

## Systèmes nanostructurés à base de dioxydes de cérium M-CeO<sub>2-δ</sub> pour capteurs gaz.

S. SAITZEK, S. VILLAIN, Ch LEROUX, J-R. GAVARRI, G. NOLIBE \*

Laboratoire L2MP, Université de TOULON et du VAR, Bât R, BP 132, 83957 LA GARDE

\*Société CESIGMA, Brignoles

L'industrie des capteurs connaît depuis ces dernières années un nouvel essor avec le développement des nanomatériaux. La réduction de taille des particules permet la miniaturisation en ouvrant la voie de la technologie des micro-capteurs et l'augmentation des propriétés catalytiques par un accroissement de l'aire spécifique. L'oxyde de cérium est un matériau aujourd'hui très étudié parce qu'il présente l'avantage de catalyser à la fois les réactions d'oxydation et de réduction. De plus, il est utilisé dans deux procédés catalytiques les plus importants du point de vue économique et du tonnage : la catalyse «trois-voies» (TWC) et le craquage catalytique des fluides en pétrochimie (FCC). Il a déjà été montré que les poudres d'oxydes de cérium nanostructurées sont plus sensibles que les poudres de CeO<sub>2</sub> commerciales en présence de mélanges de type air-CO ou air-CH<sub>4</sub>. En dopant le dioxyde de cérium avec différents éléments (Cu, Fe, Mn, ...) la sélectivité par rapport à certains gaz devrait être augmentée.

Cette étude propose, dans un premier temps, d'étudier la synthèse le l'oxyde de cérium dopé ou non sous forme nanométrique. Pour cela, Nous avons envisagé deux méthodes d'élaboration : la voie « sol-gel » et « la pulvérisation à basse température (PBT) ». Pour la première méthode, nous étudierons l'influence des précurseurs (oxalate et acétate) et du solvant (H<sub>2</sub>O et éthanol) sur l'aspect micro-structural des oxydes.

La caractérisation des différentes poudres est réalisée par diffraction de rayons X et par microscopies électroniques. Premièrement, l'analyse des profils de raies sur les diagrammes RX permet de déterminer une taille moyenne des cristallites, ainsi que les paramètres de maille. La figure 1 montre le diagramme de diffraction de rayons X de l'oxyde de cérium, obtenu par les voies « sol-gel » et « pulvérisation à basse température ».

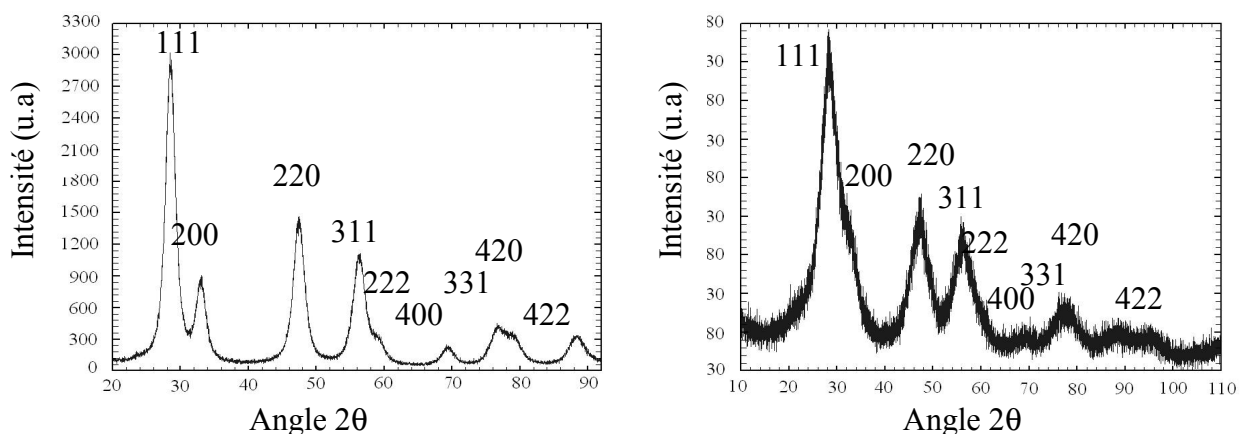


Figure 1 : Diagrammes de diffraction de rayons X de l'oxyde de cérium pur ; A droite, CeO<sub>2</sub> obtenu par LTP ; A gauche, CeO<sub>2</sub> obtenu par « sol-gel ».

Grâce à ces deux diagrammes de diffraction, nous avons déduit une taille moyenne des cristallites en appliquant la formule de Scherrer. Celle-ci est de  $4,5 \pm 0,5$  nm pour la méthode « sol-gel » et de  $1,9 \pm 0,5$  nm pour la méthode dérivée du « freeze drying ». Cette faible

dimension des cristallites est particulièrement intéressante dans l'optique d'une amélioration de l'effet catalytique.

Deuxièmement, la microscopie électronique couplée à l'analyse EDS, nous permet de déterminer des informations sur la distribution de l'élément dopant au sein du matériau et sur l'aspect morphologique des oxydes. Nous utilisons deux techniques de microscopie : la microscopie électronique à balayage (MEB) qui permet de faire des analyses X globales, avec une taille de sonde allant de 100  $\mu\text{m}$  à 10  $\mu\text{m}$ , et la microscopie électronique en transmission (MET) qui permet de réaliser des microanalyses X sur de plus petites zones de l'ordre de 0,3  $\mu\text{m}$ . Cette dernière technique de microscopie donne également une information sur l'aspect morphologique des agglomérats de particules. La figure 2 montre l'aspect « à grande échelle » des agglomérats par imagerie MEB et la figure 3 montre, de manière plus fine, la morphologie des agglomérats par imagerie MET.

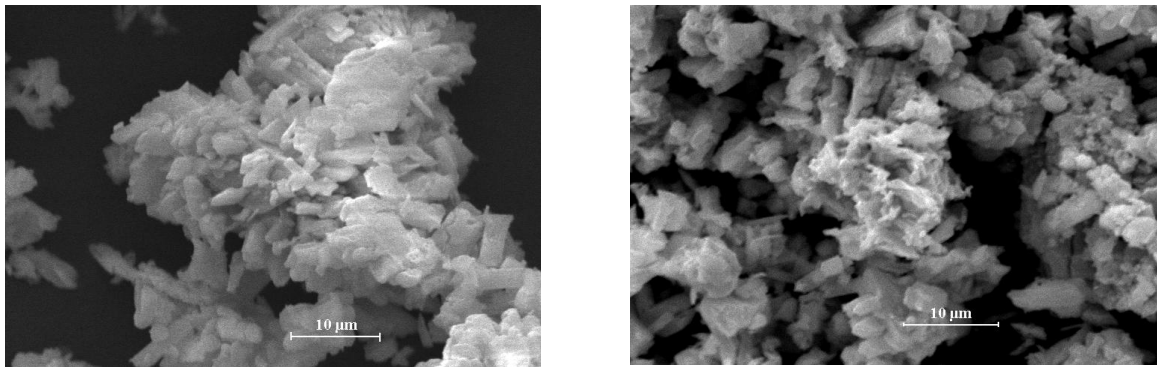


Figure 2 : Imagerie MEB de nanopoudre de  $\text{CeO}_2$  dopé obtenu par « sol-gel ». : A gauche, dopage au Cuivre (10% atomique) ; A droite, dopage au fer (10% atomique).

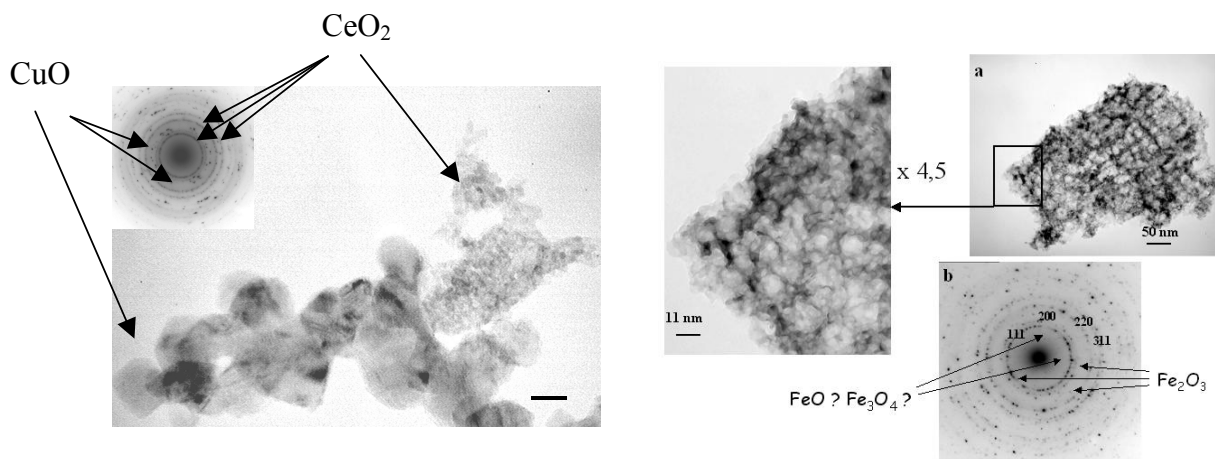


Figure 3 : Imagerie MET de nanopoudre de  $\text{CeO}_2$  dopé obtenu par « sol-gel ». : A gauche, dopage au Cuivre (10% atomique) ; A droite, dopage au fer (10% atomique).

Pour finir, le but à terme sera d'utiliser ces oxydes pour la réalisation de capteurs gaz. Nous sommes actuellement en train de développer les premiers tests catalytiques. Ceux-ci seront réalisés par spectrométrie infrarouge des gaz émis et par mesures électriques. La partie traitement du signal sera réalisée par la société CESIGMA partenaire du projet scientifique.