mais sont moins intenses et plus difficiles à exploiter au vu de leur placement dans le diagramme WAXS, ils ne seront donc pas utilisés pour l'étude qui suit. Calculer l'aire des pics de Bragg demande néanmoins de soustraire à l'intensité  $I(q)$  des données WAXS une ligne de base  $I_{\text{bsl}}(q)$ , dont la valeur provient des signaux des phases intermédiaires et les signaux incohérents des ions dans le mélange réactionnel (figure 3.4a,b, modélisé par une méthode des moindres carrés asymétriques<sup>57</sup>). Enfin, pour plus de précision, nous avons choisi de n'intégrer que sur une gamme de  $q$  comportant les trois réflexions présentées précédemment. L'intensité des pics de Bragg  $I_{\text{B}}$  est lors évaluée par l'expression :

$$I_{\text{B}} = \sum_{n=1}^{N=3} \left[ \int_{q_{n,\text{min}}}^{q_{n,\text{max}}} (I(q) - I_{\text{bsl}}(q)) dq \right] \quad (3.17)$$

Cependant, cette intensité ne donne pas directement la quantité de cristal mesurée dans le mélange réactionnel. Avant d'obtenir cette valeur, il est nécessaire d'estimer l'efficacité de diffraction des photons rencontrant du cristal dans nos expériences.

Cette efficacité est estimée grâce à un facteur  $k_{\text{B}}$ , calculé sur deux mélanges réactionnels aux temps longs et maintenus en circulation (section D.3). Les particules cristallines grandissent rapidement à des tailles micrométriques, et sédimentent lorsque la cristallisation est complète. Maintenir le mélange réactionnel en circulation permet de pallier cette sédimentation et, donc, de considérer le mélange réactionnel comme homogène et avec une concentration en cérium immobilisée dans le cristal constante et connue. Le facteur  $k_{\text{B}}$  s'exprime alors en fonction de l'intensité  $I_{\text{B}}^{\text{cir}}$  de ces mélanges réactionnels par :

$$k_{\text{B}} = \frac{I_{\text{B}}^{\text{cir}}}{[\text{Ce}]} \quad (3.18)$$

Deux mélanges réactionnels de concentration différente ( $[\text{Ce}] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$  et  $[\text{Ce}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$ ) ont ainsi été étudiés et permis d'estimer un facteur  $k_{\text{B}} = 0.594 \pm 1\%$ . Ce facteur connu, l'intensité des pics de Bragg  $I_{\text{B}}$  peut alors être utilisée pour calculer la quantité de cérium immobilisé dans du cristal dans les mélanges réactionnels suivi au cours du temps.

La quantité de cérium immobilisée dans du cristal ainsi déterminée présente des évolutions erratiques, qui peuvent être attribuées à l'hétérogénéité du mélange réactionnel sous le faisceau. En effet, cette quantité alterne des zones de croissance et de décroissance

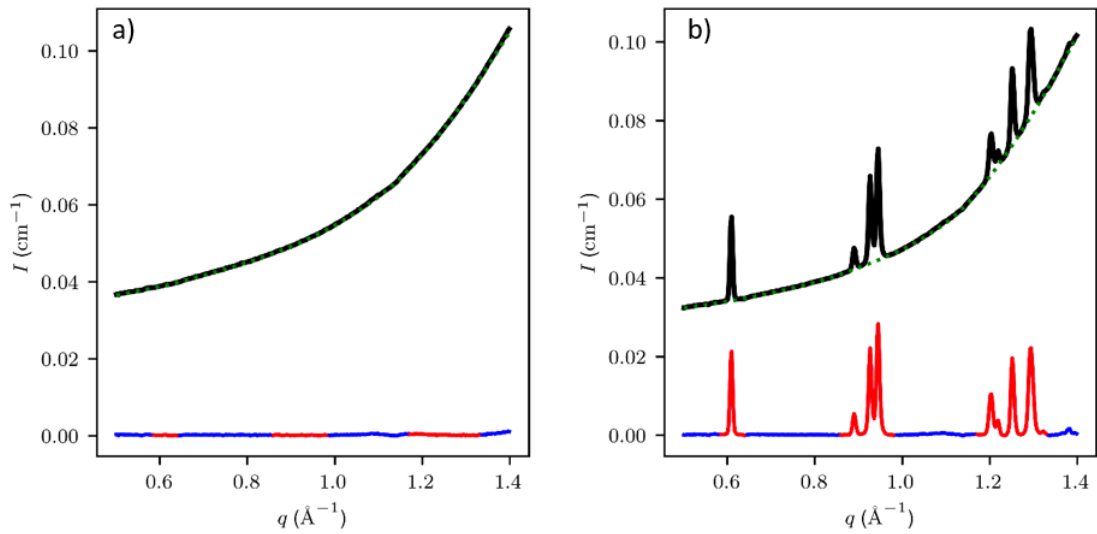


FIGURE 3.4 – Données WAXS contenant les pics de Bragg d'intérêts d'une synthèse à  $[Ce] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$  (—), ligne de base modélisée (—), soustraction de la ligne de base aux données (—) et zones intégrées sur chaque diagramme WAXS (—) a) pendant l'injection des précurseurs ( $t = 0.250 \text{ s}$ ) et b) 120 s après l'arrêt de l'injection des précurseurs.

sans tendance cohérente (figure 3.5). Cependant, nous pouvons suivre la quantité totale de cérium sous le faisceau grâce au traitement proposé en section 2.4. Les augmentations et diminutions de cette quantité ont été attribuées aux agrégats de gouttelettes de liquide, fortement concentrés en cérium, passant devant le faisceau. Lorsque la cristallisation a débuté, une forte quantité de cérium dans le cristal provient en partie d'une forte quantité de cérium sous le faisceau, et pas uniquement d'une augmentation de la fraction de cérium immobilisée dans du cristal.

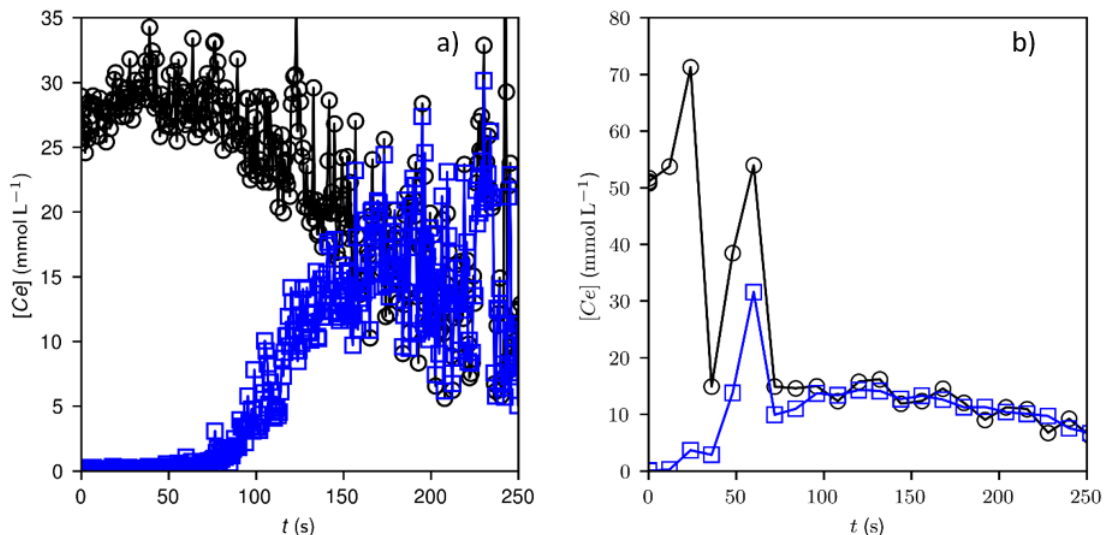


FIGURE 3.5 – Concentration en cérium sous le faisceau calculée d'après l'équation 2.26 (section 2.4) (○), et concentration de cérium immobilisé dans du cristal devant le faisceau (□) a) dans un mélange réactionnel à  $[Ce] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$  injectés avec un stopped flow et b) dans un mélange réactionnel à  $[Ce] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$  injecté avec un système milli-fuidique

Nous choisissons alors de caractériser la cristallisation avec la fraction de cérium immo-

bilisée dans du cristal grâce au rapport de la concentration de cérium immobilisée dans du cristal sur la concentration de cérium sous le faisceau  $[Ce]^c / [Ce]^f$  (figure 3.6). Ce rapport nous permet alors de suivre la cinétique de cristallisation du mélange réactionnel. Celle-ci présente trois caractéristiques : (i) une première période, attribuée à une période d'induction (allant de 0.250 s à  $\sim 55$  s dans l'exemple présenté en figure 3.6a et de 0.250 s à  $\sim 12$  s dans l'exemple présenté en figure 3.6b) pendant laquelle la fraction de cérium dans le cristal reste nulle (ii) une deuxième période, attribuée à la mise en place d'un régime stationnaire de germination, où la fraction de cérium dans le cristal augmente plus lentement que dans son régime stationnaire (iii) une troisième période attribuée à de la germination-croissance pendant laquelle la croissance de la fraction de cérium dans le cristal est linéaire et (iv) une dernière période à partir de laquelle la cristallisation est terminée et où la fraction de cérium dans le cristal n'évolue plus. Dans cette période, des fluctuations autour de 1 sont détectées. Celles-ci sont observées lorsque la transmission est forte, et donc que la concentration sous le faisceau de cérium est faible. À ces concentrations de cérium, l'erreur relative sur la mesure de transmission est plus importante, ce qui explique ces fluctuations expérimentales. Nous considérons donc bien la cristallisation terminée malgré ces fluctuations. La combinaison du traitement de normalisation de la concentration de cérium sous le faisceau et de l'intégration des pics de Bragg a donc permis de caractériser la croissance de la fraction cristalline dans le mélange réactionnel, en présence d'intermédiaires de la germination.

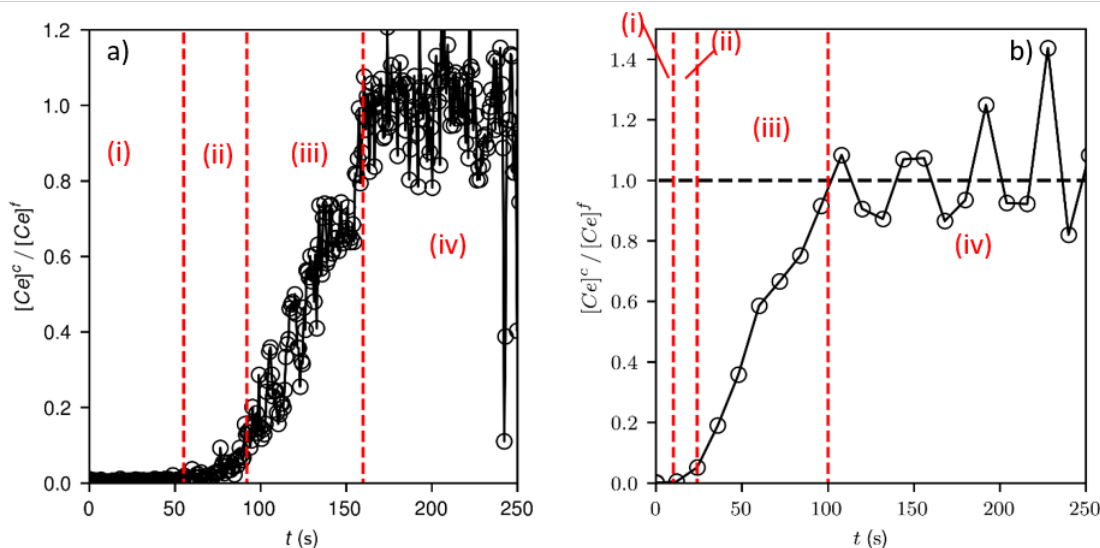


FIGURE 3.6 – Croissance de la la fraction de cérium immobilisée dans du cristal a) dans un mélange réactionnel à  $[Ce] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$  injectés avec un stopped flow et b) dans un mélange réactionnel à  $[Ce] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$  injecté avec un système milli-fluide.

Les spécificités du mélange réactionnel à la plus faible concentration ont demandé d'adapter, pour cette concentration uniquement, le traitement proposé ci-dessus. Pour commencer, ces synthèses n'impliquent pas de formation d'un liquide riche en réactif et sont donc dans un mélange réactionnel homogène (section 2.2.2, confirmé par les variations de transmission, section D.7). La renormalisation par la transmission n'est alors pas utile dans ces synthèses et le terme  $[Ce]^f$  est considéré comme constant valant  $[Ce]_{\text{max}}^c$ . Ensuite, lorsqu'ils ont été mesurables, les pics de Bragg sont d'une intensité très faible (figure 3.7a,b), ce qui interfère avec le traitement de la ligne de base du WAXS et provoque un déplacement du diagramme vers les plus fortes intensités (figure 3.7b). En effet, la quantité de cérium immobilisé dans du cristal obtenue après traitement des pics de Bragg

est toujours supérieure à 7.5% de la quantité maximale du cérium (figure 3.7c), et ce, bien qu'aucun pic de Bragg ne soit détecté avant  $\sim 70$  s. En outre, les points expérimentaux sont relativement dispersés dans cette synthèse en faible concentration, nous avons alors décidé de les traiter en modélisant linéairement les évolutions d'intensités observées. Deux droites ont alors été utilisées, une première obtenue sur les points expérimentaux calculés avant l'apparition des pics de Bragg, et une seconde, pendant la croissance des pics de Bragg. Puisque l'offset positif est induit par une erreur systématique dans l'intégration des pics de Bragg, la modélisation totale a été soustraite de la quantité de cérium dans le cristal à  $t = 0$  (*i.e.*  $\sim 7.5\%$ ). Ce traitement permet alors de mettre en évidence deux périodes (figure 3.7c) : une première période d'induction de 0.250 s à  $\sim 70$  s (correspondant à la zone (i) vue précédemment) où la fraction de cérium dans le cristal passe de 0% à 1%, mais que nous attribuons uniquement à des changements dans la ligne de base et pas à du cristal puisqu'aucun pic de Bragg n'est visible à ces temps de réaction, suivie d'une seconde période, de 70 s à 200 s, où la fraction cristalline augmente par germination et croissance jusqu'à 10% (correspondant à la zone (iii) vue précédemment). La fraction de cérium dans le cristal a ainsi pu être déterminée au cours du temps dans les synthèses les plus diluées grâce à une interpolation linéaire des données mesurées corrigées de l'offset induit par les limites du traitement.

Finalement, la croissance de la fraction de cérium dans du cristal nous permet de mesurer un temps d'induction, qui ne diminue qu'en présence de la phase liquide. Pour arriver à cette conclusion, il faut d'abord transformer les fractions de cérium immobilisées dans le cristal en fraction volumique de cristal formée dans le mélange réactionnel par l'équation :

$$\phi_c = \frac{[\text{Ce}]^c}{[\text{Ce}]^f} \frac{M_c}{\rho_c} \quad (3.19)$$

où  $M_c$  et  $\rho_c$  sont la masse molaire et la masse volumique du cristal et où  $[\text{Ce}]$  est la concentration en monomère  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$  dans la totalité du mélange réactionnel (figure 3.8a). Nous modélisons alors par une droite la zone (iii) de chaque mélange réactionnel (croissance linéaire de la fraction de cérium immobilisée dans du cristal) et nous extrapolons son intersection avec l'axe des abscisses. Les temps d'induction  $t_{\text{ind}}$  ainsi mesurés sont représentés dans la figure 3.8b. Ils sont stables jusqu'à  $S = 3.72 \times 10^7$  ( $[\text{Ce}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$ ) à une valeur de  $\sim 70$  s puis diminuent avec le rapport de sursaturation. Aux plus fortes sursaturations, du cristal est apparu sur un diagramme WAXS enregistré en partie pendant l'injection et après la coupure de l'injection, se traduisant par un temps d'induction négatif dans le traitement que nous proposons. Cette valeur n'est pas physique et le temps d'induction n'a pas pu être déterminé dans ces cas. Néanmoins, nous pouvons considérer qu'il se situe entre 0.250 s (temps de réaction pendant l'injection) et 8 s (temps d'enregistrement d'un diagramme WAXS), ce qui est représenté dans la figure 3.8b par deux points reliés par des pointillés. La période de stabilité du temps d'induction ainsi mesuré correspond à la limite d'existence du liquide obtenue en section 2.3.2. Ce temps d'induction décroît ensuite, mais reste supérieur à 250 ms. La formation de la phase liquide (llps, liquid-liquid phase separation) réduit ainsi le temps d'induction, qui ne dépend pas la concentration en cérium du mélange réactionnel en son absence.

Dans tous les cas, le temps d'induction est supérieur d'au moins un ordre de grandeur au temps d'incubation  $t_{\text{inc}}$  fixé lors des mesures selon la méthode de Nielsen (10 ms, figure 3.8b). Ces mesures démontrent que le mélange est très loin d'avoir atteint le flux de germination stationnaire dans le tube de germination, comme postulé par Nielsen, voire que seul de l'amorphe est formé dans ce tube. Les états intermédiaires faussent ainsi la première hypothèse faite par Nielsen en augmentant le temps d'induction à une valeur supérieure au temps d'incubation. Le nombre de particules mesuré aux temps long dans le bain de dilution ne peut donc pas être attribué à un nombre de particules cristallines

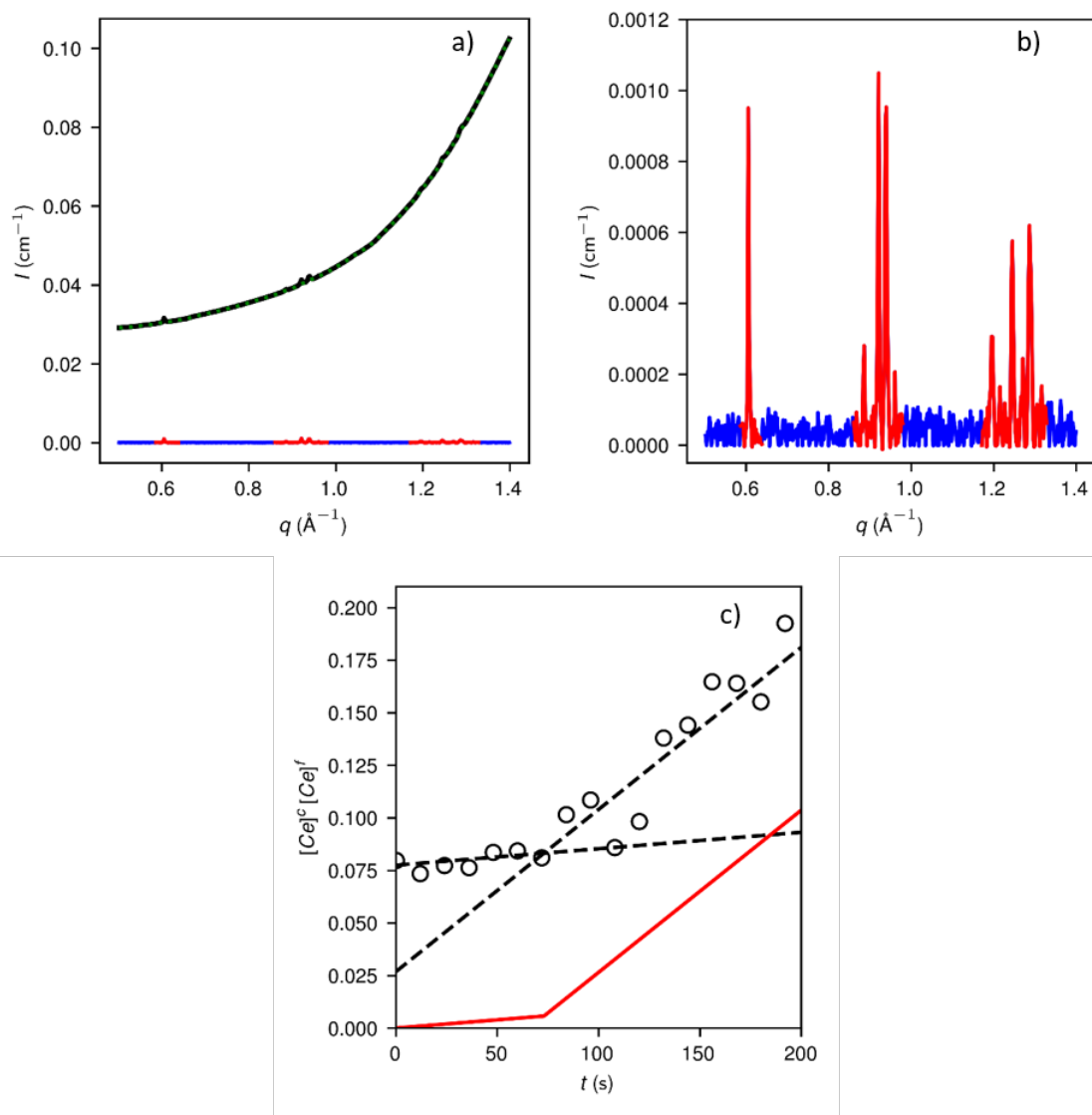


FIGURE 3.7 – a) Données WAXS contenant les pics de Bragg d'intérêts d'une synthèse à  $[\text{Ce}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$  (—), ligne de base modélisée (—), soustraction de la ligne de base aux données (—), et zones intégrées sur chaque diagrammes WAXS (—). b) agrandissement des données soustraites à la ligne de base c) quantité de cérium pris dans le cristal déduite de l'intégration des pics de Bragg ( $\circ$ ), régression linéaire sur deux zones de croissance de la quantité de cérium dans le cristal (-----), et croissance de la fraction de cérium immobilisée dans du cristal estimée après traitement dans ces conditions (—). Aucun pic de Bragg n'est détectable avant  $\sim 75$  s, bien qu'une pente positive soit trouvé sur cette gamme de temps.

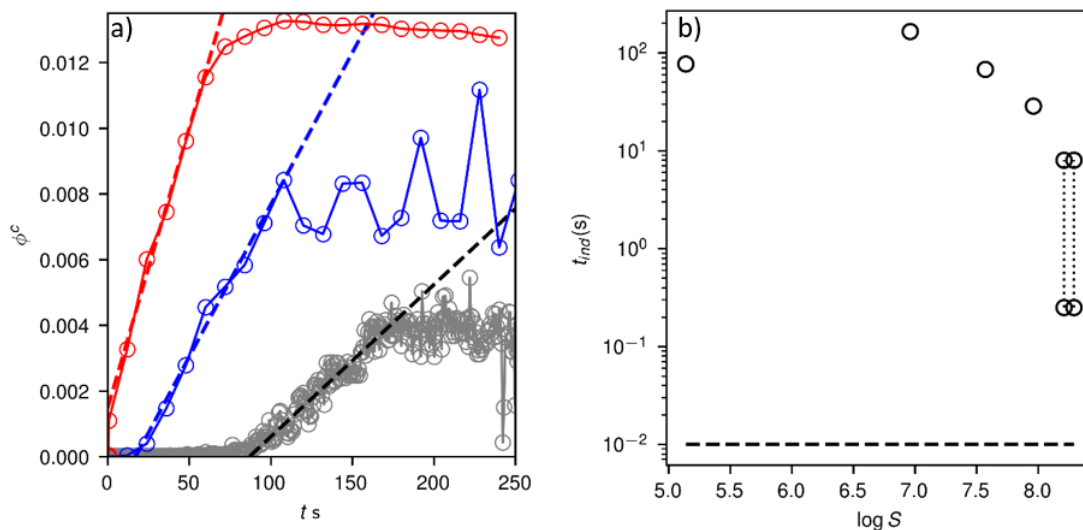


FIGURE 3.8 – a) Fraction volumique cristalline au cours du temps  $[Ce] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$  (—),  $[Ce] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$  (—) et  $[Ce] = 87.5 \text{ mmol L}^{-1}$  (—), les pointillés sont utilisés pour mesurer un temps d'induction. b) temps d'induction en fonction du rapport de sur-saturation. (-----) est placé au niveau du temps d'incubation dans le montage de Nielsen utilisé.

formé dans le tube de germination. Ni le temps pendant lequel les particules cristallines sont formées, ni le volume dans lequel elles sont formées n'est connu, l'équation 3.2 ne peut alors pas être utilisée pour estimer un flux de germination.

### Évolution du nombre de particules avant la cristallisation

Ici, nous allons vérifier la seconde hypothèse de Nielsen, soit, que le nombre total de particules chutant dans le bain de dilution reste constant au cours du temps et que seule la croissance des particules ait lieu. Ainsi, nous avons utilisé les diagrammes SAXS sur la première seconde de réaction pour étudier les évolutions du mélange réactionnel en sortie du tube de germination. Les expériences de diffusion X menées en stopped flow (section D.3) ont permis de suivre l'évolution du mélange réactionnel sur la première seconde de réaction. En effet, cette méthode d'injection permet d'atteindre des temps de réaction de 10 à 20 ms pendant l'injection des solutions de réactifs et a été suivie en diffusion X avec des temps de prise de 150 ms en SAXS. Ces diagrammes SAXS ont les mêmes caractéristiques que ceux observés à 250 ms de réaction (figure 3.9) et seront alors traités par le modèle présenté en section 2.3.1 (section D.5), à l'aide de deux distributions gaussiennes repliées de sphères, dont celle de plus grande taille moyenne est agrégée en une structure fractale de masse. Quelle que soit la composition en phase du mélange, la densité de longueur de diffusion  $\Delta\rho = l_t N_a \left( \frac{Z_i d_i}{M_i} - \frac{Z_s d_s}{M_s} \right)$  a été fixée à celle du cristal.

Tout d'abord, nous montrons que, dans le régime amorphe, le nombre de nanoparticules diminue, soit par coalescence soit par murissement d'Ostwald. Pendant l'injection, dans des conditions où seules les nanoparticules amorphes sont présentes, deux distributions gaussiennes sont utilisées pour modéliser le signal, donnant un modèle global prenant la forme d'une gaussienne élargie à sa base (figure 3.10a). La taille moyenne de cette gaussienne augmente, comme sa dispersion, l'augmentation de la concentration du mélange. Après injection, une seule distribution, dont la taille moyenne et la dispersion augmentent avec le temps, suffit à modéliser les SAXS, et le nombre total de particules diminue pendant cet élargissement (figure 3.10b,c). Cette croissance avec la concentration est attribuée à



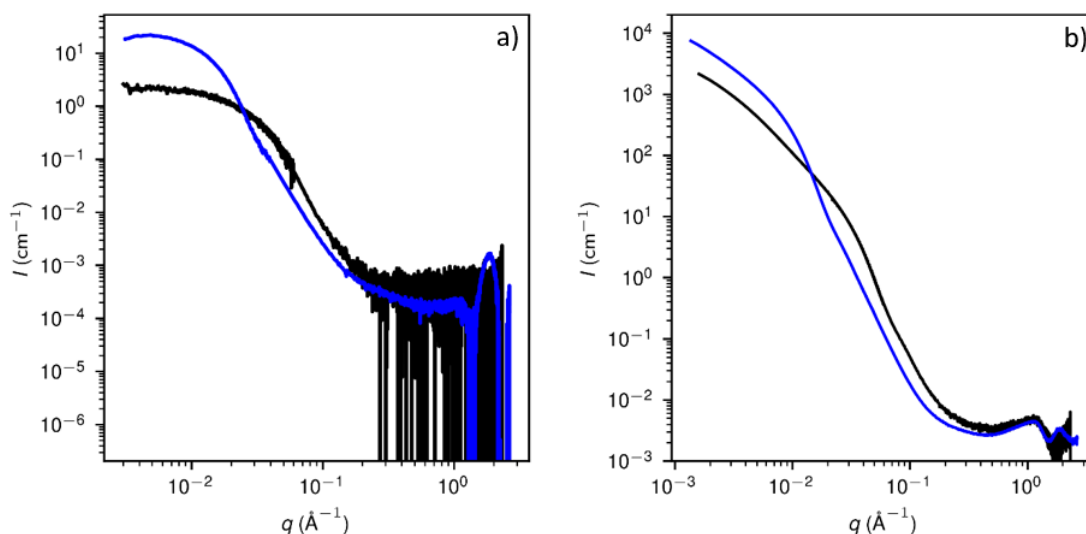


FIGURE 3.9 – Diagrammes de diffusion X enregistrés pendant l’injection des réactifs en utilisant un stopped flow, soit, à un temps de réaction  $t = 10$  ms (—), et avec un montage milli-fluidique, soit à un temps de réaction de  $t = 250$  ms (—) d’un mélange réactionnel a) à  $[Ce] = 2$  mmol L<sup>-1</sup> et b) à  $[Ce] = 25$  mmol L<sup>-1</sup>.

une augmentation de la fraction volumique d’intermédiaire formé, se traduisant par une augmentation du nombre d’objets et de leur taille. La croissance des nanoparticules au cours du temps pourrait provenir de leur coalescence ou d’un murissement d’Ostwald, expliquant ainsi la décroissance du nombre total de nanoparticules sur la première seconde après l’injection, ce qui va à l’encontre de l’hypothèse de Nielsen.

Ensuite, nous montrons que les gouttelettes de liquide sont soumises aux mêmes mécanismes de coalescence ou murissement d’Ostwald que les nanoparticules amorphes. En effet, dans les conditions où le liquide est présent, les diagrammes SAXS sont modélisés par deux distributions gaussiennes repliées de sphère, qui aboutissent cependant à une distribution globale très différente de la précédente. La population des plus petits objets représente alors une distribution de petites particules de quelques nanomètres (figure 3.11a). Le rayon moyen ainsi que la dispersion de cette population augmentent au cours du temps et avec la concentration. La seconde population représente une distribution de plus grosses particules dont la taille moyenne et la dispersion augmentent avec le temps et la concentration (figure 3.11b). Nous attribuons la petite taille de la distribution bimodale aux plus fortes concentrations aux gouttelettes de liquide puisqu’elle n’est présente qu’à des conditions où nous avons attesté de la coexistence du liquide et de l’amorphe. Cependant, nous ne pouvons pas attribuer la population de grands objets à l’amorphe puisqu’elle peut provenir simplement de gouttelettes ayant déjà fusionné entre elles, notamment dans les agrégats de phase liquide. Pour la suite, nous considérerons donc les évolutions de la somme du nombre de particules des deux distributions. Or, cette somme diminue de plusieurs ordres de grandeur avec le temps de réaction (figure 3.11c). Nous proposons alors que cette chute soit provoquée par la croissance par coalescence des gouttelettes de liquide, ce qui semble confirmé par les images de cryo-microscopie sur des gouttes fusionnant entre elles, comme observé dans la section 2.2.2.

Le nombre de particules dans le bain de trempe des expériences suivant la méthode de Nielsen ne peut alors pas être considéré comme constant. À partir de 10 ms et sur les premières centaines de millisecondes de réaction, le nombre de particules d’intermédiaire diminue dans le mélange réactionnel. Or, dans les expériences selon la méthode de Nielsen,

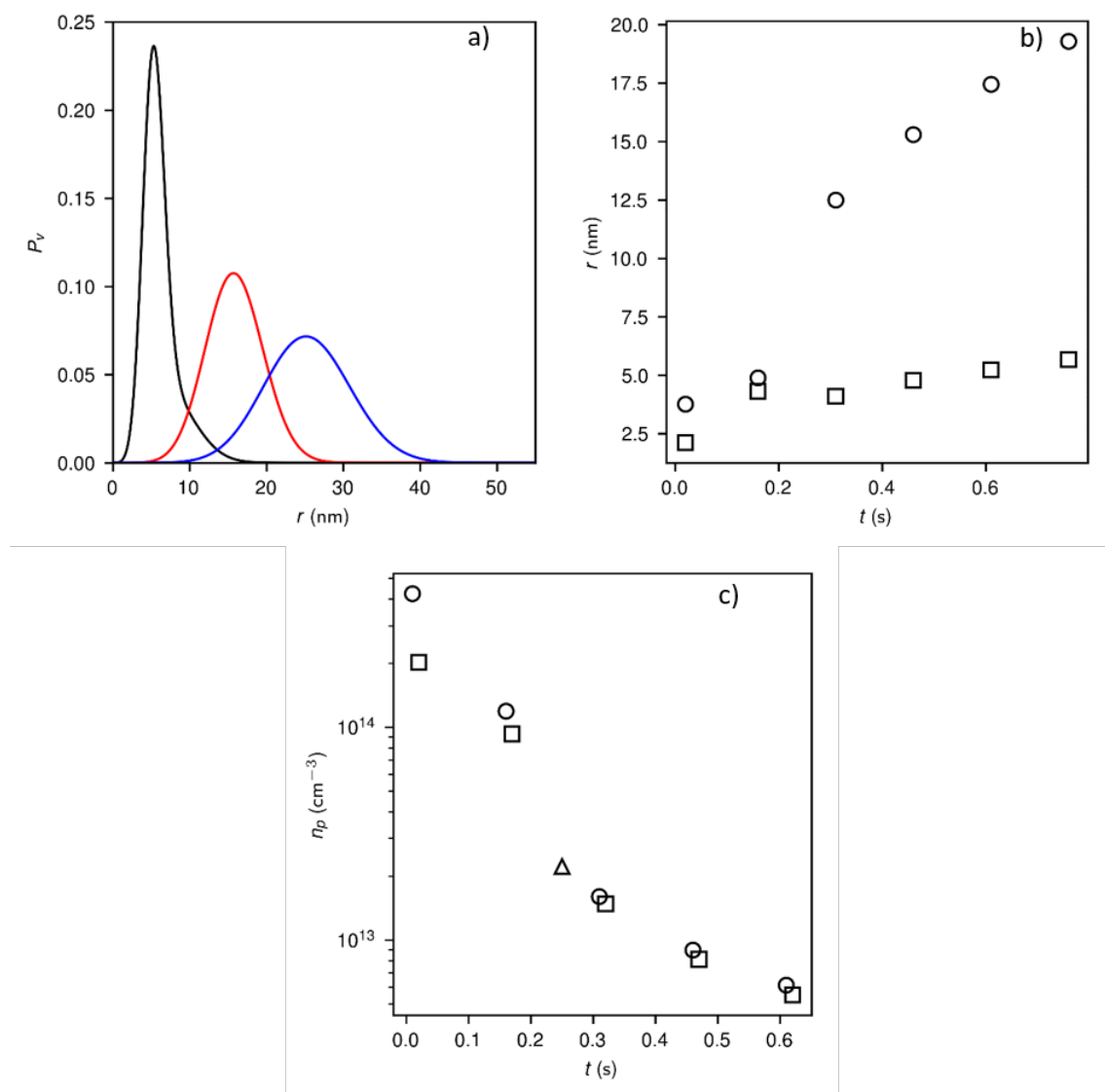


FIGURE 3.10 – a) distributions de taille volumiques ajustées à des diagrammes SAXS d'un mélange réactionnel à  $[\text{Ce}] = 2 \text{ mmol L}^{-1}$  10 ms après mélange des réactifs (—), 310 ms après mélange des réactifs (—), et 810 ms après mélange des réactifs (—); b) taille moyenne ( $\circ$ ) et dispersion ( $\square$ ) des distributions ajustées aux diagrammes SAXS. c) Nombre de particules total et mesurées après injection en stopped flow à des débits respectifs de  $6 \text{ mL s}^{-1}$  ( $\circ$ ) et  $3 \text{ mL s}^{-1}$  ( $\square$ ) et en injection millifluidique à un débit de  $1 \text{ mL s}^{-1}$  ( $\Delta$ ).

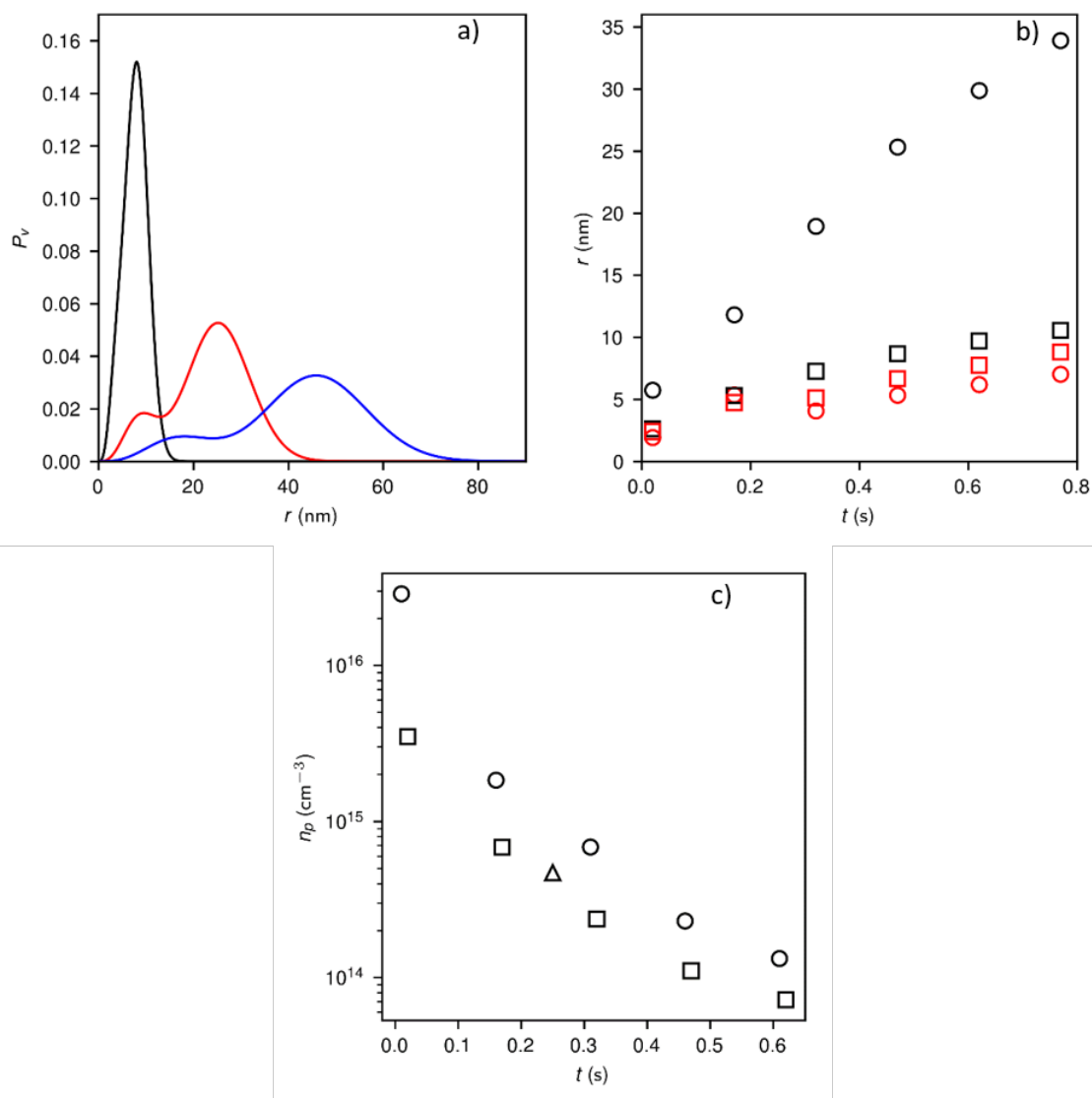


FIGURE 3.11 – a) distributions de taille volumiques ajustées à des diagrammes SAXS d'un mélange réactionnel à  $[Ce] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$  20 ms après mélange des réactifs (—), 320 ms après mélange des réactifs (—), et 820 ms après mélange des réactifs (—); b) taille moyenne ( $\circ$ ) et dispersion ( $\square$ ) des distributions ajustées aux diagrammes SAXS. Les deux distributions utilisées pour créer le modèle sont repérées par les couleurs noir et rouge. c) Nombre de particules total mesurées après injection en stopped flow à des débits respectifs de  $6 \text{ mLs}^{-1}$  ( $\circ$ ), et  $3 \text{ mLs}^{-1}$  ( $\square$ ), et en injection millifluidique à un débit de  $1 \text{ mLs}^{-1}$  ( $\Delta$ ).

un mélange réactionnel vieux de 10 ms chute dans un bain de trempé dans lequel le nombre de particules, supposées cristallines, doit rester constant pour remonter au nombre de particules formées dans le tube de germination. Le nombre de particules cristallines formées dans le bain de dilution ne peut donc pas être égal au nombre de particules amorphes formées dans le tube de germination et le nombre de particules totales dans le bain de dilution ne peut pas être considéré comme constant.

Dans cette section, nous avons pu montrer que la méthode de Nielsen ne peut pas mesurer correctement les flux de germination dans une germination non classique. La méthode de Nielsen repose notamment sur deux hypothèses rappelées en [section 3.2.1](#) : que les cristaux n'apparaissent que dans le tube de germination et que le nombre de particules dans le bain de trempé reste constant. Or, au vu des temps d'induction de la cristallisation que nous avons mesurés, seules des nanoparticules amorphes ou des gouttelettes de liquide tombent dans le bain de trempé, et non des cristaux. Par ailleurs, le nombre de ces objets diminue dans le mélange réactionnel et, même en supposant que la trempé à 10 ms n'affecte pas les espèces intermédiaires, leur nombre au moment de la trempé n'est aucunement représentatif de leur nombre au moment de la cristallisation, pouvant démarrer aussi tard que 70 s. L'accord apparent de la méthode de Nielsen, démontré en [section 3.2.2](#), masque alors complètement qu'en réalité, les mesures sont fondamentalement incompatibles avec le mécanisme réel de germination. Ainsi, une évaluation correcte du flux de germination ne peut se faire qu'avec des méthodes capables de distinguer les intermédiaires du cristal. En outre, il faut être capable de distinguer les particules cristallines des particules (ou gouttelettes) d'intermédiaires afin de mesurer plus justement un temps d'induction, se basant normalement sur la croissance linéaire du nombre de particules et pas de la fraction cristalline ([section 1.2.4](#)).

## 3.4 Mesures par des méthodes capables de distinguer les intermédiaires du cristal

### 3.4.1 Flux de germination par le suivi de la luminescence du cérium

#### Propriétés de luminescence du cérium dans un montage en réflexion

Les propriétés de luminescence du cérium permettent de suivre son incorporation dans l'oxalate de cérium. Parmi les lanthanides, le cérium a des propriétés de luminescence particulières : il est luminescent en phase aqueuse et dans de nombreuses matrices solides puisque son émission implique une transition 4f-5d autorisée par les règles de Laporte.<sup>58-61</sup> Cependant, la longueur d'onde d'émission du cérium dépend du niveau énergétique de sa couche 5d, qui varie en fonction de son environnement chimique.<sup>62-65</sup> Il est attendu que le cérium en solution ait un niveau énergétique 5d plus haut que dans l'oxalate de cérium, la formation de l'intermédiaire amorphe et sa transition vers le cristal seraient donc théoriquement possibles à suivre à partir de la longueur d'onde d'émission du cérium.

Les propriétés spectroscopiques du cérium en solution ou dans les particules ont alors été étudiées séparément pour vérifier que cette propriété pouvait bien être utilisée pour suivre la cristallisation. Tout d'abord, nous avons tracé les spectres d'une solution de nitrate de cérium à une concentration de  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  et d'une suspension de cristaux d'oxalate de cérium à une concentration effective en cérium dans le milieu de  $0.5 \text{ mmol L}^{-1}$  ([figure 3.12a](#) et [b](#), [section F.2](#)). Les spectres d'absorption présentent les mêmes caractéristiques : un premier pic intense entre 190 et 225 nm, suivi d'un second pic situé entre 245 et 270 nm, bien moins intense. Le premier pic peut être attribué à l'absorption des ions nitrate en solution<sup>66</sup> et le second, à la transition  $d \rightarrow f$  du cérium.<sup>61</sup> En outre, même après une correction par la concentration, l'absorbance du cérium reste plus élevée dans la solution que dans la suspension d'oxalate de cérium (malgré l'augmentation de cette valeur par

les phénomènes de diffusion). L'absorption du cérium s'effectue donc à la même longueur d'onde dans la solution que dans la suspension, mais est plus faible dans la suspension.

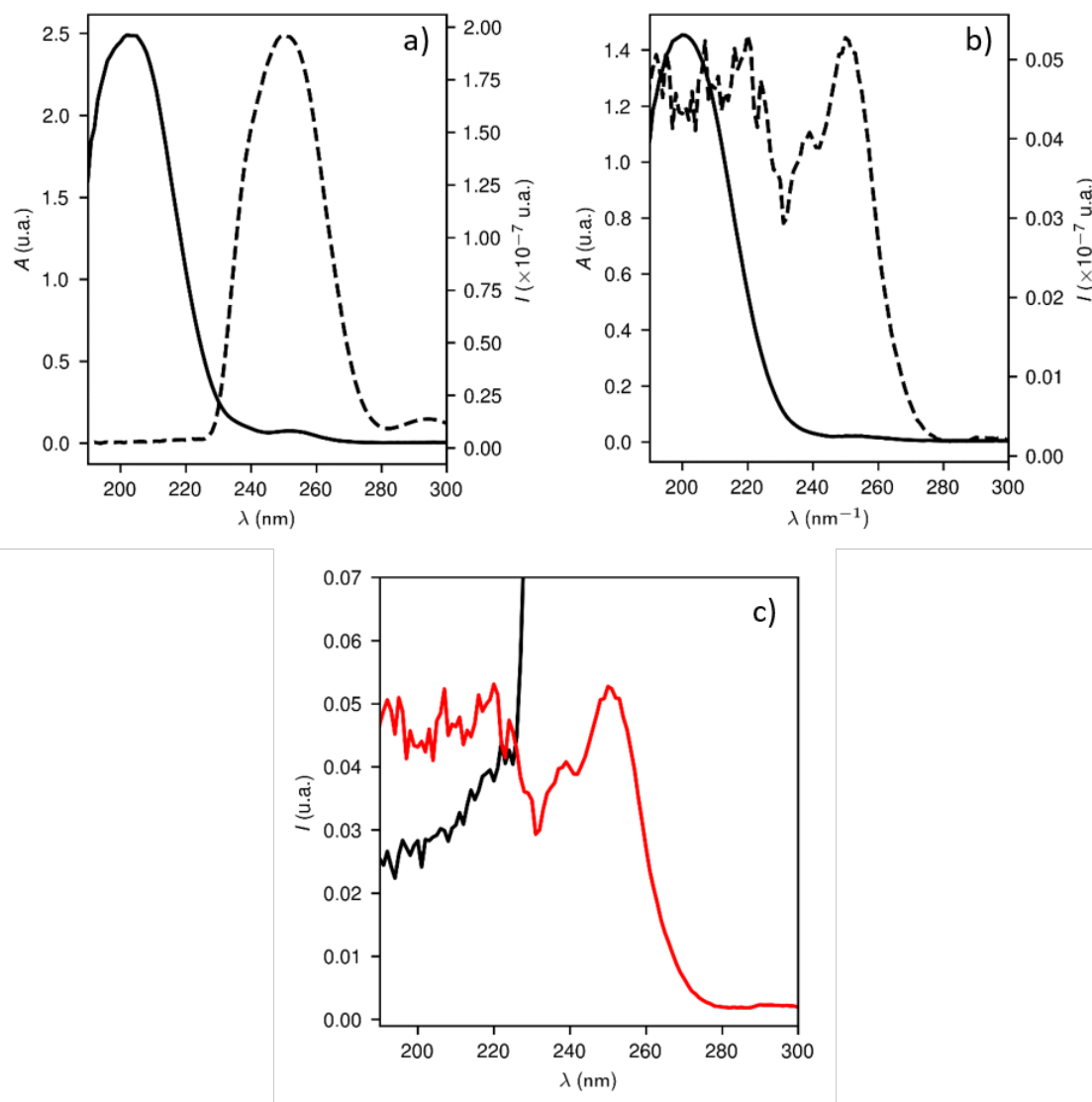


FIGURE 3.12 – Spectres d'absorption (—) et d'excitation (-----) (à 350nm) a) d'une solution de nitrate de cérium  $[Ce] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$  et b) d'une suspension d'oxalate de cérium  $[Ce] = 0.5 \text{ mmol L}^{-1}$  maintenue sous agitation et c) spectres d'excitation (à 350nm) d'une solution de nitrate de cérium  $[Ce] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$  (—) et d'une suspension d'oxalate de cérium  $[Ce] = 0.5 \text{ mmol L}^{-1}$  maintenue sous agitation (—).

D'un autre côté, dans les deux milieux, une émission a été détectée à 350 nm sous des excitations entre 190 et 230 nm (figure 3.12c) et entre 240 et 270 nm (figure 3.12a, b). L'efficacité de l'émission sous excitation entre 190 et 230 nm est cependant bien moindre dans la solution que dans la suspension. Nous proposons d'attribuer cette excitation, qui n'a pas été décrite par d'autres études sur la luminescence du nitrate de cérium<sup>60</sup> ou de l'oxalate de cérium,<sup>44</sup> à un transfert d'énergie entre les nitrates dans la sphère de coordination du cérium dans la solution de nitrate de cérium (un à deux nitrates doivent être présents<sup>67,68</sup>) ou entre les ions oxalate et le cérium dans les particules d'oxalate de cérium. L'excitation radiative entre 240 et 270 nm est, elle, attribuée à l'excitation directe du cérium et correspond au signal d'absorption que nous avons mesuré. La comparaison des spectres d'émission aboutit à deux constats : (i) sous une excitation autour de 210 nm, l'intensité

d'émission du cérium en solution est plus faible que celle de l'oxalate d'un facteur  $\sim 4$  et (ii) sous une excitation autour de 250 nm, l'émission du cérium en solution est intense et supérieur d'un facteur  $\sim 20$  celle de la suspension d'oxalate de cérium. Puisque nous ne détectons pas de décalage en longueur d'onde d'émission du cérium dans une suspension d'oxalate de cérium, nous avons décidé de nous limiter au suivi de l'émission du cérium à 350 nm sous une excitation à 250 nm. Cette longueur d'onde d'excitation est choisie pour offrir le plus de différence entre l'émission du cérium en solution et du cérium dans l'oxalate. L'intermédiaire de la germination de l'oxalate de cérium étant, en partie, sous forme liquide dans les conditions testées en luminescence, ses propriétés d'émission devraient être proches de celles de la solution de nitrate de cérium. Pour cette raison, un suivi de la chute de l'intensité d'émission autour de 350 nm sous une excitation à 250 nm devrait permettre de suivre la quantité de cristal formée au cours du temps.

### Mise en place d'un traitement cinétique

Pour vérifier que la luminescence du cérium au cours du temps peut être utilisée pour suivre la cristallisation de l'oxalate de cérium, un montage en réflexion a été couplé à un système d'injection géré par un stopped flow. Pour ce montage en réflexion, nous avons utilisé une sonde de luminescence plongeant dans le milieu réactionnel maintenu sous agitation. Une LED émettant à 265 nm est reliée à cette sonde par une double fibre optique et illumine le mélange réactionnel. De la lumière est alors réfléchi et émise par le mélange et récupérée par la sonde, puis transmise à une barrette de diode (section F.2). Pour injecter les réactifs, un Stopped-Flow (section A.3) a été utilisé pour mélanger 5 mL d'une solution de nitrate de cérium avec 5 mL d'une solution d'acide oxalique en proportion stœchiométrique en 1.25 s (pour un débit total de  $8 \text{ mL s}^{-1}$ ). Le mélange réactionnel est alors envoyé à travers un tube en téflon de 0.5 mm de rayon, plongeant dans le réacteur. Les spectres de luminescence ont été enregistrés toutes les 1.5 s pour des longueurs d'onde entre 190 nm et 890 nm pendant 20 min.

L'intensité d'émission du cérium dans le mélange réactionnel pourrait permettre de suivre la cristallisation de l'oxalate de cérium, mais doit d'abord être corrigée de la perte d'intensité provenant de l'augmentation de la turbidité dans le mélange réactionnel. En effet, deux phénomènes sont observés sur les spectres de luminescence (figure 3.13a) : un premier pic entre 240 et 300 nm, attribué à la réflexion de l'émission de la LED et un signal large situé entre 310 et 430 nm, attribué à l'émission du cérium dans les intermédiaires. Ces deux signaux diminuent avec le temps, mais sur des temps caractéristiques différents (le signal de la LED étant stable à partir de 12 s alors que celui du cérium diminue encore jusqu'à au moins 115 s). La décroissance des deux signaux est alors quantifiée en intégrant le signal mesuré selon le nombre d'onde  $\nu$  afin de mesurer l'énergie lumineuse ( $E = hc/\lambda$ ) au facteur  $hc$  près :

$$A^i(t) = \int_{\nu_{\min}^i}^{\nu_{\max}^i} I(\nu, t) d\nu = \int_{\lambda_{\min}^i}^{\lambda_{\max}^i} \frac{I(\lambda, t)}{\lambda^2} d\lambda \quad (3.20)$$

où  $I(\nu)$  est l'intensité lumineuse mesurée au nombre d'onde  $\nu$ . Cette intégration est appliquée à chaque temps de réaction et aboutit à la figure 3.13b. L'intensité lumineuse de la LED ainsi obtenue décroît très rapidement pendant les 5 premières secondes de réaction puis reste à une valeur globalement stable. L'intensité de luminescence du cérium, quant à elle, décroît rapidement sur les 25 premières secondes de réaction, puis plus lentement jusqu'à 100 s. Nous avons vu qu'aux conditions testées en luminescence, la cristallisation s'opère sur un temps de l'ordre de 100 s (section 3.3), nous pouvons donc attribuer la décroissance du signal du cérium à ce phénomène. Le signal de la LED est, lui, stable sur les temps caractéristiques de la cristallisation. Nous considérons donc que la cristallisation

n'est pas à l'origine de la décroissance rapide l'intensité de la LED sur les 5 premières secondes de la réaction. Cependant, sur ces temps caractéristiques, les phases intermédiaires grandissent rapidement et le mélange réactionnel devient très turbide. La décroissance du signal de la LED est alors attribuée à l'augmentation rapide de la turbidité dans le mélange réactionnel, qui provoque des pertes par des phénomènes d'absorption multiples (section F.2). Une partie de la décroissance du signal du cérium aux temps courts doit alors aussi provenir d'une augmentation de la turbidité, et pas de la cristallisation, et doit donc être corrigée avant d'être utilisée pour suivre la cristallisation.

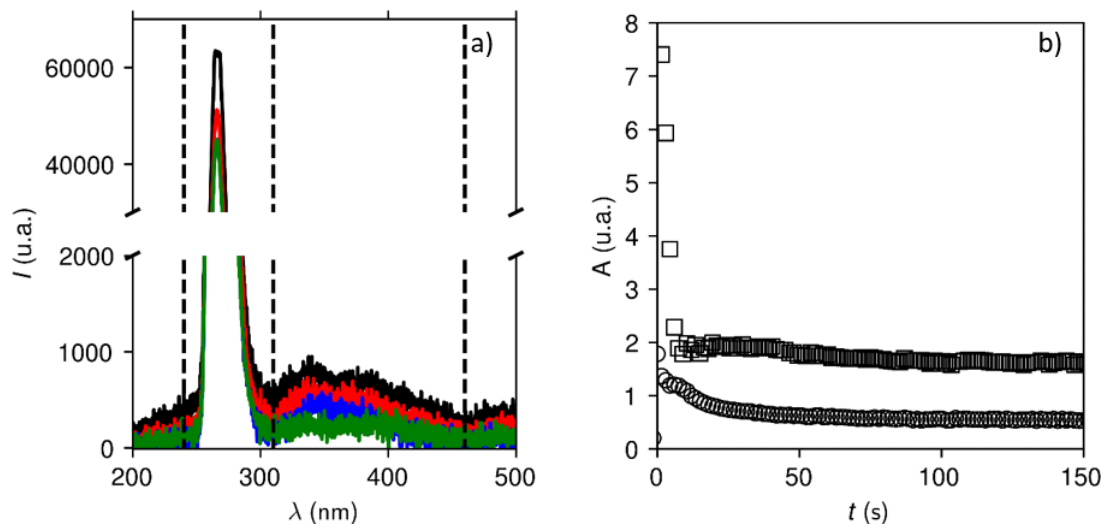


FIGURE 3.13 – a) Spectres de luminescence enregistrés en réflexion après injection de 10 mL d'un milieu à une concentration  $[Ce] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$  1.5 s après la fin de l'injection (—), 3 s (—), 12 s (—), et 115 s (—). b) Intégration des zones des spectres attribuée à l'émission de la LED (□) et du signal du cérium (○).

Ainsi, nous avons utilisé le rapport  $A^{\text{tot}} = A^{\text{Ce}}/A^{\text{led}}$  pour estimer les variations d'intensité d'émission du cérium provoquée par la cristallisation. En effet, en faisant l'hypothèse que la perte d'intensité réfléchiée de la LED est proportionnelle à la perte d'intensité de luminescence du cérium (donc, qu'elle est indépendante de la longueur d'onde), ce rapport doit rester constant sans autres phénomènes. Le rapport  $A^{\text{tot}} = A^{\text{Ce}}/A^{\text{led}}$ , tracé en figure 3.14, est d'abord stable pendant  $\sim 10$  s puis diminue rapidement jusqu'à 25 s et plus lentement jusqu'à  $\sim 100$  s. Les 10 premières secondes de réaction pourraient alors être attribuées à une période d'induction où l'intensité de luminescence mesurée provient du cérium pris dans les intermédiaires amorphes. Cette période d'induction est suivie d'une cristallisation qui consommerait les intermédiaires pour former un cristal dont la luminescence est éteinte. La correction de la diffusion grâce à l'intensité réfléchiée de la LED semble donc ne garder que les variations d'intensité d'émission du cérium due à la cristallisation. Néanmoins, pour confirmer cette conclusion, il faut d'abord transformer le rapport  $A^{\text{tot}} = A^{\text{Ce}}/A^{\text{led}}$  en augmentation du volume cristallin, à comparer avec l'augmentation du volume cristallin obtenu en WAXS précédemment (section 3.3).

Nous concluons alors que les évolutions de luminescence dans le mélange réactionnel nous permettent potentiellement de suivre la formation du volume cristallin au cours du temps. Premièrement, l'intensité de luminescence du cérium est stable pendant la période d'induction et lorsque la cristallisation est terminée. Ce constat permet de faire l'hypothèse que les intensités de luminescence du cristal  $A_c$  et des intermédiaires  $A_{\text{int}}$  sont constantes.

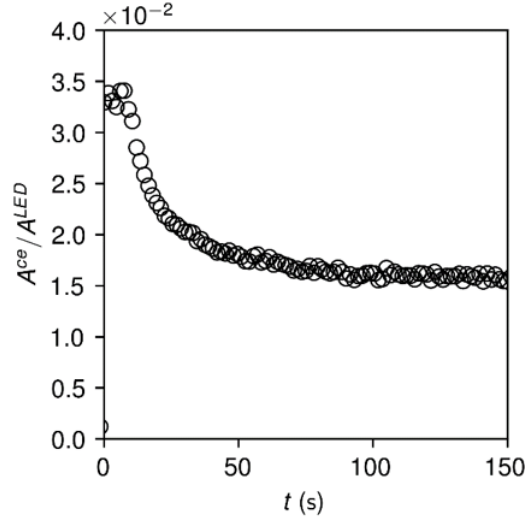


FIGURE 3.14 – a) Rapport de l'aire sous le signal du cérium avec l'aire du signal de la LED dans un mélange réactionnel à  $[\text{Ce}] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$ .

L'intensité de luminescence totale dans le milieu s'écrit alors :

$$A^{\text{tot}}(t) = A^{\text{c}} [\text{Ce}]^{\text{c}}(t) + A^{\text{int}} [\text{Ce}]^{\text{int}}(t) \quad (3.21)$$

où  $[\text{Ce}]^{\text{c}}$  et  $[\text{Ce}]^{\text{int}}$  sont les concentrations de cérium immobilisées dans le cristal et dans l'intermédiaire. En rajoutant l'hypothèse  $[\text{Ce}]_{\text{max}}^{\text{c}} = [\text{Ce}]_{\text{max}}^{\text{int}} = [\text{Ce}]^{\text{c}}(t) + [\text{Ce}]^{\text{int}}(t)$ , et sachant que  $A^{\text{tot}}(t_{\infty}) = A^{\text{c}} [\text{Ce}]_{\text{max}}^{\text{c}}$  et  $A^{\text{tot}}(t_0) = A^{\text{int}} [\text{Ce}]_{\text{max}}^{\text{int}}$ , l'équation 3.21 se réécrit :

$$\frac{A^{\text{tot}}(t)}{A^{\text{tot}}(t_{\infty})} = \frac{[\text{Ce}]^{\text{c}}(t)}{[\text{Ce}]_{\text{max}}^{\text{c}}} + \frac{A^{\text{tot}}(t_0)}{A^{\text{tot}}(t_{\infty})} \left( 1 - \frac{[\text{Ce}]^{\text{c}}(t)}{[\text{Ce}]_{\text{max}}^{\text{c}}} \right) \quad (3.22)$$

Comme  $[\text{Ce}]^{\text{c}}(t) / [\text{Ce}]_{\text{max}}^{\text{c}} = \phi^{\text{c}}(t) / \phi_{\text{max}}^{\text{c}}$  où  $\phi^{\text{c}} = [\text{Ce}]^{\text{c}} M_{\text{c}} / \rho_{\text{c}}$ , il vient :

$$\frac{\phi^{\text{c}}(t)}{\phi_{\text{max}}^{\text{c}}} = \frac{\frac{A^{\text{tot}}(t)}{A^{\text{tot}}(t_{\infty})} - \frac{A^{\text{tot}}(t_0)}{A^{\text{tot}}(t_{\infty})}}{1 - \frac{A^{\text{tot}}(t_0)}{A^{\text{tot}}(t_{\infty})}} \quad (3.23)$$

La transformation d'intensité de luminescence en volume cristallin proposée par l'équation 3.23 permet d'identifier les régimes cinétiques suivants (figure 3.15) :

- Une première zone, de 0 à 10s, où la fraction cristalline reste proche de zéro. Cette zone est attribuée à une période d'induction.
- Une deuxième zone, de 10 à 25s, où la fraction cristalline évolue de manière linéaire. Cette croissance linéaire est attribuée à un régime de germination stationnaire, où le flux de germination  $J_{\text{lum}}(t)$  ne dépend plus du temps.
- Une troisième zone de, 25 à  $\sim 100$ s, où la fraction cristalline croît plus lentement et non linéairement. Cette zone est attribuée à une sortie du régime stationnaire de germination, due à l'appauvrissement du milieu en réactifs avec l'apparition et la croissance des particules.
- Une quatrième et dernière zone, à partir de  $\sim 100$ s, dans laquelle la fraction cristalline reste stable et à sa valeur maximale. La réaction de cristallisation de l'oxalate de cérium est terminée à partir de ce temps caractéristique.

L'intensité de luminescence du cérium permet donc de sélectionner une gamme de temps, entre 10 et 25s, où le flux de germination est stationnaire et où la croissance du volume cristallin peut être utilisée pour mesurer un flux de germination.



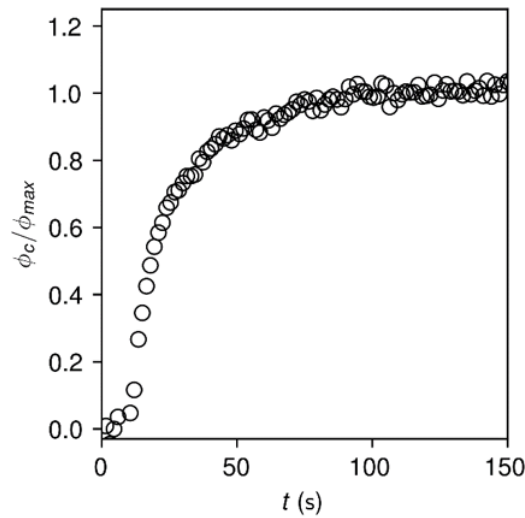


FIGURE 3.15 – Croissance du volume cristallin évalué par l’extinction de l’émission du cérium dans un mélange réactionnel à  $[Ce] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$ .

### Calcul du flux de germination

La croissance du volume cristallin peut être transformée en flux de germination, mais requiert des considérations sur la taille, que la méthode (qui ne distingue pas les objets) ne permet pas d’obtenir. Dans la gamme de temps où la germination est en régime stationnaire, la différentielle de fraction volumique cristalline  $d\phi_c(t)$  peut s’écrire :

$$d\phi^c(t) = (n(t+dt) - n(t)) V_{\text{crit}} + n(t) dV \quad (3.24)$$

$$= J_{\text{lum}} V_{\text{crit}} dt + n(t) dV \quad (3.25)$$

avec  $n(t)$  la concentration volumique en particules cristallines au temps  $t$ ,  $V_{\text{crit}}$  le volume auquel les particules apparaissent en solution et  $dV$  le gain de volume des particules présentes dans le milieu au temps  $t$ . Ce gain de volume n’a pas été mesuré, mais deux cas limites peuvent être utilisés pour encadrer le flux de germination :

- Les particules qui apparaissent en solution entre 10 et 25 s ne croissent pas dans cette gamme de temps. Dans ce cas,  $dV = 0$  et le flux de germination peut être simplement déduit de la pente de la croissance du volume cristallin. Une taille critique doit tout de même être postulée pour mesurer un flux de germination. Cette taille est choisie comme celle de particules de 10 nm de diamètre (soit,  $V_{\text{crit}} = 4/3\pi 5^3 \text{ nm}^3$ ). Le flux de germination est alors calculé à  $J_{\text{lum}}^{\text{max}} = 7.8 \times 10^{20} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ .
- Les particules cristallines croissent immédiatement jusqu’à une taille limite dès qu’elles apparaissent en solution. Dans ce cas, la fraction volumique de cristal formée en un temps  $dt$  s’écrit :  $d\phi_c(t) = J_{\text{lum}} V_{\text{lim}} dt$  où  $V_{\text{lim}}$  est un volume vers lequel toute particule apparaissant en solution grandit quasi instantanément. Comme nous l’avons présenté dans la [section 3.2.2](#), les premiers pics de Bragg que nous observons sont à l’ouverture angulaire de l’appareil, ce qui nous permet d’estimer que les premiers cristaux que nous mesurons ont un diamètre d’au moins 200 nm. Nous choisissons alors cette taille comme taille limite pour le traitement en luminescence et le flux de germination ainsi calculé est de  $J_{\text{lum}}^{\text{min}} = 9.8 \times 10^{16} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$

La décroissance de l’intensité d’émission du cérium dans un mélange réactionnel permet donc de calculer un encadrement du flux de germination en prenant en compte les intermédiaires amorphes, valant  $9.8 \times 10^{16} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1} < J_{\text{lum}} < 7.8 \times 10^{20} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$  pour un mélange réactionnel avec une concentration en cérium de  $[Ce^{3+}] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$ .

La cristallisation de l'oxalate de cérium peut être suivie par luminescence, même si elle implique des intermédiaires amorphes, mais cette méthode est limitée dans la détermination du flux de germination. En effet, l'intensité de luminescence du cérium dans les intermédiaires est faible et la méthode utilisée dans cette section n'est donc rapidement plus assez sensible pour mesurer des concentrations de mélange réactionnel trop faibles. Seule la concentration  $[\text{Ce}^{3+}] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$  a alors été testée dans ce travail. Même lorsque la sensibilité de l'expérience n'est pas un problème, puisque l'intensité de luminescence est proportionnelle à la quantité de cristal formée, la détermination d'un flux de germination par cette méthode doit reposer sur des considérations de taille. La luminescence n'étant pas capable de donner de taille, les valeurs de flux de germination reposent sur des hypothèses augmentant l'incertitude de la mesure. Enfin, la croissance de la fraction de cristal au cours du temps obtenue en luminescence ne correspond pas à celle obtenue en WAXS (figure 3.16). En effet, le temps d'induction et la fin de la cristallisation correspondent dans ces deux traitements, mais les cinétiques entre ces deux temps diffèrent. La mesure de la quantité de cristal par les pics de Braggé tant plus directe, notre confiance en ces mesures est plus forte. Nous proposons alors que le rendement quantique du cérium pendant la cristallisation varie, expliquant ainsi que les temps caractéristiques de début et de fin de la cristallisation soient corrects, mais pas les temps intermédiaires. En l'absence d'une quantification du rendement quantique au cours du temps, une autre technique, sensible à la fois à des structures amorphes et à des structures cristallines doit donc être utilisée pour mesurer un  $J$  : la diffusion X aux petits angles.

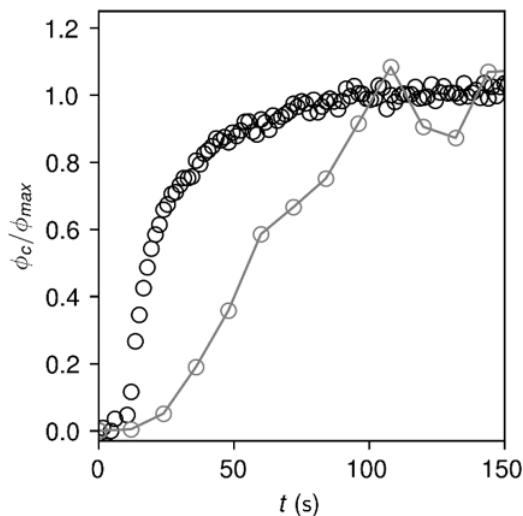


FIGURE 3.16 – Croissance du volume cristallin évalué par l'extinction de l'émission du cérium ( $\bullet$ ) et par le traitement de la diffusion X aux grands angles ( $\circ$ ) dans un mélange réactionnel à  $[\text{Ce}] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$ .

### 3.4.2 Flux de germination grâce à la diffusion X

La diffusion X nous a déjà permis d'estimer la quantité de cristal formée au cours du temps (section 3.3) et, comme en section 3.4.1, cette quantité doit être couplée à une taille caractéristique pour mesurer un flux de germination. Comme nous l'avons vu précédemment, l'ouverture angulaire des pics de Bragg est égale à la fonction de l'appareil de la ligne SWING (section D.6) et ne peut donner qu'une taille minimum des cristallites. La taille des cristaux n'est donc pas précisément mesurable par l'ouverture angulaire des pics de Bragg, mais la partie petits angles des diagrammes de diffusion porte des informations

sur la taille moyenne et la dispersion des particules en solution (figure 3.17) et est adaptée à la caractérisation de la taille des cristaux.

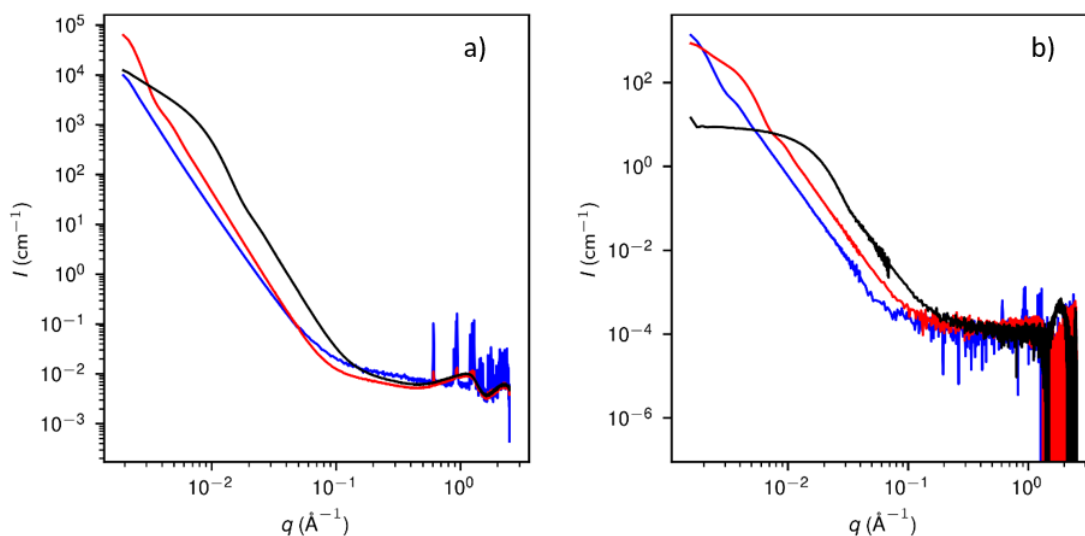


FIGURE 3.17 – SAXS-WAXS enregistrés à 0.250 s (—), 24 s (—) et 192 s (—) pour des milieux réactionnels à a)  $[\text{Ce}] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$  et b)  $[\text{Ce}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Les diagrammes SAXS portent les informations sur la taille caractéristique des objets dispersés dans la solution, indispensables pour calculer un nombre de particules cristallines à partir des données WAXS dans la suite de ce travail. Les temps de réaction les plus courts ont été traités dans la section 3.3, nous permettant de modéliser les signaux SAXS des mélanges ne comportant que les nanoparticules amorphes par une ou deux distributions gaussiennes repliées de sphères (section 2.3, section D.5). Dans des temps plus longs (de l'ordre de la seconde à quelques dizaines de secondes), les distributions ajustées sur les SAXS des mélanges réactionnels ne comportant que des nanoparticules amorphes ont conservé la même évolution que précédemment (section D.4). Les diagrammes ont ainsi pu être ajustés jusqu'à ce que l'oscillation attribuée à la population de particules sorte de la gamme de l'appareil, au bout de  $\sim 150 \text{ s}$  (figure 3.17a). Après ce temps, les diagrammes peuvent toujours être ajustés à l'aide de l'harmonique de cette oscillation en faisant l'hypothèse qu'aucune autre caractéristique n'apparaît hors de la gamme de l'appareil, mais ces ajustements sont beaucoup plus discutables. Ces ajustements nous permettent de mesurer une augmentation de la taille moyenne et de la dispersion des distributions (figure 3.18a). En outre, à 7 s, le rayon moyen des distributions de taille est de  $40 \pm 10 \text{ nm}$ , ce qui correspond aux tailles observées en cryo-TEM (section 2.2.2). Les distributions de tailles dans les synthèses où seules les nanoparticules amorphes sont mises en évidence sont donc cohérentes entre elles (avec des évolutions continues) et avec les autres méthodes utilisées dans cette thèse.

Dans les mélanges réactionnels à plus forte concentration, pour lesquelles nous observons une coexistence entre les nanoparticules amorphes et les gouttelettes de liquide, les diagrammes SAXS ont tout d'abord été modélisés par deux populations de sphères suivant une distribution gaussienne repliée, dont l'une est agrégée en une structure fractale de masse (section 2.3, section D.5). Cependant, rapidement après la coupure de l'injection, les particules croissent : la pente de la structure fractale ne devient plus mesurable, et seule une partie de l'inflexion aux plus petits angles reste visible (figure 3.17b). Au bout de quelques dizaines de secondes, seule une pente est mesurée et les tailles caractéristiques des structures dans le mélange réactionnel ne sont plus distinguables. Les diagrammes de

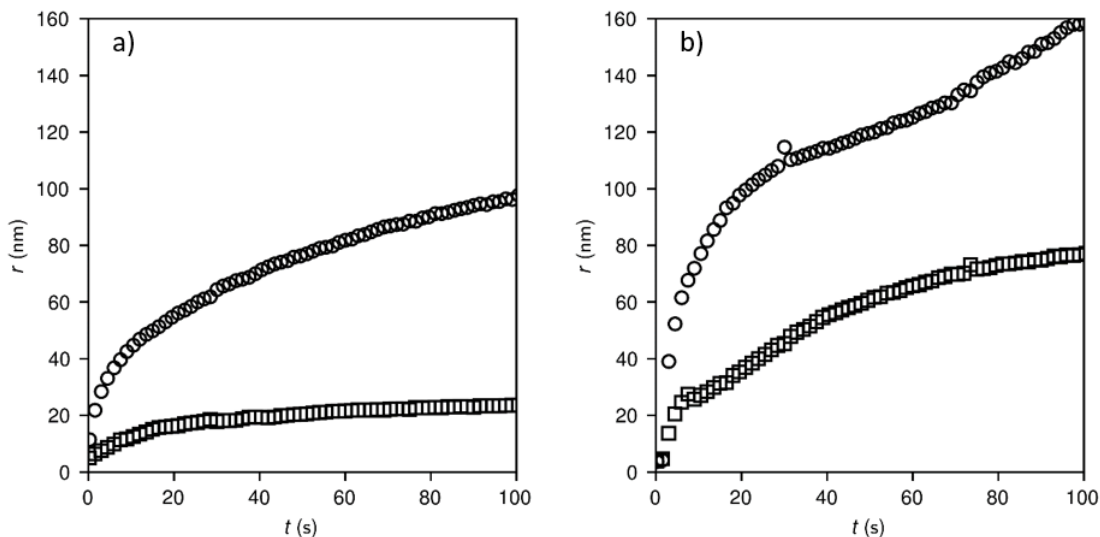


FIGURE 3.18 – Taille moyenne ( $\circ$ ) et dispersion ( $\square$ ) des distributions de taille ajustées sur les données SAXS enregistrées au cours du temps dans un mélange réactionnel à a)  $[\text{Ce}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$  et b)  $[\text{Ce}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$ .

diffusion ont alors été modélisés par deux distributions gaussienne sans facteur de structure sur les 3 à 5 premières secondes de réaction. Après  $\sim 5$  s, une seule distribution de taille suffit à modéliser correctement le signal. Ce fait peut s'expliquer par l'augmentation de la taille et de la dispersion de la plus petite distribution, qui finit par fusionner avec la plus grande. Après  $\sim 20$  à  $\sim 130$  s en fonction de la concentration dans le mélange réactionnel, une taille caractéristique n'est plus mesurable en SAXS (le diagramme n'est plus qu'une pente). Dans ces synthèses, la taille caractéristique et la dispersion des deux distributions de sphère augmentent avec le temps (figure 3.18b), et de plus en plus vite lorsque la concentration augmente. À 7 s de réaction, le rayon moyen des objets est de  $70 \pm 25 \text{ nm}$  dans un mélange réactionnel à  $[\text{Ce}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$ , proche de la taille mesurée en cryo-TEM en section 2.2.2. Ces ajustements semblent, encore une fois, cohérents entre eux et avec une méthode extérieure. Ainsi, ils pourront être utilisés par la suite pour nous donner les informations sur les tailles des cristaux dont nous avons besoin pour mesurer un flux de germination.

Si les modèles ajustés aux données SAXS permettent de proposer des distributions de taille de particules (figure 3.19a), toutes les particules composant ces distributions de taille ne sont pas cristallines. En effet, dans les synthèses en présence de liquide, les premiers pics de Bragg apparaissant dans le mélange réactionnel sont accompagnés du signal de l'intermédiaire (figure 3.17a, courbe rouge dans laquelle les pics de Bragg et le signal du liquide sont visibles), ce qui implique que seule une partie des particules mesurées dans la distribution de tailles sont effectivement cristallines. La fraction volumique de cristal  $\phi_c$  ne peut pas être directement traduite en nombre de particules cristallines  $n_c$ , seule une partie de cette distribution doit être composée de cristal.

Un nombre de particules cristallines peut néanmoins être déduit des distributions de tailles obtenues en SAXS en utilisant une taille limite à partir de laquelle toutes les particules sont cristallines. En effet, ces particules cristallines ne suivent pas forcément toute la distribution de tailles mesurée, mais, puisque les pics de Bragg sont fins, ces cristaux sont grands (avec un diamètre d'au moins  $> 200 \text{ nm}$ ). Une première hypothèse est donc de considérer que seules les plus grandes particules des distributions de tailles mesurées en SAXS sont cristallines (le volume cristallin est donc pris dans un petit nombre de grandes

particules). En faisant cette hypothèse et l'hypothèse que les données SAXS sont correctement modélisées en utilisant uniquement le  $\Delta\rho_c$ , il est possible de calculer une taille limite  $r_{\text{lim}}$ , à partir de laquelle toutes les particules de la distribution  $P_n(r)$  sont cristallines (figure 3.19b). La fraction  $\phi_c$  de phase cristalline dans le milieu réactionnel est alors fixée par la distribution de taille  $P_n(r)$  et la taille limite  $r_{\text{lim}}$  par la relation :

$$\phi_c(t) = \frac{4}{3}\pi n_{\text{tot}}(t) \int_{r_{\text{lim}}(t)}^{r_\infty} r^3 P_n(r, t) dr \quad (3.26)$$

où  $n_{\text{tot}}$  est le nombre total de particules mesurées lors de l'ajustement du modèle sur les données (en  $\text{cm}^{-3}$ ). Or, la fraction volumique cristalline dans le mélange réactionnel est connue grâce à l'intégration des pics de Bragg (équation 3.19, section 3.3). Ainsi, en faisant l'hypothèse que les distributions de tailles mesurées en SAXS correspondent bien aux fractions cristallines mesurées en WAXS, les équation 3.26 et équation 3.19 sont égalisées en diminuant progressivement  $r_{\text{lim}}$ . Le nombre de particules cristallines  $n_c(t)$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) associé à ce  $r_{\text{lim}}$  vient alors simplement par (figure 3.19b) :

$$n_c(t) = n_{\text{tot}}(t) \int_{r_{\text{lim}}(t)}^{r_\infty} P_n(r, t) dr \quad (3.27)$$

En combinant l'estimation de la fraction de cérium dans le cristal et les distributions de tailles, par les équation 3.26, équation 3.19 et équation 3.27, est alors capable de donner le nombre minimum de particules cristallines dans le mélange réactionnel à différents temps de réaction (figure 3.19c,d). Ce nombre de particules est une sous-estimation du nombre réel car les particules cristallines considérées sont les plus grandes des distributions.

Le nombre de particules cristallines au cours du temps ainsi obtenu peut être utilisé pour estimer le flux de germination, mais la croissance par agrégation des particules cristallines peut amener à une décroissance du nombre de particules cristallines au cours du temps. En effet, pour des concentrations dans le mélange réactionnel  $[\text{Ce}] < 87.5 \text{ mmol L}^{-1}$ , bien que le nombre total de particules diminue (phénomène attribué en partie à de la coalescence ou du murissement d'Ostwald, section 3.3), le nombre de particules cristallines augmente (figure 3.19c). Cette croissance du nombre de particules cristallines devient linéaire au bout d'un certain temps (figure 3.19d, 16 s pour  $[\text{Ce}] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$ ) et un flux de germination stationnaire peut alors être mesuré à partir de sa pente. Cependant, dans les mélanges réactionnels à  $[\text{Ce}] \geq 87.5 \text{ mmol L}^{-1}$ , le nombre de particules cristallines diminue au cours du temps, bien que la fraction de cérium dans les cristaux augmente (figure 3.20). Cette décroissance est attribuée à de l'agrégation de particules cristallines : en réalité, le nombre de particules cristallines à un temps  $t + dt$  peut s'exprimer sous la forme :

$$n_c(t + dt) = n_c(t) + n_c^g(dt) - n_c^{ag}(dt) \quad (3.28)$$

où  $n_c^g(dt)$  et  $n_c^{ag}(dt)$  sont respectivement le nombre de particules apparues par un phénomène de germination et consommées par un phénomène d'agrégation pendant un temps  $dt$ . Lorsque  $n_c^{ag}(dt) > n_c^g(dt)$ , alors  $n_c(t)$  diminue même si  $n_c^g(dt) > 0$ .

Malgré ces phénomènes d'agrégation, nous avons mesuré les flux de germination à toutes les concentrations par deux méthodes que nous allons présenter (figure 3.22). La première méthode consiste simplement à mesurer le flux de germination grâce à la pente de la zone où le nombre de particules cristallines croît de façon linéaire. Cette méthode permet de mesurer des flux de germination sur des concentrations  $[\text{Ce}] \leq 50 \text{ mmol L}^{-1}$ . Dans le mélange réactionnel à  $[\text{Ce}] = 87.5 \text{ mmol L}^{-1}$ , les phénomènes d'agrégations présentés précédemment font que le nombre de particules cristallines n'est croissant qu'entre deux points et dans un mélange réactionnel à  $[\text{Ce}] = 87.5 \text{ mmol L}^{-1}$ , est toujours décroissant avec le temps. Pour ces deux mélanges réactionnels, nous avons alors évalué le flux de

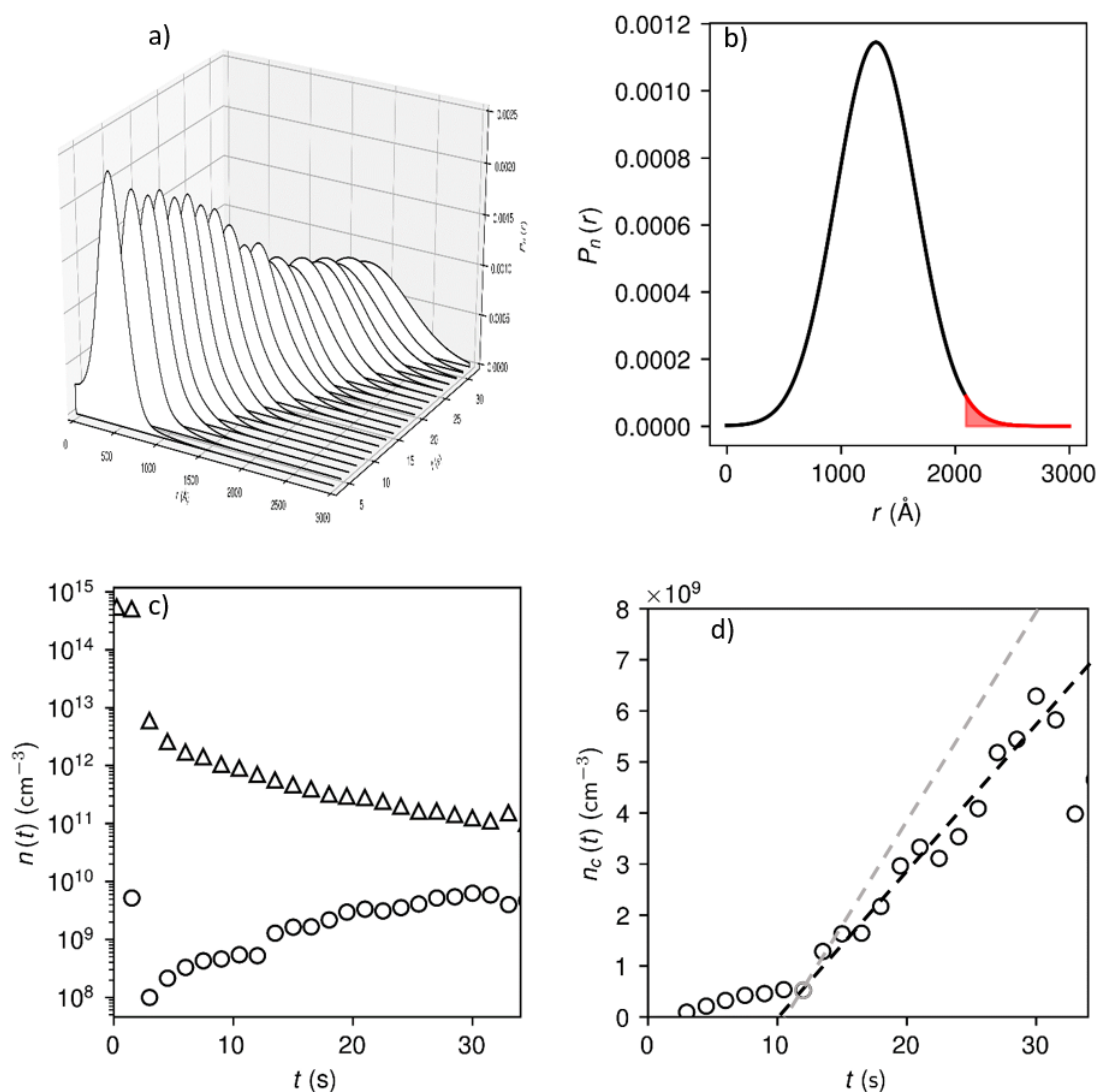


FIGURE 3.19 – a) Distributions en nombre de particules déduites des diagrammes de diffusion X au cours du temps d’une synthèse à  $[Ce] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$ . b) Distribution en nombre de particules 21 s après injection des précurseurs (—), et partie de la distribution de taille contenant le volume cristallin calculé grâce aux pics de Bragg à ce temps de réaction (—). c) nombre de particules total mesuré en SAXS ( $\Delta$ ), et nombre de particules cristallines calculées au cours du temps ( $\circ$ ). d) Nombre de particules cristallines calculées au cours du temps. Un régime de germination stationnaire est supposé atteint en 16 s. Pente utilisée pour mesurer le flux de germination à partir de l’augmentation linéaire de la croissance du nombre de particules cristallines (-----) et (-----) flux de germination mesuré en ne prenant que le premier point après l’induction (en gris ici). Dans ce cas, on considère que ces particules cristallines sont apparues en 1.5 s.

germination par une pente tracée entre  $t = 0$  et  $t = 1.5$  s (figure 3.20b). Par souci de comparaison, nous avons adapté cette méthode aux mélanges réactionnels moins concentrés en évaluant un flux de germination en utilisant le premier nombre de cristaux mesuré après le temps d'induction  $n^c(t_{\text{ind}}^+)$ . Le flux de germination est alors obtenu par :

$$J = \frac{n^c(t_{\text{ind}}^+)}{t_{\text{ind}}^+ - t_{\text{ind}}} . \quad (3.29)$$

Les deux méthodes présentées ci-dessus permettent de proposer un encadrement du flux de germination (figure 3.22). Notons que, dans toutes les conditions, de l'agrégation de cristaux est envisageable, mais nous observons qu'elle n'est pas toujours suffisante pour provoquer une décroissance du nombre de particules cristallines au cours du temps (soit,  $n_c^{ag}(dt) < n_c^g(dt)$ ). Dans les mélanges les plus concentrés, la vitesse d'agrégation doit être plus grande puisque le nombre de particules cristallines augmente très rapidement, et leur rencontre est donc plus probable. Dans ce travail, nous ne corrigeons pas l'agrégation de cristaux, les flux de germination mesurés sont donc sous-estimés d'une quantité valant au moins  $n_c^{ag}(dt)$ .

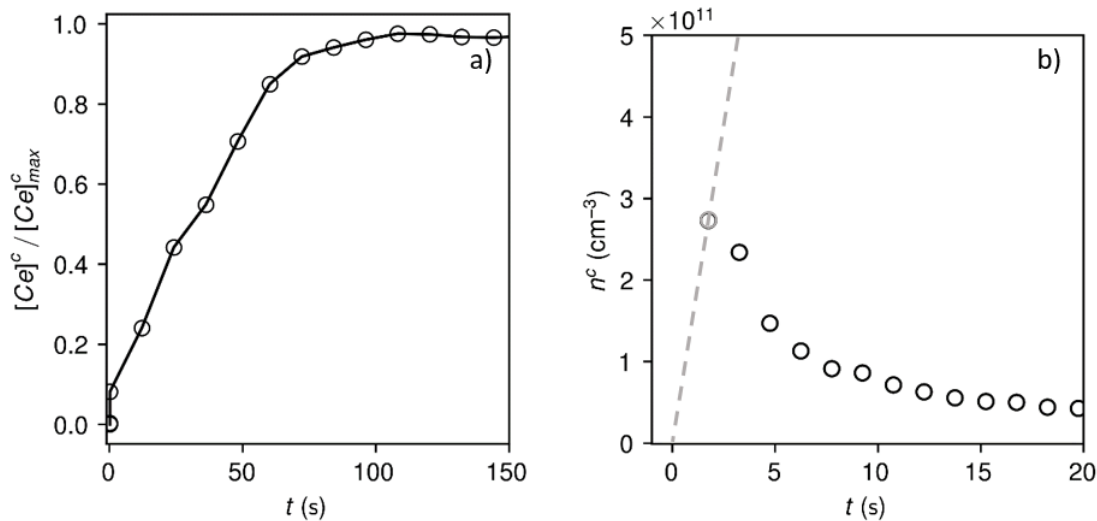


FIGURE 3.20 – a) Quantité de cérium pris dans le cristal au cours du temps pour une synthèse à  $[Ce] = 87.5 \text{ mmol L}^{-1}$  b) Nombre de particules cristallines au cours du temps calculées avec les distributions de tailles mesurées en SAXS et les pics de Bragg mesurés en WAXS. Dans ce cas de figure, le flux de germination n'a pu être mesuré qu'avec la méthode se basant sur un seul point (-----).

### 3.4.3 Discussion

Nos mesures de flux de germination sont cohérentes avec le mécanisme de germination passant par deux intermédiaires imposants deux flux de germination différents proposé dans la section 2.4. En effet, d'abord stable aux faibles concentrations, le flux de germination augmente ensuite plus rapidement que les flux de germination mesurés par la méthode de Nielsen. Aux plus fortes sursaturations, le flux de germination décroît rapidement avec la sursaturation, perdant deux ordres de grandeur entre  $S = 1.95 \times 10^8$  ( $[Ce] = 115 \text{ mmol L}^{-1}$ ) et  $S = 3.72 \times 10^7$  ( $[Ce] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$ ). À partir de  $S = 3.72 \times 10^7$ , le flux de germination décroît plus lentement jusqu'à perdre un ordre de grandeur pour  $S = 1.38 \times 10^5$  ( $[Ce] = 2 \text{ mmol L}^{-1}$ ). Dans le mélange réactionnel à  $S = 3.72 \times 10^7$ , deux flux ont pu

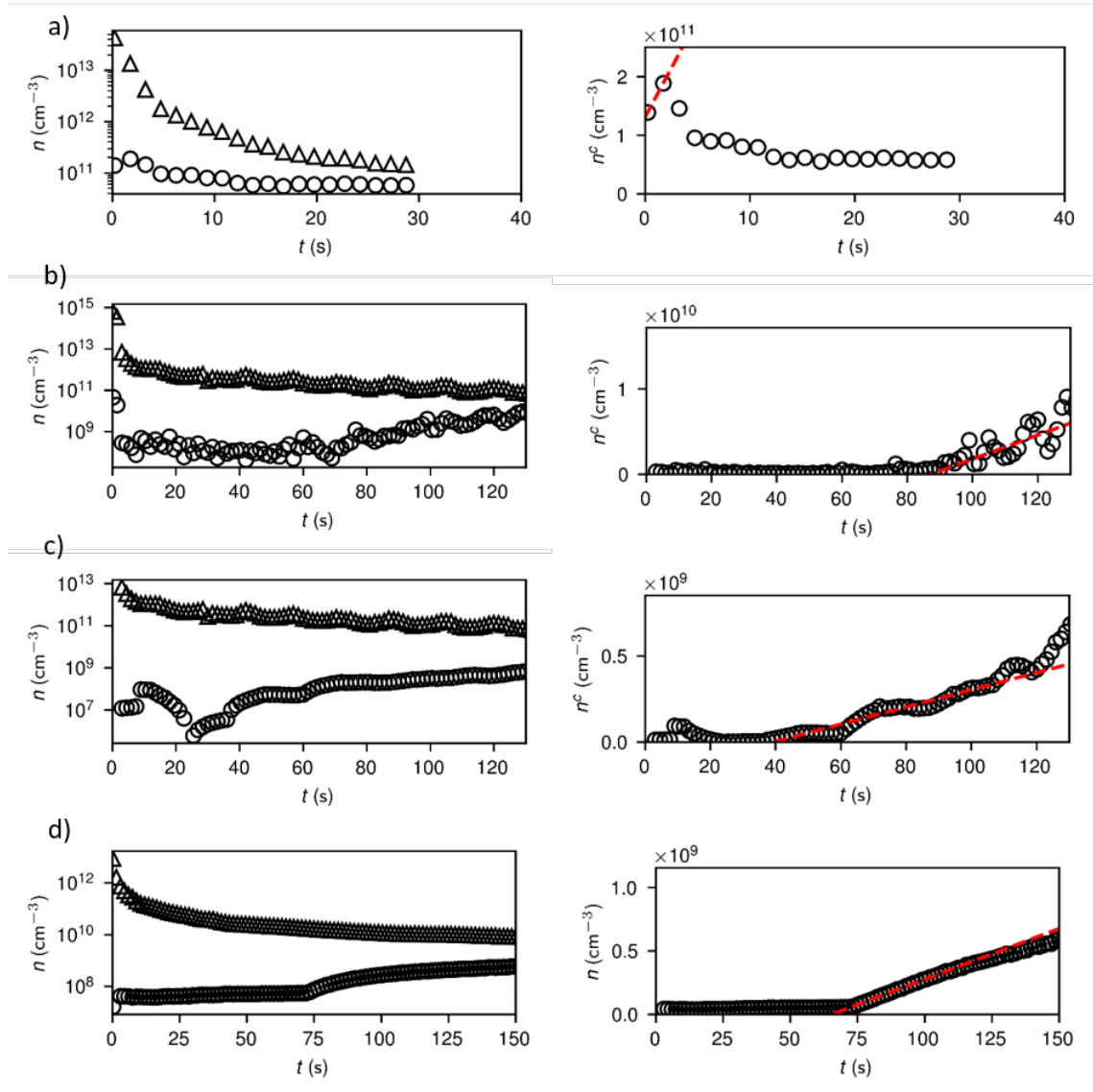


FIGURE 3.21 – Nombre total de particules ( $\Delta$ ), et nombre de particules cristallines ( $\circ$ ) mesurées par diffusion X dans des mélanges réactionnels à a)  $[Ce] = 115 \text{ mmol L}^{-1}$ , b)  $[Ce] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$  lorsque la transmission est faible, c)  $[Ce] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$  lorsque la transmission est faible et  $[Ce] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ . Les (---) indiquent la pente utilisée pour donner une valeur du flux de germination.



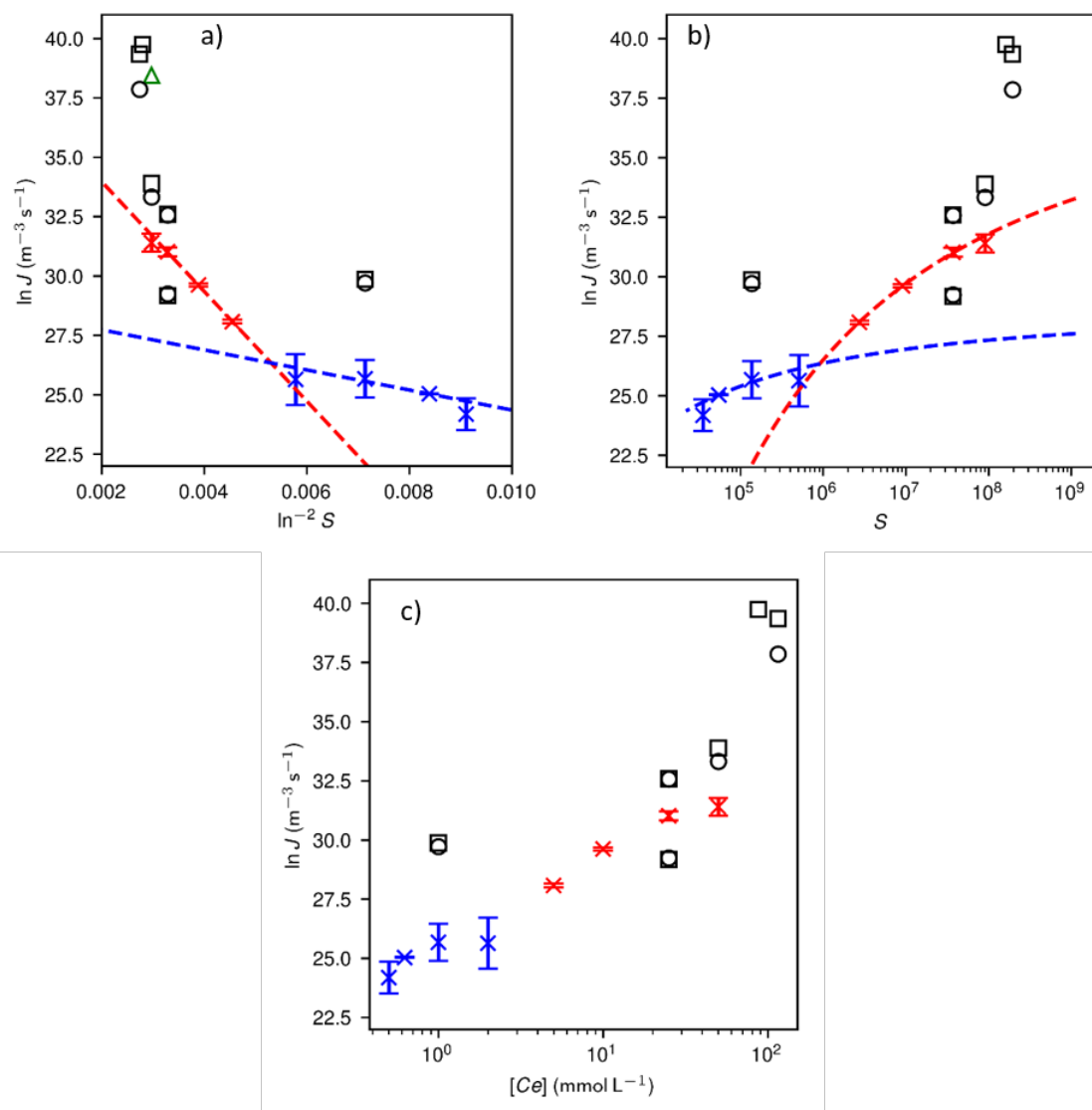


FIGURE 3.22 – Fonction  $\ln J = fS$  obtenue avec la méthode de Nielsen dans des régimes de germination homogènes (---), et hétérogènes (----). Borne inférieure du flux de germination mesuré par luminescence du cérium ( $\Delta$ ), et mesure du flux de germination par diffusion X en ne prenant en compte que le premier point après l'induction ( $\square$ ) et en mesurant le flux par la croissance du nombre de particule cristalline en régime stationnaire ( $\circ$ ) a) tracé en fonction de  $1/\ln^{-2}(S)$  et b) tracé en fonction de  $s$  et c) en fonction de la concentration en cérium dans le mélange réactionnel

être mesurés, un flux élevé ( $J = 1.4 \times 10^{14} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ), mesuré avec des diagrammes WAXS dont la transmission est faible, et un flux faible ( $J = 5 \times 10^{12} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) mesuré lorsque la transmission des diagrammes WAXS est forte. Ce mélange réactionnel est hétérogène, comportant des agrégats de liquide et une dispersion de nanoparticules amorphes (section 2.3.2) : le flux de germination élevé est donc attribué à la présence d'agrégats de liquide riche en réactif sous le faisceau et le flux faible, à leur absence. Selon nos attributions, le flux de germination ne dépend donc pas du rapport de sursaturation en absence de liquide, puis augmente lorsqu'il est formé. Or, dans la section 2.3.1, nous avons vu que la fraction de liquide formé dans le mélange réactionnel augmente avec la concentration en cérium, ce qui pourrait être à l'origine de l'augmentation du flux de germination avec la concentration de cérium obtenu dans la figure 3.22c. Le traitement cinétique des diffusions X résout alors les deux flux de germination imposés par les nanoparticules amorphes (constant à  $J \sim 6.5 \times 10^{12} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) et par la phase liquide (augmentant avec le rapport de sursaturation).

Il nous faut cependant admettre que nos analyses reposent sur de nombreuses hypothèses qui appellent à une certaine prudence sur les valeurs numériques exactes des flux de germination, mais la conclusion principale énonçant que les flux mesurés par diffusion X sont supérieurs aux flux mesurés par la méthode de Nielsen est solide. En effet, nous montrons que les flux de germination obtenus par SAXS sont d'au moins un ordre de grandeur plus élevé que les mesures par la méthode de Nielsen, et peut s'écarter des prévisions faites en suivant cette méthode de jusqu'à trois ordres de grandeur pour les plus faibles et les plus fortes concentrations étudiées (figure 3.22). Or, comme nous l'avons vu précédemment, les flux de germination mesurés par diffusion sont sous-estimés par les effets de l'agrégation. De plus, puisque nous avons choisi de ne traiter que les plus grandes particules cristallines dans le mélange réactionnel, les valeurs que nous mesurons sont des minimums. À l'inverse, nous avons surestimé le flux de germination mesuré par la méthode de Nielsen. En effet, les mesures de diffraction laser ont modélisé les populations de particules par des distributions bimodales, avec une taille caractéristique inférieure au micromètre (figure 3.1). Or, les particules dans leur mélange réactionnel et vieilli de 10 à 20 min, observées en microscopie optique (figure 3.23), prennent la forme de croix ou d'oursins dont les branches s'étendent sur 10 à 30  $\mu\text{m}$  pour  $\sim 3 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Aucune particule submicrométrique n'est observée dans ces mélanges réactionnels. La petite taille observée en granulométrie laser pourrait alors être due à l'anisotropie des particules<sup>69</sup> et l'intégrer dans l'équation 3.1 provoque une surestimation du nombre de particules dans le mélange réactionnel. Dans la figure 3.22, nous comparons donc une valeur minimale et sous-estimée du flux de germination par diffusion X avec une valeur surestimée du flux de germination par la méthode de Nielsen. Les flux de germination mesurés par diffusion X sont donc bien supérieurs aux flux mesurés par la méthode de Nielsen.

En outre, puisque les mesures par diffusion X nous donnent les évolutions du nombre de particules cristallines au cours du temps, nous pouvons proposer de compléter l'analyse de la méthode de Nielsen dans la germination non classique proposée dans la section 3.3. En effet, le temps d'induction doit normalement être mesuré avec l'augmentation du nombre de particules au cours du temps, et pas du volume de cristal. De plus, avoir accès au nombre de cristaux offre la possibilité de prévoir le nombre de particules apparaissant selon un flux de germination non stationnaire, que nous n'avons pas traité pour le moment.

#### 3.4.4 Analyse du temps de formation du cristal

Dans cette section, nous proposons d'approfondir notre étude du temps d'induction pour confirmer ou infirmer que le petit nombre de cristaux mesuré par Nielsen ait effectivement été formé dans le tube de germination, mais selon un flux de germination non stationnaire. Dans la section 3.3, nous avons étudié le temps d'induction grâce à la

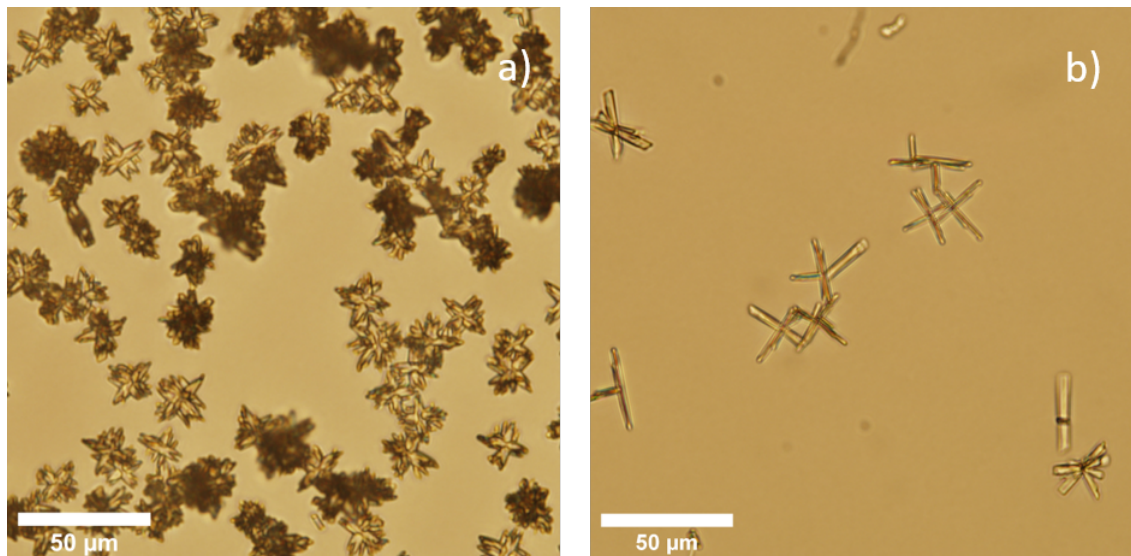


FIGURE 3.23 – Images de microscopie optique de milieux réactionnels prélevés à la pipette en sortie de mélangeur milli fluïdique et maintenus dans des cellules de (nom à retrouver) pendant 10 min a) à  $[Ce] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$  et b)  $[Ce] = 0.5 \text{ mmol L}^{-1}$

croissance du volume cristallin au cours du temps. Mais, comme nous l'avons discuté en [section 1.2.4](#), le temps d'induction est une mesure qui se base sur la croissance du nombre de particules cristallines, différente du volume cristallin. Dans cette partie, nous proposons alors d'utiliser les évolutions de nombre de particules cristallines obtenues en [section 3.4.2](#) pour estimer proprement le temps d'induction, à comparer avec le temps d'incubation de la méthode de Nielsen. En outre, même si le temps d'induction est plus grand que le temps d'incubation, des particules cristallines peuvent apparaître dans le tube de germination, mais suivant un flux de germination non stationnaire et plus faible que le flux stationnaire. Seule une étude basée sur le nombre de particules peut nous permettre de conclure sur ce point. Pour la suite, nous nous limitons à l'étude d'une concentration :  $[Ce] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$ , qui est la plus forte concentration traitée par la méthode de Nielsen dans cette thèse. Nous avons pu montrer précédemment que le flux de germination diminue lorsque la concentration dans le mélange réactionnel diminue, et les études sur le volume cristallin indiquent que le temps d'induction, même s'il n'est pas exact, diminue aussi lorsque la concentration diminue. La concentration  $[Ce] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$  sert alors de cas limite : il s'agit de celle pour laquelle les chances que des particules aient été formées dans le tube de germination sont les plus fortes.

Ici, nous proposons une méthode pour calculer le nombre de particules cristallines formées en 10 ms dans le volume injecté dans les expériences de Nielsen. Pour commencer, dans le mélange réactionnel étudié, des particules cristallines apparaissent avant que le régime stationnaire soit atteint ( $t_{st} \sim 16 \text{ s}$ , [figure 3.24a](#)). Des particules apparaissent donc dans un régime non stationnaire, et potentiellement à des temps aussi courts que le temps d'incubation de la méthode de Nielsen. Nous allons donc mesurer le nombre de particules apparues en 10 ms, ce que nous ne pouvons faire qu'en modélisant nos données qui débutent à 1.5 s de réaction. Pour ce faire, nous utilisons l'équation<sup>11</sup> :

$$N_c(t) = \int_0^t J_{st} \exp\left(-\gamma \frac{\tau}{t'}\right) dt' \quad (3.30)$$

où  $\gamma$  est une constante dépendant du temps pour atteindre le régime stationnaire et où  $\tau$  est appelé le temps transitoire, représentant le temps que met un cluster de prégermination à grossir jusqu'à une taille critique. Nous n'avons pas accès à ces valeurs, nous nous conten-

terons de constater que le terme exponentiel tend vers 1 lorsque  $t_{st} \sim 0.01\gamma\tau$ , et donc que le flux stationnaire est atteint. L'équation 3.30 étant obtenue par la théorie classique, nous faisons l'hypothèse que nous pouvons traiter la germination à partir des intermédiaires (et pas de la solution avant leur formation) classiquement, ce qui se justifie dans le cas d'une dissolution-reprécipitation ou d'une germination directe dans un liquide riche en réactifs. Puisque nous connaissons  $t_{st}$  et  $J_{st}$ , nous pouvons calculer la fonction  $N_c(t)$ . Seulement, cette fonction ne correspond pas à nos données, ce qui provient probablement d'un temps de latence provenant de la mise en place des équilibres des intermédiaires. Nous proposons donc deux traitements de nos données : (i) en ajustant l'équation 3.30 en laissant libre le produit  $\gamma\tau$  et le flux de germination stationnaire  $J_{st}$  ou (ii) en considérant que les intermédiaires imposent un décalage du début de la cristallisation d'un temps  $t_d$  et que  $J_{st}$  et le produit  $\gamma\tau$  sont bien mesurés dans nos expériences.

Nous confirmons alors qu'aucun cristal n'a pu apparaître dans le tube de germination dans les expériences suivant la méthode de Nielsen effectuée dans cette thèse. L'ajustement de l'équation 3.30 est présenté dans la figure 3.24a, où nous avons calculé le nombre de particules cristallines apparues dans  $30\text{ cm}^3$  de mélange réactionnel, correspondant au volume total de réactifs injecté dans la méthode de Nielsen. Or, cet ajustement nous renseigne qu'aucune particule cristalline n'est formée dans  $30\text{ cm}^3$  avant 760 ms. Cette incompatibilité du temps d'apparition des cristaux avec le temps d'incubation est confirmée par le traitement (ii), pour lequel nous avons examiné le cas limite (et le plus favorable à l'apparition de cristaux et 10 ms) de  $t_d = 0$ . Dans ce cas, dans  $30\text{ cm}^3$ , le premier cristal n'apparaît pas avant 29 ms (figure 3.24b). Nous pouvons donc conclure que non seulement, la germination n'est pas en régime stationnaire dans les mesures effectuées par la méthode de Nielsen dans cette thèse, mais en plus, aucun cristal ne s'est formé dans le tube de germination.

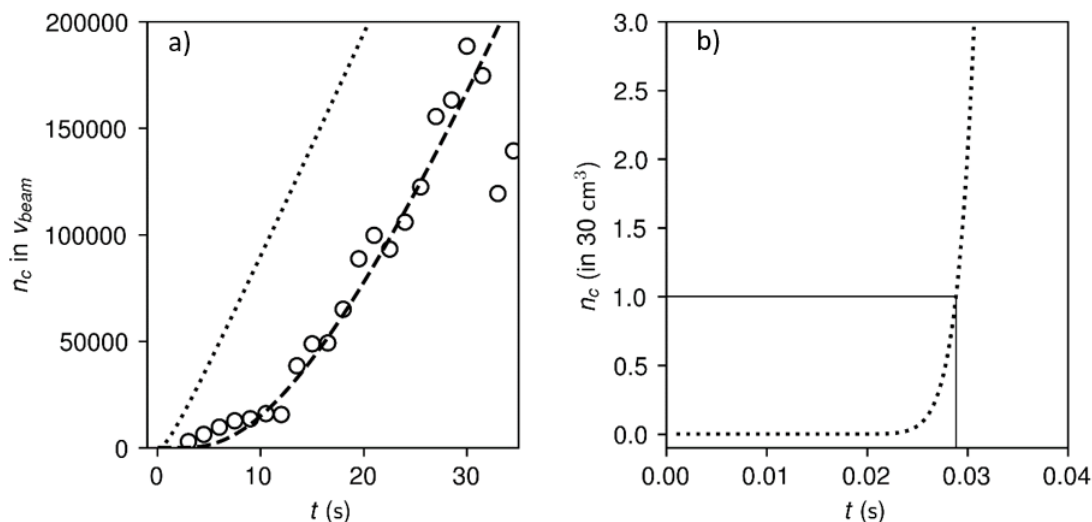


FIGURE 3.24 – a) nombre de particules cristallines au cours du temps dans une synthèse  $[\text{Ce}] = 50\text{ mmol L}^{-1}$  ajustée avec l'équation 3.30 en supposant le régime stationnaire non atteint (-----), et en supposant le flux de germination stationnaire correctement mesuré et atteint en 16s (.....) et b) nombre de particules cristallines dans le volume injecté dans les expériences suivant la méthode de Nielsen en supposant le flux de germination stationnaire correctement mesuré et atteint en 16s

### 3.5 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons validé, en partie, la seconde hypothèse proposée dans cette thèse attestant que le flux de germination est mal mesuré par la méthode de Nielsen dans une germination non classique. En effet, la méthode de Nielsen a permis de mesurer des flux de germination qui, étudiés sans prendre en compte les intermédiaires amorphes, semblent cohérents avec la méthode et la théorie classique. Cependant, la quantification du flux de germination par diffusion X invalide la méthode de Nielsen. Le temps d'induction mesuré en prenant en compte les intermédiaires est plus long que le temps d'incubation, et le nombre de particules diminue rapidement dans le mélange réactionnel qui chute dans le bain de dilution. Deux hypothèses de la méthode de Nielsen sont ainsi faussées. Les flux de germination, comme leur dépendance avec le rapport de sursaturation, doivent donc être obtenus par des méthodes capables de distinguer de l'amorphe d'un cristal. Cependant, la seconde partie de l'hypothèse étudiée dans ce chapitre est nuancée : les mesures par des méthodes capables de distinguer les intermédiaires du cristal, comme la luminescence ou la diffusion X, sont encore à améliorer.

Le suivi de la luminescence du cérium reste limité dans le cadre du calcul d'un flux de germination, mais le passage ou le dopage par d'autres terres rares peut améliorer la mesure. Les propriétés d'émission du cérium ont permis de suivre la formation du volume cristallin, mais dans un nombre de conditions réduit. L'intensité d'émission du cérium dans les intermédiaires est faible et limite les concentrations exploitables à  $[\text{Ce}] \geq 50 \text{ mmol L}^{-1}$ . Plusieurs solutions peuvent être proposées pour améliorer cette expérience, comme changer le contre-ion du cérium (nitrate) par, par exemple, des ions chlorure. L'intensité d'émission du cérium renvoyée vers la sonde serait fortement augmentée,<sup>66</sup> mais un tel changement devrait, au préalable, être étudié par diffusion X pour confirmer ou infirmer que les intermédiaires ne sont pas fondamentalement changés par ce changement de contre-ion. Une autre solution serait de doper l'oxalate de cérium avec une autre terre rare, notamment le terbium. En effet, le terbium est une terre rare avec des propriétés de luminescence particulières : dans une structure comportant du cérium, l'intensité de son émission dépend de l'efficacité du transfert d'énergie cérium/terbium<sup>65,70</sup> et la forme de ses bandes d'émission (notamment la  ${}^5\text{D}_4 - {}^7\text{F}_5$ ) dépend du degré d'asymétrie de la structure comportant le terbium.<sup>43</sup> Des expériences préliminaires de suivi de l'émission d'un composé  $\text{CeTb}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  ont révélé le potentiel de l'exploitation de la luminescence du terbium : les signaux d'émission du cérium comme du terbium sont visibles dès 10 s de réaction, puis le signal du cérium diminue en intensité tandis que celui du terbium augmente (figure 3.25a). Un agrandissement sur la transition  ${}^5\text{D}_4 - {}^7\text{F}_5$  révèle qu'entre 10 second et 20 s de réaction, la bande d'émission associée passe d'un profil gaussien à un double pic (figure 3.25a). La diminution d'intensité d'émission du cérium peut être attribuée à la fois à la formation d'un composé cristallin, comme montré précédemment, ainsi qu'à un rapprochement du cérium et du terbium dans les intermédiaires amorphes (améliorant le transfert d'énergie cérium-terbium), provoquant l'augmentation simultanée de l'intensité d'émission du terbium. Entre 10 s et 20 s, la cristallisation débute puisque le terbium rentre progressivement dans une structure asymétrique, comme celle du cristal. L'étude de la forme et de l'intensité des pics d'émission permet donc, qualitativement, de suivre la cristallisation d'un composé d'oxalate de cérium-terbium de manière plus résolue qu'en utilisant simplement l'oxalate de cérium et le suivi des propriétés de luminescence d'un composé mixte cérium-terbium sont donc prometteuses pour suivre la cristallisation des particules d'oxalate en laboratoire.

Concernant l'utilisation de la diffusion X, une valeur quantitative du flux de germination peut être obtenue sous réserve d'une amélioration de l'enregistrement des données. La diffusion X a pu être utilisée pour approcher un flux de germination, mais la précision de la méthode reste, pour l'instant, limitée. En effet, les tailles caractéristiques des objets

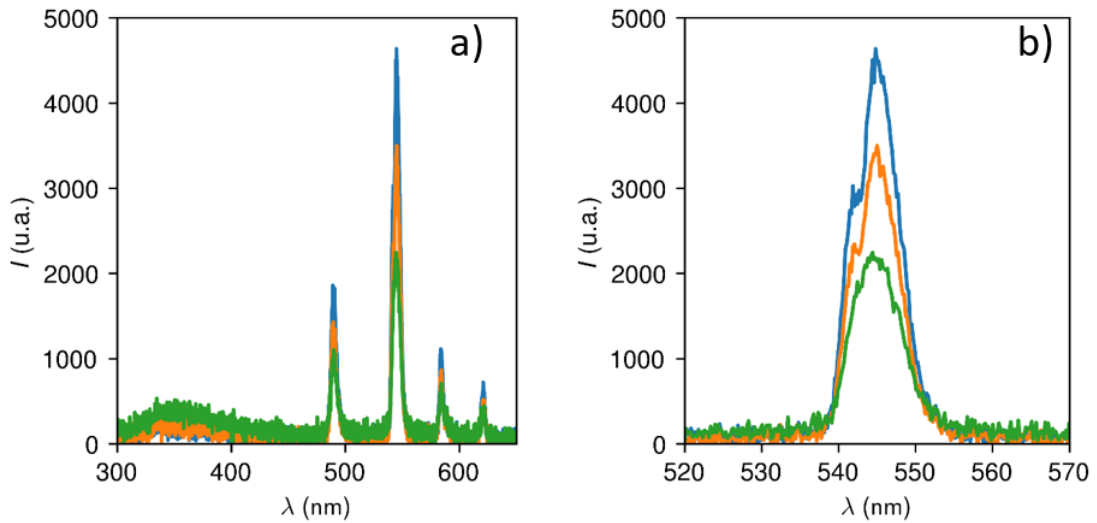


FIGURE 3.25 – Spectres d’émission d’un oxalate de cérium-terbium ( $\text{CeTb}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ) enregistrés en réflexion après un temps de réaction de 10 s (—), de 20 s (—), de 30 s (—) a) sur une zone recouvrant l’émission du cérium (300 à 440 nm) et du terbium (470 à 640 nm) et b) agrandissement sur la bande d’émission de la transition  $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_5$  du terbium (545 nm).

présents dans le mélange réactionnel grandissent très vite jusqu’au micromètre. De tels objets donnent des signaux de diffusion X qui sortent de la gamme de  $q$  obtenue sur la ligne SWING, ce qui limite les temps de réaction exploitables en SAXS, notamment dans les synthèses les plus concentrées. L’hétérogénéité des mélanges réactionnels est à l’origine de nombreuses difficultés dans le traitement des données au cours du temps, demandant des corrections numériques pouvant induire de nouvelles erreurs. Enfin, l’agrégation des particules cristallines limite les valeurs mesurées de flux de germination à des minimums. Ces différents problèmes ne mettent pas en doute l’utilisation de la diffusion X pour mesurer un flux de germination, mais l’instrument utilisé pour faire ces mesures, et les hypothèses nécessaires aux traitements réduisent simplement sa précision. Ce travail permet de faire des préconisations afin d’améliorer l’acquisition des valeurs de flux de germination par diffusion :

- En passant par de l’USAXS sur la ligne ID02 de l’ESRF. Cette ligne permet d’atteindre  $q \sim 1 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$  et de mesurer des particules pouvant dépasser le micromètre.
- En créant un montage capable de maintenir le mélange réactionnel sous agitation pendant la prise des diagrammes au cours du temps. L’hétérogénéité du mélange ne sera, ainsi, plus un problème.
- En faisant une étude sur la cinétique d’agrégation des cristaux, afin de corriger le nombre de particules cristallines mesurées au cours du temps par le nombre de particules cristallines perdues par des phénomènes d’agrégation.

Malgré ces difficultés, nos expériences de diffusion X démontrent sans doute possible que la méthode de Nielsen sous-estime largement les flux de germination.

Enfin, les mesures de flux de germination et de temps d’induction par diffusion X sont suffisamment solides pour mettre en doute l’utilisation du rapport de sursaturation donnée par l’équilibre ions/cristal, qui semble limité pour prédire un flux de germination. En effet, selon la théorie classique, la force motrice de la germination doit être fixée par la différence de potentiel chimique  $\Delta\mu$ , fixé par le rapport de sursaturation imposé par l’équi-

libre ions/cristal. Le flux de germination devrait ne dépendre que de cette force motrice. Or, le flux de germination semble atteindre un plateau lorsque seules des nanoparticules amorphes sont présentes en solution. Dans un mélange réactionnel où le liquide coexiste avec les nanoparticules, deux flux de germination ont pu être mesurés dans une synthèse à une même sursaturation ([section 3.4.3](#)), un faible en l'absence de liquide sous le faisceau et un plus fort en présence du liquide. La sursaturation provenant de l'équilibre ions/cristal semble donc limitée dans le calcul de la force motrice de la germination et doit être correctement caractérisée en présence d'intermédiaires amorphes, ce qui fait l'objet du chapitre suivant.





## Chapitre 4

# Insuffisance du rapport de sursaturation pour décrire le flux de germination de manière univoque

### 4.1 Préambule

Nous avons vu que la germination de l'oxalate de cérium passe non pas par un, mais deux états intermédiaires bien distincts ([chapitre 2](#)) qui perturbent notamment les mesures de flux de germination selon la méthode de Nielsen ([chapitre 3](#)). Naturellement, à cause de ces phases intermédiaires, calculer le rapport de sursaturation à partir des concentrations nominales des réactifs n'aurait pas grand sens du point de vue de la physico-chimie. Néanmoins, du point de vue opérationnel, pour une modélisation de procédé, cet usage du rapport de sursaturation pourrait ne pas avoir de conséquence : il suffit simplement de pouvoir déterminer la valeur du flux de germination en un point du réacteur, peu importe si elle est tabulée à l'aide d'une variable implicite comme  $S$ . Ce chapitre a pour objectif de tester la troisième hypothèse, qui conteste cette vision pragmatique : le rapport de sursaturation net, calculé à partir de la composition de la solution et des données d'équilibre classique ions / cristal ne permet pas de déterminer de manière univoque les flux de germination.

Cette hypothèse sera traitée par i) un suivi, au cours du temps, des propriétés de diffusion  $X$  de mélanges réactionnels soigneusement choisis et ii) grâce à un suivi calorimétrique de la synthèse. Nous verrons qu'à une valeur de  $S$  donnée peuvent correspondre des  $J$  différant de plusieurs ordres de grandeur ([section 4.2](#)). Il est donc impossible de tabuler  $J$  par la simple donnée de  $S$ . Dans la recherche d'alternative simple, nous verrons que  $J$  ne se renormalise pas simplement non plus avec la fraction volumique de liquide ([section 4.3](#)). Nous montrerons que la germination passe par un mécanisme de dissolution-reprécipitation des nanoparticules amorphes, imposant une différence de potentiel chimique indépendante des concentrations des réactifs ([section 4.4](#)). En présence de gouttelettes de liquide riche en réactifs, la situation reste à élucider totalement, mais les variations de  $J$  pourraient être dominées par les variations de la cinétique de transfert des monomères dans les gouttelettes vers les germes cristallins, et non par des variations de l'enthalpie de Gibbs de la réaction ([section 4.5](#)).

## 4.2 Pertinence d'une fonction $J=f(S)$ univoque pour prédire un flux de germination à toutes conditions chimiques

Dans cette section, nous montrons que le rapport de sursaturation calculé à partir des concentrations initiales et de la solubilité du cristal n'est pas suffisant, à lui seul, pour décrire les paramètres de la germination comme le flux de germination, ni même les tabuler. Nous nous limiterons ici à discuter de la pertinence de l'utilisation de la fonction  $J = f(S)$  pour décrire entièrement le flux de germination, présentée dans la [section 1.3](#) via l'[équation 1.28](#) et rappelée ici :

$$J = A \exp\left(\frac{-B}{\ln^2 S}\right). \quad (4.1)$$

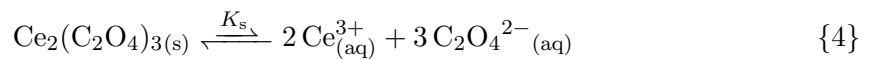
En pratique, dans les modèles de génie des procédés, la forme exacte de  $J(S)$  importe peu, il suffit de pouvoir étalonner  $J$  à partir de  $S$ , qui est calculé par les modèles de transport. La comparaison de différentes synthèses, soigneusement choisies en conditions stœchiométriques ou non stœchiométriques, nous permettra alors d'écarter la possibilité même de décrire de manière univoque le flux de germination avec  $S$ .

### 4.2.1 Sélection de conditions à même rapport de sursaturation

La théorie classique prédit que la force motrice de la germination est le rapport de sursaturation calculé grâce à l'équilibre des ions avec le cristal. Cette théorie se base sur une transition directe des ions en solution vers le cristal, elle relie donc les principaux paramètres de la germination à la sursaturation calculée grâce à l'équilibre entre les ions en solution et le cristal ([section 1.2.2](#)) :

$$S = \frac{a_{\text{Ce}^{3+}}^2 a_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}^3}{K_s} \quad (4.2)$$

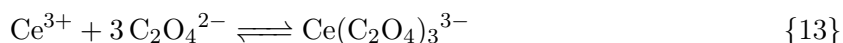
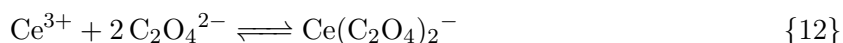
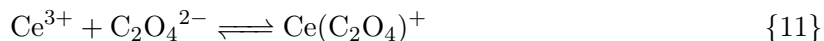
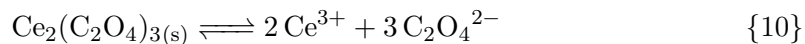
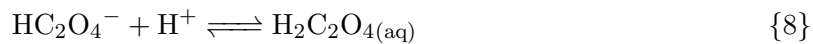
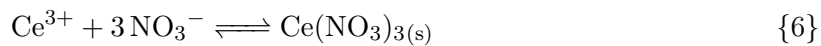
où  $a_i$  est l'activité de l'ion  $i$  et  $K_s$  le produit de solubilité défini grâce à l'équation chimique :



La CNT établit la relation entre  $J$  et le rapport de sursaturation et ainsi de crée la dépendance fonctionnelle<sup>11,15</sup>  $J = f\left(\frac{1}{\ln^2 S}\right)$  ([section 1.3](#)). Cependant, il a été démontré que la germination de l'oxalate de cérium implique un ou des intermédiaires amorphes dont la nature et les quantités relatives (lorsque deux intermédiaires coexistent) dépendent des conditions du milieu réactionnel ([section 2.3.2](#)). Un moyen de tester la force de prédiction du rapport de sursaturation solution / cristal en présence de ces intermédiaires est donc de générer des conditions chimiques différentes aboutissant au même rapport de sursaturation et de comparer les cinétiques de cristallisation dans ces différents milieux par diffusion X.

Pour générer ces solutions, de mêmes rapports de sursaturation mais de compositions différentes, nous utilisons le modèle de Pitzer paramétré dans PhreeqC.<sup>17</sup> Nous donnons, en paramètre d'entrée, la concentration nominale de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , de  $\text{HNO}_3$  et de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  introduites dans le mélange réactionnel et le logiciel calcule les équilibres chimiques sui-

vants :



Ce calcul prédit les concentrations de  $\text{Ce}^{3+}$  et de  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  dans le milieu, ainsi que leurs coefficients d'activité. Grâce à cet outil, nous avons tracé le rapport de sursaturation  $S$  en fonction de la concentration de nitrate de cérium dans le milieu en fixant une concentration d'acide oxalique (figure 4.1). La fonction obtenue possède un maximum, lié à l'effet de la concentration en nitrate  $\text{NO}_3^-$  qui augmente la solubilité de l'oxalate de cérium et diminue le rapport de sursaturation. Cet effet des ions nitrate permet donc de sélectionner, pour un excès d'acide oxalique donné, des conditions de synthèses différentes, mais amenant au même rapport de sursaturation, en modulant la concentration d'acide nitrique.

Un ensemble de 8 conditions chimiques (tableau 4.1) a ainsi été sélectionné pour comparer les cinétiques de cristallisation dans des mélanges réactionnels à même rapport de sursaturation, à même avancement maximal (même concentration de  $[\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}]$  qui peut être formé dans le mélange réactionnel), ou à même concentration d'une espèce réactive. Pour commencer, cinq compositions au même rapport de sursaturation ont été choisies :

- la condition si7.57ce25ox37.5, pour laquelle  $S = 10^{7.57}$ ,  $[\text{Ce}^{3+}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 37.5 \text{ mmol L}^{-1}$  et  $[\text{HNO}_3] = 75 \text{ mmol L}^{-1}$  ;
- la condition si7.57ce50ox172.5, en excès d'acide oxalique pour laquelle  $S = 10^{7.57}$ ,  $[\text{Ce}^{3+}] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 172.5 \text{ mmol L}^{-1}$  et  $[\text{HNO}_3] = 345 \text{ mmol L}^{-1}$  ;
- la condition si7.57ce87.5ox75, en excès de cérium pour laquelle  $S = 10^{7.57}$ ,  $[\text{Ce}^{3+}] = 87.5 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 75 \text{ mmol L}^{-1}$  et  $[\text{HNO}_3] = 262.5 \text{ mmol L}^{-1}$  ;
- une condition si7.57ce87.5ox320, en excès d'acide oxalique pour laquelle  $S = 10^{7.57}$ ,  $[\text{Ce}^{3+}] = 87.5 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 320 \text{ mmol L}^{-1}$  et  $[\text{HNO}_3] = 815 \text{ mmol L}^{-1}$  ;
- et une condition si7.57ce247.5ox172.5, en excès de cérium pour laquelle  $S = 10^{7.57}$ ,  $[\text{Ce}^{3+}] = 247.5 \text{ mmol L}^{-1}$  et  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 172.5 \text{ mmol L}^{-1}$  et  $[\text{HNO}_3] = 742.5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Parmi ces conditions, deux sont au même avancement maximal  $[\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$  qu'un troisième mélange réactionnel :

- la condition si7.96ce50ox75, pour laquelle  $S = 10^{7.96}$ ,  $[\text{Ce}^{3+}] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 75 \text{ mmol L}^{-1}$  et  $[\text{HNO}_3] = 150 \text{ mmol L}^{-1}$  ;
- la condition si7.57ce50ox172.5, en excès d'acide oxalique pour laquelle  $S = 10^{7.57}$ ,  $[\text{Ce}^{3+}] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 172.5 \text{ mmol L}^{-1}$  et  $[\text{HNO}_3] = 345 \text{ mmol L}^{-1}$  ;
- et la condition si7.57ce87.5ox75, en excès de cérium pour laquelle  $S = 10^{7.57}$ ,  $[\text{Ce}^{3+}] = 87.5 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 75 \text{ mmol L}^{-1}$  et  $[\text{HNO}_3] = 262.5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Enfin, quatre mélanges réactionnels à même concentration de cérium ou d'acide oxalique en proportions stœchiométriques ou non sont sélectionnés :

- la condition si7.57ce50ox172.5, en excès d'acide oxalique pour laquelle  $S = 10^{7.57}$ ,  $[\text{Ce}^{3+}] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 172.5 \text{ mmol L}^{-1}$  et  $[\text{HNO}_3] = 345 \text{ mmol L}^{-1}$  ;
- la condition si8.29ce115ox172.5, pour laquelle  $S = 10^{8.29}$ ,  $[\text{Ce}^{3+}] = 115 \text{ mmol L}^{-1}$  et  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 172.5 \text{ mmol L}^{-1}$  et  $[\text{HNO}_3] = 345 \text{ mmol L}^{-1}$  ;

TABLE 4.1 – Conditions des synthèses sélectionnées pour étudier les effets de la non stœchiométrie sur la cristallisation de l'oxalate de cérium. Les concentrations de réactifs conservées apparaissent en gras ou en italique. Seule la concentration d'acide nitrique ajoutée au mélange réactionnel  $[\text{HNO}_3]_{aj}$  est présentée.

	Excès	$[\text{Ce}^{3+}]$ mmol L <sup>-1</sup>	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ mmol L <sup>-1</sup>	$[\text{HNO}_3]_{aj}$ mmol L <sup>-1</sup>
$S = 10^{7.57}$				
si7.57ce25ox37.5	n/a	25	32.5	0
si7.57ce50ox172.5	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	<b>50</b>	<i>172.5</i>	195
si7.57ce87.5ox75	$\text{Ce}^{3+}$	<i>87.5</i>	<b>75</b>	0
si7.57ce87.5ox320	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	<i>87.5</i>	320	462,5
si7.57ce247.5ox172.5	$\text{Ce}^{3+}$	247.5	<i>172.5</i>	0
$S = 10^{7.96}$				
si7.96ce50ox75	n/a	<b>50</b>	<b>75</b>	0
$S = 10^{8.21}$				
si8.21ce87.5ox131.25	n/a	<i>87.5</i>	131.25	0
$S = 10^{8.29}$				
si8.29ce115ox172.5	n/a	115	<i>172.5</i>	0

- la condition si7.57ce87.5ox75, en excès de cérium pour laquelle  $S = 10^{7.57}$ ,  $[\text{Ce}^{3+}] = 87.5 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 75 \text{ mmol L}^{-1}$  et  $[\text{HNO}_3] = 262.5 \text{ mmol L}^{-1}$  ;
- et la condition si8.21ce87.5ox131.25, pour laquelle  $S = 10^{8.21}$ ,  $[\text{Ce}^{3+}] = 87.5 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 131.25 \text{ mmol L}^{-1}$  et  $[\text{HNO}_3] = 262.5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

L'ensemble de ces mélanges réactionnels sera étudié par diffusion X entre 250 ms et 5 min. Les intermédiaires et les cinétiques de cristallisation pourront être alors étudiés en séparant les effets du rapport de sursaturation, de l'avancement, et de la stœchiométrie. Ainsi, nous pourrions déterminer si, comme attendu dans la fonction  $J = f(S)$  utilisée dans les modèles de génie des procédés (section 1.3), les flux de germination et les temps d'induction sont bien constants à un même rapport de sursaturation et déterminer comment les conditions chimiques affectent les intermédiaires.

#### 4.2.2 Incompatibilité des temps d'induction avec une fonction $J = f(S)$ univoque

Pour commencer, nous observons que les intermédiaires formés dans des mélanges réactionnels hors stœchiométrie sont de même nature que ceux formés dans des mélanges réactionnels stœchiométriques. En effet, les diagrammes de diffusion enregistrés à 250 ms de temps de réaction de mélanges réactionnels aux différentes conditions présentées dans la section 4.2.1 ont les mêmes caractéristiques que les mélanges réactionnels stœchiométriques (figure 4.2a, b, c). Dans tous les cas, les diagrammes de diffusion à 250 ms de temps de réaction débutent par une pente en  $\sim q^{-2}$ , suivie de deux épaulements dans la gamme  $q = 5 \times 10^{-3} - 4 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ , puis d'une pente en  $q^{-4}$ , d'une troisième inflexion vers  $q = 2 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$  et d'un plateau atteint à  $q = 6 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$  (figure 4.2). Comme précédemment (section 2.3.1), le signal de diffusion a été attribué à deux populations de sphères avec une distribution gaussienne (donnant les deux oscillations), dont celle de plus grande taille est agrégée en une structure fractale de masse (pente aux petits angles). L'oscillation aux plus grands angles provient des ions cérium encore en solution (figure 4.2d, section D.8) et le plateau à  $q = 6 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ , au signal incohérent des ions en solution. Le signal attribué à la phase liquide est présent dans tous les mélanges réactionnels, mais

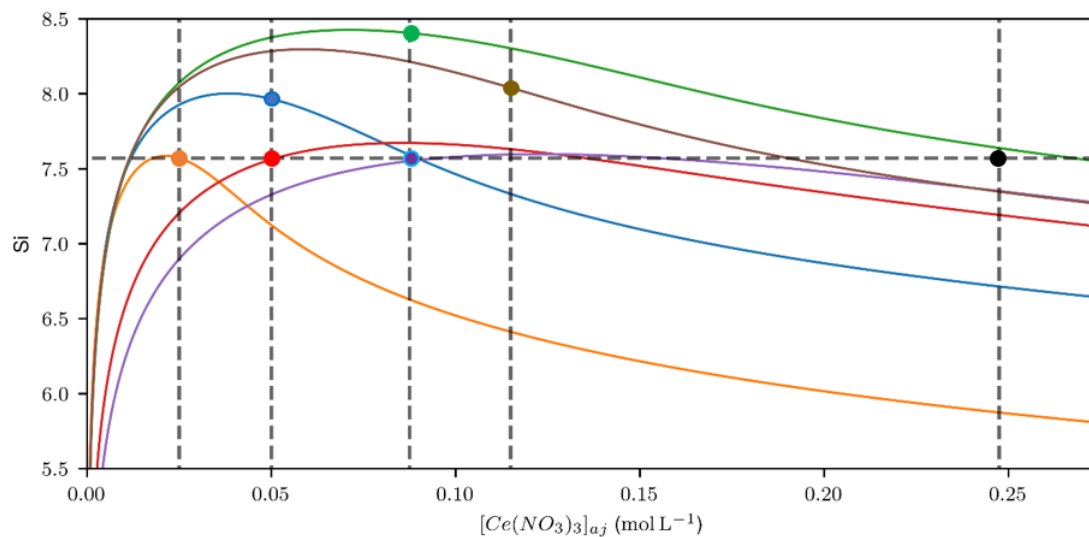


FIGURE 4.1 – Indice de sursaturation ( $S = 10^{S_i}$ ) en fonction de la concentration en nitrate de cérium ajoutée dans un milieu contenant une concentration en  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$  de  $75 \text{ mmol L}^{-1}$  (—), de  $32.5 \text{ mmol L}^{-1}$  (—), de  $172.5 \text{ mmol L}^{-1}$  avec une concentration en acide nitrique ajoutée de  $[\text{NO}_3^-] = 195 \text{ mmol L}^{-1}$  (—), de  $320 \text{ mmol L}^{-1}$  avec une concentration en acide nitrique ajoutée de  $[\text{NO}_3^-] = 377.5 \text{ mmol L}^{-1}$  (—), de  $172.5 \text{ mmol L}^{-1}$  (—), et de  $131.25 \text{ mmol L}^{-1}$  (—). Les concentrations en en nitrate de cérium explorées dans ce travail sont marquées par des tirets verticaux et la sursaturation  $10^{7.57}$ , par des tirets horizontaux. Les synthèses présentées dans le [tableau 4.1](#) sont marquées par les points colorés.

décalé dans les synthèses en excès de cérium (première inflexion à  $q = 0.75 \text{ \AA}^{-1}$  contre  $q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$  sans excès et minimum à  $q = 1.8 \text{ \AA}^{-1}$  contre  $q = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$  sans excès). Ce décalage n'est pas jugé significatif puisque le signal du liquide est impacté par le facteur de structure intense des ions en solution dans les synthèses en excès de cérium et que son maximum est à la même position que dans les autres mélanges réactionnels. Puisque les signaux de diffusion X hors stœchiométrie sont similaires aux signaux stœchiométriques, nous pouvons supposer que les mélanges réactionnels sont composés des mêmes objets : des gouttelettes de liquide riches en réactifs et des nanoparticules amorphes dispersées dans le reste de la solution, contenant l'excès de cérium ou d'acide oxalique lorsqu'ils existent.

Ceci nous permet de montrer que le temps d'induction est plus faible en excès de cérium ou d'acide oxalique qu'en conditions stœchiométriques à rapport de sursaturation égal. Pour effectuer cette mesure, nous avons besoin de l'évolution de la fraction volumique de cristal  $\phi_c$  dans le mélange réactionnel, qui est hétérogène en et hors stœchiométrie puisque ces deux conditions donnent les mêmes types de structures. Cette valeur est obtenue en considérant qu'une certaine fraction de monomères  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$  est prise dans du cristal ([section 3.3](#)) :

$$\phi_c = \frac{[\text{Ce}]^c [\text{Ce}] M_c}{[\text{Ce}]^f \rho_c} \quad (4.3)$$

où  $[\text{Ce}]^c$  et  $[\text{Ce}]^f$  sont respectivement les concentrations de monomères  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$  immobilisés dans du cristal et sous le faisceau, et où  $[\text{Ce}]$  est la concentration de monomère  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$  dans la totalité du mélange réactionnel. Jusqu'ici, pour calculer ce rapport, nous faisons l'hypothèse que la concentration totale de cérium sous le faisceau  $[\text{Ce}^{3+}]^f$  était la même que la concentration de monomères  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$ ,  $[\text{Ce}]^f$  qui sert à normaliser l'avancement de la réaction de cristallisation  $[\text{Ce}]^c / [\text{Ce}]^f$ . Or, dans les synthèses en excès de cérium, des ions cérium ne pourront pas former de monomères  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$ , mais

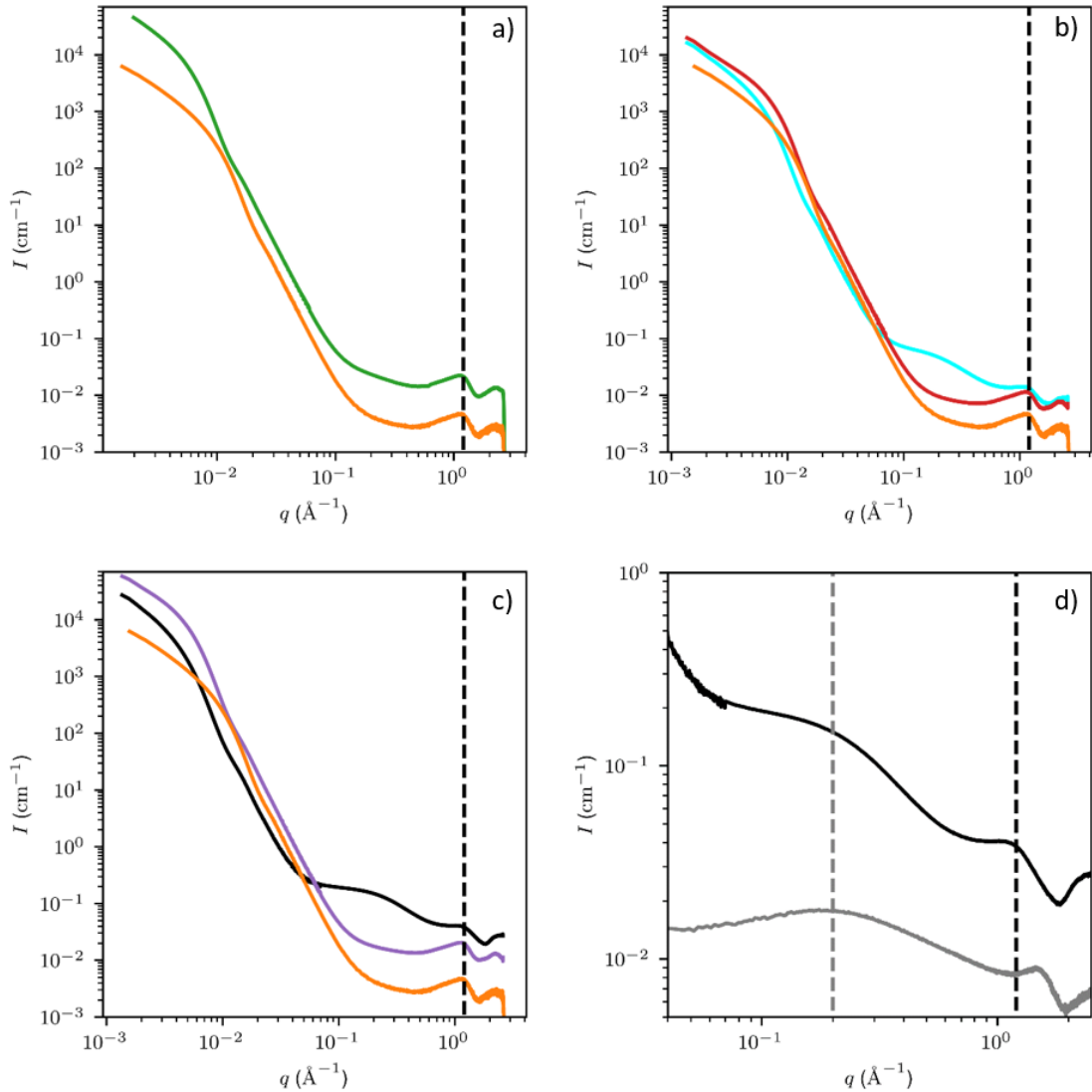


FIGURE 4.2 – Diagrammes de diffusion X des mélanges réactionnels présentés dans le [tableau 4.1](#) à 250 ms. a) SWAXS de mélanges réactionnels en conditions stœchiométriques si7.57ce25ox37.5 (plus faible rapport de sursaturation testé) (—), et si8.29ce115ox172.5 (plus fort rapport de sursaturation testé) (—); b) SWAXS de mélanges réactionnels à un même rapport de sursaturation si7.57ce25ox37.5 (—), si7.57ce50ox172.5 (excès d'acide oxalique) (—), si7.57ce87.5ox75 (excès de cérium) (—); c) SWAXS de mélanges réactionnels à un même rapport de sursaturation et un avancement plus élevé qu'en b) si7.57ce25ox37.5 (—), si7.57ce87.5ox320 (excès d'acide oxalique) (—), si7.57ce247.5ox172.5 (excès de cérium) (—) et d) WAXS d'un mélange réactionnel si7.57ce247.5ox172.5 (—), et d'une solution de nitrate de cérium à  $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$  (—). Les tirets noir sont placés au maximum du signal attribué à la phase liquide ([section 2.2.2](#)) et les tirets gris, au maximum du facteur de structure des ions de cérium en solution ([section D.8](#)).

absorberont quand même des rayons X. Puisque nous utilisons la transmission pour calculer  $[\text{Ce}]^f$  (section 2.4), le calcul de  $\phi_c$  doit être corrigé pour ne prendre en compte que les ions de cérium qui pourront former des monomères  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$ . Pour ce faire, nous ajoutons une hypothèse : le rapport de la concentration en cérium sur la concentration en acide oxalique sous le faisceau  $[\text{Ce}^{3+}]^f / [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^f$  reste constant et égal au rapport de ces concentrations introduites dans le mélange réactionnel par les solutions de précurseurs  $[\text{Ce}^{3+}]^{\text{prec}} / [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^{\text{prec}}$ . Ainsi, nous pouvons écrire la relation :

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^f = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^{\text{prec}}}{[\text{Ce}^{3+}]^{\text{prec}}} [\text{Ce}^{3+}]^f \quad (4.4)$$

Dans l'hypothèse où la concentration d'acide oxalique est limitante, nous considérons que  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^f = \frac{3}{2} [\text{Ce}]^f$ . Cette relation, couplée avec l'équation 4.4, nous permet d'écrire la relation :

$$[\text{Ce}]^f = \frac{2}{3} \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^{\text{prec}}}{[\text{Ce}^{3+}]^{\text{prec}}} [\text{Ce}^{3+}]^f \quad (4.5)$$

pour laquelle le terme  $[\text{Ce}^{3+}]^f$  est obtenu par le traitement de la transmission présenté dans la section 2.4. L'intégration des pics de Bragg donnant directement la quantité de monomères dans le cristal  $[\text{Ce}]^c$ , l'équation 4.5 permet de calculer  $[\text{Ce}]^f$  puis  $\phi_c$  via l'équation 4.3 (figure 4.3a, b). Le temps d'induction est alors mesuré par ces courbes à l'intersection de la zone de croissance linéaire de la quantité de cristal et de l'axe des abscisses (figure 4.3b). Seulement, cette intersection est négative dans le cas des synthèses hors stœchiométrie. Comme présenté dans la section 3.3, le temps d'induction ne peut alors être estimé que dans une plage de temps de 0.250 à 8s, qui reste bien inférieure au temps d'induction mesuré au même rapport de sursaturation ( $\sim 70$ s, figure 4.3c, d).

Nous observons donc des différences de temps d'induction à même rapport de sursaturation et à même avancement. Ces différences sont une première indication que  $J$  n'est pas déterminé de manière unique par le facteur thermodynamique dépendant de  $S$  dans l'équation 4.1. En effet, dans une première approximation, le temps d'induction  $t_{\text{ind}}$  peut être estimé par  $t_{\text{ind}} = 1/(JV)$ , et, lorsque le volume est fixé, devrait être unique pour un flux de germination donné, et donc, pour un rapport de sursaturation. Cependant, nous utilisons ici l'augmentation du volume cristallin pour mesurer le temps d'induction, et ce volume augmente à la fois par des événements de germination et par des événements de croissance. Une comparaison des temps d'induction des mélanges réactionnels en et hors stœchiométrie demande donc de prendre en compte la croissance des particules, potentiellement différente pour les deux types de conditions.

Ceci nous permet de démontrer que les temps d'induction ne sont pas compatibles avec un unique flux de germination pour un rapport de sursaturation donnée. En effet, Kashchiev propose un traitement pour calculer le temps d'induction lorsque le volume cristallin est formé à la fois par de la croissance et par de la germination :<sup>18</sup>

$$t_{\text{ind}} = \frac{\phi_{\text{min}}}{\alpha_4} \left( \frac{1}{JG^3} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (4.6)$$

où  $\phi_{\text{min}}$  est la fraction volumique minimale de cristal détectable,  $\alpha_4$  est un facteur numérique dépendant de la forme des particules et  $J$  et  $G$  sont respectivement le flux de germination ( $\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$ ) et le taux de croissance linéaire radial ( $\text{m} \text{s}^{-1}$ ). Ici, nous voulons tester si les temps d'induction que nous mesurons sont compatibles avec un unique  $J$  pour un rapport de sursaturation. Nous allons donc observer le rapport des temps d'induction en conditions stœchiométriques  $t_{\text{ind}}^{\text{S}}$  et hors stœchiométrie  $t_{\text{ind}}^{\text{HS}}$  :

$$\left( \frac{t_{\text{ind}}^{\text{HS}}}{t_{\text{ind}}^{\text{S}}} \right)^4 = \frac{J^{\text{S}}}{J^{\text{HS}}} \left( \frac{G^{\text{S}}}{G^{\text{HS}}} \right)^3 \quad (4.7)$$

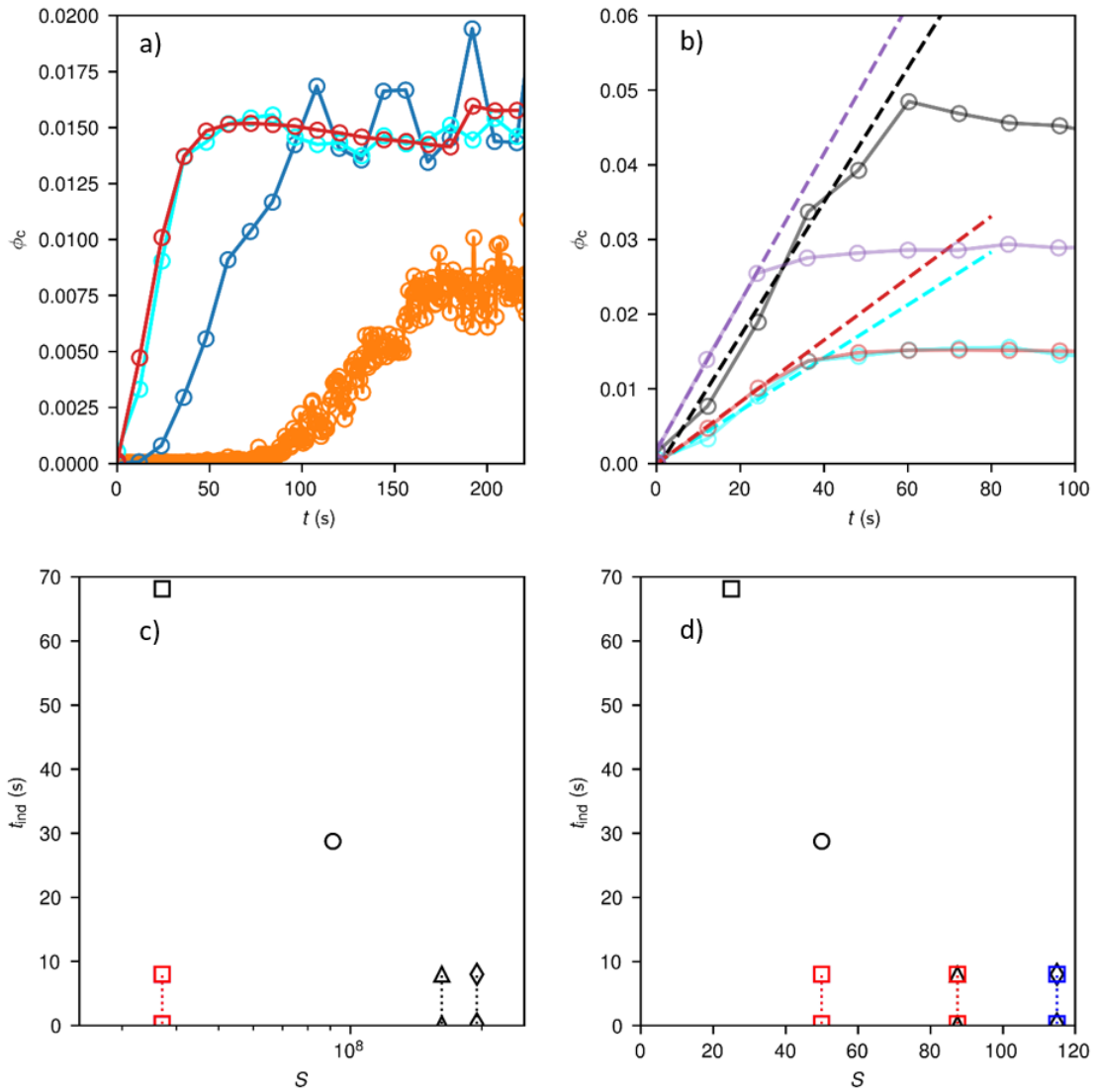


FIGURE 4.3 – a) et b) concentration en  $Ce(C_2O_4)_{1.5}$  pris dans du cristal au cours du temps d'un mélange si7.96ce50ox75 ( $\circ$ ), si7.57ce25ox37.5 ( $\circ$ ), si7.57ce50ox172.5 ( $\circ$ ), si7.57ce87.5ox75 ( $\circ$ ), si7.57ce87.5ox320 ( $\circ$ ) et si7.57ce247.5ox172.5 ( $\circ$ ) (voir [tableau 4.1](#)). Les pointillés sont utilisés pour mesurer la vitesse de formation du volume cristallin et estimer le temps d'induction. Temps d'induction c) en fonction du rapport de sursaturation et d) de l'avancement maximal pour des mélanges réactionnels à un rapport de sursaturation  $S = 10^{7.57}$  ( $\square$ ),  $S = 10^{7.96}$  ( $\circ$ ),  $S = 10^{8.21}$  ( $\triangle$ ), et  $S = 10^{8.29}$  ( $\diamond$ ). Les symboles noir ont été obtenus dans des mélanges stœchiométriques, les bleu, en excès de cérium et les rouges, en excès d'acide oxalique.



Soit, en égalisant les  $J^S$  et  $J^{HS}$  :

$$\frac{G^S}{G^{HS}} = \left( \frac{t_{\text{ind}}^{HS}}{t_{\text{ind}}^S} \right)^{\frac{4}{3}} \quad (4.8)$$

Or, nous mesurons  $t_{\text{ind}}^{HS} \sim 1$  s et  $t_{\text{ind}}^S = 70$  s. Le rapport  $(t_{\text{ind}}^S/t_{\text{ind}}^{HS})^{\frac{4}{3}}$  vaut alors  $4 \times 10^{-3}$ . Nous ne connaissons pas le taux de croissance des particules cristallines hors ou en stœchiométrie, mais, pour une première approche, nous proposons un taux de croissance des particules formées hors stœchiométrie particulièrement élevé de  $1 \mu\text{m s}^{-1}$ . Dans ce cas,  $G^S \sim 3.5 \text{ nm s}^{-1}$ , ce qui représente une augmentation de 28 nm du rayon des sphères en 8 s. Cette valeur de taux de croissance n'est pas cohérente avec nos données, puisque les premiers pics de Bragg que nous observons sont fins (section D.6) et indiquent qu'en 8 s, les cristaux sont passés de la taille critique à des sphères de  $\sim 200$  nm de diamètre. Il semblerait donc que même la prise en compte de taux de croissance différents pour les particules formées en et hors stœchiométrie ne soit pas suffisante pour égaliser les flux de germination. Ainsi, nous montrons que les temps d'induction mesurés par les expériences de diffusion X ne sont pas compatibles avec le traitement de la théorie classique proposé dans les études de génie des procédés, puisque les  $J$  sont différents à  $S$  donné.

Le traitement est néanmoins très qualitatif, puisqu'il s'appuie sur une estimation de valeurs que nous ne connaissons pas précisément (temps d'induction des mélanges hors stœchiométrie et taux de croissance). De plus, le temps d'induction ne peut pas être utilisé seul pour comparer les effets des différentes conditions hors stœchiométrie entre elles. Nous allons donc compléter notre étude des effets de la non stœchiométrie grâce aux flux de germination.

### 4.2.3 Incompatibilité des flux de germination avec une fonction $J = f(S)$ univoque

Le temps d'induction seul n'est pas suffisant pour conclure sur les effets de la non stœchiométrie, le flux de germination doit donc être estimé dans les différents mélanges réactionnels. Ceci a été fait en considérant que les premiers pics de Bragg apparaissent après un temps proche de 250 ms. En effet, nous avons vu précédemment que le temps au bout duquel des pics de Bragg apparaissent n'est pas bien résolu dans nos expériences hors stœchiométrie. Or, le traitement permettant de calculer le flux de germination proposé en section 3.4.2 demande une correspondance des temps entre les SAXS et les WAXS, enregistrés séparément, afin d'attribuer la bonne distribution de sphères à la bonne quantité de cristal. Il existe donc un grand nombre de scénarios impliquant que les premiers pics de Bragg soient apparus à des temps variant entre 250 ms et 8 s. Nous avons néanmoins choisi de considérer que les premiers pics de Bragg sont présents dès 250 ms en nous basant sur deux observations : le dernier diagramme WAXS qui recouvre la fin de l'injection et le début du flux stoppé, comportant des pics de Bragg, est très proche des diagrammes WAXS sans pics de Bragg pendant l'injection (figure 4.4a) et la fraction de cérium dans le cristal en fin d'injection est très faible (figure 4.4b). Le temps passé entre la fin de l'injection et la fin de l'enregistrement du WAXS doit donc être faible et plus proche de 250 ms que de 8 s. Ces considérations nous permettent de mesurer par diffusion X des flux de germination dans des mélanges hors stœchiométrie, qui pourront être comparés aux flux obtenus dans des mélanges stœchiométriques (figure 4.5).

Nous observons alors que  $S$  est bien un mauvais indicateur de  $J$ , et ne permet pas de décrire le flux de germination de manière unique, quelles que soient les conditions chimiques. Les flux de germination ainsi mesurés sont plus importants dans les mélanges réactionnels en excès que dans les mélanges stœchiométriques, même lorsque le rapport de sursaturation est le même. En effet, la figure 4.5a met en évidence plusieurs caractéristiques

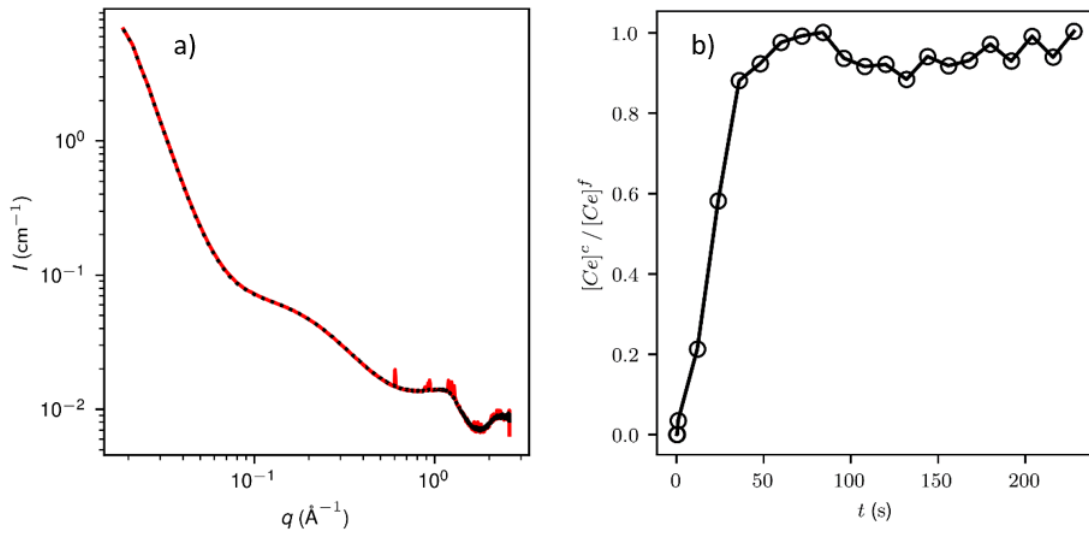


FIGURE 4.4 – a) diagrammes WAXS d'un mélange réactionnel si7.57ce87.5ox75 en milieu d'injection (—), et à la fin de l'injection (.....). L'injection des réactifs correspond à un temps de réaction constant de 250 ms. b) fraction de monomère  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$  dans le cristal au cours du temps d'un mélange réactionnel si7.57ce87.5ox75. Les fractions calculées pendant l'injection ont été placées à 250 ms de réaction.

du flux de germination : tout d'abord, en conditions stoechiométriques, il augmente avec le rapport de sursaturation, comme prédit par la fonction [équation 4.1](#). Mais en plus, les flux de germination des mélanges hors stoechiométrie sont plus élevés d'au moins deux ordres de grandeur que celui du mélange stoechiométrique à même rapport de sursaturation. En revanche, en excès d'acide oxalique, deux flux de germination à même rapport de sursaturation sont détectés. Nous en concluons que le rapport de sursaturation n'est pas un paramètre suffisant pour prédire le flux de germination. Nous n'avons pas pu mesurer de flux de germination dans la condition en excès de cérium si7.57ce247.5ox172.5 puisque les objets grandissent trop rapidement dans le mélange réactionnel. Néanmoins, nous pouvons observer qu'une valeur de  $S$  peut donner plusieurs vitesses de formation du volume cristallin ([figure 4.5b](#)).

Dans cette section, nous avons confirmé la troisième hypothèse de cette thèse : au-delà de son caractère peu physique, le rapport de sursaturation seul ne permet pas non plus de simplement décrire de manière univoque la germination. Naturellement, la défaillance du rapport de sursaturation calculé à partir des concentrations nominales est attendue, étant donné la présence des intermédiaires qui consomment rapidement les réactifs initiaux. Il semble donc indiqué de rechercher plutôt des corrélations entre  $J$  et les observables décrivant les intermédiaires, en commençant par la plus simple : le volume des gouttelettes riches en réactifs, lorsqu'elles sont présentes.

### 4.3 Dépendance du flux de germination avec la quantité de liquide formé

Dans cette section, nous chercherons à relier les évolutions de flux de germination mesurées précédemment avec la quantité de liquide formée à 250 ms de réaction. En effet, la première conclusion que nous avons tiré dans la [section 2.4](#) est que, lorsque le liquide est présent, des événements de germination ont lieu dans cette phase, et plus rapidement qu'en dehors. Dans la [section 3.4.2](#), nous avons pu confirmer que le flux de germination est

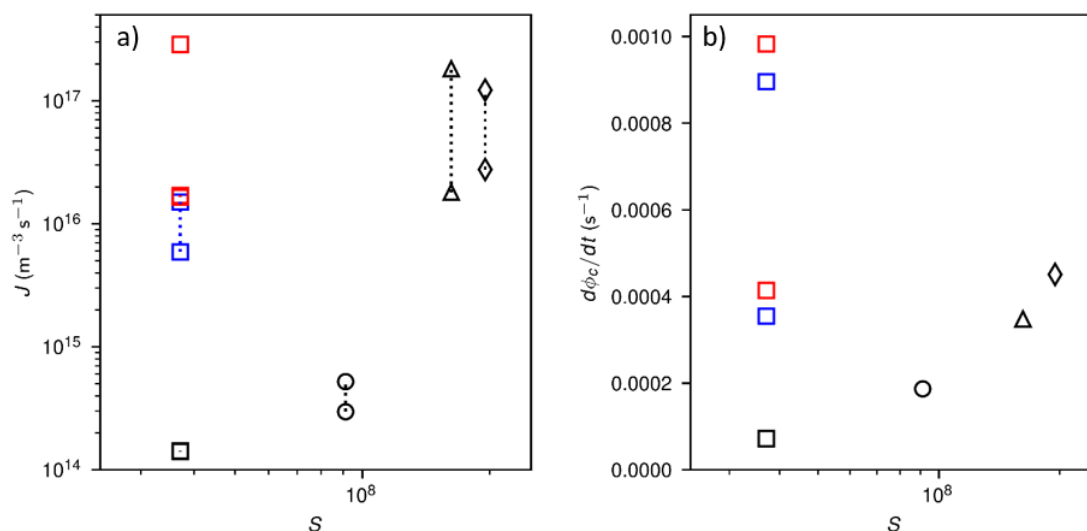


FIGURE 4.5 – a) Flux de germination mesurés par diffusion X en fonction du rapport de sursaturation pour des mélanges réactionnels à un rapport de sursaturation  $S = 10^{7.57}$  ( $\square$ ),  $S = 10^{7.96}$  ( $\circ$ ),  $S = 10^{8.21}$  ( $\triangle$ ), et  $S = 10^{8.29}$  ( $\diamond$ ). Les symboles noir ont été obtenus dans des mélanges stœchiométriques, les bleu, en excès de cérium et les rouges, en excès d’acide oxalique. Deux points reliés par des pointillés représentent deux flux d’un même mélange réactionnel, chacun calculé grâce à l’une des deux méthodes présentées en [section 3.4.2](#). b) vitesse de formation du volume cristallin en fonction du rapport de sursaturation.

augmenté par l’apparition de la phase liquide. Il est donc naturel de postuler une relation de proportionnalité entre la fraction volumique de liquide et le flux de germination. La partie suivante a alors pour but de tester cette relation de proportionnalité.

### 4.3.1 Paramètres fixant la fraction de liquide formée aux temps courts

Pour commencer, le rapport de sursaturation ne fixe pas non plus de manière unique la quantité de liquide formé dans le mélange réactionnel. En effet, même à un  $S$  donné, tous les mélanges réactionnels analysés en diffusion X présentent le signal attribué aux gouttelettes de liquide riche en réactifs ([figure 4.2](#)), mais avec une intensité différente. Nous avons estimé la fraction volumique liquide dans chaque mélange réactionnel en comparant les aires sous le pic du liquide. Pour ce faire, nous avons soustrait une ligne de base au signal du liquide puis intégré entre  $q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$  et  $q = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$  (ou de  $0.75$  à  $1.8 \text{ \AA}^{-1}$  dans le cas d’un excès de cérium, [figure 4.6a, b](#)). Cette ligne de base est calculée par une interpolation linéaire entre les premier et dernier points du signal du liquide. Ainsi intégré, le signal du liquide a été tracé en fonction du rapport de sursaturation ([figure 4.6c](#)). Nous constatons que l’intensité du signal du liquide n’est pas dépendante du seul rapport de sursaturation : un excès de cérium ou d’acide oxalique aboutit à la formation d’une plus grande fraction volumique de liquide dans le mélange réactionnel alors que le rapport de sursaturation est égal.

L’avancement maximal de la réaction de cristallisation, en revanche, semble être un meilleur paramètre pour fixer la quantité de liquide, mais à des conditions données. En effet, nous observons que l’intensité du signal du liquide croît avec l’avancement maximal ([figure 4.6d](#)). Cette croissance est linéaire pour les synthèses stœchiométriques et les synthèses en excès d’acide oxalique forment une fraction volumique de liquide égale aux synthèses stœchiométriques au même avancement maximal. Enfin, les mélanges réactionnels en excès de cérium suivent les mêmes évolutions que dans les autres mélanges, mais

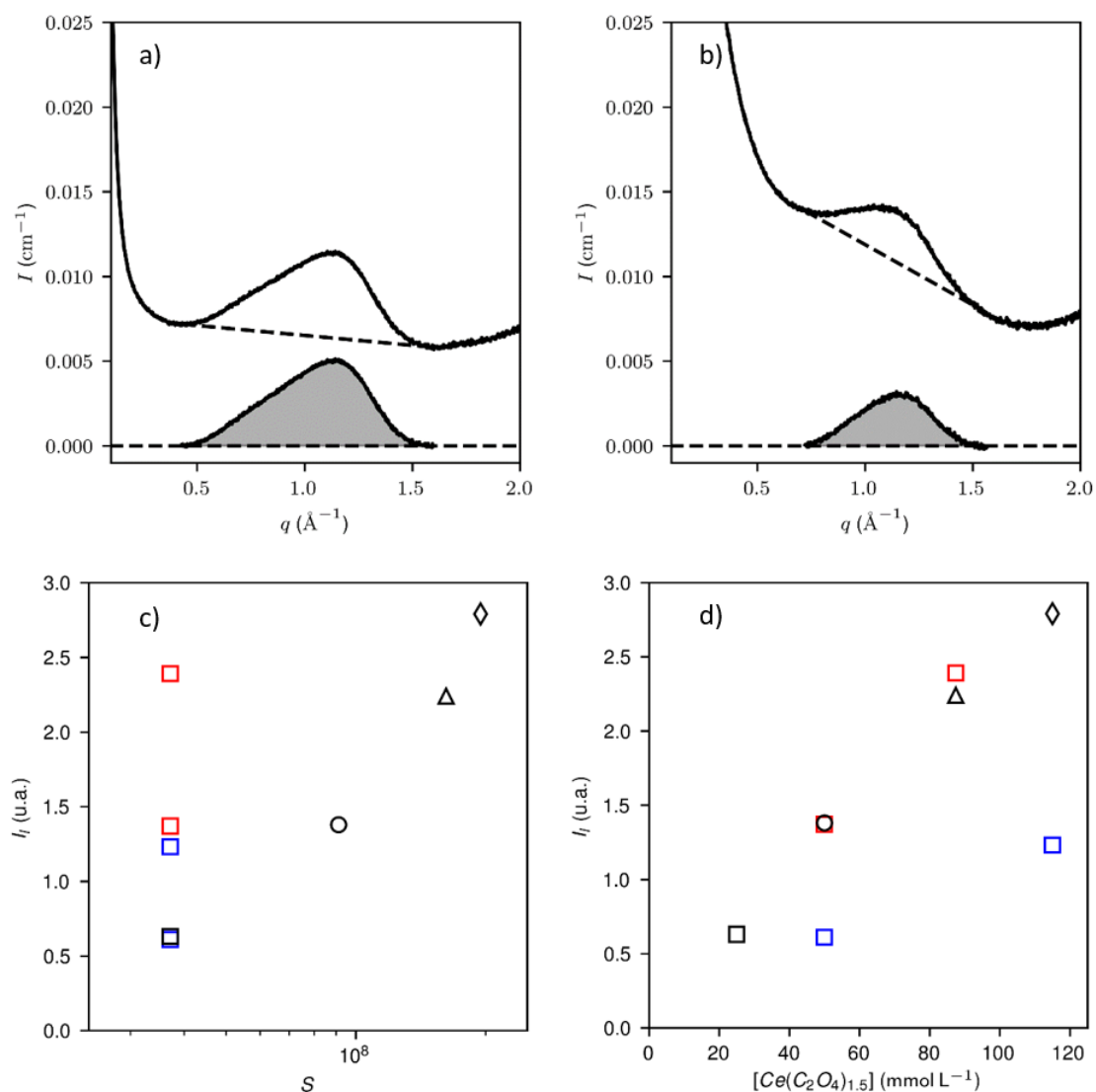


FIGURE 4.6 – Diagrammes de diffusion aux grands angles a) d'un mélange réactionnel si7.57ce50ox172.5 (voir [tableau 4.1](#)) et b) d'un mélange réactionnel si7.57ce87.5ox75. Les tiret représentent la ligne de base modélisée et l'aire grise est l'aire intégrée pour quantifier la fraction de liquide. Aire intégrée du signal du liquide en fonction c) du rapport de sursaturation et d) de l'avancement maximal pour des mélanges réactionnels à un rapport de sursaturation  $S = 10^{7.57}$  ( $\square$ ),  $S = 10^{7.96}$  ( $\circ$ ),  $S = 10^{8.21}$  ( $\triangle$ ), et  $S = 10^{8.29}$  ( $\diamond$ ). Les symboles noir ont été obtenus dans des mélanges stœchiométriques, les bleu, en excès de cérium et les rouges, en excès d'acide oxalique.

ont toujours une moindre fraction de liquide que leurs homologues stœchiométriques ou en excès d'acide oxalique au même avancement. Nous pouvons alors avancer trois conclusions de nos données : (i) la fraction volumique de liquide dans le mélange réactionnel à 250 ms n'a pas de relation de proportionnalité simple avec le rapport de sursaturation mais (ii) croît de manière linéaire avec l'avancement maximal de la réaction et (iii) un excès de cérium est défavorable à la formation de liquide. Comme nous l'avons vu dans la [section 4.2.3](#), les flux de germination ne suivent pas non plus de relation simple avec le rapport de sursaturation. Il semble alors tout indiqué de les étudier en fonction de l'avancement maximal de la réaction afin de potentiellement les exprimer en fonction de la quantité de liquide formée aux temps courts.

### 4.3.2 Lien entre la fraction volumique de liquide et le flux de germination

Nous observons alors que les flux de germination mesurés dans la [section 4.2.3](#) sont plus importants à même avancement maximal dans les mélanges hors stœchiométrie qu'en stœchiométrie. En effet, la [figure 4.7a](#) met en évidence que le flux de germination à un avancement de  $[\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$ , dans les deux synthèses en excès, est supérieur d'au moins d'un ordre de grandeur au flux de germination de la condition stœchiométrique. La différence de flux de germination est moins notable à plus grand avancement à cause de l'imprécision de la mesure, mais le flux de germination de la synthèse en excès d'acide oxalique reste supérieur à son vis-à-vis stœchiométrique. En outre, les flux de germination augmentent avec l'avancement maximal en conditions stœchiométriques, comme attendu au vu des données présentées dans la [section 4.2.3](#). Comme précédemment, nous ne pouvons pas conclure sur les évolutions du flux de germination des mélanges réactionnels en excès de cérium. Nous nous contenterons de noter que la vitesse de formation du volume cristallin augmente avec l'avancement maximal dans ces mélanges ([figure 4.7b](#)). En revanche, nous montrons que le flux de germination en excès d'acide oxalique augmente bien avec l'avancement maximal de la réaction. L'avancement maximal pourrait donc être un paramètre qui fixe le flux de germination, mais uniquement à conditions données (stœchiométriques, ou excès). Et, puisque nous avons vu dans la [section 4.3.1](#) que la fraction de liquide, à condition donnée, était fixée par l'avancement maximal de la réaction de cristallisation, nous pouvons proposer d'étudier le flux de germination en fonction de cette fraction de liquide.

Ici, nous avons mesuré  $J$  par unité de volume de solution  $V_{\text{tot}}$ , ce qui suppose que toute la solution est considérée comme métastable. Dans le cadre d'une transition directe gouttelettes de liquide / cristal, le volume métastable est celui des gouttes et le flux de germination des cristaux par unité de volume métastable est :

$$J^* = \frac{J}{\phi_1} \quad (4.9)$$

avec  $\phi_1 = V_1/V_{\text{tot}}$ . Si la transition liquide / cristal ne met pas en jeu d'espèces en solution, elle se fait à enthalpie libre indépendante de la composition, donc  $J^*$  est indépendant de  $S$ . On attend alors simplement  $J \propto \phi_1$ , relation que nous allons tester ci-dessous.

Nous observons que le flux de germination augmente bien avec la quantité de liquide formée à 250 ms, mais l'augmentation de cette dernière est trop faible pour expliquer les augmentations de  $J$  à une condition donnée ([figure 4.8](#)). Nous remarquons d'abord qu'à une fraction de liquide donnée, plusieurs flux de germination peuvent être trouvés en fonction de la stœchiométrie du mélange réactionnel. En revanche, en conditions stœchiométriques ou en excès d'acide oxalique, nous retrouvons bien une augmentation du flux de germination avec la fraction de liquide. Néanmoins, en conditions stœchiométriques, la fraction de liquide augmente d'un facteur 5 là où le flux de germination augmente d'un facteur

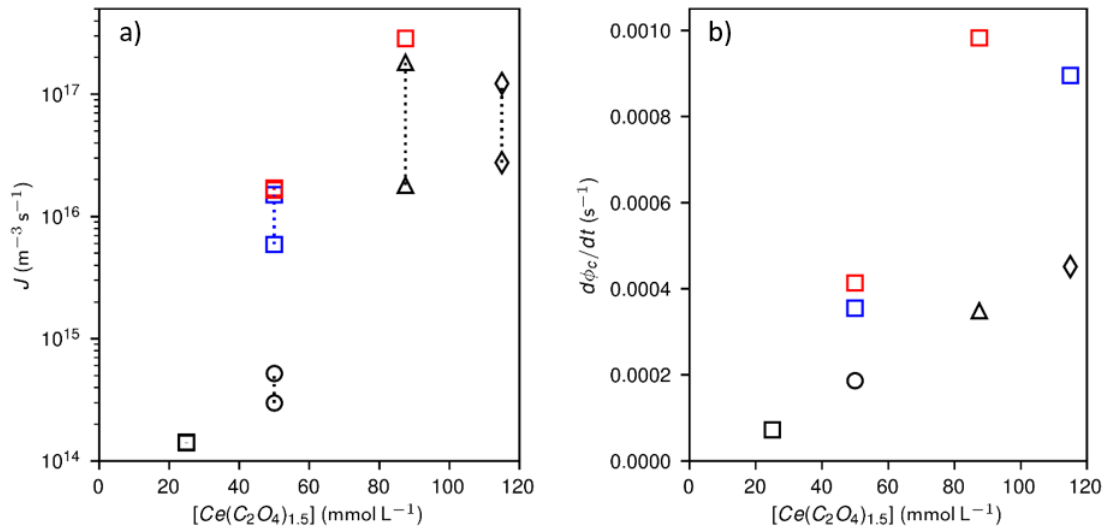


FIGURE 4.7 – a) Flux de germination calculés par diffusion X en fonction de l’avancement maximal pour des mélanges réactionnels à un rapport de sursaturation  $S = 10^{7.57}$  ( $\square$ ),  $S = 10^{7.96}$  ( $\circ$ ),  $S = 10^{8.21}$  ( $\triangle$ ), et  $S = 10^{8.29}$  ( $\diamond$ ). Les symboles noir ont été obtenus dans des mélanges stœchiométriques, les bleu, en excès de cérium et les rouges, en excès d’acide oxalique. Deux points reliés par des pointillés représentent deux flux d’un même mélange réactionnel, chacun calculé grâce à l’une des deux méthodes présentées en [section 3.4.2](#). b) vitesse de formation du volume cristallin en fonction de l’avancement maximal.

1000. En excès d’acide oxalique, la fraction de liquide augmente d’un facteur 2 pour une augmentation du flux d’un facteur 10. Le flux de germination n’augmente donc pas proportionnellement au volume métastable (fraction de liquide). Nous pouvons alors postuler que la fraction de liquide est un indicateur de l’évolution du flux de germination, mais ne peut pas donner  $J$  par une simple renormalisation. Plus généralement, ce sont les conditions chimiques imposées par l’équilibre ternaire métastable liquide / amorphe / solution qui semblent fixer le flux de germination.

Nous concluons que le cas où les variations de  $J$  sont simplement commandées par la variation de volume métastable est erroné. Nous devons donc considérer deux mécanismes par lesquels les petites variations de la fraction de liquide pourraient provoquer une augmentation du flux de germination pouvant être de plusieurs ordres de grandeur : en ayant un potentiel chimique variable ou en modifiant la cinétique de réaction à l’interface des clusters de prégermination. En effet, la théorie classique calcule un flux de germination stationnaire analytique sous la forme d’un produit d’une exponentielle thermodynamique et d’un préfacteur cinétique ([section 1.2.2](#)). La valeur de l’exponentielle dépend de la différence de potentiel chimique entre la phase métastable et l’équilibre de la solution appauvrie avec le cristal, tandis que le préfacteur cinétique dépend de la vitesse de diffusion des ions vers un amas cristallin, ainsi que de leur vitesse d’intégration dans cet amas. Puisque nous appliquons des excès, la composition d’une phase (voire, de plusieurs) pourrait varier, impliquant une modification du potentiel chimique de cette ou de ces phases. En outre, des changements de conditions chimiques peuvent amener à des modifications de plusieurs ordres de grandeur dans la cinétique d’attachement des ions à proximité des amas de prégermination. Avec les expériences présentées ici, nous ne pouvons pas déterminer quelle quantité varie avec les conditions chimiques, c’est pourquoi nous essayons, par la suite, de quantifier la différence de potentiel chimique de la cristallisation.

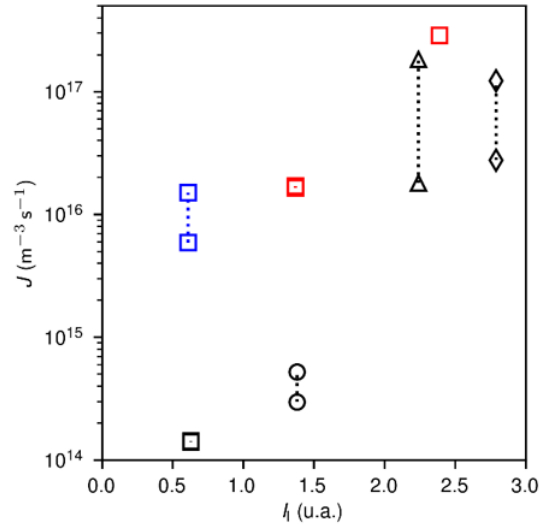


FIGURE 4.8 – Flux de germination calculés par diffusion X en fonction de la quantité de liquide formée à 250 ms de réaction pour des mélanges réactionnels à un rapport de sursaturation  $S = 10^{7.57}$  ( $\blacksquare$ ),  $S = 10^{7.96}$  ( $\bullet$ ),  $S = 10^{8.21}$  ( $\blacktriangle$ ), et  $S = 10^{8.29}$  ( $\blacklozenge$ ). Les symboles noir ont été obtenus dans des mélanges stœchiométriques, les bleu, en excès de cérium et les rouges, en excès d’acide oxalique. Deux points reliés par des pointillés représentent deux flux d’un même mélange réactionnel, chacun calculé grâce à l’une des deux méthodes présentées en [section 3.4.2](#).

## 4.4 Mise en évidence d’un mécanisme de dissolution - re-précipitation en absence de liquide

Dans cette section, nous proposons d’étudier la différence de potentiel chimique de la réaction de cristallisation dans un cas particulier : lorsque la fraction de liquide est nulle. Nous montrerons que, dans ce cas, la différence de potentiel en conditions stœchiométriques est constante et cohérente avec le mécanisme de dissolution-re-précipitation des nanoparticules amorphes présenté dans la [section 2.4](#). Ainsi, nous démontrerons un premier effet de l’augmentation de la fraction de liquide dans le mélange réactionnel, à savoir qu’il provoque une augmentation du flux de germination avec l’avancement maximal.

### 4.4.1 Démarche

Selon la CNT, la force motrice de la germination est fixée par la différence de potentiel chimique  $\Delta\mu_{\text{sol-crist}}$  entre la solution sursaturée et une suspension du cristal dans une solution aqueuse à l’équilibre. En effet, comme nous l’avons vu précédemment ([section 1.2.1](#)), la CNT se base sur le travail de formation d’un amas de pré-germination critique  $W^*$  pour calculer un flux de germination grâce à l’équation :

$$J = N^{\text{eq}} k^+(n^*) = k^+(n^*) N_0 \exp \frac{-W^*}{k_B T} \quad (4.10)$$

Ce travail est lui-même décrit comme une fonction du saut de potentiel chimique  $\Delta\mu$  entre la solution mère saturée et la solution à l’équilibre avec le cristal :

$$W^* = \frac{16\pi\sigma^3 \bar{v}^2}{3\Delta\mu^2} \quad (4.11)$$

Puisque la CNT considère que les ions en solution forment directement du cristal,  $\Delta\mu = \Delta\mu_{\text{sol-crist}}$ . Elle peut être obtenue par la relation  $\Delta\mu_{\text{sol-crist}} = RT \ln S$ , où  $S$  est le rapport de sursaturation.

Bien que nous ayons montré en [section 4.2](#) que le rapport de sursaturation donné par l'équilibre ions / solution ne pouvait pas être la seule force motrice de la germination, l'[équation 4.11](#) reste valide et un potentiel chimique de la germination non classique  $\Delta\mu_{\text{int-crist}}$  doit être déterminé. Pour ce faire, nous nous basons sur la définition du potentiel chimique :

$$\mu = \frac{G}{N} \quad (4.12)$$

où  $G$  est l'enthalpie libre de la réaction de formation du cristal et  $N$  est la quantité (en mole) de monomères  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$  qui cristallisent. Par définition,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , avec  $\Delta H$  et  $\Delta S$  la différence d'enthalpie et d'entropie entre les produits et les réactifs. La différence de potentiel chimique s'écrit alors :

$$\Delta\mu = \frac{\Delta H}{N} - T \frac{\Delta S}{N} = \Delta h - T\Delta s \quad (4.13)$$

où  $\Delta h$  et  $\Delta s$  sont les différences d'enthalpie et d'entropie molaires (par mole de monomères  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$ ).

Dans la suite de cette section, nous allons utiliser des expériences de calorimétrie basées sur l'ITC et sur l'[équation 4.13](#) pour essayer de mesurer la différence de potentiel chimique liée à la réaction de cristallisation.

#### 4.4.2 Méthode

L'ITC est une technique permettant de mesurer l'enthalpie de la réaction de cristallisation en distinguant cette réaction de celle de la formation d'un intermédiaire. Dans cette technique, la température d'une cellule contenant le mélange réactionnel est maintenue constante en appliquant une certaine puissance à ses éléments chauffants  $P$ . Cette puissance est suivie au cours du temps et varie lorsque des réactions ont lieu dans la cellule ([section G.1](#)). L'intégrale de la différence de puissance  $dP$  entre celle appliquée pour maintenir la cellule à température constante et celle enregistrée pendant une réaction donne alors directement la chaleur  $Q$  produite ou consommée par la réaction :

$$Q = \int_{t_{\min}}^{t_{\max}} dP dt \quad (4.14)$$

Puisque la réaction de cristallisation se déroule à pression et volume constant, le travail mécanique dans le mélange réactionnel est nul et  $Q = \Delta H$ . Une expérience d'ITC mesure alors directement l'enthalpie des réactions qui se passent dans la cellule. De plus, puisque cette expérience est résolue en temps, elle est capable de distinguer la chaleur de la réaction de formation de l'intermédiaire de la chaleur de la cristallisation de cet intermédiaire. L'ITC est alors particulièrement adaptée au suivi de la germination non classique de l'oxalate de cérium.

Une première série d'expériences a été menée sur des mélanges réactionnels stœchiométriques, avec des concentrations allant de  $[\text{Ce}] = 0.17 \text{ mmol L}^{-1}$  à  $[\text{Ce}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ . Au cours de ces expériences, le cérium est injecté dans la cellule contenant l'acide oxalique en une seule fois. L'injection dure 30 s et est programmée pour débiter à  $t = 150 \text{ s}$  ([section G.2](#)). Le cérium a été injecté dans l'acide oxalique afin de minimiser la contribution des équilibres de spéciation à l'énergie dissipée : la cristallisation se déroule à un pH plus proche de celui de la solution d'acide oxalique,  $\text{pH} \sim 1$ , que de celui de la solution de nitrate de cérium,  $\text{pH} \sim 4$ .



La figure (figure 4.9) montre un exemple de résultat. La différentielle de puissance mesurée présente un pic négatif fin et intense entre  $t = 150$  s et  $t = 180$  s, suivi d'un pic positif fin entre  $t = 180$  s et  $t = 195$  s puis d'un pic négatif large, commençant à  $t = 175$  s et s'étendant jusqu'à des temps variants entre  $t = 500$  et  $t = 700$  s selon la concentration en réactif dans le mélange réactionnel. Le premier pic, se déroulant pendant l'injection, est attribué à la réaction exothermique de formation d'un intermédiaire amorphe. Le second pic, positif, provient de la forte intensité de la réaction précédente et est symptomatique de difficulté de l'appareil à imposer une puissance suffisante pour maintenir la température constante dans la cellule. Le troisième pic correspond à une autre réaction exothermique, plus lente, attribuée à la cristallisation de l'oxalate de cérium (par germination et/ou croissance). Aux plus fortes concentrations, le pic de la réaction de cristallisation présente deux à trois maximums (figure 4.9b). Ce caractère particulier n'a pas été résolu, mais conserve la forme globale du signal.

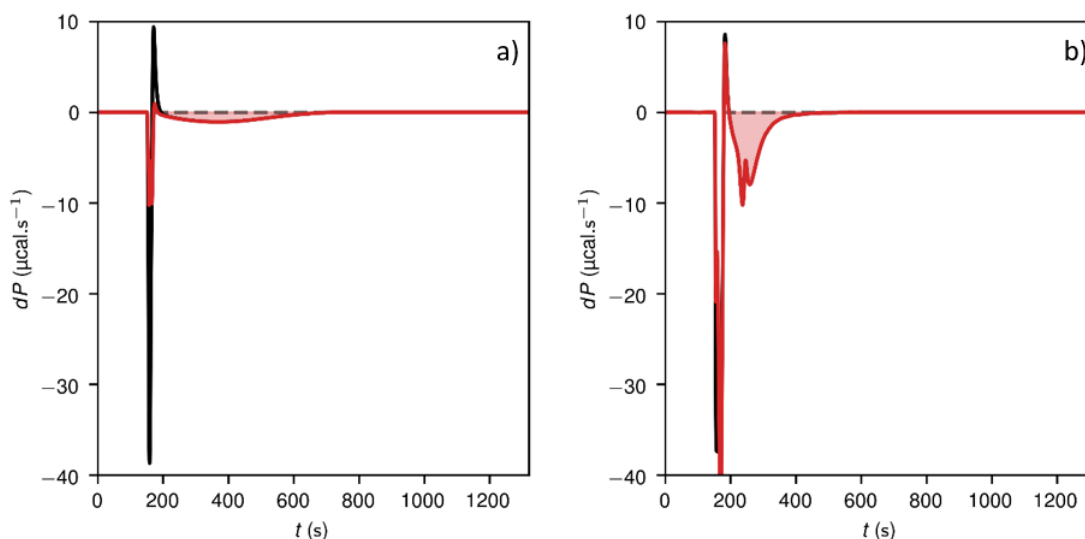


FIGURE 4.9 – Différentiel de puissance instantanée nécessaire à maintenir à température constante a) une cellule contenant 280  $\mu\text{L}$  d'une solution d'acide oxalique à  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0.75 \text{ mmol L}^{-1}$  dans laquelle est injectée une solution de nitrate de cérium afin d'atteindre une concentration en cérium dans le mélange de  $[\text{Ce}^{3+}] = 0.5 \text{ mmol L}^{-1}$  en une injection de 20  $\mu\text{L}$  et b) une cellule contenant 280  $\mu\text{L}$  d'une solution d'acide oxalique à  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1.5 \text{ mmol L}^{-1}$  dans laquelle est injectée une solution de nitrate de cérium afin d'atteindre une concentration en cérium dans le mélange de  $[\text{Ce}^{3+}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$  en une injection de 20  $\mu\text{L}$ . Données soustraites de la ligne de base (—), et données soustraites de la ligne de base et des injection de cérium dans l'eau et d'eau dans l'acide oxalique suivant un même programme (—) (section G.3)

Les expériences d'ITC menées en une seule injection nous permettent donc de séparer la chaleur produite par la formation de l'intermédiaire amorphe de la chaleur produite par la cristallisation. L'intégrale du signal sur le pic large de la cristallisation donnera directement  $\Delta H_{\text{am-c}}$ , l'enthalpie de la réaction de cristallisation à partir de l'intermédiaire amorphe. Cependant, la réaction de formation de l'intermédiaire est trop exothermique pour être correctement suivie par l'appareil de micro-calorimétrie utilisée dans ces expériences. Les énergies mesurées lors de la réaction de formation de l'intermédiaire ne peuvent pas être exploitées pour mesurer  $\Delta H_{\text{sol-am}}$ .

### 4.4.3 Cristallisation à différence de potentiel chimique constant en absence de liquide

En présence uniquement des nanoparticules amorphes, nous montrons ainsi que la réaction de cristallisation de l'oxalate de cérium se déroule à enthalpie molaire, et potentiel chimique, constant. En effet, la chaleur de la réaction de cristallisation a été quantifiée pour quatre conditions stœchiométriques à des rapports de sursaturation variant de  $S = 10^{3.87}$  à  $S = 10^{5.43}$  grâce à l'équation 4.14 rapportée au nombre de moles de cérium dans la cellule de volume  $V_{\text{cel}}$ , pour donner l'enthalpie molaire de cristallisation à partir de l'intermédiaire  $\Delta h_{\text{am-c}}$  en suivant l'équation :

$$\Delta h_{\text{am-c}} = \frac{Q}{[\text{Ce}] V_{\text{cel}}} \quad (4.15)$$

L'enthalpie molaire ainsi obtenue est représentée sur la figure 4.10. Elle est constante, voisine de  $\Delta h_{\text{am-c}} \sim 12 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

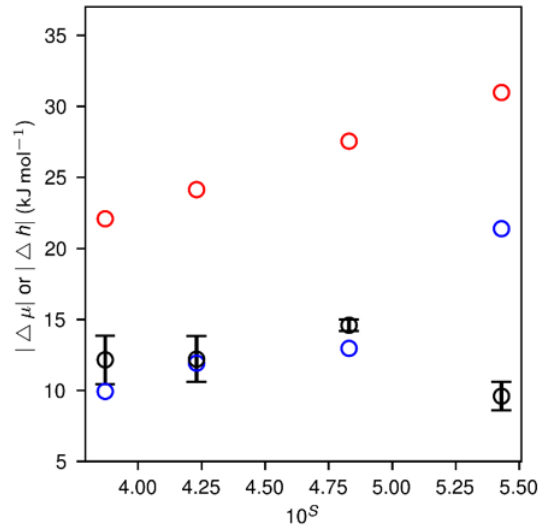


FIGURE 4.10 – Diagrammes de différence de potentiel chimique ou d'enthalpie molaire en fonction de la sursaturation dans les expériences en une seule injection.  $\Delta h_{\text{am-c}}$  de l'intermédiaire vers le cristal déterminé expérimentalement ( $\bullet$ ),  $\Delta\mu_{\text{sol-c}}$  calculé théoriquement avec PhreeqC ( $\circ$ ), et  $\Delta\mu_{\text{sol-am}}$  obtenu selon l'équation 4.16 ( $\circ$ ). Les expériences en une seule injection ont pu être reproduites une fois pour estimer la dispersion des points expérimentaux.

Cette enthalpie de la réaction de cristallisation à partir des nanoparticules amorphes est cohérente avec un mécanisme de dissolution-reprécipitation. Pour arriver à cette conclusion, les enthalpies de cristallisation à partir de l'intermédiaire amorphe ont été comparées au potentiel chimique  $\Delta\mu_{\text{sol-c}}$  de la solution à l'équilibre de solubilité ions / cristal. Ce  $\Delta\mu_{\text{sol-c}}$ , calculé à partir du rapport de sursaturation, augmente, comme attendu. Cette valeur théorique de  $\Delta\mu_{\text{sol-c}}$ , utilisée par la CNT, ne peut cependant pas être comparée directement avec l'enthalpie molaire mesurée en ITC puisque le terme  $T\Delta s_{\text{am-c}}$  de l'équation 4.13 reste inconnu. Cependant, dans la réaction permettant de passer des nanoparticules amorphes au cristal, le monomère  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$  reste dans une phase condensée. Nous avons alors posé l'hypothèse que le terme entropique  $T\Delta s_{\text{am-c}}$  est négligeable devant  $\Delta h_{\text{am-c}}$ , ce qui permet d'écrire  $\Delta h_{\text{am-c}} \sim \Delta\mu_{\text{am-c}}$ . Le potentiel chimique de formation de l'intermédiaire amorphe  $\Delta\mu_{\text{sol-am}}$  peut alors être estimé simplement par :

$$\Delta\mu_{\text{sol-am}} = \Delta\mu_{\text{sol-c}} - \Delta\mu_{\text{am-c}} \quad (4.16)$$

Puisque le terme  $\Delta\mu_{\text{sol-c}}$  augmente avec le rapport de sursaturation,  $\Delta\mu_{\text{sol-am}}$  augmente aussi (figure 4.10). Les différences de potentiel chimique à chaque étape de la cristallisation ayant été quantifiées, un diagramme d'énergie représentant la réaction est proposé sur la figure 4.11. Ce diagramme concorde avec le mécanisme de dissolution-précipitation proposé en section 2.4 : les nanoparticules amorphes se forment dès la mise en contact des réactifs, par une réaction spontanée ( $\Delta\mu < 0$ ). Les nanoparticules amorphes formant une phase métastable, un équilibre à potentiel chimique constant, impliquant une concentration en monomères  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$  constante en solution, se met en place. Puisque la solution reste sursaturée vis-à-vis du cristal et que la concentration en monomères est fixée par l'équilibre avec les nanoparticules amorphes, des cristaux germent, mais suivant une différence de potentiel chimique constante, qui ne dépend pas du rapport de sursaturation ions / cristal.

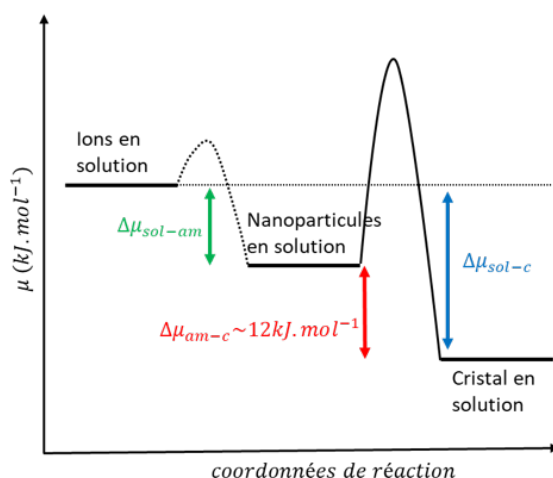


FIGURE 4.11 – Diagramme d'énergie de la réaction de cristallisation en fonction des coordonnées de réaction lorsque la concentration est maintenue faible.

Ces expériences d'ITC ont permis de confirmer le mécanisme de germination dans des conditions où seules les nanoparticules amorphes sont en équilibre avec la solution. Ainsi, lorsque la fraction volumique de liquide est nulle, la différence de potentiel chimique de la cristallisation est constante et, comme nous l'avons vu en section 3.4.2, aboutit à des flux de germination constants. Nous allons maintenant traiter le cas où les gouttelettes riches en réactif se forment.

## 4.5 Proposition du paramètre dirigeant le flux de germination en présence de liquide

Dans cette section, nous observons des différences d'enthalpie molaire de cristallisation dans des mélanges en excès d'acide oxalique et faible avancement qui nous permettent ensuite d'émettre l'hypothèse que la différence de potentiel de la cristallisation à partir du liquide ne dépend pas de l'avancement maximal à condition donnée, et est supérieure à la différence de potentiel imposée par les nanoparticules amorphes. Ainsi, nous proposerons que, en présence de liquide, le terme cinétique de l'équation 4.10 domine les variations de  $J$  à stœchiométrie fixée.

### 4.5.1 Méthode

Nous avons pour objectif de mesurer la différence de potentiel chimique en présence de liquide. Cependant, l'appareil utilisé dans le cadre de ces expériences est trop sensible

pour des mélanges réactionnels de concentration élevée (section G.3), nous obligeant à proposer des expériences à faible avancement où du liquide peut être formé, ce que nous faisons en passant par des mélanges réactionnels hors stœchiométrie. Ces expériences ont été choisies pour modifier l'équilibre du ou des intermédiaires en solution. En effet, en modifiant la stœchiométrie, nous ne nous déplaçons plus dans le diagramme ternaire proposé en section 2.4, mais dans un diagramme quaternaire cérium / oxalate / nitrate / eau. Les compositions d'une ou plusieurs phases peuvent donc varier, ainsi que les conditions dans lesquelles le liquide apparaît. Nous avons alors choisi de mettre les ions oxalates en excès puisque nous avons vu précédemment qu'un excès de cérium réduisait la quantité de liquide formé (section 4.2).

Une seconde série d'expériences a été menée en divisant l'injection du Ce en 6 aliquots de même volume. Nous n'avons pu attribuer avec précision que les phénomènes se déroulant lors de la première injection et entre cette première injection et la seconde injection, seule la première injection sera alors traitée dans ce travail. Nous avons étudié des mélanges réactionnels dont l'avancement (concentration maximale en monomère  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$  pouvant être formée dans le mélange réactionnel) varie entre  $[\text{Ce}] = 0.08 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $S = 10^{3.5}$ ) et  $[\text{Ce}] = 0.25 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $S = 10^{4.47}$ ). La première injection est programmée pour débiter à  $t = 60 \text{ s}$  et dure  $t = 30 \text{ s}$  (section G.2).

La figure (figure 4.12) montre un exemple de résultat. Les différentielles de puissance mesurées dans ces expériences ont, en ce qui concerne la première injection, le même profil que présenté sur la figure 4.12 : un premier pic négatif fin et intense entre  $t = 60 \text{ s}$  et  $t = 75 \text{ s}$ , suivi d'un pic positif entre  $t = 75 \text{ s}$  et  $t = 115 \text{ s}$  puis d'un pic large négatif s'étendant jusqu'à des temps variant entre  $t = 480$  et  $t = 600 \text{ s}$  en fonction de la concentration en réactif dans le mélange réactionnel. Comme précédemment, le premier pic est attribué à la formation de l'intermédiaire amorphe selon une réaction exothermique, mais n'est pas exploitable puisque trop intense, et est à l'origine du pic positif suivant. Le pic large négatif est attribué à la cristallisation selon une réaction exothermique. Ce pic s'étend sur des temps plus courts que ceux mesurés lorsque les conditions stœchiométriques sont atteintes en une seule injection, et présente un profil asymétrique plus marqué, et ce, malgré la proximité des rapports de sursaturation considérés. Ces observations semblent indiquer que, dans ces synthèses hors stœchiométrie, la cristallisation s'opère suivant un équilibre différent entre l'intermédiaire et le cristal de celui qui a été observé en conditions stœchiométriques. Une analyse quantitative est néanmoins nécessaire avant de pouvoir le conclure.

#### 4.5.2 Proposition de la formation d'une phase liquide dans des mélanges en excès d'acide oxalique à faible avancement maximal

De la même manière qu'en section 4.4.3, l'enthalpie molaire de la réaction de cristallisation a été mesurée grâce à l'équation 4.15 en intégrant la différentielle de puissance instantanée sur le signal attribué à la cristallisation (figure 4.13). Cette enthalpie a été calculée uniquement après la première injection. La première conclusion que nous mettons en évidence est que l'enthalpie molaire de la cristallisation est bien plus importante dans les mélanges hors stœchiométrie ( $\Delta h_{\text{am-c}} \sim 34 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) que dans les mélanges stœchiométriques ( $\Delta h_{\text{am-c}} \sim 12 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). En outre, l'enthalpie molaire de cristallisation est considérée constante dans ces expériences, bien qu'une légère décroissance avec le rapport de sursaturation pourrait être avancée. En effet, les expériences hors stœchiométrie n'ayant pas pu être reproduites, l'erreur associée aux valeurs d'enthalpie n'a pas pu être évaluée et n'est donc pas représentée sur la figure 4.13. Cependant, nous pouvons estimer que ces erreurs sont proches de celles mesurées dans les expériences stœchiométriques, de l'ordre de  $1.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , ce qui implique que nous ne mesurons pas de différence sensible entre les enthalpies molaires de cristallisation des mélanges hors stœchiométrie. La cristallisation se

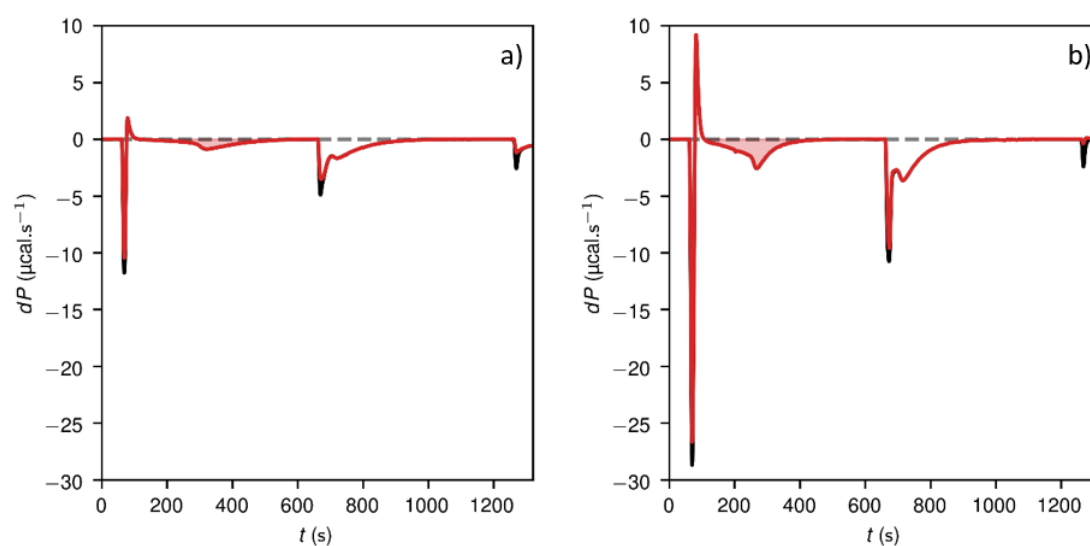


FIGURE 4.12 – Différentiel de puissance instantanée nécessaire à maintenir à température constante a) une cellule contenant 280  $\mu\text{L}$  d'une solution d'acide oxalique à  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0.325 \text{ mmol L}^{-1}$  dans laquelle est injecté une solution de nitrate de cérium afin d'atteindre une concentration en cérium dans le mélange de  $[\text{Ce}^{3+}] = 0.25 \text{ mmol L}^{-1}$  en 6 injection de 5  $\mu\text{L}$  et b) une cellule contenant 280  $\mu\text{L}$  d'une solution d'acide oxalique à  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0.75 \text{ mmol L}^{-1}$  dans laquelle est injecté une solution de nitrate de cérium afin d'atteindre une concentration en cérium dans le mélange de  $[\text{Ce}^{3+}] = 0.5 \text{ mmol L}^{-1}$  en 6 injections de 5  $\mu\text{L}$ . Données soustraites de la ligne de base (—), et données soustraites de la ligne de base et des injection de cérium dans l'eau et d'eau dans l'acide oxalique suivant un même programme (—) (section G.3).

déroule donc selon une réaction exothermique d'enthalpie molaire constante et supérieure à l'enthalpie molaire des réactions de cristallisation en conditions stœchiométriques.

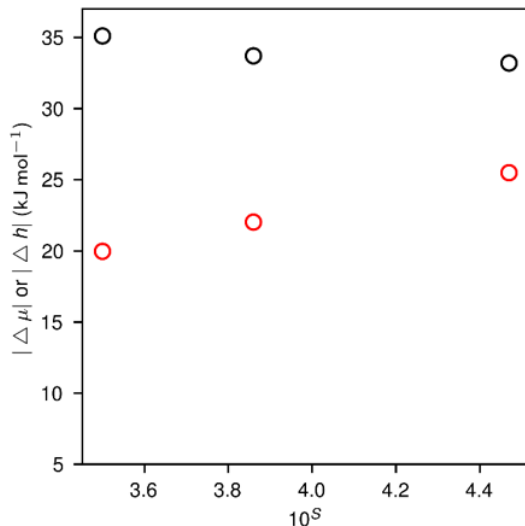


FIGURE 4.13 – Diagrammes de différence de potentiel chimique ou d'enthalpie molaire en fonction de la sursaturation dans les expériences en conditions hors stœchiométriques.  $\Delta h_{\text{am-c}}$  de l'intermédiaire vers le cristal déterminé expérimentalement (○), et  $\Delta\mu_{\text{sol-c}}$  calculé théoriquement avec PhreeqC (◦).

L'enthalpie molaire de cristallisation mesurée dans ces expériences en excès d'acide oxalique n'est pas compatible avec la transition des nanoparticules amorphes vers le cristal présentée en [section 4.5.2](#), mais l'est avec une cristallisation depuis un liquide. En effet, pour commencer, nous pouvons proposer le même raisonnement que précédemment pour passer de l'enthalpie molaire de cristallisation au potentiel chimique de cristallisation, à savoir, négliger le terme  $T\Delta s_{\text{am-c}}$  en vertu du fait que l'entropie des monomères  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$  dans les nanoparticules amorphes et l'entropie correspondante dans le cristal devraient être proches. Plusieurs observations nous permettent d'écarter ce scénario. En effet, dans ces expériences,  $\Delta\mu_{\text{sol-c}}$  varie de 20 à 25  $\text{kJ mol}^{-1}$  tandis que  $\Delta\mu_{\text{am-c}} \sim 33 \text{ kJ mol}^{-1}$ . L'équation 4.16 nous permet alors de calculer  $\Delta\mu_{\text{sol-am}} \sim -10 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Une telle valeur de  $\Delta\mu_{\text{sol-am}}$  est symptomatique d'une réaction non spontanée. Or, la formation de l'intermédiaire est très rapide dans les mélanges réactionnels étudiés ([figure 4.12](#)), et peu d'énergie est fournie au système (sous forme de chaleur et sous forme mécanique, par l'agitation), ce qui semble plutôt indiquer que la réaction de formation de l'intermédiaire est spontanée. Le mécanisme de dissolution-reprécipitation des nanoparticules amorphes proposé dans la [section 4.5.2](#) n'est donc pas cohérent avec les enthalpies molaires des expériences en excès d'acide oxalique. Par conséquent, nous proposons que l'enthalpie molaire de cristallisation mesurée en excès d'acide oxalique provienne de la formation d'une phase liquide. En effet, la cristallisation à partir d'un intermédiaire liquide implique que le changement d'entropie  $\Delta s_{\text{l-c}}$  des monomères  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$  soit bien plus important qu'à partir de nanoparticules amorphes et de signe négatif, puisqu'ils passeraient d'un état liquide à un état solide. La différence de potentiel  $\Delta\mu_{\text{am-c}}$  pourrait donc être abaissée en dessous de la différence  $\Delta\mu_{\text{sol-c}}$ , ce qui est cohérent avec l'observation que la réaction de formation de l'équilibre ternaire liquide / amorphe / solution est spontanée.

### 4.5.3 Proposition d'un contrôle de J par le terme cinétique

Les considérations énergétiques déduites de ces expériences hors stœchiométrie impliquent que le flux de germination soit fixé par la combinaison de trois effets : la stœchiométrie, la fraction de liquide et les variations du terme cinétique que cette fraction induit. En effet, la différence de potentiel chimique entre l'intermédiaire formé hors stœchiométrie, que nous nommerons  $\Delta\mu_{l-c}$  par la suite, n'évolue pas, ni avec le rapport de sursaturation, ni avec l'avancement maximal de la réaction. Elle est certes calculée à bas rapport de sursaturation  $S$ , mais représente plausiblement les hauts  $S$  car la [section 2.2.2](#) indique que le liquide serait une phase thermodynamique bien définie. Or, nous avons vu dans la [section 4.3.2](#) que le flux de germination ne pouvait pas être augmenté proportionnellement à la fraction de liquide à une stœchiométrie donnée. Nous pouvons alors proposer que le flux de germination à partir du liquide soit dirigé par le préfacteur cinétique, impliquant que nous considérons que la vitesse d'intégration d'un monomère  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$  est limitée par la réaction chimique.

Cette réaction a une certaine énergie d'activation et impacte le préfacteur cinétique. En effet, toutes les rencontres entre les ions et un amas cristallin ne sont pas forcément réactives. Turnbull et Fisher ont proposé que le préfacteur cinétique  $k^+(n^*)$  dans l'[équation 4.10](#) s'écrit :<sup>11</sup>

$$k^+(n^*) = O(n^*)v \exp\left(-\frac{\Delta\hat{\mu}}{k_B T}\right) \quad (4.17)$$

où  $O(n^*)$  est le nombre de sites d'attachement possibles sur un amas de taille critique,  $v$  est le nombre de rencontres entre les monomères  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$  et l'amas et  $\Delta\hat{\mu}$  est la barrière énergétique de la réaction permettant de former un amas de taille  $n^* + 1$  à partir d'un amas de taille  $n^*$  ([figure 4.14](#)). L'[équation 4.17](#) peut s'identifier au préfacteur cinétique limité par la réaction interfaciale proposée par Kashchiev ([équation 3.9](#), [section 3.2.3](#)), rappelée ici :

$$k_{\text{inter}}^{+*} = (6\pi^2 v_{\text{ceox}})^{1/3} D_{\text{inter}} [\text{Ce}] n^{*2/3} \quad (4.18)$$

Le terme  $O(n^*)$ , dans un amas sphérique, est  $\propto n^{*2/3}$  tandis que  $v$  dépend de la quantité et du volume des monomères dont les dépendances sont inscrites dans le facteur  $(6\pi^2 v_{\text{ceox}})^{1/3} [\text{Ce}]$  dans l'[équation 4.18](#). Dans l'équation de Kashchiev, le terme  $D_{\text{inter}}$  représente alors l'exponentielle de l'[équation 4.17](#), traduisant le fait qu'une collision entre le monomère et l'amas n'est pas toujours réactive. Ce  $D_{\text{inter}}$ , que nous avons traité jusque là comme une constante peut alors largement varier avec l'activité des ions en solution ou dans le liquide riche en réactifs, et dépend donc des conditions chimiques, et pas directement du rapport de sursaturation.

Les différences de potentiel chimique mesurées en présence ou absence de liquide nous permettent de proposer un nouveau diagramme énergétique, prenant, cette fois, en compte la possibilité de former un équilibre ternaire, [figure 4.15](#). Dans ce diagramme, deux équilibres avec les phases intermédiaires sont possibles : un premier équilibre avec uniquement les nanoparticules amorphes, pour lequel le potentiel chimique des phases à l'équilibre est plus faible que dans le second. Dans ce second équilibre, la solution est en équilibre avec les nanoparticules amorphes et la phase liquide. Si le potentiel chimique du cérium en solution est plus faible que celui des phases formées dans l'équilibre ternaire, seul l'équilibre entre les nanoparticules amorphes et la solution se mettra en place. Lorsque le potentiel chimique du cérium en solution dépasse le potentiel chimique des phases formées dans l'équilibre ternaire, les deux phases se formeront de manière spontanée ([figure 4.15a](#)) à la place de l'équilibre nanoparticules amorphes / solution ([figure 4.15b](#)). Dans les deux cas, la cristallisation ne peut se faire qu'à différence de potentiel chimique constant. Si seules des nanoparticules amorphes sont formées en solution, cette différence de potentiel imposera un flux de germination constant, quelles que soient les conditions de départ. Lorsque le

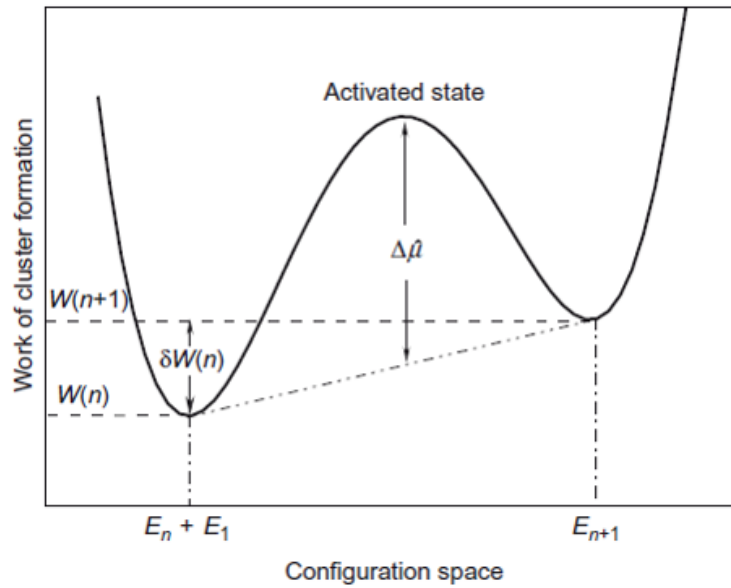


FIGURE 4.14 – Schéma de la barrière d'énergie de la réaction conduisant à la formation d'un amas de taille  $n + 1$  à partir de la réaction d'un amas de taille  $n$  avec un monomère<sup>11</sup> (considéré comme un amas de taille  $n = 1$ ).

liquide est formé en plus des nanoparticules, nous supposons que son potentiel chimique sera constant à une stœchiométrie donnée, car avec une composition fixée (cette hypothèse est encore à vérifier), mais ne fixera pas le flux de germination, modifié par son préfacteur cinétique.

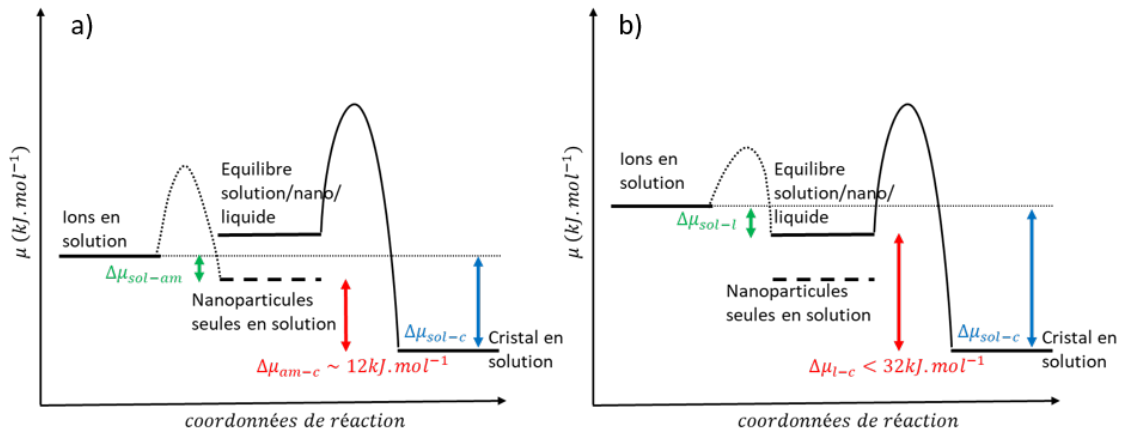


FIGURE 4.15 – Représentations de diagrammes d'énergie de la réactions de cristallisation en fonction des coordonnées de réaction. a) Dans le cas où le potentiel chimique du cérium en solution est inférieur au potentiel chimique des phases de l'équilibre ternaire et b) dans le cas où le potentiel chimique du cérium en solution est supérieur au potentiel chimique des phases de l'équilibre ternaire.

## 4.6 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons validé l'hypothèse énonçant que le rapport de sursaturation imposé par l'équilibre du cristal avec une solution aqueuse ne suffit pas à décrire



qualitativement, ni même à tabuler, la force motrice de la germination en présence d'intermédiaires non cristallins. Ainsi, en présence de nanoparticules amorphes, on observe une situation classique de dissolution-reprécipitation le terme exponentiel est fixé par la solubilité de cet intermédiaire par rapport au cristal, ce qui explique les  $J$  constants avec  $S$ . Mais, nous montrons que quand le liquide est présent, la situation est très différente, et gênante pour la simulation des procédés :  $J$  ne peut même pas être tabulé de manière univoque par  $S$  car, pour un  $S$  donné et à compositions différentes, nous mesurons des  $J$  pouvant varier d'un facteur 100 à 1000. Ceci indique soit que la différence de potentiel du liquide avec le cristal varie, à l'encontre de l'amorphe et du caractère thermodynamique esquissé en [section 2.3.2](#); ou alors que la cinétique de transport réactionnel à l'interface liquide riche en réactifs / cristal est très sensible à la composition chimique nette. En tout état de cause, les modèles utilisés pour la simulation des procédés de précipitation oxalique devraient tenir compte de ces variations extrêmes de  $J$ , à rapport de sursaturation donné.

L'amélioration des expériences de calorimétrie est une piste particulièrement intéressante pour caractériser la force motrice de la germination ainsi que sa dépendance vis-à-vis des phases intermédiaires formées. Le micro-colorimètre utilisé dans cette étude n'était pas entièrement adapté à l'étude quantitative de la germination non classique, puisque la formation de l'intermédiaire amorphe est trop énergétique pour l'appareil utilisé, même à des concentrations aussi faibles que  $[\text{Ce}] = 0.16 \text{ mmol L}^{-1}$ . Il en résulte une saturation du signal qui se répercute sur la cristallisation de l'intermédiaire lorsque la concentration augmente trop, soit parce que cette réaction est trop exothermique, ce qui rend impossible l'intégration du pic et donc toute analyse quantitative. Un calorimètre capable de mesurer des flux de chaleur potentiellement 100 fois plus élevés que ceux observés ici est donc nécessaire pour correctement caractériser l'enthalpie de réaction de formation de l'intermédiaire amorphe ainsi que pour explorer des synthèses plus concentrées, où une cohabitation du liquide et des nanoparticules amorphes est attestée par diffusion X et cryo-TEM. La mesure des enthalpies de réaction de formation des intermédiaires et de cristallisation dans une plus large plage de conditions chimiques devrait permettre de confirmer, ou d'infirmer, le mécanisme proposé dans ce chapitre.



# Chapitre 5

## Conclusions et perspectives

### 5.1 Conclusions

Dans cette thèse, nous avons étudié les effets des états intermédiaires sur la germination de l'oxalate de cérium. Pour ce faire, nous avons identifié trois hypothèses qui semblent avoir une portée générale :

1. L'intermédiaire amorphe de la germination de l'oxalate de cérium dépend des conditions chimiques de la synthèse et affecte les mécanismes de germination.
2. Les flux de germination de l'oxalate de cérium, ainsi que leur dépendance avec le rapport de sursaturation, sont mal mesurés par la méthode de Nielsen, mises en œuvre dans les études dédiées à la modélisation des procédés de précipitation.
3. L'intermédiaire brise la relation univoque entre le rapport de sursaturation ions / cristal et les flux de germination.

Notre premier objectif a été de chercher à valider ou non ces hypothèses. Pour comprendre la relation des intermédiaires avec les conditions chimiques dans lesquelles ils sont formés ainsi que leur impact sur les mécanismes de germination, nous avons sondé les différentes structures, ainsi que leurs évolutions dans les premières secondes de réaction, sur des échelles allant du millimètre (microscopie optique) au nanomètre (cryo-TEM, diffusion X aux petits angles), voire jusqu'à l'angström (diffusion X aux grands angles). Nous avons alors étudié la méthode de Nielsen qualitativement au vu des études précédentes sur les intermédiaires, puis quantitativement en comparant les résultats que cette méthode obtient avec ceux obtenus par le suivi de la luminescence du cérium et des propriétés de diffusion X du mélange réactionnel. Enfin, nous avons étudié la pertinence du rapport de sursaturation ions / cristal utilisé par la théorie classique de la germination, ainsi que dans la méthode de Nielsen, pour prédire les flux de germination ou le temps d'induction grâce à de la diffusion X aux petits angles et à des mesures d'enthalpie de réaction de cristallisation menées avec de l'ITC. La combinaison de toutes ces expériences nous a alors permis de proposer un mécanisme de la germination non classique de l'oxalate de cérium.

Pour commencer, la première hypothèse est vraie. Nous avons démontré que la germination de l'oxalate de cérium passe non pas par un, mais par deux intermédiaires amorphes distincts en structures et avec des compositions bien définies et dont la quantité relative, ou même l'existence, dépend des conditions chimiques des précurseurs. Ces deux intermédiaires, mis en évidence avec de la cryo-microscopie et de la diffusion X aux petits angles (section 2.2.2), sont (i) une dispersion homogène de nanoparticules (10 à 100 nm) amorphes et (ii) des gouttelettes nanométriques (30 à 200 nm) de liquide riches en réactifs qui n'apparaissent que lorsque la concentration en réactif est suffisamment élevée ( $[Ce] \geq 10 \text{ mmol L}^{-1}$ ). Ces gouttelettes forment des agrégats micrométriques ayant tendance à se rassembler en agrégats millimétriques dès que le milieu n'est plus agité. L'apparition de ces deux intermédiaires, ainsi que leur coexistence, s'est avérée cohérente avec

un déplacement dans un diagramme d'équilibre métastable ternaire (section 2.3.2). Dans ce diagramme, une augmentation de la concentration en cérium dans le mélange réactionnel permet de traverser une première limite de décomposition de phase, qui n'a pas été résolue dans cette thèse, induisant la formation des nanoparticules amorphes. En continuant d'augmenter la concentration en cérium, une seconde limite est alors passée vers  $[\text{Ce}] \sim 10 \text{ mmol L}^{-1}$ , à partir de laquelle un équilibre de trois phases de compositions fixes (solution / nanoparticules / liquide riche en réactif) se met en place. Ces deux phases intermédiaires impliquent des cinétiques de germination et de croissance différentes : des cristaux apparaissent et grandissent plus rapidement dans les agrégats de gouttelettes de liquide que dans la dispersion de nanoparticules amorphes (section 2.4).

La seconde hypothèse est vraie. Nous avons pu démontrer que la germination non classique de l'oxalate de cérium invalide les hypothèses nécessaires à l'utilisation d'une méthode de Nielsen, et ce, même si les résultats donnés par cette méthode semblent, à première vue, cohérents (section 3.2). En effet, cette méthode est basée sur un décompte de particules ayant germé dans un tube de germination et grossi dans un bain de dilution, mais le temps d'induction mesuré par diffusion X est largement supérieur au temps de passage du mélange réactionnel dans le tube de germination et, dans ces conditions, il est attendu que seules des espèces intermédiaires amorphes tombent dans le bain de dilution (section 3.3). Ni le volume dans lequel se déroule la germination cristalline, ni le temps pendant lequel elle se déroule, ni les conditions chimiques de la cristallisation ne sont donc contrôlés. Nous avons alors évalué l'intérêt de la photoluminescence et du SAXS/WAXS résolu en temps pour mesurer  $J$  : les propriétés de luminescence du cérium n'ont pu être utilisées que pour caractériser la cinétique de production de volume cristallin et de rendement quantique de luminescence et doivent être complétées par des considérations de tailles (section 3.4.1). La diffusion X aux grands et petits angles s'avère plus prometteuse pour mesurer le flux de germination, à condition de surmonter certaines limitations techniques (section 3.4.2). Des expériences en USAXS dans un milieu sous agitation devraient ainsi permettre de mesurer un flux correct après que les cinétiques d'agrégation de particules cristallines, phénomène particulièrement important aux plus fortes concentrations, aient été corrigées. Néanmoins, nous avons pu mesurer quelques valeurs de  $J$  par SAXS avec une précision suffisante pour démontrer que les flux de germination cristallins sont très largement sous-estimés par la méthode de Nielsen.

La troisième hypothèse est vraie. Le rapport de sursaturation imposé par l'équilibre de la solution aqueuse avec le cristal n'est pas suffisant pour prédire des flux de germination ou des temps d'induction. Un même rapport de sursaturation n'aboutit pas à un seul temps d'induction ni à un seul flux de germination (section 4.2). Nous avons alors cherché des alternatives au rapport de sursaturation pour caractériser le flux de germination. Pour ce faire, nous avons essayé de relier l'augmentation du flux de germination à la fraction de liquide formé à 250 ms, et montré qu'il n'existe pas de relation de proportionnalité entre ces valeurs (section 4.3). Cette conclusion implique que ou le potentiel chimique du liquide dépend des conditions initiales, ou le préfacteur cinétique du flux de germination varie largement avec ces mêmes conditions chimiques dans le liquide. Nous avons alors quantifié le potentiel chimique dans des mélanges réactionnels en absence de liquide, confirmant ainsi le mécanisme de dissolution-reprécipitation des nanoparticules amorphes, se déroulant à différence de potentiel ne dépendant pas des conditions initiales et imposant un flux de germination constant avec le rapport de sursaturation (section 4.4). Enfin, nous avons pu montrer que le liquide a un potentiel chimique qui ne pourrait dépendre que de la stœchiométrie des réactifs, permettant de le former même à des faibles concentrations avec un excès d'acide oxalique, et impliquant que le flux de germination dans cette phase est dominé par son facteur cinétique (section 4.5).

En complément des conclusions des trois hypothèses, le travail de cette thèse a permis

de proposer un scénario cohérent des mécanismes mis en jeu dans la cristallisation de l'oxalate de cérium (figure 5.1). Comme précisé ci-dessus, deux phases intermédiaires se forment dans le milieu réactionnel : une dispersion homogène de nanoparticules amorphes dans une solution pauvre en ions et, lorsque la concentration en réactif devient suffisante, une phase liquide riche en réactif formant des agrégats pouvant devenir millimétriques. Les nanoparticules amorphes disparaissent pendant la cristallisation (section 2.4), et semblent aboutir à des flux de germination constants (section 3.4.2) avec une différence de potentiel chimique constante (et plus faible que celle prédite par les équilibres ions/cristal), quelles que soient les conditions chimiques de départ (section 4.4.3). Ces trois constats sont cohérents avec un mécanisme de germination passant par une étape de dissolution-reprécipitation : des nanoparticules amorphes se forment rapidement en solution et se dissolvent jusqu'à ce que la concentration en ions de la solution atteigne la solubilité de ces nanoparticules. Du cristal, avec une solubilité plus faible, germe ensuite dans une solution où la concentration en ions est fixée par son équilibre avec les nanoparticules amorphes. La concentration en ions est donc constante dans cette solution et plus faible que prévu en l'absence de nanoparticules, induisant une différence de potentiel constante et plus faible que calculée par l'équilibre de la solubilité du cristal.

Lorsque la phase liquide riche est présente dans le milieu réactionnel, les particules apparaissent plus rapidement et principalement dans la phase liquide (section 2.2.1, section 2.4) et le flux de germination comme le taux de croissance mesuré par diffusion  $X$  est plus élevé (section 3.4.2). La différence de potentiel chimique mesuré entre le liquide et le cristal est moins élevée que la différence entre les ions en solution et le cristal, mais plus élevée qu'entre les nanoparticules amorphes et le cristal ( $\Delta\mu_{s-c} > \Delta\mu_{l-c} > \Delta\mu_{a-c}$ , section 4.5.2). La phase liquide, plus riche en cérium et en oxalate que le reste du milieu, semble donc fonctionner comme un réacteur maintenant la sursaturation à une valeur élevée. Le temps d'induction  $y$  est alors plus court et les flux de germination plus élevés. L'enthalpie de la cristallisation dans cette phase est ainsi plus forte, bien que le potentiel chimique soit diminué par le changement d'entropie induit par le passage du liquide au solide. La germination de l'oxalate se ferait donc par deux mécanismes imposés par ses deux phases intermédiaires : un mécanisme de dissolution-reprécipitation à partir de l'équilibre nanoparticules / solution, se déroulant dans le volume total du mélange réactionnel, et un mécanisme de germination locale (directe ou par dissolution-reprécipitation locale) dans une phase liquide très riche en réactifs.

Nous avons montré que la phase liquide est à l'origine d'une augmentation du flux de germination, mais pas par une relation de proportionnalité simple avec son volume. En effet, même à stœchiométrie fixe, la fraction de liquide formée à 250 ms n'est pas suffisante pour expliquer l'augmentation du flux de germination avec l'augmentation de la fraction volumique de liquide formée à temps court. Nous avons alors montré que le potentiel chimique du liquide pourrait être constant, impliquant que le flux de germination est largement dominé par son préfacteur cinétique dans cette phase. Ainsi, la réaction entre le monomère  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$  et un amas cristallin est le paramètre qui semble diriger le flux de germination dans cette phase. Les modélisations des réacteurs dans les procédés de précipitation oxalique doivent donc prendre en compte cette cinétique de réaction pour calculer un  $J$ .

## 5.2 Perspectives

### 5.2.1 Détermination de la composition des intermédiaires

L'étape de précipitation, apparaissant dans de nombreux procédés industriels, fait intervenir de nombreux processus : germination, croissance, dissolution, agglomération ou brisure de particules.<sup>2</sup> Cette étape fait alors l'objet de simulations numériques afin de pré-

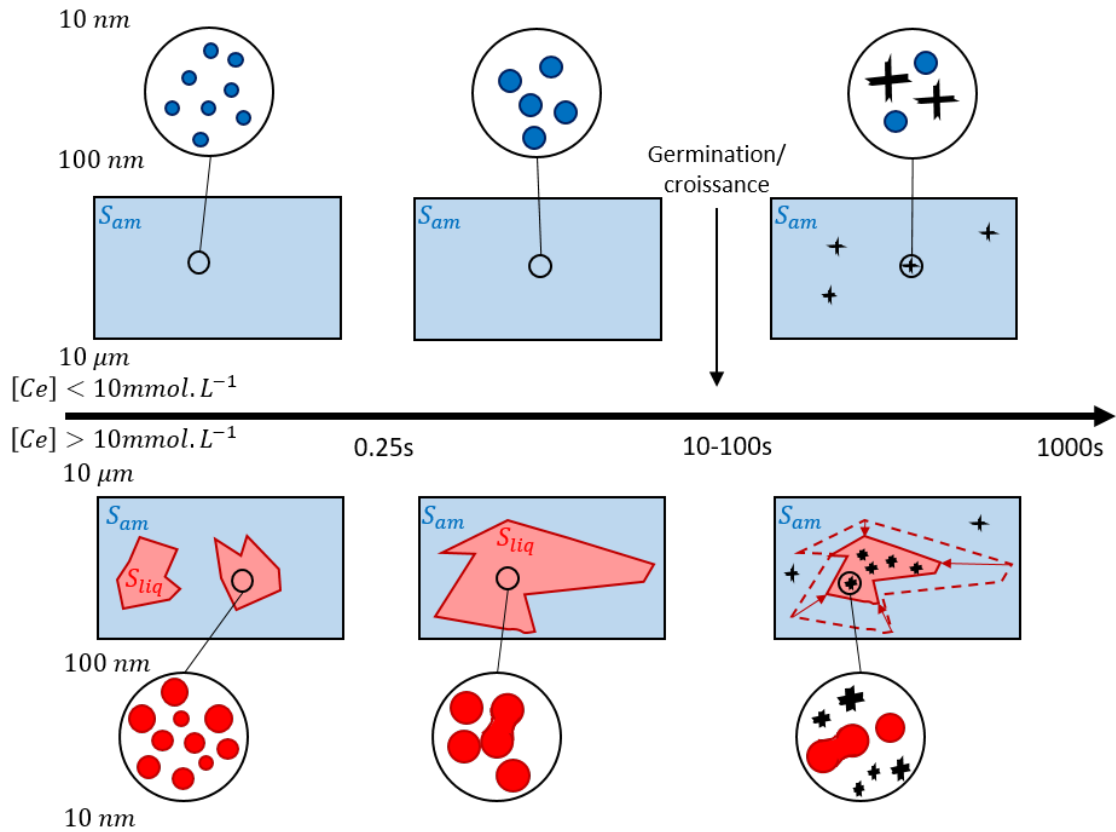


FIGURE 5.1 – Schéma du mécanisme de germination de l’oxalate de cérium. Dès le mélange des réactifs, des nanoparticules amorphes (rond bleu) se forment dans le mélange réactionnel, imposant une sursaturation dans la solution aqueuse  $S_{am}$ . Ces nanoparticules sont dispersées de manière homogène dans le mélange (fond bleu) et s’agrègent et croissent lentement jusqu’à 10 à 100 s de réaction. A partir de  $\sim 100$  s, des particules cristalline germent dans la solution et des nanoparticules amorphes se dissolvent en maintenant la sursaturation de la solution aqueuse constante. A partir d’une concentration  $[Ce] \sim 10 \text{ mmol L}^{-1}$ , des gouttelettes de liquide riches en réactifs (rouge) se forment dès la mise en contact des précurseurs, en plus de la dispersion de nanoparticules amorphes, et se rassemblent en fractal de masse. Ces gouttelettes sont dispersées de manière homogène dans les agrégats (fond rouge), ont une composition en cérium, acide oxalique et eau fixe, et forment donc une phase avec une sursaturation effective  $S_{liq} > S_{am}$  plus élevée que celle imposée par l’équilibre nanoparticules / solution. Jusqu’à  $\sim 10$  s, les gouttelettes fusionnent et croissent et les structures fractales se rassemblent jusqu’à des tailles millimétriques. Au bout de  $\sim 10$  s, des particules cristallines germent et croissent dans les structures fractales en consommant les gouttelettes de liquide.

voir une distribution de taille des particules en sortie. Le flux de germination est un des paramètres de ces modèles et doit être prédit en fonction des conditions chimiques dans le réacteur modélisé.<sup>10</sup> Or, nous avons pu mettre en évidence en [chapitre 4](#) que le flux de germination ne dépend pas uniquement des conditions chimiques des réactifs, mais plutôt des équilibres imposés par les différentes phases intermédiaires. Le flux de germination ne peut donc pas être prédit en ne connaissant que la chimie des solutions injectées dans le réacteur, mais demande de résoudre les équilibres métastables mis en place par les phases intermédiaires.

Les conclusions obtenues lors de cette thèse ouvrent alors vers une nouvelle hypothèse : les cinétiques de cristallisation peuvent être mieux décrites en connaissant le diagramme de phase ternaire métastable. En effet, dans cette thèse, nous avons pu proposer un mécanisme de germination passant par deux phases intermédiaires ([chapitre 2](#)). Les nanoparticules amorphes cristallisent selon un mécanisme de dissolution-reprécipitation qui impose un rapport de sursaturation constant. Or, un déplacement dans le diagramme ternaire peut potentiellement modifier la composition de la phase diluée, et donc, la solubilité des nanoparticules amorphes, ainsi que le flux de germination associé. En outre, dans le liquide, nous n'avons qu'un faisceau de présomption attestant que la composition est constante. Des études sur sa composition sont donc nécessaires pour prouver que le flux de germination dans cette phase est bien contrôlé par le facteur cinétique.

Avec cette équation et le mécanisme de germination proposé, la caractérisation du flux de germination peut être obtenue en connaissant la composition de la phase liquide et de la solution appauvrie (fixant le rapport de sursaturation auquel la germination a lieu) ainsi que les limites d'existence de chacune des phases (permettant de déterminer la quantité de chaque phase intermédiaire créée lorsqu'elles coexistent). La validation de l'hypothèse proposée dans cette section passe alors par la détermination de la composition des chacune des phases intermédiaires, ainsi que par la détermination de la fraction de ces phases formées lorsqu'elles coexistent en fonction des conditions chimiques. Pour ce faire, nous pouvons proposer des expériences couplant de la microfluidique avec un système de congélation<sup>71</sup> pour geler les mélanges réactionnels à des temps de réaction courts (de l'ordre de 30 ms). Ces échantillons pourront alors être observés en cryo-TEM et une étude complète en EELS pourrait permettre de remonter à la quantité d'atomes de cérium et d'oxygène présent dans les espèces intermédiaires. La congélation rapide d'un mélange réactionnel donne aussi la possibilité d'effectuer des expériences de tomographie ptychographique aux rayons X (ptychographic X-ray computed tomography, PXCT), qui permettent de reconstruire la distribution spatiale de densité électronique d'un échantillon.<sup>72</sup> Cette technique peut être couplée avec de la fluorescence X pour quantifier les atomes d'un élément présent dans une structure en particulier et remonter à sa composition. Des expériences sont déjà prévues au LIONS et du temps de faisceau pour faire de la PXCT a été obtenu par M.Levenstein, F.Gobeaux et D.Carrière.

## 5.2.2 Impact des intermédiaires sur les structures des particules aux temps longs

Le faciès des particules formées lors de l'étape de précipitation oxalique est un paramètre dont le contrôle est particulièrement important. En effet, les particules d'oxalate de cérium sont souvent synthétisées dans le but d'être filtrées puis calcinées pour former l'oxyde de cérium, utilisé, par exemple, pour ses propriétés de catalyse,<sup>73,74</sup> qui demandent une bonne surface spécifique. Or, l'étape de calcination conserve le faciès des particules d'oxalate de cérium.<sup>9,75-78</sup> Dans le cadre de la synthèse de particules pour la catalyse, deux caractéristiques structurales finales sont alors importantes à maîtriser : la taille des particules, devant être suffisante pour faciliter l'étape de filtration des particules,<sup>2</sup> et leur surface spécifique, dont l'augmentation est accompagnée d'une plus grande réactivité des

particules. Or, la germination est un des phénomènes qui influencera le faciès des particules finales (classiquement, une germination rapide favorisera la formation de beaucoup de petites particules, tandis qu'une germination lente, de peu de grandes particules). Dans ce travail, nous avons montré que la germination de l'oxalate de cérium passe par deux phases intermédiaires différentes qui sont à l'origine des cinétiques de germination. Nous attendons alors un impact de ces intermédiaires sur le faciès des particules cristallines formées aux temps longs.

Au vu des résultats présentés dans cette étude, une nouvelle hypothèse peut alors être proposée : les différents mécanismes de germination induits par les phases intermédiaires de l'oxalate de cérium permettent de modifier le faciès des particules cristallines formées aux temps longs. En effet, nous avons pu observer que les deux phases intermédiaires de la germination aboutissent, à priori, à des faciès de particules différents. Pour des concentrations en cérium dans le milieu réactionnel amenant à la formation d'une phase liquide, les particules observées après une dizaine de minutes de réaction ont une forme de croix ou d'oursin, avec des branches peu étendues, mais épaisses (figure 5.2a et b). Cette structure diffère sensiblement des particules formées à partir d'un milieu où seules des nanoparticules sont présentes, composées de moins de branches, plus fines et plus étendues (figure 5.2c et d). Cette différence peut s'expliquer qualitativement par le confinement de la germination qu'induit le liquide riche : dans ce liquide, un grand nombre de particules apparaissent relativement proches les unes des autres. L'agrégation de ces particules doit donc être facilitée, puisque la distance entre elles est maintenue faible, donnant l'aspect d'oursin assez dense. En l'absence de ce liquide, la sursaturation est maintenue faible tout le long de la germination, limitant l'agrégation et favorisant la croissance et donnant des structures avec moins de branches, mais plus étendues. Cette structure peut potentiellement se retrouver dans des synthèses impliquant une phase liquide dense (figure 5.2b), mais la provenance des particules observées reste difficile à attester puisque les particules formées à partir du liquide ont tendance à se mélanger avec le reste du milieu réactionnel à la fin de la cristallisation. Cette étude préliminaire justifie alors l'hypothèse que les intermédiaires sont à l'origine des différents faciès des cristaux d'oxalate de cérium. Cette perspective est étudiée en ce moment dans le cadre d'un stage de Master de Jade Raimbault avec F. Testard et D.Carrière.

Pour confirmer ou infirmer cette nouvelle hypothèse, nous pouvons proposer d'étudier la relation entre les phases intermédiaires formées et le faciès des particules cristallines obtenues. Pour ce faire, il faut tout d'abord rationaliser précisément les effets des conditions chimiques sur les intermédiaires, et, notamment, les changements dans les équilibres des intermédiaires induits par la non-stœchiométrie. En effet, les mélanges réactionnels en excès de cérium défavorisent la phase liquide sans ralentir la cristallisation (section 4.3). Une synthèse en excès de cérium pourrait donc être tout indiquer pour former moins de particules sous forme d'oursin dense, mais plus de petites particules avec une surface spécifique plus importante, tout en conservant une cinétique de cristallisation rapide. Les intermédiaires formés devront alors être étudiés en USAXS aux temps courts ( $< 250$  ms) pour les relier à des faciès de particules cristallines déterminées par microscopie optique dans les mêmes conditions de mélange.

### 5.2.3 Généralisation à d'autres cristaux d'oxalate

La précipitation oxalique est déjà utilisée dans les procédés de recyclage des actinides,<sup>4,5</sup> est une voie particulièrement envisagée dans de potentiels procédés de recyclage des terres rares<sup>3</sup> et intervient dans des phénomènes biologiques, comme la formation de calculs rénaux.<sup>79</sup> L'utilisation de l'acide oxalique pour précipiter des particules s'applique alors à un grand nombre d'éléments dont la valence peut varier de (+II) à (+IV). Dans le cadre des procédés, la compréhension des mécanismes de la germination permet d'améliorer les



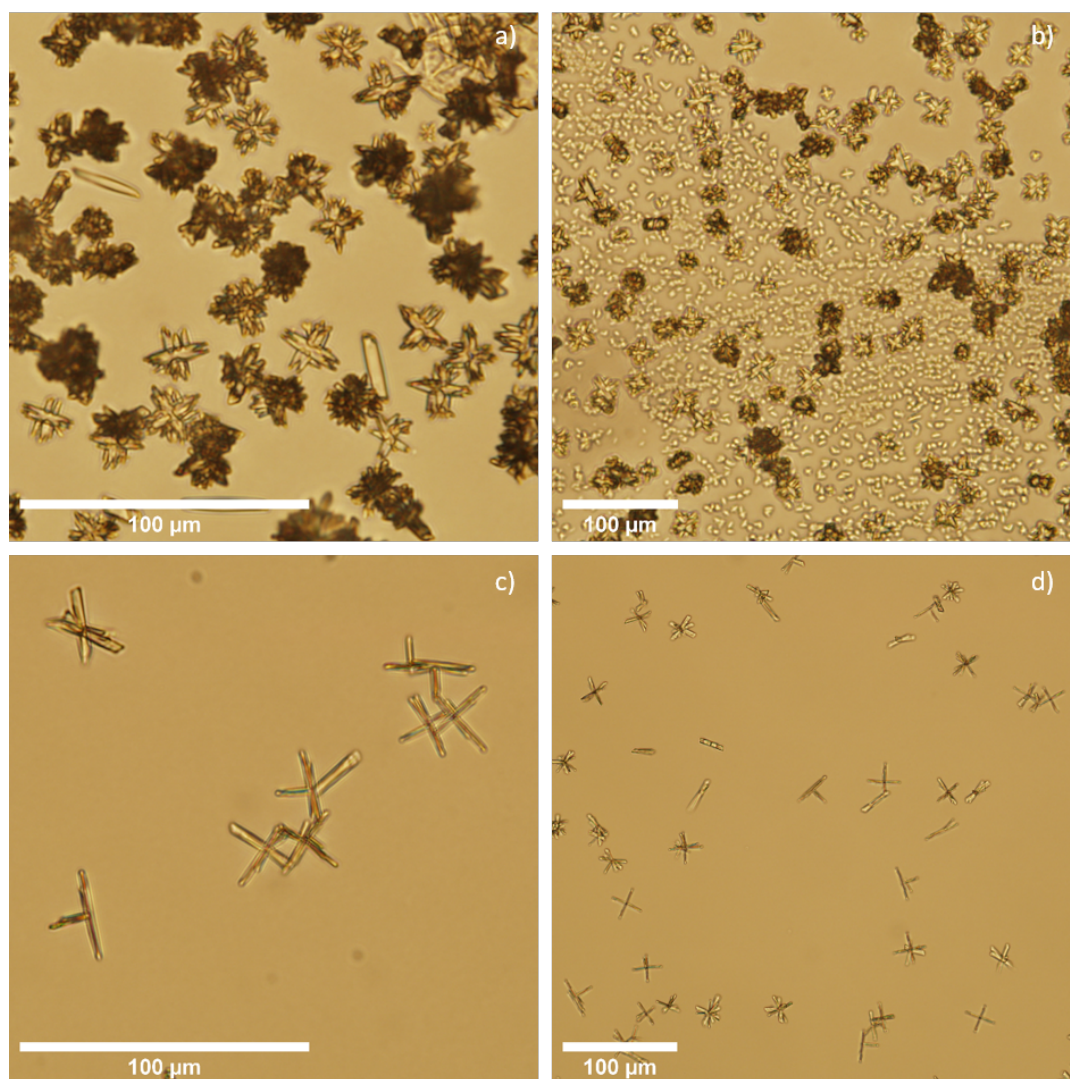


FIGURE 5.2 – Microscopie optique de gouttes de mélanges de solutions de cérium et d'acide oxalique en conditions stœchiométriques déposé dans une cellule et vieilli d'environ 10 min a) et b)  $[\text{Ce}] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$  et c) et d)  $[\text{Ce}] = 0.5 \text{ mmol L}^{-1}$

modélisations numériques de l'étape de précipitation et de comprendre, en partie, les leviers disponibles pour contrôler le faciès des particules cristallines. D'un autre côté, l'étude des mécanismes de formation des calculs rénaux a un intérêt évident de santé publique, et peut potentiellement aider à prévenir leur formation. Dans cette thèse, seul l'oxalate de cérium a été étudié. La question de l'existence d'une phase liquide et de sa cohabitation avec une phase amorphe lors de la germination d'autres oxalates, de lanthanides ou d'actinides par exemple, peut donc légitimement se poser. Ces intermédiaires étant à l'origine des cinétiques de germination dans le cas de l'oxalate de cérium, l'étude de leur existence et de leurs effets dans d'autres systèmes est tout indiquée.

Nous pouvons proposer une hypothèse supplémentaire, qui reste à valider : les intermédiaires formées dans une précipitation oxalique sont les mêmes (nanoparticules amorphes et, quand les conditions chimiques le permettent, gouttelettes de liquide riche en réactif) quel que soit le cation, et impactent les mécanismes de germination de la même manière que dans l'oxalate de cérium. Cette hypothèse est raisonnable au vu de la littérature, dans laquelle une phase liquide a été détectée dans la germination de l'oxalate d'euprimum<sup>26</sup> et de l'oxalate de calcium,<sup>79</sup> qui a pourtant une valence différente du cérium. En outre, des nanoparticules amorphes ont pu être observées en cryo-TEM avant la cristallisation de l'oxalate d'uranium.<sup>80</sup> Pour aller plus loin, nous proposons alors d'examiner les intermédiaires formés avant la germination des cristaux de deux oxalates, l'oxalate de néodyme et l'oxalate de terbium.

En premier lieu, nous montrons que les objets formés avant la cristallisation de l'oxalate de néodyme présentent les mêmes caractéristiques que les synthèses d'oxalate de cérium. Quatre concentrations stœchiométriques du milieu réactionnel en néodyme ont été testées :  $[\text{Nd}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$  et  $[\text{Nd}] = 2 \text{ mmol L}^{-1}$ , correspondant à des concentrations où seules des nanoparticules amorphes ont été observées dans des synthèses d'oxalate de cérium, et  $[\text{Nd}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$  et  $[\text{Nd}] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$ , correspondant à des concentrations où une coexistence liquide-amorphe a été détectée dans l'oxalate de cérium. Les diagrammes de diffusion obtenus à 250 ms de réaction sont comparables aux diagrammes de diffusion de l'oxalate de cérium, avec des tailles caractéristiques légèrement plus faibles (figure 5.3 b) :

- Aux plus faibles concentrations, les diagrammes présentent une oscillation à  $q \sim 2.5 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  suivie d'une harmonique à  $q \sim 5 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ . En WAXS, un pic situé entre  $q = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$  et  $q = 2 \text{ \AA}^{-1}$  est visible pour  $[\text{Nd}] = 2 \text{ mmol L}^{-1}$  (figure 5.3a) et sa consommation au cours du temps est détectable pour cette concentration et pour  $[\text{Nd}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$  (figure 5.3c et d). Ce pic correspond au signal attribué aux nanoparticules amorphes dans l'oxalate de cérium en section 2.2.2.
- Aux plus fortes concentrations, une décroissance en  $q^{-2}$  est d'abord détectée, suivie d'une première inflexion variant entre  $1.5 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  et  $2 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  et d'une harmonique variant entre  $3.5 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  et  $4 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ . Dans les deux concentrations, un pic large est visible entre  $q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$  et  $q = 1.6 \text{ \AA}^{-1}$  (figure 5.3a). Ce pic correspond au signal attribué au liquide riche en réactifs observé en section 2.2.2.

Les signaux de diffusion de l'oxalate de néodyme pris aux temps courts ont donc les mêmes caractéristiques que les signaux de l'oxalate de cérium, et deux régimes se distinguent : un premier, pour des concentrations en réactifs de l'ordre du  $\text{mmol L}^{-1}$  où seule une dispersion de nanoparticules amorphes se forme à 250 ms suivi d'un second (avec une transition entre  $2 \text{ mmol L}^{-1}$  et  $25 \text{ mmol L}^{-1}$ ) où ces nanoparticules amorphes cohabitent avec un liquide riche en réactifs. Des phases intermédiaires équivalentes à celles formées dans la germination de l'oxalate de cérium apparaissent donc avant la germination de l'oxalate de néodyme.

Les équilibres des phases intermédiaires de l'oxalate de terbium pourraient être affectés de la même manière que ceux de l'oxalate de cérium. Pour commencer, une expérience en conditions stœchiométrique pour  $[\text{Tb}] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$  amène aux mêmes conclusions que pour l'oxalate de néodyme, à savoir que les phases intermédiaires formées à 250 ms sont

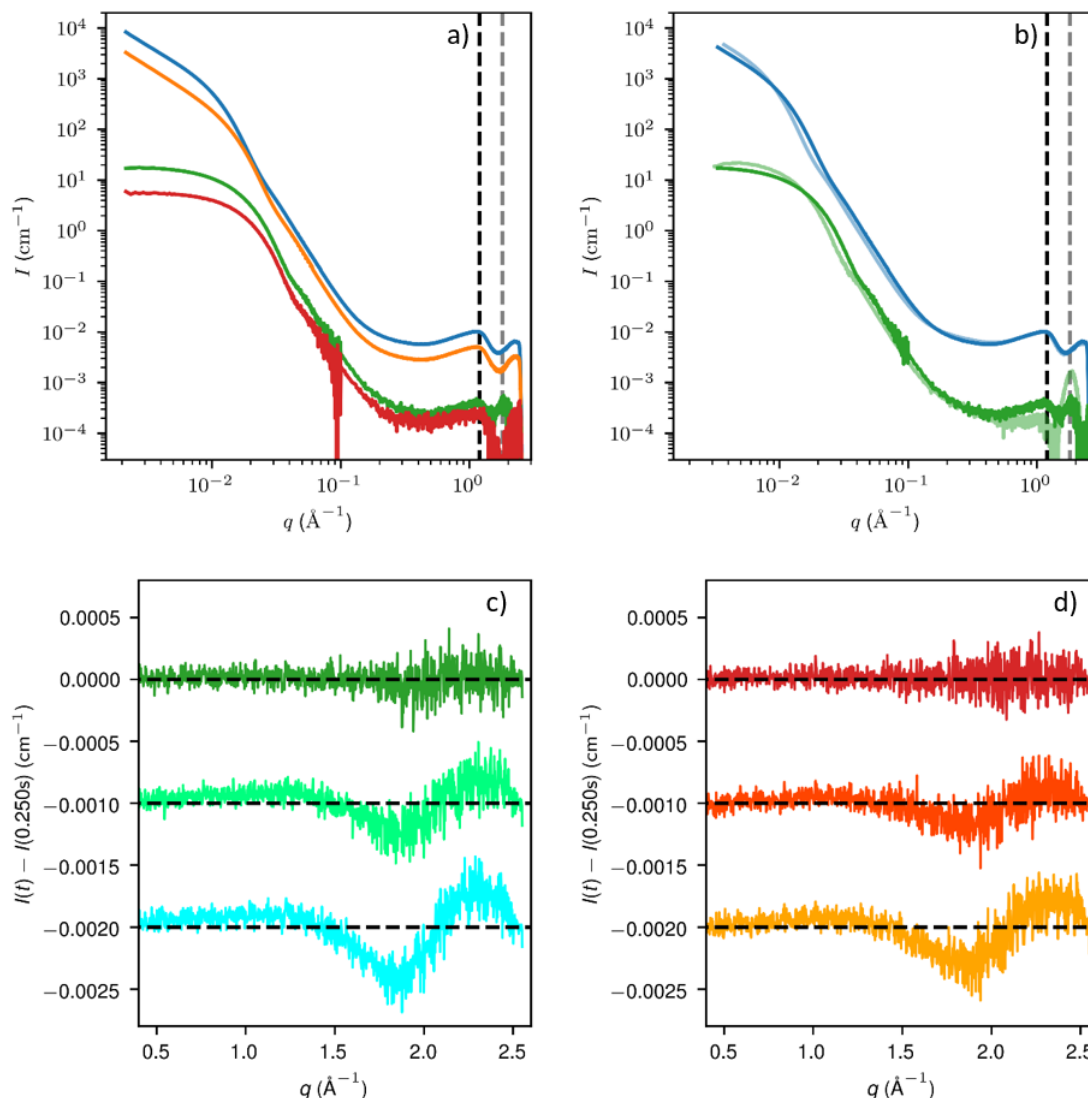


FIGURE 5.3 – a) et b) Diagrammes de diffusion X enregistrés pendant l’injection des pré-curseurs à travers un mélangeur millifluidique (250 ms de temps de réaction) pour des mélanges de solutions de nitrate de néodyme et d’acide oxalique en conditions stœchiométriques à  $[\text{Nd}] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$  (—),  $[\text{Nd}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$  (—),  $[\text{Nd}] = 2 \text{ mmol L}^{-1}$  (—), et  $[\text{Nd}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$  (—). Les courbes en transparence sont les diagrammes de diffusion d’oxalate de cérium pris à 250 ms dans des concentrations en cérium équivalentes aux synthèses en néodyme. c) soustraction d’un diagramme pris à 250 ms de réaction d’une synthèse à  $[\text{Nd}] = 2 \text{ mmol L}^{-1}$  à une autre diagramme à 250 ms de réaction (—), 24 s de réaction (—) et 120 s (—) et d), pour une synthèse à  $[\text{Nd}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$  à une autre diagramme à 250 ms de réaction (—), 24 s de réaction (—) et 120 s (—). Les tirets noirs sont placés sur le maximum du signal de la phase liquide ( $1.2 \text{ \AA}^{-1}$ ) et les tirets gris, au maximum du signal des nanoparticules amorphes ( $1.8 \text{ \AA}^{-1}$ ).

les mêmes que celles formées avant la germination de l'oxalate de cérium (figure 5.4a). La coexistence entre liquide et nanoparticules amorphes se retrouve ici renforcée par la présence de deux signaux dans le WAXS : un entre  $q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$  et  $q = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ , attribué à la phase liquide, et un second entre  $q = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$  et  $q = 2 \text{ \AA}^{-1}$ , attribué aux nanoparticules amorphes. Une seconde synthèse, effectuée en excès de terbium ( $[\text{Tb}] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$  et  $[\text{C}_2\text{O}_4] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$ , pour un avancement maximum de  $16.7 \text{ mmol L}^{-1}$ ) est comparable à son homologue en excès de cérium, avec une intensité totale de photons diffusés plus faible qu'au cours d'une synthèse stœchiométrique, pouvant provenir de la moindre quantité de liquide formé, une oscillation entre  $q = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$  et  $q = 0.55 \text{ \AA}^{-1}$  attribuée aux cations en solution et une quantité de liquide plus faible qu'attendu en conditions stœchiométriques (figure 5.4b). De la même manière qu'en excès de cérium (voir section 4.3), l'excès de terbium est donc défavorable à l'intermédiaire liquide. Les données préliminaires obtenues en terbium semblent alors bien indiquer que les équilibres étudiés au chapitre 2 et chapitre 4 sont de même nature quel que soit l'élément terre rare utilisé.

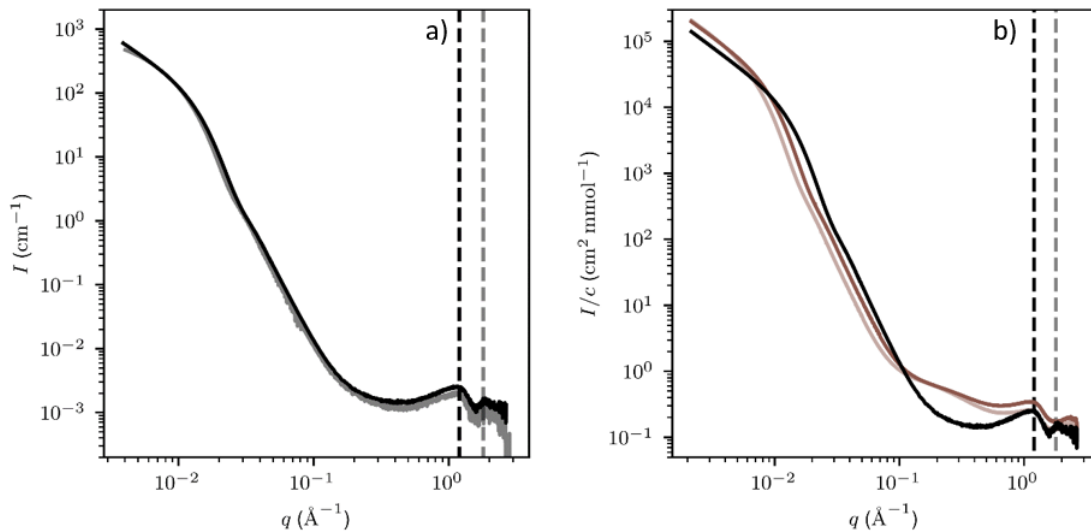


FIGURE 5.4 – a) Diagrammes de diffusion X enregistrés pendant l'injection des précurseurs à travers un mélangeur millifluidique (250 ms de temps de réaction) pour des mélanges de solutions de nitrate de terbium et d'acide oxalique en conditions stœchiométriques  $[\text{Tb}] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$  (—), et pour un mélange de solutions de nitrate de cérium et d'acide oxalique à  $[\text{Ce}] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$  (---). b) Diagrammes de diffusion X enregistrés à 250 ms de temps de réaction pour des mélanges de solutions de nitrate de terbium et d'acide oxalique hors stœchiométrie  $[\text{Tb}] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$  (—), et  $[\text{C}_2\text{O}_4] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$  et en transparent pour un mélange de solutions de nitrate de cérium et d'acide oxalique à  $[\text{Ce}] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$  et  $[\text{C}_2\text{O}_4] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$ . Les tirets noirs sont placés sur le maximum du signal de la phase liquide ( $1.2 \text{ \AA}^{-1}$ ) et les tirets gris, au maximum du signal des nanoparticules amorphes ( $1.8 \text{ \AA}^{-1}$ ).

L'hypothèse selon laquelle les intermédiaires de la germination de tous les oxalates sont comparables à ceux du cérium doit encore être proprement vérifiée. Les expériences préliminaires présentées ci-dessus indiqueraient que cette hypothèse est vraie, mais demanderaient d'être complétées quantitativement par un suivi en USAXS de la germination d'oxalates de terres rares, mais aussi d'oxalates de cations de valence différente, comme l'uranium. Les intermédiaires devront être caractérisés par cryo-microscopie et diffusion X afin de prouver la nature liquide ou non d'un intermédiaire et d'attester de sa coexistence avec des nanoparticules amorphes. Enfin, la germination et la croissance des particules doivent être

---

suivies dans les premiers temps de réaction et pour les différents types d'intermédiaires grâce, par exemple, à de la diffusion X résolue en temps, afin d'attester, ou non, que les cinétiques de germination sont fixées par les équilibres des intermédiaires dans tous les oxalates comme lors de la germination de l'oxalate de cérium.



# Bibliographie

- <sup>1</sup> Morales-Figueroa, C. *et al.* Phosphate removal from food industry wastewater by chemical precipitation treatment with biocalcium eggshell. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* **56**, 549–565 (2021).
- <sup>2</sup> Myerson, A. S. (ed.) *Handbook of industrial crystallization* (Butterworth-Heinemann, Boston, 2002), 2nd ed edn.
- <sup>3</sup> Binnemans, K. *et al.* Recycling of rare earths : a critical review. *Journal of Cleaner Production* **51**, 1–22 (2013).
- <sup>4</sup> Abraham, F., Arab-Chapelet, B., Rivenet, M., Tamain, C. & Grandjean, S. Actinide oxalates, solid state structures and applications. *Coordination Chemistry Reviews* **266-267**, 28–68 (2014).
- <sup>5</sup> Orr, R., Sims, H. & Taylor, R. A review of plutonium oxalate decomposition reactions and effects of decomposition temperature on the surface area of the plutonium dioxide product. *Journal of Nuclear Materials* **465**, 756–773 (2015).
- <sup>6</sup> Gray, L. W. *et al.* Separation of Plutonium from Irradiated Fuels and Targets. Tech. Rep., Lawrence Livermore National Lab.(LLNL), Livermore, CA (United States) (2015).
- <sup>7</sup> Auchapt, P. & Ferlay, A. Vortex apparatus for the continuous producing of a precipitate (1984).
- <sup>8</sup> Burney, G. A. & Smith, P. K. Controlled PuO<sub>2</sub>/particle size from Pu (III) oxalate precipitation. Tech. Rep., Du Pont de Nemours (EI) and Co., Aiken, SC (USA). Savannah River Lab. (1984).
- <sup>9</sup> De Almeida, L., Grandjean, S., Vigier, N. & Patisson, F. Insights into the thermal decomposition of lanthanide (III) and actinide (III) oxalates—from neodymium and cerium to plutonium. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2012**, 4986–4999 (2012).
- <sup>10</sup> Bertrand, M. *Les procédés de précipitation dans l'industrie nucléaire : études phénoménologiques et hydrodynamiques*. Ph.D. thesis, Université de Lorraine (2014).
- <sup>11</sup> Kelton, K. F. & Greer, A. L. *Nucleation in condensed matter applications in materials and biology* (Pergamon, Oxford, U.K., 2010). OCLC : 869776835.
- <sup>12</sup> Kelton, K. F. *et al.* Oxygen precipitation in silicon : Experimental studies and theoretical investigations within the classical theory of nucleation. *Journal of Applied Physics* **85**, 8097–8111 (1999).
- <sup>13</sup> Gomez-Morales, J., Torrent-Burugués, J. & Rodriguez-Clemente, R. Nucleation of calcium carbonate at different initial pH conditions. *Journal of Crystal Growth* 331–338 (1996).
- <sup>14</sup> Andrieu, M. *Etude cinétique de la nucléation et de la croissance cristalline au cours de la précipitation oxalique dans l'industrie nucléaire*. Ph.D. thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine ENSIC (1999).
- <sup>15</sup> Nielsen, A. E. Homogeneous Nucleation in Barium Sulfate Precipitation. *Acta Chemica Scandinavica* **15**, 441–442 (1961).

- <sup>16</sup> Lalleman, S., Bertrand, M., Plasari, E., Sorel, C. & Moisy, P. Determination of the Bromley contributions to estimate the activity coefficient of neodymium electrolytes. *Chemical Engineering Science* **77**, 189–195 (2012).
- <sup>17</sup> Rodríguez-Ruiz, I., Teychené, S., Vitry, Y., Biscans, B. & Charton, S. Thermodynamic modeling of neodymium and cerium oxalates reactive precipitation in concentrated nitric acid media. *Chemical Engineering Science* **183**, 20–25 (2018).
- <sup>18</sup> Kashchiev, D., Verdoes, D. & Van Rosmalen, G. M. Induction time and metastability limit in new phase formation. *Journal of crystal growth* **110**, 373–380 (1991).
- <sup>19</sup> Roelands, C. P. M., ter Horst, J. H., Kramer, H. J. M. & Jansens, P. J. Analysis of Nucleation Rate Measurements in Precipitation Processes. *Crystal Growth & Design* **6**, 1380–1392 (2006).
- <sup>20</sup> Chang, T. P. Cerium oxalate precipitation. Tech. Rep., Du Pont de Nemours (EI) and Co., Aiken, SC (USA). Savannah River Lab. (1987).
- <sup>21</sup> Bertrand-Andrieu, M., Plasari, E. & Baron, P. Determination of Nucleation and Crystal Growth Kinetics in Hostile Environment &# 0150; Application to the Tetravalent Uranium Oxalate U (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **82**, 930–938 (2004).
- <sup>22</sup> Vicum, L., Mazzotti, M. & Baldyga, J. Applying a thermodynamic model to the non-stoichiometric precipitation of barium sulfate. *Chemical Engineering & Technology : Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology* **26**, 325–333 (2003).
- <sup>23</sup> Vicum, L. & Mazzotti, M. Multi-scale modeling of a mixing-precipitation process in a semibatch stirred tank. *Chemical Engineering Science* **62**, 3513–3527 (2007).
- <sup>24</sup> Parmentier, D., Bertrand, M., Plasari, E. & Baron, P. Method to Study the Primary Nucleation for Solid Solution : Application to Uranium-Neodymium Oxalate Coprecipitation. *Crystal Structure Theory and Applications* **02**, 75–87 (2013).
- <sup>25</sup> Rodríguez-Ruiz, I., Charton, S., Radajewski, D., Bizien, T. & Teychené, S. Ultra-fast precipitation of transient amorphous cerium oxalate in concentrated nitric acid media. *CrystEngComm* **20**, 3302–3307 (2018).
- <sup>26</sup> Soltis, J. A. *et al.* *In situ* microscopy across scales for the characterization of crystal growth mechanisms : the case of europium oxalate. *CrystEngComm* **20**, 2822–2833 (2018).
- <sup>27</sup> Ruiz-Agudo, E. *et al.* A non-classical view on calcium oxalate precipitation and the role of citrate. *Nature Communications* **8** (2017).
- <sup>28</sup> Vekilov, P. G. Nucleation. *Crystal Growth & Design* **10**, 5007–5019 (2010).
- <sup>29</sup> Vekilov, P. G. The two-step mechanism of nucleation of crystals in solution. *Nanoscale* **2**, 2346 (2010).
- <sup>30</sup> Habraken, W. J. E. M. *et al.* Ion-association complexes unite classical and non-classical theories for the biomimetic nucleation of calcium phosphate. *Nature Communications* **4** (2013).
- <sup>31</sup> De Yoreo, J. J. *et al.* Crystallization by particle attachment in synthetic, biogenic, and geologic environments. *Science* **349**, aaa6760–aaa6760 (2015).
- <sup>32</sup> Galkin, O. & Vekilov, P. G. Are Nucleation Kinetics of Protein Crystals Similar to Those of Liquid Droplets? *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 156–163 (2000).
- <sup>33</sup> Smeets, P. J. M. *et al.* A classical view on nonclassical nucleation. *Proc Natl Acad Sci USA* **114**, E7882 (2017).
- <sup>34</sup> Gebauer, D., Völkel, A. & Cölfen, H. Stable Prenucleation Calcium Carbonate Clusters. *Science* **322**, 1819–1822 (2008).



- <sup>35</sup> Fleury, B. *et al.* Amorphous to Crystal Conversion as a Mechanism Governing the Structure of Luminescent  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$  Nanoparticles. *ACS Nano* **8**, 2602–2608 (2014).
- <sup>36</sup> Baumgartner, J. *et al.* Self-Confined Nucleation of Iron Oxide Nanoparticles in a Nanostructured Amorphous Precursor. *Nano Lett.* **20**, 5001–5007 (2020).
- <sup>37</sup> Cartwright, J. H. E., Checa, A. G., Gale, J. D., Gebauer, D. & Sainz-Díaz, C. I. Calcium Carbonate Polyamorphism and Its Role in Biomineralization : How Many Amorphous Calcium Carbonates Are There? *Angewandte Chemie International Edition* **51**, 11960–11970 (2012).
- <sup>38</sup> Avaro, J. T., Wolf, S. L. P., Hauser, K. & Gebauer, D. Stable Prenucleation Calcium Carbonate Clusters Define Liquid–Liquid Phase Separation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 6155–6159 (2020).
- <sup>39</sup> Freitas, A. P. *et al.* Crystallization within Intermediate Amorphous Phases Determines the Polycrystallinity of Nanoparticles from Coprecipitation. *Nano Lett.* **22**, 29–35 (2022).
- <sup>40</sup> De Jesus Almeida Freitas, A. *Synthèse de nanoparticules cristallines en solution : rôle des états transitoires.* Theses, Université Paris Saclay (COMUE) (2019). URL <https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-02091181>.
- <sup>41</sup> Kashchiev, D. & van Rosmalen, G. M. Review : Nucleation in solutions revisited. *Cryst. Res. Technol.* **38**, 555–574 (2003).
- <sup>42</sup> Buissette, V. *Nanoluminophores d'oxydes dopés par des lanthanides.* Ph.D. thesis, Ecole Polytechnique X (2004).
- <sup>43</sup> Alexander, D. *et al.* Efficient green luminescence of terbium oxalate crystals : A case study with Judd-Ofelt theory and single crystal structure analysis and the effect of dehydration on luminescence. *Journal of Solid State Chemistry* **262**, 68–78 (2018).
- <sup>44</sup> Mary C, M. *et al.* Growth and characterization of  $\text{Sm}^{3+}$  doped cerium oxalate single crystals. *Journal of Materials Research and Technology* **5**, 268–274 (2016).
- <sup>45</sup> Hatanaka, M. & Yabushita, S. Mechanisms of f–f hypersensitive transition intensities of lanthanide trihalide molecules : a spin–orbit configuration interaction study. *Theoretical Chemistry Accounts* **133** (2014).
- <sup>46</sup> Lindner, P. & Zemb, T. (eds.) *Neutrons, X-rays, and light : scattering methods applied to soft condensed matter.* North-Holland delta series (Elsevier, Amsterdam ; Boston, 2002), 1st ed edn.
- <sup>47</sup> Faatz, M., Gröhn, F. & Wegner, G. Amorphous Calcium Carbonate : Synthesis and Potential Intermediate in Biomineralization. *Adv. Mater.* **16**, 996–1000 (2004).
- <sup>48</sup> Wallace, A. F. *et al.* Microscopic Evidence for Liquid-Liquid Separation in Supersaturated  $\text{CaCO}_3$  Solutions. *Science* **341**, 885–889 (2013).
- <sup>49</sup> Sebastiani, F. *et al.* Water Dynamics from THz Spectroscopy Reveal the Locus of a Liquid-Liquid Binodal Limit in Aqueous  $\text{CaCO}_3$  Solutions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 490–495 (2017).
- <sup>50</sup> Zou, Z. *et al.* On the Phase Diagram of Calcium Carbonate Solutions. *Adv. Mater. Interfaces* **4**, 1600076 (2017).
- <sup>51</sup> Rodriguez-Navarro, C., Kudłacz, K., Cizer, & Ruiz-Agudo, E. Formation of amorphous calcium carbonate and its transformation into mesostructured calcite. *CrystEngComm* **17**, 58–72 (2015).
- <sup>52</sup> Seltzer, S. Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients, NIST Standard Reference Database 126 (1995). URL <http://www.nist.gov/pml/data/xraycoef/index.cfm>. Type : dataset.

- <sup>53</sup> Ramamoorthy, R. K., Levesque, M., Belloni, L. & Carriere, D. Structure Factor of  $\text{EuCl}_3$  Aqueous Solutions via Coupled Molecular Dynamics Simulations and Integral Equations. *J. Phys. Chem. B* acs.jpcc.9b11537 (2020).
- <sup>54</sup> Uvarov, V. & Popov, I. Metrological characterization of X-ray diffraction methods at different acquisition geometries for determination of crystallite size in nano-scale materials. *Materials Characterization* **85**, 111–123 (2013).
- <sup>55</sup> Söhnel, O. Electrolyte crystal - Aqueous solution interfacial tension from crystallization data. *Journal of Crystal Growth* **57**, 101–108 (1982).
- <sup>56</sup> Auerbach, S. M., Carrado, K. A. & Dutta, P. K. *Handbook of Zeolite Science and Technology* (CRC Press, 2003), 0 edn. URL <https://www.taylorfrancis.com/books/9780203911167>.
- <sup>57</sup> Korepanov, V. I. Asymmetric least-squares baseline algorithm with peak screening for automatic processing of the Raman spectra. *J Raman Spectrosc* **51**, 2061–2065 (2020).
- <sup>58</sup> Dwivedi, Y. & Zilio, S. C. Advances in Rare Earth Spectroscopy and Applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **14**, 1578–1596 (2014).
- <sup>59</sup> Vogler, A. & Kunkely, H. Excited state properties of lanthanide complexes : Beyond ff states. *Inorganica Chimica Acta* **359**, 4130–4138 (2006).
- <sup>60</sup> Forcha, D., Brown, K. J. & Assefa, Z. Luminescence, absorption, and Stern–Volmer studies of cerium chloride and nitrate compounds in acidic and neutral aqueous, and non-aqueous solutions. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **103**, 90–95 (2013).
- <sup>61</sup> Frey, S. T. & Horrocks, W. D. Complexation, luminescence, and energy transfer of cerium(3+) with a series of multidentate aminophosphonic acids in aqueous solution. *Inorg. Chem.* **30**, 1073–1079 (1991).
- <sup>62</sup> Hazin, P. N. *et al.* Luminescence spectra and lifetimes of cerium (III) compounds as indicators of solution behavior and radiative efficiency. *Inorganic Chemistry* **27**, 1393–1400 (1988).
- <sup>63</sup> He, X. *et al.* Effects of local structure of  $\text{Ce}^{3+}$  ions on luminescent properties of  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  nanoparticles. *Scientific Reports* **6** (2016).
- <sup>64</sup> Le Toquin, R. & Cheetham, A. Red-emitting cerium-based phosphor materials for solid-state lighting applications. *Chemical Physics Letters* **423**, 352–356 (2006).
- <sup>65</sup> Blasse, G. & Bril, A. Energy Transfer in  $\text{Tb}^{3+}$ -Activated Cerium(III) Compounds. *The Journal of Chemical Physics* **51**, 3252–3254 (1969).
- <sup>66</sup> Pons, M.-N. *et al.* Nitrates monitoring by UV–vis spectral analysis. *Ecohydrology & Hydrobiology* **17**, 46–52 (2017).
- <sup>67</sup> Grechin, O. V. & Smirnov, P. R. Ion coordination in aqueous solutions of cerium nitrate from X-ray diffraction data. *Russ J Coord Chem* **41**, 47–50 (2015).
- <sup>68</sup> Smirnov, P. R. & Trostin, V. N. Structural parameters of the nearest surrounding of lanthanide ions in aqueous solutions of their salts. *Russ J Gen Chem* **82**, 360–378 (2012).
- <sup>69</sup> Kelly, R. N. *et al.* Graphical comparison of image analysis and laser diffraction particle size analysis data obtained from the measurements of nonspherical particle systems. *AAPS PharmSciTech* **7**, E93 (2006).
- <sup>70</sup> Malta, O. Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited. *Journal of Non-Crystalline Solids* **354**, 4770–4776 (2008).
- <sup>71</sup> Mäeots, M.-E. *et al.* Modular microfluidics enables kinetic insight from time-resolved cryo-EM. *Nat Commun* **11**, 3465 (2020).

- <sup>72</sup> Kahnt, M. *et al.* First ptychographic X-ray computed tomography experiment on the NanoMAX beamline. *J Appl Crystallogr* **53**, 1444–1451 (2020).
- <sup>73</sup> Zhang, Y., Andersson, S. & Muhammed, M. Nanophase catalytic oxides : I. Synthesis of doped cerium oxides as oxygen storage promoters. *Applied Catalysis B : Environmental* **6**, 325–337 (1995).
- <sup>74</sup> Skorodumova, N. V., Simak, S. I., Lundqvist, B. I., Abrikosov, I. A. & Johansson, B. Quantum Origin of the Oxygen Storage Capability of Ceria. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 166601 (2002).
- <sup>75</sup> Altas, Y. & Tel, H. Structural and thermal investigation on cerium oxalate and derived oxide powders for the preparation of (Th,Ce)O<sub>2</sub> pellets. *Journal of Nuclear Materials* **298**, 316–320 (2001).
- <sup>76</sup> Liu, W. *et al.* A facile hydrothermal synthesis of 3D flowerlike CeO<sub>2</sub> via a cerium oxalate precursor. *J. Mater. Chem. A* **1**, 6942 (2013).
- <sup>77</sup> Vimal, G. *et al.* Structural studies and luminescence properties of CeO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanophosphors synthesized by oxalate precursor method. *Appl Nanosci* **5**, 837–846 (2015).
- <sup>78</sup> Zhang, G. *et al.* Synthesis and Characterization of Mesoporous Ceria with Hierarchical Nanoarchitecture Controlled by Amino Acids. *J. Phys. Chem. B* **110**, 25782–25790 (2006).
- <sup>79</sup> Ihli, J. *et al.* Precipitation of Amorphous Calcium Oxalate in Aqueous Solution. *Chemistry of Materials* **27**, 3999–4007 (2015).
- <sup>80</sup> Kruska, K., Tripathi, S., Hall, G. & Buck, E. Cryo-TEM Characterization of the Early Stages of the Uranium Oxalate Growth Evolution. *Microsc Microanal* **27**, 1940–1941 (2021).
- <sup>81</sup> Jun, H. *et al.* Understanding of the Size Control of Biocompatible Gold Nanoparticles in Millifluidic Channels. *Langmuir* **28**, 15966–15974 (2012).
- <sup>82</sup> Williams, D. B. & Carter, C. B. *Transmission electron microscopy : a textbook for materials science* (Springer, New York, 2008), 2nd ed edn.
- <sup>83</sup> Milne, J. L. S. *et al.* Cryo-electron microscopy - a primer for the non-microscopist. *FEBS J* **280**, 28–45 (2013).
- <sup>84</sup> Zemb, T., Taché, O., Né, F. & Spalla, O. Improving sensitivity of a small angle x-ray scattering camera with pinhole collimation using separated optical elements. *Review of Scientific Instruments* **74**, 2456–2462 (2003).
- <sup>85</sup> Neouze, M.-A. *et al.* Toward a Chemical Control of Colloidal YVO<sub>4</sub> Nanoparticles Microstructure. *Langmuir* **36**, 9124–9131 (2020).
- <sup>86</sup> Besselink, R., Stawski, T. M., Van Driessche, A. E. S. & Benning, L. G. Not just fractal surfaces, but surface fractal aggregates : Derivation of the expression for the structure factor and its applications. *The Journal of Chemical Physics* **145**, 211908 (2016).
- <sup>87</sup> Teixeira, J. Small-angle scattering by fractal systems. *J Appl Crystallogr* **21**, 781–785 (1988).
- <sup>88</sup> Ollendorff, W. & Weigel, F. The crystal structure of some lanthanide oxalate decahydrates, Ln<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O, with Ln = La, Ce, Pr, and Nd. *Inorg. Nuc. Chem. Letters* **5**, 263–269 (1969).



# Annexe A

## Synthèses

### A.1 Précurseurs

La réaction de cristallisation de l'oxalate de cérium a été étudiée en faisant réagir deux solutions aqueuses de précurseurs : une solution de nitrate de cérium et une solution d'acide oxalique, préparées environ 48 h en avance. Toutes les solutions ont été préparées en volume en utilisant de l'eau milli-Q ( $\rho = 18 \text{ M}\Omega \text{ m}$ ). Les solutions de nitrate de cérium ont été préparées en dissolvant une poudre de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (99.99%, Sigma-Aldrich) pour des concentrations de précurseur entre  $[\text{Ce}^{3+}] = 100 \text{ mmol L}^{-1}$  et  $[\text{Ce}^{3+}] = 20 \text{ mmol L}^{-1}$ , puis par dilution d'une solution mère à  $[\text{Ce}^{3+}] = 100 \text{ mmol L}^{-1}$  pour des concentrations entre  $[\text{Ce}^{3+}] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$  et  $[\text{Ce}^{3+}] = 2 \text{ mmol L}^{-1}$ . Les solutions d'acide oxalique ont été préparées en dissolvant une poudre de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich) pour des concentrations de précurseur entre  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 150 \text{ mmol L}^{-1}$  et  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 15 \text{ mmol L}^{-1}$ , puis par dilution d'une solution mère à  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 150 \text{ mmol L}^{-1}$  pour des concentrations entre  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 15 \text{ mmol L}^{-1}$  et  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 3 \text{ mmol L}^{-1}$ .

### A.2 Système d'injection millifluidique

La synthèse de l'oxalate de cérium a été effectuée en utilisant un mélangeur millifluidique développé au LIONS (figure A.1).<sup>81</sup> Dans ce système de mélange, les précurseurs sont prélevés grâce à deux seringues en verre (SGE, 25MDR-LL-GT) montées sur un pousse-seringues (Harvard, PHD 2000). Les seringues sont raccordées à une jonction en T en polytétrafluoroéthylène (IDEX Health & Science), suivie d'un tube en téflon de 12 cm de long dans lequel 5 à 6 séries (espacées d'environ 1 cm) de 4 constriction parallèles sont embossées à la pince, et à la sortie duquel le mélange est considéré comme complet. Les précurseurs ont été injectés à travers le T à un débit total variant de  $0.5$  à  $1 \text{ mL s}^{-1}$ , correspondant respectivement à un temps de réaction en sortie de mélangeur de 400 et 200 ms. Après la fin de l'injection, les seringues ont été nettoyées à l'eau milli-Q et les différentes parties du mélangeur millifluidique avec une solution d'EDTA à  $\sim 50 \text{ mmol L}^{-1}$  à un pH  $\sim 12 - 14$ , puis à l'eau milli-Q, pour éliminer toutes traces de précipités. La solution d'EDTA a été préparée en dissolvant une poudre d'EDTA anhydre ( $\geq 99\%$ , Sigma Aldrich) dans de l'eau milli-Q et suffisamment d'une solution de soude à  $1000 \text{ mmol L}^{-1}$  (préparée grâce à une ampoule Titrisol) pour atteindre un pH entre 12 et 14 en fin de dissolution.

### A.3 Système stopped-flow

Certaines synthèses d'oxalate de cérium ont été effectuées en utilisant un stopped-flow SFM-400 (BioLogic, figure A.2). Dans ce cas, les seringues S1, S2, S3 et S4 sont respectivement chargées avec de l'eau milli-Q, une solution d'EDTA, une solution de nitrate

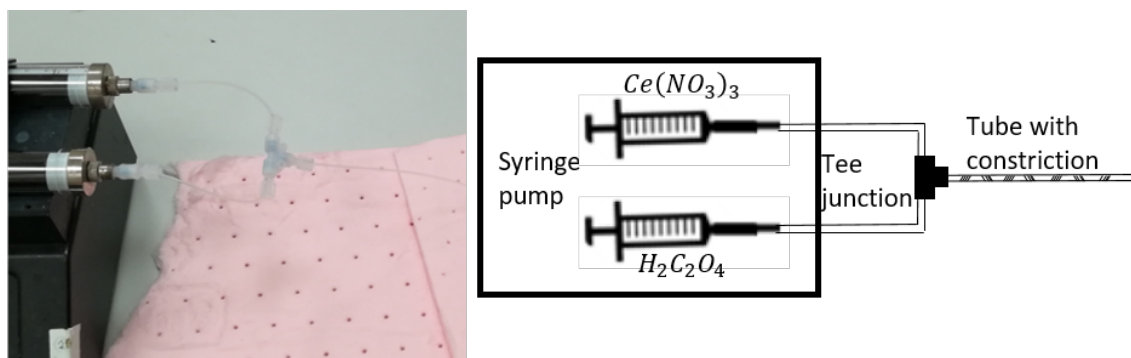


FIGURE A.1 – À gauche, photo du mélangeur milli-fluidique, à droite, schéma du mélangeur milli-fluidique.

de cérium et une solution d'acide oxalique. Après avoir chassé les bulles des seringues du stopped flow, les solutions des seringues S3 et S4 ont été injectées à un flux de 3, 6 ou  $8 \text{ mL s}^{-1}$  à travers un mélangeur ball-berger intégré au montage. Le mélange réactionnel est alors envoyé dans un capillaire de 1.5 mm de diamètre interne, à la traversée duquel le temps de réaction est fixe pendant l'injection. Ce dernier a préalablement été mesuré grâce au suivi de l'absorbance de la réaction de l'acide ascorbique avec le DCIP, 10 ms à un flux de  $6 \text{ mL s}^{-1}$  et 20 ms à un flux de  $3 \text{ mL s}^{-1}$ . Lorsque l'injection des solutions des seringues S3 et S4 est terminée, un hard-stop est immédiatement fermé afin de couper le flux.

Au plus tard 5 min après la fin de l'injection des seringues S3 et S4, le montage est nettoyé selon la procédure suivante :

- injection de 9 mL de la solution d'EDTA de la seringue S2 dans le système à  $0.3 \text{ mL s}^{-1}$  ;
- injection de 9 mL d'eau de la seringue S1 à  $2 \text{ mL s}^{-1}$  ;
- vidange du reste de solution de précurseurs des seringues S3 et S4, remplacée par de l'eau ;
- injection successive des 9 mL d'eau contenue dans les seringues S4 et S3 dans le capillaire, à  $4 \text{ mL s}^{-1}$  ;
- injection des 9 mL de la solution d'EDTA de la seringue S2 dans le système à  $0.3 \text{ mL s}^{-1}$  ;
- remplissage de 9 mL de la seringue S2 avec de l'eau ;
- injection successive dans le capillaire des 9 mL d'eau des seringues S1, S2, S3 et S4 à  $0.5 \text{ mL s}^{-1}$  ;
- répétition des 2 dernières étapes.

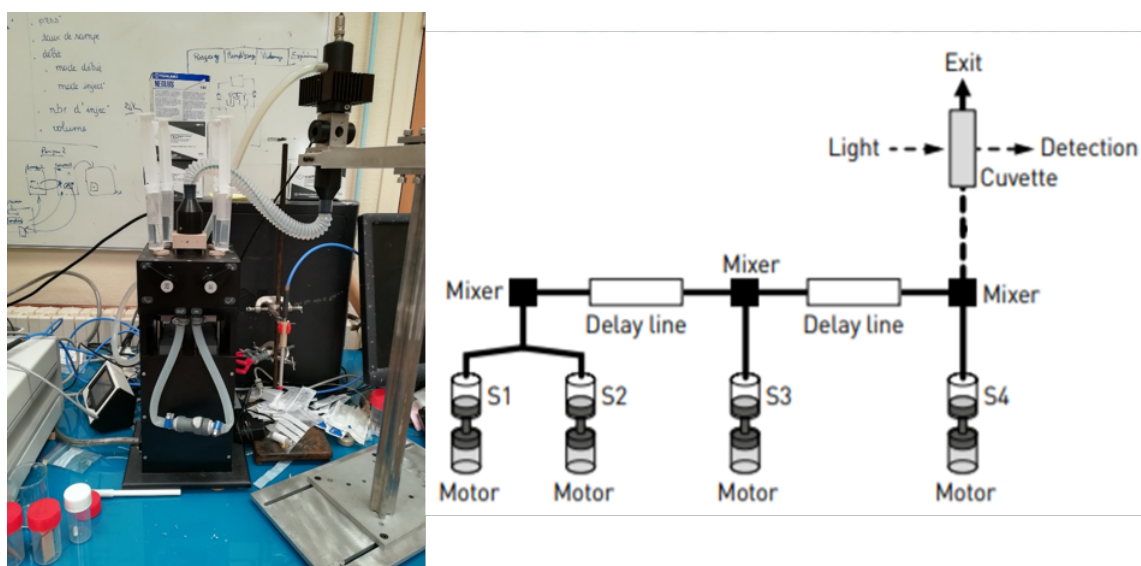


FIGURE A.2 – À gauche, photo du stopped flox utilisée dans cette thèse, à droite, schéma des lignes du stopped flox tiré de la brochure de Biologic (<https://www.biologic.net/products/sfm2000-3000-4000-stopped-flow/>).





## Annexe B

# Microscopie optique

Les observations du mélange réactionnel en microscopie optique ont été réalisées sur le montage millifluidique (section A.2). Dans ce dispositif, le mélange est injecté à un flux total de  $0.5 \text{ mL s}^{-1}$  à travers un capillaire en verre borosilicate de section carrée (1.0 mm de largeur interne, VitroCom Microcell) relié au montage millifluidique grâce à des gaines thermorétractables (Pro Power, ref PP001941). L'ajout du capillaire a demandé de rajouter une certaine longueur de tube en téflon, ce qui a eu pour effet de modifier le temps de réaction au point d'observation par rapport au temps d'injection. Le temps de réaction lors du passage devant la fenêtre d'observation a pu être estimé à 500 ms d'après la mesure du volume mort de liquide. Le mélange réactionnel a été observé avec un microscope Olympus BX61 en transmission et une caméra rapide Phantom fastcam 7.3. Les images enregistrées par la caméra rapide ont été traitées avec Fiji (<https://imagej.net/software/fiji/downloads>).



## Annexe C

# Cryo microscopie électronique en transmission

## C.1 Principe

### C.1.1 Image de microscopie électronique en transmission

Les images de microscopie électronique en transmission (MET) sont obtenues grâce aux propriétés de diffusion de l'électron. En effet, contrairement à ce que laisse penser le nom de la technique, le contraste des images de MET ne provient pas de zones dans l'échantillon absorbant plus que d'autres, mais de la diffusion élastique des électrons, provenant de la nature particulière de l'électron, et du phénomène d'interférence, provenant de sa nature ondulatoire.<sup>82</sup> Ces deux mécanismes sont liés à deux contrastes, respectivement le contraste d'amplitude et le contraste de phase.

Dans les expériences menées lors de cette thèse, le principal contraste d'amplitude provient des différences de nature chimique et d'épaisseur de l'échantillon. Lorsqu'un électron rencontre un échantillon, il peut être diffusé à des angles pouvant aller jusqu'à  $180^\circ$  sans perte d'énergie (élastiquement) par le noyau d'un atome.<sup>82,83</sup> La probabilité que cette diffusion ait lieu est proportionnelle au carré de la masse atomique de l'élément, ce qui permet de créer un contraste dans un échantillon dans lequel les éléments ne sont pas uniformément répartis. Lorsqu'un faisceau d'électrons interagit avec un tel échantillon, un grand nombre d'électrons seront donc diffusés à de grands angles ( $> 3^\circ$ ) dans les zones comportant le plus d'atomes lourds, par un effet d'épaisseur de l'échantillon et/ ou par la présence de structures amorphes ou cristallines comportant ces éléments. Un diaphragme est alors inséré entre l'échantillon et le détecteur pour éliminer ces électrons diffusés (figure C.1). Ainsi, les zones plus épaisses et/ou composées des atomes les plus lourds laisseront passer moins d'électrons jusqu'au détecteur, ce qui se matérialisera par des zones plus sombres dans l'image finale. Dans l'étude de la cristallisation de l'oxalate de cérium, le contraste provient principalement du cérium ( $Z = 58$ ), bien plus lourd que les autres atomes présents dans le mélange réactionnel (au plus,  $Z = 16$ ).

### C.1.2 Analyse élémentaire

Les électrons diffusés de manière inélastique (avec perte d'énergie) sont porteurs d'informations sur la nature chimique des éléments avec lesquels le faisceau d'électrons interagit. Les trois principales causes de la perte d'énergie du faisceau à la traversée du milieu sont :<sup>82</sup>

- les processus générant des rayons X,
- les processus générant des électrons secondaires,
- les processus provenant de l'interaction collective d'un groupe d'atomes ou d'électrons avec les électrons incidents.

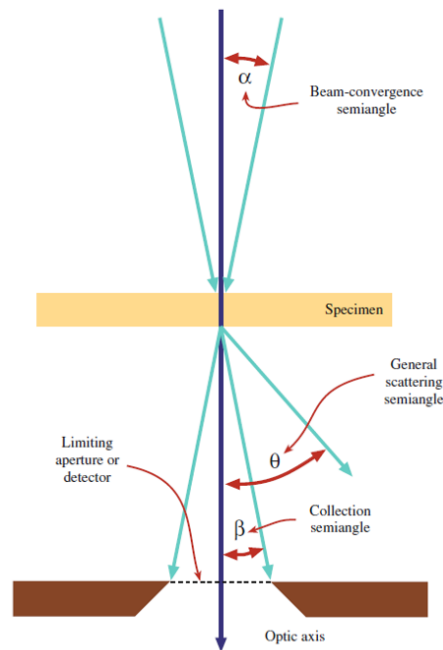


FIGURE C.1 – Schéma de principe de la formation d'une image en cryo-TEM. Un faisceau d'électron illumine l'échantillon avec un demi-angle de convergence  $\alpha$  et est donc collecté à un demi-angle  $\beta$ . Les électrons diffusés à un angle  $\theta$  sont éliminés.<sup>82</sup>

Un spectre de perte d'énergie de l'électron (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) est obtenu en comptant le nombre d'électrons ayant perdu une quantité d'énergie donnée, perte liée à un ou plusieurs de ces phénomènes inélastiques et, pour certains, directement dépendants des atomes présents dans l'échantillon. En pratique, une zone d'intérêt de l'échantillon est illuminée par un faisceau d'électrons qui passera ensuite par un "prisme" magnétique. Ce prisme magnétique fonctionne globalement comme un prisme optique : il dévie les électrons de différentes énergies (donc, de différentes longueurs d'onde) en appliquant un champ magnétique. En prévoyant ou calibrant l'angle de déviation d'un électron d'énergie donnée avec l'intensité du champ magnétique appliqué, la position de cet électron sur le détecteur permet de remonter à son énergie. Il suffit donc de compter le nombre d'électrons pour chaque quantité d'énergie perdue pour créer un spectre EELS.

Un spectre EELS est caractérisé par un pic intense aux faibles pertes d'énergie, une décroissance exponentielle de la ligne de base et des pics généralement triangulaires à différentes énergies perdues (figure C.2). C'est dans ces pics que se trouvent les informations sur la nature chimique des éléments : ils proviennent principalement de l'absorption caractéristique des éléments, provoquée par l'ionisation d'une couche électronique de cet élément par un électron incident. L'énergie perdue par l'électron incident dans un tel mécanisme dépend donc de l'énergie de la couche électronique, quantifiée, de l'électron éjecté. Elle se situe en général entre 25 eV et 600 eV. Cependant, une ligne de base en décroissance exponentielle réduit la sensibilité de ces signaux caractéristiques. Cette évolution de la ligne de base provient de la combinaison de deux facteurs : le recouvrement des pics les plus intenses (pics sans perte d'énergie et plasmon notamment) et l'épaisseur de l'échantillon, à la traversée de laquelle entre 1 à 20 événements de diffusion sont attendus. Cette ligne de base rend le traitement quantitatif de l'EELS complexe, c'est pourquoi seule la position des signaux caractéristiques sera exploitée dans cette thèse, qui permet d'attester de la présence ou de l'absence d'un élément dans une zone donnée.

La diffusion inélastique de l'électron donne accès à la cartographie des éléments sur des zones de moins d'un  $\mu\text{m}^2$  grâce aux techniques d'EFTEM (Energy-Filtered Trans-

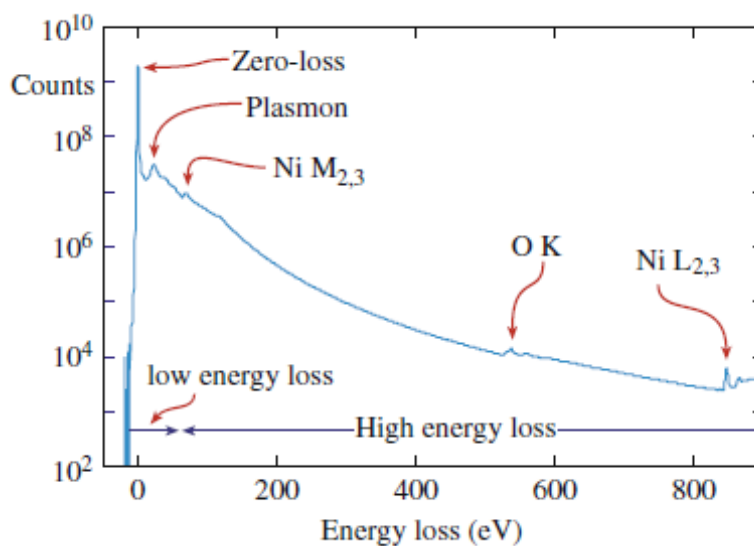


FIGURE C.2 – Spectre EELS typique d'un oxyde de Nickel. Le pic sans perte d'énergie est plus intense de plusieurs ordre de grandeur que le pic plasmon, lui-même plus intense que les seuils de ionisations.<sup>82</sup>

mission Electron Microscopy). L'EFTEM se base sur les mêmes principes que l'EELS : il s'agit de quantifier un nombre d'électrons ayant perdu une certaine énergie, liée à la présence d'éléments particuliers.<sup>82</sup> L'EFTEM permet de coupler l'imagerie et la quantification d'électrons ayant perdu une énergie fixée : après que le faisceau d'électrons ait interagi avec un échantillon, ledit faisceau passe à travers un prisme magnétique qui agit cette fois comme un filtre ne laissant passer que les électrons ayant perdu une énergie donnée. Ce nouveau faisceau est alors redirigé vers un capteur CCD. En choisissant une énergie perdue correspondant au seuil d'ionisation d'un élément, un contraste sera alors créé entre des zones sombres, pauvres en l'élément sélectionné, et des zones brillantes, riches en cet élément.

## C.2 Images de cryo-MET

Les expériences de cryo-MET ont été réalisées en collaboration avec Frédéric Gobeaux (LIONS) et Sylvain Trépot (Institut Curie). Pour commencer, des grilles de cuivre recouvertes d'un film de carbone troué (R2/2 Quantifoil<sup>®</sup>) ont été traitées au plasma pour les rendre hydrophiles en utilisant un système de décharge lumineuse (25 s, 25 mA, 0.05 bar à l'air ambiant). Une gouttelette de 5  $\mu$ L du mélange réactionnel, collectée à l'aide d'une pipette automatique à la sortie d'un mélangeur millifluidique (section A.2), est déposée sur le côté carbone de la grille de microscopie. Cette grille est ensuite immergée dans de l'éthane liquide ( $-174$  °C) refroidi par de l'azote liquide grâce à un dispositif Leica EM-CPC (Leica, Wetzlar), aboutissant à la formation d'un film de glace amorphe fin contenant les particules d'oxalate de cérium. Un système de congélation manuel a été privilégié à un système automatique puisqu'il permet de réduire le délai entre le prélèvement de l'échantillon et sa congélation (dans notre cas à  $\sim 55$  s). Les échantillons ainsi congelés sont transférés dans un support cryogénique Gatan 914 et observés avec un microscope en transmission d'électrons JEOL 2200FS FEG, fonctionnant à 200 kV et équipé d'une colonne Omega energy filter. Les images ont été enregistrées avec une caméra CCD slow scan Gatan Ultrascan 2k by 2k.

### C.3 EELS et EFTEM

Les spectres EELS ont été enregistrés à  $150 \mu\text{m eV}^{-1}$ . La zone analysée a été fixée en utilisant un diaphragme de  $10 \mu\text{m}$ . Avant chaque acquisition sur une nouvelle zone d'intérêt, le pic sans perte d'énergie a été aligné en enregistrant une zone voisine pour limiter l'endommagement de la zone d'intérêt et l'élargissement du faisceau d'électrons a été ajusté dans le but de maximiser l'intensité du seuil d'ionisation K du carbone ( $284 \text{eV}$ ). Les spectres présentés dans cette thèse sont la somme de 10 à 20 spectres enregistrés consécutivement avec un temps d'acquisition court ( $0.5 \text{s}$ ), générant bien moins de déplacement d'échantillon que des temps plus longs. Plusieurs spectres EELS enregistrés dans ce travail sont présentés ci-dessous ([figure C.3](#)).

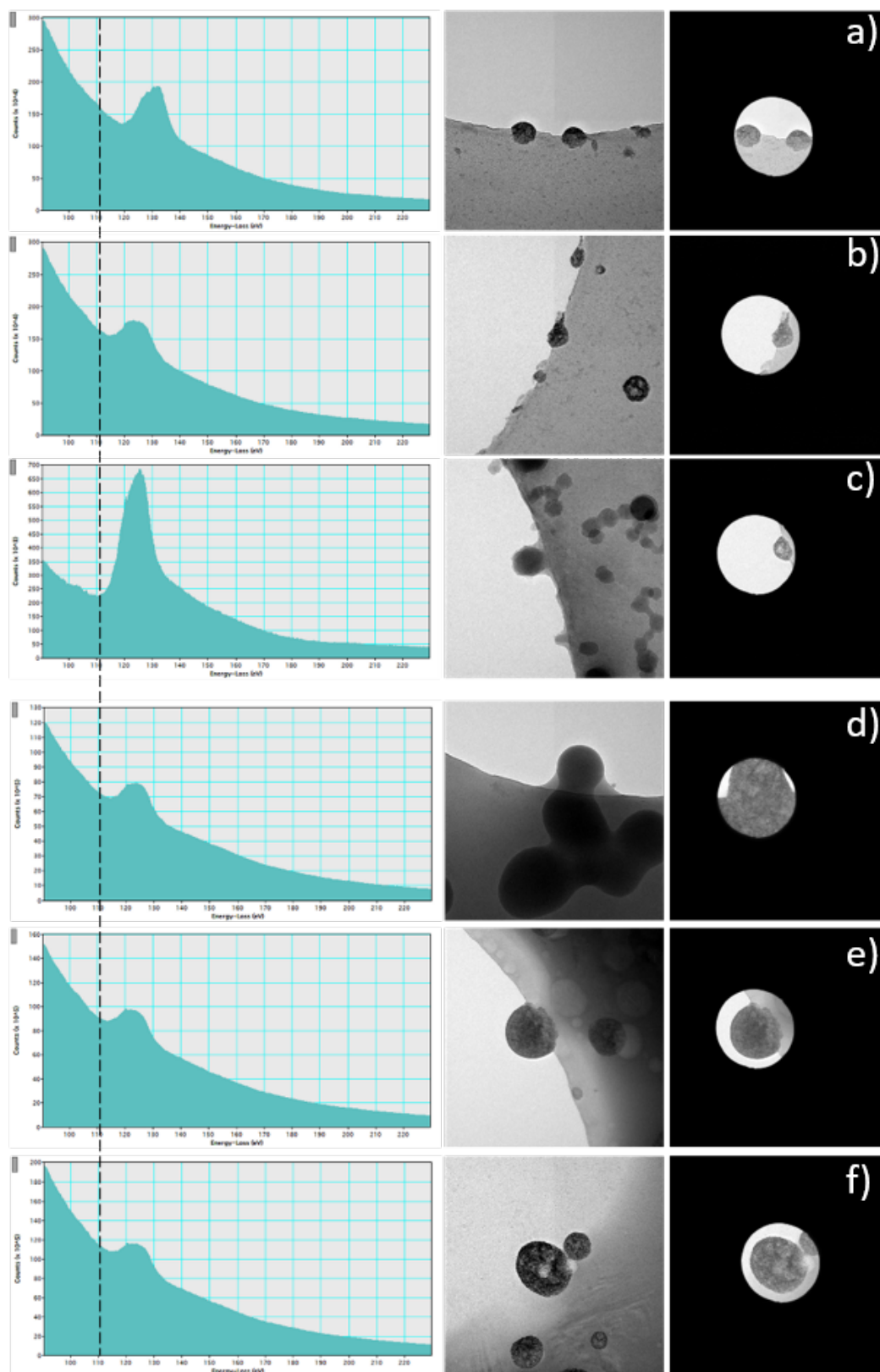


FIGURE C.3 – Diagrammes EELS (gauche) sur des structures (droite) formées en  $\sim 5$  s a)-c) en faible concentration ( $[\text{Ce}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ ) et d)-f) en forte concentration ( $[\text{Ce}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$ ). Les tirets noirs sont placés au seuil  $N_{(4,5)}$  du cérium, mesuré sur un oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$  (<https://eels.info/atlas/cerium>)

## C.4 Images complémentaires

### C.4.1 Images

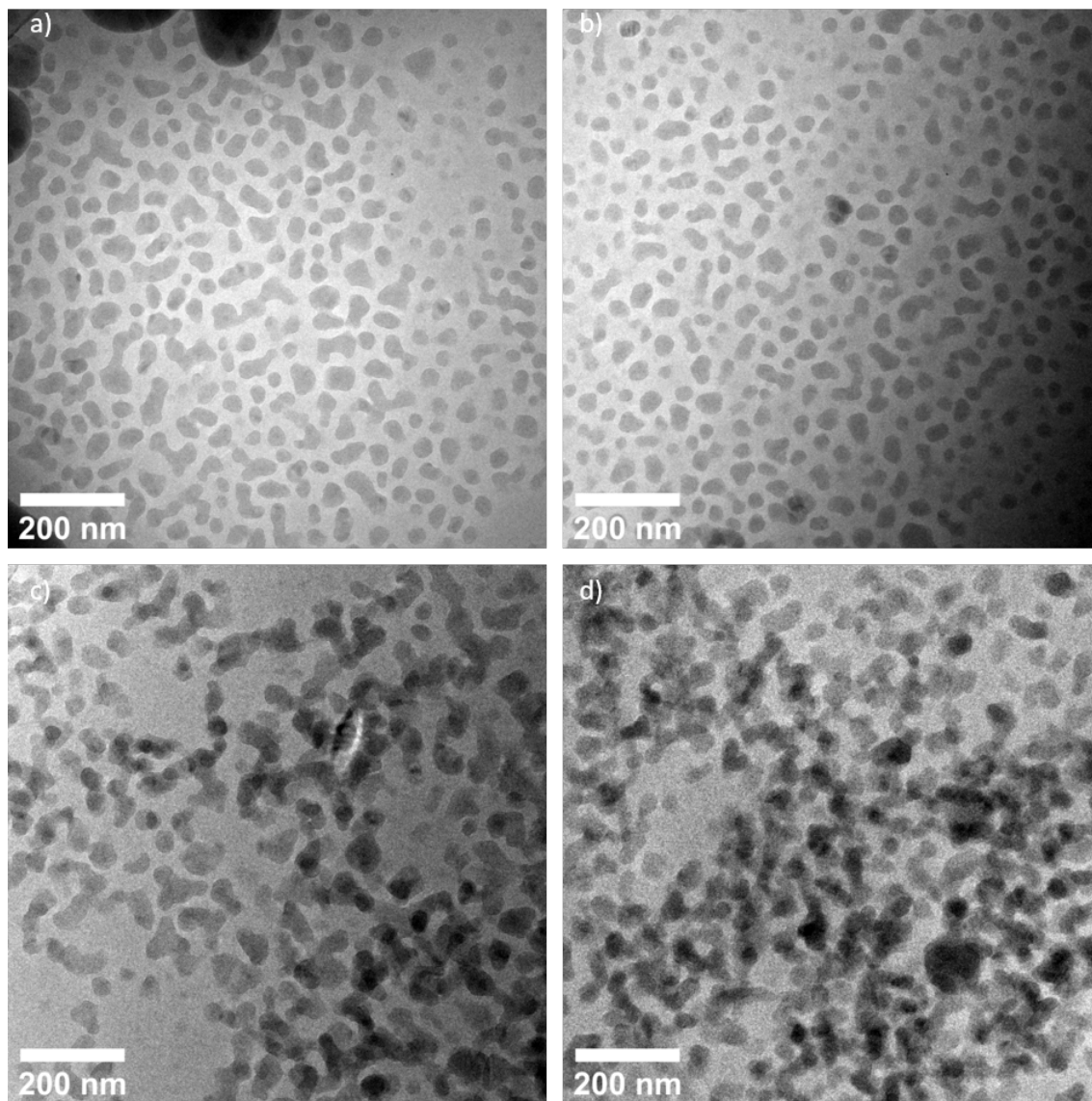


FIGURE C.4 – Images de cryo-TEM d'un mélange réactionnel à  $[Ce] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$ . Ces petits objets ne sont pas majoritaires dans les plaques et pourrait être attribués à des petites gouttelettes de liquide. a) et b), images prises dans un trou du film de carbone et c) et d), au dessus du film de carbone.

### C.4.2 Tomographie



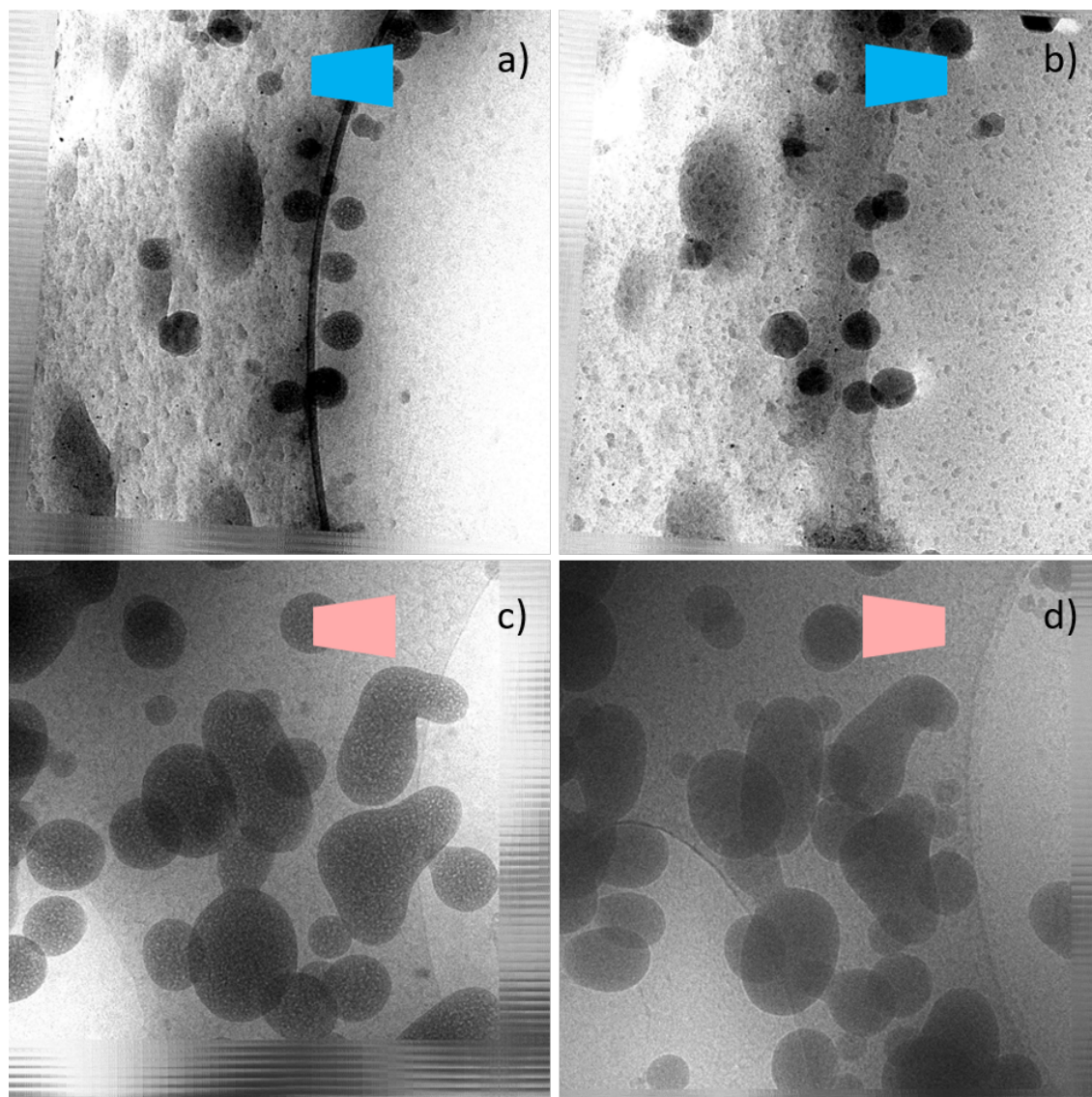


FIGURE C.5 – Images de cryo-TEM d'un mélange réactionnel en faible concentration ( $[Ce] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ ) tilté d'un angle a)  $+50^\circ$  et b)  $-50^\circ$  (le sens dans lequel l'angle est appliqué est affiché par un parallélogramme coloré) et d'un mélange réactionnel en forte concentration ( $[Ce] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$ ) tilté d'un angle c)  $+50^\circ$  et d)  $-50^\circ$ .



## Annexe D

# Diffusion X aux grands et petits angles

### D.1 Principe

La diffusion X aux petits angles donne accès à de nombreuses propriétés d'une suspension de particules, telles que la moyenne et la largeur de la distribution de taille, ou la concentration de particules.

Lorsqu'un faisceau de photons, avec une direction de propagation  $\vec{k}_i$ , rencontre un échantillon, certains de ces photons peuvent être diffusés élastiquement selon un angle  $\theta$ , correspondant à une direction  $\vec{k}_s$  (figure D.1). Le nombre de photons  $\Delta N(\vec{k}_s)$  effectivement diffusés dans cette direction, suivant un angle solide  $\Delta\Omega$ , dépend du flux  $N_0$  illuminant l'échantillon de volume  $V$  et d'épaisseur  $e_s$  selon<sup>46</sup> :

$$\Delta N(\vec{k}_s) = N_0 T \frac{e_s}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{k}_s) \Delta\Omega \quad (\text{D.1})$$

où  $T$  est la transmission de l'échantillon et  $\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{k}_s)$  la différentielle de section efficace de diffusion par unité d'angle solide, qui représente la probabilité qu'un photon soit diffusé par l'échantillon suivant la direction  $\vec{k}_s$ . Dans une dispersion de particules en milieu liquide, les particules sous le faisceau peuvent prendre n'importe quelle orientation et les événements de diffusion dans une direction  $\vec{k}_s$  sont équivalents sur tout le cône d'ouverture  $\theta$ . La probabilité que le photon soit diffusé devient donc une fonction de l'angle de diffusion, exprimée généralement grâce à la norme du vecteur de diffusion  $\vec{q} = \vec{k}_s - \vec{k}_i$  (figure D.1), indépendant de la longueur d'onde du faisceau incident  $\lambda$  et valant :

$$q = |\vec{k}_s - \vec{k}_i| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (\text{D.2})$$

L'expression de cette probabilité de diffusion permet de remonter aux données structurales à partir du nombre de photons diffusés selon un angle solide donné.

Dans le cas de la diffusion des rayons X, la longueur d'onde du photon lui permet d'interagir avec le nuage électronique des atomes du milieu. La probabilité qu'il soit diffusé est proportionnelle au contraste électronique entre les objets diffusants (indice i) et leur milieu (indice s), entrant dans la différence de longueur de diffusion  $\Delta\rho$  :

$$\Delta\rho = l_t N_a \left( \frac{Z_i d_i}{M_i} - \frac{Z_s d_s}{M_s} \right) \quad (\text{D.3})$$

avec  $l_t$ , la longueur de Thomson (aussi appelée rayon classique de l'électron, valant  $2.8 \times 10^{-13} \text{ cm}^{-1}$ ),  $N_a$  le nombre d'Avogadro et  $Z$ ,  $d$  et  $M$  respectivement le nombre d'électrons,

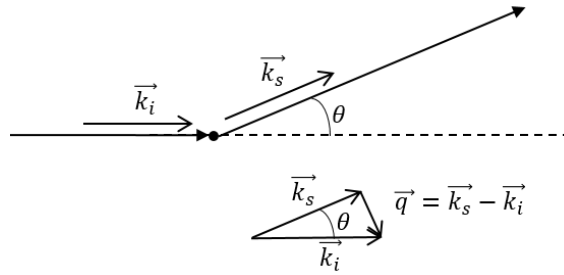


FIGURE D.1 – Faisceau de photon avec une direction de propagation  $\vec{k}_i$  rencontrant un échantillon le diffusant selon un angle  $\theta$ , dans une direction  $\vec{k}_s$ . Le vecteur de diffusion  $\vec{q}$  est donné par la différence entre les vecteurs de propagation des faisceau incident et diffusés.

la densité et la masse molaire de l'espèce considérée. Dans l'échantillon, les zones de forte densité électronique (les particules) ont une forme et une structure, et on démontre que l'intensité diffusée  $I(q)$ , provenant directement de la probabilité de diffusion, s'exprime<sup>46</sup> selon :

$$I(q) = \frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega}(q) = \bar{n} \Delta\rho^2 P(q) S(q) \quad (\text{D.4})$$

où  $\bar{n}$  est la concentration en particules,  $P(q)$  leur facteur de forme et  $S(q)$ , leur facteur de structure.  $P(q)$  et  $S(q)$  portent les informations structurales de l'échantillon. Leur détermination est l'un des enjeux de la diffusion X aux petits angles.

Une expérience de diffusion X mesure le nombre de photons diffusés à un angle solide connu et permet d'évaluer l'équation D.1. L'expérience consiste à illuminer l'échantillon avec un faisceau X et à compter le nombre de photons diffusés et collectés sur un détecteur 2D placé à une distance connue de l'échantillon. L'angle solide étant fixé et l'épaisseur de l'échantillon connue, sa transmission ainsi que le flux incident sont des valeurs accessibles expérimentalement. Le décompte du nombre de photons par pixel donne alors accès à la mesure d'intensité diffusée en utilisant l'équation D.1. Dans un milieu considéré isotrope, comme une suspension de particules en solution, un regroupement radial est effectué sur le détecteur 2D, permettant de tracer un diagramme de l'intensité diffusée  $I(q)$  en fonction de la norme du vecteur de diffusion  $q$ . Ce diagramme est porteur d'informations sur la concentration des objets diffusants, sur leur composition (densité électronique) ainsi que sur leur forme et leur organisation, comme présenté dans l'équation D.4.

## D.2 Ligne SWING, synchrotron SOLEIL

La cristallisation de l'oxalate de cérium est un phénomène rapide. La formation du volume cristallin s'étale sur une centaine de secondes et ses états intermédiaires ont un temps de vie souvent inférieur à la minute. Ces temps caractéristiques imposent des temps de prise des données de l'ordre de quelques secondes alors qu'un appareil de diffusion X de laboratoire est capable de donner un diagramme de diffusion exploitable après un temps d'intégration allant d'une dizaine de minutes jusqu'à plusieurs heures. Puisqu'un tel temps n'est pas envisageable dans cette étude, la diffusion X a nécessité l'utilisation d'un rayonnement de forte énergie, de type synchrotron. Dans cette étude, nous avons pu bénéficier de temps de faisceau sur la ligne SWING du synchrotron Soleil.

Lorsque la trajectoire d'un électron accéléré à une vitesse relativiste est courbée, un faisceau de lumière particulièrement fin et intense est émis. Ce rayonnement, appelé rayonnement synchrotron, est particulièrement utile pour la large gamme d'énergie de photons accessible, la haute cohérence du rayonnement et son intensité. Pour créer un rayonnement synchrotron (figure D.2), un faisceau d'électrons de quelques dizaines de micromètres de

diamètre, généré par un canon à électron, est tout d'abord accéléré dans un LINAC (accélérateur linéaire de 16 m dans le cas du synchrotron Soleil, permettant d'atteindre des énergies de 100 MeV). Ce faisceau est envoyé dans un accélérateur circulaire, le booster, permettant d'atteindre des énergies de 2.75 GeV, avant d'être envoyé dans un anneau de stockage (de 354 m de circonférence dans le cas de Soleil) où les électrons peuvent tourner plusieurs heures. Dans cet anneau, des dispositifs magnétiques font osciller l'électron ou dévier sa trajectoire, provoquant le rayonnement synchrotron. Enfin, ce rayonnement est dirigé et sélectionné par des systèmes optiques dans les lignes de lumière en fonction de l'usage qui en sera fait.

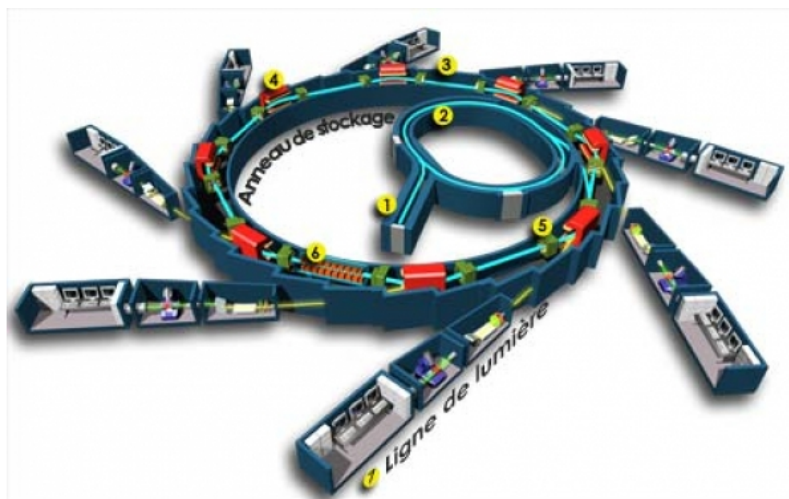


FIGURE D.2 – Schéma du fonctionnement du synchrotron Soleil. (1) LINAC, (2) booster, (3) anneau de stockage, (4) dispositif magnétique pour dévier ou faire onduler l'électron, (5) cavité radiofréquence pour compenser l'énergie perdue par l'électron en un tour, (6) systèmes optiques pour diriger et conditionner la lumière synchrotron dans les lignes de lumière et (7) lignes de lumière (<https://www.synchrotron-soleil.fr/fr/qui-sommes-nous/quest-ce-que-soleil/soleil-en-3-questions>).

### D.3 Méthode expérimentale

Les expériences de SAXS et WAXS ont été réalisées sur la ligne Swing du synchrotron SOLEIL avec le concours de Thomas Bizien et Javier Perez (contacts sur la ligne), ainsi que Fabienne Testard. Trois types de montages ont été utilisés pour enregistrer les diagrammes de diffusion X au cours de la synthèse de l'oxalate de cérium : un montage millifluidique, un montage en stopped flow et un montage millifluidique en circulation. Le montage millifluidique a été adapté en ajoutant un capillaire en borosilicate à section circulaire (1.5 mm de diamètre interne, Hilgenberg) grâce à des gaines thermorétractables (Pro Power, ref PP001941) en sortie du mélangeur millifluidique (section A.2), injectant les précurseurs à un flux total de  $1 \text{ mL s}^{-1}$ . Le temps, parfaitement reproductible d'une expérience à l'autre, entre le point d'observation et la mise en contact des précurseurs a été estimé à 250 ms.

Le dispositif stopped-flow a été décrit en section A.3, auquel a été ajouté un ombilic (BioLogic, 047-62) permettant de déporter la tête (c'est à dire le dernier mélangeur, le capillaire et le hard stop) et de la positionner devant le faisceau. Les précurseurs ont été injectés à 3 et  $6 \text{ mL s}^{-1}$ . À la fin de l'injection, le milieu a été suivi en diffusion pendant 5 min, puis la procédure de lavage décrite en section A.3 a été lancée. L'efficacité du lavage a pu être attestée en comparant les diagrammes de diffusion de l'eau avant réaction et après lavage : aucune différence n'a été mise en évidence.

Une variante de ce montage millifluidique a consisté à ajouter une jonction en T (IDEX Health & Science, P-713) entre le mélangeur et le capillaire, raccordée à une seconde seringue en verre de 50 mL (SGE, 50MDR-LL-GT) pilotée par un pousse-seringues (Harvard, PHD 2000) indépendant. Ce mode opératoire permet de travailler en circulation (figure D.3). La procédure d'injection précédemment décrite a été maintenue, mais à la fin de l'injection des précurseurs, le second pousse-seringues est activé pour pomper dans le réacteur agité à un flux de  $0.1 \text{ mL s}^{-1}$ .

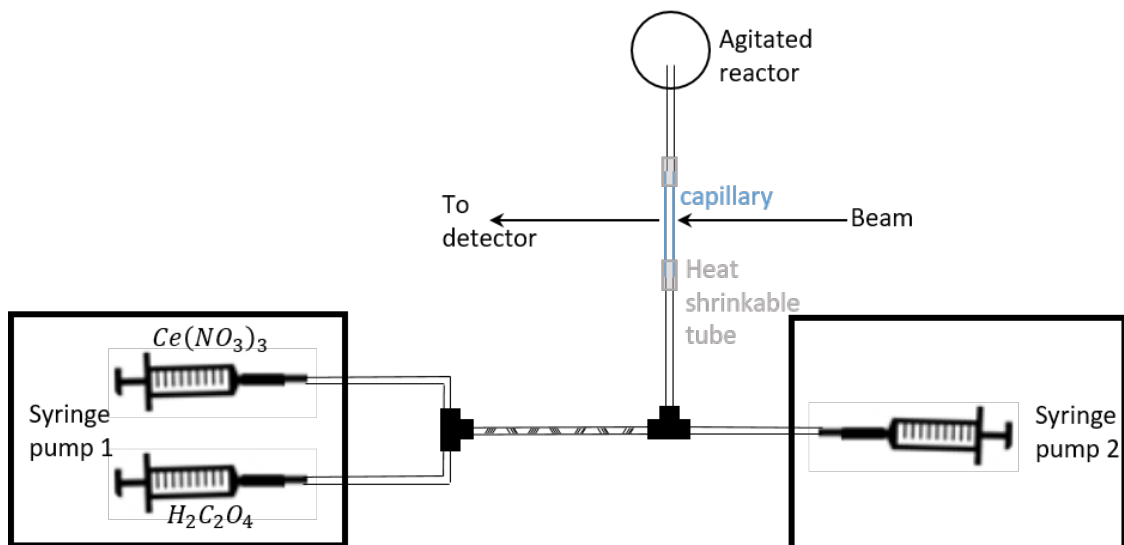
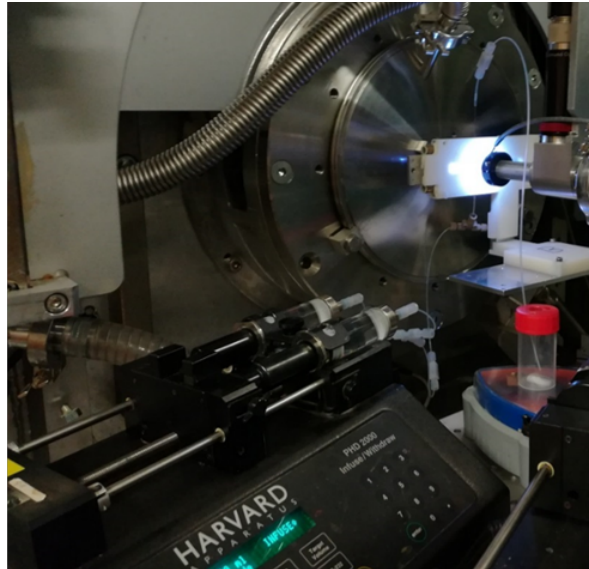


FIGURE D.3 – En haut, photo du montage en circulation installé sur la SWING, au synchrotron SOLEIL et en bas, schéma du montage en circulation.

Les données SAXS ont été obtenues en illuminant l'échantillon avec des rayons X entre 15 et 16 keV et en collectant le faisceau diffusé sur un détecteur plan de  $162.5 \times 155.2 \text{ mm}$ , composé de pixels de  $75 \times 75 \mu\text{m}$ , lui-même placé dans un tube sous vide ( $P \sim 1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ ) d'environ un mètre de diamètre et de plus de 6 m de long, ce qui est une particularité de la ligne SWING. Deux positions du détecteur dans le tube à vide, correspondant à deux distances échantillon / détecteur ont été utilisées : 50 cm pour la diffusion aux grands angles (WAXS, pour des  $q$  allant de  $2 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  à  $3 \text{ \AA}^{-1}$ ) et 6 m pour la diffusion aux petits angles (SAXS, pour des  $q$  allant de  $1 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  à  $2.5 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ ). En WAXS, les images ont été enregistrées avec un temps d'illumination de 8 s suivi d'un temps de repos de 4 s

et, en SAXS, avec un temps d'illumination de 1 s et un temps de repos de 0.5 s. Lorsque le montage en stopped-flow a été utilisé, le temps d'enregistrement des diagrammes SAXS a été de 100 ms, suivi de 50 ms de pause et le temps d'enregistrement en WAXS a été de 500 ms suivi de 250 ms de pause. Pour certaines expériences aux flux les plus lents, les temps d'enregistrement et de pause ont été doublés.

Les images 2D ont été converties en diagramme de diffusion 1D grâce au logiciel Foxtrot développé par les scientifiques de la ligne Swing. Les diagrammes obtenus ne sont néanmoins pas en intensité absolue (homogène à  $\text{cm}^{-1}$ ). Le faisceau incident est trop intense pour être mesuré avec le détecteur 2D et une diode avec un certain gain (inconnu) doit être utilisée. Le terme  $N_0$  de l'équation D.1 n'est donc pas entièrement connu et une étape de normalisation est nécessaire pour tracer les diagrammes de diffusion en intensité absolue.

## D.4 Normalisation et soustraction du signal du solvant

Les diagrammes de diffusion ont été normalisés en utilisant l'eau comme référence.<sup>84</sup> En effet, à 25 °C, l'intensité théorique de diffusion aux petits angles de l'eau est de  $0.0162 \text{ cm}^{-1}$ . Il suffit alors de mesurer un diagramme SAXS de l'eau et de replacer son plateau à  $0.0162 \text{ cm}^{-1}$  pour obtenir un facteur numérique  $K$  proportionnel au gain de la diode utilisée pour mesurer le faisceau incident. L'application de ce facteur  $K$  aux diagrammes de diffusion des particules permet alors de convertir les diagrammes de diffusion en intensité absolue, pour laquelle l'équation D.4 est valide. Pour déterminer  $K$ , l'intensité de diffusion du capillaire vide  $I_{\text{cv}}$  et l'intensité de diffusion d'un capillaire rempli d'eau  $I_{\text{h+cv}}$  sont enregistrées sur toute la gamme de  $q$  considérée. La soustraction de ces deux intensités aboutit à un plateau, généralement entre  $q = 3 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  et  $q = 3 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$  (figure D.4). Le facteur  $K$  est alors obtenu sur cette gamme de  $q$  grâce à l'équation :

$$K = \frac{0.0162}{I_{\text{h+cv}}(q) - I_{\text{cv}}(q)} \quad (\text{D.5})$$

L'intensité diffusée par les particules  $I(q)$ , coupée de la composante de l'eau et du capillaire vide  $I_{\text{h+cv}}(q)$ , est normalisée par ce facteur  $K$  pour donner l'intensité absolue  $I_{\text{abs}}(q)$  :

$$I_{\text{abs}}(q) = K (I(q) - I_{\text{h+cv}}(q)) \quad (\text{D.6})$$

En réalité, les diamètres interne et externe varient d'un capillaire à l'autre ( $\pm 5\%$ ). L'épaisseur des volumes diffusants (verre borosilicate, eau ou particules) est donc mal contrôlée. Ces fluctuations d'épaisseur sont à l'origine de changements de l'ordre de quelques pourcents dans la constante de renormalisation, ainsi que d'une mauvaise soustraction. Cette dernière peut être particulièrement visible en WAXS, où les contributions de l'eau et du capillaire vide sont souvent plus fortes que celles des éléments à analyser (figure D.5). Pour pallier ces problèmes, le capillaire utilisé à chaque expérience de diffusion a été mesuré vide et rempli d'eau avant l'injection des précurseurs. Le diamètre interne et externe est ainsi le même pour la prise de l'intensité diffusée de l'eau, du capillaire vide et de l'échantillon, permettant de mesurer le facteur numérique  $K$  exact pour chaque expérience et de soustraire la bonne intensité d'eau.

## D.5 Modèle analytique

Les diagrammes SAXS ont été ajustés par un modèle décrivant une distribution de sphères pouvant être agrégées en une structure de fractale de masse. L'ajustement de ce modèle a permis d'estimer les tailles et les dispersions caractéristiques des particules, et

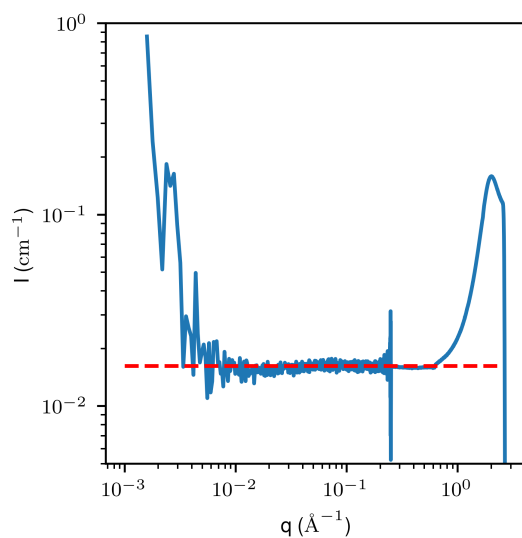


FIGURE D.4 – Diagramme de diffusion typique de l'eau soustraite à son capillaire vide (—). Plateau théorique de l'eau à  $0.0162 \text{ cm}^{-1}$  (- - -)

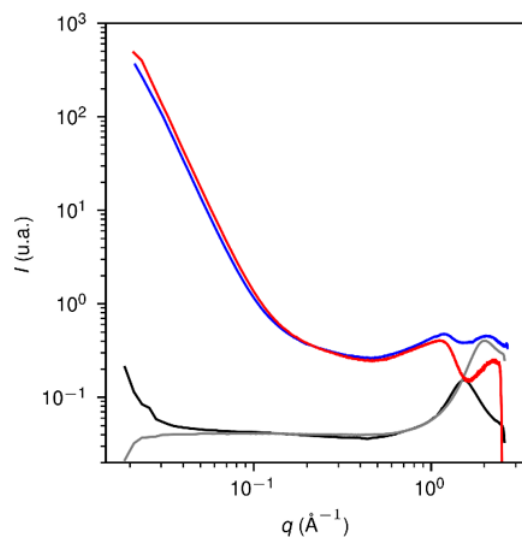


FIGURE D.5 – Diagrammes de diffusion aux grands angles (WAXS) de mélanges réactionnels à  $[\text{Ce}] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$  soustraits à un capillaire d'eau différent de celui utilisé dans l'expérience (—), et du même capillaire rempli d'eau (—). Un diagramme de diffusion du capillaire vide (—) et d'un diagramme d'eau soustraite à un capillaire vide (—).



leurs évolutions au cours de la synthèse, et d'extrapoler le signal pour  $q \rightarrow 0$  et  $q \rightarrow +\infty$ , utilisé pour calculer l'intensité diffusée totale. La fonction ajustée aux données est de la forme générale :

$$I(q) = A_1 S(q, r_1, \sigma) P_1(q, r_1, \sigma_1) + A_2 P_2(q, r_2, \sigma_2) + A_3 P_3(q, r_3, \sigma_3) + I_{\text{Inc}} \quad (\text{D.7})$$

où  $I_{\text{Inc}}$  est une constante représentant la contribution de la diffusion des ions en solution, les  $P_i$  sont les facteurs décrivant les distributions de sphères ( $r_1 > r_2 > r_3$ ),  $A_i = \bar{n}_i \Delta \rho_i^2$  (équation D.4) sont des facteurs constants et  $S$  est un facteur de structure utilisé pour décrire l'agrégation de la population des plus grandes particules en structures fractales de masse.

Le facteur de forme moyen est :

$$\left\{ \begin{array}{l} P(q, r, \sigma) = \langle v^2 f^2 \rangle_{\text{grain}} = \frac{8\pi^2}{q^6} \left( 1 + \lambda^2 + \mu^2 - e^{-2\mu^2} (c + s) \right) \\ c = [(1 + 2\mu^2)^2 - \lambda^2 - \mu^2] \cos 2\lambda \\ s = 2\lambda(1 + 2\mu^2) \sin 2\lambda \\ \lambda = qr \\ \mu = q\sigma \end{array} \right. \quad (\text{D.8})$$

obtenu après avoir calculé  $p(u, r, \sigma)$  le facteur de forme moyen pondéré par le volume  $f^2$  de sphères ayant une distribution gaussienne centrée sur  $r$  et une dispersion  $\sigma$ , dite "repliée" afin de ne garder que les valeurs positives de rayon ( $u \geq 0$ ) :<sup>85</sup>

$$p(u, r, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \left( e^{-\frac{(u-r)^2}{2\sigma^2}} + e^{-\frac{(u+r)^2}{2\sigma^2}} \right) \quad (\text{D.9})$$

La distribution pouvant devenir asymétrique, le paramètre  $r$  de cette équation peut être différent du rayon moyen des particules, qui devient :

$$\langle r \rangle = \sqrt{\frac{2}{\pi} \sigma e^{-\frac{r^2}{2\sigma^2}}} + r \operatorname{erf} \left( \frac{r}{\sqrt{2}\sigma} \right) \quad (\text{D.10})$$

Aucune déviation entre les données et le facteur de forme proposé n'a été observée lorsque  $q \rightarrow 0$  dans les synthèses n'aboutissant qu'à la formation de nanoparticules amorphes. Le facteur de structure  $S$  a donc été fixé à 1 dans ces synthèses.

Pour les synthèses aboutissant à des gouttelettes de liquide, une remontée aux petits angles est systématiquement observée et a demandé une correction assignée à l'agrégation des objets en fractale de masse. Le facteur de structure utilisé dans ce cas a été :<sup>86</sup>

$$S(q) = 1 + \frac{d\Gamma(d-1) \sin[(d-1) \arctan(q\xi)]}{(q \langle r \rangle)^d \left( 1 + \frac{1}{q^2 \xi^2} \right)^{\frac{d-1}{2}}} \quad (\text{D.11})$$

avec  $0 \leq d \leq 3$  la dimension fractale.  $\xi$  est une taille de coupure qui, normalement, décrit la taille de l'agrégat fractal. Dans notre cas, cette taille n'a pas pu être résolue (trop grande) et a été fixée à  $\xi = 200$  nm, ce qui revient à utiliser l'expression pour  $\xi \rightarrow +\infty$ .<sup>87</sup>

L'équation D.7 a été ajustée aux données en gardant les paramètres  $A_i, r_i, \sigma_i, I_{\text{Inc}}$  (et  $d$  lorsqu'il est présent) libres. L'ajustement a été mené en minimisant le  $\chi^2$  pondéré par les erreurs statiques des mesures avec un algorithme de Levenberg-Marquardt. Un script spécialement écrit à cet effet en Python 2.7 a été utilisé. Le rayon moyen a ensuite été déterminé par l'équation D.10. Les particules grossissant rapidement dans les synthèses les plus concentrées, l'oscillation de la plus grande taille sort de la gamme de  $q$  analysée au bout d'une vingtaine de secondes (figure D.6). Dans ce cas, les diagrammes SAXS ont été ajustés grâce à leur harmonique. L'ajustement de ces données reste problématique et limite la gamme de temps pendant laquelle une taille caractéristique et un nombre de particules peuvent être mesurés par SAXS.

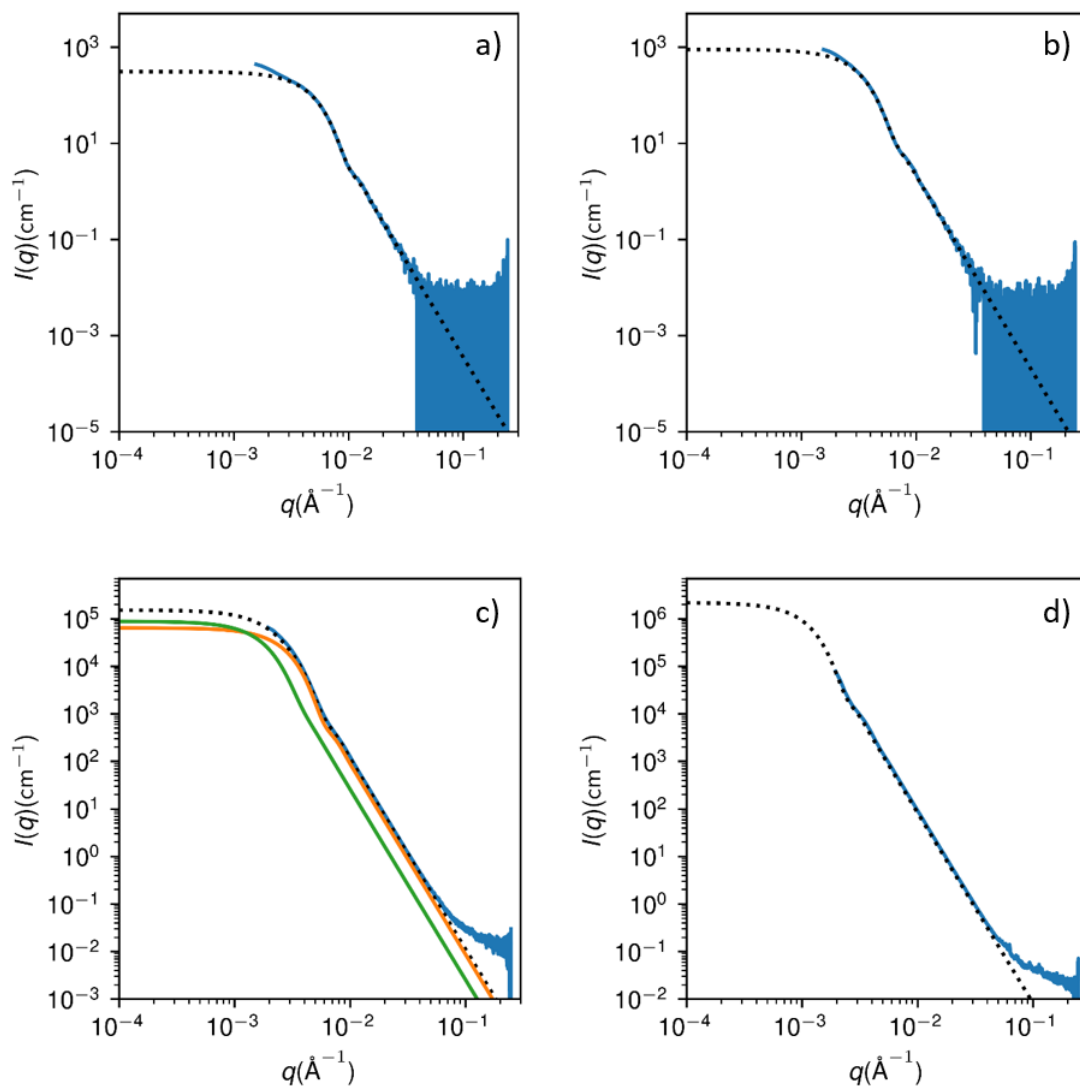


FIGURE D.6 – Diagrammes SAXS d'un mélange réactionnel en faible concentration ( $[Ce] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ ) et ajustés par un modèle de sphères avec une distribution gaussienne (.....) a) 4.5 s et b) 22.5 s après le début de la réaction. Diagrammes SAXS d'un mélange réactionnel en forte concentration ( $[Ce] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$ ) a) 4.5 s, ajusté par un modèle (.....) de deux populations de sphères avec une distribution gaussienne (—) et (—) et b) 22.5 s après le début de la réaction, ajustés par un modèle de sphères avec une distribution gaussienne (.....).

## D.6 Ouverture angulaire de la ligne Swing

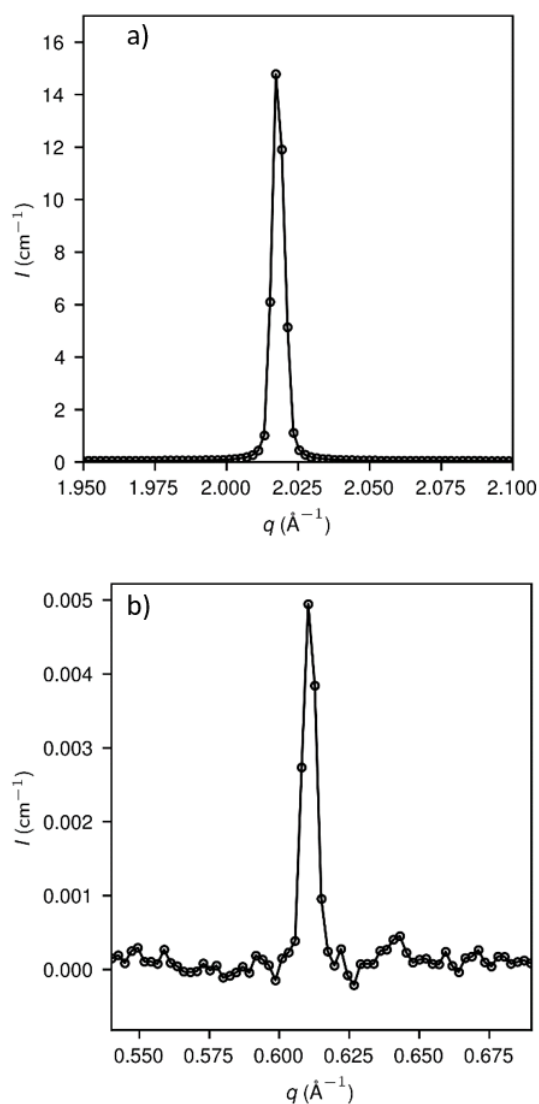


FIGURE D.7 – a) Réflexion de Bragg (111) du silicium cristallin, obtenu sur la ligne SWING du synchrotron Soleil. b) Réflexion de Bragg (100) de l'oxalate de cérium, mesurée dans un mélange réactionnel à  $[\text{Ce}] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$  vieux de 24 s.

## D.7 Transmission pour des mélanges réactionnels à forte et faible concentrations

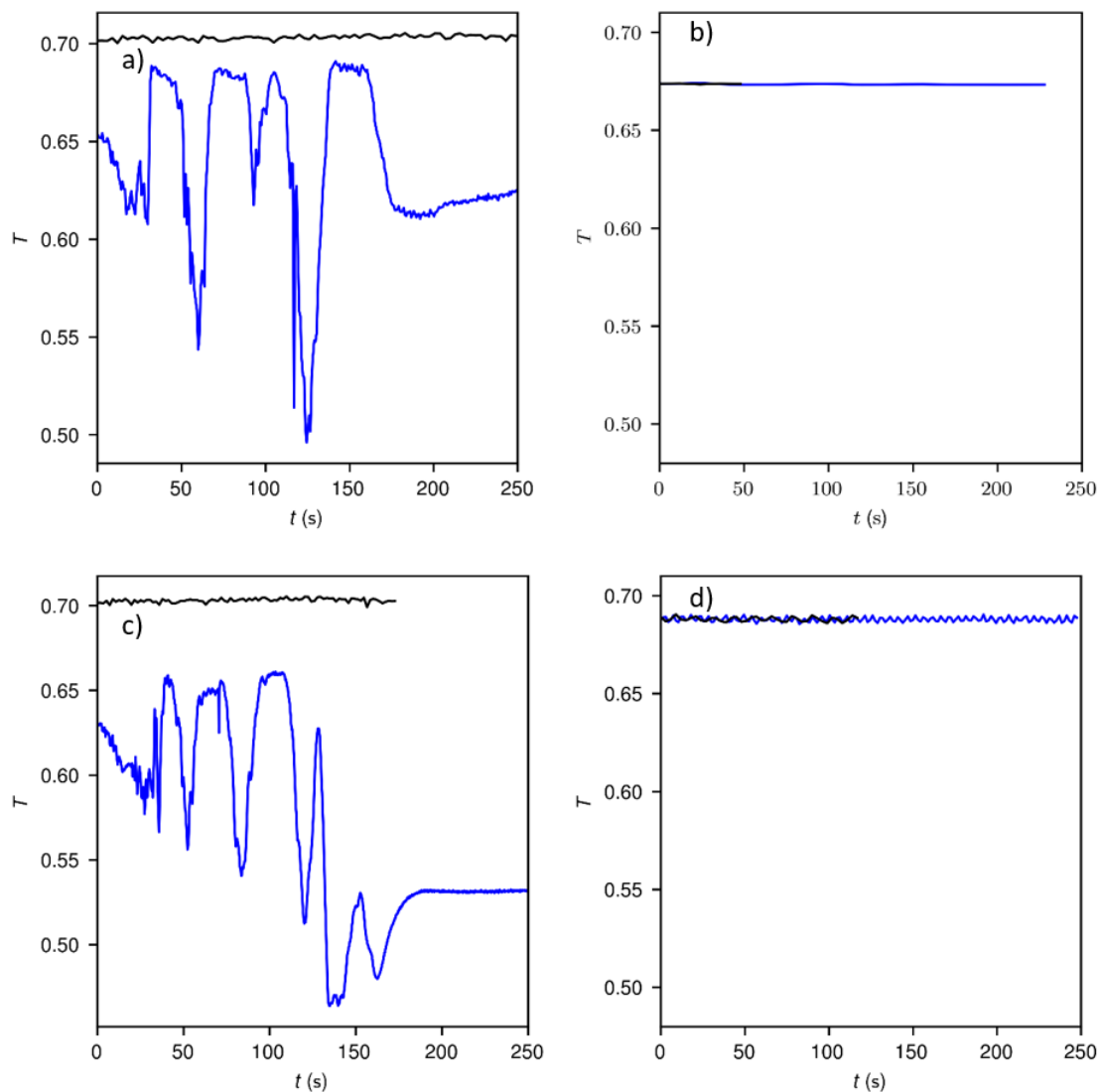


FIGURE D.8 – Transmission du capillaire d'eau (—) et du mélange réactionnel au cours du temps (—) pour un mélange réactionnel à  $[Ce] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$  a) en WAXS et c) en SAXS, et d'un mélange réactionnel  $[Ce] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$  b) en WAXS et d) en SAXS.

## D.8 Traitement aux grands angles

La partie grands angles des diagrammes de diffusion (WAXS) mesure des photons diffusés selon un angle allant jusqu'à une dizaine de degrés, et donne accès à des photons ayant été diffractés par de potentielles structures cristallines. L'oxalate de cérium a des pics de Bragg sortant à des  $q$  relativement faibles (à partir de  $0.6 \text{ \AA}^{-1}$ ), qui peuvent être exploités pour suivre sa cristallisation. Les pics de Bragg obtenus en WAXS ont été comparés aux pics de Bragg de cristaux d'oxalate de cérium, mesurés par Ollendorff,<sup>88</sup> afin de confirmer que les structures cristallines formées dans les synthèses étaient bien les structures attendues (figure D.9).

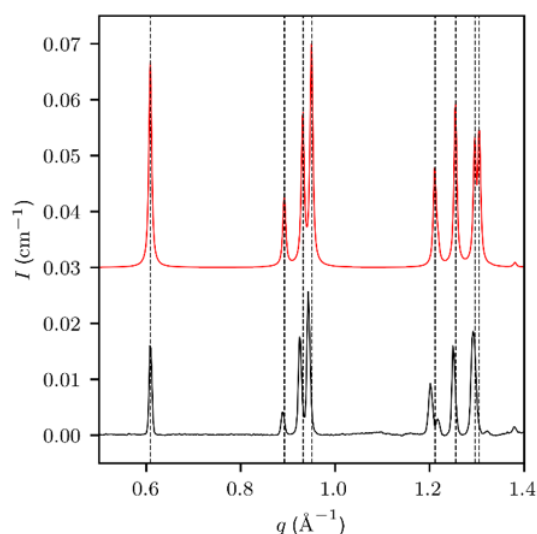


FIGURE D.9 – Pics de Bragg de l'oxalate de cérium obtenus par Ollendorff<sup>88</sup> (—), et pics de Bragg obtenus en WAXS d'une synthèse à  $[\text{Ce}] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$  200 s après le mélange des précurseurs (—). Les (·····) sont placés aux maximums des pics de Bragg enregistrés par Ollendorff.

Les diagrammes WAXS enregistrés ont parfois présenté un signal caractéristique d'objets avec une taille de l'ordre du nanomètre, voire inférieure ( $q \sim 1 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ ). Ce signal a été attribué aux ions de cérium en solution, dont le facteur de structure est visible autour de  $q \sim 1 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$  (figure D.10). Les autres ions en solution (oxalates et nitrates) sont à l'origine d'une ligne de base constante d'intensité faible (de l'ordre de  $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ). Les signaux observés entre  $1.5$  et  $2 \text{ \AA}^{-1}$  des solutions ioniques sont dus à une mauvaise soustraction de la référence d'eau : ces données n'ont pas été acquises dans le même capillaire, et le diamètre interne et externe du capillaire de référence n'étaient pas exactement les mêmes que ceux des capillaires des solutions ioniques.

## D.9 Avancement aux temps courts

Pour montrer que l'avancement de la réaction de formation des intermédiaires est complet à 250 ms, nous considérons le pouvoir diffusant des mélanges réactionnels, dans différentes conditions, au cours de la première seconde de réaction. En effet, ce pouvoir diffusant dépend de la nature des espèces formées ainsi que de leur quantité. Nous observons qu'il augmente encore de  $\sim 10\%$  entre 10 ms et 250 ms, mais qu'il est stable dans la suite de la première seconde de réaction (figure D.11), que ce soit dans des conditions où seules les nanoparticules amorphes sont présentes, ou dans des conditions où les nanoparticules

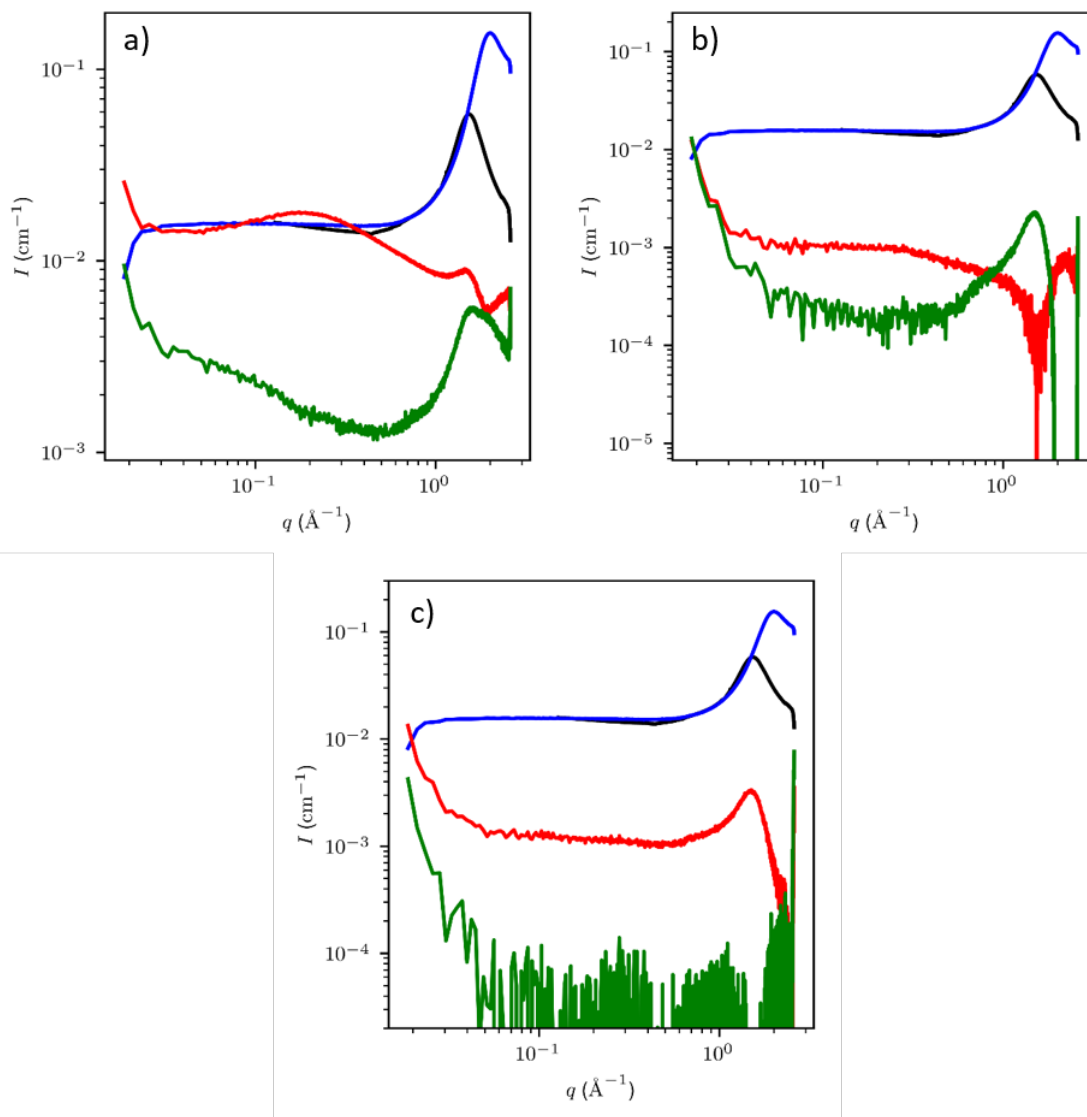


FIGURE D.10 – Diagramme WAXS d'un capillaire vide (—), et de l'eau (—), accompagnés de diagrammes de diffusion a) de solutions de nitrate de cérium à  $[\text{Ce}^{3+}] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$  (—), et  $[\text{Ce}^{3+}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$  (—); b) de solutions d'acide oxalique à  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 75 \text{ mmol L}^{-1}$  (—), et  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 3 \text{ mmol L}^{-1}$  (—), et de solutions d'acide nitrique à  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 150 \text{ mmol L}^{-1}$  (—), et  $[\text{NO}_3^-] = 3 \text{ mmol L}^{-1}$  (—).

cohabitent avec le liquide dense. Ainsi, nous pouvons considérer qu'à 250 ms, la réaction de formation des intermédiaires est bien complète.

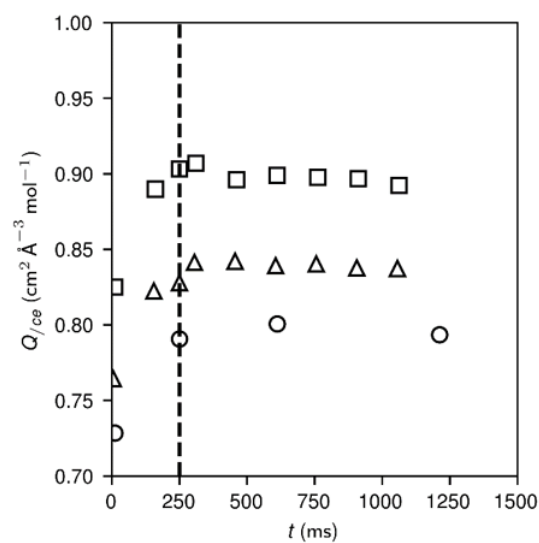


FIGURE D.11 – Croissance du pouvoir diffusant en fonction du temps sur la première seconde de réaction mesuré en stopped-flow pour des mélanges réactionnels à  $[\text{Ce}] = 1.56 \text{ mmol L}^{-1}$  (○);  $[\text{Ce}] = 2 \text{ mmol L}^{-1}$  (Δ);  $[\text{Ce}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$  (□). Les tirets sont placés à 250 ms, le temps de réaction atteint en injection par le mélangeur millifluidique.

## D.10 Construction du diagramme ternaire à partir de l'invariant

Le pouvoir diffusant a été calculé comme une fonction de la composition de la solution, en faisant l'hypothèse que le système est décrit par un diagramme ternaire où :

- toutes les phases ont une composition de la forme  $(\text{Ce}(\text{Ox})_{1.5})_x (\text{H}_2\text{O})_y (\text{HNO}_3)_z$  avec  $x + y + z = 1$  ;
- trois composant A, L et S sont définis, représentant respectivement la phase amorphe, le liquide riche en réactifs et la solution saturée vis à vis de la phase A ;
- on fait l'hypothèse que  $z^A = 0$  (pas de nitrate dans l'espèce amorphe) ;
- toutes les compositions avec une fraction de cérium  $x \leq x^S$  forment une solution homogène (solution sous-saturée) ;
- dans le triangle WAS (avec W représentant le point 100% d'eau), le système se sépare en deux phases : la phase amorphe A et  $S'$ , une solution pauvre en ions avec une fraction en cérium  $x^S$  ;
- dans le triangle LAS, le système se sépare en trois phases (L, A, S).

Pour toute composition M, que ce soit dans le triangle WAS ou LAS, la fraction de chaque phase a été calculée grâce à la règle des leviers : dans le triangle WAS,  $\xi_A = 1 - \xi'_S = MS'/AS'$ . Dans le triangle LAS, les fractions molaires ont été obtenues grâce au ratio des aires des triangles :  $\xi_L = MAS/LAS$ . Les fractions  $\xi_A$  et  $\xi_S$  correspondantes sont obtenues par permutation circulaire.

Pour un déplacement donné dans le diagramme ternaire, le pouvoir diffusant a été calculé selon la procédure suivante, en fonction de la concentration de cérium :

- fixer les volumes molaires  $v_A, v_L$  ;
- calculer les contrastes de longueur de diffusion  $\Delta\rho_A$  et  $\Delta\rho_L$  en connaissant les compositions (A, L) et les volumes molaires ;
- pour chaque point de la ligne suivie dans le diagramme de composition  $(\text{Ce}(\text{Ox})_{1.5})_x (\text{H}_2\text{O})_{1-4x} (\text{HNO}_3)_{3x}$ , calculer  $(\xi_A, \xi_L)$ , les fractions de A et de L ;
- calculer  $\Sigma = \xi_A v_A (\Delta\rho_A)^2 + \xi_L v_L (\Delta\rho_L)^2$ .

Les calculs ont été effectués grâce à un script Python.



## Annexe E

# Méthode de Nielsen

Les expériences selon la méthode de Nielsen ont été effectuées en utilisant un appareil développé par Andrieu *et al.*<sup>14</sup> (figure 1.4). 15 mL de chacune des solutions de précurseur sont tout d'abord chargés dans des réservoirs, puis le ressort est comprimé à l'aide de deux leviers. Les solutions sont alors aspirées dans les réservoirs des pistons. Ces réservoirs sont ensuite connectés au mélangeur Hartridge-Roughton et le ressort est lâché, injectant rapidement les précurseurs à travers le mélangeur et le tube de germination (15 cm). Le temps écoulé pendant l'injection a été suivi grâce à un capteur optique solidaire des pistons. En mesurant précisément le temps d'injection ( $\sim 1$  s) et la section du tube de germination, le débit et le temps de passage du mélange dans ce tube ont pu être calculés. Le mélange réactionnel tombe alors dans un bain de dilution maintenant une concentration théorique de  $[\text{Ce}] \sim 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . En fin d'expérience, l'appareil est nettoyé en effectuant la même procédure que décrite au paragraphe A.3 avec une solution d'EDTA dans chaque réservoir (répété un total de deux fois), puis avec de l'eau désionisée dans chaque réservoir (répété au total trois fois).

Le mélange réactionnel a été laissé sous agitation pendant 15 à 20 min, puis a été analysé en diffraction laser pour caractériser la population de particules. La diffraction laser a été effectuée avec un granulomètre (Beckman Coulter). Les intensités diffractées en fonction de l'angle ont été traitées en utilisant le modèle de Fraunhofer, valide pour des tailles de particules grandes devant la longueur d'onde utilisée. En général, on considère que ce modèle donne des résultats valides pour des diamètres de particule de l'ordre de  $10 \mu\text{m}$ .



## Annexe F

# Étude de la luminescence

### F.1 Propriétés spectroscopiques du cérium

Les propriétés spectroscopiques du cérium en solution et dans les particules ont été étudiées séparément pour tester si elles pouvaient bien être utilisées pour suivre la cristallisation. Pour ce faire, nous avons préparé des suspensions d'oxalate de cérium en mélangeant 20 mL d'une solution de nitrate de cérium à  $[Ce] = 100 \text{ mmol L}^{-1}$  avec 20 mL d'une solution d'acide oxalique à  $[Ce] = 150 \text{ mmol L}^{-1}$  grâce au mélangeur millifluidique (*section A.2*). La concentration cible de  $0.5 \text{ mmol L}^{-1}$  de cérium est atteinte en diluant cette suspension vieillie d'au moins 1 h. Des spectres d'absorption UV sont alors tracés grâce à un spectromètre UV Shimadzu UV 2450 en plaçant la suspension d'oxalate de cérium ou les solutions de nitrate de cérium et d'acide oxalique dans des cuves en quartz. Enfin, des spectres d'excitation et d'émission ont été obtenus grâce à un fluorimètre Horiba Fluoromax-4 en utilisant des cuves en quartz sous agitation magnétique. Les données sont ensuite traitées et tracées grâce à un code Python.

### F.2 Méthode expérimentale

5 mL de chaque précurseur ont été injectés à un flux total de  $8 \text{ mL s}^{-1}$  dans un réacteur agité à l'aide d'un système stopped-flow (*section A.3*) sans hard stop. Les propriétés de luminescence du mélange réactionnel ont alors été suivies grâce à un montage en réflexion (*figure F.1*) en utilisant une sonde de luminescence (Ocean Optics). Cette sonde de luminescence est reliée à une LED émettant à 265 nm (Ocean Optics, LSM-LED, contrôlée avec une alimentation LDC-1) et à un spectrophotomètre à barrette de diode (Ocean Optics, USB4000-UV-VIS) grâce à une double fibre optique (Ocean Optics, OCF-100210 EOS-A1235773). La lumière émise par la LED et le mélange réactionnel est récupérée dans le spectromètre et les spectres de cette lumière sont enregistrés au cours du temps à l'aide du logiciel Ocean View. Un spectre est enregistré toutes les 1.5 s pendant une vingtaine de minutes. Chaque spectre est ensuite traité selon la méthode suivante :

- soustraction du bruit de fond (pris en plongeant la sonde de luminescence dans le noir et en coupant la lampe) ;
- soustraction d'une ligne de base, obtenue en traçant une droite entre les moyennes des points entourant le signal dont l'aire doit être estimée ;
- intégration en énergie sur les zones d'intérêt.

Ces traitements ont été effectués grâce à un script Python.

Dans les synthèses d'oxalate de cérium suivies par luminescence, l'intensité de la LED et du cérium diminue rapidement au cours des 10 premières secondes. Cette diminution ne provient pas d'un manque de stabilité de la LED, ni d'une évolution des ions cérium en solution après leur dilution rapide puisque des expériences d'injection d'une solution

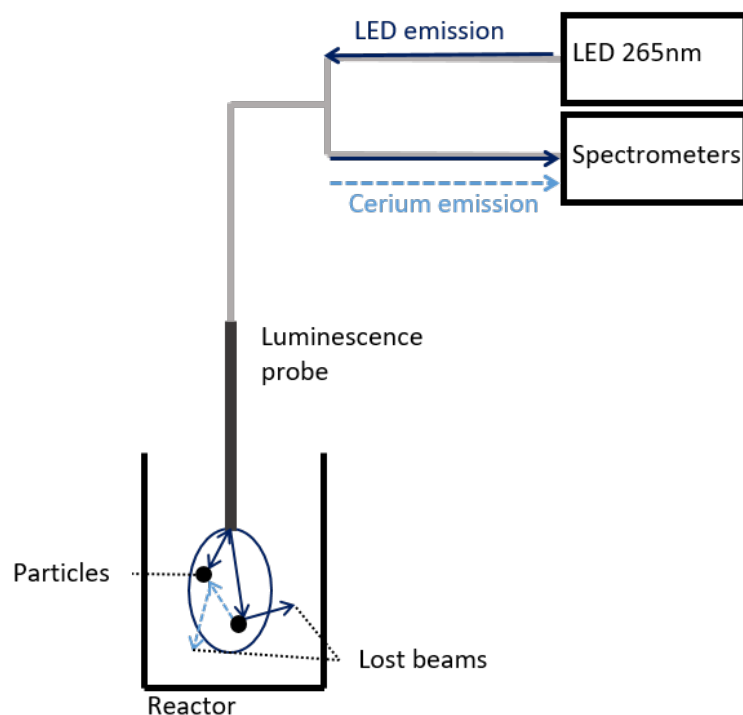


FIGURE F.1 – Schéma d'une expérience de suivi de luminescence du cérium en réflexion.

de nitrate de cérium dans le réacteur agité ont démontré que le signal de la LED tout comme celui du cérium restent bien stables sur les temps caractéristiques de la synthèse de l'oxalate de cérium, et ce dès que la sonde de luminescence est recouverte de liquide (figure F.2). La diminution de l'intensité de la LED en début de réaction a donc été attribuée à l'augmentation de la turbidité du mélange réactionnel. En effet la turbidité peut expliquer une augmentation du nombre de photons diffusés en dehors de la sonde par un nombre plus en plus grand de particules en solution (figure F.1). La perte de signal induite par l'augmentation de la turbidité n'est pas liée qu'à la cristallisation et doit être corrigée pour exploiter les évolutions de luminescence du cérium (section 3.4.1).

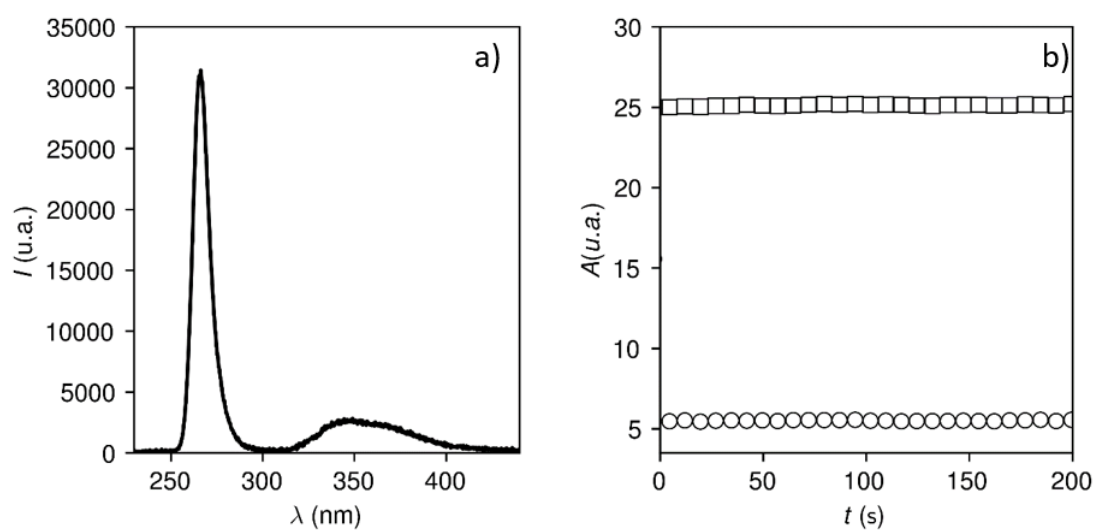


FIGURE F.2 – a) Spectre enregistré en réflexion d'une solution de nitrate de cérium 1.5 s après injection par un stopped-flow à un flux total de  $8 \text{ mL s}^{-1}$  et b) évolution temporelle de l'aire sous le signal de la LED (□) et de l'aire sous le signal du cérium (○).



## Annexe G

# Titration Calorimétrique Isotherme

### G.1 Principe

Les expériences de calorimétrie donnent accès aux énergies libres des réactions mises en jeu lors de la cristallisation. La germination suppose de former des espèces solides plus stables que les ions en solution. De l'énergie est donc théoriquement libérée par le système pendant la réaction de cristallisation. Cette énergie libérée est directement proportionnelle à la force motrice de la germination, donnée, selon la CNT, par l'équilibre du cristal en solution et par le potentiel chimique de la solution avant cristallisation. La Titration Calorimétrique Isotherme (ITC) est une technique de calorimétrie permettant de suivre l'énergie produite ou consommée par le système au cours du temps après la mise en contact de solutions réactives. Cette technique est particulièrement adaptée au suivi de la cristallisation, pouvant s'étaler sur plusieurs minutes et pouvant impliquer plusieurs phénomènes qu'il faut distinguer, comme la formation d'un intermédiaire avant la cristallisation.

Une expérience d'ITC se base sur le maintien à la même température de deux cellules de même volume et contenant le même solvant (ici, l'eau) (figure G.1). L'ITC mesure la puissance différentielle appliquée aux éléments chauffants des cellules, nécessaire pour maintenir une différence de température nulle entre les cellules de référence et d'échantillon. En dehors de toute réaction, cette puissance est la même pour les deux réservoirs. Lorsqu'une réaction a lieu dans la cellule échantillon, de la chaleur est produite et l'ITC va modifier la puissance appliquée aux éléments chauffants de la cellule échantillon pour maintenir sa température constante, modifiant ainsi la puissance différentielle mesurée par l'appareil. L'intégration de cette puissance différentielle en fonction du temps et sa normalisation par la quantité de réactif permet de remonter à l'enthalpie de la réaction.

### G.2 Méthode expérimentale

Les expériences d'ITC ont été effectuées en collaboration avec Laurent Marichal à l'ISMO (Institut des Sciences Moléculaires) de l'université d'Orsay. Dans ces expériences, les solutions de précurseurs sont préparées par dilution de solutions mères préparées 24 à 48 h en avance ( $[\text{Ce}^{3+}] = 100 \text{ mmol L}^{-1}$  et  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 150 \text{ mmol L}^{-1}$ ). La solution d'acide oxalique est chargée dans la cellule échantillon (volume injecté fixe de 280  $\mu\text{L}$ ) de l'appareil (MicroCal PEAQ-ITC, Malvern panalytical) et la solution de nitrate de cérium est chargée dans la seringue. La seringue, servant en même temps d'agitateur, est alors plongée dans la cellule échantillon et la maintien agitée. Après une période de 5 à 10 min pendant lesquels la température de la cellule d'échantillon est équilibrée avec la cellule de référence, l'injection du cérium dans l'acide oxalique débute selon le programme désiré (volume total injecté de 40  $\mu\text{L}$  en 1 à 8 injections en fonction des expériences). Pour chaque injection de cérium dans l'acide oxalique, une injection de cérium dans l'eau et une injection d'eau dans l'acide

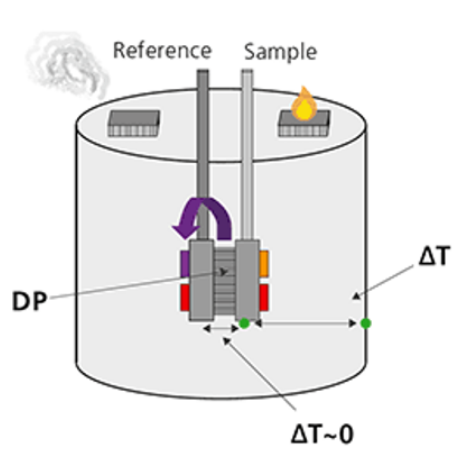


FIGURE G.1 – Schéma d'une expérience d'ITC, d'après <https://www.malvernpanalytical.com/fr/products/product-range/microcal-range/microcal-itc-range/microcal-peaq-itc>.

oxalique (avec le même programme d'injection et les mêmes concentrations) sont effectuées.

Entre chaque expérience, un programme de nettoyage automatique (prenant environ 10 min) est lancé. Après une synthèse d'oxalate de cérium, le contenu de la cellule échantillon est remplacé par une solution d'EDTA à  $\text{pH} \sim 8$  et à une concentration de  $50 \text{ mmol L}^{-1}$ , et la seringue de l'appareil est plongée dans la cellule pendant quelques minutes. La cellule échantillon est alors vidée et la procédure de nettoyage automatique est lancée. Les diagrammes de puissance différentielle en fonction du temps sont ensuite enregistrés en fichiers au format texte, puis traités avec un script Python.

### G.3 Traitement

Dans une expérience d'ITC, la puissance nécessaire pour maintenir la température de la cellule échantillon est, en théorie, constante. Néanmoins, en pratique, cette puissance peut varier à cause d'un changement dans la capacité calorifique du mélange réactionnel, ou d'un léger changement dans la température de la cellule de référence. Ce phénomène se traduit par un décalage de la ligne de base (figure G.2) qui doit être corrigé pour correctement intégrer les signaux caractéristiques. Pour ce faire, la ligne de base a été simplement modélisée par une interpolation linéaire entre les points situés avant et après le phénomène énergétique à quantifier.

L'appareil d'ITC utilisé dans cette thèse est adapté à la quantification de petites énergies. Lorsque la concentration du mélange réactionnel devient trop élevée, l'appareil n'est plus capable de maintenir la température de cellule de l'échantillon constante. Ce phénomène se traduit sur les courbes expérimentales par une saturation du signal, qui, dans certains cas, dure suffisamment longtemps pour recouvrir complètement le signal d'intérêt (figure G.3a) et fixe la concentration maximale que cette technique peut sonder. La puissance nécessaire à maintenir la cellule à une température constante pendant la réaction de cristallisation a eu un profil particulier dans certaines synthèses, avec deux à trois minimums inclus dans la bosse du signal (figure G.3b, où trois minimums sont présents entre 250 et 400 s). Le phénomène provoquant ces minimums n'a pas été résolu, mais l'intégration totale de ce signal a tout de même été attribuée à l'enthalpie de la réaction de cristallisation.



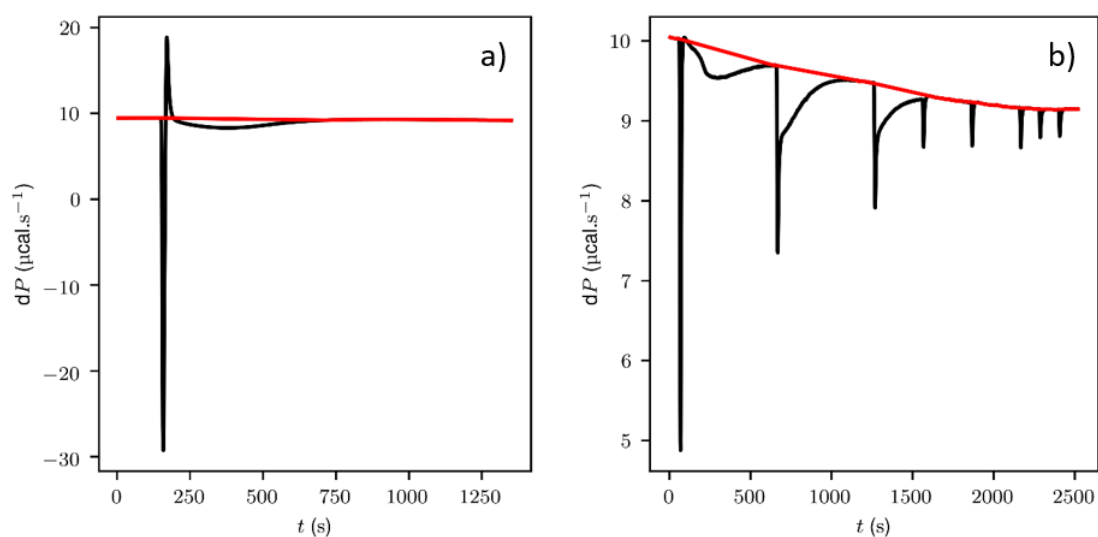


FIGURE G.2 – Diagrammes d'ITC enregistrés après l'expérience (—) et ligne de base modélisée pour cette expérience (—) a) dans un mélange réactionnel en fin d'une unique injection à  $[\text{Ce}] = 0.25 \text{ mmol L}^{-1}$  et b) dans un mélange réactionnel en fin de 6 injections à  $[\text{Ce}] = 0.17 \text{ mmol L}^{-1}$ .

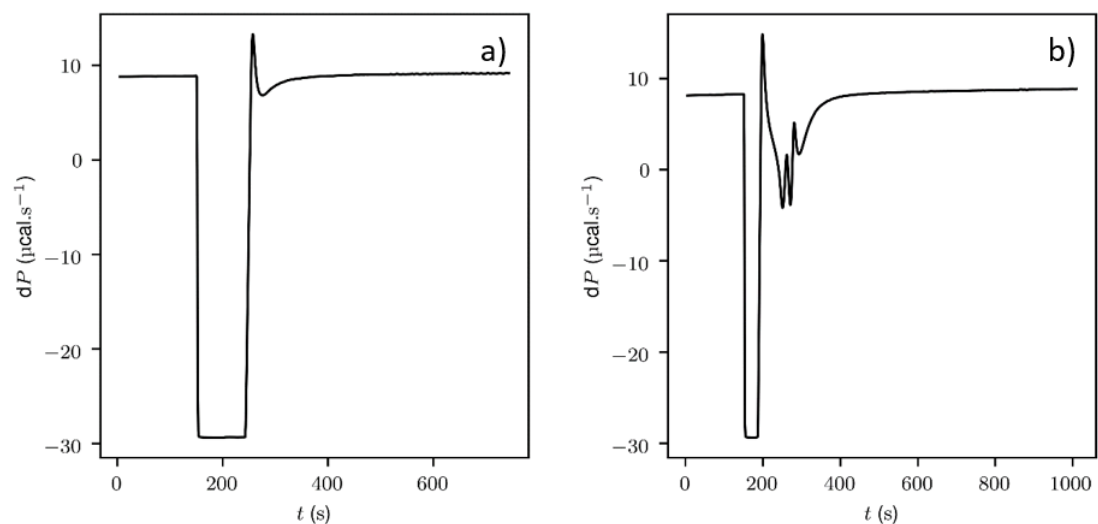


FIGURE G.3 – Diagrammes d'ITC après expérience a) dans un mélange réactionnel en fin de 6 injections à  $[\text{Ce}] = 1.67 \text{ mmol L}^{-1}$  et b) dans un mélange réactionnel en fin d'une unique injection à  $[\text{Ce}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ .





**Titre :** États intermédiaires amorphes lors de la précipitation de l'oxalate de cérium : vers un nouveau modèle

**Mots clés :** germination, diffusion X, nanoparticules

**Résumé :** La cristallisation en solution est un processus naturel et industriel extrêmement répandu mais encore mal maîtrisé. Notamment, la littérature récente a démontré que des transitoires non-cristallins sont fréquemment formés avant le cristal. Ces transitoires sont ignorés par construction dans les théories classiques de la germination, mais leur impact précis sur les procédés industriels est encore très peu discuté. Dans ce contexte, cette thèse s'intéresse à la précipitation de l'oxalate de cérium, utilisée dans les procédés de recyclage des terres rares et des actinides et pour lequel un type de transitoire non-cristallin a effectivement été documenté. Les trois conclusions essentielles de ce travail sont :

(i) il existe non pas une, mais deux phases transitoires bien distinctes et définies thermodynamiquement, à savoir des nanoparticules amorphes solides et des gouttelettes liquides riches en réactifs

(ii) les méthodes classiques d'incubation-comptage ex situ de particules macroscopiques sous-estiment de plusieurs ordres de grandeur les cinétiques de germination réelles (flux). Des méthodes in situ capables de distinguer aussi les transitoires non cristallins donnent une bien meilleure estimation

(iii) la sursaturation calculée à partir de la solubilité du cristal n'est pas un bon indicateur de la cinétique de germination. Il faut tenir compte non seulement de la solubilité des deux phases transitoires, mais aussi de la cinétique de transfert à l'interface transitoire/cristal.

Nous proposons enfin des pistes de réflexion reliant une meilleure compréhension de la thermodynamique des transitoires, parfois en-deçà de 250ms, à un meilleur contrôle des procédés de cristallisation, non seulement pour l'oxalate de cérium, mais aussi pour d'autres oxalates de terres rares.

**Title :** Amorphous intermediate states during the precipitation of cerium oxalate : towards a new model

**Keywords :** nucleation, X-ray scattering, nanoparticles

**Abstract :** Crystallization in solution is an extremely widespread natural and industrial process, which remains poorly mastered. In particular, recent literature has demonstrated that non-crystalline transient states frequently form before the crystal. These transient states are overlooked by construction by classical nucleation theories, but their precise impact on industrial processes is still very little discussed. In this context, this thesis focuses on the precipitation of cerium oxalate, used in the recycling processes of rare earths and actinides, and for which a type of non-crystalline transient has indeed been reported. The three main conclusions of this work are :

(i) there is not one, but two well distinct and thermodynamically defined transitional phases, namely solid amorphous nanoparticles and reactant-rich li-

quid droplets

(ii) classical methods of ex situ incubation-counting of macroscopic particles underestimate the actual nucleation kinetics by several orders of magnitude. In situ methods that also resolve non-crystalline particles give a much better estimate

(iii) supersaturation calculated from the solubility of crystals is not a good indicator of the kinetics of nucleation. It is necessary to take into account not only the solubility of the two transient phases, but also the kinetics of transfer to the transient/crystal interface.

Finally, we propose lines of thought linking a better understanding of the thermodynamics of transient phases, sometimes below 250ms, to a better control of crystallization processes, not only for cerium oxalate, but also for other rare earth oxalates