

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Institut PRISME

THÈSE présentée par :
Laurianne TRUFFAULT

soutenue le : **08 décembre 2010**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline : Sciences des Matériaux

**Synthèse et caractérisation de
nanoparticules à base d'oxydes de cérium et
de fer pour la filtration des UV dans les
produits solaires**

THÈSE dirigée par :

Lévi ALLAM

Professeur, Université d'Orléans

Thierry DEVERS

Maître de Conférences HDR, Université d'Orléans

Konstantin KONSTANTINOV

Docteur, Université de Wollongong

RAPPORTEURS :

Laurence COIFFARD

Professeur, Université de Nantes

Oscar AWITOR

Professeur, Université d'Auvergne

JURY

Chantal LEBORGNE

Professeur, Université d'Orléans, Présidente du

jury

Lévi ALLAM

Professeur, Université d'Orléans

Thierry DEVERS

Maître de Conférences HDR, Université d'Orléans

Laurence COIFFARD

Professeur, Université de Nantes

Oscar Komla AWITOR

Professeur, Université d'Auvergne

Chantal LEBORGNE

Professeur, Université d'Orléans

Gérard REDZINIAK

Docteur, Laboratoires Dermatologiques Uriage

Konstantin KONSTANTINOV

Docteur, Université de Wollongong

Sharon NIGHTINGALE

Professeur, Université de Wollongong

Francesca FERNANDEZ

Docteur, Université de Wollongong

A ma grand-mère
A mes parents

Remerciements

Ce travail de thèse est le fruit d'une cotutelle entre l'Université d'Orléans et l'Université de Wollongong (Australie, NSW). Cette thèse a donc été réalisée au sein de deux laboratoires : l'Institut Pluridisciplinaire de Recherche en Ingénierie des Systèmes, Mécanique et Energétique (PRISME) de l'Université d'Orléans et l'Institute for Superconducting & Electronical Materials (ISEM). Je tiens donc à remercier Prof. Shi Xue Dou pour m'avoir accueillie et soutenue financièrement au sein de ISEM.

J'aimerais adresser mes remerciements à l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail :

- Mme Chantal Leborgne, Professeur à l'Université d'Orléans, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury.
- Mme Laurence Coiffard, Professeur à l'Université de Nantes, et M. Oscar Komla Awitor, Professeur à l'Université d'Auvergne, pour avoir accepté de rapporter ce travail de thèse. Je les remercie de l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.
- M. Lévi Allam, Professeur à l'Université d'Orléans et Directeur de l'IUT de Chartres. Je le remercie de m'avoir accueillie au sein de l'IUT de Chartres.
- M. Thierry Devers, Maître de conférences HDR à l'IUT de Chartres et co-encadrant de ce travail de thèse. Je tenais à le remercier pour m'avoir fait confiance, avoir cru en moi ainsi que pour son enthousiasme et ses idées originales et innovantes.
- M. Konstantin Konstantinov, Maître de conférences à l'Université de Wollongong et co-encadrant de ce travail de thèse. Je tenais à le remercier pour sa grande gentillesse, son soutien moral pendant les moments parfois difficiles de mon expatriation mais également pour le nouvel élan qu'il a su apporter à ce travail. Merci également pour ses nombreux conseils tant au niveau scientifique que rédactionnel.
- M. Gérard Redziniak, Président de la Société Française de Cosmétologie et Directeur Recherche et Innovation des Laboratoires Dermatologiques Uriage. Je tenais à le remercier pour les contacts industriels qu'il nous a permis d'établir ainsi que pour ses encouragements.
- Mme Francesca Fernandez, Chercheur associée à l'Université de Wollongong.

Du côté français, je tenais à remercier chaleureusement tous mes collègues de l'Institut PRISME du site de Chartres : Jean-Philippe Blondeau, Olivier Véron, Ouafae Bennis, Nadine

Sageot, Florence Catherin, Ziad Daher. Un merci particulier à Valérie Harel, Responsable de la plate-forme technologique de Chartres durant mes deux premières années de thèse, pour m'avoir guidée lors de ma première année et m'avoir transmis (une partie de) son savoir-faire et de ses connaissances en diffraction des rayons X. Je tenais également à remercier tout particulièrement Tri Ta-Minh, ATER à l'IUT de Chartres durant ma seconde année de thèse, pour son aide précieuse concernant la partie spectroscopie UV-visible. Je n'oublie pas non plus de remercier Cyriaque Simmonard, Chercheur associé à l'Institut PRISME, pour les nombreuses heures passées à mes côtés à synthétiser des poudres, pour son aide en chimie et pour la relecture des chapitres de cette thèse. Un grand merci à Caroline Andreazza, Maître de conférences HDR à l'Université d'Orléans et à Dominique Jalabert pour les caractérisations en microscopie électronique en transmission.

La partie cosmétologie de cette thèse s'est déroulée au Laboratoire de Pharmacie Industrielle et de Cosmétologie (LPIC) de l'Université de Nantes. Je tiens donc à remercier de nouveau Laurence Coiffard, Professeur à l'Université de Nantes et toute son équipe, Céline Couteau, Maître de conférences HDR à l'Université de Nantes, Benjamin Choquet, mon « homologue » (devenu Docteur depuis !) au LPIC, et Eva Paparis, technicienne, pour m'avoir permis de réaliser ces manipulations et par la même ouvert les portes du monde de la cosmétologie qui me passionne tant. Toujours dans le domaine de la cosmétologie, j'aimerais également remercier Luc Lefeuvre, Directeur R&D des Laboratoires Dermatologiques Uriage, pour notre précieuse collaboration et ses compétences dans le domaine du solaire. J'en profite aussi pour remercier Hasina Rakotomanga pour les émulsions formulées et pour sa disponibilité.

Du côté australien, j'aimerais remercier mes collègues de ISEM et de l'Université de Wollongong pour leur aide aux niveaux expérimental et scientifique. Je pense aux Dr. Ivan Nervirkovets et David Wexler, respectivement pour les manipulations XPS et MET, au Prof. Xiaolin Wang pour son aide sur le plan théorique, à Yi Du pour sa formation au logiciel Rietica, à Darren Attard pour les images MEB à effet de champ. Mes remerciements s'adressent également à mes collègues doctorants ou Post-Doc : Maryam, Sima, Kiak, Fargol,...et j'en oublie certainement, pour leurs sympathie, bonne humeur et encouragements. Et parce que mon expérience en Australie est autant professionnelle qu'humaine, j'adresse un immense merci aux amis de toutes nationalités que j'ai rencontrés à l'autre bout du monde. Ils ont contribué à rendre mon expérience australienne aussi extraordinaire qu'inoubliable. Je pense à Géraldine, Florent, Ricardo, Clément, Candice, Yoona, Yuya,...pour l'ambiance

festive qu'ils ont parfois su apporter à mon séjour, mes colocataires géniaux de l'unit 155: Jim, Ali (oui, oui, je peux te considérer comme l'un de mes colocataires) et Cliff.

Je n'oublie pas non plus de remercier mes amis français de plus longue date. Je pense particulièrement à Caroline (spéciale dédicace), Stéphanie et Baptiste. Bien que trop rares à mon goût, les moments passés ensemble durant ces trois années de thèse m'ont été chers. J'espère que notre amitié durera aussi longtemps que possible...

Je ne pourrais clore cette partie sans remercier ma famille, plus précisément ma grand-mère, mes parents et ma sœur (oui, oui, Nathalie un peu aussi !) pour leur soutien moral et financier depuis toujours. Je leur dois tant.

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	7
<i>Chapitre I : Etat de l'art</i>	9
I. Le rayonnement UV et ses conséquences sur le corps humain	12
II. Les filtres UV utilisés dans les produits de protection solaire	13
<i>II.1 Les filtres UV organiques</i>	13
II.1.1 Mécanisme d'atténuation des UV	14
II.1.2 Inconvénients des filtres UV organiques	14
<i>II.2 Les filtres UV inorganiques</i>	15
II.2.1 Mécanisme d'atténuation des UV	15
II.2.2 La photoréactivité des filtres UV inorganiques	18
II.2.2.1 Principe de la photocatalyse	18
II.2.2.2 Activité photocatalytique de filtres UV inorganiques utilisés dans les produits de protection solaire	20
II.2.3 Propriétés et caractéristiques idéales d'un filtre UV inorganique	20
<i>II.3 Réglementation des filtres UV et des produits solaires</i>	21
III. A la recherche de nouveaux filtres UV inorganiques	22
<i>III.1 Le dioxyde de cérium CeO_2</i>	22
III.1.1 Généralités sur l'élément cérium	22
III.1.2 Structure cristalline du dioxyde de cérium	22
III.1.3 Propriétés optiques d'absorption du CeO_2 dans l'UV	23
III.1.4 Application du CeO_2 au domaine cosmétique	26
III.1.4.1 Activité photocatalytique du CeO_2 pur ou dopé	26
III.1.4.2 Activité catalytique du CeO_2 et moyens employés pour la réduire	27
<i>III.2 L'oxyde de fer (III) phase α, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$</i>	30
III.2.1 Généralités sur le fer	30
III.2.2 Structure cristalline de l'hématite	30
III.2.3 Propriétés optiques d'absorption de l'hématite dans l'UV et le visible	30
III.2.4 Application de l'hématite au domaine cosmétique	33
III.2.4.1 Potentiel de l'hématite en tant que filtre UV	33
III.2.4.2 Activité photocatalytique de l'hématite	34
<i>III.3 Conclusion partielle</i>	34
IV. Méthodes de synthèse des oxydes de cérium et de fer nanométrique sous forme pulvérulente et influence des paramètres de synthèse sur la taille et la forme des particules	35
<i>IV.1 Les méthodes chimiques</i>	35
IV.1.1 La méthode sol-gel	35
IV.1.1.1 Application au CeO_2	35
IV.1.1.2 Application à $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	35
IV.1.2 La synthèse hydrothermale	36
IV.1.2.1 Application au CeO_2	36
IV.1.2.2 Application à $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	37
IV.1.3 La méthode de la co-précipitation	37
IV.1.3.1 Application au CeO_2	38

IV.1.3.1.1 Effet du pH sur la taille et la forme des particules	39
IV.1.3.1.2 Effet de l'atmosphère de la réaction sur la taille et la forme des particules	39
IV.1.3.1.3 Effet de la température de réaction sur la taille et la forme des particules	40
IV.1.3.2 Application à α -Fe ₂ O ₃	40
IV.2 Méthode physique	40
IV.3 Conclusion	42
Références	43
<u>Chapitre II : Démarche expérimentale : techniques de caractérisation et méthodes</u>	<u>47</u>
I. Diffraction des rayons X (DRX)	50
I.1 Principe	50
I.2 Conditions expérimentales	50
I.3 Extraction des informations	51
I.3.1 Estimation du paramètre de maille	51
I.3.2 Estimation de la taille moyenne des cristallites	52
II. Microscopie électronique	53
II.1 Microscope électronique à balayage (MEB)	53
II.1.1 Principe	53
II.1.2 Conditions expérimentales	54
II.2 Microscope électronique en transmission (MET)	55
II.2.1 Principe	55
II.2.2 Conditions expérimentales	56
II.2.3 Extraction des informations	57
II.2.3.1 Granulométrie	57
II.2.3.2 Estimation des distances inter-réticulaires dhkl sur un diagramme de diffraction électronique	57
III. Analyse thermique	57
III.1 Principe	57
III.2 Conditions expérimentales	58
IV. Mesure de surface spécifique	58
IV.1 Principe	58
IV.2 Conditions expérimentales	59
V. Spectroscopie vibrationnelle	59
V.1 Spectroscopie d'absorption IR	59
V.1.1 Principe	59
V.1.2 Conditions expérimentales	60
V.2 Spectroscopie de diffusion Raman	60
V.2.1 Principe	60
V.2.2 Conditions expérimentales	62
VI. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	62
VI.1 Principe	62
VI.2 Conditions expérimentales	63

VII. Spectroscopie d'absorption UV-visible	63
<i>VII.1 Principe</i>	63
<i>VII.2 Conditions expérimentales</i>	63
<i>VII.3 Extraction des informations</i>	65
VII.3.1 Détermination du coefficient d'extinction molaire	65
VII.3.2 Estimation de la valeur de bande interdite	65
VIII. Mesure de l'activité photocatalytique	65
<i>VIII.1 Principe</i>	65
<i>VIII.2 Conditions expérimentales</i>	66
IX. Mesure de l'efficacité anti-solaire des échantillons incorporés en émulsion	66
<i>IX.1 Pré-requis</i>	66
IX.1.1 Définition des facteurs déterminant l'efficacité anti-solaire d'un produit solaire	66
IX.1.2 Méthodes employées pour la détermination des SPF et FP-UVA	67
IX.1.3 Recommandations de la Commission Européenne	69
<i>IX.2 Conditions expérimentales</i>	70
IX.2.1 Etape préliminaire : mise en émulsion des échantillons	70
IX.2.2 Etalement des émulsions sur des plaques de polyméthylthacrylate (PMMA)	72
IX.2.3 Détermination du SPF et du FP-UVA	73
IX.2.3.1 Matériel	73
IX.2.3.2 Protocole de mesure	73
IX.2.3.3 Extraction des informations	73
IX.2.4 Détermination de la photostabilité des échantillons en émulsion	75
IX.2.5 Détermination de la résistance à l'eau des produits de protection solaire	75
Références	77
 <u>Chapitre III : Synthèse et caractérisation de nanoparticules de CeO₂ pur et dopé au calcium par co-précipitation et spray-pyrolyse</u>	 79
I. Elaboration de CeO₂ pur et dopé au calcium par co-précipitation	82
<i>I.1 Elaboration de CeO₂ pur</i>	82
I.1.1 Protocole de synthèse	82
I.1.2 Analyse thermique du précurseur	83
I.1.3 Optimisation de la température de calcination de l'échantillon précurseur	84
I.1.4 Comparaison structurale entre l'échantillon précurseur et l'échantillon calciné sous air à 500 °C pendant 6 h.	87
I.1.4.1 Diffraction des rayons X	87
I.1.4.2 Spectroscopie IR à transformée de Fourier	89
<i>I.2 Synthèse et caractérisation de CeO₂ dopé au calcium (0 – 50 %)</i>	90
I.2.1 Diffraction des rayons X : détermination des phases, paramètres de maille et tailles moyennes de cristallites	91
I.2.2 Spectroscopie à dispersion d'énergie : détermination des concentrations relatives en calcium	94
I.2.3 Microscopie électronique	95
I.2.3.1 Microscopie électronique à balayage	95
I.2.3.2 Microscopie électronique en transmission : détermination de la forme et de la taille des grains et diffraction électronique en aire sélectionnée	96

I.2.3.2.1 Imagerie classique : étude granulométrique	96
I.2.3.2.2 Diffraction électronique en aire sélectionnée	97
I.2.4 Mesure de surface spécifique	98
I.2.5 Spectroscopie d'absorption UV/visible : détermination des coefficients d'extinction molaires et des valeurs de bande interdite	99
I.2.6 Tests d'activité photocatalytique	103
I.2.7 Détermination de l'efficacité anti-solaire de nos échantillons : SPF et FP-UVA in vitro	105
I.2.7.1 Performances des échantillons de CeO ₂ pur et dopé au calcium en tant que seuls composés actifs en émulsion	105
I.2.7.2 Performances des émulsions réalisées à partir de l'échantillon de CeO ₂ dopé à 10 % au calcium en association avec d'autres filtres UV	108
I.2.7.2.1 Association du CeO ₂ dopé à 10 % au calcium avec des filtres organiques (octyldiméthyl PABA et anisotriazine)	109
I.2.7.2.2 Association du CeO ₂ dopé à 10 % au calcium avec un filtre inorganique.	111
I.3 Conclusion	112

II. Elaboration et caractérisation de CeO₂ pur et dopé au calcium (10 %) par spray-pyrolyse

II.1 Synthèse de CeO ₂ pur : détermination de la température optimale de synthèse	114
II.2 Synthèse de CeO ₂ dopé au calcium	115
II.2.1 Voie nitrates	115
II.2.1.1 Diffraction des rayons X et mesure de surface spécifique	115
II.2.1.2 Microscopie électronique à balayage	116
II.2.2 Voie acétates	117
II.2.2.1 Diffraction des rayons X et mesure de surface spécifique	117
II.2.2.2 Microscopie électronique à balayage	118
II.2.3 Choix d'une voie pour la synthèse de CeO ₂ dopé au calcium à incorporer en émulsion	120
II.3 Performances anti-solaires des échantillons en émulsion : tests SPF et FP-UVA in vitro	120
II.3.1 Détermination des SPF et FP-UVA	120
II.3.2 Photostabilité et résistance à l'eau	122

Conclusion générale du chapitre III

Références

Chapitre IV : Synthèse et caractérisation de nanoparticules de CeO₂ dopé au fer par co-précipitation

I. Optimisation des conditions de synthèse : influence de l'ajout d'oxydant après précipitation sur la structure et la taille de CeO ₂ dopé à 10 % au fer	127
I.1 Elaboration de CeO ₂ dopé à 10 % au fer avec et sans H ₂ O ₂	128
I.2 Caractérisation structurale et mesure de surface spécifique des échantillons	128
I.2.1 Echantillons précurseurs (étuvés)	128
I.2.2 Echantillons calcinés	129

II. Elaboration et caractérisation de CeO₂ dopé au fer (0 - 30 %) : influence de l'atmosphère de calcination

<i>II.1 Elaboration</i>	130
<i>II.2 Caractérisation des échantillons précurseurs</i>	132
II.2.1 Diffraction des rayons X : détermination des phases en présence	132
II.2.2 Analyse thermique de l'échantillon précurseur dopé à 10 % au fer	133
<i>II.3 Caractérisation des échantillons calcinés</i>	134
II.3.1 Spectroscopie à dispersion d'énergie : concentration molaire relative en fer.	134
II.3.2 Diffraction des rayons X : phases, paramètre de maille, taille moyenne des cristallites et masse volumique de la phase CeO ₂ .	135
II.3.2.1 Exploitation des résultats issus des affinements Rietveld	138
II.3.2.2 Estimation de la taille moyenne des cristallites par la formule de Scherrer	141
II.3.3 Microscopie électronique en transmission	142
II.3.4 Mesure de surfaces spécifiques	143
II.3.5 Micro-spectroscopie de diffusion Raman : mise en évidence de la présence de lacunes en oxygène au sein de la maille et effet du dopage sur la bande Ce-O8	144
II.3.5.1 Etude globale des spectres Raman des échantillons purs et dopés	144
II.3.5.2 Etude du pic Ce-O8 (position et largeur à mi-hauteur)	147
II.3.6 Spectroscopie de photoélectrons X : effet du dopage au fer et de l'atmosphère sur le rapport Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺	149
II.3.7 Spectroscopie d'absorption UV-visible : coefficients d'extinction molaire, évolution de l'énergie de la bande interdite	153
II.3.8 Tests d'activité photocatalytique	160
II.3.9 Tests SPF/FP-UVA in vitro	161

Conclusion générale du chapitre IV 162

Références 163

Chapitre V : Synthèse et caractérisation de nanoparticules d'oxydes de fer comme potentiels filtres UV inorganiques 165

I. Etude préliminaire du potentiel anti-solaire de l'hématite	168
<i>I.1 Synthèse d'hématite par co-précipitation à partir de chlorure de fer (II) et (III)</i>	168
<i>I.2 Diffraction des rayons X</i>	169
<i>I.3 Performances des échantillons en émulsion solaire</i>	170
I.3.1 Détermination des SPF et FP-UVA	170
I.3.2 Photostabilité	171

II. Synthèse et caractérisation d'hématite à partir de sulfate de fer (III) : influence de la taille des particules sur les propriétés optiques 171

<i>II.1 Elaboration</i>	171
<i>II.2 Analyse thermique de l'échantillon précurseur</i>	173
<i>II.3 Diffraction des rayons X et mesure de surfaces spécifiques</i>	174
<i>II.4 Microscopies électroniques</i>	177
II.4.1 Microscopie électronique à balayage à émission de champ	177
II.4.2 Microscopie électronique en transmission	178
<i>II.5 Spectroscopie de diffusion Raman</i>	179
<i>II.6 Spectroscopie d'absorption UV-visible</i>	180
<i>II.7 Tests SPF et FP-UVA in vitro : performances anti-solaires en émulsion</i>	183
II.7.1 Détermination des SPF et FP-UVA	183
II.7.2 Photostabilité et résistance à l'eau	184

Conclusion	185
Références	187
<i>Conclusion générale et perspectives</i>	<i>189</i>

Introduction générale

En France, l'incidence du mélanome, forme la plus dangereuse du cancer de la peau a plus que triplé entre 1985 et 2005. Ce phénomène est le résultat d'une surexposition au rayonnement UV dont les conséquences sont particulièrement néfastes pour la peau. Si le potentiel carcinogène des UVB (290 - 320 nm) a depuis longtemps été démontré, celui des UVA (320 - 400 nm) a longtemps été ignoré. Désormais, il est pourtant établi que l'ensemble des UVB et UVA courts (320 - 340 nm) est responsable des cancers cutanés.

Lorsque l'exposition aux UV ne peut être évitée, plusieurs moyens permettent de se protéger de ces derniers. L'emploi de produits de protection solaire à hauts indices de protection est l'un d'entre eux. Les produits solaires sont composés d'ingrédients actifs appelés filtres UV. On distingue généralement les filtres UV organiques des filtres UV inorganiques. Ces derniers rentrent de plus en plus souvent dans la composition des produits solaires car ils sont efficaces et généralement mieux tolérés que les filtres UV organiques. Le dioxyde de titane TiO_2 et l'oxyde de zinc ZnO sont les principaux oxydes utilisés en tant que filtres UV inorganiques. Pour des raisons d'esthétisme et d'efficacité, ces matériaux sont actuellement employés à l'état nanométrique. A cette taille, ils filtrent les UV principalement par les phénomènes d'absorption et de diffusion. L'absorption de photons UV peut conduire à la photocatalyse, phénomène générateur de radicaux libres agressifs pour les composés organiques. L'oxyde de zinc et le dioxyde de titane plus particulièrement, sont sujets à la photocatalyse. Dans ce contexte, la recherche de nouveaux filtres UV inorganiques particulièrement efficaces dans le domaine des UVA et non photoréactifs constitue un axe d'étude d'intérêt.

Deux matériaux ont été étudiés pour répondre à ce sujet : le dioxyde de cérium (CeO_2) et l'oxyde de fer (III) de phase α ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Avec des valeurs de bande interdite respectives de 3,2 eV et 2,2 eV, le dioxyde de cérium et l'oxyde de fer (III) sont capables d'absorber les UV et seraient moins photocatalytiques que le TiO_2 . Plusieurs études ont montré le potentiel de ces oxydes purs ou dopés en tant que filtres UV inorganiques. Cependant, rares sont celles allant jusqu'à la formulation de produits solaires à partir de ces oxydes, puis aux tests de performances anti-solaires. Notre travail de thèse a consisté à étudier les oxydes choisis, de leur synthèse jusqu'aux tests de performances anti-solaires. Les travaux présentés dans cette thèse se situent donc au croisement de plusieurs disciplines que sont la science des matériaux et la cosmétologie.

Ce manuscrit s'articule autour de cinq parties. La première partie est un état de l'art. Celui-ci situe le contexte de l'étude puis présente les deux matériaux choisis avant d'évoquer les méthodes de synthèse envisageables. La seconde partie s'attache à expliquer la démarche expérimentale suivie durant la thèse. Les techniques de caractérisation employées ainsi que les conditions expérimentales y sont présentées. Les trois parties suivantes concernent la synthèse, la caractérisation puis les tests de performances anti-solaires du CeO_2 pur et dopé au calcium, du CeO_2 dopé au fer et de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Chapitre I : Etat de l'art

Ce chapitre s'articule autour de quatre parties. La première partie situe le rayonnement UV dans le spectre solaire et rappelle succinctement leurs dangers pour la peau humaine. La seconde partie s'intéresse aux filtres UV actuellement utilisés dans les produits de protection solaire. La troisième partie présente les deux oxydes métalliques que nous avons choisis d'étudier dans le cadre de l'étude. Finalement, la dernière partie considère les méthodes potentielles permettant leur synthèse

Sommaire du chapitre I

I. Le rayonnement UV et ses conséquences sur le corps humain.....	12
II. Les filtres UV utilisés dans les produits de protection solaire	13
II.1 Les filtres UV organiques	13
II.1.1 Mécanisme d'atténuation des UV.....	14
II.1.2 Inconvénients des filtres UV organiques.....	14
II.2 Les filtres UV inorganiques.....	15
II.2.1 Mécanisme d'atténuation des UV.....	15
II.2.2 La photoréactivité des filtres UV inorganiques	18
II.2.2.1 Principe de la photocatalyse	18
II.2.2.2 Activité photocatalytique de filtres UV inorganiques utilisés dans les produits de protection solaire	20
II.2.3 Propriétés et caractéristiques idéales d'un filtre UV inorganique	20
II.3 Réglementation des filtres UV et des produits solaires.....	21
III. A la recherche de nouveaux filtres UV inorganiques.....	22
III.1 Le dioxyde de cérium CeO_2	22
III.1.1 Généralités sur l'élément cérium.....	22
III.1.2 Structure cristalline du dioxyde de cérium.....	22
III.1.3 Propriétés optiques d'absorption du CeO_2 dans l'UV.....	23
III.1.4 Application du CeO_2 au domaine cosmétique.....	26
III.1.4.1 Activité photocatalytique du CeO_2 pur ou dopé.....	26
III.1.4.2 Activité catalytique du CeO_2 et moyens employés pour la réduire.....	27
III.2 L'oxyde de fer (III) phase α , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	30
III.2.1 Généralités sur le fer	30
III.2.2 Structure cristalline de l'hématite.....	30
III.2.3 Propriétés optiques d'absorption de l'hématite dans l'UV et le visible	30
III.2.4 Application de l'hématite au domaine cosmétique	33
III.2.4.1 Potentiel de l'hématite en tant que filtre UV.....	33
III.2.4.2 Activité photocatalytique de l'hématite	34
III.3 Conclusion partielle	34
IV. Méthodes de synthèse des oxydes de cérium et de fer nanométrique sous forme pulvérulente et influence des paramètres de synthèse sur la taille et la forme des particules	35
IV.1 Les méthodes chimiques	35
IV.1.1 La méthode sol-gel.....	35
IV.1.1.1 Application au CeO_2	35
IV.1.1.2 Application à $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	35
IV.1.2 La synthèse hydrothermale	36
IV.1.2.1 Application au CeO_2	36
IV.1.2.2 Application à $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	37
IV.1.3 La méthode de la co-précipitation.....	37
IV.1.3.1 Application au CeO_2	38
IV.1.3.1.1 Effet du pH sur la taille et la forme des particules.....	39

IV.1.3.1.2 Effet de l'atmosphère de la réaction sur la taille et la forme des particules	39
IV.1.3.1.3 Effet de la température de réaction sur la taille et la forme des particules	40
IV.1.3.2 Application à α -Fe ₂ O ₃	40
IV.2 Méthode physique	40
IV.3 Conclusion	42
Références	43

I. Le rayonnement UV et ses conséquences sur le corps humain

Le rayonnement ultraviolet (UV) concerne la partie du spectre solaire dont la gamme de longueurs d'onde est comprise entre 10 et 400 nm. Les UV ne représentent que 8,3 % de l'irradiance totale solaire, alors que la partie visible représente 38,9 % et les infrarouges (IR), 52,8 % [1]. Les UV peuvent être divisés en 4 parties présentant différentes caractéristiques :

- les UV du vide (VUV) ont des longueurs d'onde comprises entre 10 et 100 nm.
- Les UVC ont des longueurs d'onde comprises entre 100 et 290 nm.
- Les UVB ont des longueurs d'onde comprises entre 290 et 320 nm. Ils représentent environ 1,5 % du rayonnement solaire total [2].
- Les UVA ont des longueurs d'onde comprises entre 320 et 400 nm, ils représentent environ 6,3 % du rayonnement solaire total et plus de 90 % des UV terrestres [2]. Ce sont les moins énergétiques parmi le rayonnement UV. On distingue les UVA courts dont les longueurs d'onde sont comprises entre 320 et 340 nm, des UVA longs dont les longueurs d'onde sont comprises entre 340 et 400 nm.

Les VUV et UVC sont les plus énergétiques parmi le rayonnement UV et donc les plus nocifs. Ils sont filtrés par la couche d'ozone. Les UVA pénètrent plus profondément la peau que les UVB. Ils atteignent en effet le derme alors que les UVB n'atteignent que l'épiderme, la partie la plus superficielle de la peau. Les UVB et UVA diffèrent ainsi en abondance, énergie et capacité à pénétrer la peau. Par conséquent, les effets biologiques qu'ils engendrent sont distincts. On distingue les effets biologiques aigus des effets biologiques chroniques. Le tableau I.1 regroupe les effets du rayonnement UV sur la peau humaine.

Radiations UV	Effets aigus	Effets chroniques
UVB (290-320 nm)	- Erythèmes (coup de soleil) - Œdèmes - Bronzage - Epaississement de l'épiderme - Synthèse de vitamine D - Photoimmunosuppression	- Photocarcinogenèse - Photovieillissement
UVA (320-400 nm)	- Assombrissement immédiat de la peau (disparition en 2h) : hâle du soir - Photoimmunosuppression	- Photovieillissement - Photocarcinogenèse (en association avec les UVB)

Tableau I.1 : Radiations ultraviolettes et effets sur la peau humaine [3].

La photocarcinogénèse est définie comme l'ensemble des phénomènes provoqués par le soleil ou par des sources lumineuses artificielles, aboutissant à la survenue de tumeurs cutanées. Les carcinomes baso-cellulaires et spino-cellulaires sont les cancers cutanés les plus fréquents et bénins. Au contraire, les mélanomes sont plus rares et plus dangereux [4]. Le potentiel carcinogène des UVA a longtemps été ignoré en raison de leur faible absorption par l'ADN [2]. Leur rôle dans la photocarcinogénèse, et plus particulièrement dans le développement de mélanomes est désormais reconnu.

Lorsque la peau est exposée aux radiations UV, la photoprotection topique (externe), et plus particulièrement l'utilisation de produits de protection solaire est l'un des moyens permettant de se protéger contre ces rayonnements. Il est capital que les produits de protection solaire protègent à la fois des rayons UVB et des rayons UVA.

II. Les filtres UV utilisés dans les produits de protection solaire

Cette partie vise à présenter les deux types de filtres UV actuellement utilisés dans les produits de protection solaire, leur mécanisme de filtration ainsi que les problèmes auxquels ils sont associés. Les filtres UV sont les composés actifs contenus dans les produits de protection solaire. Leur rôle est d'atténuer l'énergie et l'intensité de certaines radiations UV nocives pour la peau. Deux grands types de filtre UV sont actuellement utilisés : les filtres UV organiques et les filtres UV inorganiques. Les produits de protection solaire contiennent un seul type de filtre UV ou une association des deux.

II.1 Les filtres UV organiques

Les filtres UV organiques sont généralement des molécules aromatiques avec deux groupements fonctionnels, l'un donneur et l'autre accepteur d'électrons [5]. Ces molécules atténuent les UV par absorption. Elles sont classées selon la gamme de longueur d'onde absorbée. Ainsi, les filtres UVB tels que les salicylates, cinnamates ou dérivés du triazone absorbent principalement dans la région 290-320 nm du spectre solaire. Les filtres UVA tels que les benzophénones, l'avobenzone ou le bemotrizinol absorbent quant à eux principalement dans la région 320-400 nm.

II.1.1 Mécanisme d'atténuation des UV

L'absorption d'un photon UV d'énergie $h\nu$ par un filtre UV organique entraîne un transfert d'électron d'un niveau de basse énergie (niveau fondamental D_0) vers un niveau de plus haute énergie (niveau excité D_1) au sein de la molécule absorbante. L'équation d'absorption d'énergie par une molécule est :



La désexcitation de la molécule s'accompagne de l'émission d'un rayonnement dont l'énergie doit être inférieure à celle absorbée. Si le rayonnement émis se trouve dans l'infrarouge, on parle d'effet thermique. Cet effet n'est pas perçu par la peau qui reçoit une chaleur bien plus importante émanant de l'exposition solaire. Si le rayonnement émis se trouve dans le domaine du visible, on parle d'effet de fluorescence ou de phosphorescence. Finalement, lorsque le rayonnement est émis dans le domaine de l'UV, on parle d'effet cis/trans [6,7].

II.1.2 Inconvénients des filtres UV organiques

Certains filtres UV organiques sont réputés pour leur potentiel allergisant. L'acide para-aminobenzoïque (PABA, filtre UVB) a ainsi été interdit en raison des allergies qu'il provoquait [8].

Certains filtres UV organiques présentent l'inconvénient d'être photo-instables. Parfois, l'excitation de la molécule suite à l'absorption d'un photon UV n'est pas suivie de son retour à l'état fondamental. Les causes de cette irréversibilité peuvent être une transformation structurale ou une dégradation de la molécule absorbante [9]. Dans ce cas, la molécule perd sa capacité d'absorption. Des études ont également montré que la photostabilité d'un filtre UV organique dépend du solvant dans lequel il a été dissous.

La molécule excitée peut également interagir avec son environnement tels que les autres ingrédients de la formulation, l'oxygène ambiant ou encore les molécules cutanées (protéines, lipides) et produire des espèces réactives [9]. Dans ce cas, le filtre UV organique est dit photoréactif.

Finalement, les filtres UV organiques sont presque toujours utilisés en association, entre eux ou avec des filtres inorganiques, car ils ne permettraient pas d'obtenir des valeurs de Sun Protection Factor (SPF, notion expliquée au chapitre II) assez élevées ou des protections assez larges en terme de gamme spectrale lorsqu'ils sont utilisés seuls [10].

II.2 Les filtres UV inorganiques

Les filtres UV inorganiques sont des particules d'oxyde métallique. Il s'agit principalement du TiO_2 et du ZnO , déjà utilisés dans l'industrie des pigments. Ces matériaux font partie de la famille des semi-conducteurs. Le TiO_2 existe sous plusieurs formes cristallines. De par de leurs propriétés optiques, le rutile et l'anatase sont les deux formes cristallines du TiO_2 utilisables dans les produits de protection solaire [10]. Les valeurs de bande interdite du TiO_2 sont respectivement de 3,06 eV et 3,23 eV pour les formes rutile et anatase [10]. En pratique, seule la phase rutile est utilisée dans les produits de protection solaire, la phase anatase étant photocatalytique [10]. La bande interdite de ZnO est de 3,3 eV [10]. Le TiO_2 et le ZnO font partie des filtres à large spectre [11].

II.2.1 Mécanisme d'atténuation des UV

Le mécanisme d'atténuation des UV par les filtres UV inorganiques dépend de la taille de leur particule. A l'origine, les oxydes de titane et de zinc utilisés dans les produits de protection solaire étaient les mêmes que ceux utilisés en tant que pigments. La taille de leur particule était alors de l'ordre du μm (« grade pigment »). L'atténuation du rayonnement UV était majoritairement réalisée par les phénomènes de réflexion et de diffusion de Mie. En raison de leur mécanisme de filtration des UV, et par opposition aux filtres organiques, ces filtres étaient appelés filtres physiques. Le principal inconvénient des filtres physiques était leur opacité lorsqu'ils étaient appliqués sur la peau. Celle-ci était due à une forte diffusion du rayonnement visible, causée par des indices de réfraction élevés ($n_{\text{TiO}_2} = 2,7$ et $n_{\text{ZnO}} = 2,1$ [12]). Les crèmes solaires qui contenaient ces filtres physiques apparaissaient alors blanches lorsqu'elles étaient appliquées sur la peau [10,13]. Ce phénomène n'était pas acceptable d'un point de vue cosmétique.

Du micro vers le nano...

De nos jours, les filtres UV inorganiques utilisés dans les produits de protection solaire sont souvent de taille nanométrique. L'emploi de telles tailles (« grade ultrafin ») fut motivé par deux raisons : l'esthétisme [14] et l'efficacité. Lorsque les particules sont de taille nanométrique, les mécanismes de filtration de la lumière sont modifiés. La filtration de la lumière est majoritairement réalisée par les phénomènes de diffusion (de type Rayleigh) et d'absorption. En effet, lorsque la taille des particules R est négligeable devant la longueur

d'onde incidente λ ($R/\lambda \leq 0,05$), les photons sont diffusés par diffusion Rayleigh, un cas limite de la diffusion de Mie. La diffusion Rayleigh est une diffusion de type élastique. Les photons diffusés de cette manière par les nanoparticules sont donc de même longueur d'onde et énergie que les photons incidents. L'intensité de l'onde diffusée I , correspondant au nombre de photons, sera par contre différente de celle de l'onde incidente I_0 . Dans le cas où la lumière incidente n'est pas polarisée, l'intensité de diffusion Rayleigh I par une particule sphérique de rayon R s'écrit :

$$I = \frac{8\pi^4 R^6}{r^2 \lambda^4} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta) \times I_0 \quad [15] \text{ (I.2)}$$

avec r la distance à la particule, λ la longueur d'onde du rayon incident, $n = n_1/n_0$ où n_1 et n_0 sont respectivement les indices de réfraction de la particule et du milieu extérieur, I_0 l'intensité du rayon incident et θ l'angle entre la direction de propagation de l'onde et la direction d'observation (dans le système des coordonnées polaires).

Si le rapport $\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2$ dépend peu de la longueur d'onde, on peut faire l'approximation que l'intensité de diffusion Rayleigh est proportionnelle à l'inverse de la longueur d'onde à la puissance 4 pour une particule de rayon très faible devant la longueur d'onde [10,15]. Par conséquent, l'intensité de diffusion Rayleigh des rayons UV est supérieure à celle des rayons visibles dont les longueurs d'onde sont supérieures. Les rayons visibles sont donc peu diffusés par ce mode de diffusion, ce qui atténue l'effet de blanchiment des produits solaires contenant des particules inorganiques. La formule (I.2) montre également qu'à longueur d'onde fixée, l'intensité diffusée augmente avec R , le rayon de la particule.

Le mécanisme d'absorption est quant-à-lui lié à la structure électronique du matériau. Il a lieu lorsque le photon incident possède une énergie au moins égale à la valeur de bande interdite du semi-conducteur. Dans un tel cas, l'énergie du photon est absorbée pour induire un transfert d'électron entre la bande de valence et la bande de conduction du semi-conducteur. Ce mécanisme est exalté lorsque la surface spécifique du semi-conducteur augmente.

La figure I.1 résume les mécanismes de filtration des UV par des particules inorganiques nanométriques (cas du TiO_2). Lorsqu'un rayon UV incident d'intensité I_0 rencontre un produit solaire contenant des nanoparticules de TiO_2 dispersées de manière homogène, plusieurs phénomènes optiques se produisent. Une petite partie du rayon incident

est réfléchi (I_r) alors que la majeure partie est réfractée. Au contact des nanoparticules, le rayon réfracté est soit absorbé (I_a) soit diffusé (I_d) dans toutes les directions. Une petite partie du rayon diffusé est finalement transmise (I_t) en direction de la peau.

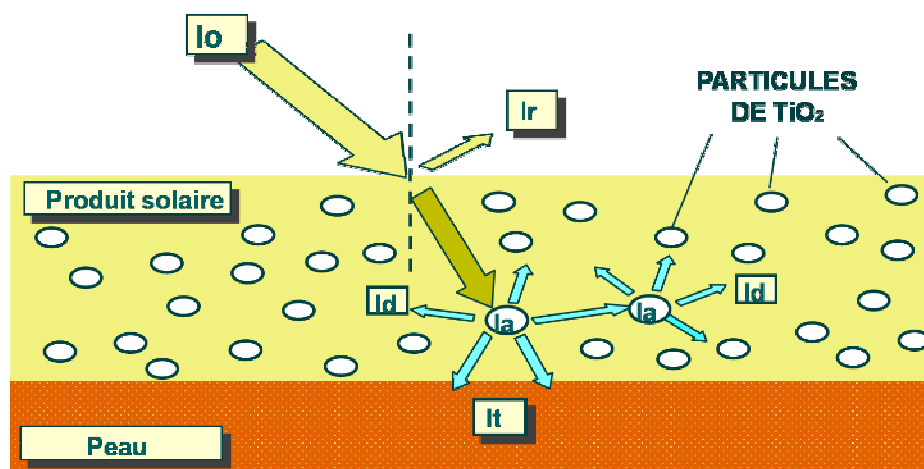


Figure I.1 : Schéma du mécanisme d'atténuation des UV par les filtres inorganiques nanométriques. Adapté de [16].

Outre l'augmentation de la transparence dans le visible, un autre avantage de l'utilisation de particules nanométriques dans les produits de protection solaire est l'augmentation de l'efficacité d'atténuation de la lumière dans l'UV. Ce phénomène est illustré figure I.2. Des augmentations de l'atténuation de la lumière dans le domaine UV et de la transparence dans le domaine visible sont observées pour le TiO_2 et le ZnO lorsqu'ils se trouvent sous la forme de fines particules nanométriques.

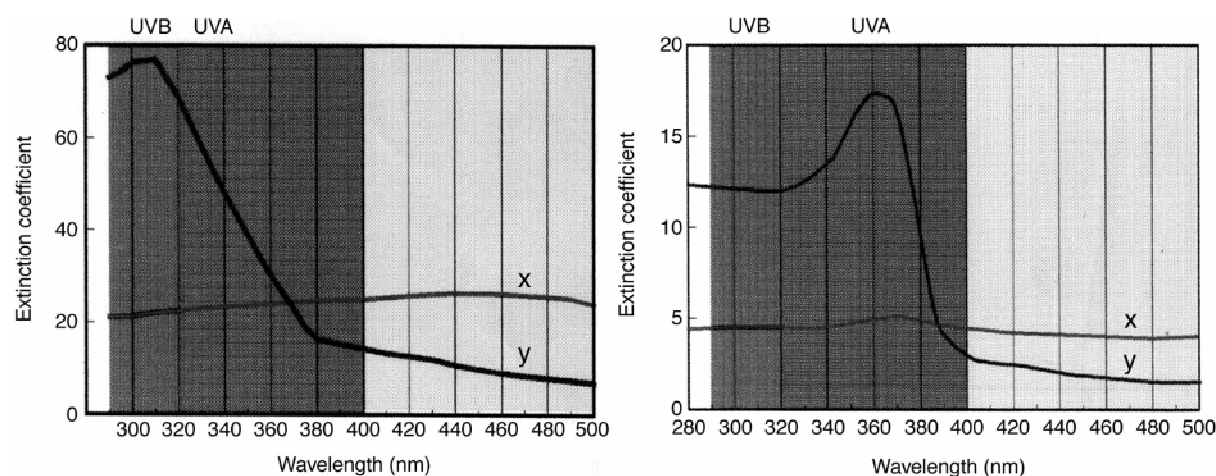


Figure I.2 : Influence de la taille des particules sur le coefficient d'extinction du TiO_2 (gauche) et du ZnO (droite). x et y correspondent respectivement aux grades pigment et ultrafin [16].

La diminution de la taille des particules des filtres UV inorganiques entraîne un décalage du spectre d'absorbance vers les plus courtes longueurs d'onde ainsi qu'un rétrécissement de la largeur de la bande d'absorption. Ce phénomène est illustré figure I.3.

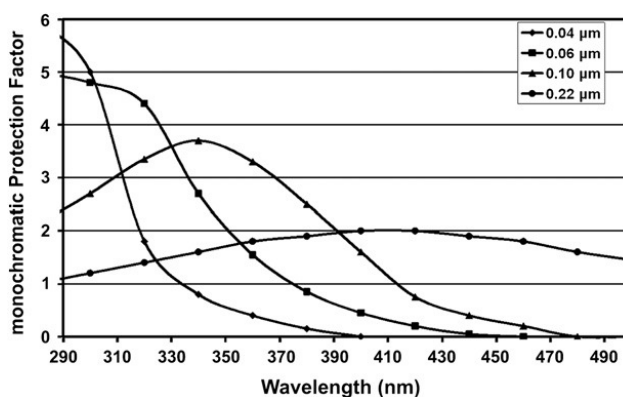


Figure I.3 : Influence de la taille de particules sur le spectre d'absorption d'une émulsion H/L contenant 4 % de TiO_2 [9].

En résumé, l'utilisation de particules de taille nanométrique à la place de microparticules entraîne les trois modifications suivantes sur le spectre d'absorption des filtres inorganiques :

- une augmentation du coefficient d'extinction dans l'UV,
- une diminution du coefficient d'extinction dans le visible, donc une augmentation de la transparence dans le visible,
- un décalage du spectre d'absorption vers les courtes longueurs d'onde accompagné d'une diminution de la largeur de la bande d'absorption.

II.2.2 La photoréactivité des filtres UV inorganiques

Plusieurs études ont mis en avant la photoréactivité des filtres UV inorganiques utilisés dans les produits de protection solaire [10,17,18]. Le dioxyde de titane est en effet connu pour son activité photocatalytique. Sa photoréactivité dépend notamment de sa structure cristallographique. La phase anatase est la plus photoréactive [18]. Ainsi le TiO_2 « Degussa P25[®] » est-il un photocatalyseur commercial composé de 80 % en masse d'anatase et de 20 % de rutile.

II.2.2.1 Principe de la photocatalyse

Le mécanisme de photocatalyse des semi-conducteurs est bien connu. Le principe de photo-activation d'un semi-conducteur est présenté figure I.4. L'absorption d'un photon d'énergie suffisante $h\nu$ (c'est-à-dire au moins égale à la valeur de la bande interdite du semi-conducteur) par le semi-conducteur entraîne l'excitation d'un électron (e^-) de sa bande de valence (vb) vers sa bande de conduction (cb), créant un trou chargé positivement (h^+) dans la

bande de valence. Plusieurs phénomènes peuvent avoir lieu suite à la création de cette paire électron-trou. L'électron et le trou formés peuvent se recombiner au sein du cristal (cf. (1) sur le schéma), ou migrer et se recombiner à la surface de la particule (2) ou bien migrer séparément à la surface de la particule (processus rapide de 10^{-11} s) et réagir avec les molécules adsorbées (3) et (4).

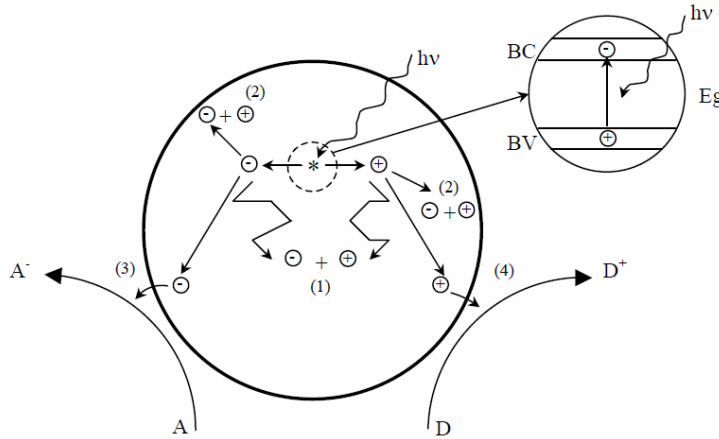
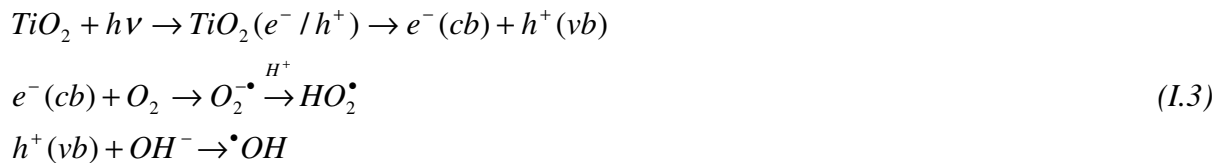


Figure I.4 : Activation d'un semi-conducteur par un photon d'énergie au moins égale à celle de sa bande interdite [19].

Si ils migrent à la surface de la particule, l'électron excité réagit avec de l'oxygène et forme le radical superoxyde $O_2^{\bullet-}$ alors que le trou réagit avec de l'eau ou des groupes hydroxyles de surface pour former le radical hydroxyle $\bullet OH$, espèce instable et très réactive (cf. équations (I.3)). En milieu acide (riche en H^+), le radical superoxyde peut finalement se transformer en peroxyde de dihydrogène. Le radical hydroxyle est un oxydant agressif capable de dégrader différentes molécules organiques par destruction de liaisons carbone-carbone et carbone-hydrogène. Les équations de réaction de la photocatalyse au sein du TiO_2 sont présentées ci-dessous [17] :



II.2.2.2 Activité photocatalytique de filtres UV inorganiques utilisés dans les produits de protection solaire

Pour des applications cosmétiques, la surface des filtres inorganiques ultrafins est traitée (enrobage) avec de la silice, de l'alumine ou de la zircone. Cet enrobage permettrait notamment de réduire leur propriété photocatalytique. En effet, les oxydes d'enrobage formeraient des oxydes hydratés capables de capturer les radicaux hydroxyles issus de la photocatalyse [10,17]. Cependant, la réduction de l'activité catalytique par ces techniques d'enrobage ne fonctionne pas toujours. Au contraire, des composites $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ présenteraient une activité photocatalytique supérieure à celle du TiO_2 pur [10,17].

En 1997, Dunford *et al.* [17] ont testé l'activité photocatalytique de filtres UV inorganiques (TiO_2 seul ou mélange de TiO_2 et ZnO) extraits de 10 produits solaires commerciaux, disponibles en Europe et en Amérique du Nord. Le test consistait à suivre la dégradation de phénol en contact des filtres UV et sous irradiation d'une lampe Hg/Xe ($310 < \lambda < 400$ nm). Le filtre UV le plus photoactif était le mélange TiO_2/ZnO . Des tests *in vitro* réalisés sur du plasmide d'ADN et *in vivo* réalisés sur des cellules de fibroblastes humaines (cellules du tissu conjonctif) de culture ont montré que le TiO_2 extrait de produits solaires ainsi que du ZnO pur sont capables d'endommager l'ADN par rupture de brin. Les radicaux hydroxyles seraient responsables de ces dommages. En pratique, notons que ces dommages ont lieu à condition que les filtres inorganiques pénètrent la peau et le noyau des cellules.

L'activité photocatalytique de filtres UV inorganiques extraits de produits de protection solaire disponibles en Australie a été confirmée par Barker *et al.*, plus récemment, en 2006. La formation des radicaux hydroxyles sous irradiation UV a été mise en évidence par spectroscopie de résonance de spin électronique. Des études de diffraction des rayons X ont également été menées afin d'identifier la structure cristalline des filtres inorganiques. Parmi les cinq échantillons de TiO_2 analysés, un seul correspondait à la phase rutile alors que les 4 autres étaient un mélange d'anatase et de rutile, de structure cristalline similaire au photocatalyseur commercial TiO_2 Degussa P25®.

II.2.3 Propriétés et caractéristiques idéales d'un filtre UV inorganique

Un filtre UV inorganique de taille nanométrique atténue donc la lumière UV principalement par absorption et diffusion. Idéalement, l'absorption devrait avoir lieu à une

longueur d'onde inférieure ou égale à 400 nm (frontière UVA longs/visible), ce qui permettrait d'absorber l'ensemble des UVA. En terme d'énergie, cela correspond à une bande interdite de 3,1 eV.

Pour des raisons d'acceptabilité cosmétique, un filtre UV inorganique devrait être transparent dans le domaine du visible. Cela se traduit par une diffusion de la lumière visible minimisée. La taille des particules joue ici un rôle déterminant [16]. Elle doit être suffisamment petite pour que la diffusion Rayleigh s'applique. En considérant que la diffusion Rayleigh s'applique pour des tailles de particule R telles que :

$$\frac{R}{\lambda} \leq 0,05 \quad (I.4)$$

on obtient une taille limite de particule de 14,5 nm pour une longueur d'onde de 290 nm (frontière UVC-UVB correspondant à la plus petite longueur d'onde à filtrer).

Finalement, en plus d'être non toxique, un filtre inorganique ne devrait pas être photoréactif. Ceci se traduit par une absence d'activité photocatalytique.

II.3 Réglementation des filtres UV et des produits solaires

Les premières réglementations concernant les filtres UV sont apparues aux U.S.A. en 1978 [7]. Depuis, elles varient beaucoup selon la zone géographique concernée. Aux USA, les filtres UV sont réglementés par la Monographie *Food and Drug Administration-Over The Counter* (FDA-OTC). En Europe, l'annexe VII de la Directive européenne 76/768/CEE modifiée liste les filtres UV admis dans les produits solaires ainsi que leur concentration maximale autorisée [20]. On parle de liste positive, en opposition à la liste négative référençant les composés interdits. Parmi les 26 filtres admis par la Directive européenne, le dioxyde de titane est le seul filtre UV inorganique réglementé. Malgré sa présence fréquente dans les produits de protection solaire, l'oxyde de zinc n'est pas réglementé en tant que filtre UV en Europe.

Aux USA, en Nouvelle-Zélande au Canada et au Japon, les produits solaires sont considérés comme des médicaments *Over The Counter*, donc de vente libre. Ils sont considérés comme des cosmétiques en Europe et en Australie. Ce sont des *quasi-drugs* en Chine, en Corée, et à Taiwan notamment.

III. A la recherche de nouveaux filtres UV inorganiques

Dans le cadre de la recherche de nouveaux filtres UV inorganiques efficaces dans le domaine des UVA, notre choix s'est porté sur les oxydes de cérium (IV) et de fer (III). Ces deux oxydes ont été choisis notamment pour leurs propriétés optiques et leur absence de toxicité. Cette partie vise notamment à présenter ces deux oxydes et leur mécanisme d'absorption des UV. Les facteurs à prendre en compte pour leur application au domaine cosmétique sont également considérés.

III.1 Le dioxyde de cérium CeO₂

III.1.1 Généralités sur l'élément cérium

De numéro atomique $Z = 58$, le cérium est un métal faisant partie du groupe des lanthanides (terres rares). On distingue deux groupes parmi les terres rares : le groupe des terres rares cériques (du lanthane au gadolinium) dont fait partie le cérium et le groupe des terres rares yttriques (jusqu'au lutétium). La structure électronique du cérium est $[\text{Xe}] 6s^2 4f^1 5d^1$. Il possède deux degrés d'oxydation stables : + III et + IV et peut donc former les deux oxydes stœchiométriques CeO₂ (Ce⁴⁺) et Ce₂O₃ (Ce³⁺).

III.1.2 Structure cristalline du dioxyde de cérium

Le dioxyde de cérium, également appelé cérine, cristallise dans une structure cubique de type fluorine (CaF₂) et appartient au groupe d'espace Fm-3m (n° 225, cf. figure I.5). Il s'agit d'une structure cubique à faces centrées dans laquelle la totalité des sites tétraédriques est occupée par des anions O²⁻. Chaque sommet ainsi que chaque face de la maille cubique sont occupés par un cation Ce⁴⁺, tandis que chaque site tétraédrique est occupé par un anion O²⁻. Chaque cation Ce⁴⁺ est lié à 8 anions O²⁻ et chaque anion O²⁻ est lié à 4 cations Ce⁴⁺. Le paramètre de maille du CeO₂ est $a = 0,541 \text{ nm}$.

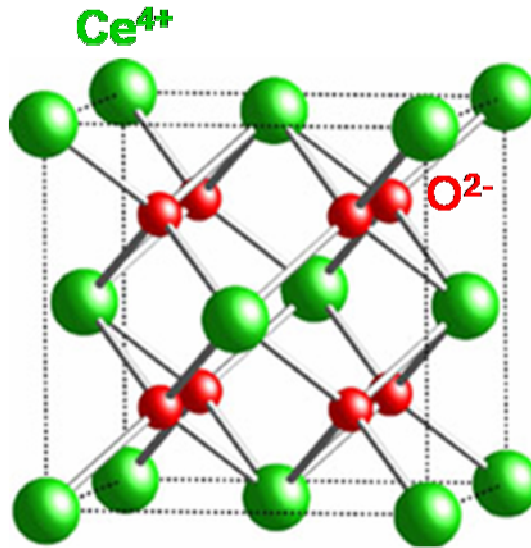


Figure I.5 : Schéma de la structure de type fluorine du CeO_2 .

III.1.3 Propriétés optiques d'absorption du CeO_2 dans l'UV

De couleur beige, le CeO_2 fait partie de la famille des semi-conducteurs à bande interdite directe [21,22]. Des calculs de structure de bande ont montré que sa bande de valence a principalement un caractère $\text{O}2p$ alors que sa bande de conduction présente essentiellement un caractère $\text{Ce}5d$. La différence énergétique entre ces deux niveaux est d'environ 5,75 eV [23]. Le niveau $\text{Ce}4f$ vide du cation Ce^{4+} est cependant situé entre ces deux niveaux (cf. figure I.6). Ceci explique la plus faible bande interdite obtenue expérimentalement de 3,19 eV (389 nm). Les propriétés d'absorption du CeO_2 dans l'UV sont donc dues à un transfert de charge entre les orbitales moléculaires 2p de l'oxygène et les orbitales 4f du cérium, vides dans le cas de Ce^{4+} [12,21,23,24]. Son spectre d'absorption UV-visible est composé d'une large bande dont le maximum se situe généralement dans l'UVB [25,26,27]. La position spectrale de cette bande dépend notamment de la taille et de la forme des particules [28].

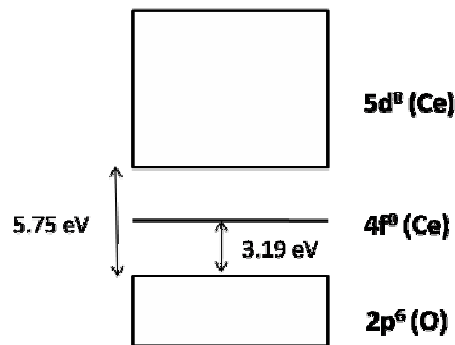


Figure I.6 : Représentation schématisée de la structure électronique du CeO_2 . Inspiré de [12,23].

Evolution de la bande interdite en fonction de la taille des grains

L'influence de la taille des nanoparticules du CeO₂ sur la valeur de sa bande interdite a fait l'objet de nombreuses études depuis 1997. Dans le cadre de ces études, la taille des grains a généralement été mesurée directement par microscopie électronique en transmission et les bandes interdites ont été estimées graphiquement à partir des spectres d'absorption UV-visible des nanoparticules. Le tableau I.2 résume certains des résultats obtenus à partir de différentes méthodes de synthèse. Les résultats expérimentaux montrent que, pour une même étude, la diminution de la taille entraîne une augmentation des valeurs de bande interdite. Notons que ce phénomène n'est pas systématiquement observé si l'on compare les résultats d'une étude à l'autre. Ceci suggère que les variations de la bande interdite pourraient dépendre d'autres facteurs.

Méthode de synthèse des nanoparticules de CeO ₂	Taille moyenne des grains caractérisée par MET (nm)	Bande interdite directe (eV)	Référence
Microémulsification	4,1 2,6	3,38 3,44	[29]
Microémulsification	3,2 ± 0,5 2,7 ± 0,4 2,2 ± 0,3	3,60 3,90 4,12	[21]
Alcothermale	2,9 2,6	3,33 3,43	[24]
Sonochimique	3,6 3,3	3,45 3,68	[30]
Précipitation	18,8 ± 2,9 7,4 ± 1,1	3,56 3,71	[25]
Hydrothermale	18	3,39	[31]
Précipitation avec tensio actif	4,5	3,35	[26]
Sol-gel	5-10	3,44	[27]

Tableau I.2 : Valeurs des bandes interdites de nanoparticules de CeO₂ obtenues expérimentalement en fonction de la taille des grains.

Deux explications principales ont été proposées pour expliquer l'augmentation de la bande interdite avec la taille. La première explication est l'effet de confinement quantique, valable pour des particules sphériques de quelques nm. Selon la formule semi-empirique proposée par Zhang *et al.* [22], la bande interdite directe de nanoparticules de CeO₂ varie de manière suivante avec R, le rayon des nanoparticules :

$$E_g = E_{bulk} + \frac{\hbar\pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1,8e^2}{\epsilon R} \quad [22] \text{ (I.5)}$$

avec E_g la bande interdite des nanoparticules de CeO_2 , E_{bulk} la bande interdite du CeO_2 massif, $\hbar$ la constante de Planck réduite ($\hbar = h/2\pi$), m_e et m_h les masses effectives respectives des électrons et des trous, e la charge de l'électron et ϵ la permittivité relative du CeO_2 égale à 24,5. La figure I.7 présente la variation de la bande interdite de nanoparticules de CeO_2 en fonction de la taille de grain selon le modèle du confinement quantique (avec les hypothèses suivantes : $E_{\text{bulk}} = 3,15$ eV, $m_e = m_h = 0,4$ m où m est la masse de l'électron libre et $\epsilon = 24,5$).

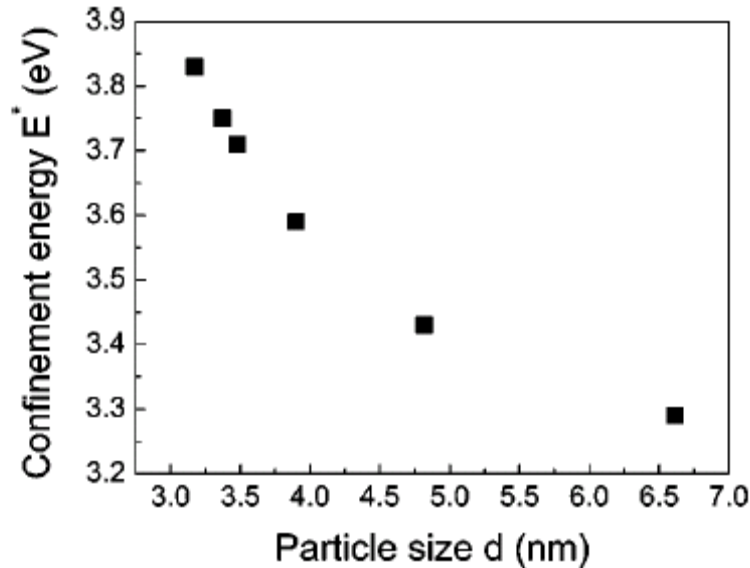


Figure I.7 : Variation de la bande interdite en fonction de la taille de grain selon le modèle du confinement quantique (formule (I.5)) [22].

D'après les auteurs, les tailles de particule calculées à partir de la formule (I.5) sont en accord avec les mesures de microscopie électronique en transmission [32].

La seconde explication est l'augmentation de la concentration en ions Ce^{3+} lorsque la taille des grains diminue. Le dioxyde de cérium CeO_2 est en effet connu pour sa structure non stoechiométrique due à la présence de lacunes en oxygène. La présence de lacunes en oxygène implique donc la co-existence des deux états de valence + III et + IV au sein de sa structure. La présence d'ions Ce^{3+} , démontrée par des analyses de spectroscopie de photoélectrons X [33], augmente lorsque la taille des grains diminue. Parallèlement, des études ont montré une augmentation de la différence d'énergie entre les niveaux d'énergie O2p et Ce4f lorsque les ions Ce^{4+} sont partiellement réduits en Ce^{3+} , ce qui se traduit par un décalage du spectre d'absorption vers les courtes longueurs d'onde [21,32].

III.1.4 Application du CeO_2 au domaine cosmétique

Le CeO_2 présente des propriétés optiques intéressantes. De manière similaire au TiO_2 et au ZnO , cet oxyde est capable d'absorber une partie du rayonnement UV. Il est donc susceptible de présenter également une activité photocatalytique. D'autre part, le CeO_2 est utilisé en tant que catalyseur en raison de sa capacité à absorber et relarguer de l'oxygène selon les conditions du milieu environnant. Ces deux propriétés, indésirables pour une application cosmétique, sont donc à considérer.

III.1.4.1 Activité photocatalytique du CeO_2 pur ou dopé

Les études concernant l'activité photocatalytique du CeO_2 et l'influence de son dopage sur ses propriétés de photocatalyse ne convergent pas toutes vers la même conclusion. Dans leur étude concernant l'utilisation potentielle du CeO_2 pur ou dopé dans des produits de protection solaire, Yabe *et al.* [34] ont comparé l'activité photocatalytique de CeO_2 commercial, CeO_2 dopé à 20 % en calcium synthétisé par voie chimique douce et de TiO_2 (Degussa P25[®], référence dans le domaine de la photocatalyse). L'évaluation de l'activité photocatalytique consistait à mesurer la décomposition de phénol en présence des échantillons à tester sous irradiation d'un arc au mercure ($\lambda > 290 \text{ nm}$) et agitation. Après 4 h d'irradiation, le phénol est complètement décomposé en présence du TiO_2 . Dans les cas du CeO_2 commercial ou dopé à 20 % en calcium, il reste plus de 90 % du phénol initial après 6 h d'irradiation. Selon les auteurs, la présence de lacunes en oxygène au sein du CeO_2 favoriserait la réaction de recombinaison des paires électrons-trous, ce qui expliquerait la faible activité photocatalytique observée. Ils n'ont pas observé de nette différence entre l'activité photocatalytique du CeO_2 commercial non dopé et celle du CeO_2 dopé au calcium, malgré la présence supposée d'un plus grand nombre de lacunes en oxygène et d'une surface spécifique plus importante pour l'échantillon dopé au calcium.

Yue *et al.* [35] ont également étudié l'influence du dopage sur l'activité photocatalytique de nanoparticules de CeO_2 synthétisées par co-précipitation. Le CeO_2 a été dopé avec des métaux de transition (Fe, Co, Mn et Ti). Le taux de dopage était de 5 % (molaire). Dans ce cadre, la réaction de dégradation du bleu de méthylène en présence des nanoparticules de CeO_2 et sous irradiation d'une lampe au mercure ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$) a été suivie. Quelque soit la valence de l'ion dopant, une augmentation de la cinétique de dégradation du bleu de méthylène a été observée pour les échantillons dopés. La plus grande

augmentation fut obtenue pour le dopage au cobalt (Co^{2+}) avec une multiplication de la cinétique de photodégradation par 3 environ, suivi du dopage au manganèse (Mn^{2+}). L'augmentation est moins prononcée lorsque le CeO_2 est dopé au titane (Ti^{4+}) ou au fer (Fe^{3+}). Parallèlement, une diminution de la valeur de bande interdite pour les échantillons dopés par rapport au CeO_2 non dopé a été observée. Selon les auteurs, l'augmentation des performances de photocatalyse des échantillons dopés serait liée à une exaltation du transfert de charge, le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction nécessitant une énergie plus faible pour les échantillons dopés.

Qian *et al.* [36] ont étudié l'influence de la taille et de la forme des particules sur l'activité photocatalytique de CeO_2 synthétisé par la méthode solvothermale. Dans ce cadre, la dégradation de méthylorange en présence de CeO_2 soumis à l'irradiation d'une lampe au mercure ($\lambda_{\text{max}} = 250 \text{ nm}$) a été suivie. Après 60 min d'irradiation, il reste moins de 5 % du méthylorange initial lorsque les nanoparticules de CeO_2 sont cubiques. Lorsque les nanoparticules de CeO_2 consistent en un mélange de cubes et de polyèdres de tailles comprises entre 11 et 106 nm, l'efficacité de photodégradation est plus de 2 fois inférieure. Cette étude met en avant l'influence de la taille et de la forme des particules sur les propriétés de photocatalyse du CeO_2 .

Pour conclure, l'étude de Yabe *et al.* [34] montre que l'activité photocatalytique du CeO_2 est faible devant celle du TiO_2 . Il faut cependant souligner que les propriétés photocatalytiques du CeO_2 dépendent de plusieurs facteurs tels que la taille et la forme des nanoparticules ou encore la présence d'éléments dopants.

III.1.4.2 Activité catalytique du CeO_2 et moyens employés pour la réduire

Le CeO_2 est utilisé dans de nombreuses réactions catalytiques [37]. Par conséquent, le CeO_2 pur a très peu été utilisé dans les produits de protection solaire, malgré ses propriétés idéales pour la filtration des UV [34]. Cette propriété catalytique n'est pas compatible avec une application cosmétique puisqu'elle engendrait l'oxydation de composés organiques, majoritairement présents dans une formulation cosmétique.

L'activité catalytique de la cérine est liée à la présence de lacunes en oxygène au sein de sa maille. D'après Yabe *et al.* [34], les ions Ce^{4+} auraient tendance à être réduits en ions Ce^{3+} en raison de leur rayon ionique trop faible. Le rapport idéal entre les rayons ioniques M^{n+} et O^{2-} d'un oxyde de coordination MO_8 est de 0,732. Dans le cas du CeO_2 , ce rapport est de

0,703. Les ions Ce^{3+} ($r_{Ce^{3+}} = 0,114$ nm [38]) possédant un rayon ionique supérieur aux ions Ce^{4+} ($r_{Ce^{4+}} = 0,097$ nm [38,39]), une réduction des ions Ce^{4+} s'opère, accompagnée d'une formation de lacunes en oxygène selon la réaction suivante :



où V_O représente les lacunes en oxygène et X la concentration relative en ions Ce^{3+} en %.

Plusieurs approches ont été utilisées pour tenter de réduire cette propriété catalytique pour une utilisation du CeO_2 dans le domaine cosmétique.

La première approche consiste à recouvrir la surface du CeO_2 . Yabe *et al.* [40] ont réussi à réduire l'activité catalytique du CeO_2 en le revêtant de silice. Cependant, la réduction de l'activité catalytique était accompagnée d'une réduction de l'efficacité d'atténuation des UV. Selon la même approche, Masui *et al.* [41] ont réussi à diminuer l'activité catalytique de nanoparticules de CeO_2 en revêtant leur surface d'une couche de nitrure de bore de quelques nm d'épaisseur. Le spectre de réflexion diffuse du composite CeO_2 /nitrure de bore est légèrement décalé vers les courtes longueurs d'onde mais conserve de bonnes propriétés d'atténuation dans l'UV.

La seconde approche utilisée par Yabe *et al.* consiste à doper le CeO_2 avec des cations de valence inférieure à Ce^{4+} et/ou possédant des rayons ioniques supérieurs à Ce^{4+} . L'insertion de cations de valence inférieure à celle de Ce^{4+} permettrait de former un matériau riche en lacunes en oxygène, donc moins susceptible de libérer de l'oxygène. L'insertion de cations de rayon ionique supérieur à celui de Ce^{4+} permettrait quant à elle de réduire la tendance des ions Ce^{4+} à être réduits en ions Ce^{3+} , réaction s'accompagnant de libération d'oxygène. En 2001, les auteurs ont publié les résultats obtenus avec des éléments dopants de valence + II (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} et Zn^{2+}) [42]. Tous les échantillons dopés présentent une activité catalytique plus faible que celle du CeO_2 pur (cf. figure I.8). Les dopages au calcium et au zinc aboutissent aux meilleurs résultats. La plus faible efficacité des autres éléments dopants a été expliquée par une limite de solubilité plus faible au sein de la maille du CeO_2 . D'après les auteurs, la différence d'efficacité entre le zinc et le calcium est due au rayon ionique de Zn^{2+} , inférieur à celui de Ce^{4+} .

En 2003, les auteurs ont étendu leur étude à des éléments dopants de valence + III [34]. Les résultats montrent que les dopages au samarium (10 %), au néodyme (10 %) et à l'euprimum (30 %) permettent de réduire l'activité catalytique du CeO_2 pur, mais de manière moins significative qu'avec le calcium ou le zinc (cf. figure I.8). Il semblerait donc que les

conditions optimales pour la réduction de l'activité catalytique du CeO_2 par dopage soit l'insertion d'un élément de plus petite valence et de rayon ionique supérieur à Ce^{4+} au sein de la maille, ce qui est le cas du calcium. En ce qui concerne les propriétés optiques, les couches minces réalisées avec des nanoparticules de CeO_2 dopé au calcium, au zinc, au magnésium et au strontium présentent une transmittance plus faible que celle réalisée avec du CeO_2 non dopé, jusqu'à une longueur d'onde de 350 nm environ. La couche mince réalisée avec des nanoparticules dopées au calcium est plus transparente dans le visible que celle réalisée avec des nanoparticules non dopées.

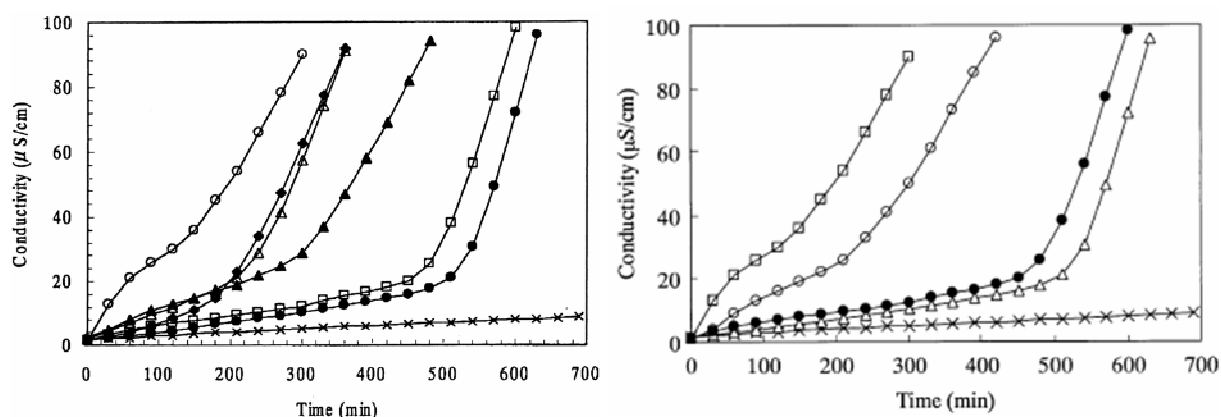


Figure I.8 : Evaluation de l'activité catalytique de nanoparticules de CeO_2 pur (ronds), dopé au magnésium (triangles), dopé au calcium (ronds pleins), dopé au strontium (triangles pleins), dopé au baryum (losanges), dopé au zinc (carrés) (à gauche, [42]), de CeO_2 pur (carrés), dopé à l'eupratrium (ronds), dopé au zinc (ronds pleins), dopé au calcium (triangles), les croix représentent le blanc (huile de ricin seule) (à droite, [34]).

Plus récemment, la dernière approche proposée par Fonseca de Lima *et al.* [43] consistait à synthétiser un composite CeO_2/ZnO par voie sol-gel. L'idée était d'associer au CeO_2 un composé présentant une activité catalytique inférieure (ZnO) et d'associer au ZnO un composé de plus faible activité photocatalytique (CeO_2). L'objectif était d'obtenir un composite d'activités catalytique et photocatalytique réduites pour une application cosmétique. Deux températures de séchage ont été utilisées lors de la synthèse des échantillons : 40 °C et 70 °C. Après 8 h de réaction, les indices de catalyse calculés pour les échantillons obtenus à 40 °C et 70 °C sont respectivement de 0,060 et 0,027. On peut regretter l'absence de mesure de l'activité catalytique d'un échantillon de CeO_2 pur, à titre de comparaison. Les valeurs obtenues semblent cependant faibles devant l'activité catalytique du CeO_2 pur rapportées par Masui *et al.* après 3 h de réaction [41]. Des mesures de réflexion diffuse montrent que les composites CeO_2/ZnO obtenus à 40 °C et 70 °C présentent des propriétés optiques similaires. De 290 à 360 nm environ, les composites CeO_2/ZnO possèdent des propriétés d'absorption intermédiaires entre celles du ZnO et celles du CeO_2 .

III.2 L'oxyde de fer (III) phase α , α -Fe₂O₃

III.2.1 Généralités sur le fer

De numéro atomique $Z = 26$, le fer fait partie des éléments de transition. Sa structure électronique est $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$. Il possède deux degrés d'oxydation stables, + II et + III. En raison de sa configuration électronique, le fer (III) ($[\text{Ar}] 3d^5 4s^0$) est plus stable que le fer (II) ($[\text{Ar}] 3d^6 4s^0$). L'hématite (α -Fe₂O₃) est le plus stable des oxydes de fer d'un point de vue thermodynamique dans les conditions normales de température et pression.

III.2.2 Structure cristalline de l'hématite

De couleur rouge, l'hématite est composée d'oxyde de fer III. Elle cristallise dans une structure rhomboédrique de type corindon (Al₂O₃) et appartient au groupe d'espace R-3cH (n°167, cf. figure I.9). Ses paramètres de maille sont $a = b = 0,5038(2)$ nm et $c = 1,3772(12)$ nm. La structure est composée d'un empilement compact d'atomes d'oxygène. Les cations Fe³⁺ occupent les 2/3 des sites octaédriques. Chaque cation Fe³⁺ est donc entouré de six anions O²⁻.

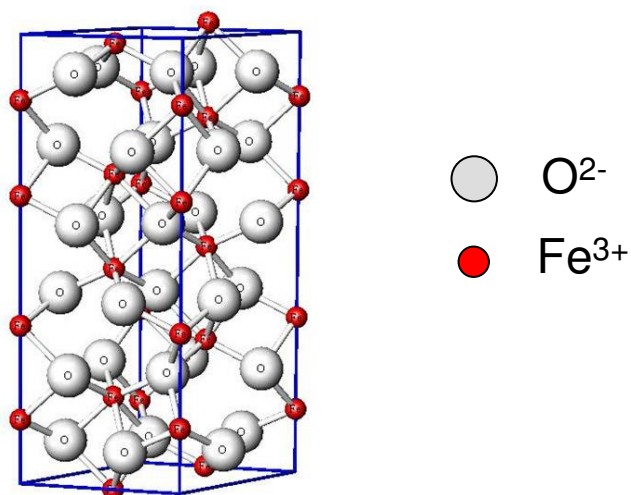


Figure I.9 : Structure cristallographique de l'hématite.

III.2.3 Propriétés optiques d'absorption de l'hématite dans l'UV et le visible

L'appréhension des propriétés optiques d'absorption de l'hématite passe par celle de sa structure électronique.

La structure électronique des cations Fe^{3+} composant l'hématite est $[\text{Ar}] 3d^5$. Dans l'atome isolé (non lié), les niveaux d'énergie des cinq orbitales 3d ($3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$, $3d_{x^2-y^2}$ et $3d_z^2$) sont dégénérés. Ces orbitales se trouvent donc toutes au même niveau d'énergie. Lorsque l'atome est placé d'un environnement octaédrique, les six ligands (O^{2-} dans le cas de l'hématite) créent un champ électrostatique entraînant une levée de dégénérescence des orbitales 3d (cf. figure I.10 gauche). Les orbitales $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ et $3d_{yz}$ sont dégénérées en un triplet de basse énergie t_{2g} et les orbitales $3d_{x^2-y^2}$ et $3d_z^2$ sont dégénérées en un doublet de haute énergie e_g . Les niveaux d'énergie t_{2g} et e_g sont eux-mêmes séparés en sous-niveaux α et β (cf. figure I.10 droite).

La structure électronique des ligands O^{2-} est $[\text{He}] 2s^2 2p^6$. Les orbitales 2p de l'oxygène sont situées à des niveaux énergétiques inférieurs à ceux des orbitales 3d de Fe^{3+} (cf. figure I.10 droite).

Ainsi, la structure de bande de l'hématite a-t-elle été décrite comme suit [43,44]. La bande de conduction serait composée des orbitales 3d vides (t_{2g}^β et e_g^β) du fer alors que la bande de valence serait composée des orbitales 3d remplies du fer ($(t_{2g}^\alpha)^3$ et $(e_g^\alpha)^2$) et des orbitales 2p non liantes de l'oxygène, ces dernières étant majoritairement situées à un niveau énergétique inférieur (cf. figure I.10 droite). La différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction serait de 2,2 eV (564 nm), ce qui correspondrait aux valeurs de bande interdite mesurées expérimentalement par photocourant [46]. L'absorption à cette longueur d'onde serait faible car elle implique une transition localisée interne au fer de type d-d interdite. Des transitions plus intenses de type transfert de charge entre les orbitales non liantes de l'oxygène et les orbitales du fer ont également lieu.

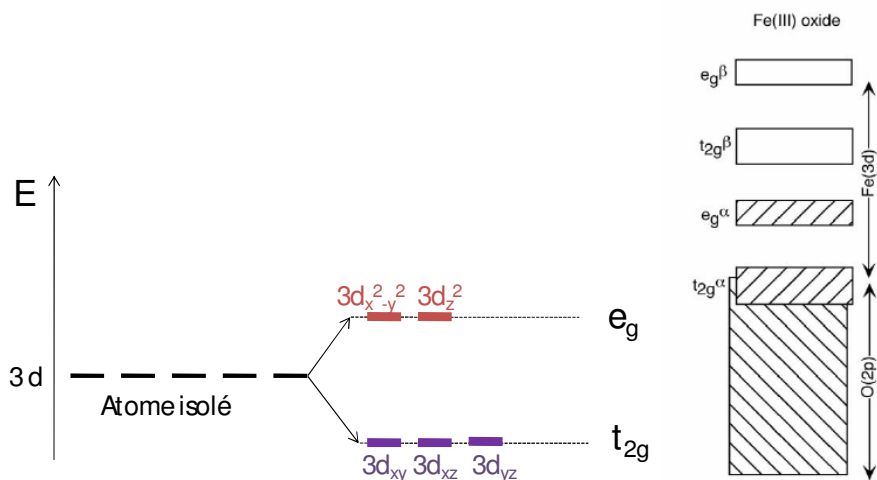


Figure I.10 : Levée de dégénérescence des orbitales 3d sous l'effet des ligands en géométrie octaédrique (gauche) et structure de bande de l'hématite (droite, [45]).

Le spectre d'absorption UV-visible de l'hématite est en fait composé de plusieurs bandes d'absorption dans les domaines de l'UV et du visible [46-48]. Marusak *et al.* [46] ont étudié les propriétés d'absorption de couches minces d'hématite orientées selon la direction (110). Dans l'UV, des bandes d'absorption situées à environ 223, 257, 315 et 375 nm ont été rapportées. Dans le visible, des bandes situées à environ 420, 490, 535 et 600 nm ont été observées. Les auteurs ont noté un bon accord entre leurs résultats expérimentaux et les transitions électroniques de l'hématite calculées par la méthode « Self-consistent field $X\alpha$ scattered wave » (SCF- $X\alpha$), par Tossel *et al.* en 1973 [49].

D'après Marusak *et al.*, les bandes situées à 223 et 257 nm seraient dues à un transfert de charge entre les orbitales non liantes 2p de l'oxygène et celles du niveau e_g^β du fer. Les bandes situées à 315 et 375 nm seraient quant à elles dues à un transfert de charge entre les orbitales non liantes 2p de l'oxygène et celles du niveau t_{2g}^β du fer. Dans l'UV, les transitions électroniques observées sont donc dues à des transferts de charge entre les orbitales 2p de l'oxygène et les orbitales 3d du fer. Dans le visible, les bandes situées à 420 et 490 nm seraient dues respectivement à des transitions localisées au sein des niveaux énergétiques e_g et t_{2g} .

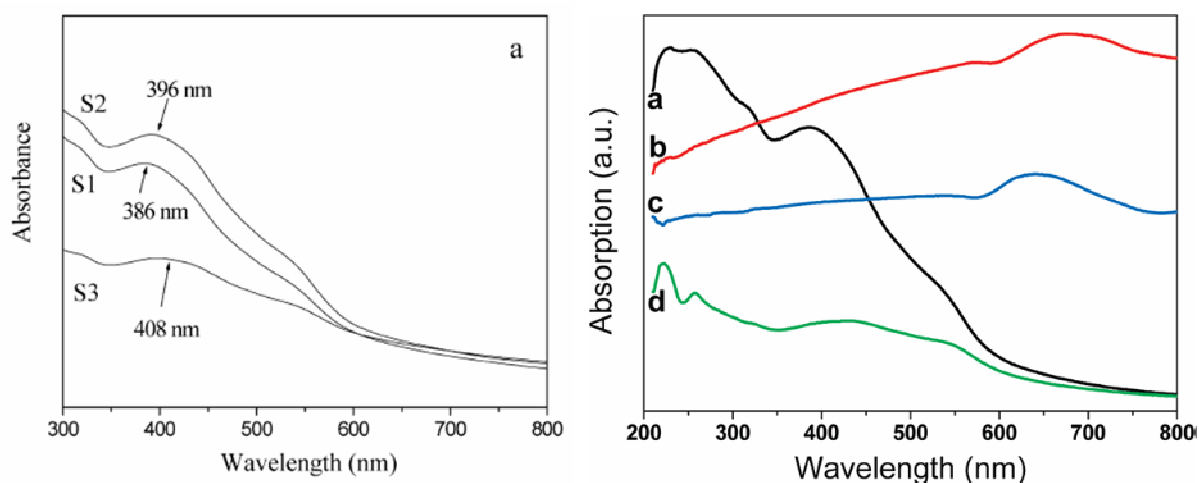
Influence de la taille et de la forme des particules d'hématite sur leurs propriétés optiques dans l'UV et le visible

Similairement aux oxydes de titane, zinc et cérium, les propriétés optiques de l'hématite dans l'UV et le visible sont fortement dépendantes de la forme et de la taille des particules.

Zeng *et al.* [50] ont ainsi observé un décalage des pics d'absorption vers les courtes longueurs d'onde avec la longueur des nanotiges d'hématite diminuant (cf. figure I.11 gauche). Ce décalage des pics vers les courtes longueurs d'onde est accompagné d'une augmentation de l'énergie de la bande interdite.

Plus récemment, Lian *et al.* [48] ont également étudié l'effet de la forme et de la taille sur les propriétés optiques de l'hématite dans l'UV et le visible. Qu'elles soient de forme sphérique ou cubique, les particules de taille micrométrique s'avèrent moins intéressantes que les particules nanométriques pour des applications potentielles de filtration des UV. En effet, la capacité d'atténuation de la lumière des microparticules semble égale voire supérieure dans le visible que dans l'UV (cf. figure I.11 droite). Ce résultat semble en accord avec ceux présentés dans le paragraphe II.2.1 de ce chapitre pour le TiO_2 et le ZnO . Les nanoparticules

d'hématite sont plus performantes que les nanotiges pour l'atténuation des UV. Les nanotiges sont cependant plus transparentes dans le domaine du visible.



III.2.4 Application de l'hématite au domaine cosmétique

Les oxydes de fer sont déjà utilisés dans le domaine cosmétique en tant que pigments dans divers produits [10,51]. Dans ce cas, ce sont leurs propriétés optiques dans le domaine du visible qui sont utilisées.

III.2.4.1 Potentiel de l'hématite en tant que filtre UV

L'efficacité anti-solaire de crèmes contenant du Fe_2O_3 a été indirectement étudiée par Hoang-Minh *et al.* [52]. En effet, en 2010, les auteurs ont examiné les propriétés optiques de transmission dans l'UV de crèmes formulées à partir de différents types d'argiles contenant du Fe_2O_3 (à des concentrations massiques variant entre 0,34 % et 31,8 % selon les argiles). Le SPF n'a pas été mesuré. Cependant, les résultats de transmittance obtenus ont été comparés avec ceux d'une crème solaire commerciale affichant un SPF de 20. Sur l'ensemble des argiles analysées et à concentration massique identique en crème (20 %), l'argile « thierfeld » aboutit aux valeurs de transmittance les plus basses (8,3 % à 280 nm et 4,6 % à 300 nm) sur l'ensemble de la gamme de longueurs d'onde analysée. A titre de comparaison, à 300 nm, la valeur de transmittance moyenne obtenue avec la crème solaire commerciale est de 1,6 %. Le

lien entre concentration en Fe_2O_3 au sein des argiles et transmission dans l'UV a pu être établi. Une crème a également été formulée à partir de Fe_2O_3 pur. Les valeurs de transmittance moyennes obtenues (0,6 % à 280 nm et 0,2 % à 300 nm) sont plus faibles que celles obtenues pour le produit commercial. Cette étude montre le potentiel du Fe_2O_3 en tant que composé actif dans les crèmes solaires.

III.2.4.2 Activité photocatalytique de l'hématite

Kormann *et al.* [53] ont comparé l'activité photocatalytique de solutions colloïdales d'hématite (3-20 nm) à celle de solutions colloïdales et suspensions de TiO_2 et ZnO . Dans ce cadre, les auteurs ont suivi les réactions de dégradation d'hydrocarbure chloré et de formation de peroxyde de dihydrogène. Les résultats montrent que l'activité photocatalytique de l'hématite est négligeable devant celles des oxydes de titane et de zinc.

III.3 Conclusion partielle

Dans le cadre de la recherche de nouveaux filtres UV efficaces dans le domaine des UVA, notre recherche s'est dans un premier temps orientée vers les filtres UV inorganiques. En effet, l'emploi de ces derniers dans les produits de protection solaire destinés aux enfants et aux peaux sensibles augmenterait en raison de leur faible potentiel allergisant et de leur efficacité [10]. Avec des valeurs de bande interdite de 3,2 et 2,2 eV respectivement, le dioxyde de cérium et l'hématite sont capables d'absorber les UVA. Leur activité photocatalytique réduite comparée à celle du TiO_2 et du ZnO ainsi que leur absence de toxicité en font des candidats de choix pour l'application visée.

Dans le domaine des filtres UV inorganiques, la taille nanométrique a démontré sa supériorité en termes d'efficacité et d'esthétisme devant le grade pigment. Les oxydes de cérium et de fer synthétisés doivent donc être de taille nanométrique. D'autre part, le dopage du CeO_2 avec des cations de valence inférieure et/ou de rayons ioniques supérieurs à Ce^{4+} s'avère intéressant pour l'application cosmétique visée.

IV. Méthodes de synthèse des oxydes de cérium et de fer nanométrique sous forme pulvérulente et influence des paramètres de synthèse sur la taille et la forme des particules

Le but de cette partie est de présenter des méthodes de synthèse permettant l'obtention de CeO_2 et d' $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, pur ou dopé, sous forme pulvérulente et nanométrique. Les méthodes de synthèse aboutissant à ce résultat sont nombreuses. Seules celles potentiellement susceptibles d'être utilisées aux laboratoires PRISME et ISEM sont ici présentées. On distingue les méthodes de synthèse dites chimiques des méthodes de synthèse dites physiques.

IV.1 Les méthodes chimiques

IV.1.1 La méthode sol-gel

La méthode sol-gel est une voie de chimie douce permettant l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes formes (couche mince, poudre, fibre). Elle implique la transition d'un système de l'état liquide (« sol ») à l'état solide (« gel »). L'état liquide peut être constitué d'entités moléculaires ou de particules colloïdales [54] généralement obtenues à partir de sels métalliques ou de composés organométalliques. La transformation de l'état liquide à l'état solide se fait par des réactions chimiques d'hydrolyse, de condensation et de polymérisation à basse température. Le solide obtenu est un réseau tridimensionnel à viscosité infinie appelé gel. Le gel humide est généralement séché et parfois traité thermiquement.

IV.1.1.1 Application au CeO_2

Cette méthode a été utilisée pour la synthèse de nanoparticules de CeO_2 et d'oxydes mixtes de cérium et de vanadium sous forme de poudre et de couche mince [55,56].

IV.1.1.2 Application à $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

La littérature relative à l'emploi de la technique sol-gel pour la synthèse d'oxyde de fer (III) nanostructuré concerne en grande majorité les couches minces [57,58].

IV.1.2 La synthèse hydrothermale

De manière générale, la synthèse hydrothermale est une technologie permettant d'obtenir des matériaux cristallisés à partir d'une solution aqueuse, grâce à un contrôle approprié des variables thermodynamiques (température, pression, concentration). La manière la plus répandue d'y parvenir est de faire précipiter une solution de sels métalliques au moyen d'une solution basique. La méthode est qualifiée de solvothermale lorsque le solvant utilisé est différent de l'eau.

En raison des conditions thermodynamiques requises (température et pression élevées), les réactions ont généralement lieu dans des réacteurs en téflon appelés autoclaves. Cette technique permet de synthétiser de nombreuses phases cristallines en faisant varier peu de paramètres.

IV.1.2.1 Application au CeO₂

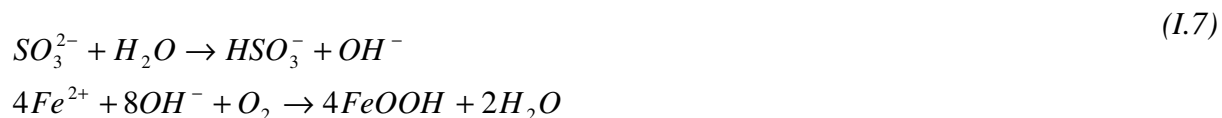
Plusieurs protocoles ont été rapportés concernant la synthèse de nanoparticules de CeO₂ par voie hydrothermale. En 2009, Lu *et al.* [28] ont fait réagir une solution de nitrate de cérium (Ce(NO₃)₃) avec une solution d'hexaméthylènetétramine (C₆H₁₂N₄, HMT) dans un autoclave à 200 °C pendant 10 h. Le précipité obtenu, un hydroxy-carbonate de cérium (III) (CeCO₃OH), a ensuite été lavé, séché à 80 °C pendant 10 h avant d'être calciné à 300 °C pendant 3 h. La morphologie et la taille des grains de CeO₂ semblent dépendre du ratio HMT : Ce(NO₃)₃. Lorsque ce ratio est faible (3 :1), les grains sont polycristallins et de forme irrégulière. Les grains sont mésocristallins et de forme prismique lorsque le ratio est de 5 :1. Un mésocristal [28] est un monocristal ayant crû par agrégation orientée de petites particules individuelles. A ratio élevé (8 :1), les grains sont polycristallins et sphériques. Les concentrations différentes en ions OH⁻ et donc en HMT engendreraient des vitesses de nucléation et de croissance différentes des cristaux, aboutissant aux différentes caractéristiques observées.

Tok *et al.* [59] ont obtenu des nanoparticules de CeO₂ après 6 h de synthèse hydrothermale à 250 °C avec des précurseurs d'hydroxyde de cérium IV (Ce(OH)₄) et d'acétate de cériine. Les tailles moyennes des cristallites obtenues par diffraction des rayons X sont de 5 et 14 nm respectivement pour les particules de CeO₂ synthétisées à partir d'hydroxyde de cérium et d'acétate de cériine.

IV.1.2.2 Application à $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Plusieurs protocoles ont été proposés pour la synthèse d'hématite nanostructurée par voie hydrothermale. Zhang *et al.* [60] ont dissous de l'acétylacétonate ferrique dans de l'eau au sein d'un autoclave chauffé à des températures comprises entre 140 et 180 °C pendant 1,5 à 12 h. Parallèlement, les auteurs ont calciné le précurseur d'acétylacétonate ferrique à des températures comprises entre 300 et 500 °C pendant 3 à 12 h. Pour un temps de calcination de 3 h, une température de 500 °C est nécessaire pour obtenir la phase hématite. Les pressions élevées délivrées lors de la synthèse hydrothermale permettent donc d'obtenir des nanoparticules d'hématite à des températures relativement faibles. Des analyses en microscopie électronique en transmission ont montré que la taille et la forme des grains varient avec les paramètres de durée et de température de la synthèse hydrothermale.

En faisant réagir du sulfate de fer (II) (FeSO_4) à du sulfite de sodium (Na_2SO_3) dans un autoclave chauffé à 140 °C pendant 12 h, Zeng *et al.* [50] ont obtenu des nanotiges de goéthite ($\alpha\text{-FeOOH}$) selon les réactions :



Une calcination sous air à 500 °C pendant 2 h permet d'obtenir des nanotiges d'hématite. Un contrôle de la taille et de la forme des particules est possible en faisant varier la concentration en ions SO_3^{2-} .

Le matériel requis par cette technique rend cependant cette méthode d'élaboration coûteuse. La faible pureté et reproductibilité des matériaux synthétisés sont deux autres points faibles de cette technique.

IV.1.3 La méthode de la co-précipitation

La méthode de la co-précipitation est une méthode de synthèse en phase liquide consistant à mélanger deux solutions afin d'obtenir, par réaction de précipitation, un composé insoluble.

IV.1.3.1 Application au CeO₂

Pour la synthèse du CeO₂, cette méthode consiste généralement à mélanger une solution de sel de cérium à une solution basique. Notons qu'un précipité insoluble peut également être obtenu en mélangeant une solution de sel de cérium à une solution acide [39].

Les sels de cérium utilisés lors de la synthèse de CeO₂ par co-précipitation sont le chlorure de cérium III (CeCl₃) [34,61], le nitrate de cérium III (Ce(NO₃)₃) [25,35,62], le nitrate de cérium et d'ammonium (Ce(NH₄)₂(NO₃)₆) [39,63,64] ou encore l'acétate de cérium ((C₂H₃O₂)₃Ce). En raison de leur faible solubilité ou de leur tendance à être hydrolysés à des faibles valeurs de pH, les sels de cérium IV sont moins utilisés que les sels de cérium III [32]. Les nitrates ont l'avantage de posséder une grande solubilité dans l'eau. Dans le cas de CeO₂ dopé, un sel d'élément dopant est mélangé à la solution de sel de cérium.

Les hydroxydes de sodium (NaOH) [34,61], de potassium (KOH) ou d'ammonium (NH₄OH) [25,35,62-64] ont été utilisés comme solution basique. Lorsqu'une solution à base d'hydroxydes est utilisée, le précipité formé est un hydroxyde de cérium III (Ce(OH)₃) ou IV (Ce(OH)₄) selon le sel de cérium utilisé. L'acide oxalique (C₂O₄H₂, 2H₂O) a été utilisé comme solution acide [39]. Dans ce cas, le précipité formé est un oxalate de cérium.

Des étapes de lavages du précipité à l'eau distillée et/ou à l'éthanol ou à l'éther éthylique [63] sont nécessaires afin d'éliminer les ions spectateurs à la réaction.

Lorsqu'un précipité d'hydroxyde de cérium III est obtenu, l'oxydation des ions Ce³⁺ en Ce⁴⁺ est réalisée par ajout de peroxyde de dihydrogène (H₂O₂) [12,34] ou bien par flux d'oxygène [25,35]. L'hydroxyde de cérium III s'oxydant facilement à l'air et à température ambiante [62], ces étapes ne sont pas systématiques.

Un traitement thermique est ensuite nécessaire pour éliminer l'eau structurale et obtenir le composé désiré.

La méthode de la co-précipitation a largement été utilisée pour la synthèse de nanoparticules de CeO₂ car elle est simple, rapide, nécessite peu d'équipement et permet un contrôle facile de la taille et de la forme des particules. Cette méthode est donc particulièrement intéressante pour la synthèse de filtres UV inorganiques potentiels, les propriétés optiques dépendant fortement de la taille des particules. Parmi les paramètres permettant de contrôler la taille, on peut citer le pH, la concentration des réactifs, l'atmosphère de la réaction, et l'emploi d'éléments dopants.

IV.1.3.1.1 Effet du pH sur la taille et la forme des particules

En 2001, l'influence du pH du mélange réactionnel sur la forme des particules a été étudiée par Yabe *et al.* [42]. Dans ce cadre, les auteurs ont fait varier le pH du mélange réactionnel durant la phase d'oxydation des ions Ce^{3+} en ions Ce^{4+} par ajout d'hydroxyde de sodium ou d'acide chlorhydrique. La forme des grains du CeO_2 a été examinée par microscopie électronique en transmission. Lorsque le pH est maintenu supérieur à 8 durant la phase d'oxydation, les grains possèdent la même forme d'aiguille que l'hydroxyde de cérium III. Lorsque le pH est inférieur à 7 durant la phase d'oxydation, les grains sont de forme sphérique. Des analyses en microscopie électronique en transmission ont mis en évidence la séparation des grains de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ en grains de plus petite taille de forme sphérique. Le mécanisme de la réaction d'oxydation dépendrait donc de la valeur du pH du mélange réactionnel. En milieu basique, le mécanisme serait de type topotactique alors qu'il serait de type dissolution (de la phase initiale, $\text{Ce}(\text{OH})_3$) - précipitation (de la nouvelle phase, CeO_2) en milieu acide. Une réaction topotactique peut se produire lorsque les structures des composés initiaux et finaux présentent une similitude. Dans ce cas, il n'y a pas de dissolution du composé initial ($\text{Ce}(\text{OH})_3$), mais un réarrangement d'atomes.

IV.1.3.1.2 Effet de l'atmosphère de la réaction sur la taille et la forme des particules

En 2005, l'influence de l'atmosphère de la réaction de synthèse sur la taille et la forme de nanoparticules de CeO_2 a été étudiée par Chen *et al.* [25]. Dans ce cadre, les auteurs ont fait varier la teneur en oxygène d'un mélange gazeux O_2/N_2 relié au mélange réactionnel. La forme et la taille des grains des nanoparticules synthétisées ont été analysées par microscopie électronique en transmission tandis que la taille moyenne des cristallites a été estimée par diffraction des rayons X. Pour de faibles teneurs en oxygène, les grains sont de forme hexagonale. A partir d'une teneur de 50 % en oxygène, des grains en forme d'aiguille apparaissent. Lorsque le milieu est riche en oxygène, les grains en forme d'aiguille sont majoritaires. Les tailles moyennes des grains et des cristallites diminuent avec la teneur en oxygène augmentant.

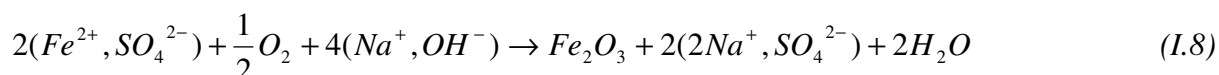
IV.1.3.1.3 Effet de la température de réaction sur la taille et la forme des particules

Chen *et al.* [25] ont également étudié l'influence de la température de réaction sur la taille et la forme de nanoparticules de CeO₂. Dans ce cadre, les auteurs ont fait varier la température de réaction de 30 °C à 90 °C, avec un pas de 20 °C. Une augmentation de la taille moyenne des grains est observée lorsque la température de réaction augmente. La forme des grains est également modifiée par la température de réaction. Les grains, de forme carrée lorsque la température de réaction est de 30 °C, deviennent hexagonaux avec la température de réaction augmentant. Cette différence de forme serait due à une différence de vitesse de croissance des plans (100) et (111) de la structure cubique.

IV.1.3.2 Application à α -Fe₂O₃

La voie de chimie douce et plus particulièrement la méthode de la co-précipitation a largement été employée pour la synthèse d'hématite nanométrique pulvérulente [65-67].

De l'hématite avec des tailles de particule d'une centaine de nm environ a été synthétisée par précipitation en mélangeant une solution de sulfate de fer (II) (FeSO₄) à de l'hydroxyde de sodium selon la réaction [65]:



L'oxydation des ions Fe²⁺ en ions Fe³⁺ a été réalisée sous air à des températures comprises entre 60 et 95 °C pendant 10 à 100 h.

Boumaza *et al.* [66] ont obtenu de l'hématite avec une taille moyenne de cristallites de 25 nm en faisant précipiter un mélange équimolaire de sulfate de fer (II) et sulfate de fer (III) (Fe₂(SO₄)₃) à l'aide d'hydroxyde d'ammonium. Après lavage, le précipité a été séché à 110 °C puis calciné à 400 °C pendant 150 min.

IV.2 Méthode physique

La technique du spray pyrolyse est classée parmi les méthodes dites physiques. Elle peut être utilisée pour la synthèse de couches minces ou de matériaux pulvérulents. Elle consiste à pulvériser, à l'aide d'une buse, une solution ou une suspension sous forme de gouttelettes, finalement converties en oxyde par passage dans un four. Les particules d'oxyde

formées adoptent la forme et la taille des gouttelettes. Elles sont donc généralement sphériques. Cette technique est idéale lorsque de grandes quantités de matériau pulvérulent sont requises. Un autre avantage est la faible agglomération des particules permettant une dispersion de celles-ci de manière plus aisée. Cette caractéristique est particulièrement intéressante pour l'application cosmétique visée. Un schéma d'un équipement de spray pyrolyse est présenté figure I.12. Les principaux éléments constituant un tel équipement sont un générateur de gouttelettes, un réacteur en quartz (four) et un collecteur de particules.

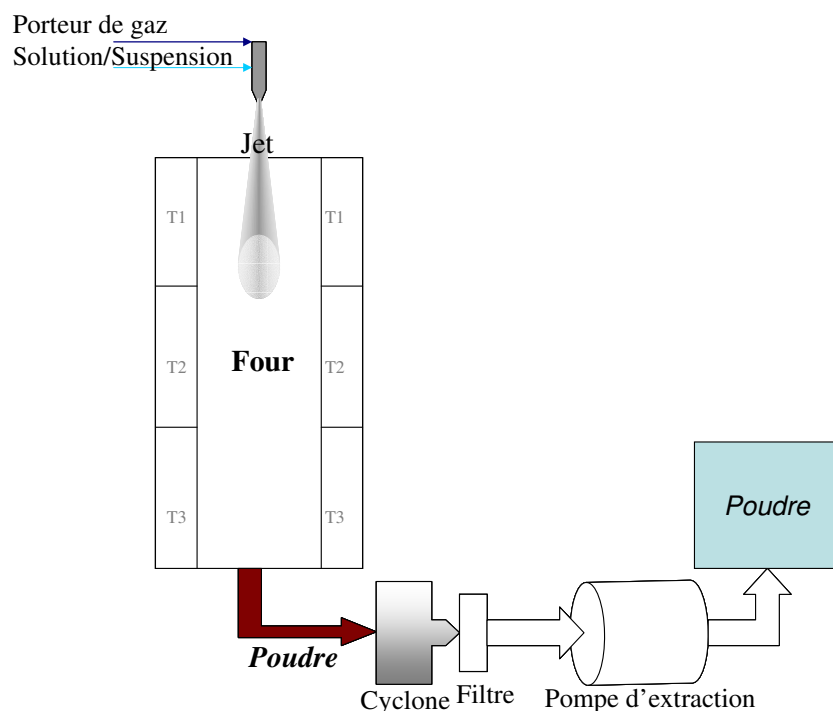


Figure I.12 : Schéma d'un équipement de spray pyrolyse.

La littérature concernant l'emploi du spray pyrolyse pour la synthèse de CeO_2 nanométrique est plus abondante pour les couches minces [68,69] que pour les poudres. Dans les deux cas, le nitrate de cérium est le sel de cérium le plus utilisé [68,70-72].

Influence de l'ajout de précurseurs organiques sur la forme et la taille des particules

En 2006, Kang *et al.* [71] ont proposé une méthode modifiée de spray pyrolyse pour la synthèse de nanopoudres de CeO_2 . Selon leur méthode, la synthèse de poudres de CeO_2 par spray pyrolyse est suivie d'une calcination sous air et d'un broyage à l'aide de billes de zircone. Les auteurs ont étudié l'influence de l'ajout de précurseurs organiques (acides citrique et éthylène glycol) à la solution de nitrate de cérium initiale sur la morphologie et la taille des particules. En l'absence de précurseur organique, les particules micrométriques de

CeO₂ sont sphériques et creuses. En présence de précurseur organique, les particules ne sont plus de forme sphérique et sont « fracturées ». L'action du gaz généré par la décomposition des précurseurs organiques serait à l'origine de cette morphologie particulière. D'autre part, des analyses de diffraction des rayons X ont montré que les particules préparées en présence de précurseur organique présentent une cristallinité plus faible que celles préparées sans précurseur organique. Cette différence de cristallinité serait due à la présence de carbone non totalement décomposé issu des précurseurs organiques, ce dernier aurait diminué la vitesse de croissance des cristallites de CeO₂. Les particules de CeO₂ obtenues à des températures de réacteur comprises entre 600 °C et 1000 °C ont ensuite été traitées thermiquement sous air à des températures comprises entre 700 °C et 1300 °C afin d'augmenter leur cristallinité. Une diminution du degré d'agrégation des particules a été observée avec la température de calcination augmentant. Les particules calcinées correspondant à des agrégats de nanoparticules, un broyage à billes a finalement été effectué afin de rompre les liaisons entre les agrégats. Des images en microscopie électronique à balayage montrent que les particules synthétisées à partir de précurseur organique sont nanométriques et uniformes en taille et en forme, ce qui n'est pas le cas des particules synthétisées sans précurseur organique.

IV.3 Conclusion

La co-précipitation et le spray pyrolyse ont été choisis pour la synthèse de nos oxydes. La première méthode a été choisie en raison de sa facilité de mise en œuvre, de son faible coût de fonctionnement et de sa reproductibilité. Le spray pyrolyse permet quant à lui d'obtenir des oxydes de forme sphérique en une seule étape. Une autre méthode d'élaboration non présentée ici a dernièrement été exploitée. Il s'agit de la synthèse par voie micro-ondes. Celle-ci est rapide et offre la possibilité d'obtenir de manière directe des matériaux cristallisés en fin de synthèse. Les premières études sont en cours.

Références

- [1] F. Goubin. Thèse de l'Université de Nantes (2003).
- [2] A. Stry, C. Robert, A. Sarasin. Mutation Research 383 (1997) 1-8.
- [3] S. Lautenschlager, H. C. Wulf, M. R. Pittelkow. Lancet 370 (2007) 528-537.
- [4] L. Meunier, N. Raison-Peyron, J. Meynadier. La Revue de Médecine Interne (1998) 247-254.
- [5] R. Wolf, D. Wolf, P. Morganti, V. Ruocco. Clinics in Dermatology 19 (2001) 452-459.
- [6] F. Aubin, P. Humbert. Rayonnement ultraviolet et peau. Editions John Libbey Eurotext, 2001. ISBN 2-7420-0342-8.
- [7] N. A. Shaath. The Encyclopedia of Ultraviolet Filters, 2007. ISBN 1-932633-25-1.
- [8] A. J. Waters, D. R. Sandhu, G. Lowe, J. Ferguson. Contact Dermatitis 60 (2009) 172-173.
- [9] S. Forestier. Journal of American Academy of Dermatology 58 (2008) 133-138.
- [10] N. Serpone, D. Dondi, A. Albini. Inorganica Chimica Acta 360 (2007) 794-802.
- [11] M. A. Mitchnick, D. Fairhurst, S. R. Pinnell. Journal of the American Academy of Dermatology 40 (1999) 85-90.
- [12] L. Sronek. Thèse de l'Université de Bordeaux 1 (2007).
- [13] P. Maestro, M. Chagny, P-P. Jobert, H. Van Damme, S. Berthier. Optique. **In:** Les nanosciences 2. Nanomatériaux et nanochimie. Editions Belin, 2006. ISBN 2 10 048425 7.
- [14] P. Kullavanijaya, H. W. Lim. Journal of American Academy of Dermatology 52 (2005) 937-958.
- [15] C.F. Bohren, D. R. Huffman. Absorption and Scattering of Light by Small Particles. Editions Wiley Interscience, 1998. ISBN 0-471-29340-7.
- [16] G. P. Dransfield. Radiation Protection Dosimetry 91 (2000) 271-273.
- [17] R. Dunford, A. Salinaro, L. Cai, N. Serpone, S. Horikoshi, H. Hidaka, J. Knowland. FEBS Letters 418 (1997) 87-90.
- [18] P. J. Barker, A. Branch. Progress in Organic Coatings 62 (2008) 313-320.
- [19] A. Mills, S. Le Hunte. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 108 (1997) 1-35.
- [20] Conseil des Communautés Européennes. Directive 76/768/CEE du Conseil du 27 juillet 1976 modifiée concernant le rapprochement des législations des Etats membres relatives aux produits cosmétiques [**en ligne**]. Journal officiel, n° L262 du 27/09/1976. Disponible sur :<
http://admi.net/eur/loi/leg_euro/fr_376L0768.html> (consulté le 30 mars 2009).

- [21] S. Tsunekawa, T. Fukuda, A. Kasuya. *Journal of Applied Physics* 87 (2000) 1318-1321.
- [22] F. Zhang, Q. Jin, S –W Chan. *J. Appl. Phys* 95 (2004) 4319-4326.
- [23] F. Chevire, F. Munoz, C. F. Baker, F. Tessier, O. Larcher, S. Boujday, C. Colbeau-Justin, R. Marchand. *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 3184- 3190.
- [24] Y –W. Zhang, R. Si, C –S. Lia, C –H Yan, C –X. Xiao, Y. Kou. *J. Phys.Chem. B* 107 (2003) 10159-10167.
- [25] H. -I. Chen, H. -Y Chang. *Ceramics International* 31 (2005) 795-802.
- [26] M. G. Sujana, K. K. Chattopadyay, S. Anand. *Applied Surface Science* 254 (2008) 7405-7409.
- [27] S. Phoka, P. Laokul, E. Swatsitang, V. Promarak, S. Seraphin, S. Maensiri. *Materials Chemistry and Physics* 115 (2009) 423-428.
- [28] X. Lu, X. Li, F. Chen, C. Ni, Z. Chen. *Journal of Alloys and Compounds* 476 (2009) 958-962.
- [29] T. Masui, K. Machida, T. Sakata, H. Mori, G. Adachi. *Journal of Alloys and Compounds* 256 (1997) 97-106.
- [30] L. Yin, Y. Wang, G. Pang, Y. Koltypin, A. Gedanken. *Journal of Colloid and Interface Science* 246 (2002) 78-84.
- [31] J. Xu, L. Li, G. Li. *Journal of Dispersion Science and Technology* 29 (2008) 1072-1076.
- [32] V K. Ivanov, A B. Shcherbakov, A V. Usatenko. *Russian Chemical Reviews* 78 (2009) 855-871.
- [33] S. Tsunekawa, T. Fukuda, A. Kasuya. *Surface Science* 457 (2000) L437-L440.
- [34] S. Yabe, T. Sato. *Journal of Solid State Chemistry* 171 (2003) 7-11.
- [35] L. Yue, X-M. Zhang. *Journals of Alloys and Compounds* 475 (2009) 702-705.
- [36] L. Qian, J. Zhu, W. Du, X. Qian. *Materials Chemistry and Physics* 115 (2009) 835-840.
- [37] G. R. Rao, B. G. Mishra. *Bulletin of the Catalysis Society of India* 2 (2003) 122-134.
- [38] M. Ozawa, C.-K. Loong. *Catalysis Today* 50 (1999) 329-342.
- [39] V. Thangadurai, P. Kopp. *Journal of Power Sources* 168 (2007) 178-183.
- [40] S. Yabe, S. Momose. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists Japan* 32 (1998) 372.
- [41] T. Masui, H. Hirai, R. Hamada, N. Imanaka, G-y Adachi, T. Sakata, H. Mori. *Journal of Materials Chemistry* 13 (2003) 622-627.
- [42] S. Yabe, M. Yamashita, S. Momose, K. Tahira, S. Yoshida, R. Li, S. Yin, T. Sato. *International Journal of Inorganics Materials* 3 (2001) 1003-1008.
- [43] J. Fonseca de Lima, R. Figueredo Martins, C. Roberto Neri, O. Antonio Serra. *Applied Surface Science* 255 (2009) 9006-9009.

- [44] Z. Zhang, C. Boxall, G.H. Kelsall. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 73 (1993) 145-163.
- [45] D. M. Sherman. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (2005) 3249-3255.
- [46] L. A. Marusak, R. Messier, W. B. White. *J. Chem Solids* 41 (1980) 981-984.
- [47] E. A. Cloutis, K. A. McCormack, J. F. Bell III, A. R. Hendrix, D. T. Bailey, Michael A. Craig, S. A. Mertzman, M. S. Robinson, M. A. Riner. *Icarus* 197 (2008) 321-347.
- [48] J. Lian, X. Duan, J. Ma, P. Peng, T. Kim, W. Zheng. *ACS Nano* 3 (2009) 3749-3761.
- [49] J. A. Tossel, D. J. Vaughan, K. H. Johnson. *Nature Physical Science* 244 (1973) 42-45.
- [50] S. Zeng, K. Tang, T. Li. *Journal of Colloid and Interface Science* 312 (2007) 513-521.
- [51] Z. D. Draelos. *Clinics in Dermatology* 19 (2001) 424-430.
- [52] T. Hoang-Minh, T. L. Le, J. Kasbohm, R. Gieré. *Applied Clay Science* 48 (2010) 349-357.
- [53] C. Kormann, D.W. Bahnemann, M.R. Hoffmann. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 48 (1989) 161-169.
- [54] S. Saitzek. Thèse de l'Université de Toulon et du Var (2005).
- [55] Z. Crnjak Orel, M. Gaberšček, A. Turković. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 86 (2005) 19-32.
- [56] P. Du, S. S. Wang, H. Chen, Z. Wang, J. C. Sun, Z. Han, W. Schmidt, H. W. Neumuller. *Physica C* 463-465 (2007) 580-583.
- [57] M. S. Selim, A. Sawaby, Z. S. El Mandouh. *Materials Research Bulletin* 35 (2000) 2123-2133.
- [58] L. Huo, Q. Li, H. Zhao, L. Yu, S. Gao, J. Zhao. *Sensors and Actuators B* 107 (2005) 915-920.
- [59] A. I. Y. Tok, F. Y. C. Boey, Z. Dong, X. L. Sun. *Journal of Materials Processing Technology* 190 (2007) 217-222.
- [60] Y. C. Zhang, J. Y. Tang, X. Y. Hu. *Journal of Alloys and Compounds* 462 (2008) 24-28.
- [61] R. Li, S. Yabe, M. Yamashita, S. Momose, S. Yoshida, S. Yin, T. Sato. *Solid State Ionics* 151 (2002) 235-241.
- [62] M. J. Godinho, R. F. Gonçalves, L. P. S Santos, J. A. Varela, E. Longo, E. R. Leite. *Materials Letters* 61 (2007) 1904-1907.
- [63] V. Sanchez Escribano, E. Fernandez Lopez, M. Panizza, C. Resini, J. M. Gallardo Amores, G. Busca. *Solid State Sciences* 5 (2003) 1369-1376.
- [64] S. Letichevsky, C. A. Tellez, R. R. de Avillez, M. I. P. da Silva, M. A. Fraga, L. G. Appel. *Applied Catalysis B: Environmental* 58 (2005) 203-210.

- [65] D. Walter. *Thermochimica Acta* 445 (2006) 195-199.
- [66] S. Bouzama, A. Boudjemaa, S. Omeiri, R. Bouarab, A. Bouguelia, M. Trari. *Solar Energy* 84 (2010) 715-721.
- [67] Y-H. Chen, F-A. Li. *Journal of Colloid and Interface Science* 347 (2010) 277-281.
- [68] K. Konstantinov, I. Stambolova, P. Peshev, B. Darriet, S. Vassilev. *International Journal of Inorganic Materials* 2 (2000) 277-280.
- [69] B. Elidrissi, M. Addou, M. Regragui, C. Monthy, A. Bougrine, A. Kachouane. *Thin Solid Films* 379 (2000) 23-27.
- [70] H. S. Kang, J. R. Sohn, Y. C. Kang, K. Y. Jung, S. B. Park. *Journal of Alloys and Compounds* 398 (2005) 240-244.
- [71] H. S. Kang, Y. C. Kang, H. Y. Koo, S. H. Ju, D. Y. Kim, S. K. Hong, J. R. Sohn, K. Y. Jung, S. B. Park. *Materials Science and Engineering B* 127 (2006) 99-104.
- [72] H. C. Jang, D. S. Jung, J. H. Kim, Y. C. Kang, Y. H. Cho, J-H. Lee. *Ceramics International* 36 (2010) 465-471.

Chapitre II :

Démarche expérimentale :

techniques de caractérisation et

méthodes

Compte tenu du caractère nanométrique et cristallin des produits manufacturés dans cette étude, l'utilisation de nombreuses méthodes expérimentales a été nécessaire. Ce chapitre a pour but de décrire les conditions sous lesquelles les caractérisations ont été réalisées. La dernière partie de ce chapitre concerne la mise en émulsion des échantillons et la détermination des SPF et FP-UVA.

Sommaire du chapitre II

I. Diffraction des rayons X (DRX)	50
I.1 Principe.....	50
I.2 Conditions expérimentales.....	50
I.3 Extraction des informations.....	51
I.3.1 Estimation du paramètre de maille	51
I.3.2 Estimation de la taille moyenne des cristallites	52
II. Microscopie électronique.....	53
II.1 Microscope électronique à balayage (MEB).....	53
II.1.1 Principe.....	53
II.1.2 Conditions expérimentales.....	54
II.2 Microscope électronique en transmission (MET)	55
II.2.1 Principe.....	55
II.2.2 Conditions expérimentales.....	56
II.2.3 Extraction des informations.....	57
II.2.3.1 Granulométrie	57
II.2.3.2 Estimation des distances inter-réticulaires d_{hkl} sur un diagramme de diffraction électronique	57
III. Analyse thermique.....	57
III.1 Principe	57
III.2 Conditions expérimentales	58
IV. Mesure de surface spécifique	58
IV.1 Principe	58
IV.2 Conditions expérimentales	59
V. Spectroscopie vibrationnelle.....	59
V.1 Spectroscopie d'absorption IR.....	59
V.1.1 Principe.....	59
V.1.2 Conditions expérimentales	60
V.2 Spectroscopie de diffusion Raman.....	60
V.2.1 Principe.....	60
V.2.2 Conditions expérimentales	62
VI. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	62
VI.1 Principe	62
VI.2 Conditions expérimentales	63
VII. Spectroscopie d'absorption UV-visible	63
VII.1 Principe.....	63
VII.2 Conditions expérimentales	63

<i>VII.3 Extraction des informations</i>	65
VII.3.1 Détermination du coefficient d'extinction molaire.....	65
VII.3.2 Estimation de la valeur de bande interdite.....	65
VIII. Mesure de l'activité photocatalytique	65
<i>VIII.1 Principe</i>	65
<i>VIII.2 Conditions expérimentales</i>	66
IX. Mesure de l'efficacité anti-solaire des échantillons incorporés en émulsion	66
<i>IX.1 Pré-requis</i>	66
IX.1.1 Définition des facteurs déterminant l'efficacité anti-solaire d'un produit solaire	66
IX.1.2 Méthodes employées pour la détermination des SPF et FP-UVA	67
IX.1.3 Recommandations de la Commission Européenne	69
<i>IX.2 Conditions expérimentales</i>	70
IX.2.1 Etape préliminaire : mise en émulsion des échantillons	70
IX.2.2 Etalement des émulsions sur des plaques de polyméthylthacrylate (PMMA).....	72
IX.2.3 Détermination du SPF et du FP-UVA.....	73
IX.2.3.1 Matériel	73
IX.2.3.2 Protocole de mesure	73
IX.2.3.3 Extraction des informations	73
IX.2.4 Détermination de la photostabilité des échantillons en émulsion	75
IX.2.5 Détermination de la résistance à l'eau des produits de protection solaire	75
Références	77

I. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est la première étape de caractérisation qui suit l'élaboration des échantillons. Dans le cadre de notre étude, cette technique a été essentiellement utilisée pour identifier les potentielles phases cristallines en présence, déterminer les paramètres de maille de ces phases et estimer la taille moyenne des cristallites.

I.1 Principe

Cette technique consiste à irradier un échantillon à l'aide d'un faisceau de rayons X sous un angle θ puis à mesurer l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ . La diffraction des rayons X intervient à chaque fois que la loi de Bragg (II.1) est vérifiée :

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda \quad (II.1)$$

avec d_{hkl} la distance inter-réticulaire des plans d'indice de Miller (hkl) diffractant, θ l'angle d'incidence du faisceau de rayons X arrivant sur l'échantillon et λ la longueur d'onde des rayons X incidents.

I.2 Conditions expérimentales

Deux diffractomètres des rayons X ont été utilisés :

- en France, les analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées avec un diffractomètre des rayons X « X'PertPro » de la marque PANalytical utilisant les raies K_{α} et K_{β} du cuivre. La configuration Bragg-Brentano en géométrie $\theta - \theta$ (échantillon fixe) a été utilisée. A l'avant de l'échantillon, les éléments optiques suivants ont été employés : un module de fentes fixes, des fentes de Soller, une fente de 1° et un masque de 10 mm. A l'arrière de l'échantillon, une fente anti-diffusion de 5,5 mm, des fentes de Soller et un filtre en nickel (filtrage de la raie K_{β} du cuivre) ont été employés. Les échantillons ont été balayés sur une gamme angulaire allant de 20 à 100° , avec une taille de pas de $0,004^{\circ}$ et un temps par pas de 90 s. Pour l'analyse, les échantillons ont été préalablement broyés dans un mortier à l'aide d'un pilon puis placés dans un porte-échantillon en aluminium.
- En Australie, un diffractomètre des rayons X de marque GBC a été utilisé. Les échantillons ont été irradiés par la raie K_{α} du cuivre ($\lambda = 0,154059$ nm) rendue monochromatique à l'aide d'un monochromateur en graphite. La configuration Bragg-Brentano en géométrie $\theta - 2\theta$ (échantillon mobile) a été employée. Les échantillons ont été irradiés sur une gamme

angulaire allant de 20 à 90 °, avec une taille de pas de 0,02 °. La vitesse de balayage de 1 °/min a été employée dans l'optique de réaliser une simple identification de phase. La vitesse de balayage de 0,12 °/min a été choisie dans l'optique d'affiner le diffractogramme obtenu des rayons X. Pour l'analyse, les échantillons ont été préalablement broyés dans un mortier avant d'être suspendus dans quelques gouttes d'éthanol. Après homogénéisation de la suspension obtenue, une petite quantité de cette dernière a été déposée sur un porte-échantillon en quartz de faible bruit de fond avant séchage à l'air libre.

I.3 Extraction des informations

I.3.1 Estimation du paramètre de maille

Lors de la synthèse d'échantillons dopés, l'estimation du paramètre de maille de la phase en présence est l'une des méthodes permettant de vérifier que le dopage a été effectif. L'estimation doit être précise car les variations de paramètre engendrées par le dopage peuvent être faibles. Dans ce contexte, la méthode Rietveld [1,2] est appropriée car elle utilise l'ensemble du diffractogramme pour affiner les structures cristallines. L'affinement d'une structure par cette méthode est basé sur la méthode des moindres carrés. Dans le cadre d'un affinement Rietveld, celle-ci consiste à minimiser la différence entre un diffractogramme mesuré expérimentalement et un diffractogramme calculé, en faisant varier plusieurs paramètres. La fonction à minimiser est le résidu R :

$$R = \sum_i w_i (y_{i0} - y_{ic})^2 \quad (II.2)$$

avec $w_i = 1/y_i$, y_{i0} l'intensité observée au point i et y_{ic} l'intensité calculée au point i.

La présence d'un diffractogramme calculé implique la connaissance préalable de données structurales (positions atomiques, taux d'occupation) pour chaque phase en présence.

Les affinements de type Rietveld ont été réalisés à l'aide des logiciels X'Pert HighScore + (France) et Rietica (Australie).

Les paramètres suivants ont été affinés dans cet ordre:

- le facteur d'échelle ;
- le paramètre de maille ;
- le bruit de fond par une fonction polynomiale de degré 5 ;
- la forme des pics de diffraction par une fonction pseudo-Voigt ;
- le facteur thermique global;
- l'extinction.

Des facteurs de confiance traduisent l'accord entre le diffractogramme expérimental et sa modélisation. Il s'agit notamment des facteurs Rp (R-profil), Rwp (R-profil pondéré), Rexp (R attendu) et χ^2 (cf. formules (II.3) à (II.6)). Plus ces facteurs sont faibles, plus l'accord entre les diffractogrammes expérimentaux et calculés est élevé.

$$Rp = \frac{\sum |y_{i0} - y_{ic}|}{\sum y_{i0}} \quad (II.3)$$

$$Rwp = \left[\frac{\sum w_i (y_{i0} - y_{ic})^2}{\sum w_i y_{i0}^2} \right]^{1/2} \quad (II.4)$$

$$Rexp = \left[\frac{N - P}{\sum w_i y_{i0}^2} \right]^{1/2} \quad (II.5)$$

avec N le nombre d'observations et P le nombre de paramètres affinés.

$$\chi^2 = \left[\frac{Rwp}{Rexp} \right]^2 \quad (II.6)$$

1.3.2 Estimation de la taille moyenne des cristallites

La largeur d'un pic de diffraction des rayons X est due à trois contributions:

- une contribution liée à la taille des cristallites;
- une contribution liée à la microstructure (déformations, dislocations locales);
- une contribution liée à la fonction instrumentale (défauts d'optique).

Dans ce cadre, la taille moyenne des cristallites peut être estimée par la formule (II.7), appelée formule de Scherrer [3].

$$\overline{Tc} = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (II.7)$$

$$B = B_{obs} - B_{std} \quad (II.8)$$

avec $\overline{Tc}$ la taille moyenne des cristallites, K un facteur de forme constant, λ la longueur d'onde du rayonnement incident, B_{obs} la largeur à mi-hauteur observée du pic de diffraction considéré en degrés, B_{std} la contribution instrumentale à la largeur à mi-hauteur en degrés, θ la moitié de la position angulaire du pic considéré.

Lorsque cette formule est utilisée, on considère que la largeur d'un pic est uniquement liée à la taille des cristallites ainsi qu'à la fonction instrumentale. Par conséquent, la taille des cristallites calculée est sous estimée par rapport à la taille réelle puisque la largeur à

mi-hauteur B utilisée pour le calcul est supérieure à la réalité. La formule de Scherrer donne donc une taille minimale des cristallites. Elle n'est pas adaptée au calcul exact de la taille des cristallites. Elle a donc été utilisée afin d'obtenir un ordre de grandeur de la taille moyenne des cristallites d'un échantillon et d'appréhender les variations de taille de cristallites d'un échantillon à l'autre. Afin de comparer les résultats obtenus d'un échantillon à l'autre et d'optimiser la précision des résultats, la formule de Scherrer a toujours été appliquée aux pics les plus intenses des phases considérées (pic (111) pour la phase CeO_2 et pic (104) pour la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)).

II. Microscopie électronique

La microscopie électronique permet de sonder la matière à une échelle nanométrique voire atomique via un faisceau d'électrons de haute énergie.

II.1 Microscope électronique à balayage (MEB)

II.1.1 Principe

Le fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction entre ces électrons et un échantillon. L'envoi d'un faisceau d'électrons incidents d'énergie E_0 sur la surface d'un échantillon entraîne la formation de différentes particules (cf. figure II.1).

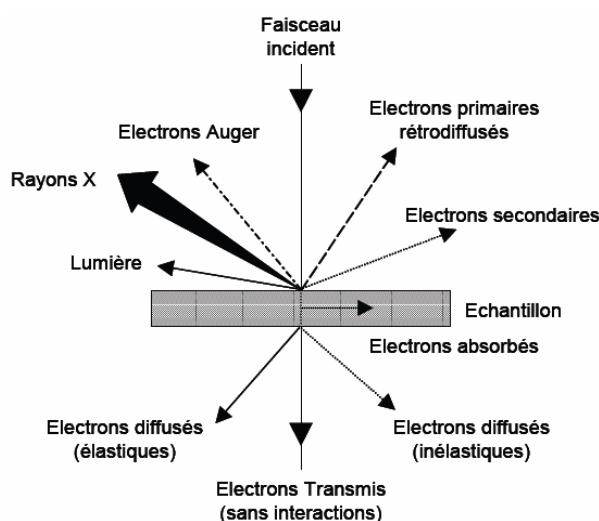


Figure II.1 : Particules émises lors de l'interaction électron-matière.

Les trois principaux signaux utilisés en microscopie électronique à balayage sont les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayons X.

Les électrons secondaires sont créés par l'éjection d'un électron faiblement lié d'un atome de l'échantillon par un électron incident qui lui a cédé une partie de son énergie. Ces électrons ont une faible énergie cinétique et seuls ceux générés à la surface de l'échantillon peuvent être observés. Ces électrons permettent d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon.

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons incidents qui sont rentrés en collision avec des noyaux des atomes de l'échantillon. Ils repartent avec une énergie proche de E_0 . Ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes de l'échantillon et permettent d'obtenir une image par contraste de numéro atomique.

Les rayons X sont créés par désexcitation d'un atome de l'échantillon suite à sa ionisation. L'énergie des rayons X est caractéristique de l'élément et du niveau électronique dont ils sont issus. Leur détection permet donc d'obtenir des renseignements sur la nature chimique des éléments constituant l'échantillon. La technique relative à la détection des rayons X est appelée spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS en anglais). Cette méthode permet d'obtenir une analyse élémentaire semi-quantitative de l'échantillon étudié.

Dans le cadre de notre étude, le MEB a principalement été utilisé afin d'obtenir deux types d'information : la taille et la morphologie des particules synthétisées (via le signal des électrons secondaires) d'une part ainsi que les éléments (nature et concentration relative) présents au sein de l'échantillon (via le signal des rayons X) d'autre part.

II.1.2 Conditions expérimentales

Deux types de MEB ont été utilisés :

- des MEB à canon thermoélectronique de marques LEO (France) et JEOL (Australie). Le faisceau électronique du MEB de marque LEO est issu d'un filament en tungstène. Le MEB de marque JEOL comporte une pointe monocristalline en hexaborure de lanthane LaB_6 . Un faisceau d'électrons issu d'une pointe en LaB_6 est plus fin qu'un faisceau issu d'un filament en tungstène et permet donc d'obtenir de meilleures résolutions.
- Un MEB à canon à effet de champ de marque JEOL (modèle JSM-7500FA (Australie)) a également été employé. Ce type de MEB possède une résolution supérieure aux MEB à canon thermoélectronique.

La préparation des échantillons a consisté à suspendre une faible quantité de poudre dans de l'éthanol. Une goutte de la suspension a été prélevée et déposée sur de l'adhésif

double face carboné collé à un porte-échantillon en aluminium. Du vernis argenté a été utilisé en remplacement de l'adhésif carboné dans le cas particulier où la concentration en carbone était à semi-quantifier.

II.2 Microscope électronique en transmission (MET)

II.2.1 Principe

Le principe du MET est la formation d'une image d'un échantillon mince par des électrons transmis. Un schéma de principe de fonctionnement est présenté figure II.2. Un faisceau d'électrons est généré et accéléré par un canon à électrons. Il est ensuite focalisé en direction de l'échantillon par des lentilles magnétiques. Un second système de lentilles magnétiques permet d'agrandir l'image obtenue.

Le MET permet d'atteindre des résolutions atomiques que le MEB ne peut atteindre. Cette résolution n'est pas limitée par la longueur d'onde des électrons mais par les aberrations des lentilles magnétiques. Les conditions expérimentales sont différentes de celles utilisées pour le MEB. Les tensions d'accélération sont généralement comprises entre 100 et 300 kV et les courants sont plus faibles que ceux utilisés pour le MEB.

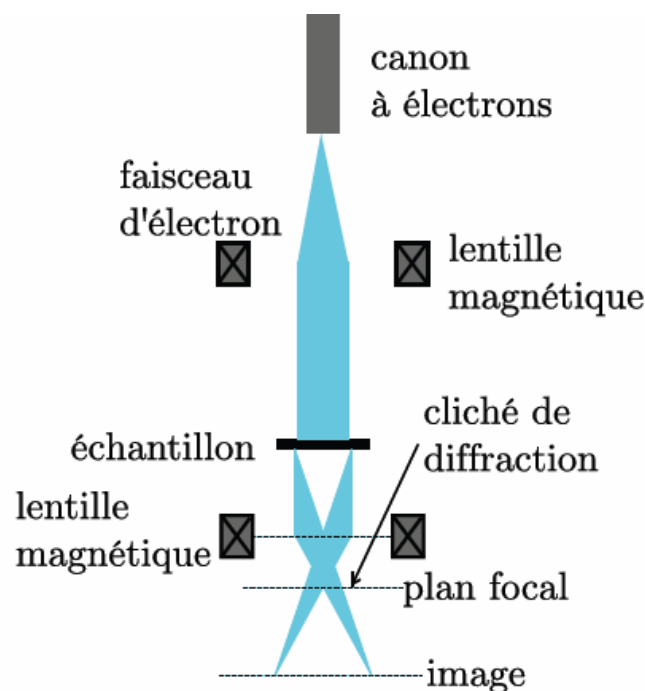


Figure II.2 : Principe de fonctionnement d'un microscope électronique en transmission.

Plusieurs modes peuvent être utilisés en MET selon la nature des signaux détectés.

- Le mode imagerie conventionnelle. Ce mode est obtenu par transmission du faisceau d'électrons à travers l'échantillon.
- Le mode diffraction. Dans le cas d'un échantillon cristallin, une partie du faisceau électronique est diffractée par les atomes du cristal. Un diagramme de diffraction en aire sélectionnée est obtenu. La diffraction électronique permet une analyse plus locale mais moins précise en ce qui concerne le calcul des distances inter-réticulaires que la diffraction des rayons X. Un diagramme de diffraction en aire sélectionnée d'un polycristal (composé de plusieurs cristallites d'orientations cristallines et de distances inter-réticulaires différentes) est constitué de plusieurs anneaux centrés sur une tâche centrale. Les anneaux représentent un ensemble d'une infinité de point. Chaque point est un faisceau diffracté correspondant à une orientation bien particulière.
- Le mode imagerie en haute résolution (HR-MET). Des images d'interférence entre toutes les ondes diffusées par les atomes de l'échantillon sont obtenues par ce mode.

Le MET a été utilisé lorsque la résolution du MEB s'avérait insuffisante, afin de déterminer la taille et la morphologie des grains. Des diagrammes de diffraction en aire sélectionnée ainsi que des images en haute résolution ont été réalisés sur certains échantillons d'intérêt. Les résultats obtenus en MET ont été comparés à ceux obtenus en DRX.

II.2.2 Conditions expérimentales

En France, les caractérisations par MET ont été réalisées par M. Dominique Jalabert ou par Mme Caroline Andreazza au Centre de Microscopie Electronique de l'Université d'Orléans dirigé par Mme Caroline Andreazza. Le modèle CM 20 de la marque Philips a été utilisé avec une tension d'accélération de 200 kV. En Australie, les caractérisations en MET ont été réalisées par M. David Wexler (Mechanical Materials & Mechatronics, Faculty of Engineering, University of Wollongong) à l'aide d'un MET de marque JEOL (modèle JEOL 2011 high resolution).

L'imagerie en MET requiert des échantillons de très faible épaisseur. Une faible quantité de poudre (de l'ordre de quelques mg) a ainsi été dispersée dans de l'éthanol par passage aux ultrasons. Après dilution de la suspension initiale, une goutte a été prélevée puis déposée sur une grille carbonée.

II.2.3 Extraction des informations

II.2.3.1 Granulométrie

Des analyses granulométriques ont été réalisées à partir de certaines images MET. Elles ont consisté à mesurer la taille de 200 grains au moins pour chaque image, à l'aide du logiciel Digital Micrograph. Les résultats ont été traités par calcul de moyennes et d'écart-type.

II.2.3.2 Estimation des distances inter-réticulaires d_{hkl} sur un diagramme de diffraction électronique

L'analyse des diagrammes de diffraction a été réalisée à l'aide de la formule (II.9).

$$\lambda L = R d_{hkl} \quad (II.9)$$

où λL est la constante du microscope, d_{hkl} la distance inter-réticulaire associée au plan réticulaire (hkl) et R le rayon de l'anneau mesuré.

En général, la constante du microscope est déterminée avant chaque série d'analyse à l'aide d'un échantillon étalon d'or dont les distances inter-réticulaires sont connues. La mesure des rayons des anneaux de diffraction a été réalisée à l'aide d'une loupe de grossissement x 10 (Oxford Instrument). Cette mesure permet de calculer les valeurs des distances inter-réticulaires via la formule (II.9).

III. Analyse thermique

Trois types d'analyse thermique ont été utilisés pour caractériser les échantillons précurseurs (n'ayant pas subi de traitement thermique) : l'analyse thermogravimétrique (ATG), l'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse enthalpique différentielle (DSC).

III.1 Principe

L'ATG consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon lorsque celui-ci est soumis à une montée de température sous atmosphère contrôlée. Cette variation peut être une perte dans le cas d'une émission de vapeur par exemple ou un gain dans le cas d'une oxydation par exemple. Certaines réactions ne s'accompagnant pas de variation de masse, l'ATG est souvent couplée à de l'ATD ou à de la DSC. L'ATD et la DSC consistent respectivement à mesurer la différence de température et de flux de chaleur entre un

échantillon et une référence (généralement un creuset vide en alumine) en fonction du temps ou de la température lorsqu'ils sont soumis aux mêmes variations de température sous atmosphère contrôlée.

Ces mesures ont été réalisées afin de caractériser l'état de décomposition des échantillons précurseurs et d'optimiser leurs températures de calcination.

III.2 Conditions expérimentales

En France, les analyses thermiques ont été réalisées par M. Alain Pineau (Centre de Recherche sur la Matière Divisée, Université d'Orléans) à l'aide d'un modèle TG-DTA 92-18 de marque Setaram.

En Australie, le modèle TGA/DSC 1 STAR^e System instrument de la marque Metter Toledo a été utilisé.

Les mesures ont été effectuées sous argon, avec des vitesses de montée en température de 5 °/min ou 10 °/min.

IV. Mesure de surface spécifique

La surface spécifique d'un corps correspond à sa surface totale par unité de masse ou de volume. La mesure de surface spécifique fait partie des caractérisations de base pour les poudres nanostructurées. Généralement, une poudre est d'autant plus réactive que sa surface spécifique est élevée. Les mesures de surface spécifique ont donc été réalisées dans l'optique de relier les valeurs obtenues aux caractéristiques de nos échantillons (taille des cristallites, SPF,...).

IV.1 Principe

La détermination de la surface spécifique est basée sur le principe d'adsorption de gaz à basse température, selon les travaux de Brunauer, Emmett et Teller (BET). Son principe consiste à déterminer le volume de gaz adsorbé en une monocouche complète à la surface d'un échantillon, puis la surface de la monocouche, à une température de 77 K.

IV.2 Conditions expérimentales

Les mesures ont été réalisées au moyen d'un analyseur « Nova 1000 » de la marque Quantachrome, par adsorption d'azote. Avant gazage, les échantillons ont été dégazés sous vide à une température de 120 °C afin d'éliminer toutes les espèces potentiellement adsorbées à leur surface telles que l'eau ou le CO₂.

V. Spectroscopie vibrationnelle

Les spectroscopies vibrationnelles d'absorption infrarouge (IR) et de diffusion Raman ont été utilisées dans le cadre de notre étude. Ces spectroscopies caractérisent les transitions vibrationnelles au sein des molécules ou cristaux. Dans le cas des cristaux, on parle de phonons. Dans les applications les plus courantes, la lumière utilisée pour induire les transitions vibrationnelles est visible, et plus largement comprise entre 300 et 1100 nm.

Nombre de vibrations d'un cristal

Un cristal possédant N atomes par maille possède 3N degrés de liberté selon les trois directions de l'espace x, y et z. Parmi ces 3N degrés de liberté, 3 sont des translations appelées modes acoustiques, le reste correspond aux vibrations. Le nombre de vibrations d'un cristal est donc égal à 3N - 3. Il s'agit des modes optiques (vibrations de la maille).

Types de vibration

Il existe différents types de vibration : l'élongation (symétrique ou anti-symétrique), la déformation angulaire, le balancement, le mouvement hors plan ou la torsion. Les plus fréquentes sont l'élongation, la déformation angulaire et le mouvement hors plan.

V.1 Spectroscopie d'absorption IR

V.1.1 Principe

En spectroscopie d'absorption IR, l'énergie du rayonnement incident est à peu près égale à celle de la vibration. L'irradiation d'un échantillon par une énergie proche de celle de la vibration entraîne une transition directe entre deux niveaux de vibration par absorption de l'énergie du rayonnement incident. Cette absorption d'énergie se traduit par une diminution de l'intensité transmise ou réfléchi. L'approche classique de la spectroscopie d'absorption IR permet de montrer que seules les vibrations induisant une variation du moment dipolaire $\vec{\mu}$, formé sous l'action du champ électromagnétique, donnent lieu à une absorption IR. En

d'autres termes, les modes de vibration centro-symétriques sont inactifs en spectroscopie d'absorption IR.

Dans le cadre de notre étude, cette technique a été utilisée afin d'identifier les molécules éliminées d'un échantillon précurseur (non traité thermiquement) par le processus de calcination.

V.1.2 Conditions expérimentales

Les mesures de spectroscopie d'absorption IR ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre IR à transformée de Fourier de marque Bruker et de modèle Vertex 70 en mode de réflexion totale atténuée (ATR en anglais). Les échantillons ont été analysés dans la gamme de fréquence $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ avec une source irradiant dans le moyen IR.

V.2 Spectroscopie de diffusion Raman

V.2.1 Principe

Cette technique consiste à focaliser un laser sur un échantillon puis à analyser la lumière diffusée en retour. Le phénomène de diffusion Raman peut s'expliquer suivant deux approches : une approche quantique et une approche classique.

Approche quantique

En spectroscopie de diffusion Raman, l'énergie de l'onde excitatrice est nettement supérieure à celle de la vibration. Le matériau est donc porté à un niveau d'énergie dit « virtuel ». Trois cas sont envisageables (cf. figure II.3).

- Dans un premier cas, le matériau se trouvant initialement dans un état d'énergie fondamental est porté à un niveau virtuel et se désexcite en diffusant des photons de même énergie que la lumière excitatrice. Il s'agit donc de diffusion élastique, on parle de diffusion Rayleigh.
- Dans un second cas, le matériau se trouvant initialement dans un état d'énergie fondamental est porté à un niveau virtuel et se désexcite en diffusant des photons d'énergie plus faible que l'énergie incidente. Il y a création d'un phonon, on parle de diffusion Stokes.
- Dans un troisième cas, le matériau se trouve déjà dans un état excité. Il est porté à un niveau d'énergie virtuel et se désexcite en diffusant des photons d'énergie supérieure à celle des photons incidents. Il y a annihilation d'un phonon, on parle de diffusion Anti-Stokes.

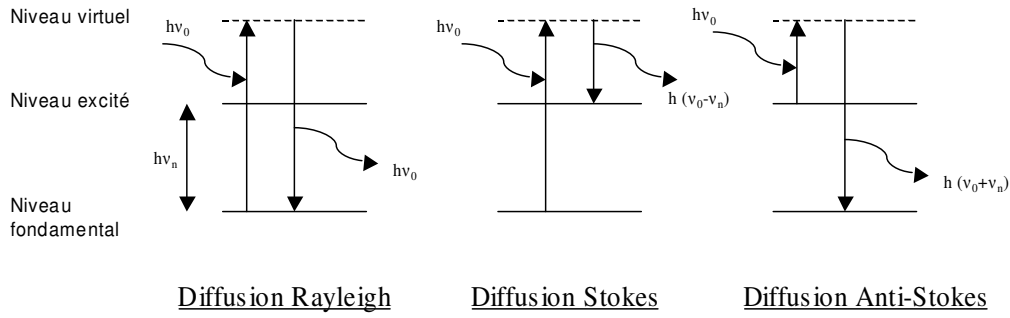


Figure II.3 : Principe quantique de la diffusion Raman.

La diffusion Rayleigh est le phénomène majoritaire et la raie Rayleigh est bien plus intense que les bandes Stokes et Anti-Stokes. L'intensité des bandes Stokes est toujours plus élevée que celle des bandes Anti-Stokes car les niveaux excités sont moins peuplés que les niveaux fondamentaux à température ambiante, d'après la statistique de Boltzmann. En pratique, la diffusion Rayleigh est filtrée car elle n'apporte pas d'information sur l'échantillon analysé et elle « noie » le signal d'intérêt émanant des diffusions inélastiques.

Approche classique

L'approche classique considère quant à elle une onde monochromatique venant exciter une liaison entre deux atomes. L'interaction entre le champ électrique et le nuage électronique du matériau crée un dipôle induit $\vec{\mu}$ pouvant s'écrire :

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (II.10)$$

où α est la polarisabilité de la liaison et $\vec{E}$ est le vecteur associé à l'onde excitatrice. La polarisabilité caractérise la facilité avec laquelle le nuage électronique peut se déformer sous l'effet d'un champ électromagnétique. En développant l'écriture du dipôle induit, il est possible de montrer que la diffusion Raman se produit uniquement pour $\frac{\partial \alpha}{\partial r} \neq 0$ où r est la variation de la longueur de la liaison. Autrement dit, la diffusion Raman intervient uniquement lorsque la polarisabilité varie avec la variation de la longueur de liaison. Les modes de vibration centro-symétriques sont actifs en spectroscopie de diffusion Raman.

Dans le cadre de notre étude, cette technique a été principalement utilisée en complément de la DRX, notamment pour caractériser le désordre (présence de défauts) au sein des cristaux.

V.2.2 Conditions expérimentales

Les mesures de spectroscopie de diffusion Raman ont été effectuées au laboratoire IPRI (Intelligent Polymer Research Institute) de l'Université de Wollongong. Le spectromètre Raman utilisé est le modèle HR 800 Raman de la société Horiba Jobin Yvon. Un laser He-Ne (Hélium-Néon) de longueur d'onde 632,81 nm a généralement été utilisé pour exciter les échantillons. Afin de s'affranchir du fort signal de fluorescence émanant de certains échantillons, une diode laser de longueur d'onde 784,44 nm a également été utilisée. Rappelons que l'effet Raman est indépendant de la longueur d'onde utilisée puisqu'il est sensible à un décalage énergétique par rapport à celle-ci. La focalisation du laser a été réalisée au moyen d'un objectif de microscope (Olympus LMPlanFI). Les mesures ont été effectuées à température ambiante.

Pour l'analyse, les échantillons ont été directement déposés sur une lame de microscope en verre.

VI. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

VI.1 Principe

La spectroscopie de photoélectrons X permet d'obtenir des informations sur la composition élémentaire et la structure électronique des éléments présents au sein d'un échantillon. Cette technique consiste à irradier un échantillon par un faisceau de rayons X suffisamment énergétique puis à détecter les électrons éjectés (appelés photoélectrons ou électrons secondaires en MEB) lors de la ionisation des atomes de cet échantillon. Plus précisément, l'énergie cinétique E_c des photoélectrons est mesurée. Celle-ci permet de remonter à l'énergie de liaison E_l des photoélectrons, caractéristique de chaque élément, via la formule (II.11) :

$$E_c = h\nu - E_l - w \quad (II.11)$$

avec $h\nu$ l'énergie du rayonnement incident, w la fonction de travail spécifique à l'instrument.

L'énergie de liaison d'un électron dépend du niveau électronique auquel il appartient mais aussi de l'état d'oxydation et de l'environnement de l'atome considéré.

La technique XPS sonde la surface des échantillons, jusqu'à une profondeur de 10 nm.

Dans le cadre de notre étude, cette technique a été utilisée afin de qualifier puis semi-quantifier les valences de l'ion cérium au sein de nos échantillons à base de CeO_2 .

VI.2 Conditions expérimentales

Les mesures XPS ont été réalisées par M. Ivan P. Nevirkovets. La source de rayons X a été fournie par la raie $K\alpha$ de l'aluminium, d'énergie $h\nu = 1486,6$ eV, avec une tension de 12 kV et une puissance de 120 W.

Les échantillons ont été déposés sur de l'adhésif double face carboné. La calibration des mesures a été réalisée à l'aide d'un échantillon de référence en cuivre.

VII. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les propriétés optiques des échantillons dans les domaines de l'UV et du visible ont été étudiées par spectroscopie d'absorption UV-visible.

VII.1 Principe

Cette spectroscopie électronique est une spectroscopie d'absorption concernant des transitions de l'état fondamental vers un état excité. Elle consiste à mesurer l'atténuation d'un rayon lumineux incident d'intensité I_0 en fonction de la longueur d'onde lorsque celui-ci traverse un milieu homogène d'épaisseur l contenant une espèce absorbante. L'intensité du rayon transmis I est donnée par la loi de Beer-Lambert (II.12).

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon_\lambda lc \quad (II.12)$$

avec A l'absorbance, ε_λ le coefficient d'extinction molaire et c la concentration molaire de l'espèce absorbante.

VII.2 Conditions expérimentales

Le spectrophotomètre UV-visible utilisé pour les mesures est le modèle UV-1601 de Shimadzu. Il s'agit d'un spectrophotomètre double faisceau. Un faisceau traverse l'échantillon pendant que l'autre traverse une référence. L'excitation photonique a été fournie par une lampe à décharge au deutérium pour la partie UV et une lampe halogène tungstène pour la partie visible. Des cuves en quartz, matériau transparent au rayonnement UV, de 1 cm de trajet optique ont été utilisées comme support.

La préparation des échantillons a été inspirée de la méthode décrite par Zhang et al. [4]. Après séchage à l'étuve à 90 °C pendant 1h30 et broyage dans un mortier, les échantillons

ont été pesés à l'aide d'une balance de précision 10^{-4} g puis dispersés dans de l'éthanol par passage aux ultrasons. La concentration massique des échantillons à base de dioxyde de cérium dans l'éthanol était de 0,120 g/L. Cette concentration massique se trouve dans l'intervalle de concentration utilisé par Chen *et al.* [5] (0,08-0,15 g/L) pour les mêmes mesures. Dans la même optique, Sujana *et al.* [6] ont quant à eux dispersés des nanoparticules de CeO_2 dans du méthanol à une concentration de 0,2 g/L.

Pour les échantillons à base d'oxyde de fer, la concentration massique a été fixée à 0,044 g/L.

L'étape de préparation des échantillons est une phase importante dont dépendent les résultats finaux. En effet, une dispersion inhomogène de l'échantillon au sein du solvant diminue fortement ses performances d'atténuation. La figure II.4 illustre l'importance de la qualité de la suspension préparée. Lorsque la dispersion de l'échantillon au sein du solvant est optimale, l'atténuation de la lumière est plus élevée dans la gamme des UV et la transparence est également meilleure dans la gamme du visible.

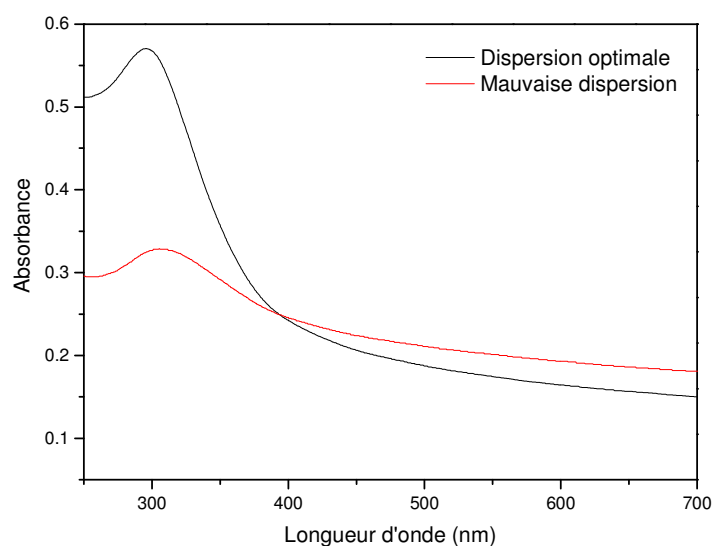


Figure II. 4 : Influence de la qualité de la suspension sur les performances d'atténuation de la lumière.

Avant les mesures, un blanc a été préalablement réalisé avec les deux cuves remplies d'éthanol, solvant des suspensions réalisées. Les échantillons ont été analysés sur une large gamme de longueurs d'onde comprise entre 290 et 1000 nm. L'homogénéité et la stabilité des suspensions réalisées ont été vérifiées en mesurant les spectres d'absorption de trois prélèvements différents pour chaque suspension réalisée. Les spectres présentés dans la partie résultats (chapitres III à V) sont le résultat de la valeur moyenne des trois mesures.

VII.3 Extraction des informations

VII.3.1 Détermination du coefficient d'extinction molaire

A titre de comparaison entre les différents échantillons synthétisés, le coefficient d'extinction molaire ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) a été calculé à partir de la formule de Beer-Lambert.

$$\epsilon_{\lambda} = A/(lc) \quad (II.13)$$

VII.3.2 Estimation de la valeur de bande interdite

La bande interdite d'un semi-conducteur correspond à l'énergie minimale entraînant le phénomène d'absorption de photons. La méthode permettant son extraction consiste dans un premier temps à calculer le coefficient d'absorption α , en cm^{-1} , à partir de la formule (II.14).

$$\alpha = \frac{2,303 \cdot 10^3 \cdot A \cdot \rho}{l \cdot c} \text{ [Masui97]} \quad (II.14)$$

avec A l'absorbance, ρ la masse volumique de l'échantillon en g/cm^3 , l la largeur de la cuve d'analyse en cm et c la concentration de l'échantillon dans le solvant en g/L.

Pour les échantillons de CeO_2 dopé au calcium, la masse volumique a été calculée en fonction des résultats de DRX et d'EDS. Pour échantillons de CeO_2 dopé au fer, la masse volumique utilisée est celle obtenue suite aux affinements de type Rietveld. Pour les échantillons d'hématite, la masse volumique a été fixée à $5,25 \text{ g}/\text{cm}^3$.

Pour un semi-conducteur à transition directe, la méthode consiste ensuite à tracer la courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ où $h\nu$ est l'énergie des photons en eV. L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe avec l'axe des abscisses donne la valeur de la bande interdite.

VIII. Mesure de l'activité photocatalytique

Les mesures d'activité photocatalytique ont été réalisées au laboratoire C-BIOSENS de l'Université d'Auvergne.

VIII.1 Principe

Ces mesures consistent à suivre la dégradation d'un composé organique (généralement un colorant) en présence de l'échantillon à analyser (potentiellement photocatalyseur) soumis à une irradiation UV ou visible. Cette méthode relativement simple à mettre en place est actuellement fréquemment utilisée dans le domaine des nanomatériaux [8-11].

VIII.2 Conditions expérimentales

Le composé organique utilisé est le bleu de méthylène, de formule brute $C_{16}H_{18}ClN_3S$. Ce colorant absorbe dans le visible, son pic d'absorption est situé à 664 nm. Le mélange réactionnel, contenu dans un tube à essai en verre Pyrex, est constitué de 10 mL de solution de bleu de méthylène de concentration $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L dans lesquels ont été ajoutés 5 mg d'échantillon à tester. Le suivi de la concentration du bleu de méthylène au sein du mélange réactionnel a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Perkin-Elmer Lambda 35), par mesure de l'absorbance à la longueur d'onde de 664 nm. Les échantillons ont été centrifugés à deux reprises avant chaque mesure d'absorbance afin d'éliminer les résidus de poudre.

Après avoir mesuré la concentration initiale du mélange réactionnel en bleu de méthylène au temps $t = 0$, l'expérience se décompose en deux étapes. La première consiste à mesurer la concentration en bleu de méthylène du mélange réactionnel après une heure d'agitation de celui-ci à l'obscurité. Cette étape permet de mettre en évidence une éventuelle fixation (adsorption) des molécules de bleu de méthylène aux échantillons, occasionnant une diminution de la concentration en bleu de méthylène. Cette étape est appelée étape d'adsorption. La seconde étape consiste à suivre la concentration en bleu de méthylène du mélange réactionnel, soumis à une irradiation UV. Le rayonnement UV est fourni par des lampes UV fluorescentes (Philips TDL 8W) de puissance 1,3 W irradiant dans la gamme de longueur d'onde 315 - 400 nm. L'irradiance a été maintenue à $0,9 \text{ mW/cm}^2$. La concentration en bleu de méthylène a été mesurée toutes les 30 minutes, pendant 2 h.

IX. Mesure de l'efficacité anti-solaire des échantillons incorporés en émulsion

IX.1 Pré-requis

IX.1.1 Définition des facteurs déterminant l'efficacité anti-solaire d'un produit solaire

L'efficacité anti-solaire d'un produit solaire est déterminée par trois valeurs : le facteur de protection solaire (Sun Protection Factor, SPF), le facteur de protection UVA (FP-UVA) et la longueur d'onde critique (λ_c).

La notion de SPF a été définie par Schulze [12] en 1956 de la manière suivante :

$$\text{SPF} = \text{DME peau protégée} / \text{DME peau non protégée} \quad (II.15)$$

avec DME la Dose Minimale Erythématogène ou plus petite dose d'UVB susceptible d'engendrer un érythème léger à bords nets.

Le SPF concerne la protection vis-à-vis des rayonnements provoquant des érythèmes (rougissements de la peau), c'est-à-dire les rayons UVB et les rayons UVA courts. Le FP-UVA concerne quant à lui la protection vis-à-vis des rayonnements UVA, radiations impliquées dans le vieillissement cutané prématuré et dans le développement des cancers cutanés [13-15]. La longueur d'onde critique est la longueur d'onde en dessous de laquelle 90 % de l'atténuation du produit solaire est obtenue. Elle mesure l'étendue de la protection spectrale d'un produit solaire.

IX.1.2 Méthodes employées pour la détermination des SPF et FP-UVA

Actuellement, le Colipa (**C**omité de **l**iaison des **i**ndustries de la **p**arfumerie) propose une méthode *in vivo* pour la détermination du SPF. Cette méthode est majoritairement utilisée dans l'industrie. Elle est basée sur la méthode de Schulze qui consiste à délivrer une série de doses érythématogènes à des sujets volontaires à l'aide de sources artificielles d'UV. Selon cette méthode, le SPF traduit l'augmentation du temps d'exposition nécessaire pour induire un érythème lorsque la peau est protégée. A titre d'exemple, un SPF de 4 signifie que le temps d'exposition requis pour induire un érythème est quatre fois plus important lorsque la peau est protégée que lorsqu'elle ne l'est pas. Cette méthode *in vivo* présente cependant 3 inconvénients principaux. Premièrement, les quantités de produits appliquées sur les sujets (2 mg /cm²) sont supérieures à la réalité (0,5 à 1,5 mg/cm²) [16]. Ensuite, les doses d'UV reçues par les volontaires sont non négligeables. Et finalement, les résultats varient selon les sujets recrutés et la saison à laquelle les tests sont effectués. En effet, selon la classification de Fitzpatrick [17] élaborée en 1973, il existe six niveaux de phototype déterminés en fonction de la réaction de la peau suite à une exposition solaire (cf. tableau II.1). Le premier niveau correspond à une peau ne bronzant jamais et le sixième à une peau n'étant jamais sujette à l'érythème.

Phototype	Réactions au soleil	IPD	Bronzage	Type
0	- Ne peut pas bronzer. - Brûle souvent gravement au soleil.	Aucun (-)	Aucun (-)	Albinos et bébés.
I	- Ne bronze pas. - Attrape systématiquement des coups de soleil.	Aucun (-)	Aucun (-)	Peau très claire, taches de rousseur, cheveux blonds ou roux.
II	- Bronze difficilement. - Attrape souvent des coups de soleil.	Faible ($\pm$)	Faible à minimal ($\pm$)	Peau très claire, cheveux blonds ou châains, yeux clairs.
III	- Bronze modérément et uniformément. - Attrape parfois des coups de soleil.	Net (+)	Faible (+)	Peau claire, cheveux blonds ou châains, yeux clairs.
IV	- Bronze modérément et facilement. - Attrape peu de coups de soleil.	Modéré (++)	Modéré (++)	Peau mate, cheveux châains ou bruns, yeux foncés.
V	- Bronze abondamment. - Attrape rarement des coups de soleil.	Intense (+++)	Fort, brun intense (+++)	Peaux et yeux foncés : asiatiques, méditerranéens et métis.
VI	- Bronze abondamment. - N'attrape jamais de coups de soleil.	Intense (+++)	Fort, brun intense (+++)	Peau noire ou brun foncé.

Tableau II.1 : Phototypes selon la classification de Fitzpatrick, avec IPD Immediate Pigment Darkening (pigmentation immédiate de la peau due aux UVA) [Astner04].

Le facteur de protection UVA est mesuré par la méthode *in vivo* photo oxydative qui évalue la réponse pigmentaire induite par les UVA. On distingue la méthode IPD (Immediate Pigmentation Darkening) de la méthode PPD (Persistent Pigmentation Darkening). La méthode IPD mesure la réponse pigmentaire immédiatement et jusqu'à 15 minutes après une irradiation d'une dose d'UVA comprise entre 1 à 6 J/cm². Elle est rapide et simple à mettre en place mais les résultats sont peu reproductibles. La méthode PPD mesure la réponse pigmentaire 2 heures après une dose d'irradiation de 10 à 25 J/cm² d'UVA. Cette méthode est plus longue mais aussi plus fiable [18,19].

La longueur d'onde critique est quant à elle déterminée *in vitro*.

IX.1.3 Recommandations de la Commission Européenne

La Recommandation de la Commission relative aux produits de protection solaire et aux allégations des fabricants quant à leur efficacité [20] indique que les deux conditions de validité d'un produit solaire sont : un ratio SPF sur FP-UVA inférieur ou égal à 3 et une longueur d'onde critique d'au moins 370 nm. Selon les valeurs de facteurs de protection solaire mesurées, un produit solaire est classé dans une catégorie de protection. Quatre catégories de protection existent actuellement, allant de faible à très haute. La valeur du SPF d'un produit solaire ainsi que sa catégorie de protection affichées en fonction du SPF mesuré sont présentées dans le tableau II.2.

Catégorie indiquée	Facteur de protection indiqué	Facteur de protection solaire mesuré	Facteur de protection UVA minimal recommandé	Longueur d'onde critique minimale recommandée
« Faible protection »	« 6 »	6 - 9,9	1/3 du facteur de protection solaire indiqué sur l'étiquette	370 nm
	« 10 »	10 - 14,9		
« Protection moyenne »	« 15 »	15 - 19,9		
	« 20 »	20 - 24,9		
	« 25 »	25 - 29,9		
« Haute » « protection »	« 30 »	30 - 49,9		
	« 50 »	50 - 59,9		
« Très haute protection »	« 50 + »	60 ≤		

Tableau II.2 : Catégories de protection affichées sur les produits solaires en fonction des facteurs de protection mesurés, selon la Recommandation de la Commission Européenne.

Afin de répondre aux problèmes éthiques et techniques soulevés par les méthodes de mesure *in vivo*, un protocole de détermination *in vitro* du SPF et du FP-UVA a été mis au point au Laboratoire de Pharmacie Industrielle et de Cosmétologie (LPIC) de l'Université de Nantes. C'est ce protocole que nous avons décidé d'employer pour déterminer l'efficacité anti-solaire de nos échantillons. Certains des résultats présentés dans les chapitres suivants (III à V) sont issus des mesures réalisées par M. B. Choquenot au cours de sa thèse.

IX.2 Conditions expérimentales

IX.2.1 Etape préliminaire : mise en émulsion des échantillons

Les produits de protection solaire existent sous plusieurs formes galéniques : des formes liquides telles que les huiles, des formes pâteuses telles que les émulsions ou encore des formes solides telles que les sticks. L'émulsion est la forme galénique la plus répandue dans le domaine du solaire [21]. C'est donc la forme que nous avons employée pour tester les performances photoprotectrices de nos échantillons. Une émulsion est une dispersion d'un liquide dans un autre liquide, les deux liquides étant non miscibles entre eux [22]. L'une de ces deux phases, appelée phase interne est finement dispersée sous forme de gouttelettes dans l'autre phase, appelée phase dispersante ou externe. L'emploi de tensio-actifs stabilise l'interface entre les deux liquides en diminuant la tension superficielle [23].

Dans le cas où la phase externe est représentée par la phase aqueuse et la phase interne par la phase lipophile, on parle d'émulsion lipophile-hydrophile (L/H). A l'inverse, une émulsion hydrophile-lipophile (H/L) est obtenue lorsque la phase hydrophile est dispersée dans la phase lipophile. Le sens de l'émulsion (H/L ou L/H) dépend du tensio-actif employé [22].

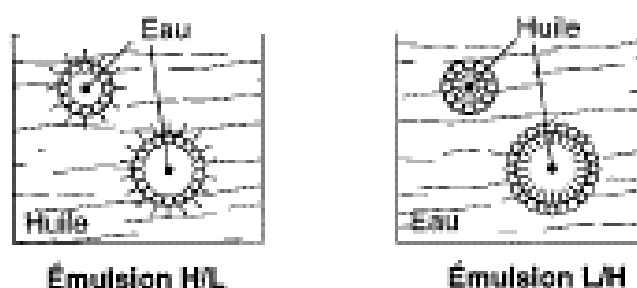


Figure II.5 : Représentation schématique d'émulsions H/L et L/H [22].

L'étape préliminaire des tests d'efficacité anti-solaire a donc consisté à incorporer nos échantillons dans une émulsion. Deux types de formule ont été employés dans le cadre de notre étude : une formule de base L/H réalisée au LPIC dont la composition quali-quantitative est présentée dans le tableau II.3 et une formule H/L formulée par les Laboratoires Dermatologiques Uriage, avec lesquels nous avons également collaboré, dont la composition quali-quantitative doit rester confidentielle. En l'absence de précision supplémentaire, les émulsions présentées dans les chapitres suivants feront référence à l'émulsion de base du LPIC.

Nom INCI	Concentration massique (%)	Rôle	Phase
Paraffine liquide	17,00	Occlusif, anti - déshydratant	Lipophile
PEG-7 glyceryl cocoate	5,00	Tensio-actif	Lipophile
Acide stéarique	5,00	Facteur de consistance et formation de tensio-actif avec la triethanolamine	Lipophile
Ceteareth-12	1,50	Tensio-actif	Lipophile
Ceteareth-20	1,50	Tensio-actif	Lipophile
BHT	0,01	Anti-oxydant	Lipophile
Parahydroxybenzoate de méthyle sodé (POBMS)	0,05	Conservateur anti – microbien	Hydrophile
Parahydroxybenzoate de propyl sodé (POBPS)	0,10	Conservateur anti-microbien	Hydrophile
Glycérine	4,00	Humectant	Hydrophile
Gomme xanthane	0,90	Gélifiant	Hydrophile
Triethanolamine	0,30	Cf. acide stéarique	Hydrophile
Eau distillée	64,64	Excipient	Hydrophile

Tableau II.3 : Composition de l'émulsion de base du LPIC.

Protocole de préparation des émulsions du LPIC

Préparation de la phase hydrophile

Les conservateurs et l'eau ont d'abord été pesés dans un bécher de 100 mL puis placés au bain-marie (Memmert, Grosseron, St Herblain, France) à 90 °C durant 5 minutes afin de solubiliser ces derniers dans l'eau. Du papier aluminium a été utilisé pour recouvrir les béchers placés au bain-marie afin d'éviter une déperdition en eau.

La glycérine ainsi que la gomme xanthane ont ensuite été pesées dans un bécher de 250 mL, mélangées à l'aide d'une spatule puis placées sous les pales d'un mélangeur à pales (Yellow line OST basic, mixer, Staufen, Allemagne) avec une vitesse d'agitation de 900 tr/min. L'eau et les conservateurs ont ensuite été ajoutés. Le mélange a été réalisé jusqu'à l'obtention d'un gel aqueux. Une fois le gel aqueux formé, celui-ci a été placé au bain-marie avec une sonde thermique, et recouvert de papier aluminium.

Préparation de la phase lipophile

Pendant la formation du gel aqueux, tous les ingrédients de la phase lipophile ont été pesés dans un bécher de 250 mL puis placés au bain-marie afin de les faire fondre. Une sonde thermique a permis de suivre l'élévation de la température du milieu.

Mélange des deux phases

Lorsque les deux phases ont atteint 70 °C, et que l'écart de température entre celles-ci est inférieur à 10 °C, la phase hydrophile a été ajoutée à la phase lipophile qui a été placée sous les pales d'un mélangeur programmé à la vitesse de 900 tr/min. L'agitation a été maintenue jusqu'à refroidissement de l'émulsion. Lorsque cette dernière est revenue à température ambiante, la triéthanolamine, préalablement pesée sur du parafilm, a été ajoutée.

Ajout des filtres

Les filtres liposolubles ont été pesés en même temps que les autres ingrédients de la phase lipophile et leur masse a été déduite de la paraffine liquide. La solubilité des filtres inorganiques dépend des propriétés de leur enrobage. Cependant, une étude concernant l'influence de la phase de dispersion (hydrophile, lipophile ou en fin d'émulsion) de divers TiO₂ (dispersibles en phase hydrophile ou lipophile) a montré que la phase dispersante n'a pas d'influence significative sur les valeurs de SPF mesurés [24]. Dans le cadre d'une première approche, nos échantillons ont été ajoutés en fin de préparation de l'émulsion, après la triéthanolamine. Leur masse a été déduite de celle de l'eau distillée.

IX.2.2 Etalement des émulsions sur des plaques de polyméthylthacrylate (PMMA)

Les supports utilisés pour le dépôt et l'analyse des émulsions ainsi fabriquées sont des plaques de PMMA carrées de 5 cm de côté. En plus d'être transparent et résistant aux UV, le PMMA présente l'avantage d'être inerte chimiquement. Les plaques de PMMA sont constituées d'une face lisse et d'une face rugueuse d'une rugosité de 6 µm. La face rugueuse reproduit les propriétés optiques de la peau.

Les plaques ont été préalablement nettoyées à l'éthanol avant étalement des émulsions. Une masse de 50 mg de l'émulsion à tester a d'abord été déposée à l'aide d'une pipette à usage unique en plastique sur la face rugueuse d'une plaque de PMMA. L'émulsion a ensuite été étalée à l'aide d'un doigtier en latex à usage unique jusqu'à ce que la masse résiduelle soit de 15 mg, afin d'obtenir une masse surfacique d'émulsion sur la plaque de 0,6 mg/cm². Des études précédentes ont montré que les résultats *in vivo* et *in vitro* sont corrélés pour cette

valeur de masse surfacique. Les plaques ont finalement été placées à l'obscurité pendant 15 minutes afin de permettre à l'émulsion de s'auto-niveler sur ces dernières.

IX.2.3 Détermination du SPF et du FP-UVA

IX.2.3.1 Matériel

La mesure des SPF et FP-UVA a été réalisée au moyen d'un spectrophotomètre à sphère d'intégration (UV Transmittance analyzer Labsphere, modèle UV – 1000S, Lazer 2000, St Nom la Bretèche, France).

L'irradiation incidente est fournie par une lampe flash au xénon. Celle-ci irradie l'échantillon. La partie transmise du rayonnement incident est collectée et amplifiée par une sphère d'intégration. La lumière qui n'est pas transmise est absorbée, réfléchie ou diffusée. La transmittance T_λ des échantillons peut ainsi être déterminée entre 290 et 400 nm. Elle correspond au rapport d'irradiances entre la lumière transmise et la lumière incidente. La transmittance déterminée est ensuite utilisée pour le calcul du SPF et du FP-UVA (cf. formules (II.16) et (II.17)).

IX.2.3.2 Protocole de mesure

Un blanc a été réalisé à l'aide d'une plaque de PMMA glycerinée avant chaque série de mesures. Pour chaque émulsion testée, 3 plaques ont été analysées et 9 points de mesure de transmittance par plaque ont été effectués (cf. figure II.6). Chaque point analysé aboutit à l'obtention des 3 facteurs déterminant l'efficacité d'un produit solaire : SPF, FP-UVA et longueur d'onde critique.

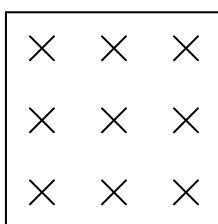


Figure II.6 : Localisation des 9 points de mesure effectués sur une plaque de PMMA.

IX.2.3.3 Extraction des informations

Le logiciel associé au spectrophotomètre utilise les formules (II.16) et (II.17) pour déterminer les valeurs de SPF et de FP-UVA [25].

$$SPF = \frac{\int_{290}^{400} E\lambda.S\lambda.d\lambda}{\int_{290}^{400} E\lambda.S\lambda.T\lambda.d\lambda} \quad (II.16)$$

$$FP-UVA = \frac{\int_{320}^{400} E\lambda.S\lambda.d\lambda}{\int_{320}^{400} E\lambda.S\lambda.T\lambda.d\lambda} \quad (II.17)$$

avec $E\lambda$ l'efficacité spectrale érythématogène, $S\lambda$ l'irradiance spectrale solaire et $T\lambda$ la transmittance spectrale de l'échantillon. L'efficacité spectrale érythématogène et l'irradiance spectrale solaire sont des données issues de la littérature. Les fonctions $E\lambda$, $S\lambda$, ainsi que leur produit apparaissant aux numérateurs et dénominateurs des formules (II.16) et (II.17) sont représentés figure II.7. L'efficacité spectrale érythématogène est une fonction décroissante avec la longueur d'onde. Dans la gamme spectrale présentée, l'irradiance spectrale solaire à la surface de la Terre croît globalement avec la longueur d'onde tout en présentant quelques décroissances locales.

Le SPF *in vitro* est donc le ratio entre deux aires calculées entre 290 et 400 nm. Le FP-UVA *in vitro* est le ratio entre deux aires calculées entre 320 et 400 nm. Au numérateur, il s'agit de l'aire sous la courbe du produit des fonctions $E\lambda$ et $S\lambda$. Cette aire est indépendante de l'échantillon analysé. Au dénominateur, il s'agit de l'aire du produit des trois fonctions $E\lambda$, $S\lambda$ et $T\lambda$. Cette aire dépend de l'échantillon analysé.

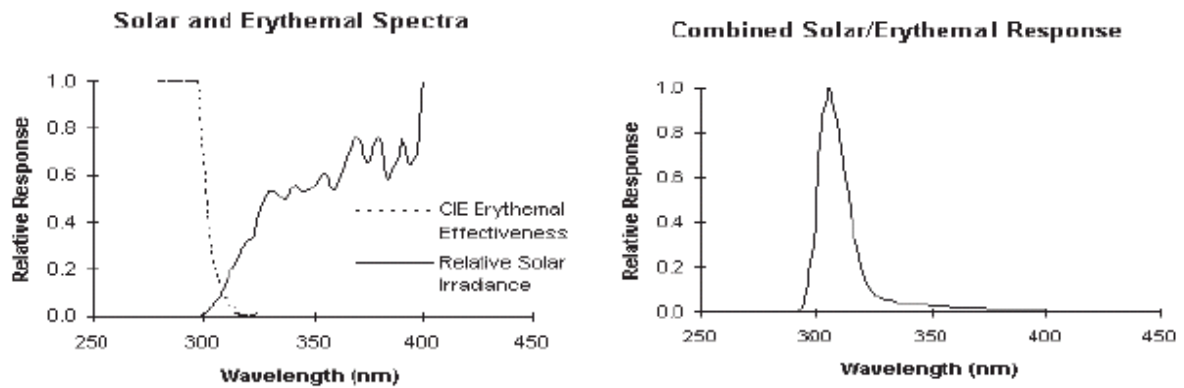


Figure II.7 : Efficacité spectrale érythématogène et irradiance spectrale solaire (gauche). Produit des deux fonctions (droite).

La longueur d'onde critique est la valeur pour laquelle le rapport R présenté ci-dessous (II.18) est supérieur ou égal à 0,9.

$$R = \frac{\int_{290}^{\lambda} A\lambda.d\lambda}{\int_{290}^{400} A\lambda.d\lambda} \quad (II.18)$$

avec $A\lambda = -\log(T\lambda)$

Les 27 valeurs de SPF et FP-UVA obtenues par émulsion ont été traitées statistiquement par calcul de moyennes et écarts-type. Un intervalle de confiance à 95 % obtenu par un test de Student a été calculé dans certains cas. Ce test statistique est valable pour les petits échantillonnages (taille < 30). Avec un risque α de 0,05 et avec $n = 27$ mesures, l'intervalle a été calculé de la manière suivante :

$$I = \left[m - 2,056 \times \frac{\sigma}{\sqrt{n}} ; m + 2,056 \times \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \right] \quad (II.19)$$

avec m la moyenne, σ l'écart type et n le nombre de mesures.

IX.2.4 Détermination de la photostabilité des échantillons en émulsion

Des tests de photostabilité ont été réalisés pour certaines des émulsions formulées. Ce test consiste à irradier les 3 plaques de PMMA recouvertes d'émulsion pendant 2 h dans un simulateur solaire (Suntest CPS +, Atlas) équipé d'une lampe à arc au xénon (1500 W). L'irradiance de la lampe a été maintenue à 650 W/m² pour simuler l'irradiance spectrale solaire sur une plage du sud de la France au midi solaire et en été, selon les standards de la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE). Les SPF et FP-UVA ont été déterminés après irradiation (SPF_{2h} et FP-UVA_{2h}) et comparés aux valeurs obtenues avant irradiation (SPF₀ et FP-UVA₀) [26]. Dans ces conditions, un produit solaire est considéré comme photostable s'il conserve plus de 90 % de son efficacité après irradiation.

IX.2.5 Détermination de la résistance à l'eau des produits de protection solaire

La détermination de la résistance à l'eau des produits de protection solaire est particulièrement importante car ces derniers sont souvent utilisés dans le cadre de baignades. La méthode employée pour mesurer la résistance à l'eau de nos émulsions a été développée par M. B. Choquenot durant sa thèse au LPIC [29]. Cette méthode consiste à immerger les 3 plaques de PMMA recouvertes d'émulsion dans une cuve en polycarbonate remplie d'eau distillée, pendant 40 minutes. Cette cuve est munie d'un thermoplongeur (Yellow line basic ET) permettant de maintenir l'eau à une température de 29 °C ± 2 °C, et d'un système

d'agitation doux. Le SPF déterminé avant immersion (SPF_0) est comparé à celui après immersion ($SPF_{40'}$). Notons d'une part que les plaques sont séchées après immersion et avant la détermination du $SPF_{40'}$. Cette méthode est adaptée de la méthode *in vivo* proposée par le Colipa.

La première étape du test consiste à vérifier que la mesure du SPF avant immersion est acceptable d'un point de vue statistique. Pour cela, un intervalle de confiance à 95 % est calculé selon la formule (II.19). La mesure est considérée acceptable si les bornes inférieures et supérieures de l'intervalle de confiance sont égales à la valeur moyenne du $SPF \pm 17\%$. Dans le cas où la mesure est statistiquement acceptable, l'étape suivante consiste à calculer les pourcentages individuels de résistance à l'eau, $\%WRR_i$, pour chaque mesure au moyen de la formule (II.20).

$$\%WRR_i = \frac{(SPF_{40'} - 1)}{(SPF_0 - 1)} \times 100 \quad (II.20)$$

Le pourcentage moyen de résistance à l'eau, $\text{mean}\%WRR$, est la moyenne des pourcentages individuels de résistance à l'eau. Un produit sera considéré comme résistant à l'eau si la valeur $[\text{mean}\%WRR - d]$ est supérieure à 50 % avec

$$d = \frac{1,706 \times \sigma}{\sqrt{n}} \quad (II.21)$$

où σ est l'écart type du $SPF_{40'}$ et n est le nombre de mesures.

Références

- [1] H. M. Rietveld. Acta Crystallographica 22 (1967) 151-152.
- [2] H. M. Rietveld. Journal of Applied Crystallography (1969) 65-71.
- [3] P. Scherrer. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 2 (1918) 96-100.
- [4] Y –W. Zhang, R. Si, C –S. Lia, C –H Yan, C –X. Xiao, Y. Kou. J. Phys.Chem. B 107 (2003) 10159-10167.
- [5] H.- I. Chen, H.- Y Chang. Ceramics International 31 (2005) 795-802.
- [6] M. G. Sujana, K. K. Chattopadhyay, S. Anand. Applied Surface Science 254 (2008) 7405-7409.
- [7] T. Masui, K. Machida, T. Sakata, H. Mori, G. Adachi. Journal of Alloys and Compounds 256 (1997) 97-106.
- [8] A. Rampaul, I. P. Parkin, L. P. Cramer. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 191 (2007) 138-148.
- [9] P. Ji, J. Zhang, F. Chen, M. Anpo. Applied Catalysis B: Environmental 85 (2009) 148-154.
- [10] Y. Liu, J. Liu, Y. Lin, Y. Zhang, Y. Wei. Ceramics International 35 (2009) 3061-3065.
- [11] V. Štengl, S. Bakardjieva, N. Murafa. Materials Chemistry and Physics 114 (2009) 217-226.
- [12] R. Schulze. Parfüm Kosmet 37 (1956) 310-315.
- [13] A. Sary, C. Robert, A. Sarasin. Mutation Research/ DNA Repair 383 (1997) 1-8.
- [14] Y. Matsumura, H.N. Ananthaswamy. Toxicology and applied Pharmacology 195 (2004) 298-308.
- [15] G. M. Halliday, M. Norval, S. N. Byrne, X. X. Huang, P. Wolf. Drug Discovery Today: Disease Mechanisms 5 (2008) 201-209.
- [16] N. Bech-Thomsen, H. C. Wulf. Photodermatology, Photoimmunology & Photomedicine 9 (1992) 242-244.
- [17] S. Astner, R. R. Anderson. Journal of Investigative Dermatology 122 (2004).
- [18] D. Moyal, A. Chardon, N. Kollias. Photodermatology, Photoimmunology & Photomedicine 16 (2000) 245-249.
- [19] D. Moyal, A. Chardon, N. Kollias. Photodermatology, Photoimmunology & Photomedicine 16 (2000) 250-255.
- [20] COMMISSION DES COMUNAUTES EUROPEENNES. Recommandation du 22 septembre 2006 relative aux produits de protection solaire et aux allégations des fabricants

quant à leur efficacité [**en ligne**]. Journal officiel, n° L265/39 du 26/09/2006. Disponible sur : <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:265:0039:0043:FR:PDF> (consulté le 30 mars 2009).

[21] M.-F. Avril, M. Brodin, B. Dréno, P. Dréno, A. Gotman, M. Jeanmougin, M. Le Maître, D. Mischlich, G. Reuter. Soleil et peaux. Bénéfices, risques et préventions. Editions Masson, 2002.

[22] M. C. Martini. Introduction à la dermopharmacie et à la cosmétologie. Editions TEC & DOC, 2006. ISBN 10 : 2-7430-0911-X.

[23] J. M. Gazengel, A. M. Orecchioni. Le préparateur en pharmacie - guide théorique et pratique. Editions TEC & DOC, Condé-sur-Noireau, 1999.

[24] B. Choquenot, C. Couteau, J. Legrand, A. Arhaliass, L.J.M. Coiffard, L. Truffault, T. Devers, J. Payerne. Congrès IFSCC, octobre 2008, Barcelone.

[25] B. L. Diffey, J. Robson. Journal of Society of Cosmetic Chemists 40 (1989) 127-132.

[26] C. Couteau, A. Faure, J. Fortin, E. Paparis, L. J. M. Coiffard. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 44 (2007) 270-273.

[27] B. Choquenot, C. Couteau, E. Paparis, L. J. M. Coiffard. Pharmazie 63 (2008) 525-527.

**Chapitre III : Synthèse et caractérisation de
nanoparticules de CeO₂ pur et dopé au calcium par
co-précipitation et spray-pyrolyse**

***Influence du taux de dopage en calcium sur la
structure et les propriétés optiques du CeO₂.
Performances des échantillons dans une émulsion
solaire.***

Sommaire du chapitre III

I. Elaboration de CeO_2 pur et dopé au calcium par co-précipitation..... 82

<i>I.1 Elaboration de CeO_2 pur</i>	82
I.1.1 Protocole de synthèse.....	82
I.1.2 Analyse thermique du précurseur	83
I.1.3 Optimisation de la température de calcination de l'échantillon précurseur.....	84
I.1.4 Comparaison structurale entre l'échantillon précurseur et l'échantillon calciné sous air à 500 °C pendant 6 h	87
I.1.4.1 Diffraction des rayons X.....	87
I.1.4.2 Spectroscopie IR à transformée de Fourier.....	89
<i>I.2 Synthèse et caractérisation de CeO_2 dopé au calcium (0 – 50 %)</i>	90
I.2.1 Diffraction des rayons X : détermination des phases, paramètres de maille et tailles moyennes de cristallites	91
I.2.2 Spectroscopie à dispersion d'énergie : détermination des concentrations relatives en calcium	94
I.2.3 Microscopie électronique.....	95
I.2.3.1 Microscopie électronique à balayage.....	95
I.2.3.2 Microscopie électronique en transmission : détermination de la forme et de la taille des grains et diffraction électronique en aire sélectionnée.....	96
I.2.3.2.1 Imagerie classique : étude granulométrique.....	96
I.2.3.2.2 Diffraction électronique en aire sélectionnée.....	97
I.2.4 Mesure de surface spécifique.....	98
I.2.5 Spectroscopie d'absorption UV/visible : détermination des coefficients d'extinction molaires et des valeurs de bande interdite.....	99
I.2.6 Tests d'activité photocatalytique	103
I.2.7 Détermination de l'efficacité anti-solaire de nos échantillons : SPF et FP-UVA in vitro	105
I.2.7.1 Performances des échantillons de CeO_2 pur et dopé au calcium en tant que seuls composés actifs en émulsion	105
I.2.7.2 Performances des émulsions réalisées à partir de l'échantillon de CeO_2 dopé à 10 % au calcium en association avec d'autres filtres UV	108
I.2.7.2.1 Association du CeO_2 dopé à 10 % au calcium avec des filtres organiques (octyldiméthyl PABA et anisotriazine)	109
I.2.7.2.2 Association du CeO_2 dopé à 10 % au calcium avec un filtre inorganique	111
<i>I.3 Conclusion</i>	112

II. Elaboration et caractérisation de CeO_2 pur et dopé au calcium (10 %) par spray-pyrolyse 113

<i>II.1 Synthèse de CeO_2 pur : détermination de la température optimale de synthèse.....</i>	114
<i>II.2 Synthèse de CeO_2 dopé au calcium</i>	115
II.2.1 Voie nitrates.....	115
II.2.1.1 Diffraction des rayons X et mesure de surface spécifique	115
II.2.1.2 Microscopie électronique à balayage.....	116
II.2.2 Voie acétates.....	117
II.2.2.1 Diffraction des rayons X et mesure de surface spécifique	117

II.2.2.2 Microscopie électronique à balayage.....	118
II.2.3 Choix d'une voie pour la synthèse de CeO ₂ dopé au calcium à incorporer en émulsion	120
II.3 Performances anti-solaires des échantillons en émulsion : tests SPF et FP-UVA in vitro	120
II.3.1 Détermination des SPF et FP-UVA.....	120
II.3.2 Photostabilité et résistance à l'eau.....	122
Conclusion générale du chapitre III	123
Références	124

Ce chapitre est consacré à la synthèse et à la caractérisation de nanoparticules de CeO₂ dopé au calcium. Le calcium a été choisi comme élément dopant car il permettrait de réduire de manière significative l'activité catalytique d'oxydation du CeO₂ [1-3]. De plus, sa biocompatibilité en fait un candidat de choix pour une application cosmétique. Deux méthodes d'élaboration ont été employées pour la synthèse des nanoparticules : la co-précipitation et le spray pyrolyse. La première partie du chapitre concerne la synthèse par co-précipitation et la caractérisation de nanoparticules de CeO₂ dopé au calcium, à des taux compris entre 0 et 50 % (molaire). La première sous-partie est consacrée à la synthèse et à la caractérisation de CeO₂ pur. L'effet du dopage au calcium sur les propriétés structurales et optiques du CeO₂ obtenu par co-précipitation est ensuite présenté.

La seconde partie du chapitre concerne la synthèse par la technique du spray-pyrolyse de nanoparticules de CeO₂ dopé au calcium, et leur caractérisation.

Les performances anti-solaires des échantillons synthétisés selon les deux méthodes d'élaboration ont été étudiées, par détermination *in vitro* des indices SPF et FP-UVA de diverses émulsions solaires. Une comparaison des résultats obtenus selon les deux protocoles de synthèse est finalement proposée.

I. Elaboration de CeO₂ pur et dopé au calcium par co-précipitation

I.1 Elaboration de CeO₂ pur

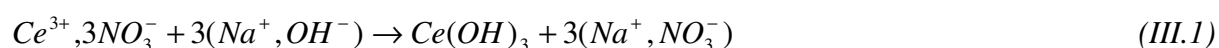
I.1.1 Protocole de synthèse

Les caractéristiques des réactifs employés pour la synthèse de CeO₂ pur par la méthode de la co-précipitation sont présentées dans le tableau III.1.

Nom chimique	Formule chimique	Fournisseur	Pureté (%)
Nitrate de cérium (III) hexahydraté	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	Alfa Aesar	99,5
Hydroxyde de sodium	NaOH	Alfa Aesar	98,0
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	Alfa Aesar	27,0

Tableau III.1 : Caractéristiques des réactifs employés pour la synthèse de CeO₂ pur par co-précipitation.

Une solution aqueuse de nitrates de cérium a été mélangée à une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium en excès. Un précipité d'hydroxyde de cérium (III) se forme alors instantanément selon la réaction :



Le précipité d'hydroxyde de cérium (III) obtenu a été lavé trois fois à l'eau distillée afin d'éliminer les ions sodium et nitrate, spectateurs à la réaction. Les ions Ce³⁺ ont ensuite été oxydés à l'aide de peroxyde d'hydrogène selon la réaction :



Le précurseur obtenu a ensuite été séché à l'air libre. Une analyse thermique avant calcination a été réalisée afin de déterminer, en couplage à la DRX, la température de calcination optimale du précurseur pour notre application.

1.1.2 Analyse thermique du précurseur

Les courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) et d'analyse thermique différentielle (ATD) de l'échantillon précurseur séché à l'air libre sont présentées figure III.1. La perte de masse totale entre 20 °C et 1010 °C est de 18 %. La courbe d'ATG peut se décomposer en plusieurs parties. De 20 à 52 °C, la vitesse de perte de masse est constante et faible. La perte de masse est de 0,64 % et peut être attribuée à une perte d'humidité. La vitesse de perte de masse augmente ensuite et est constante jusqu'à 141 °C. A partir de cette température, elle diminue et devient nulle à 650 °C environ. Un large pic endothermique est observé à 118 °C. Il peut être attribué à la décomposition du précurseur par perte d'eau structurale. D'après la réaction (III.3), la décomposition de l'hydroxyde de cérium IV ou du dioxyde de cérium hydraté, en dioxyde de cérium s'accompagne d'une perte de masse de 17,3 %. Si l'on ôte la perte de masse attribuée à l'humidité à la perte de masse totale expérimentale, on obtient une perte de masse de 17,4 %, ce qui est très proche de la perte de masse théorique selon la réaction (III.3).



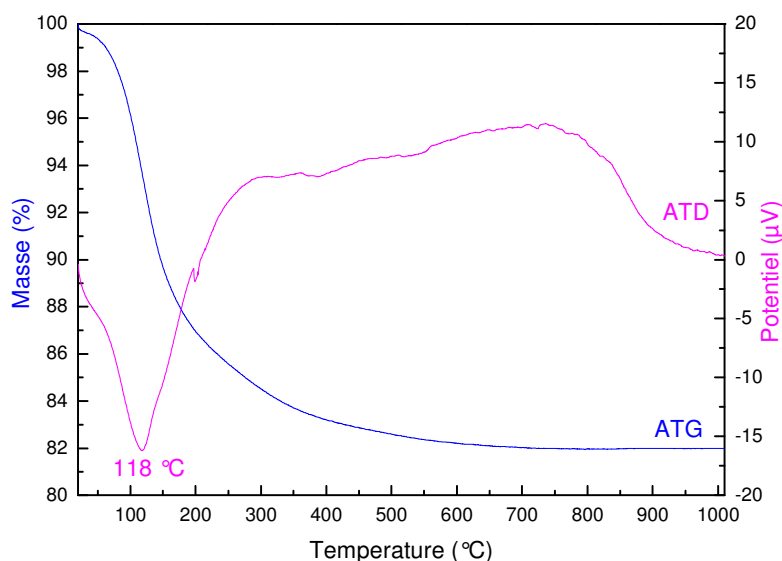


Figure III.1 : Courbes d'analyse thermogravimétrique et d'analyse thermique différentielle de l'échantillon précurseur non dopé réalisées sous argon avec une vitesse de montée en température de 10 °C/min.

I.1.3 Optimisation de la température de calcination de l'échantillon précurseur

Les résultats d'analyse thermique ont montré que, sous les conditions d'analyse thermique, le précurseur est totalement transformé en oxyde à partir de 650 °C environ. En fixant une durée de calcination de 6 h, les quatre températures de calcination suivantes ont été choisies pour le traitement thermique de l'échantillon précurseur : 400 °C, 500 °C, 600 °C et 700 °C. L'effet de la température de calcination sur les propriétés structurales de l'échantillon obtenu a été étudié par DRX. Les diffractogrammes des rayons X de l'échantillon précurseur calciné sous air à des températures comprises entre 400 °C et 700 °C sont présentés figure III.2. Dès la température de 400 °C, tous les pics de diffraction sont attribuables à la phase CeO_2 . L'augmentation de la température de calcination entraîne une diminution de la largeur à mi-hauteur ainsi qu'un décalage des pics de diffraction vers les grands angles. Ces modifications peuvent être liées respectivement à des changements de taille moyenne de cristallites et de paramètre de maille. Les paramètres de maille estimés par affinement Rietveld (réalisé sous le logiciel HighScore +, Panalytical) ainsi que les tailles moyennes des cristallites obtenus pour les différentes températures de calcination sont présentés dans le tableau III.2. La taille moyenne de cristallite varie entre 6,8 nm et 92,1 nm respectivement pour des températures de calcination de 400 °C et 700 °C. Le graphe de la taille moyenne de cristallites de CeO_2 calculée avec la formule de Scherrer en fonction de la température de calcination est présenté figure III.3.

Globalement, l'augmentation de la température de calcination entraîne une augmentation de la taille moyenne de cristallites (cf. figure III.3) ainsi qu'une diminution du paramètre de maille. Ces phénomènes ont été rapportés ultérieurement dans la littérature [4-6]. La diminution du paramètre de maille avec la température augmentant peut être liée à une modification de la stoechiométrie en oxygène, et donc à la concentration en cations Ce^{3+} au sein de la maille de CeO_2 . Les cations Ce^{3+} ayant un rayon ionique supérieur à celui des cations Ce^{4+} , une diminution du paramètre de maille peut être liée à celle de la concentration en ions Ce^{3+} au sein de la maille. Ainsi, plus la température de calcination augmente, plus le paramètre de maille tend vers celui du CeO_2 massif et donc vers sa stoechiométrie idéale (concentration nulle en Ce^{3+}). D'autre part, ces résultats montrent que pour du CeO_2 pur, une diminution de la taille moyenne de cristallites s'accompagne d'une augmentation du paramètre de maille (cf. figure III.4), et donc d'une augmentation de la concentration en cations Ce^{3+} . Ces résultats sont en accord avec l'étude de Wu *et al.* [7] démontrant que les nanoparticules de CeO_2 ont une structure de type noyau-coquille. La composition chimique du noyau serait proche de celle du CeO_2 pur (Ce^{4+}) alors que celle de la coquille serait proche de Ce_2O_3 (Ce^{3+}). L'épaisseur de la coquille et donc la concentration en Ce_2O_3 au sein des nanoparticules augmenterait avec la taille des particules diminuant. Cette augmentation serait particulièrement prononcée à partir d'une taille de 15 nm. Pour des dimensions inférieures ou égales à 3 nm, les nanoparticules de CeO_2 seraient complètement réduites en Ce_2O_3 mais conserveraient la structure cristalline de type fluorite du CeO_2 .

Le choix de la température de calcination optimale du précurseur reste toutefois à déterminer en fonction de l'application visée. L'application de la diffusion Rayleigh à la longueur d'onde de 290 nm (limite UVB/UVC, plus courte longueur d'onde à filtrer) restreint la taille des particules à 14,5 nm (cf. chapitre I). Les températures de calcination de 600 et 700 °C sont donc à écarter. Nous avons vu que la diminution de la taille des nanoparticules de CeO_2 s'accompagne d'une augmentation de la concentration en cations Ce^{3+} . Or, l'absorption fondamentale liée aux cations Ce^{3+} aurait lieu à de plus courtes longueurs d'onde que celle des cations Ce^{4+} et serait moins intense que celle due aux cations Ce^{4+} [8,9]. On peut éventuellement s'attendre à une diminution du coefficient d'absorption dans les domaines de des UVB et UVA lorsque la taille des nanoparticules de CeO_2 diminue. En raison des différents éléments discutés ci-dessus, la température de 500 °C a été choisie pour la calcination des échantillons précurseurs.

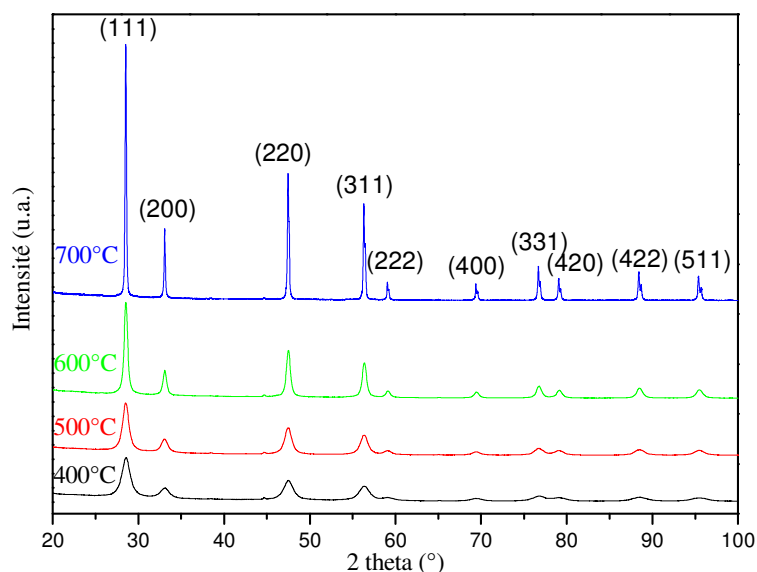


Figure III.2 : Diffractogrammes des rayons X de l'échantillon précurseur calciné à différentes températures de calcination ($\text{pas} = 0.004^\circ$).

Température de calcination ($^\circ\text{C}$)	Paramètre de maille (nm)	Taille moyenne de cristallites (nm)
400	0,541(2)	6,8
500	0,541(0)	9,5
600	0,5409(5)	18,9
700	0,54097	92,1

Tableau III.2 : Effet de la température de calcination sur le paramètre de maille et la taille moyenne des cristallites des échantillons de CeO_2 .

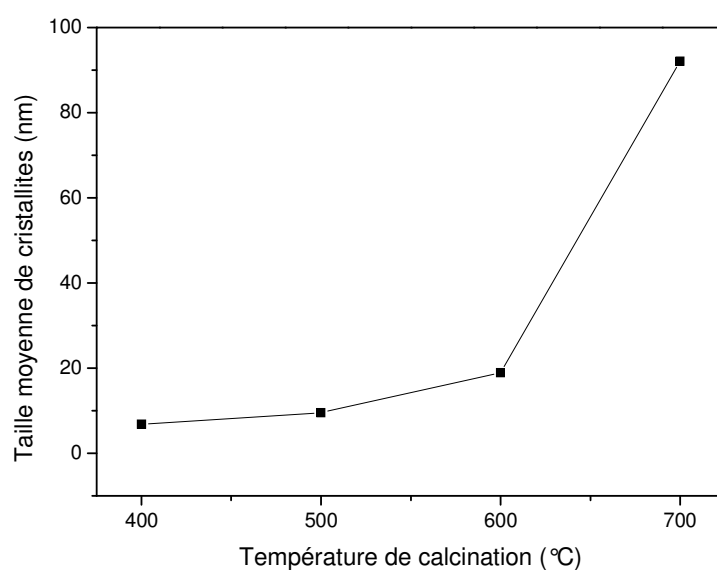


Figure III.3 : Evolution de la taille moyenne de cristallites en fonction de la température de calcination de l'échantillon précurseur de CeO_2 non dopé.

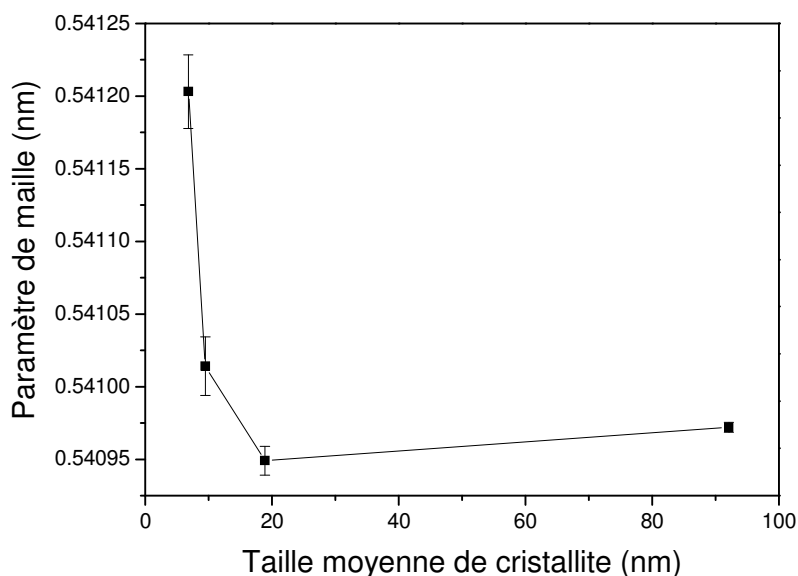


Figure III.4 : Evolution du paramètre de maille de CeO_2 en fonction de la taille moyenne de cristallites.

I.1.4 Comparaison structurale entre l'échantillon précurseur et l'échantillon calciné sous air à 500 °C pendant 6 h

La comparaison structurale entre l'échantillon précurseur et l'échantillon calciné a été réalisée au moyen de deux caractérisations : la diffraction des rayons X et la spectroscopie IR à transformée de Fourier.

I.1.4.1 Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des rayons X de l'échantillon de CeO_2 avant (précurseur) et après traitement thermique sont présentés figure III.5. Le diffractogramme des rayons X de l'échantillon précurseur est composé de larges pics peu intenses attribuables à la phase CeO_2 . La présence d'autres pics de diffraction non attribuables à la phase CeO_2 montre que l'échantillon n'est pas pur. Les pics d'impuretés proviennent majoritairement de l'hydroxyde de cérium (III) (pics (200), (210) et (102) situés respectivement à 31,7, 42,4 et 50,2 ° (2 theta)). La morphologie des pics suggère un faible état cristallin de l'échantillon précurseur.

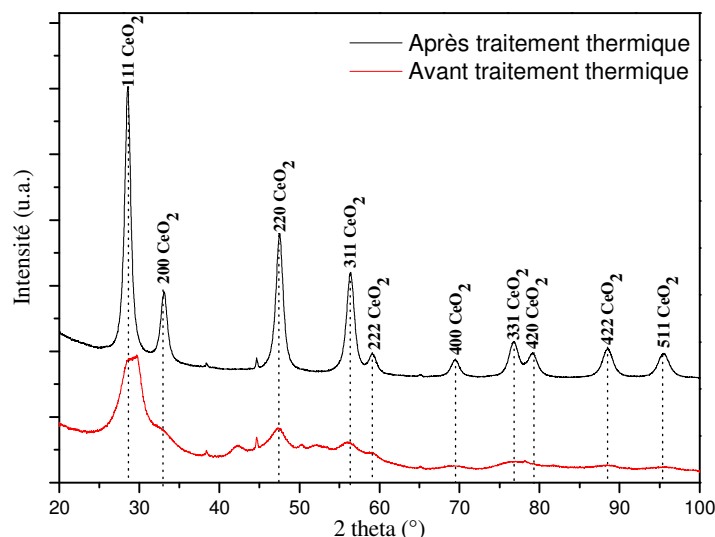


Figure III.5 : Diffractogrammes des rayons X de l'échantillon de CeO_2 non dopé avant et après traitement thermique (500 °C, 6h).

Le diffractogramme des rayons X de l'échantillon de CeO_2 calciné à 500 °C a également été comparé à celui d'un échantillon de CeO_2 commercial (Merck) (cf. figure III.6). Les pics de diffraction de l'échantillon synthétisé par co-précipitation se trouvent à la même position que ceux de l'échantillon commercial. Une nette différence de morphologie entre les pics de diffraction des deux échantillons est cependant observée. Les pics de diffraction de l'échantillon commercial sont plus fins et plus intenses. La formule de Scherrer appliquée au pic (111) montre que la taille moyenne des cristallites de l'échantillon commercial (63,1 nm) est plus de six fois supérieure à celle de l'échantillon synthétisé par co-précipitation (9,3 nm).

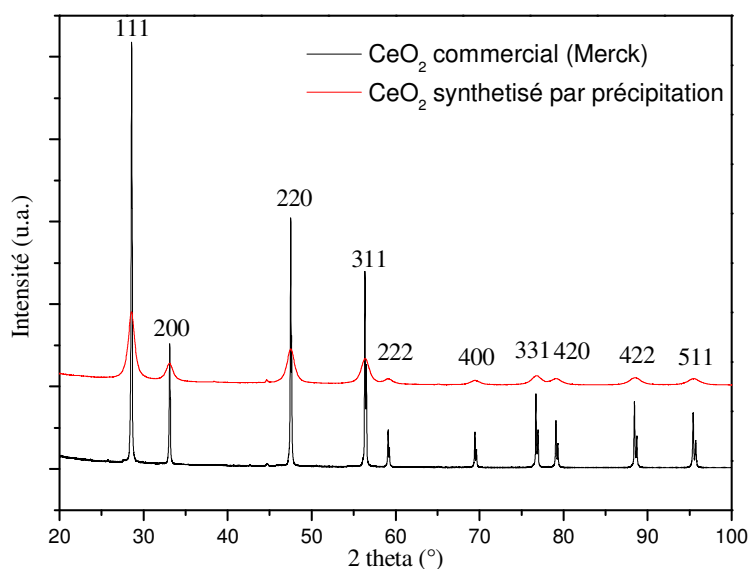


Figure III.6 : Comparaison des diffractogrammes des rayons X des échantillons de CeO_2 synthétisé par précipitation et commercial (Merck).

I.1.4.2 Spectroscopie IR à transformée de Fourier

Les spectres IRTF de l'échantillon de CeO_2 avant (précurseur) et après calcination ($500^\circ\text{C}/6\text{ h}$) sont présentés figure III.7. Les deux spectres possèdent une large bande dont le maximum est situé en dessous de 500 cm^{-1} . Cette bande n'est pas entièrement visible sur les spectres en raison des limitations expérimentales. Elle est la signature spectrale du CeO_2 en spectroscopie IR. En effet, la représentation irréductible du CeO_2 s'écrit de la manière suivante :

$$\Gamma_{\text{irréductible}} = \Gamma_{\text{vib}} = 2 F_{1u} + 1 F_{2g} \text{ [10]}$$

Le mode F est triplement dégénéré. D'après les tables de caractère du groupe d'espace n° 225, le mode F_{1u} est actif en IR alors que le mode F_{2g} est actif en Raman (le second mode F_{1u} correspond aux modes acoustiques). Le spectre IR du CeO_2 pur est donc théoriquement constitué d'une seule bande.

Des bandes situées à 3300 et 1640 cm^{-1} témoignent de la présence d'eau au sein des 2 échantillons (cf. tableau III.3). On peut cependant remarquer que la bande située à 3300 cm^{-1} est nettement atténuée sur le spectre de l'échantillon calciné. L'eau présente dans l'échantillon calciné peut être attribuée à de l'humidité absorbée après calcination alors que l'eau présente dans l'échantillon précurseur est essentiellement structurale, comme le suggèrent les résultats d'ATG. Les bandes situées à 840 , 1340 et 1500 cm^{-1} témoignent de la présence d'espèces de type carbonate, résultat de la réaction entre du CO_2 , de l'eau et un cation tel que Na^+ . Ces bandes sont clairement atténuées sur le spectre de l'échantillon calciné, ce qui montre que ces espèces ont été partiellement décomposées par le traitement thermique. Finalement, la présence des bandes situées à 725 et 1063 cm^{-1} est attribuable au CO_2 .

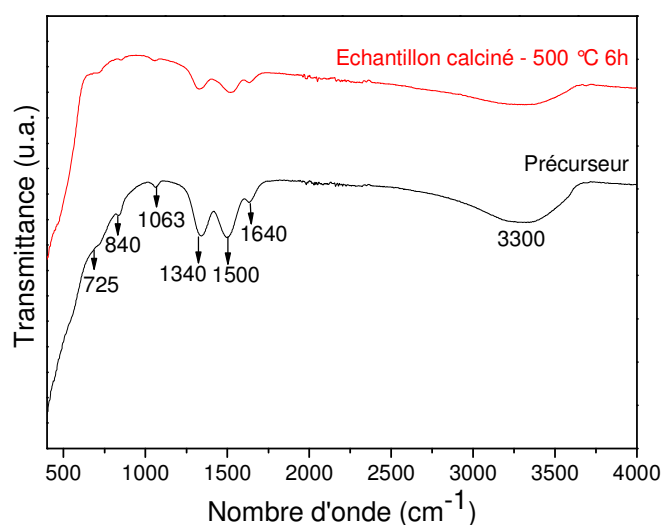


Figure III.7 : Spectres Infrarouge à transformée de Fourier des échantillons précurseur et calciné à $500^\circ\text{C}/6\text{ h}$.

Fréquence de vibration (cm ⁻¹)	Attribution	Référence
< 500	Elongation Ce-O	[11,12]
725	Elongation anti-symétrique CO ₂	[13]
840	Déformation angulaire CO ₃ ²⁻	[13]
1063	Elongation C-O	[13]
1340	Espèces carbonates	[11,13]
1500	Espèces carbonates	[11,13]
1640	Déformation angulaire H-O-H	[14]
3300	Elongation O-H	[12]

Tableau III.3 : Fréquences et attributions des bandes de vibration observées sur les spectres Infrarouge des échantillons précurseur et calciné à 500 °C/6 h.

I.2 Synthèse et caractérisation de CeO₂ dopé au calcium (0 – 50 %)

Le schéma de l'élaboration des échantillons de CeO₂ dopé au calcium est présenté figure III.8. Le protocole de synthèse est identique à celui décrit précédemment pour la synthèse de CeO₂ pur (cf. I.1.1 de ce chapitre). La seule différence est l'ajout d'une solution aqueuse de chlorure de calcium (CaCl₂, Alfa Aesar, 97,0 %) à la solution de nitrate de cérium avant l'étape de précipitation. Les concentrations des solutions de nitrate de cérium et de chlorure de calcium varient en fonction des taux de dopage en calcium désirés.

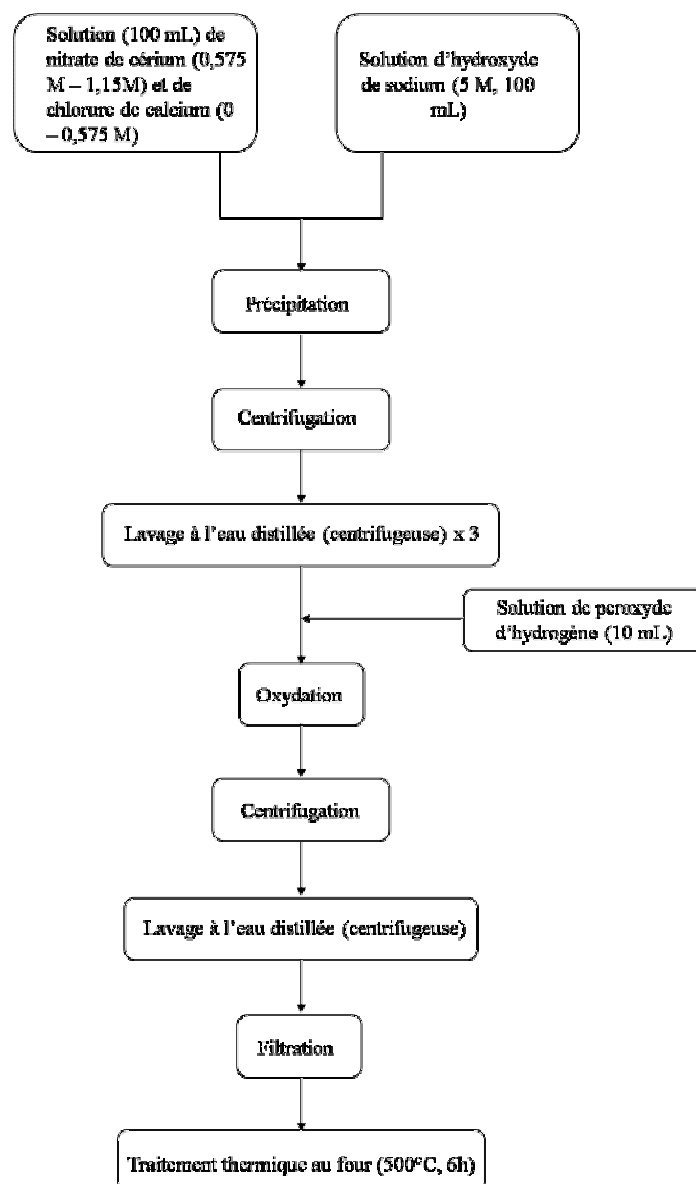


Figure III.8 : Schéma du procédé d'élaboration des échantillons de CeO_2 pur et dopé au calcium par co-précipitation.

I.2.1 Diffraction des rayons X : détermination des phases, paramètres de maille et tailles moyennes de cristallites

Les diffractogrammes des rayons X des échantillons purs et dopés au calcium sont présentés figure III.9. Jusqu'à un taux de dopage en calcium de 20 %, tous les pics de diffraction sont attribuables au dioxyde de cérium (trois autres pics présents systématiquement sur tous les diffractogrammes sont dus au porte-échantillon en aluminium). Les diffractogrammes des échantillons dopés à 40 et 50 % montrent la présence d'une phase secondaire dont les pics de diffraction correspondent au carbonate de calcium CaCO_3 . Pour l'échantillon dopé à 30 %, seuls les pics (113) et (202) du carbonate de calcium sont présents. Le pic (104), le plus intense de la phase CaCO_3 , est présent à l'état d'épaule pour cet

échantillon. Les pics de carbonate de calcium sont déjà présents sur les diffractogrammes des échantillons dopés à 40 et 50 % avant traitement thermique (diffractogrammes non présentés ici). Cela indique que cette phase ne s'est pas formée au cours du traitement thermique, et qu'elle était donc déjà présente en fin de synthèse.

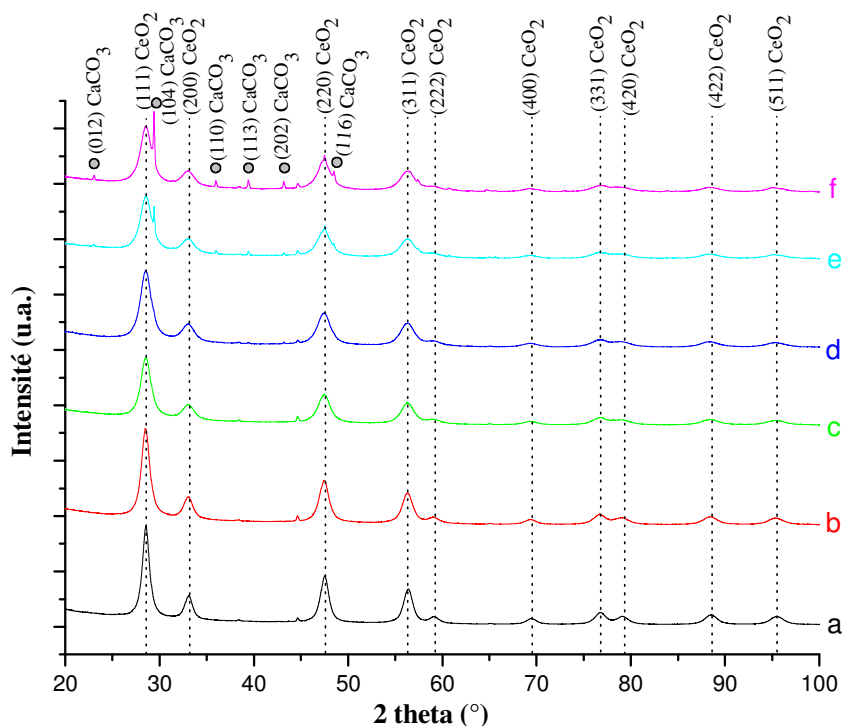


Figure III.9 : Diffractogrammes des rayons X des échantillons de CeO_2 dopé au calcium avec des taux de dopage de 0 % (a), 10 % (b), 20 % (c), 30 % (d), 40 % (e), et 50 % (f) ($\text{pas} = 0.004^\circ$).

Le paramètre de maille de la phase CeO_2 a été estimé par un affinement de type Rietveld réalisé sous le logiciel HighScore +. La valeur obtenue pour l'échantillon non dopé est de 0,54101(2) nm, ce qui est proche de la valeur standard rapportée ($a = 0,541134$ nm, fiche JCPDS 34-0394). L'évolution du paramètre de maille du CeO_2 en fonction du taux de dopage au calcium est présentée figure III.10. Une augmentation du paramètre de maille est obtenue pour les échantillons dopés, ce qui est cohérent avec le décalage des pics de diffraction vers les bas angles observé. L'augmentation est linéaire jusqu'à un taux de dopage de 30 %, taux correspondant à l'apparition de la phase secondaire. La conservation de la structure cristallographique du CeO_2 ainsi que l'augmentation du paramètre de maille suggèrent que les échantillons sont des solutions solides de substitution dans lesquelles le cérium est remplacé par le calcium. La limite de solubilité du calcium dans la maille de CeO_2 semble se trouver entre 20 et 30 % de taux de dopage en calcium. L'augmentation du

paramètre de maille du CeO_2 et donc du volume de la maille peut s'expliquer par le rayon ionique du calcium supérieur à celui du cérium ($r\text{Ca}^{2+} = 0,112 \text{ nm}$ et $r\text{Ce}^{4+} = 0,097 \text{ nm}$).

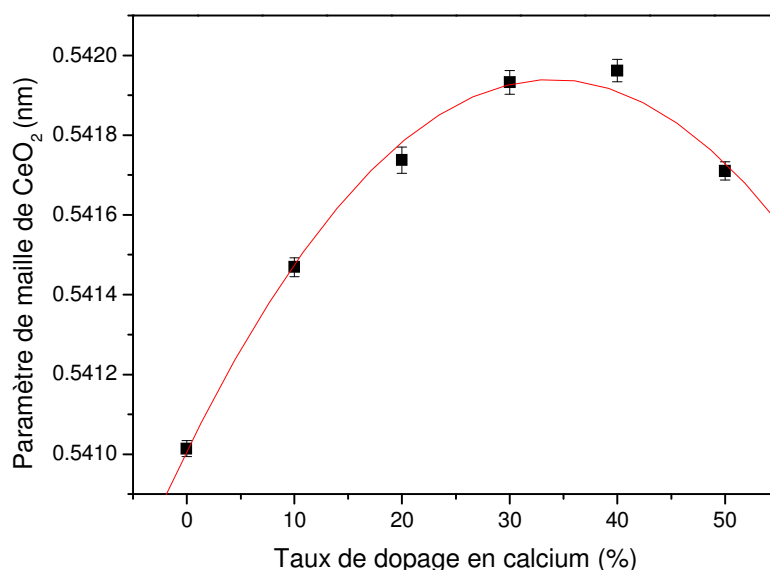


Figure III.10 : Evolution du paramètre de maille du CeO_2 estimé par un affinement de type Rietveld en fonction du taux de dopage en calcium.

Les tailles moyennes de cristallites estimées par la formule de Scherrer sont comprises entre 9,3 nm et 5,7 nm respectivement pour les échantillons non dopé et dopé à 50 % en calcium. Ce phénomène de décroissance de la taille des cristallites du CeO_2 avec le taux de dopage en calcium a précédemment été rapporté [1,3,15,16]. Le dopage semble ralentir la croissance des grains de CeO_2 . L'évolution de la taille moyenne de cristallites en fonction du taux de dopage en calcium est présentée figure III.11.

Les pics du carbonate de calcium présents sur les diffractogrammes des échantillons dopés à 40 et 50 % sont quant à eux bien plus fins que ceux du CeO_2 . Cette différence de morphologie suggère des ordres de tailles de cristallites différents pour les deux phases. La formule de Scherrer indique en effet des tailles moyennes de cristallites supérieures à 100 nm pour la phase du CaCO_3 .

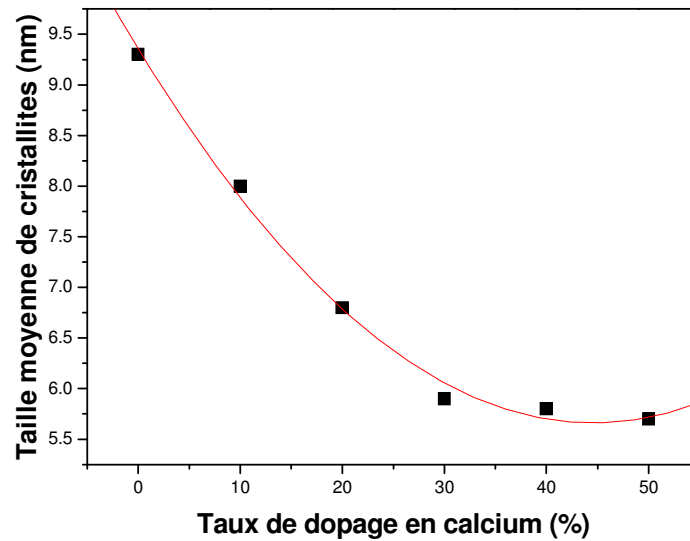


Figure III.11 : Evolution de la taille moyenne de cristallites estimée par diffraction des rayons X en fonction du taux de dopage en calcium.

1.2.2 Spectroscopie à dispersion d'énergie : détermination des concentrations relatives en calcium

Les concentrations molaires relatives en calcium au sein des échantillons ont été semi-quantifiées par spectroscopie à dispersion d'énergie et sont présentées dans le tableau III.4. Elles sont inférieures aux concentrations molaires initiales pour tous les échantillons. Deux explications ont été proposées par Sronek [16] qui avait observé le même phénomène lors de la synthèse de nanoparticules de CeO₂ dopé au calcium par co-précipitation. La première est un pH trop faible au cours de la synthèse, la précipitation de l'hydroxyde de calcium a en effet lieu à partir d'une valeur seuil de pH donnée par la formule :

$$pH = -\log \frac{10^{-14}}{\sqrt{\frac{K_s}{[Ca^{2+}]}}} \quad (III.4)$$

avec $K_s = 8 \times 10^{-6}$ le produit de solubilité de l'hydroxyde de calcium à 25 °C. Le pH de début de précipitation est de 11,9 et 11,6 respectivement pour des taux de dopage au calcium de 10 et 50 %. Cette explication ne semble pas cohérente avec les résultats obtenus car les concentrations les plus faibles en Ca²⁺ nécessitent les pH les plus élevés. Or, la perte en calcium maximale observée est obtenue avec l'échantillon dopé à 40 %. L'autre explication avancée par Sronek est une solubilisation partielle des cations Ca²⁺ lors des lavages des précipités à l'eau distillée.

Echantillon	Concentration molaire en calcium (%)
10 % Ca	$8,51 \pm 2,89$
20 % Ca	$15,06 \pm 2,95$
30 % Ca	$19,59 \pm 0,84$
40 % Ca	$23,11 \pm 2,25$
50 % Ca	$38,86 \pm 4,84$

Tableau III.4 : Analyse semi-quantitative des concentrations molaires relatives en calcium obtenues par spectroscopie à dispersion d'énergie.

I.2.3 Microscopie électronique

I.2.3.1 Microscopie électronique à balayage

Des images MEB des échantillons de CeO_2 dopé au calcium synthétisés par co-précipitation sont présentées figure III.12. Elles montrent des particules de l'ordre du dixième du micron très agglomérées entre elles. Des caractérisations supplémentaires en microscopie électronique en transmission sont nécessaires afin d'obtenir des informations plus détaillées et plus précises sur la taille, la forme ou encore la distribution en taille des grains.

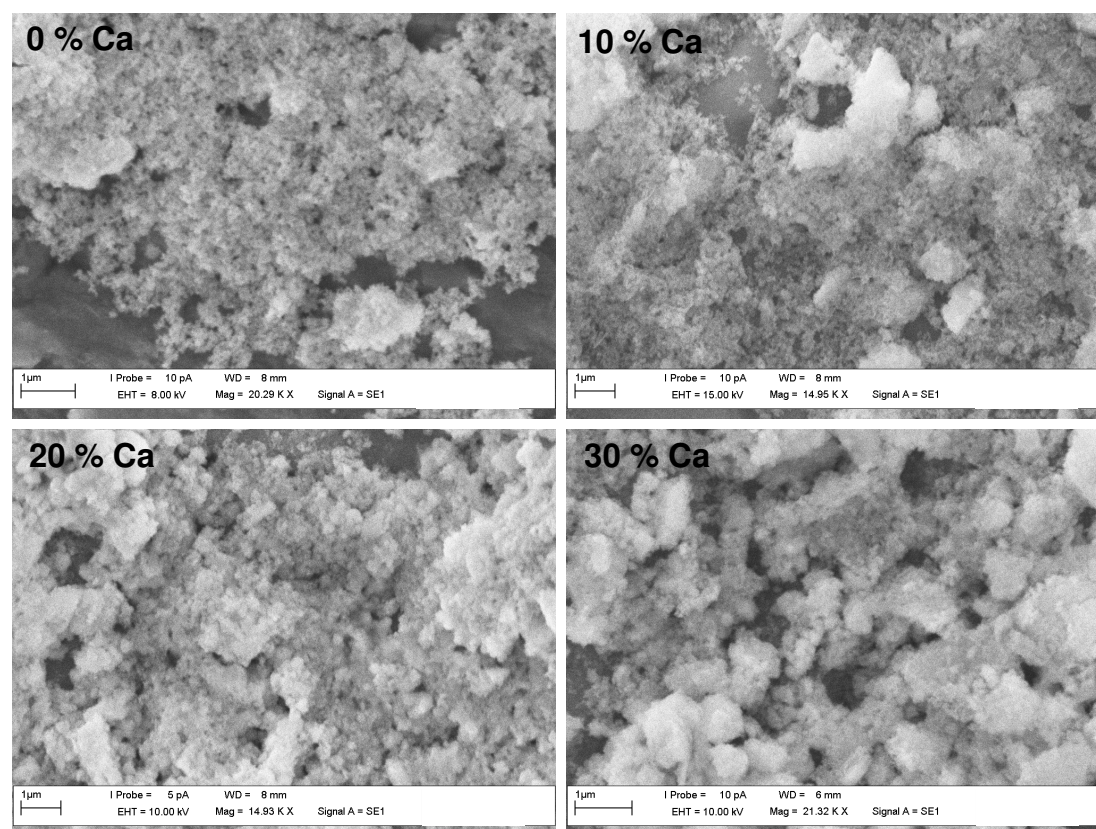


Figure III. 12 : Images MEB des échantillons de CeO_2 pur et dopé au calcium synthétisés par co-précipitation.

I.2.3.2 Microscopie électronique en transmission : détermination de la forme et de la taille des grains et diffraction électronique en aire sélectionnée

I.2.3.2.1 Imagerie classique : étude granulométrique

La DRX a permis d'estimer la taille moyenne des cristallites de CeO_2 en fonction du taux de dopage en calcium. Cette estimation possède ses limites car elle émane d'un modèle (la formule de Scherrer) et n'apporte pas d'information sur la distribution en taille des cristallites puisqu'il s'agit d'une valeur moyenne. Dans ce contexte, une mesure directe de la taille des grains par microscopie électronique en transmission s'avère nécessaire. La figure III.13 présente des images MET des échantillons de CeO_2 non dopé et dopé à 50 % au calcium. La forme des grains est variable, allant de la quasi-sphère à des formes plus allongées de type bâtonnet.

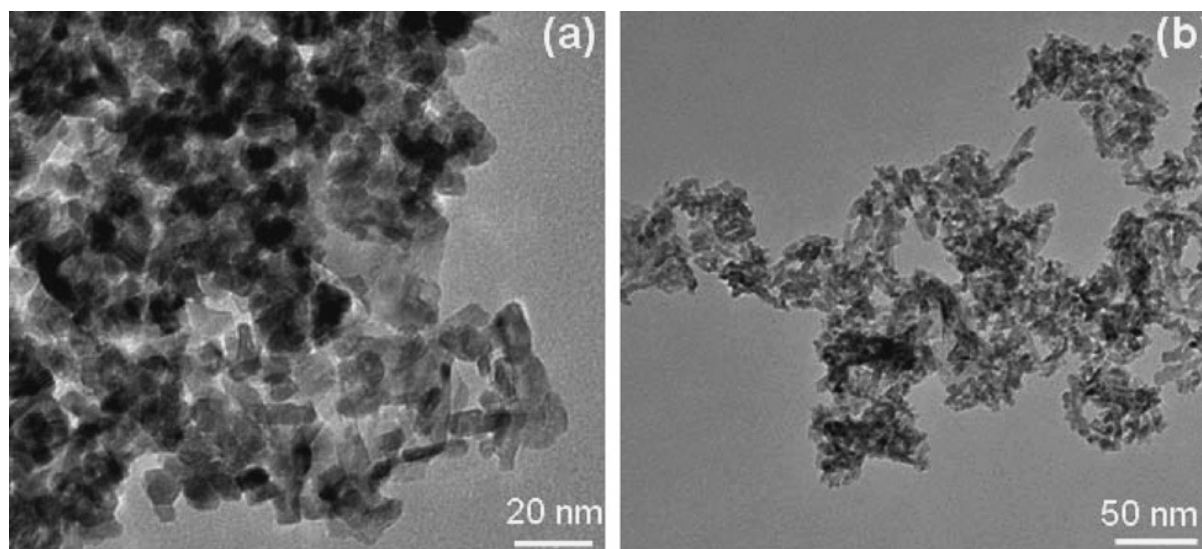


Figure III.13 : Images MET des échantillons de CeO_2 non dopé (a) et dopé à 50 % au calcium (b).

Les images obtenues par microscopie électronique en transmission ont permis de réaliser une étude granulométrique. Pour ce faire, les tailles d'au moins 200 grains par échantillon ont été évaluées à l'aide du logiciel Digital Micrograph. Le diamètre et la plus grande côte ont été respectivement mesurés pour les grains sphériques et non sphériques. Les données ont été traitées statistiquement, par calcul de moyennes, écarts-type et réalisation d'histogrammes de taille (cf. figure III.14). La taille moyenne des grains mesurée par MET est cohérente avec la taille moyenne des cristallites estimée par DRX (cf. tableau III.5). Ceci suggère que les grains sont monocristallins.

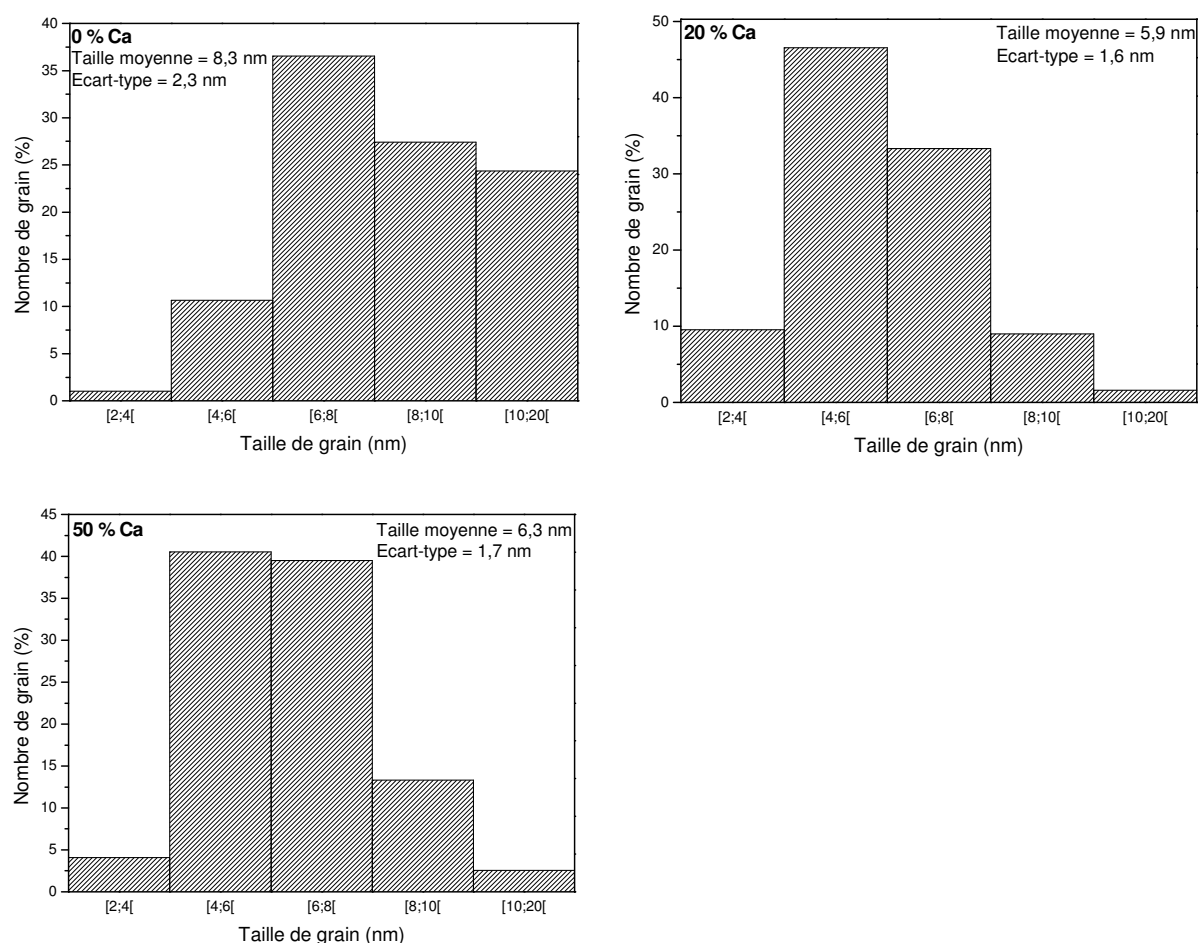


Figure III.14 : Histogrammes de taille des échantillons de CeO_2 non dopé et dopés à 20 et 50 % en calcium réalisés à partir des images de MET.

Echantillon	Taille moyenne des cristallites mesurée par DRX (nm)	Taille moyenne des grains mesurée par MET (nm) $\pm$ écart-type
0 % Ca	9,3	$8,3 \pm 2,3$
20 % Ca	6,8	$5,9 \pm 1,6$
50 % Ca	5,7	$6,3 \pm 1,7$

Tableau III.5 : Comparaison des tailles moyennes de cristallites mesurées par DRX aux tailles moyennes de grains mesurées par MET.

I.2.3.2.2 Diffraction électronique en aire sélectionnée

La diffraction électronique en aire sélectionnée est une caractérisation complémentaire à la DRX. S'agissant d'une analyse bien plus locale que cette dernière (la surface analysée en diffraction électronique est de l'ordre du μm^2), elle permet la détection éventuelle d'impuretés cristallines non décelables en DRX car présentes en quantité trop peu élevée. Des diagrammes de diffraction électronique en aire sélectionnée (cf. figure III.15) ont ainsi été enregistrés sur les échantillons de CeO_2 pur et dopés à 40 % et 50 % au calcium, à deux

endroits différents pour chaque échantillon. Les distances inter-réticulaires mesurées à partir des anneaux de diffraction de tous les diagrammes correspondent à la phase CeO_2 . Aucune autre phase cristalline n'a été mise en évidence. La phase du carbonate de calcium n'a donc été décelée sur aucun diagramme de diffraction électronique. Deux phénomènes peuvent expliquer l'absence de carbonate de calcium sur les diagrammes de diffraction des échantillons dopés à 40 et 50 % en calcium. Le premier phénomène est lié au prélèvement de l'échantillon pour l'analyse qui privilégie l'analyse des plus fines particules par décantation des plus grosses. Or, les résultats de DRX suggèrent des tailles de cristallites supérieures à 100 nm pour la phase du carbonate de calcium. Le deuxième phénomène est lié au principe même de la diffraction électronique en aire sélectionnée, basé sur l'analyse d'une petite surface de l'échantillon. Le carbonate de calcium pouvait donc être présent dans la goutte prélevée pour l'analyse mais absent de la zone sélectionnée pour la diffraction, ou bien simplement absent de la goutte prélevée en raison de sa taille plus élevée.

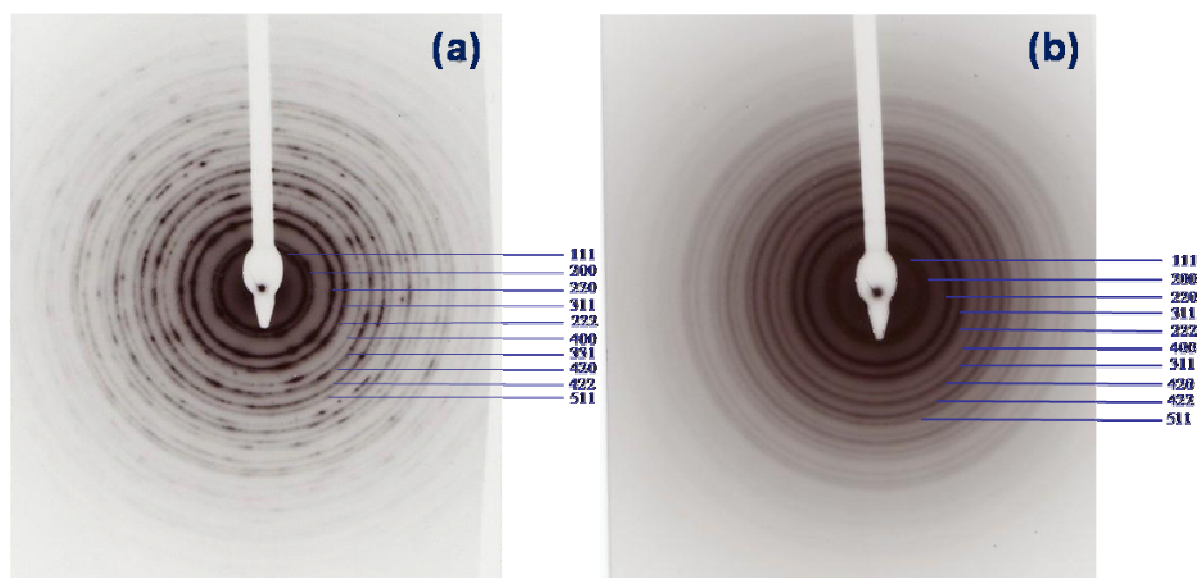


Figure III.15 : Diagrammes de diffraction électronique en aire sélectionnée des échantillons de CeO_2 pur (a) et dopé à 50 % en calcium (b).

1.2.4 Mesure de surface spécifique

Les grains de nos échantillons étant nanométriques, des mesures de surface spécifique ont été réalisées afin de relier éventuellement les valeurs obtenues aux performances anti-solaires des nanoparticules. L'évolution de la surface spécifique des échantillons en fonction du taux de dopage en calcium est présentée figure III.16. La surface spécifique de l'échantillon non dopé est de $94 \text{ m}^2/\text{g}$ et elle est supérieure pour les échantillons dopés à 10 et

20 % au calcium. La valeur maximum est obtenue pour un taux de dopage en calcium de 10 %, avec une valeur de $103 \text{ m}^2/\text{g}$. L'augmentation de la surface spécifique peut être liée à la diminution de la taille des cristallites. Une diminution de la taille des cristallites n'entraîne cependant pas une augmentation systématique de la surface spécifique. Ainsi, les surfaces spécifiques des échantillons dopés entre 30 et 50 % sont inférieures à $94 \text{ m}^2/\text{g}$, malgré des tailles moyennes de cristallites inférieures à celle de l'échantillon non dopé. Ceci peut s'expliquer par un état d'agglomération des grains entre eux plus importants pour ces échantillons.

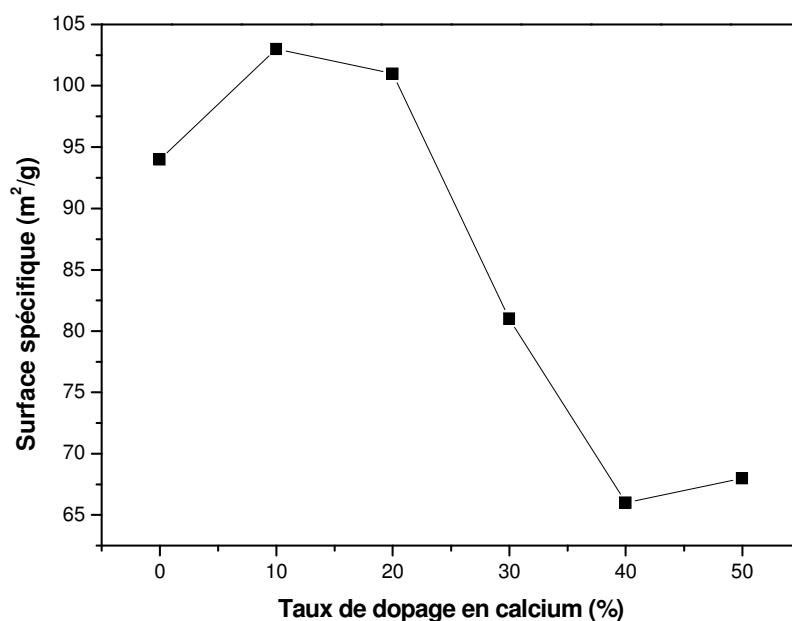


Figure III.16 : Evolution de la surface spécifique en fonction du taux de dopage en calcium.

I.2.5 Spectroscopie d'absorption UV/visible : détermination des coefficients d'extinction molaires et des valeurs de bande interdite

Les propriétés optiques des nanoparticules de CeO_2 dopé au calcium dans l'UV et le visible ont été étudiées par spectroscopie d'absorption UV/visible. Les spectres d'absorption des échantillons de CeO_2 pur et dopé au calcium sont présentés figure III.17. Ils sont composés d'une large bande dont le maximum est situé dans le domaine des UVB. Cette bande est décalée vers les plus courtes longueurs d'onde pour les échantillons dopés au calcium (cf. tableau III.6). Une diminution de l'absorbance sur l'ensemble du spectre est observée pour les échantillons dopés. Les échantillons dopés au calcium sont donc plus transparents dans le domaine du visible et atténuent moins les photons dans le domaine des UV. On peut remarquer que l'absorbance est non nulle sur l'ensemble des longueurs d'onde

analysées, y compris le domaine de l'infrarouge. L'énergie de bande interdite du CeO_2 massif étant de 3,2 eV (soit 389 nm), l'atténuation de la lumière dans les domaines du visible et du proche infrarouge ne peut pas être attribuée au phénomène d'absorption. L'atténuation de la lumière dans cette partie du spectre peut être attribuée au phénomène de diffusion de la lumière par les nanoparticules de CeO_2 . A la longueur d'onde de 1000 nm, l'absorbance varie selon les échantillons et est plus faible pour les échantillons dopés. La différence de taille entre les échantillons, observée d'abord par DRX puis vérifiée par MET, peut expliquer ces différences d'efficacité de diffusion.

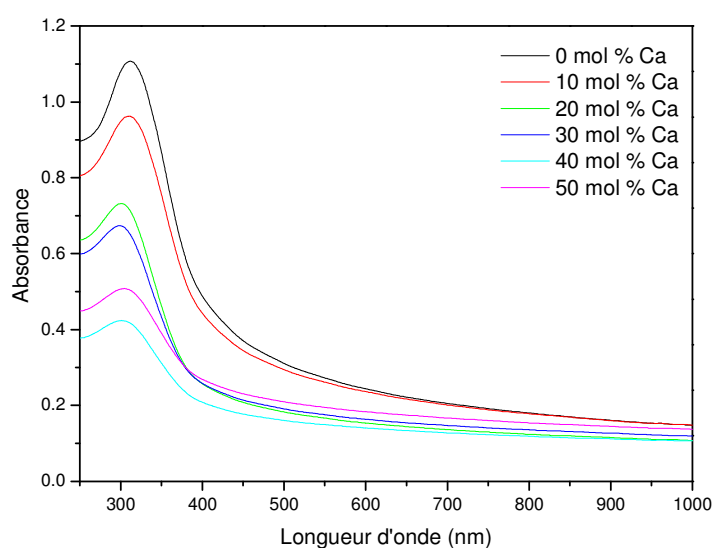


Figure III.17 : Spectres d'absorbance des échantillons de CeO_2 pur et dopé au calcium suspendus dans de l'éthanol à une concentration massique de 0,012 g/L.

Les coefficients d'extinction molaire ainsi que le rapport entre le coefficient d'extinction molaire maximum ϵ_{max} et le coefficient d'extinction molaire à $\lambda = 550$ nm, $\epsilon_{550\text{nm}}$, ont été calculés pour les échantillons monophasés (taux de calcium de 0, 10 et 20 %) et sont présentés dans le tableau III.6. L'échantillon non dopé possède le coefficient d'extinction le plus élevé et l'échantillon dopé à 20 % au calcium possède le plus grand rapport $\epsilon_{\text{max}}/\epsilon_{550\text{nm}}$. Cela signifie que ce dernier est le plus intéressant lorsque le paramètre transparence dans le visible est pris en compte, en plus de l'efficacité d'atténuation dans le domaine des UV.

Plusieurs phénomènes peuvent expliquer la diminution du coefficient d'extinction molaire des échantillons dopés. Le premier concerne l'intensité de diffusion Rayleigh qui diminue avec la taille de particule diminuant (cf. formule (I.2) du chapitre I). Ce phénomène n'explique pas à lui seul les différences observées. En effet, après estimation (cf. figure III.18 gauche) et soustraction de la contribution de la diffusion Rayleigh (cf. figure III.18 droite) au coefficient d'extinction, le coefficient obtenu est toujours supérieur pour l'échantillon non

dopé. Un changement de concentration en cations Ce^{3+} au sein de la maille pourrait également expliquer les différences de coefficients d'extinction molaire obtenues, l'absorption due aux cations Ce^{3+} étant située à des longueurs d'onde plus courtes que celle due aux cations Ce^{4+} [8,9].

Taux de dopage en calcium (%)	λ_{max} (nm)	ϵ_{max} ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	$\epsilon_{\text{max}}/\epsilon_{550 \text{ nm}}$
0	311-312,5	1587	4,06
10	310-310,5	1307	3,68
20	301,5	958	4,39

Tableau III.6: Longueurs d'onde d'atténuation maximum, coefficients d'extinction molaire maximums et rapport $\epsilon_{\text{max}}/\epsilon_{550 \text{ nm}}$.

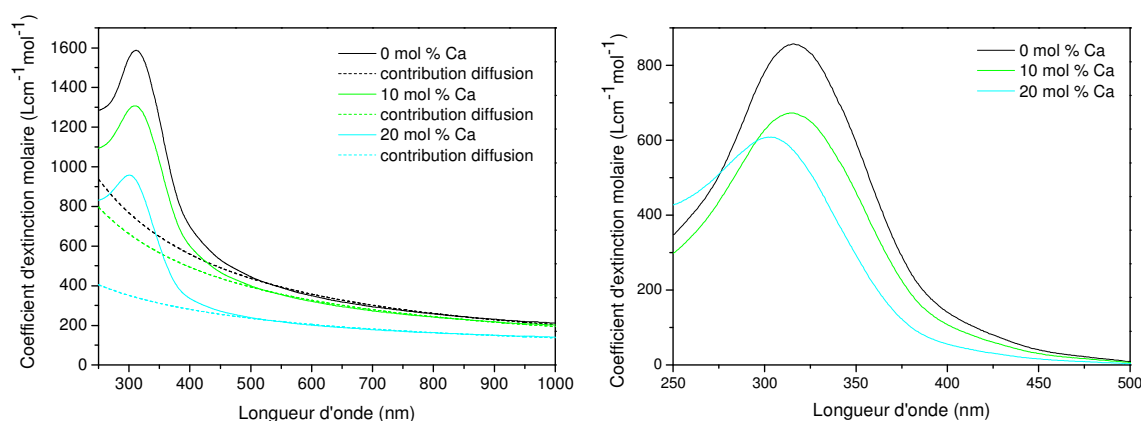


Figure III.18 : Coefficients d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde des échantillons de CeO_2 dopé au calcium monophasés et estimation de la contribution de la diffusion Rayleigh (gauche). Coefficients d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde des mêmes échantillons après soustraction de la contribution de la diffusion Rayleigh (droite).

Calcul des énergies de bande interdite

Le calcul des énergies de bande interdite a été réalisé selon deux méthodes. Pour la première méthode, le coefficient d'absorption a été calculé à partir du spectre d'absorption non modifié. Pour la seconde méthode, le fond de diffusion a été estimé puis retranché au spectre d'absorption, avant de calculer le coefficient d'absorption. La figure III.19 représente l'extraction des valeurs des bandes interdites lorsque le fond de diffusion a été soustrait au spectre d'absorption. Les valeurs des bandes interdites extraites selon les deux méthodes sont regroupées dans le tableau III.7. La première méthode aboutit à des valeurs plus faibles que la seconde méthode. Une surestimation du coefficient d'absorption aboutit donc à des valeurs de bandes interdites plus faibles. Ainsi, la valeur de bande interdite obtenue pour l'échantillon non dopé varie de 3,18 eV à 3,34 eV selon la méthode employée. La valeur de 3,18 eV est

plus proche de la valeur théorique du CeO_2 massif. Cependant, une augmentation de la valeur de bande interdite a été expérimentalement observée lorsque le matériau est nanostructuré, et de manière plus prononcée en dessous d'une dizaine de nm environ (cf. paragraphe III.1.3 du chapitre I). Dans ce sens, la valeur obtenue avec la seconde méthode semble plus cohérente avec les valeurs publiées dans la littérature. Notons par ailleurs que, quelle que soit la méthode utilisée, la tendance reste la même. Une augmentation de la valeur de bande interdite pour les échantillons dopés est observée. La figure III.20 présente les valeurs de bande interdite obtenues par les deux méthodes en fonction de la taille moyenne des cristallites mesurée par DRX. Parallèlement, les bandes interdites ont été calculées en fonction de la taille des cristallites mesurée par DRX selon le modèle du confinement quantique (cf. chapitre I) avec les hypothèses de calcul suivantes : $E_{\text{bulk}} = 3,15 \text{ eV}$, $m_e = m_h = 0,4 m$ où m est la masse de l'électron libre et $\epsilon = 24,5$. La variation de bande interdite obtenue, entre l'échantillon non dopé et celui dopé à 30 % au calcium, selon le modèle du confinement quantique est bien plus faible ($\Delta E_g \sim 0,03 \text{ eV}$) que celle obtenue expérimentalement ($\Delta E_g \sim 0,15 - 0,17 \text{ eV}$ selon la méthode employée). Si l'effet du confinement quantique n'est pas à exclure pour expliquer les augmentations de bande interdite observées, il semble que d'autres contributions soient à prendre en compte. Une augmentation de la concentration en cations Ce^{3+} au sein de la maille au fur et à mesure que le taux de dopage augmente et que la taille diminue pourrait également expliquer les décalages observés. Cette explication semble cohérente avec la diminution d'absorbance observée pour les échantillons dopés.

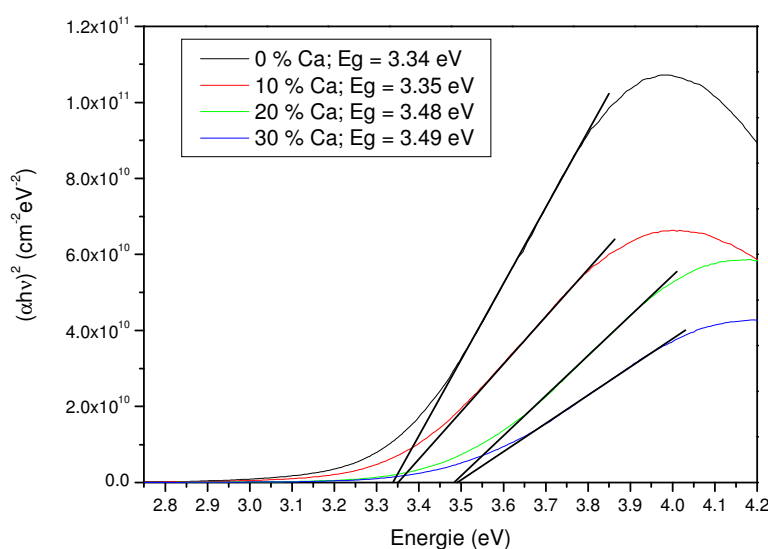


Figure III.19 : Extraction des valeurs de bande interdite (après soustraction du fond de diffusion) des échantillons de CeO_2 pur et dopés au calcium (10, 20 et 30 %).

Taux de dopage en calcium (%)	Bande interdite mesurée sans soustraction du fond de diffusion (eV)	Bande interdite mesurée avec soustraction du fond de diffusion (eV)	Différence entre les deux méthodes (eV)
0	3,18	3,34	0,16
10	3,19	3,35	0,16
20	3,36	3,48	0,12
30	3,35	3,49	0,14

Tableau III.7 : Bandes interdites expérimentales estimées à partir des spectres d'absorption traités ou non des échantillons purs et dopés au calcium (10, 20 et 30 %).

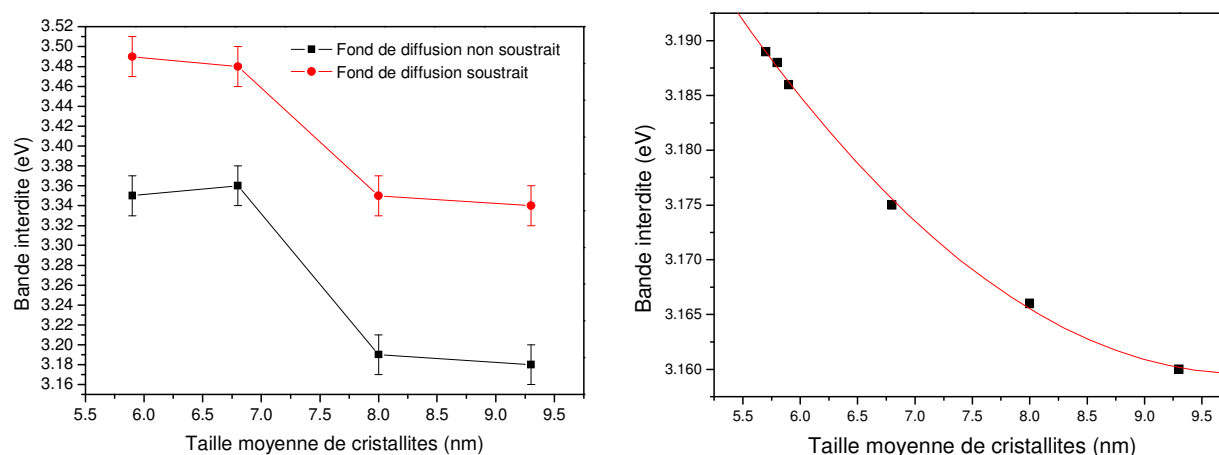


Figure III.20 : Evolutions de la bande interdite en fonction de la taille moyenne des cristallites pour les deux méthodes d'extraction (avec ou sans soustraction du fond de diffusion) (gauche) et selon le modèle du confinement quantique (droite).

I.2.6 Tests d'activité photocatalytique

L'activité photocatalytique est l'un des inconvénients majeurs des nanoparticules de TiO_2 et de ZnO actuellement utilisées dans les produits de protection solaire. Rappelons d'une part que cette propriété est indésirable à la fois pour la sécurité du consommateur, ainsi que pour la stabilité de l'émulsion. D'autre part, les résultats concernant l'activité photocatalytique du CeO_2 ainsi que l'effet du dopage sur ses propriétés de photocatalyse ne convergent pas tous vers la même conclusion. De plus, il semble que d'autres facteurs tels que la taille et la forme des particules affectent les résultats. Dans ce cadre, l'étude de l'activité photocatalytique de nos nanoparticules semblait indispensable.

L'activité photocatalytique de l'échantillon de CeO_2 dopé à 20 % au calcium a été comparée à celle d'un échantillon de CeO_2 nanométrique commercial (Nanoscale Materials, Inc) d'une surface spécifique de $27 \text{ m}^2/\text{g}$. L'échantillon de CeO_2 dopé à 20 % au calcium a été

choisi pour cette étude car il est monophasé et possède une faible taille de cristallites accompagnée d'une surface spécifique élevée. Cet échantillon est susceptible de présenter une activité photocatalytique élevée.

L'irradiation UV du mélange réactionnel fut précédée d'une étude d'adsorption. Cette dernière consiste à suivre l'évolution de la concentration du bleu de méthylène au contact des nanoparticules sans irradiation UV afin de mettre en évidence une éventuelle fixation des molécules de bleu de méthylène aux nanoparticules.

Les résultats sont présentés figure III.21. Une diminution de la concentration de la suspension en bleu de méthylène de 12 % et 1 % environ est observée après 1 h de test d'adsorption, respectivement pour les échantillons dopé au calcium et commercial. Ces résultats montrent que la fixation des molécules de bleu de méthylène aux nanoparticules est bien plus importante dans le cas du CeO_2 dopé. La différence de surface spécifique entre les deux échantillons (100 m^2/g pour l'échantillon dopé et 27 m^2/g pour l'échantillon commercial) pourrait expliquer l'activité d'adsorption plus élevée pour l'échantillon dopé au calcium.

L'irradiation UV du mélange réactionnel pendant 2 h n'entraîne pas de diminution significative de la concentration en bleu de méthylène. Il reste en effet plus de 97 % et 96 % du bleu de méthylène présent suite au test d'adsorption, respectivement pour l'échantillon de CeO_2 dopé au calcium et l'échantillon commercial. Ces résultats montrent que le dopage au calcium et l'augmentation de la surface spécifique ne sont pas des facteurs augmentant l'activité photocatalytique du CeO_2 . Ils sont en accord avec ceux de Yabe *et al.* [3].

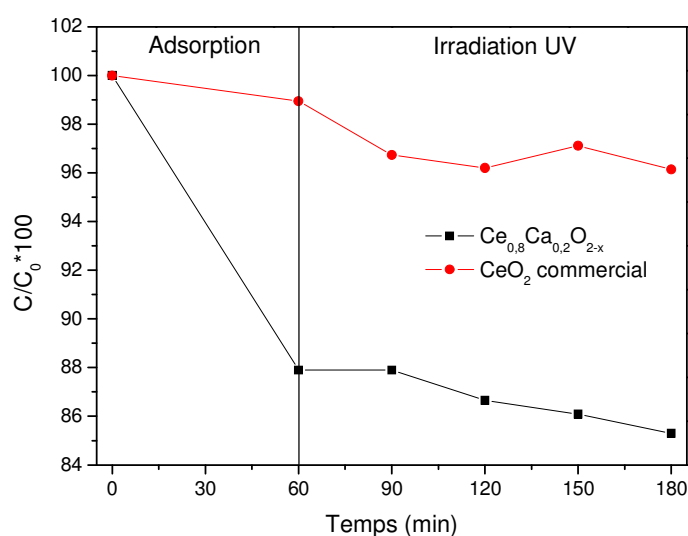


Figure III.21 : Evolution du rapport $C/C_0 \cdot 100$ en fonction du temps. C représente la concentration du mélange réactionnel en bleu de méthylène au temps t . L'irradiation du mélange réactionnel par des UV a lieu à partir de $t = 60$ min.

I.2.7 Détermination de l'efficacité anti-solaire de nos échantillons : SPF et FP-UVA *in vitro*

Plusieurs études présentent le dioxyde de cérium dopé au calcium nanostructuré comme un filtre UV idéal potentiel car il offrirait de hautes valeurs de SPF [3] tout en garantissant une transparence dans le domaine du visible [1,2]. Cependant, les auteurs de ces études ne précisent pas si les hautes valeurs de SPF peuvent être atteintes avec le CeO_2 dopé au calcium uniquement ou en association avec d'autres filtres UV. D'autre part, les publications présentant des données de SPF et FP-UVA, indicateurs des performances anti-solaires, sont rares voire inexistantes. Le but de cette partie était donc de mettre en émulsion les échantillons de dioxyde de cérium pur ou dopé au calcium synthétisés par co-précipitation afin de déterminer *in vitro* les valeurs de SPF et FP-UVA des produits formulés par nos soins.

I.2.7.1 Performances des échantillons de CeO_2 pur et dopé au calcium en tant que seuls composés actifs en émulsion

Une première série d'émulsions a été réalisée en incorporant les échantillons de CeO_2 pur (synthétisé par co-précipitation et commercial) ou dopé au calcium en tant qu'uniques composés actifs au sein de l'émulsion. Les émulsions ont été préparées selon le protocole décrit au chapitre II. Les échantillons de CeO_2 ont été incorporés en fin de préparation des émulsions.

La concentration massique maximale autorisée du dioxyde de titane est de 25 % selon l'annexe VII de la directive cosmétique 76-768-CEE modifiée. L'expérience montre cependant que, au-delà d'une concentration massique de 10 %, l'émulsion devient très pâteuse. Par conséquent, son étalement sur les plaques de PMMA ainsi que sur la peau devient plus difficile. Les échantillons de CeO_2 ont donc été incorporés en émulsion avec une concentration massique de 10 %. Les résultats sont présentés dans le tableau III.8.

Echantillon	SPF (moyenne ± écart-type) [Intervalle de confiance]	FP-UVA (moyenne ± écart-type) [Intervalle de confiance]	Longueur d'onde critique (nm)	SPF/FP-UVA
CeO ₂ commercial	1,71 ± 0,04 [1,69 - 1,73]	1,67 ± 0,05 [1,65 - 1,69]	388	1,02
0 % Ca	2,30 ± 0,25 [2,20 - 2,40]	1,78 ± 0,14 [1,73 - 1,84]	370	1,29
10 % Ca	2,28 ± 0,38 [2,13 - 2,43]	1,79 ± 0,20 [1,71 - 1,87]	374	1,27
20 % Ca	2,80 ± 0,54 [2,59 - 3,02]	2,09 ± 0,33 [1,96 - 2,22]	373	1,33
30 % Ca	2,51 ± 0,29 [2,40 - 2,63]	1,92 ± 0,16 [1,85 - 1,98]	371	1,31
40 % Ca	2,21 ± 0,35 [2,07 - 2,35]	1,75 ± 0,21 [1,66 - 1,83]	369	1,26
50 % Ca	2,05 ± 0,12 [2,00 - 2,09]	1,69 ± 0,08 [1,66 - 1,73]	373	1,21

Tableau III.8 : SPF moyens, FP-UVA moyens et longueurs d'onde critiques obtenus avec les échantillons de CeO₂ pur et dopé au calcium incorporés en émulsion à une concentration massique de 10 %.

Les échantillons de dioxyde de cérium pur ou dopé au calcium dont les tailles de cristallites varient entre 6 nm (pour l'échantillon dopé à 50 % en calcium) et 9 nm (pour l'échantillon non dopé) synthétisés par la méthode de la co-précipitation et incorporés en tant que seuls composés actifs en émulsion ne semblent pas intéressants pour une application dans les produits de protection solaire. En effet, la valeur moyenne maximale de SPF obtenue est de 2,80, et de 2,09 pour le FP-UVA, ce qui est inférieur aux valeurs requises. De plus, ces valeurs sont inférieures aux valeurs obtenues avec le ZnO (Z-Cote Max[®], BASF) à concentration massique identique en émulsion (SPF = 3,33 ± 0,38 et FP-UVA = 3,04 ± 0,32). L'efficacité d'un filtre UV inorganique dépend principalement de ses propriétés optiques, qui dépendent à leur tour de sa granulométrie (cf. chapitre I). La forte agglomération des particules entre elles, observée préalablement au MEB, a abouti à la fabrication d'émulsions granuleuses au toucher. La présence de ces particules visibles à l'œil nu, et donc largement sub-nanométriques n'est pas optimale.

L'influence du pourcentage de dopage en calcium des poudres sur les valeurs moyennes de SPF et de FP - UVA est présentée figure III.22. La valeur la plus élevée de SPF est obtenue avec l'échantillon dopé à 20 % en calcium ou l'échantillon dopé à 30 %. Il est cependant plus probable d'obtenir un SPF plus élevé avec l'échantillon dopé à 20%. Cet

échantillon présente la plus petite taille de cristallites parmi les échantillons monophasés et une surface spécifique élevée de $100 \text{ m}^2/\text{g}$. A partir d'un pourcentage de dopage de 40 %, la valeur moyenne du SPF diminue. Cette tendance peut s'expliquer par la présence de carbonate de calcium dans ces échantillons diminuant la concentration en composé actif au sein de l'émulsion. L'évolution du FP - UVA moyen suit la même allure. D'autre part, il est intéressant de noter que l'échantillon le plus performant d'après les résultats de spectroscopie UV-visible obtenus avec les suspensions (échantillon non dopé) ne donne pas le SPF le plus élevé.

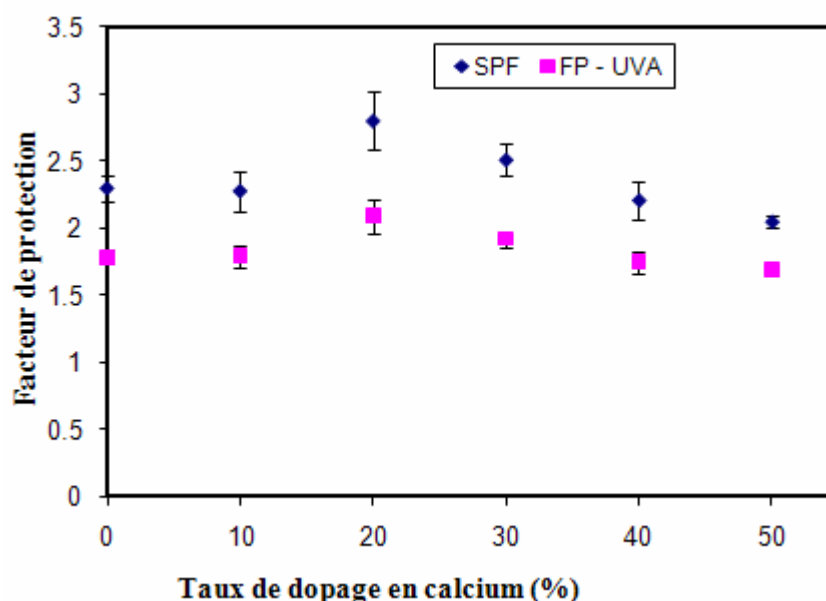


Figure III.22 : Evolution des SPF et FP-UVA moyens en fonction du taux de dopage en calcium.

Le dioxyde de cérium commercial pur à 99,95 % dont la taille de cristallites a été évaluée à 63 nm par diffraction des rayons X donne des valeurs inférieures à celles obtenues pour les échantillons synthétisés par co-précipitation. Il semblerait que la faible taille de cristallites de nos échantillons ait eu un effet bénéfique sur les SPF et FP-UVA. L'influence de la concentration massique du CeO_2 commercial en émulsion sur le niveau de photoprotection a été étudiée. Les figures III.23 et III.24 présentent respectivement l'évolution du SPF moyen et du FP-UVA moyen en fonction de la concentration massique du CeO_2 commercial en émulsion. Les facteurs de protection évoluent de manière linéaire avec la concentration massique.

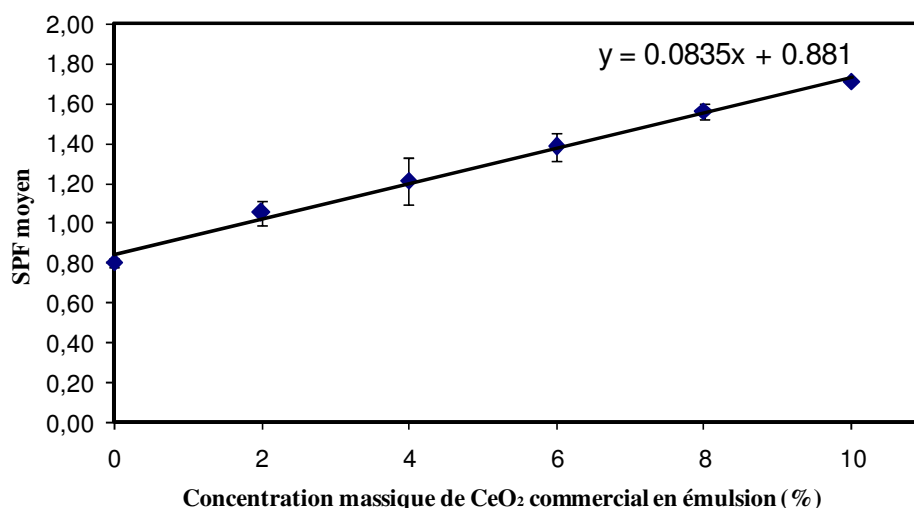


Figure III.23 : Evolution du SPF moyen en fonction de la concentration massique du CeO₂ commercial en émulsion.

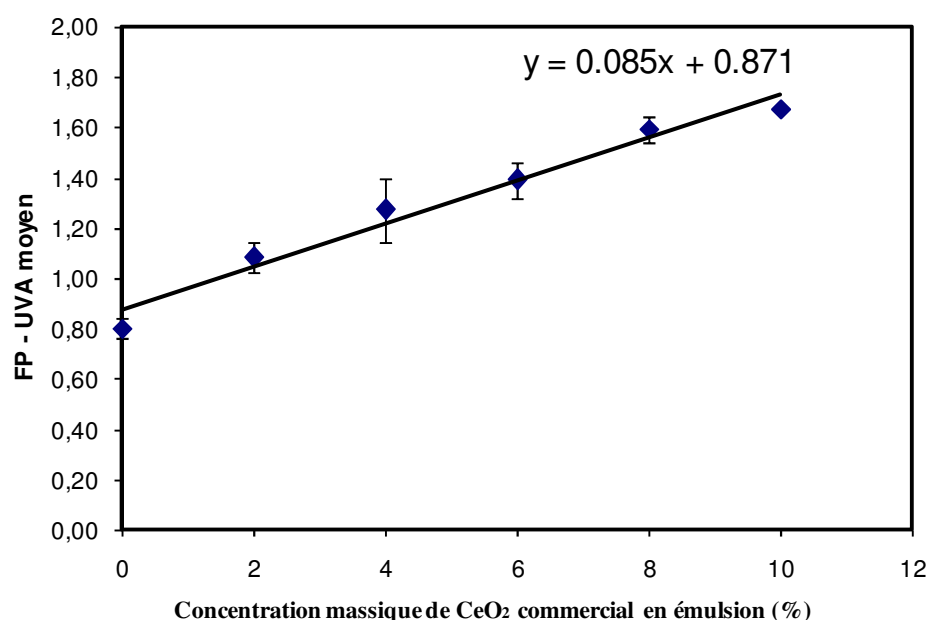


Figure III.24 : Evolution du FP-UVA moyen en fonction de la concentration massique du CeO₂ commercial en émulsion.

I.2.7.2 Performances des émulsions réalisées à partir de l'échantillon de CeO₂ dopé à 10 % au calcium en association avec d'autres filtres UV

En pratique, les produits de protection solaire contiennent souvent une association d'au moins deux filtres UV. L'association de deux filtres UV peut avoir 3 effets distincts sur les facteurs de protection [17]:

- un effet additif (cas pour lequel le facteur de protection de l'association est égal à la somme des facteurs de protection des deux filtres pris isolément) ;

- un effet « antagoniste » (cas pour lequel le facteur de protection de l'association est inférieur à la somme des facteurs de protection des deux filtres pris isolément) ;
- un effet synergique ou « booster effect » (cas pour lequel le facteur de protection de l'association est supérieur à la somme des facteurs de protection des deux filtres pris isolément).

I.2.7.2.1 Association du CeO_2 dopé à 10 % au calcium avec des filtres organiques (octyldimethyl PABA et anisotriazine)

Les émulsions préparées avec nos échantillons en tant que seuls composés actifs n'ayant pas abouti à des résultats intéressants, nous avons associé l'échantillon de CeO_2 dopé à 10 % en calcium et des filtres UV organiques du commerce. Les filtres UV organiques ont été incorporés en émulsion dans la phase lipophile à leur concentration massique maximale autorisée en Europe, soit respectivement 8 et 10 % pour l'octyldimethyl PABA (Eusolex 6007[®], Merck, filtre UVB) et l'anisotriazine (Tinosorb S[®], Ciba, filtre UVB/A). La concentration massique de l'échantillon de CeO_2 dopé à 10 % au calcium en émulsion était de 10 %. Parallèlement, chaque filtre UV organique a été incorporé en émulsion en tant qu'unique composé actif afin de déterminer ses performances individuelles. Les courbes de transmittance des différents filtres et des associations réalisées sont présentées figure III.25 et III.26. Les facteurs de protection déterminés sont regroupés dans le tableau III.9.

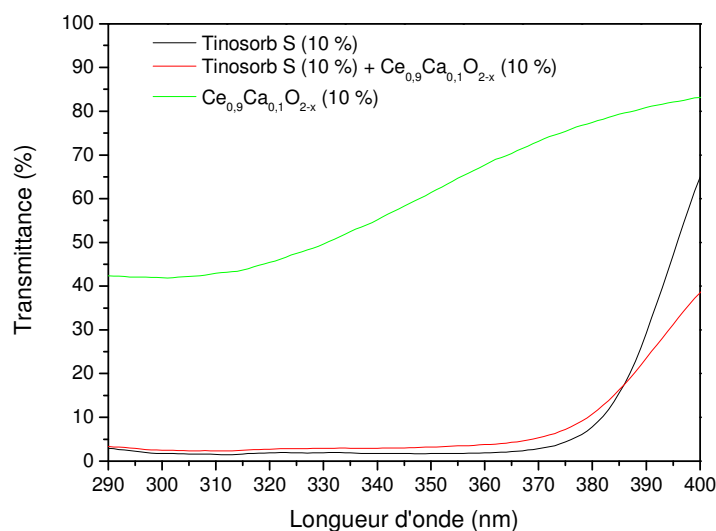


Figure III.25 : Courbes de transmittance du filtre Tinosorb S[®] (10 %) et du dioxyde de cérium dopé à 10 % au calcium (10 %) synthétisé par co-précipitation, incorporés seuls en émulsion comparées à celle de l'association Tinosorb S[®] (10 %) - dioxyde de cérium dopé à 10% au calcium (10 %) synthétisé par co-précipitation incorporés en émulsion.

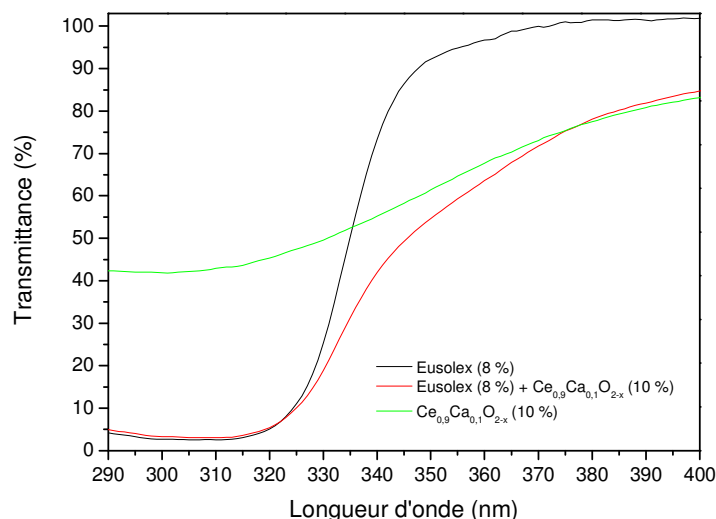


Figure III.26 : Courbes de transmittance du filtre Eusolex 6007[®] (8 %) et du dioxyde de cérium dopé à 10 % en calcium (10 %) synthétisé par co-précipitation, incorporés seuls en émulsion comparées à celle de l'association Eusolex 6007[®] (8 %) - dioxyde de cérium dopé à 10 % au calcium (10 %) synthétisé par co-précipitation incorporés en émulsion.

Composé (% d'incorporation en émulsion, m/m)	SPF (moyenne ± écart-type) [Intervalle de confiance]	FP-UVA (moyenne ± écart-type) [Intervalle de confiance]	Longueur d'onde critique (nm)	SPF/FP-UVA
Tinosorb S [®] (10)	32,12 ± 2,79 [31,02 - 33,23]	18,47 ± 0,97 [18,09 - 18,86]	376	1,74
Tinosorb S [®] (10) + Ce _{0,9} Ca _{0,1} O _{2-x} (10)	42,26 ± 3,63 [40,82 - 43,69]	24,62 ± 1,67 [23,96 - 25,28]	379	1,71
Eusolex 6007 [®] (8)	9,40 ± 0,59 [9,17 - 9,64]	1,67 ± 0,04 [1,65 - 1,68]	323	5,63
Eusolex 6007 [®] (8) + Ce _{0,9} Ca _{0,1} O _{2-x} (10)	13,07 ± 1,68 [12,41 - 13,74]	2,85 ± 0,23 [2,76 - 2,95]	350	4,57

Tableau III.9 : SPF moyens, FP-UVA moyens et longueurs d'onde critiques obtenus avec l'échantillon de CeO_2 dopé au calcium associé au Tinosorb S[®] ou à l'Eusolex 6007[®].

Les valeurs moyennes de SPF et FP-UVA de l'association des composés Tinosorb S[®] et CeO_2 dopé à 10 % au calcium en émulsion sont supérieures à la somme des SPF et FP-UVA moyens de chacun des deux composés pris isolément. Cela signifie que l'association de ces deux composés a un effet synergique. La longueur d'onde critique moyenne obtenue pour cette association témoigne d'une large protection. Le ratio SPF/FP-UVA est inférieur à 3. Cette association est donc conforme en termes de longueur d'onde critique et de ratio

SPF/FP-UVA aux recommandations faites pour les produits solaires. Un phénomène synergique a déjà été observé entre de l'anisotriazine et du dioxyde de titane incorporé à 10 % [17]. Le SPF moyen de l'association était alors de 85,67 et son FP-UVA moyen de 32,96.

L'association du filtre octyldiméthyl PABA et du dioxyde de cérium dopé à 10 % au calcium n'a pas eu le même effet positif que l'association précédente puisque l'intervalle de confiance pour le SPF moyen de l'association est supérieur de moins de 2 unités à la somme des valeurs obtenues séparément pour les deux composés. Dans ce cas, l'association de ces deux composés a eu un simple effet additif. La longueur d'onde critique moyenne obtenue étant inférieure à 370 nm, l'association n'assure pas une large protection.

I.2.7.2.2 Association du CeO₂ dopé à 10 % au calcium avec un filtre inorganique

Ce paragraphe rapporte les résultats des performances photoprotectrices de trois émulsions à base de filtres UV inorganiques formulées par les Laboratoires Dermatologiques Uriage. Les trois émulsions diffèrent uniquement par la nature et le nombre de filtres UV utilisés. La première émulsion contient uniquement du TiO₂ (Eusolex TS[®] et Sun Chroma TiO₂ C47-051[®]). La seconde émulsion contient une association des deux filtres UV inorganiques actuellement utilisés, TiO₂ (Eusolex TS[®] et Sun Chroma TiO₂ C47-051[®]) et ZnO (Z-Cote HP1[®]). Dans la troisième émulsion, le ZnO a été remplacé par l'échantillon de CeO₂ dopé au calcium. Les concentrations massiques en émulsion de ZnO et du CeO₂ dopé au calcium dans les formules 2 et 3 sont quasi identiques (environ 6 %). La composition qualitative exacte de ces émulsions (ingrédients autres que les filtres UV) ne peut être dévoilée car elle est basée sur celle d'une émulsion commerciale des Laboratoires Dermatologiques Uriage.

L'objet de ces tests était d'étudier l'effet du remplacement du ZnO par l'échantillon de CeO₂ dopé à 10 % au calcium sur les performances d'une émulsion commerciale et de mettre en évidence un effet synergique éventuel entre le TiO₂ et l'échantillon de CeO₂ dopé au calcium. Les performances des trois émulsions sont présentées dans le tableau III.10.

Composé (% d'incorporation en émulsion, m/m)	SPF (moyenne ± écart-type)	FP-UVA (moyenne ± écart-type)	Longueur d'onde critique (nm)	SPF/FP-UVA
TiO ₂ (19,25)	25,37 ± 4,41	8,94 ± 0,95	374	2,84
TiO ₂ (19,25) + ZnO (5,88)	31,32 ± 2,48	9,41 ± 0,67	372	3,33
TiO ₂ (19,25) + Ce _{0,9} Ca _{0,1} O _{2-x} (6)	39,81 ± 2,94	10,55 ± 0,61	373	3,77

Tableau III.10 : SPF moyens, FP-UVA moyens et longueurs d'onde critiques obtenus avec l'échantillon de CeO₂ dopé au calcium synthétisé par co-précipitation associé au TiO₂ en comparaison avec ceux obtenus pour l'association ZnO/TiO₂.

Une augmentation des valeurs de SPF et FP-UVA de 27,11 % et 12,11 % respectivement est observée lorsque le ZnO est remplacé par l'échantillon de CeO₂ dopé à 10 % au calcium. L'augmentation du SPF peut s'expliquer par le fait que la longueur d'onde d'atténuation maximale du CeO₂ se trouve dans le domaine des UVB. Une augmentation du FP-UVA était cependant moins prévisible. Le CeO₂ dopé au calcium semble être un candidat intéressant pour le remplacement éventuel du ZnO dans les produits solaires, lorsqu'il est associé à du TiO₂. La longueur d'onde critique obtenue montre que cette association assure une large protection. Cependant, le ratio SPF/FP-UVA est légèrement supérieur à 3 pour les deux formulations, ce qui rend les associations non conformes. L'ajout d'une petite quantité d'un filtre UVA au sein de l'émulsion réalisée avec le CeO₂ dopé au calcium pourrait permettre de diminuer ce ratio et rendre ainsi l'association conforme.

I.3 Conclusion

Des nanoparticules de CeO₂ pur et dopé au calcium ont été préparées par la méthode de la co-précipitation. Une augmentation du paramètre de maille du CeO₂ a permis de vérifier la présence du calcium au sein de la maille. Les tailles moyennes des cristallites diminuent avec le taux de dopage en calcium. Cet effet de taille a été vérifié par des analyses MET. Les propriétés optiques du CeO₂ sont modifiées par le dopage au calcium. Un décalage de la bande d'absorption vers les courtes longueurs d'onde ainsi qu'une augmentation de la valeur de bande interdite ont été observés pour les échantillons dopés. Ce phénomène a été observé dans plusieurs études lorsque la taille moyenne des grains de CeO₂ diminuait. Cependant, les variations de la bande interdite semblent être supérieures à celles prévues par le modèle du confinement quantique [18]. Une augmentation de la concentration en ions Ce³⁺ au sein de la

maille de CeO₂ pour les échantillons dopés pourrait venir s'ajouter à l'effet du confinement quantique, et expliquer les variations observées. L'atténuation de la lumière par les échantillons dopés est inférieure à celle de l'échantillon pur sur l'ensemble de la gamme de longueurs d'onde analysée. Ce phénomène peut en partie s'expliquer par un effet de taille, l'efficacité de diffusion de la lumière diminuant avec la taille de grain diminuant. Les changements de valence engendrés par le dopage et par la diminution de la taille pourraient également expliquer la diminution de l'atténuation de la lumière observée.

Les performances anti-solaires des échantillons synthétisés par co-précipitation, incorporés en tant que seuls composés actifs en émulsion sont faibles, mais supérieures à celles de l'échantillon de CeO₂ commercial testé. En émulsion, l'échantillon dopé à 20 % au calcium présente les meilleures performances dans les domaines UVB et UVA. Contrairement au TiO₂ (phase anatase surtout) et au ZnO, cet échantillon n'est pas photocatalytique. Il est également intéressant d'un point de vue économique car il contient moins de cérium que l'échantillon pur. Certaines associations réalisées entre l'échantillon de CeO₂ dopé à 10 % en calcium et d'autres filtres solaires commerciaux se sont révélées intéressantes. Un effet synergique a ainsi été observé entre l'anisotriazine et l'échantillon de CeO₂ dopé à 10 % au calcium. Associé à du TiO₂, l'échantillon dopé à 10 % au calcium aboutit à de meilleurs résultats que ceux obtenus avec le ZnO et permet de formuler un produit solaire de catégorie « haute protection », selon les Recommandations de la Commission Européenne.

II. Elaboration et caractérisation de CeO₂ pur et dopé au calcium (10 %) par spray-pyrolyse

L'emploi de la technique du spray pyrolyse pour la synthèse de CeO₂ fut notamment motivé par la production rapide d'échantillon en grande quantité. L'échantillon de CeO₂ dopé à 10 % au calcium synthétisé par co-précipitation ayant présenté des résultats intéressants lorsqu'il était associé à d'autres filtres UV, le taux de dopage de 10 % a été retenu pour la synthèse de CeO₂ par la technique du spray pyrolyse.

Les caractéristiques des réactifs utilisés pour la synthèse de CeO₂ pur et dopé au calcium par spray pyrolyse sont regroupées dans le tableau III.11.

Nom	Formule chimique	Fournisseur	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)
Nitrate de cérium (III) hexahydraté	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	Aldrich	434,23	99,0
Acétate de cérium (III) hydraté	(C ₂ H ₃ O ₂) ₃ Ce.xH ₂ O	Aldrich	317,26	99,9
Nitrate de calcium tetrahydraté	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Aldrich	236,15	99,0

Tableau III.11 : Caractéristiques des réactifs utilisés pour la synthèse de CeO₂ pur et dopé au calcium par spray pyrolyse.

II.1 Synthèse de CeO₂ pur : détermination de la température optimale de synthèse

Un premier essai a été réalisé en pulvérisant une solution de nitrate de cérium (III) concentrée à 0,5 mol/L, avec une température de four de 500 °C. Le débit de la pompe péristaltique, contrôlant le flux de la solution à la buse, et la vitesse de la pompe d'extraction étaient respectivement de 360 u.a.et 36 Hz. Dans ces conditions, 100 mL de solution sont pulvérisés en 24 minutes, ce qui aboutit à l'obtention de 4,4 g d'échantillon. L'échantillon obtenu est de couleur « jaune ». Le diffractogramme des rayons X (non présenté ici) montre la présence de plusieurs phases au sein de l'échantillon, ce qui montre que la température de 500 °C n'était pas suffisante pour décomposer les nitrates selon ce procédé. Par la suite, l'échantillon obtenu a subi un traitement thermique à 500 °C pendant 6 h sous air avant d'être de nouveau caractérisé par DRX. Seule la phase CeO₂ était présente sur le diffractogramme des rayons X de l'échantillon calciné. Cette expérience montre que la température du four du spray pyrolyse n'était pas suffisante pour obtenir directement un échantillon de CeO₂ monophasé. L'un des objectifs de l'utilisation de cette méthode d'élaboration étant d'obtenir du CeO₂ monophasé dopé au calcium directement en fin de procédé, deux alternatives ont été envisagées :

- conserver les réactifs initiaux et augmenter la température du four du spray pyrolyse ;
- utiliser des réactifs se décomposant, *a priori*, à des températures plus faibles que les nitrates (acétates) afin de limiter la température du four de spray pyrolyse.

Les deux voies proposées ont été étudiées.

II.2 Synthèse de CeO_2 dopé au calcium

II.2.1 Voie nitrates

Une solution contenant un mélange de nitrates de cérium et de nitrates de calcium a été pulvérisée à 600 °C, 700 °C et 800 °C. Les concentrations molaires en nitrates de cérium et de calcium étaient respectivement de 0,45 mol/L et de 0,05 mol/L.

II.2.1.1 Diffraction des rayons X et mesure de surface spécifique

La figure III.27 présente les diffractogrammes des rayons X des échantillons synthétisés à partir de nitrates à différentes températures de four. Pour les trois températures utilisées, les diffractogrammes sont composés de larges pics attribuables à la phase CeO_2 . La largeur des pics suggère de faibles tailles de cristallites. L'absence de pics d'impuretés sur le diffractogramme de l'échantillon obtenu à une température de four de 600 °C montre que cette température est suffisante pour décomposer les nitrates par la méthode du spray pyrolyse. Un décalage des pics de diffraction vers les bas angles par rapport au CeO_2 non dopé est observé pour les trois échantillons synthétisés. Ceci suggère une augmentation du paramètre de maille et donc une insertion des ions Ca^{2+} , en substitution des ions Ce^{4+} , au sein de la maille de CeO_2 .

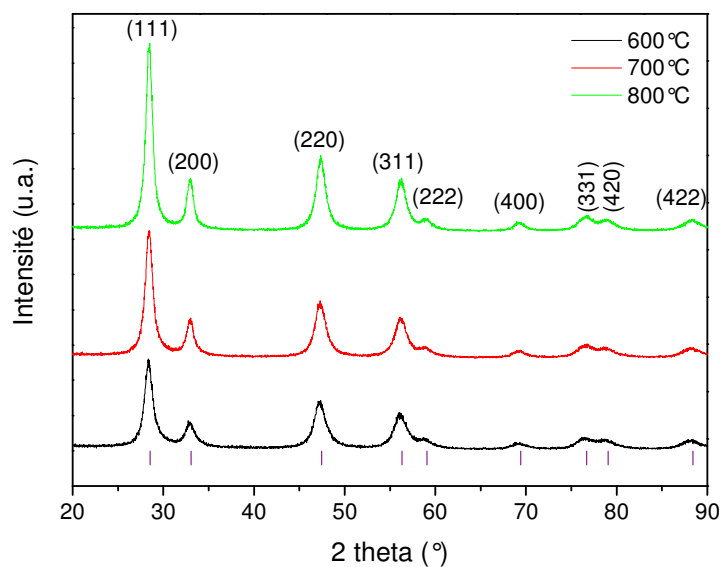


Figure III.27 : Diffractogrammes des rayons X des échantillons de CeO_2 dopé au calcium synthétisés par spray pyrolyse à différentes températures à partir d'une solution de nitrates de cérium. Les tirets mauves représentent les positions des pics de diffraction du CeO_2 selon la fiche JCPDS 034-0394.

Les valeurs de taille moyenne des cristallites mesurées par DRX ainsi que la surface spécifique des échantillons synthétisés selon la voie nitrates sont regroupées dans le tableau III.12. L'augmentation de la température du four a pour effet d'augmenter la taille moyenne des cristallites ainsi que la surface spécifique des échantillons.

$T_{\text{four}} (^{\circ}\text{C})$	Taille moyenne de cristallites (nm)	Surface spécifique (BET) (m^2/g)
600	12,7	16,6
700	13,4	21,5
800	14,3	24,6

Tableau III.12 : Influence de la température du four de spray pyrolyse sur la taille moyenne des cristallites et la surface spécifique des échantillons de CeO_2 dopé au calcium synthétisés par spray pyrolyse à partir d'une solution de nitrates de cérium.

II.2.1.2 Microscopie électronique à balayage

Les échantillons synthétisés par spray pyrolyse par la voie nitrates ont été analysés par microscopie électronique à balayage. La figure III.28 présente des images des échantillons synthétisés à des températures de four de 700 $^{\circ}\text{C}$ et 800 $^{\circ}\text{C}$. Les particules sont sphériques, homogènes en forme et semblent être creuses. Elles sont de taille micrométrique. Leur taille est comprise entre 0,5 μm et 4,8 μm environ. Des caractéristiques similaires ont été observées pour l'échantillon synthétisé à 600 $^{\circ}\text{C}$.

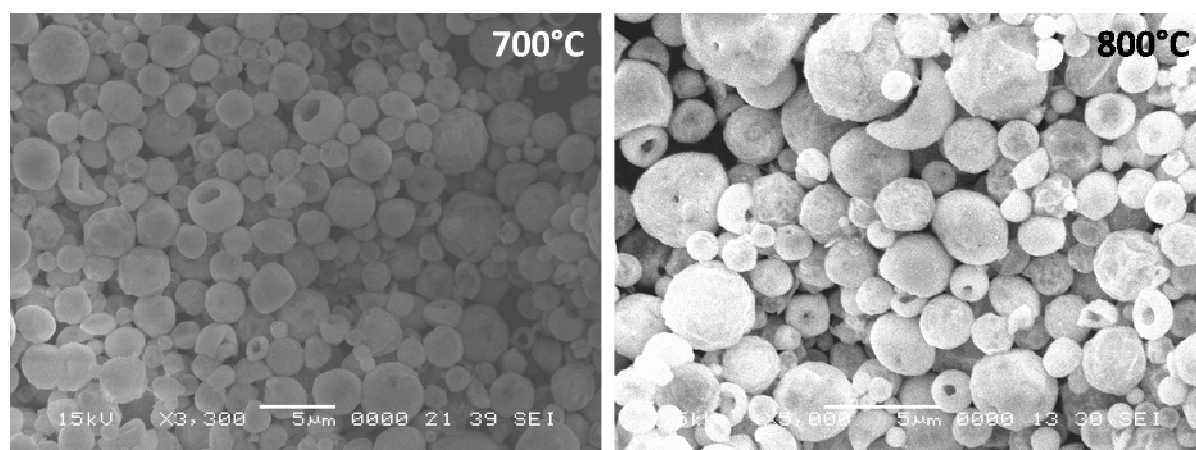


Figure III.28 : Images MEB des échantillons de CeO_2 dopé au calcium synthétisés par spray pyrolyse à des températures de four de 700 $^{\circ}\text{C}$ et 800 $^{\circ}\text{C}$.

II.2.2 Voie acétates

Une solution concentrée à 0,32 mol/L en acétates de cérium et à 0,03 mol/L en nitrates de calcium a été pulvérisée à des températures de four de 500 °C, 600 °C et 700 °C. Les échantillons obtenus sont de couleur « taupe ».

II.2.2.1 Diffraction des rayons X et mesure de surface spécifique

Les diffractogrammes des rayons X des échantillons de CeO₂ dopé au calcium synthétisés par spray pyrolyse à partir d'une solution d'acétates de cérium et à différentes températures de four sont présentés figure III.29. Malgré l'obtention de poudres de couleur inhabituelle pour du CeO₂ dopé au calcium, seule la phase CeO₂ est présente sur les trois diffractogrammes. La présence de pics de diffraction très larges suggère des tailles de cristallites très faibles. A température de synthèse identique, les échantillons obtenus à partir d'acétates présentent de plus faibles tailles de cristallites que les échantillons obtenus à partir de nitrates (cf. tableau III.13). L'augmentation de la température du four entraîne une augmentation de la taille moyenne des cristallites ainsi que de la surface spécifique des échantillons. Cette tendance a déjà été observée pour les échantillons synthétisés à partir de nitrate de cérium.

Deux hypothèses peuvent expliquer la couleur « taupe » des échantillons. La première est la présence d'une épaisse couche de Ce₂O₃ à la surface des échantillons en raison de la très faible taille de cristallites de ces derniers [7] et de l'utilisation d'acétates, moins forts oxydants que les nitrates. La seconde hypothèse est la présence de carbone amorphe et/ou en faible quantité issus des acétates non totalement décomposés.

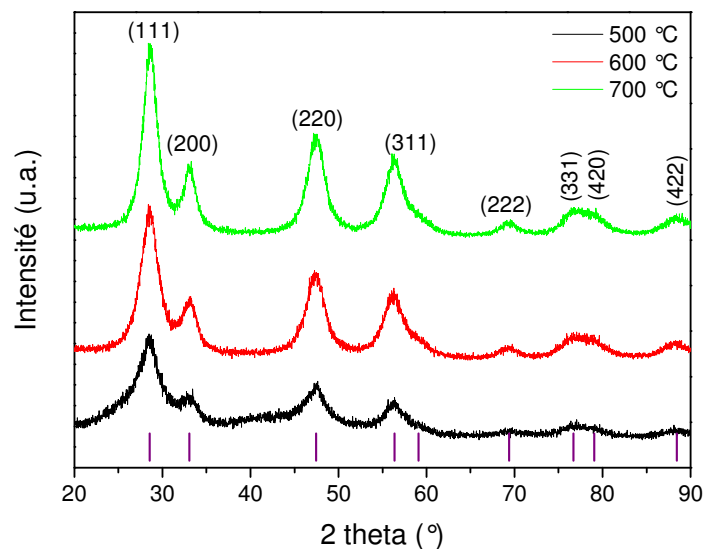


Figure III.29 : Diffractogrammes des rayons X des échantillons de CeO_2 dopé au calcium synthétisés par spray pyrolyse à différentes températures à partir d'une solution d'acétates de cérium. Les tirets mauves représentent les positions des pics de diffraction du CeO_2 selon la fiche JCPDS 034-0394.

$T_{\text{four}} (^{\circ}\text{C})$	Taille moyenne de cristallites (nm)	Surface spécifique (BET) (m^2/g)
500	4,2	13,5
600	6,6	41,6
700	7,2	57,0

Tableau III.13 : Influence de la température du four de spray pyrolyse sur la taille moyenne des cristallites et la surface spécifique des échantillons de CeO_2 dopé au calcium synthétisés par spray pyrolyse à partir d'une solution d'acétates de cérium.

II.2.2.2 Microscopie électronique à balayage

Des images MEB des échantillons synthétisés à partir d'une solution d'acétate de cérium sont présentées figure III.30. Les surfaces de ces échantillons sont bien moins lisses que celles des échantillons synthétisés à partir de la solution de nitrate. Ceci est cohérent avec les surfaces spécifiques supérieures obtenues pour ces échantillons, à température de four identique.

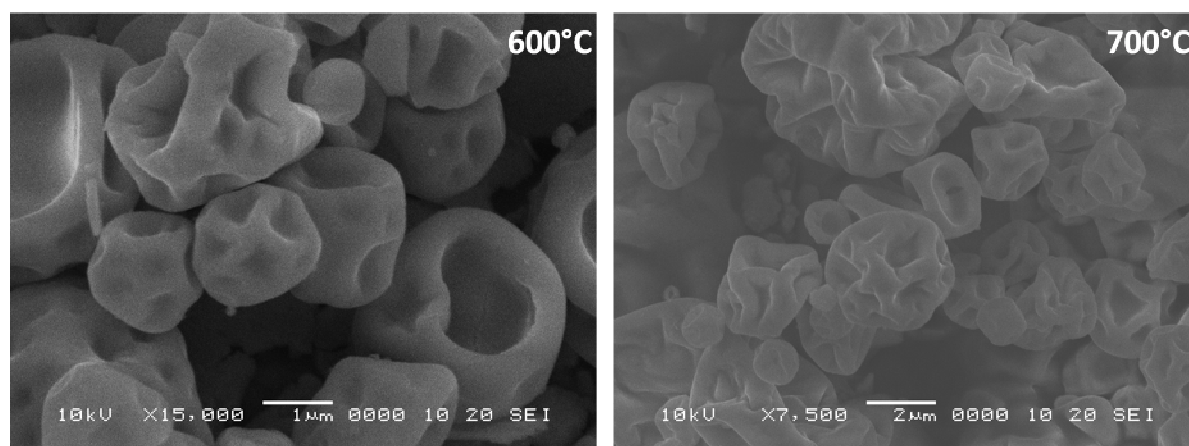


Figure III.30 : Images MEB des échantillons synthétisés par spray pyrolyse à partir d'une solution d'acétates de cérium à des températures de four de 600 °C et 700 °C.

Afin de vérifier notre hypothèse concernant la composition de ces échantillons, une analyse semi-quantitative de la concentration molaire en carbone a été réalisée par EDS. Pour ce faire, les échantillons ont été déposés sur un vernis argenté. Les résultats sont regroupés dans le tableau III.14. Les échantillons synthétisés à partir d'acétate de cérium contiennent une concentration anormalement élevée en carbone. Celle-ci est environ six fois supérieure à celle du cérium pour une température de four de 500 °C. Cette concentration diminue avec la température de four augmentant. Cela signifie que le carbone issu des acétates n'a pas été totalement décomposé. Une température de four supérieure à 700 °C est donc nécessaire pour que la décomposition soit totale. Ces résultats laissent penser que les échantillons synthétisés à partir d'acétate de cérium sont en fait des composites C/ CeO_2 ou des solutions solides. La présence de carbonate de cérium $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ a également été envisagée mais sa couleur blanche n'explique pas la couleur anormalement foncée des échantillons. La présence de carbone est plus cohérente avec leur couleur. La présence d'une couche de Ce_2O_3 à la surface des échantillons n'a pas été vérifiée expérimentalement mais n'est pas à exclure.

$T_{\text{four}} \text{ (}^\circ\text{C)}$	Concentration molaire en carbone (%)	Concentration molaire en cérium (%)	Concentration molaire en calcium (%)
500	$84,73 \pm 0,34$	$13,99 \pm 0,85$	$1,28 \pm 0,22$
600	$74,51 \pm 0,55$	$23,45 \pm 1,33$	$2,04 \pm 0,36$
700	$68,55 \pm 0,45$	$29,26 \pm 1,11$	$2,19 \pm 0,30$

Tableau III.14 : Analyse semi-quantitative des concentrations molaires en carbone, cérium et calcium des échantillons synthétisés par spray pyrolyse à partir d'une solution d'acétate de cérium par EDS.

II.2.3 Choix d'une voie pour la synthèse de CeO_2 dopé au calcium à incorporer en émulsion

A température de synthèse identique, les échantillons obtenus à partir de la solution d'acétates de cérium présentent des tailles de cristallites moyennes et des surfaces spécifiques supérieures à celles des échantillons synthétisés à partir de la solution de nitrate de cérium. Cependant, une teneur importante en carbone diminuant avec la température de synthèse a été observée par spectroscopie à dispersion d'énergie au sein de ces échantillons. Une température de 700 °C n'est pas suffisante pour décomposer entièrement les acétates par la méthode du spray pyrolyse. La voie de synthèse à partir des acétates a donc été écartée.

La voie nitrates étant choisie, il reste à déterminer la température optimale de synthèse pour l'application visée. L'état de décomposition des échantillons synthétisés à partir de nitrate de cérium a été étudié en mesurant leur perte de masse suite à un traitement thermique à 500 °C pendant 6 h sous air. Des pertes de masse respectives de 0,1 % et 0,07 % ont été notées pour les échantillons synthétisés à 600 °C et 700 °C. Dans l'optique de minimiser la présence de nitrate au sein de l'échantillon et de limiter la température de four du spray pyrolyse, la température intermédiaire de 700 °C a été choisie pour la synthèse de CeO_2 dopé au calcium à incorporer en émulsion.

II.3 Performances anti-solaires des échantillons en émulsion : tests SPF et FP-UVA *in vitro*

II.3.1 Détermination des SPF et FP-UVA

Les résultats obtenus à partir de l'émulsion comprenant l'association $\text{Ce}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_{2-x}$ synthétisé par co-précipitation et TiO_2 s'étant révélés intéressants, la même émulsion a été reproduite en remplaçant l'échantillon de CeO_2 synthétisé par co-précipitation, par celui synthétisé par spray pyrolyse. Parallèlement, deux émulsions ont été préparées en incorporant les composés actifs de l'association, séparément en émulsion. Notons que la texture des émulsions n'est pas granuleuse, contrairement à celles fabriquées à partir des échantillons synthétisés par co-précipitation. Leur texture se rapproche de celle de l'émulsion commerciale, contenant les filtres TiO_2 et ZnO . Les courbes de transmittance sont présentées figure III.31 et les résultats sont rassemblés dans le tableau III.15. Les SPF et FP-UVA moyens de l'association sont supérieurs de 9 % et 19 % respectivement à ceux de l'émulsion commerciale contenant le ZnO . Ces résultats montrent le potentiel du CeO_2 dopé à 10 % au

calcium comme alternative au ZnO . Il semblerait qu'un effet synergique se produise sur le SPF entre le TiO_2 et le CeO_2 dopé à 10 % au calcium synthétisé par spray-pyrolyse. L'association est conforme en termes de longueur d'onde critique.

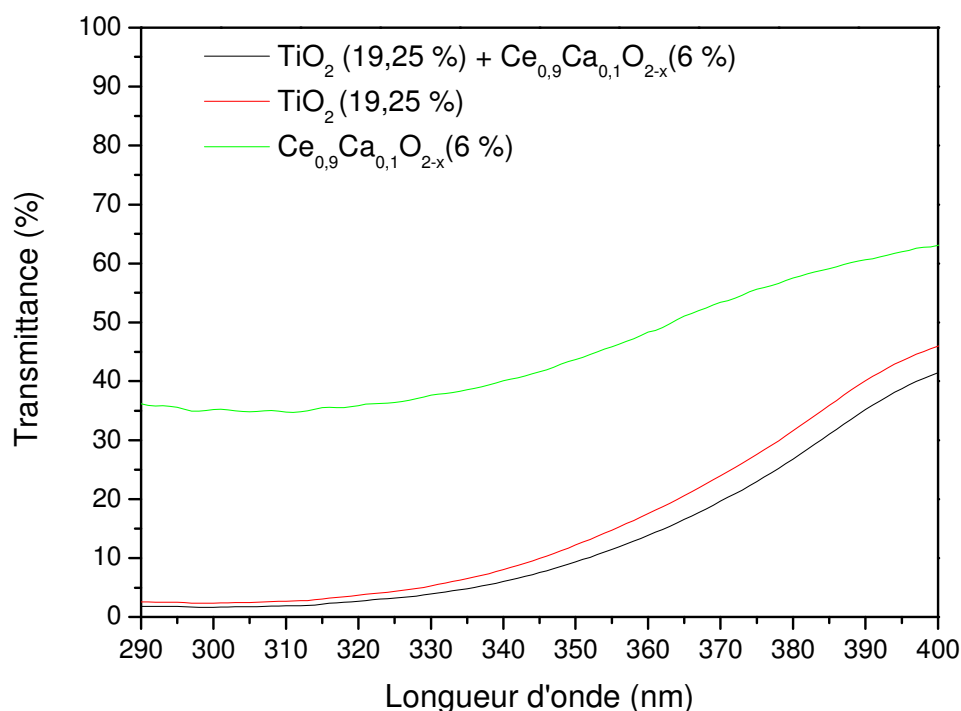


Figure III.31 : Courbes de transmittance du filtre TiO_2 (19,25 %) et du dioxyde de cérium dopé à 10 % en calcium synthétisé par spray-pyrolyse (6 %) incorporés seuls en émulsion comparées à celle de l'association TiO_2 (19,25 %) - dioxyde de cérium dopé à 10 % en calcium synthétisé par spray pyrolyse (6 %) incorporés en émulsion.

Composé (% d'incorporation en émulsion, m/m)	SPF (moyenne $\pm$ écart-type) [Intervalle de confiance]	FP-UVA (moyenne $\pm$ écart-type) [Intervalle de confiance]	Longueur d'onde critique (nm)	SPF/FP-UVA
TiO_2 (19,25)	$25,37 \pm 4,41$ [23,62 - 27,12]	$8,94 \pm 0,95$ [8,56 - 9,31]	374	2,84
$\text{Ce}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_{2-x}$ (6)	$2,77 \pm 0,29$ [2,66 - 2,89]	$2,37 \pm 0,21$ [2,28 - 2,45]	382	1,17
TiO_2 (19,25 %) + $\text{Ce}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_{2-x}$ (6)	$34,27 \pm 7,22$ [31,41 - 37,12]	$11,22 \pm 1,64$ [10,57 - 11,86]	375	3,05

Tableau III.15 : SPF moyens, FP-UVA moyens, longueurs d'onde critiques et rapports SPF/FP-UVA obtenus avec l'échantillon de CeO_2 dopé au calcium synthétisé par spray-pyrolyse associé au TiO_2 et comparaison avec chaque composé de l'association incorporé seul en émulsion.

II.3.2 Photostabilité et résistance à l'eau

Des essais préliminaires de photostabilité et de résistance à l'eau des émulsions contenant du TiO₂ seul et l'association TiO₂-CeO₂ dopé à 10 % au calcium synthétisé par spray-pyrolyse ont été réalisés. Les résultats concernant la photostabilité sont rassemblés dans le tableau III.16.

Composé (% d'incorporation en émulsion, m/m)	SPF ₀ ± écart-type	SPF _{2h} ± écart-type	Perte d'efficacité (SPF)	FP-UVA ₀ ± écart-type	FP-UVA _{2h} ± écart-type	Perte d'efficacité (UVA)
TiO ₂ (19,25)	25,37 ± 4,41	23,25 ± 4,11	8,36 %	8,94 ± 0,95	8,20 ± 0,85	8,28 %
TiO ₂ (19,25) + Ce _{0,9} Ca _{0,1} O _{2-x} (6)	34,27 ± 7,22	30,12 ± 6,08	12,11 %	11,22 ± 1,64	9,92 ± 1,27	11,59 %

Tableau III.16 : Photostabilités de l'association CeO₂ dopé au calcium synthétisé par spray-pyrolyse/TiO₂ et du TiO₂ seul en émulsion.

Alors que l'émulsion formulée à partir de TiO₂ seul est photostable sur l'ensemble du domaine UV analysé, l'association des composés TiO₂ et CeO₂ semble photo-instable. Ces résultats sont à confirmer par des études complémentaires car les SPF et FP-UVA obtenus sont accompagnés d'écarts-type importants. Dans ce cadre, il serait intéressant d'étudier l'influence de la concentration et de la nature de l'élément dopant sur la photostabilité du CeO₂ en association avec du TiO₂.

Les bornes des intervalles de confiance à 95 % étant inférieures ou égales aux SPF initiaux ± 17 %, des tests de résistance à l'eau ont pu être effectués. Les pourcentages moyens respectifs de résistance à l'eau sont de 163 % et 124 % pour l'émulsion contenant l'association TiO₂-CeO₂ et pour celle contenant le TiO₂ seul. Ces valeurs indiquent une augmentation des SPF suite à l'immersion dans le bain d'eau distillée. L'explication de ce phénomène nécessite des études complémentaires. Selon les travaux de B. Choquet [19], la résistance à l'eau d'un produit solaire dépend de l'excipient (sens de l'émulsion) et de la polarité du filtre UV. Ainsi, l'incorporation de filtres lipophiles dans une formule de base résistante à l'eau permettrait-elle d'obtenir un produit solaire résistant à l'eau. La grande majorité du TiO₂ utilisé dans ces formules est une matière première lipophile (Eusolex TS®). Les résultats suggèrent que le CeO₂ dopé au calcium utilisé dans la formule l'est également.

Conclusion générale du chapitre III

Deux méthodes d'élaboration ont été employées pour la synthèse de CeO₂ dopé au calcium : la co-précipitation et le spray pyrolyse. Malgré une composition chimique identique, les caractéristiques des échantillons synthétisés selon les deux techniques sont bien différentes. Alors que la technique du spray pyrolyse conduit à la formation de particules sphériques micrométriques, la co-précipitation mène à la formation de grains s'agglomérant pour former des particules dont la forme et la taille sont plutôt irrégulières et donc plus difficiles à déterminer. Dans les deux cas, la taille moyenne des cristallites est nanométrique et inférieure à 15 nm. Celle-ci dépend de plusieurs facteurs tels que la température de calcination/synthèse, le taux de dopage ou encore la nature des réactifs utilisés. La méthode de la co-précipitation conduit à des surfaces spécifiques plus élevées.

L'atout majeur de la technique du spray pyrolyse pour l'application visée est le faible état d'agglomération des particules entre elles. Au contraire, la méthode de la co-précipitation aboutit à des particules agglomérées. Un broyage manuel de celles-ci a été nécessaire pour certaines caractérisations et surtout pour leur mise en émulsion. Alors que les particules synthétisées par spray pyrolyse sont très fines et « douces » au toucher sans qu'aucun broyage préalable n'ait été nécessaire, les poudres obtenues par co-précipitation sont plus granuleuses. Les émulsions réalisées à partir des échantillons synthétisés par spray pyrolyse sont donc plus acceptables d'un point de vue cosmétique. L'inconvénient de la technique du spray pyrolyse est certainement la taille des particules formées, les particules nanométriques atténuant plus les UV et étant plus transparentes dans le visible que les particules micrométriques.

Incorporé seul en émulsion, l'échantillon de CeO₂ dopé à 10 % au calcium synthétisé par spray pyrolyse semble légèrement plus performant que l'échantillon de même composition synthétisé par co-précipitation, malgré une taille de cristallites ainsi qu'une surface spécifique plus faibles. Associés en petite quantité au TiO₂, les échantillons synthétisés selon les deux méthodes d'élaboration permettraient d'obtenir des produits solaires de catégorie « haute protection ».

Références

- [1] S. Yabe, M. Yamashita, S. Momose, K. Tahira, S. Yoshida, R. Li, S. Yin, T. Sato. International Journal of Inorganics Materials 3 (2001) 1003-1008.
- [2] R. Li, S. Yabe, M. Yamashita, S. Momose, S. Yoshida, S. Yin, T. Sato. Solid State Ionics 151 (2002) 235-241.
- [3] S. Yabe, T. Sato. Journal of Solid State Chemistry 171 (2003) 7-11.
- [4] H. -I. Chen, H. -Y Chang. Ceramics International 31 (2005) 795-802.
- [5] K. Ouzaouit. Thèse de l'Université du Sud Toulon Var (2007).
- [6] V. K. Ivanov, A. B. Shcherbakov, A. V. Usatenko. Russian Chemical Reviews 78 (2009) 855-871.
- [7] L. Wu, H. J. Wiesmann, A.R. Moodenbaugh, R. F. Klie, Y. Zhu, D. O. Welch, M. Suenaga. Physical Review B 69 (2004) 125415.
- [8] F. Goubin, Y. Montardi, P. Deniard, X. Rocquefelte, R. Brec, S. Jobic. Journal of Solid State Chemistry 177 (2004) 89-100.
- [9] P. C. A. Brito, D. A. A. Santos, J. G. S. Duque, M. A. Macêdo, Physica B 405 (2010) 1821-1825.
- [10] D. L. Rousseau, R. P. Bauman, S. P. S Porto. Journal of Raman Spectroscopy 10 (1981) 253-290.
- [11] D. Andreescu, E. Matijević, D. V. Goia. Colloids and Surfaces A 291 (2006) 93-100.
- [12] T. Wang, D-C. Sun. Materials Research Bulletin 43 (2008) 1754-1760.
- [13] S. Wang, F. Gu, C. Li, H. Cao. Journal of Crystal Growth 307 (2007) 386-394.
- [14] S. Phoka, P. Laokul, E. Swatsitang, V. Promarak, S. Seraphin, S. Maensiri. Materials Chemistry and Physics 115 (2009) 423-428.
- [15] M. Yamashita, K. Kameyama, S. Yabe, S. Yoshida, Y. Fujishiro, T. Kawai, T. Sato. Journal of Materials Science 37 (2002) 683-687.
- [16] L. Sronek. Thèse de l'Université de Bordeaux 1 (2007).
- [17] C. Couteau, R. Chammas, S. Alamy-El Boury, B. Choquenot, E. Paparis, L. J. M. Coiffard. Journal of Dermatological Science 50 (2008) 159-161.
- [18] F. Zhang, Q. Jin, S -W Chan. Journal of Applied Physics 95 (2004) 4319-4326.
- [19] B. Choquenot, C. Couteau, E. Paparis, L. J. M. Coiffard. Pharmazie 63 (2008) 525-527.

Chapitre IV' : Synthèse et caractérisation de
nanoparticules de CeO₂ dopé au fer par
co-précipitation

***Influence du dopage au fer et de l'atmosphère de
calcination sur la structure et les propriétés optiques
de CeO₂. Performances en émulsion.***

Sommaire du chapitre IV

I. Optimisation des conditions de synthèse : influence de l'ajout d'oxydant après précipitation sur la structure et la taille de CeO₂ dopé à 10 % au fer	127
<i>I.1 Elaboration de CeO₂ dopé à 10 % au fer avec et sans H₂O₂</i>	<i>128</i>
<i>I.2 Caractérisation structurale et mesure de surface spécifique des échantillons.....</i>	<i>128</i>
I.2.1 Echantillons précurseurs (étuvés)	128
I.2.2 Echantillons calcinés.....	129
II. Elaboration et caractérisation de CeO₂ dopé au fer (0 - 30 %) : influence de l'atmosphère de calcination.....	130
<i>II.1 Elaboration.....</i>	<i>130</i>
<i>II.2 Caractérisation des échantillons précurseurs.....</i>	<i>132</i>
II.2.1 Diffraction des rayons X : détermination des phases en présence	132
II.2.2 Analyse thermique de l'échantillon précurseur dopé à 10 % au fer.....	133
<i>II.3 Caractérisation des échantillons calcinés.....</i>	<i>134</i>
II.3.1 Spectroscopie à dispersion d'énergie : concentration molaire relative en fer	134
II.3.2 Diffraction des rayons X : phases, paramètre de maille, taille moyenne des cristallites et masse volumique de la phase CeO ₂	135
II.3.2.1 Exploitation des résultats issus des affinements Rietveld	138
II.3.2.2 Estimation de la taille moyenne des cristallites par la formule de Scherrer..	141
II.3.3 Microscopie électronique en transmission	142
II.3.4 Mesure de surfaces spécifiques	143
II.3.5 Micro-spectroscopie de diffusion Raman : mise en évidence de la présence de lacunes en oxygène au sein de la maille et effet du dopage sur la bande Ce-O ₈	144
II.3.5.1 Etude globale des spectres Raman des échantillons purs et dopés.....	144
II.3.5.2 Etude du pic Ce-O ₈ (position et largeur à mi-hauteur)	147
II.3.6 Spectroscopie de photoélectrons X : effet du dopage au fer et de l'atmosphère sur le rapport Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺	149
II.3.7 Spectroscopie d'absorption UV-visible : coefficients d'extinction molaire, évolution de l'énergie de la bande interdite	153
II.3.8 Tests d'activité photocatalytique	160
II.3.9 Tests SPF/FP-UVA in vitro	161
Conclusion générale du chapitre IV	162
Références	163

Ce chapitre est consacré à la synthèse de nanoparticules de CeO₂ dopé au fer par co-précipitation ainsi qu'à leur caractérisation. Plusieurs études ont été consacrées au dopage du CeO₂ par du fer [1-10], mais aucune d'entre elles ne considère les particules synthétisées pour une application potentielle dans le domaine cosmétique. Le fer est pourtant un candidat de choix pour l'application visée car il est biocompatible, abondant et son utilisation dans le domaine cosmétique est fréquente. De plus, ses cations possèdent une valence inférieure à celle de Ce⁴⁺. Leur insertion au sein de la maille de CeO₂ pourrait donc réduire son activité catalytique, indésirable pour l'application cosmétique visée [11]. D'autre part, la coloration apportée par le fer permettrait d'obtenir des échantillons multifonctionnels jouant le double rôle de filtre UV et de pigment. Plus précisément, ces échantillons pourraient trouver une application au sein de crèmes de jour photoprotectrices teintées.

La première partie de ce chapitre s'intéresse à l'optimisation de la synthèse de CeO₂ dopé à 10 % au fer. Dans ce cadre, l'effet de l'ajout de peroxyde de dihydrogène lors de la synthèse sur la structure du composé final a été étudié. Les influences du dopage au fer (0 - 30 %) et de l'atmosphère de calcination sur la structure et les propriétés optiques du CeO₂ ont ensuite été étudiées. La position occupée par le fer au sein de la structure du CeO₂ est particulièrement discutée. Finalement, l'activité photocatalytique et les performances anti-solaires d'échantillons de CeO₂ dopé au fer ont été testées.

Les échantillons présentés dans ce chapitre ainsi que leur caractérisation ont été réalisés à l'Institute of Superconducting and Electronic Materials (School of Engineering, Université de Wollongong, Australie). Les tests d'activité photocatalytique et de SPF et FP-UVA *in vitro* ont été réalisés respectivement aux laboratoires C-Biosenss (Université d'Auvergne) et de Pharmacie Industrielle et de Cosmétologie (Université de Nantes).

I. Optimisation des conditions de synthèse : influence de l'ajout d'oxydant après précipitation sur la structure et la taille de CeO₂ dopé à 10 % au fer

Le peroxyde de dihydrogène (H₂O₂) a fait partie des réactifs utilisés pour synthétiser les échantillons de CeO₂ dopé au calcium (cf. chapitre III). Il avait été ajouté après précipitation de l'hydroxyde de cérium (III) et plusieurs lavages de ce dernier dans le but d'oxyder les ions Ce³⁺ en ions Ce⁴⁺. L'hydroxyde de cérium (III) s'oxydant facilement à l'air et à température ambiante [12], l'influence de l'ajout de H₂O₂ lors la synthèse sur la structure du composé final a été étudiée. Dans ce cadre, un échantillon de CeO₂ dopé à 10 % au fer a été synthétisé selon deux voies d'élaboration, avec et sans H₂O₂.

I.1 Elaboration de CeO_2 dopé à 10 % au fer avec et sans H_2O_2

Dans un premier temps, une solution de nitrates de cérium a été réalisée par dissolution de 4,460 g de CeO_2 (Nanoscale Materials, Inc) dans un volume de 100 mL contenant 92 mL de H_2O_2 (30 volumes) et 8 mL d'acide nitrique HNO_3 (70 %) sous agitation magnétique et chauffage à 50 °C. Le CeO_2 a été ajouté en 3 fois. La préparation de la solution de nitrate de cérium s'inspire de celle de Wei *et al.* [13]. Une fois la solution de nitrates de cérium refroidie, 0,771 g de chlorure de fer (III) a été ajouté. La couleur de la solution est modifiée, passant de incolore à jaune-citron. Un volume de 100 mL d'hydroxyde de potassium de concentration 1,25 mol/L a ensuite été ajouté. Un précipité de couleur rose, puis marron-clair se forme alors instantanément. Ce précipité a ensuite été récupéré par centrifugation, avant d'être lavé trois fois à l'eau distillée et divisé en deux parts. La première part a directement été séchée à l'étuve (90 °C pendant 4 h) avant d'être traitée thermiquement à 500 °C pendant 6 h sous air.

Un volume de 2 mL de peroxyde de dihydrogène a été ajouté à la seconde part, rendant le mélange réactionnel de couleur rouille et moins visqueux. La seconde part a finalement été séchée et traitée thermiquement dans les mêmes conditions que la première.

I.2 Caractérisation structurale et mesure de surface spécifique des échantillons

I.2.1 Echantillons précurseurs (étuvés)

Les diffractogrammes des rayons X des échantillons précurseurs synthétisés avec et sans H_2O_2 sont présentés figure IV.1. De larges pics dont la position correspond à la phase CeO_2 sont obtenus. Les pics de diffraction du précurseur synthétisé sans H_2O_2 sont plus définis et plus fins que ceux du précurseur synthétisé avec H_2O_2 . Le précurseur synthétisé sans H_2O_2 possède donc, en moyenne, des cristallites de taille plus élevée. Cette différence se reflète également dans les valeurs de surface spécifique. Le précurseur synthétisé avec H_2O_2 possède une surface spécifique environ 1,5 fois plus élevée (156,3 m^2/g) que le précurseur synthétisé sans (102,2 m^2/g).

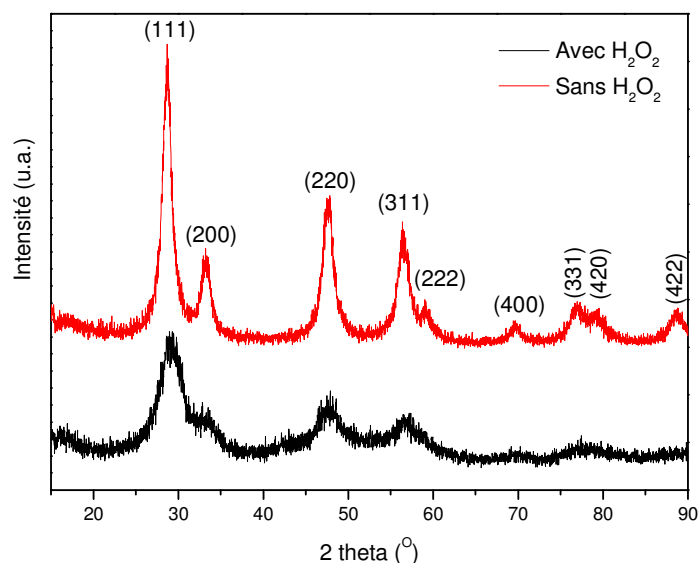


Figure IV.1 : Diffractogrammes des rayons X des échantillons précurseurs de CeO_2 dopé à 10 % au fer synthétisés avec et sans H_2O_2 ($\text{pas} = 0,02^\circ$, $\text{vitesse} = 2^\circ/\text{min}$).

1.2.2 Echantillons calcinés

Les diffractogrammes des rayons X des échantillons calcinés synthétisés avec et sans H_2O_2 sont présentés figure IV.2. Tous les pics de diffraction sont attribuables à la phase CeO_2 . Les paramètres de maille (estimés par affinement Rietveld sous le logiciel Rietia), tailles moyennes des cristallites et surfaces spécifiques, sont présentées dans le tableau IV.1. L'ajout de H_2O_2 au mélange réactionnel conduit à la formation de plus petites cristallites ainsi qu'à un échantillon de surface spécifique plus faible. La différence de taille de cristallites observée entre les deux échantillons est en accord avec les diffractogrammes des échantillons précurseurs, suggérant déjà la présence de plus petites cristallites pour l'échantillon synthétisé avec H_2O_2 .

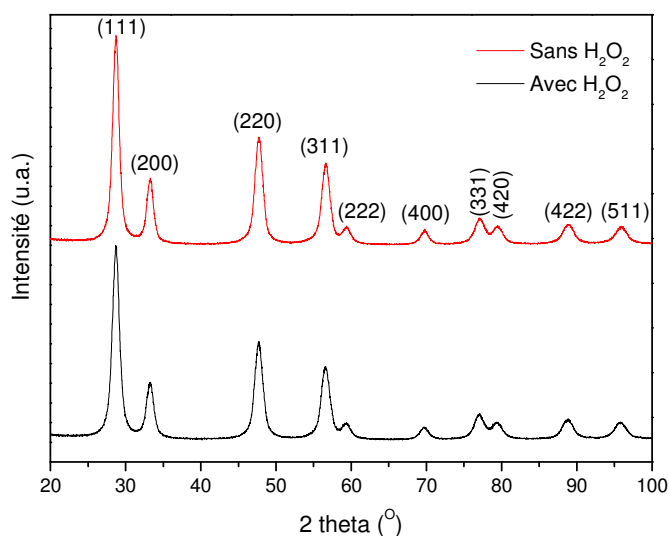


Figure IV.2 : Diffractogrammes des rayons X des échantillons calcinés dopés à 10 % au fer synthétisés avec et sans H_2O_2 ($\text{pas} = 0,02^\circ$, $\text{vitesse} = 0,12^\circ/\text{min}$).

	Paramètre de maille (nm)	Taille moyenne des cristallites mesurée par DRX (nm)	Surface spécifique (BET) (m^2/g)
Avec H_2O_2	0,540(6)	10,1	46
Sans H_2O_2	0,539(5)	11,1	61

Tableau IV.1 : Paramètres de maille, tailles moyennes des cristallites et surfaces spécifiques des échantillons de CeO_2 dopé à 10 % au fer, synthétisés avec et sans H_2O_2 .

Quel que soit le mode d'élaboration (avec ou sans H_2O_2), seule la phase CeO_2 est présente sur les diagrammes de diffraction des échantillons calcinés dopés à 10 % au fer. Ce résultat montre que le peroxyde de dihydrogène n'est pas indispensable à la synthèse du CeO_2 . Les caractéristiques des deux échantillons étant relativement similaires en termes de taille notamment, la voie de synthèse sans H_2O_2 a été choisie.

II. Elaboration et caractérisation de CeO_2 dopé au fer (0 - 30 %) : influence de l'atmosphère de calcination

II.1 Elaboration

Les réactifs et quantités utilisés pour la synthèse des échantillons de CeO_2 dopé au fer sont respectivement présentés dans les tableaux IV.2 et IV.3. Un schéma du protocole de synthèse est présenté figure IV.3. Pour chaque taux de dopage, les échantillons précurseurs ont été calcinés sous deux atmosphères de calcination, l'air et l'argon (gaz neutre).

Nom	Formule chimique	Fournisseur	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)
Nitrate de cérium (III) hexahydraté	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	434,22	99
Chlorure de fer (III) hexahydraté	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma	270,30	≥ 98
Hydroxyde de potassium	KOH	Sigma	57,00	≥ 90

Tableau IV.2 : Caractéristiques des réactifs utilisés pour la synthèse des échantillons de CeO_2 dopé au fer.

Taux de dopage en Fe (%)	m $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pesée (g)	n $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mol)	m $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pesée (g)	n $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mol)
0	12,464(0)	$2,87 \times 10^{-2}$	0	0
10	11,216(0)	$2,58 \times 10^{-2}$	0,776(4)	$2,87 \times 10^{-3}$
20	9,988(8)	$2,30 \times 10^{-2}$	1,551(0)	$5,74 \times 10^{-3}$
30	8,721(6)	$2,00 \times 10^{-2}$	2,324(8)	$8,60 \times 10^{-3}$

Tableau IV.3 : Quantités massiques et molaires utilisées pour la synthèse des échantillons de CeO_2 dopé au fer.

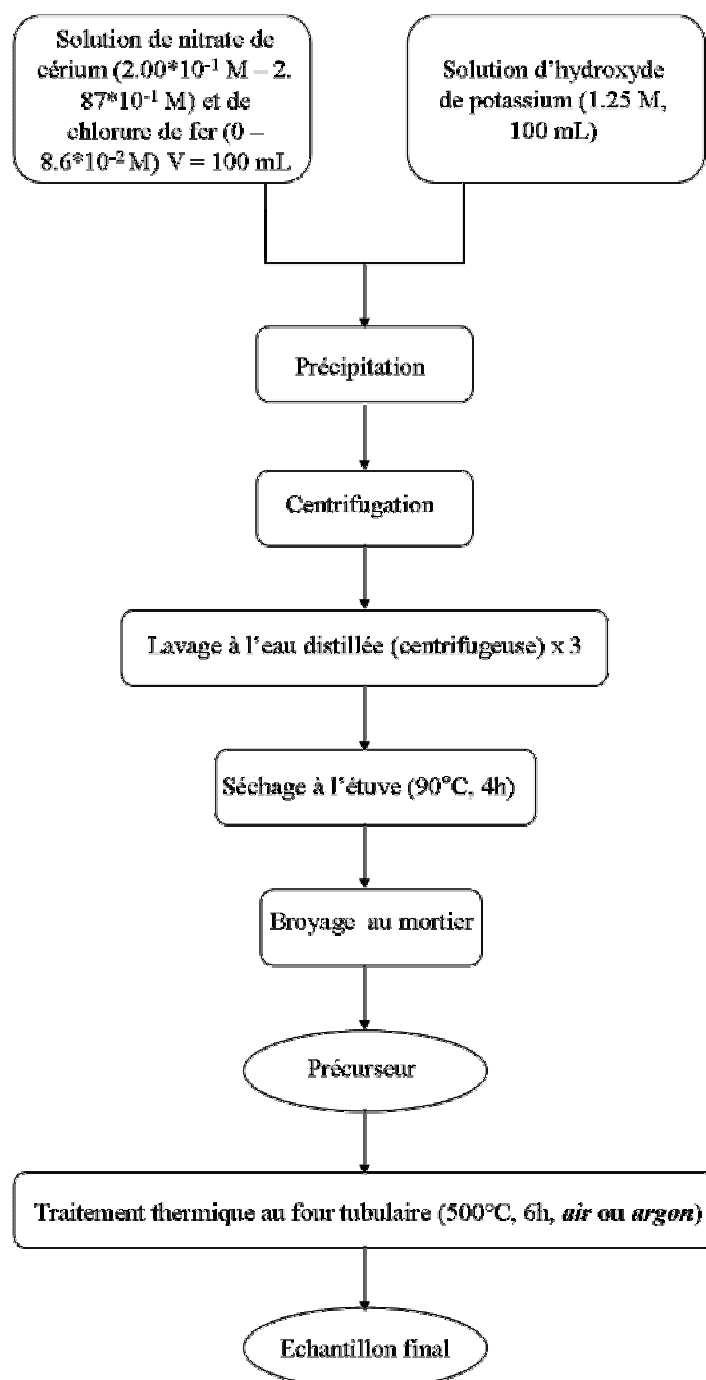


Figure IV.3 : Schéma des différentes étapes de la synthèse des échantillons de CeO_2 dopé au fer par co-précipitation.

Des creusets en alumine (Sigma-Aldrich) ont été utilisés pour les traitements thermiques des échantillons précurseurs.

Les échantillons finaux dopés au fer sont de couleur « brune ». Un brunissement croissant des échantillons est observé au fur et à mesure que le taux de dopage en fer augmente. Pour un taux de dopage identique, les échantillons calcinés sous air et sous argon sont visiblement de couleur identique. Une photographie des échantillons calcinés sous air est présentée figure IV.4.



Figure IV.4 : Photographie des échantillons de CeO_2 dopé au fer calcinés sous air.

II.2 Caractérisation des échantillons précurseurs

II.2.1 Diffraction des rayons X : détermination des phases en présence

Les diffractogrammes des rayons X des échantillons précurseurs de CeO_2 dopé au fer sont présentés figure IV.5. Tous les pics de diffraction sont attribuables à la phase CeO_2 . La largeur des pics montre que les échantillons possèdent de faibles tailles de cristallites. Une augmentation de la largeur des pics de diffraction accompagnée d'une diminution de leur intensité est observée au fur et à mesure que le taux de dopage en fer augmente. Un décalage des pics vers les grands angles est globalement noté avec le taux de dopage augmentant.

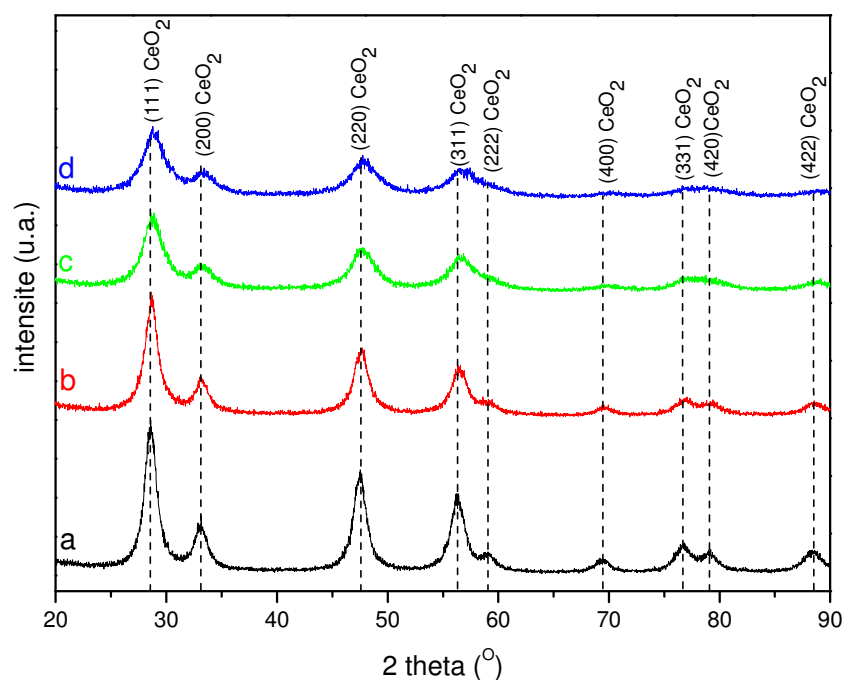


Figure IV.5 : Diffractogrammes des rayons X des échantillons précurseurs de CeO_2 dopé au fer avec des taux de dopage de 0 % (a), 10 % (b), 20 % (c) et 30 % (d) (pas = $0,02^\circ$, vitesse = $1^\circ/\text{min}$).

II.2.2 Analyse thermique de l'échantillon précurseur dopé à 10 % au fer

Une analyse thermique de l'échantillon précurseur dopé à 10 % au fer a été réalisée afin d'étudier son état de décomposition. Les courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) et de calorimétrie différentielle programmée (DSC) de cet échantillon sont présentées figure IV.6. La courbe d'analyse thermogravimétrique indique que la perte de masse totale au cours du traitement thermique est de 13,2 %. Cette perte est inférieure à celle associée à la décomposition de l'hydroxyde de cérium (IV) en dioxyde de cérium (17,4 %). Ceci suggère que le précurseur se trouve dans un état de décomposition intermédiaire entre l'hydroxyde de cérium (IV) et le dioxyde de cérium. L'échantillon précurseur n'est donc pas uniquement composé de CeO_2 et contient probablement de l'eau structurale, malgré la présence des seuls pics de diffraction de la phase CeO_2 sur son diffractogramme des rayons X. Un traitement thermique supplémentaire est donc nécessaire pour obtenir l'oxyde désiré. Notons que la présence de pic sur la courbe DSC s'avère difficile à identifier.

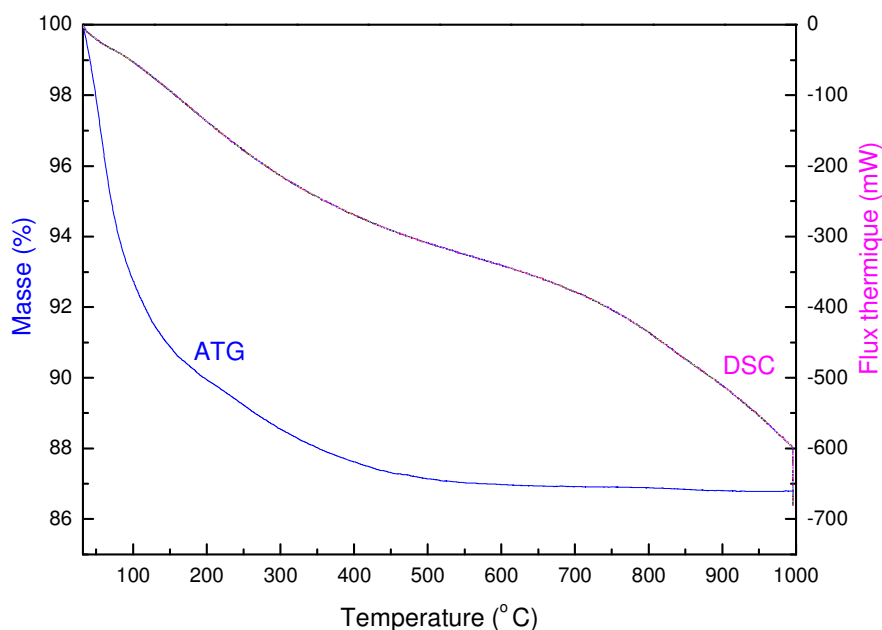


Figure IV.6 : Courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) et de calorimétrie différentielle programmée (DSC) de l'échantillon précurseur dopé à 10 % au fer obtenues sous argon avec une vitesse de montée en température de 10 °/min.

II.3 Caractérisation des échantillons calcinés

II.3.1 Spectroscopie à dispersion d'énergie : concentration molaire relative en fer

Les concentrations molaires relatives en fer des échantillons dopés ont été estimées par EDS (couplée au MEB à effet de champ). Les résultats sont présentés dans le tableau IV.4. Les concentrations obtenues sont inférieures de 5 à 14 % environ, selon les échantillons, aux taux de dopage initiaux. Ce phénomène de perte a déjà été observé au chapitre précédent pour les échantillons de CeO₂ dopé au calcium (cf. chapitre III).

Taux de dopage en fer (%)	Taux initial de dopage en fer en solution (%)	Concentration molaire relative en fer obtenue par EDS (%) $\pm$ erreur
10 (air)	10,01	9,23 $\pm$ 0.05
10 (argon)	10,01	9,45 $\pm$ 0.04
20 (air)	19,96	17,15 $\pm$ 0.12
20 (argon)	19,96	17,31 $\pm$ 0.08
30 (air)	29,98	26,05 $\pm$ 0.15
30 (argon)	29,98	28,53 $\pm$ 0.17

Tableau IV.4 : Taux de dopage en fer initiaux comparés aux concentrations obtenues par EDS (couplée au MEB à effet de champ).

II.3.2 Diffraction des rayons X : phases, paramètre de maille, taille moyenne des cristallites et masse volumique de la phase CeO_2

Les diffractogrammes des rayons X des échantillons calcinés sous air et sous argon sont présentés respectivement figures IV.7 et IV.8. Jusqu'à un taux de dopage de 10 %, tous les pics de diffraction sont attribuables à la phase CeO_2 , pour les deux atmosphères de calcination. Une phase secondaire d'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) apparaît dès un taux de dopage de 20 % pour les deux atmosphères de calcination (pics (110) et (116)). Des pics de diffraction supplémentaires de la phase hématite sont observés sur les diffractogrammes des rayons X des échantillons de CeO_2 dopé à 30 %. Il s'agit des pics (012), (214), et (300), observés sur les diffractogrammes des échantillons calcinés sous air et sous argon et des pics (113) et (024) (présent sous la forme d'un épaulement) observés uniquement sur le diffractogramme de l'échantillon calciné sous air.

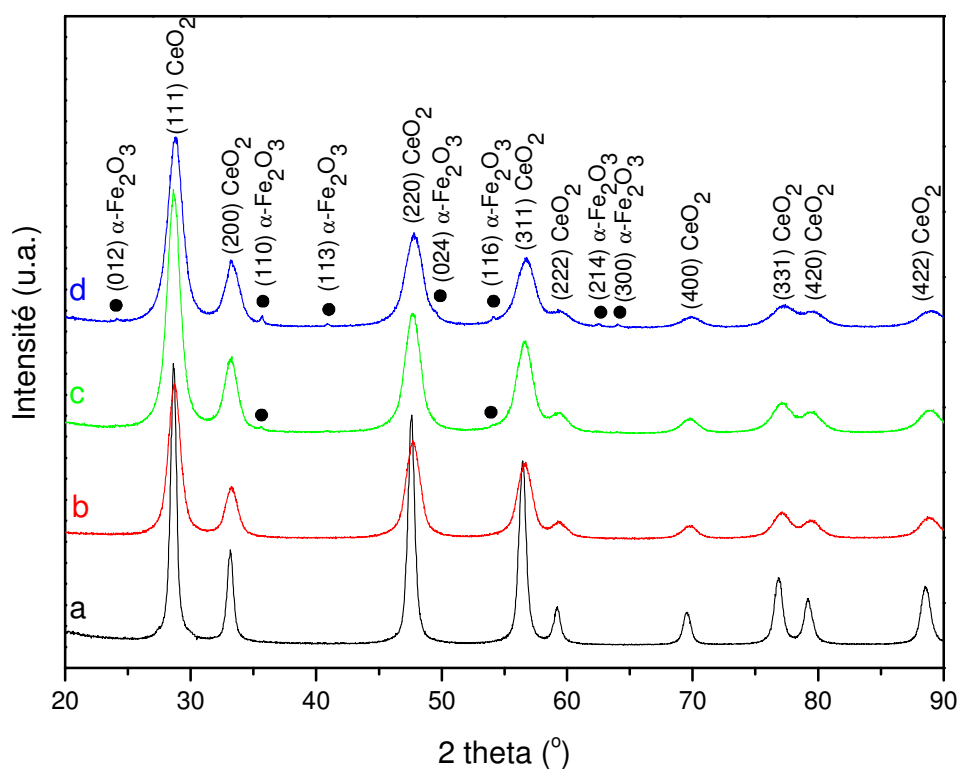


Figure IV.7 : Diffractogrammes des rayons X des échantillons de CeO_2 dopé au fer avec des taux de dopage de 0 % (a), 10 % (b), 20 % (c) et 30 % (d) calcinés sous air (pas = $0,02^\circ$, vitesse = $1^\circ/\text{min}$). Les ronds noirs indiquent la présence d'un pic de diffraction de la phase hématite.

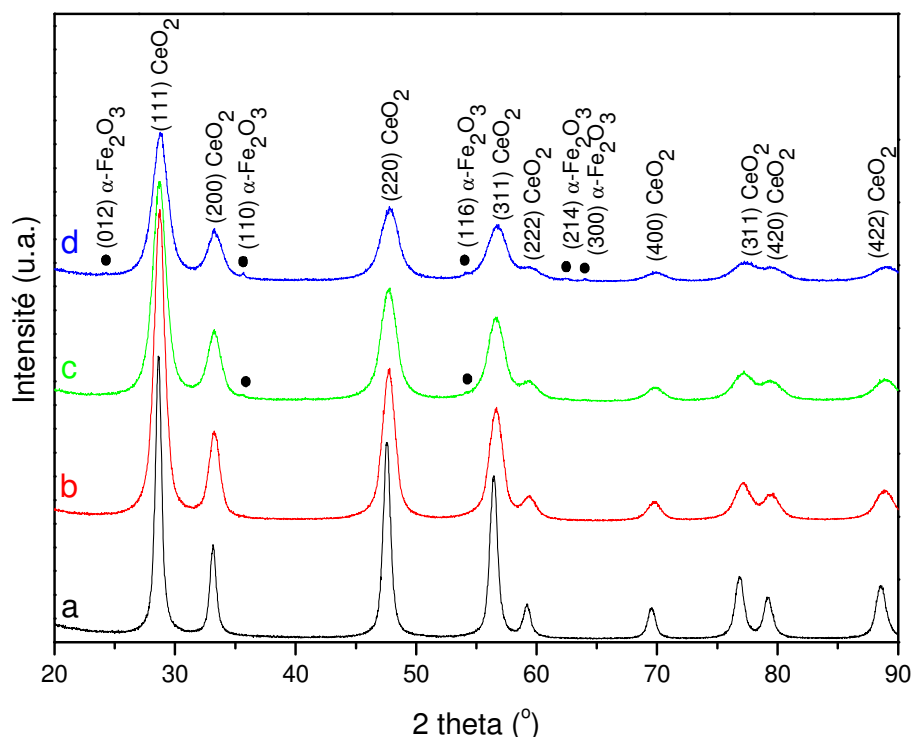


Figure IV.8 : Diffractogrammes des rayons X des échantillons de CeO_2 dopé au fer avec des taux de dopage de 0 % (a), 10 % (b), 20 % (c) et 30 % (d) calcinés sous argon (pas = $0,02^\circ$, vitesse = $1^\circ/\text{min}$). Les ronds noirs indiquent la présence d'un pic de diffraction de la phase hématisite.

Les paramètres de maille ont été estimés par un affinement de type Rietveld sous le logiciel Rietica. L'affinement Rietveld sous ce logiciel nécessite la connaissance préalable des positions atomiques et du taux d'occupation, noté n , des ions au sein de la maille de la (des) phase(s) en présence. Dans le logiciel Rietica, le taux d'occupation ionique est défini comme le rapport entre le nombre d'atomes par maille de l'élément considéré et la multiplicité générale de la maille (les valeurs respectives de multiplicité générale des mailles de cérine et d'hématisite sont de 192 et 36).

Pour les échantillons dopés au fer, le taux d'occupation ionique du fer au sein de la maille dépend du taux de dopage (pour les taux de dopage inférieurs au seuil de saturation de la maille en l'élément considéré) ainsi que du seuil de saturation de la maille en l'élément considéré (lorsque le taux de dopage est supérieur au seuil de saturation). Dans le cas du dopage au fer, les diffractogrammes des rayons X montrent que le seuil de saturation de la maille de CeO_2 se situe entre 10 et 20 % de taux de dopage. Les taux d'occupation ont ainsi été estimés en fonction des concentrations molaires relatives obtenues par EDS (cf. II. 3.1 de ce chapitre) et du seuil de saturation de la maille de CeO_2 en fer.

Les positions atomiques ainsi que les taux d'occupation ionique utilisés pour les affinements Rietveld sont présentés respectivement dans les tableaux IV.5 et IV.6.

	Position de Wyckoff	x	y	z
CeO_2				
Ce	4a	0	0	0
Fe	4a	0	0	0
O	8c	0,25	0,25	0,25
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$				
Fe	12c	0	0	0,3553
O	18e	0,3059	0	0,25

Tableau IV.5 : Positions atomiques des phases CeO_2 et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ utilisées pour l'affinement du paramètre de maille du CeO_2 sous le logiciel Rietica.

Taux de dopage en fer (%)	CeO_2			$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
	n Ce	n Fe	n O	n Fe	n O
0	0,02083	-	0,04167	-	-
10	0,01896	0,00187	0,04167	-	-
20	0,01771	0,00312	0,04167	0,33333	0,5
30	0,01562	0,00521	0,04167	0,33333	0,5

Tableau IV.6 : Taux d'occupation ionique n utilisés pour les affinements de type Rietveld des diffractogrammes des rayons X sous le logiciel Rietica.

A titre d'exemple, le diffractogramme des rayons X affiné de l'échantillon de CeO_2 dopé à 30 % au fer et calciné sous air est présenté figure IV.9.

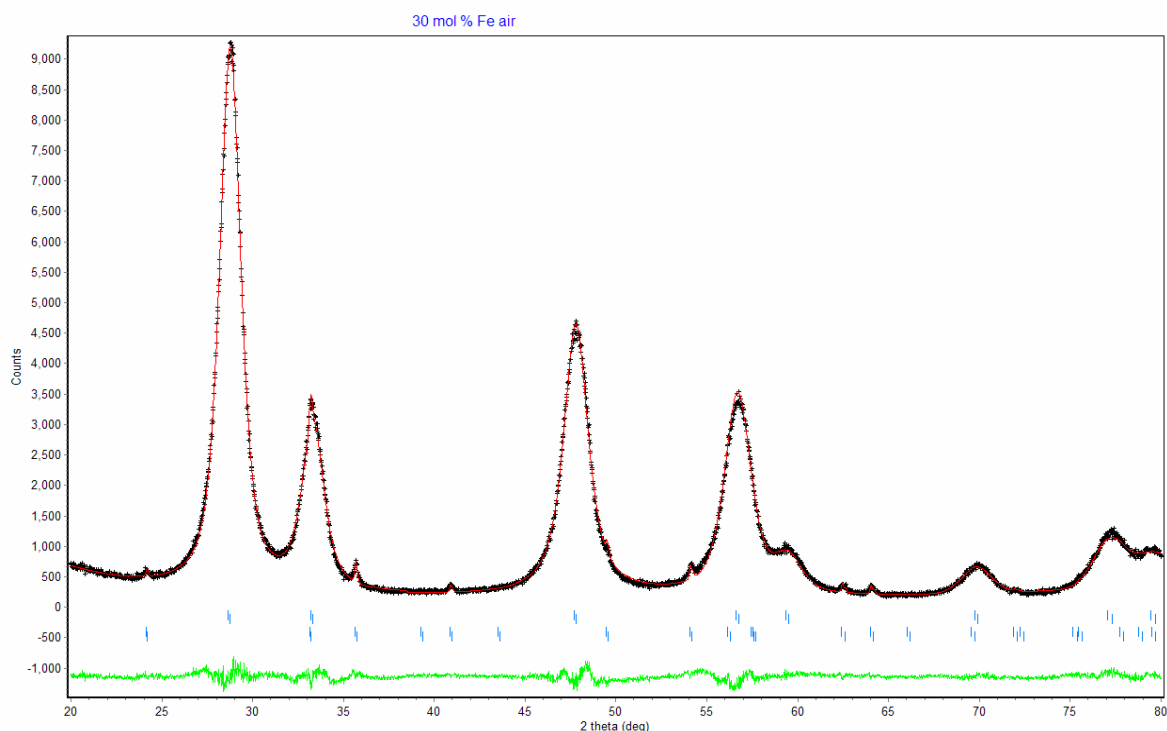


Figure IV.9 : Affinement de type Rietveld réalisé sous le logiciel Rietica du diffractogramme des rayons X de l'échantillon de CeO₂ dopé à 30 % au fer calciné sous air. La courbe noire représente le diffractogramme expérimental, la courbe rouge représente le diffractogramme affiné et la verte représente la différence entre le diffractogramme expérimental et le diffractogramme affiné.

II.3.2.1 Exploitation des résultats issus des affinements Rietveld

Les résultats issus des affinements Rietveld (paramètre de maille a , erreur sur le paramètre de maille Δa , volume de la maille V et masse volumique de la phase CeO₂) sont présentés dans le tableau IV.7. Les critères R_p , R_{wp} et χ^2 indiquent la qualité de l'affinement.

Taux de dopage en fer (%) et atmosphère de calcination	a (nm)	Δa (nm)	V (nm ³)	ρ (g/cm ³)	R_p	R_{wp}	χ^2
0 air	0,54091	0,00005	0,15826	7,22	4,47	5,87	2,91
0 argon	0,54093	0,00005	0,15828	7,22	3,31	4,69	1,83
10 air	0,53959	0,00012	0,15710	6,95	3,45	4,77	1,76
10 argon	0,54019	0,00013	0,15763	6,93	4,08	5,84	3,46
20 air	0,53915	0,00014	0,15672	6,76	3,99	5,65	3,45
20 argon	0,53891	0,00016	0,15651	6,76	3,77	5,31	2,74
30 air	0,53895	0,00007	0,15655	6,40	3,67	5,09	2,60
30 Fe argon	0,53873	0,00011	0,15636	6,41	3,93	5,35	2,40

Tableau IV.7 : Résultats issus des affinements Rietveld réalisés sous le logiciel Rietica.

Influence du taux de dopage en fer

L'évolution du paramètre de maille du CeO_2 en fonction du taux de dopage en fer est présentée figure IV.10 pour les deux atmosphères de calcination. Le paramètre de maille du CeO_2 décroît avec le taux de dopage augmentant, ce qui est en accord avec le décalage des pics de diffraction vers les grands angles observé. Notons que le rayon ionique des ions ferriques ($r\text{Fe}^{3+} = 0,064 \text{ nm}$) est inférieur à celui des ions Ce^{4+} ($r\text{Ce}^{4+} = 0,097 \text{ nm}$). Deux types de situation sont possibles dans le cas de l'insertion d'un élément dopant de petite taille au sein de la maille de CeO_2 [14]. L'élément dopant peut occuper les positions atomiques des ions Ce^{4+} . Dans ce cas, le paramètre de maille varie selon la taille de l'élément dopant. Dans le cas du fer, le déficit de charges positives entraînerait la création de lacunes en oxygène. La formule de la solution solide de substitution serait alors $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-x/2}$, avec x le taux de dopage en fer. Une autre possibilité est l'occupation des sites interstitiels par l'élément dopant, en plus des positions atomiques des ions Ce^{4+} . Dans ce cas, le paramètre de maille peut augmenter même si l'élément dopant est de plus petite taille que le cation Ce^{4+} . La formule de la solution solide interstitielle serait $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ dans le cas du fer (III). Ce mécanisme d'insertion ne provoque pas de déficit en charges positives et n'entraîne donc pas de formation de lacunes en oxygène.

Dans notre cas, la décroissance du paramètre de maille suggère que les ions ferriques se substituent aux ions cérium pour former une solution solide de substitution. Le rayon ionique des ions ferriques étant inférieur à celui du cérium + IV, le remplacement des ions cérium par les ions fer entraîne une contraction de la maille et une diminution de son volume. Ce phénomène a été observé par plusieurs auteurs [5,6].

La diminution du paramètre de maille semble atteindre un seuil avec l'apparition de la phase secondaire, pour les deux atmosphères de calcination. L'apparition de la phase secondaire indique en effet que la maille est saturée en élément dopant. Les ions ferriques ne peuvent plus s'introduire dans la maille et n'affectent donc plus son volume.

Influence de l'atmosphère de calcination

L'atmosphère de calcination n'affecte pas la nature des phases présentes sur le diffractogramme des rayons X. Cependant, les pics de diffraction de la phase hématite sont plus intenses pour l'échantillon calciné sous air pour le taux de dopage de 30 %. Le pic (113) de l'hématite est d'ailleurs absent du diffractogramme de l'échantillon calciné sous argon. Cela signifie que la calcination des précurseurs sous air favorise la formation de la phase hématite. Les résultats de l'affinement de type Rietveld semblent confirmer cette observation.

La concentration molaire relative de la phase hématisite dans l'échantillon dopé à 30 % au fer et calciné sous air est de $0,71 \% \pm 0,04$. Elle est de $0,52 \% \pm 0,06$ dans l'échantillon de taux de dopage identique, mais calciné sous argon. La différence de concentration molaire relative en hématisite suggère une différence de limite de solubilité du fer au sein de la maille de CeO_2 . Ainsi, à taux égal de dopage en fer, l'échantillon calciné sous air contient plus d'hématisite que l'échantillon calciné sous argon, donc moins de fer au sein de sa maille. Cela signifie que l'atmosphère de calcination affecte la limite de solubilité de l'ion ferrique au sein de la maille de CeO_2 . La calcination sous air tend donc à diminuer cette limite de solubilité.

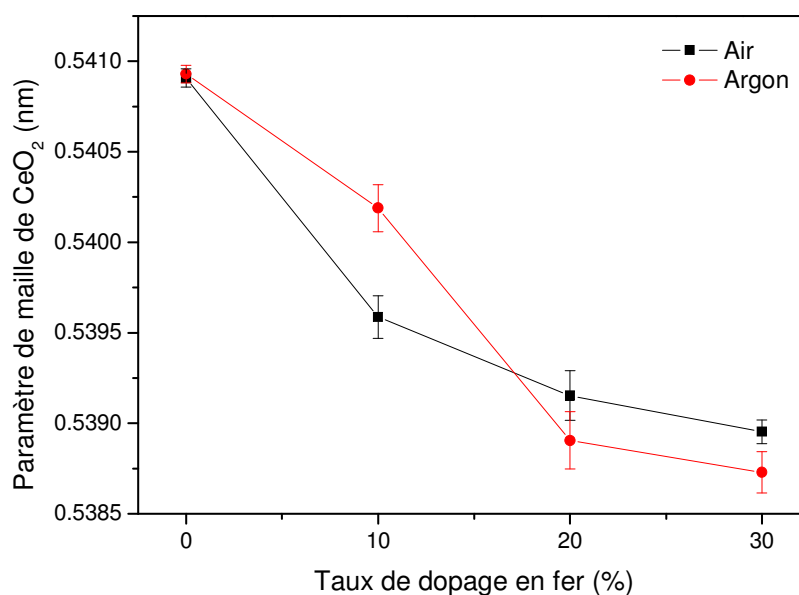


Figure IV.10 : Evolution du paramètre de maille de CeO_2 estimé par affinement Rietveld en fonction du taux de dopage en fer des échantillons calcinés sous air et sous argon.

L'évolution de la masse volumique de la phase CeO_2 estimée par affinement Rietveld en fonction du taux de dopage en fer est présentée figure IV.11 pour les échantillons calcinés sous air. Elle décroît de manière linéaire avec le taux de dopage en fer. Une tendance similaire est obtenue pour les échantillons calcinés sous argon (graphe non présenté).

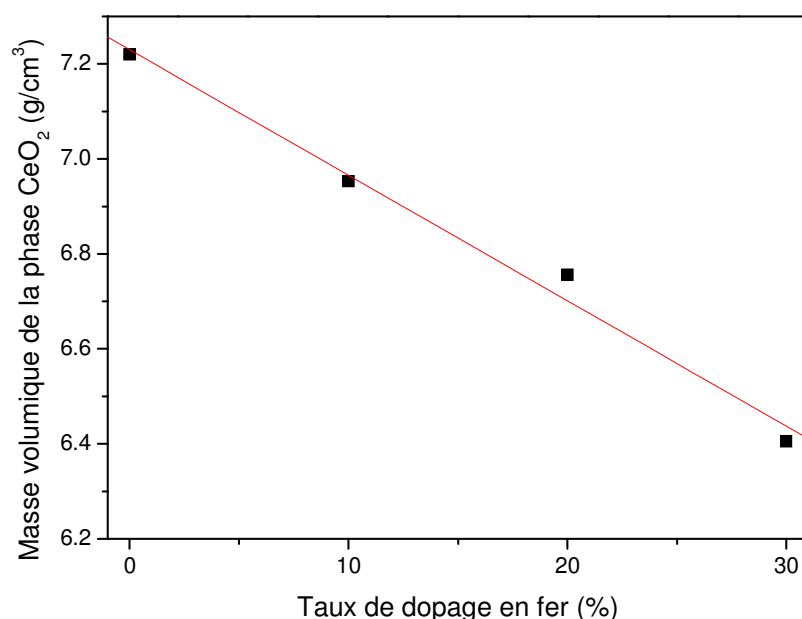


Figure IV.11 : Evolution de la masse volumique du CeO_2 estimée par affinement Rietveld en fonction du taux de dopage en fer des échantillons calcinés sous air.

II.3.2.2 Estimation de la taille moyenne des cristallites par la formule de Scherrer

L'évolution de la taille moyenne des cristallites de la phase de CeO_2 en fonction du taux de dopage en fer pour les deux atmosphères de calcination est présentée figure IV.12. Elle est comprise entre 23 nm (échantillon pur calciné sous air) et 8 nm (échantillon dopé à 30 % au fer calciné sous argon). La taille moyenne des cristallites diminue de moitié environ pour les échantillons dopés à 10 % par rapport aux échantillons purs. Un phénomène de décroissance de la taille moyenne des cristallites avait également été observé lors du dopage de la phase CeO_2 par du calcium. Ces résultats suggèrent que la présence d'éléments dopants perturbe la croissance des cristallites de CeO_2 . Un positionnement de ces éléments dopants entre les cristallites de l'hydroxyde de cérium, avant leur insertion au sein de la maille, pourrait expliquer le ralentissement de la croissance normale des grains. Notons que la diminution de la taille des cristallites est nettement moins prononcée dès un taux de dopage de 10 %, correspondant à l'apparition de la phase secondaire.

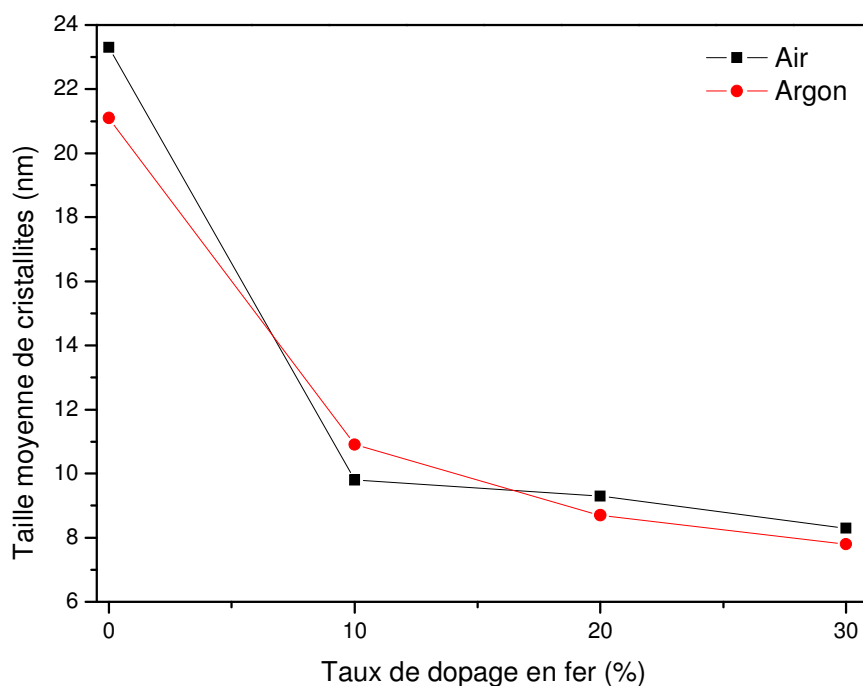


Figure IV.12 : Evolution de la taille moyenne des cristallites de CeO_2 estimée par diffraction des rayons X en fonction du taux de dopage en fer.

II.3.3 Microscopie électronique en transmission

Afin de vérifier les résultats obtenus en DRX, l'échantillon de CeO_2 dopé à 10 % au fer et calciné sous air a été analysé par MET en modes : imagerie classique, haute résolution et diffraction électronique. Les images sont présentées figure IV.13. Le diagramme de diffraction électronique en aire sélectionnée (cf. encart figure IV.13 a) indique la présence de la phase CeO_2 uniquement. Parallèlement, des analyses locales en EDS ont été réalisées afin de semi-quantifier les concentrations en fer, cérium et oxygène. La constance du ratio Fe : Ce : O au cours de l'analyse indique que le fer est totalement inséré au sein de la maille de CeO_2 . Ces résultats sont en accord avec ceux de DRX.

L'image obtenue en haute résolution (figure IV.13 b) révèle la présence de plans (111) de monocristaux de CeO_2 dont la taille est comprise entre 7 et 13 nm.

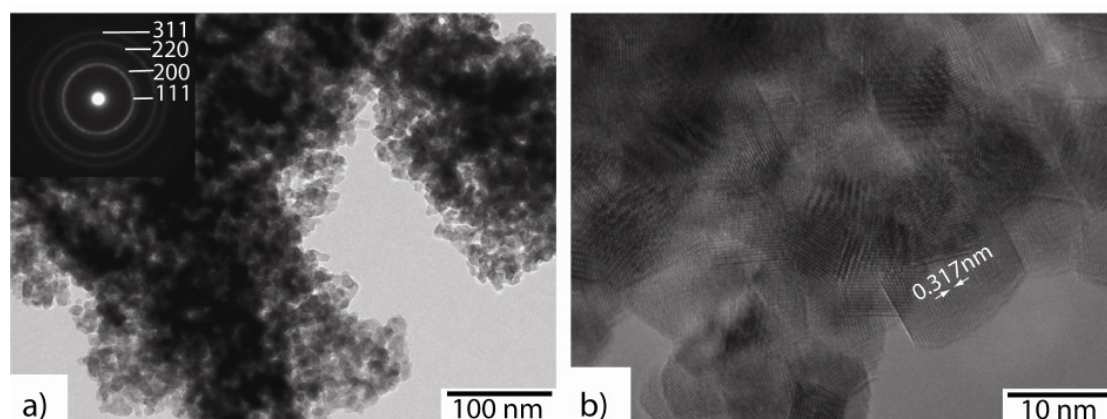


Figure IV.13 : Images MET et HR-MET de l'échantillon de CeO_2 dopé à 10 % au fer calciné sous air.

II.3.4 Mesure de surfaces spécifiques

La microscopie électronique en transmission a confirmé l'échelle nanométrique des grains de CeO_2 dopé au fer. Dans ce contexte, des mesures de surface spécifique se sont avérées intéressantes. Les résultats sont présentés dans le tableau IV.8. Les valeurs de surface spécifique varient de $38 \text{ m}^2/\text{g}$ à $57 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivement pour les échantillons non dopé calciné sous air et dopé à 10 % au fer calciné sous air. Les surfaces spécifiques des échantillons dopés sont supérieures à celles des échantillons non dopés pour les deux atmosphères de calcination. Il semble cependant que l'apparition de la phase secondaire entraîne une diminution de surface spécifique à partir d'un taux de dopage de 20 %.

L'augmentation des surfaces spécifiques des échantillons dopés peut être liée à la diminution de la taille des cristallites causée par le dopage. Notons toutefois que la surface spécifique fluctue en fonction du taux de dopage alors que la taille des cristallites décroît sans fluctuation avec le taux de dopage. Rappelons que la surface spécifique est inversement proportionnelle à la taille de cristallites dans le cas idéal où les particules sont non agglomérées et constituées d'une seule cristallite. Ainsi, comme il a été souligné au chapitre précédent, un échantillon de plus petite taille de cristallites peut présenter une surface spécifique plus faible qu'un échantillon de taille de cristallites plus élevée si des phénomènes d'agglomération existent.

Taux de dopage en fer (%)	Surface spécifique BET (m ² /g)	
	Air	Argon
0	38	39
10	57	56
20	43	55
30	47	49

Tableau IV.8 : Surfaces spécifiques BET des échantillons de CeO₂ dopé au fer pour les 2 atmosphères de calcination.

II.3.5 Micro-spectroscopie de diffusion Raman : mise en évidence de la présence de lacunes en oxygène au sein de la maille et effet du dopage sur la bande Ce-O₈

La spectroscopie de diffusion Raman permet d'obtenir des informations supplémentaires et plus précises que la DRX concernant l'effet du dopage au fer et l'atmosphère de calcination sur la structure, et plus précisément sur la stoechiométrie en oxygène du CeO₂. En effet, le seul mode Raman actif du CeO₂ (mode F_{2g}, cf. I.1.4.2 du chapitre III) correspond à la vibration d'élongation symétrique de l'unité Ce-O₈ dans laquelle seuls les atomes d'oxygène bougent [15]. De ce fait, ce mode est particulièrement sensible aux défauts en oxygène.

Pour les échantillons purs et dopés à 10 % au fer, la raie d'un laser He-Ne de longueur d'onde 632,81 nm a été utilisée. En raison d'un fort signal de fluorescence émanant des échantillons dopés à 20 et 30 %, une diode laser de longueur d'onde 784,44 nm a été utilisée pour l'analyse de ces derniers. L'homogénéité des échantillons a été vérifiée en focalisant le laser à trois positions spatiales différentes pour chaque échantillon. Les spectres Raman ont été analysés sous le logiciel Labspec. Les lignes de base des spectres ont été affinées par une fonction polynomiale de degré 4 puis soustraites au spectre. La position spectrale ainsi que la largeur à mi-hauteur du pic Ce-O₈ ont été déterminées après son affinement par une fonction Gaussienne-Lorentzienne.

II.3.5.1 Etude globale des spectres Raman des échantillons purs et dopés

Les spectres Raman des échantillons purs et dopés à 10 % au fer sont présentés figure IV.14. Ils sont composés d'un pic de forte intensité positionné à 468 cm⁻¹ (position moyenne observée pour l'échantillon non dopé calciné sous air) et de trois pics de très faible intensité positionnés à 260, 600 et 1180 cm⁻¹. Le pic positionné à 468 cm⁻¹ est la signature Raman du CeO₂. Il correspond au seul mode Raman actif du CeO₂. La présence de pics positionnés à 261 cm⁻¹ et 1184 cm⁻¹ dans les spectres Raman de CeO₂ massif et nanostructuré a également

été rapportée par Spanier *et al.* [16]. D'après les auteurs, il s'agirait de pics de second ordre. Ils ont également noté la présence d'un pic à 560 cm^{-1} qu'ils ont attribué à la présence de défauts. Selon d'autres auteurs, ce pic attribuable à la présence de défauts serait plutôt positionné à 600 cm^{-1} [6-8] ou à 595 cm^{-1} [9]. De plus, ces défauts seraient plus précisément des lacunes en oxygène [6-9]. Ces premières observations montrent que les échantillons dopés à 10 % au fer sont bien monophasés, ce qui confirme les résultats de DRX. D'autre part, elles ont permis de mettre en évidence la présence de lacunes en oxygène au sein de la maille de CeO_2 , à la fois pour les échantillons purs et pour les échantillons dopés au fer. Il serait toutefois intéressant de semi-quantifier ces lacunes en oxygène afin d'établir éventuellement un lien entre dopage au fer et défauts en oxygène.

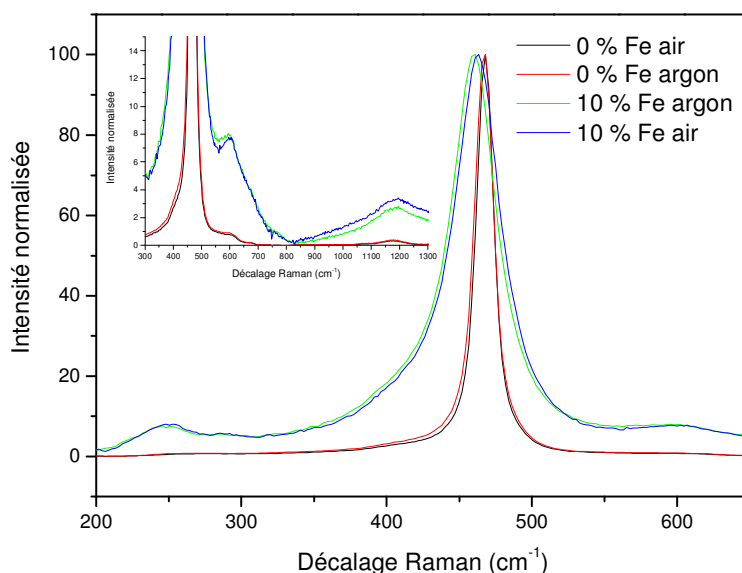
Semi-quantification de la concentration en lacunes en oxygène au sein des échantillons monophasés

Dans ce cadre, un calcul du rapport d'intensités entre le pic positionné à 600 cm^{-1} , signature des défauts en oxygène et le pic Ce-O_8 , a été réalisé afin d'estimer la concentration relative en lacunes en oxygène. Les valeurs obtenues pour les échantillons purs et dopés à 10 % au fer sont regroupées dans le tableau IV.9. Elles sont supérieures d'un ordre de grandeur pour les échantillons dopés au fer. Ceci montre que le dopage au fer tend à augmenter la concentration relative en lacunes en oxygène au sein de la maille de CeO_2 , ce qui est en accord avec les résultats de Brito *et al.* [9] et de Dohčević-Mitrović *et al.* [8]. Ce résultat renforce également l'hypothèse selon laquelle les ions ferriques occupent uniquement les positions atomiques des ions Ce^{4+} au sein de la maille de CeO_2 . Le remplacement d'un nombre x d'ions Ce^{4+} par des ions Fe^{3+} entraîne un déficit de charges positives. Le maintien de l'électroneutralité impose donc la formation de $x/2$ lacunes en oxygène.

D'autre part, les rapports d'intensité obtenus pour les échantillons calcinés sous argon sont légèrement supérieurs à ceux obtenus pour les échantillons calcinés sous air, à taux de dopage en fer identique. Ceci suggère que la calcination sous argon est un autre facteur favorisant la création de lacunes en oxygène. La présence d'un plus grand nombre de lacunes en oxygène au sein de l'échantillon dopé à 10 % au fer et calciné sous argon semble cohérente avec le fait que cet échantillon contienne plus de fer que l'échantillon calciné sous argon (de taux de dopage identique, cf II.3.2.1 de ce chapitre).

	$I_{600\text{cm}^{-1}}/I_{\text{Ce-O}_8}$
0 Fe air	$8,3 \times 10^{-3}$
0 Fe argon	$9,2 \times 10^{-3}$
10 Fe air	$5,7 \times 10^{-2}$
10 Fe argon	$9,3 \times 10^{-2}$

Tableau IV.9 : Semi-quantification des lacunes en oxygène.

Figure IV.14 : Spectres Raman normalisés des échantillons de CeO_2 pur et dopé à 10 % au fer calcinés sous air et sous argon.

Les spectres Raman obtenus en fonction du taux de dopage en fer pour les échantillons calcinés sous air sont présentés figure IV.15. Les échantillons dopés à 20 et 30 % au fer présentent des pics caractéristiques de l'hématite, en plus du pic Ce-O_8 et de celui dû aux lacunes en oxygène. Il s'agit des pics correspondant aux modes de vibration A_{1g} (1) (situé entre 211,9 et 220,7 cm^{-1} selon les échantillons), E_g (2) et E_g (3) (situé entre 281,1 et 290,0 cm^{-1} selon les échantillons) et E_g (4) (situé entre 407,2 et 412,5 cm^{-1} , selon les échantillons, présent uniquement sur les spectres des échantillons dopés à 30 %, et sous forme d'épaulement) [17,18]. Les modes de vibration actifs en Raman de l'hématite sont détaillés au chapitre V consacré à cet oxyde.

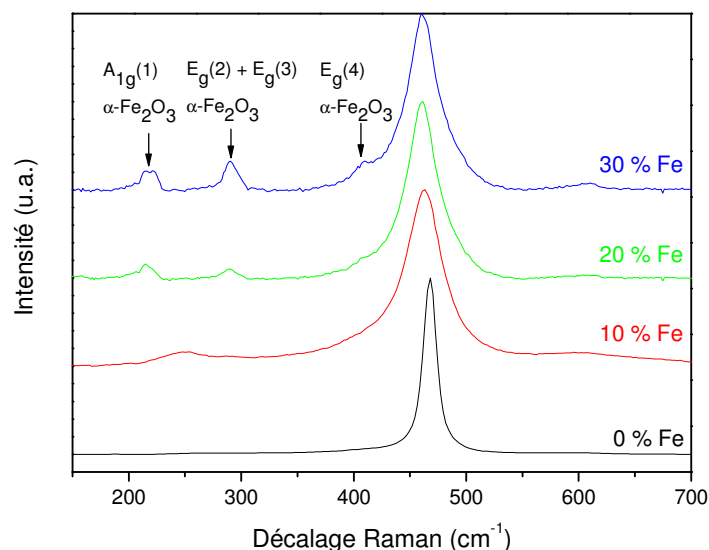


Figure IV.15 : Evolution du spectre Raman des échantillons de CeO₂ dopés au fer et calcinés sous air en fonction du taux de dopage.

II.3.5.2 Etude du pic Ce-O₈ (position et largeur à mi-hauteur)

Les caractéristiques (position et largeur à mi-hauteur) du pic Ce-O₈ sont regroupées dans le tableau IV.10.

Echantillon	Position du pic Ce-O ₈ (cm ⁻¹) ± écart-type	Largeur à mi-hauteur du pic Ce-O ₈ (cm ⁻¹) ± écart-type
0 Fe air	467,8 ± 0,23	14,8 ± 0,45
0 Fe argon	467,0 ± 0,06	15,5 ± 0,26
10 Fe air	456,4 ± 6,71	38,5 ± 2,22
10 Fe argon	458,8 ± 4,46	44,4 ± 8,98
20 Fe air	460,9 ± 0,22	32,6 ± 1,16
20 Fe argon	461,4 ± 0,36	36,4 ± 0,71
30 Fe air	460,7 ± 0,70	35,5 ± 1,66
30 Fe argon	460,5 ± 0,38	40,0 ± 1,72

Tableau IV.10 : Positions spectrales et largeurs à mi-hauteur du pic Ce-O₈ en fonction du taux de dopage en fer et de l'atmosphère de calcination.

Influence du dopage sur la position et la largeur à mi-hauteur du pic Ce-O₈

Le pic Ce-O₈ est décalé vers les basses énergies pour les échantillons dopés au fer. Sa largeur à mi-hauteur est augmentée. Ces phénomènes ont déjà été rapportés par d'autres auteurs [7-8] pour des échantillons de CeO₂ dopé au fer. Spanier *et al.* [16] ont montré, expérimentalement, un décalage vers les basses fréquences ainsi qu'un élargissement du pic Ce-O₈ avec la taille des grains diminuant, pour des nanoparticules de CeO₂ non dopé. Selon

leurs modélisations, une augmentation du paramètre de maille du CeO_2 causée par un taux croissant de Ce^{3+} au fur et à mesure que la taille des grains diminue, expliquerait bien le décalage vers les basses fréquences du pic Ce-O_8 .

Notre cas est plus complexe car les échantillons sont dopés. Les résultats de DRX ont effectivement suggéré une décroissance de la taille moyenne des cristallites mais aussi du paramètre de maille du CeO_2 (cf. II.3.2 de ce chapitre). Il semble donc que les variations du paramètre de maille n'expliquent pas les changements concernant le pic Ce-O_8 observés pour nos échantillons. En revanche, des phénomènes similaires, de décalage et d'élargissement du pic Ce-O_8 , ont été observés pour des particules de CeO_2 dopé avec des lanthanides dont le degré d'oxydation est généralement + III [19]. Dans leur étude, les auteurs ont conclu que les changements concernant le pic Ce-O_8 seraient avant tout liés à la concentration en lacunes en oxygène, dépendant du taux de dopage en lanthanides.

Au vu de ces deux études [16,19], il semblerait que le décalage et l'élargissement du pic Ce-O_8 soient étroitement liés aux changements de stœchiométrie en oxygène au sein de la maille. Ces changements de stœchiométrie peuvent être dus à une décroissance de la taille moyenne des cristallites et / ou engendrés par un dopage.

Les dépendances de la largeur à mi-hauteur moyenne du pic Ce-O_8 en fonction de l'inverse de la taille moyenne des cristallites (déterminée précédemment par DRX) sont présentées figures IV.16 et IV.17, respectivement pour les échantillons calcinés sous air et sous argon. Une relation quasi-linéaire est obtenue entre la largeur à mi-hauteur du pic Ce-O_8 et la taille moyenne des cristallites. Une telle dépendance a déjà été observée par Weber *et al.* [20].

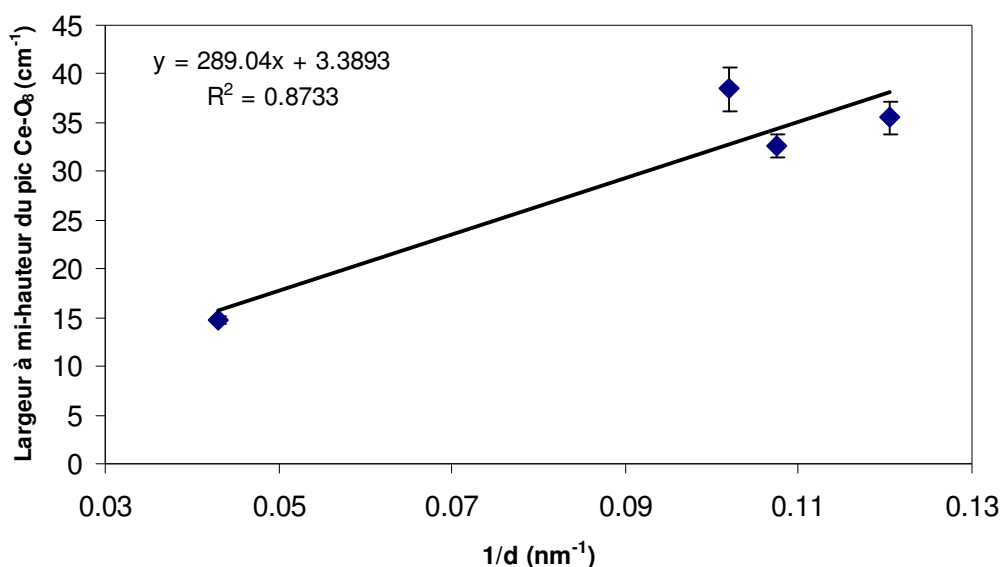


Figure IV.16 : Largeur à mi-hauteur du pic Ce-O_8 en fonction de l'inverse de la taille moyenne des cristallites mesurée par DRX des échantillons calcinés sous air.

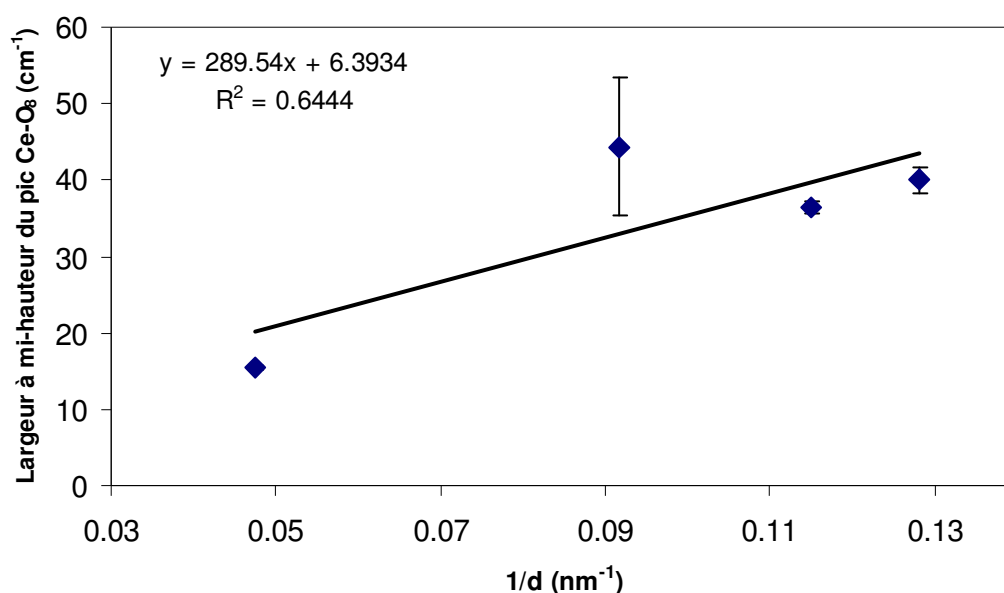


Figure IV.17 : Largeur à mi-hauteur du pic Ce-O₈ en fonction de l'inverse de la taille moyenne des cristallites mesurée par DRX des échantillons calcinés sous argon.

Influence de l'atmosphère de calcination sur la position et la largeur à mi-hauteur du pic Ce-O₈

Un décalage vers les basses fréquences ainsi qu'un élargissement du pic Ce-O₈ sont observés pour les échantillons non dopés lorsque la calcination a lieu sous argon plutôt que sous air. Ceci semble cohérent avec les observations faites précédemment puisque l'échantillon calciné sous argon est plus riche en lacunes en oxygène et possède également une taille moyenne de cristallites plus faible (d'après les résultats de DRX) que l'échantillon calciné sous air. Cette tendance de décalage et d'élargissement du pic pour les échantillons calcinés sous argon n'est cependant pas observée systématiquement pour les échantillons dopés au fer.

II.3.6 Spectroscopie de photoélectrons X : effet du dopage au fer et de l'atmosphère sur le rapport $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$

Rappelons que la présence de cations Ce^{3+} au sein de la maille du CeO_2 modifie ses propriétés d'absorption. Notamment, plusieurs études ont montré qu'une augmentation de la bande interdite pouvait être liée à une augmentation de la concentration en cations Ce^{3+} . Dans ce cadre, la semi-quantification de la concentration en cations Ce^{3+} au sein des échantillons pourrait permettre de valider certaines hypothèses quant au lien existant entre concentration en Ce^{3+} et propriétés optiques dans l'UV.

Les mesures de spectroscopie de diffusion Raman ont montré que les échantillons dopés à 10 % au fer contiennent plus de lacunes en oxygène que les échantillons non dopés. Si la présence de lacunes en oxygène signifie la présence de cations Ce^{3+} au sein la maille des échantillons de CeO_2 pur, cela n'est pas nécessairement le cas dans le cas des échantillons dopés. En effet, rappelons que selon Yabe *et al.* [11], la création de lacunes en oxygène au sein de la maille du CeO_2 serait due à la réduction des cations Ce^{4+} , de rayons ioniques trop faibles, en Ce^{3+} . Dans le cas du CeO_2 dopé avec un élément de valence inférieure à Ce^{4+} en position substitutionnelle, la présence de lacunes en oxygène serait générée par l'introduction d'un élément de valence inférieure, autre que Ce^{3+} . Cette dernière n'est donc pas uniquement reliée à la présence de cations Ce^{3+} au sein de la maille. De ce fait, l'effet du dopage au fer sur le ratio $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ n'est pas prévisible.

La spectroscopie de photoélectrons X est une technique permettant de qualifier voire de semi-quantifier l'état de valence des ions présents au sein d'un échantillon. Dans ce cadre, des spectres XPS des échantillons purs et dopés à 10 % et 20 % au fer ont été collectés afin d'étudier l'influence du dopage sur la concentration relative en ions Ce^{3+} au sein de la maille du CeO_2 . Plus précisément, la raie 3d du cérium permettant de distinguer la valence + III de la valence + IV du cérium a été étudiée [21-22]. Cette raie est dédoublée en deux niveaux d'énergie notés $3d_{3/2}$ et $3d_{5/2}$.

La qualification puis semi-quantification des valences du cérium au sein de nos échantillons nécessitent la connaissance préalable des spectres XPS de la raie Ce 3d des oxydes de cérium (III) et (IV) purs. Dans le cas du CeO_2 pur, contenant donc idéalement uniquement des ions Ce^{4+} , le spectre XPS de la raie Ce 3d est composé de 6 pics. Trois pics situés à 882,5, 888,8 et 898,3 eV appartiennent à la raie $3d_{5/2}$ et trois pics situés à 900,9, 907,5 et 916,8 eV appartiennent à la raie $3d_{3/2}$. Dans le cas du Ce_2O_3 pur, contenant uniquement des ions Ce^{3+} , le spectre XPS de la raie 3d est composé de 4 pics, deux pics situés à 879,6 et 884,3 eV appartiennent à la raie $3d_{5/2}$ et deux pics situés à 897,9 et 902,4 eV appartiennent à la raie $3d_{3/2}$. Dans le cas d'un échantillon contenant les deux états de valence, le spectre XPS de la raie Ce 3d est donc composé des dix pics cités précédemment se chevauchant [23].

L'ensemble des spectres collectés présente une allure similaire (cf. figure IV.18). Les 6 pics attendus pour le Ce^{4+} sont présents. La présence des pics liés au Ce^{3+} est cependant moins évidente. D'une part, ces pics se chevauchent avec ceux du Ce^{4+} . D'autre part, on peut supposer que l'intensité de ces pics est faible devant celle des pics liés au Ce^{4+} . L'étude de

l'évolution des concentrations relatives en cations Ce³⁺ et Ce⁴⁺ en fonction du taux de dopage en fer et de l'atmosphère de calcination nécessite donc un affinement des spectres expérimentaux. Le traitement des données a été effectué sous le logiciel CasaXPS. Dans ce cadre, chacune des dix contributions a été affinée par une fonction résultant du produit d'une fonction Gaussienne par une fonction Lorentzienne. La contribution des ions Ce³⁺ aux spectres étant moins évidente et prononcée que celle des ions Ce⁴⁺, deux contraintes ont été imposées lors de l'affinement des contributions liées aux ions Ce³⁺ :

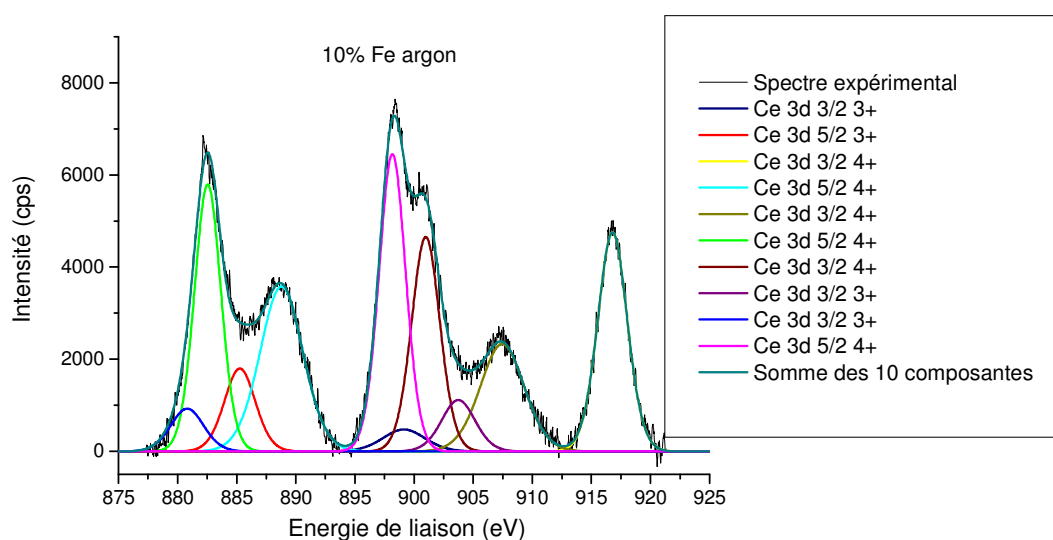
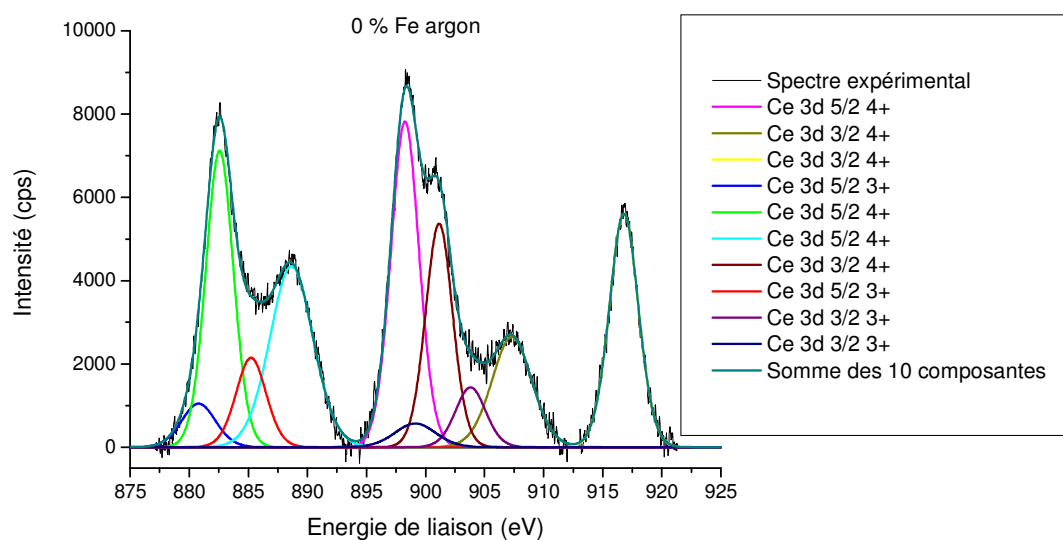
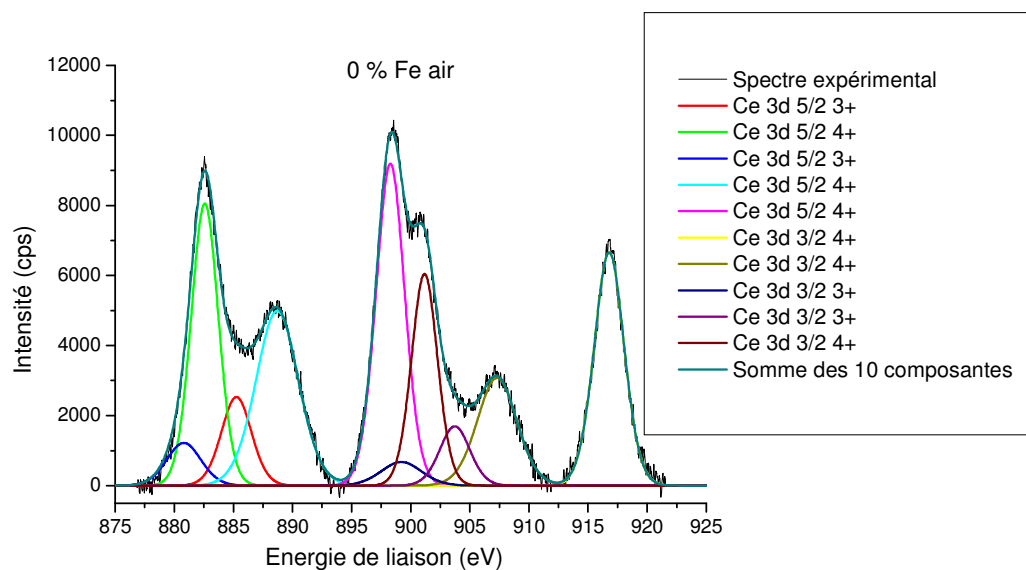
- une contrainte sur la position des contributions. Les positions des raies Ce 3d_{5/2} et Ce 3d_{3/2} de Ce³⁺ ont été fixées respectivement à 879,6 eV, 884,3 eV et 897,9 eV, 902,4 eV, avec une tolérance de $\pm 0,15$ eV.
- Une contrainte sur l'aire des contributions : les rapports entre les aires $A(\text{Ce } 3d_{5/2} \text{ } 884,3 \text{ eV}) / A(\text{Ce } 3d_{5/2} \text{ } 879,6 \text{ eV})$ et $A(\text{Ce } 3d_{3/2} \text{ } 902,4 \text{ eV}) / A(\text{Ce } 3d_{3/2} \text{ } 897,9 \text{ eV})$ doivent être compris entre 1,6 et 2,0.

Ces contraintes sont issues des résultats expérimentaux de Ohno *et al.* [24] concernant le cérium de valence + III. Les spectres expérimentaux et affinés des échantillons purs calcinés sous air et sous argon ainsi que ceux des échantillons dopés au fer à 10 et 20 % calcinés sous argon sont présentés figure IV.18. Le rapport de concentrations relatives entre les ions Ce³⁺ et Ce⁴⁺, noté Ce³⁺/Ce⁴⁺ a été estimé de la manière suivante :

$$\frac{Ce^{3+}}{Ce^{4+}} = \frac{\sum A_{Ce^{3+}}}{\sum A_{Ce^{4+}}} \quad (V.1)$$

où $\sum A_{Ce^{3+}}$ et $\sum A_{Ce^{4+}}$ désignent respectivement la somme des aires des 4 contributions relatives aux ions Ce³⁺ et la somme des aires des 6 contributions relatives aux ions Ce⁴⁺.

L'évolution du rapport Ce³⁺/Ce⁴⁺ en fonction du taux de dopage en fer pour les deux atmosphères de calcination est présenté figure IV.19. Le rapport Ce³⁺/Ce⁴⁺ fluctue avec le taux de dopage en fer. Les tendances pour les deux atmosphères de calcination sont similaires. Globalement, une légère augmentation du rapport Ce³⁺/Ce⁴⁺ est observée entre 0 et 10 % de taux de dopage. Une diminution plus prononcée de ce rapport est ensuite observée entre 10 et 20 % de taux de dopage. L'effet de l'atmosphère de calcination sur ce rapport est moins évident à étudier en raison des valeurs relativement proches obtenues auxquelles s'ajoutent des pourcentages d'erreur relativement importants.



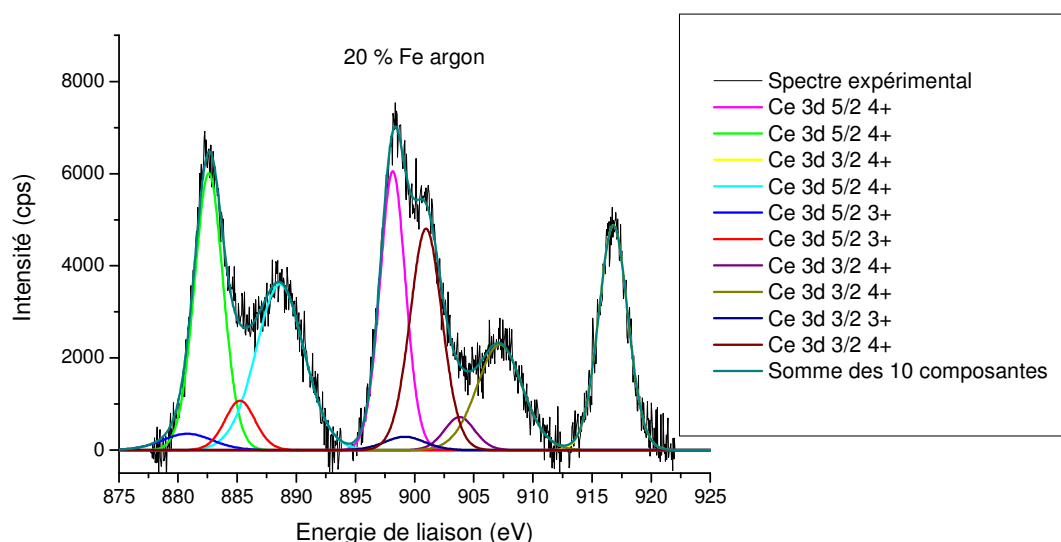


Figure IV.18 : Spectres XPS des échantillons de CeO_2 pur calcinés sous air et sous argon et des échantillons de CeO_2 dopé au fer à 10 et 20 %, calcinés sous argon.

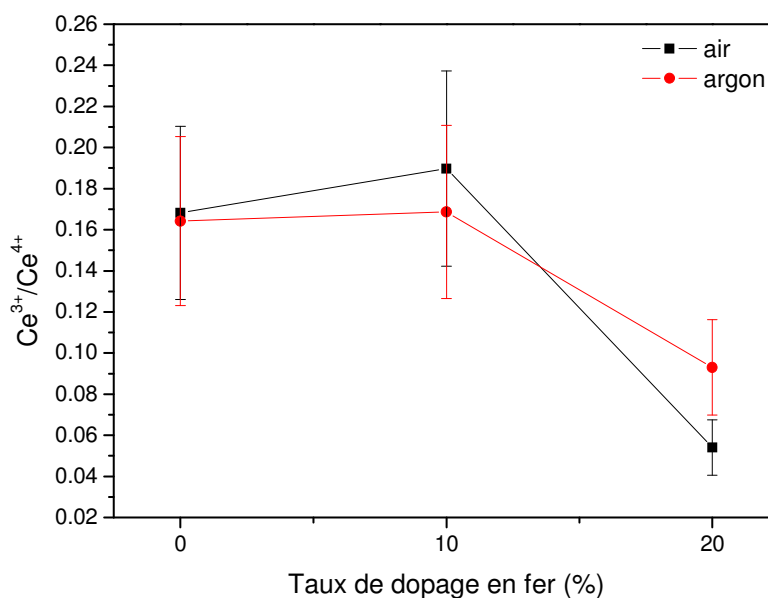


Figure IV.19 : Evolution du rapport $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ en fonction du taux de dopage en fer pour les deux atmosphères de calcination.

II.3.7 Spectroscopie d'absorption UV-visible : coefficients d'extinction molaire, évolution de l'énergie de la bande interdite

Les propriétés optiques des échantillons de CeO_2 dopé au fer ont été étudiées par spectroscopie d'absorption UV-visible. Une photographie des suspensions réalisées à partir des échantillons calcinés sous air est présentée figure IV.20. Elle illustre la variation de couleur des suspensions en fonction du taux de dopage en fer des échantillons.



Figure IV.20 : Photographie des suspensions réalisées à partir des échantillons de CeO_2 dopé au fer calcinés sous air.

Les spectres d'absorption respectifs des échantillons de CeO_2 dopé au fer, calcinés sous air et sous argon sont présentés figures IV.21 et IV.22. Ils sont constitués d'une large bande dont le maximum est situé dans le domaine des UVB. La position ainsi que l'intensité des spectres sont affectées par le dopage. Ainsi, les spectres des échantillons dopés au fer sont décalés vers les courtes longueurs d'onde pour les deux atmosphères de calcination par rapport aux spectres des échantillons non dopés (cf. λ_{max} tableau IV.11). Une ébauche d'une seconde bande d'absorption située à 550 nm environ apparaît sur les spectres des échantillons dopés à 30 %, de manière plus prononcée pour l'échantillon calciné sous air. Cette bande est probablement due à la présence d'hématite qui absorbe dans le domaine du visible [25]. Remarquons une nouvelle fois une absorbance non nulle dans le domaine de l'infrarouge pour l'ensemble des spectres. Ce phénomène a été attribué à la diffusion Rayleigh au chapitre précédent.

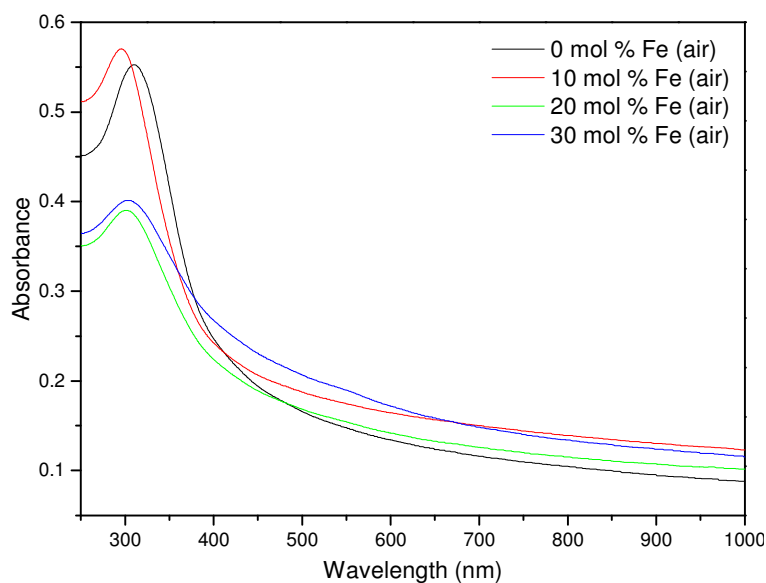


Figure IV.21: Spectres d'absorption des échantillons de CeO_2 dopé au fer calcinés sous air suspendus dans de l'éthanol à une concentration massique de 0,012 g/L.

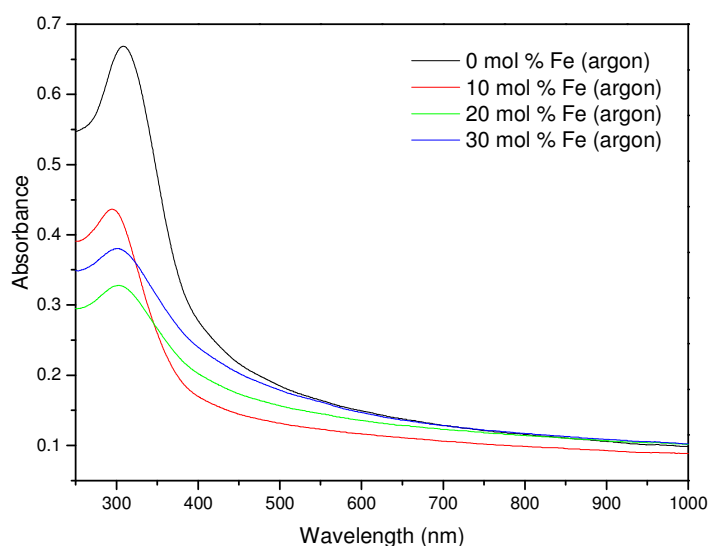


Figure IV.22 : Spectres d'absorption des échantillons de CeO_2 dopé au fer calcinés sous argon suspendus dans de l'éthanol à une concentration massique de 0,012 g/L.

La comparaison de l'atténuation de la lumière et de la transparence dans le visible des différents échantillons à concentration massique égale en suspension peut se faire directement à l'aide des spectres d'absorption obtenus. En revanche, une comparaison de l'atténuation de la lumière à concentration molaire égale nécessite le calcul du coefficient d'extinction molaire (cf. tableau IV.11), les masses molaires des échantillons étant différentes.

Comparaison de l'atténuation de la lumière à concentration massique égale

Pour les échantillons calcinés sous air, l'absorbance maximale est obtenue avec l'échantillon dopé à 10 %. Cet échantillon est le plus performant pour atténuer les UV jusqu'à une longueur d'onde de 307 nm environ. L'échantillon non dopé est, quant à lui, le plus performant sur une gamme de longueur d'onde comprise entre 307 et 377 nm.

Pour les échantillons calcinés sous argon, il apparaît que l'échantillon non dopé présente les meilleures performances d'atténuation dans la gamme complète des UV. L'échantillon dopé à 10 % présente la meilleure transparence dans le visible, tout en étant plus efficace que les échantillons dopés à 20 et 30 % dans les UVB.

Comparaison de l'atténuation de la lumière à concentration molaire égale

Les graphiques respectifs des coefficients d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde sont présentés figures IV.23 et IV.24 pour les échantillons calcinés sous air et sous argon. Pour les échantillons calcinés sous air, l'échantillon non dopé est le plus performant pour atténuer les UV à partir de 300 nm et est plus transparent que l'échantillon dopé à 10 % sur la gamme de longueur d'ondes 439-700 nm.

Pour les échantillons calcinés sous argon, l'échantillon non dopé présente encore les meilleures performances d'atténuation de la lumière sur toute la gamme de longueurs d'onde analysée. Cela signifie qu'il est également le moins transparent dans le visible. L'échantillon dopé à 10 % reste le plus transparent dans le visible.

La diminution de l'absorbance globalement observée pour les échantillons dopés peut en partie s'expliquer par les différences de tailles de cristallites, estimées par DRX. Cependant, le facteur taille ne semble pas être l'unique explication. En effet, une fois la contribution de la diffusion Rayleigh soustraite (cf. figures IV.23 et IV.24), des différences subsistent. Cela signifie que le mécanisme d'absorption du CeO_2 , lié à sa structure électronique, est modifié.

Effet de l'atmosphère de calcination

Le coefficient d'extinction molaire maximal est obtenu pour l'échantillon non dopé calciné sous argon. Le tableau IV.11 montre que l'atmosphère de calcination affecte les valeurs des coefficients d'extinction molaire pour un même taux de dopage. Pour autant, les résultats obtenus ne nous permettent pas d'établir une tendance claire. Plusieurs phénomènes peuvent expliquer les variations observées. D'abord, les tailles des cristallites pour un même de taux de dopage varient en fonction de l'atmosphère de calcination. L'intensité de diffusion

est donc modifiée. Cependant, cette variation de taille est très faible (2 nm au plus) et les tailles de cristallites les plus élevées n'aboutissent pas systématiquement aux coefficients d'extinction les plus élevés. On peut également supposer que l'atmosphère de calcination influe sur le taux d'ions Ce^{3+} , donc sur l'intensité du phénomène d'absorption dans les UVB et UVA. Les résultats de XPS n'ont pas permis d'établir une nette différence en ce qui concerne le rapport $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ entre les échantillons calcinés sous air et ceux calcinés sous argon. De plus, il n'est pas exclu que d'autres facteurs influent sur l'intensité d'absorption du CeO_2 , rendant les variations d'absorbance observées difficiles à interpréter.

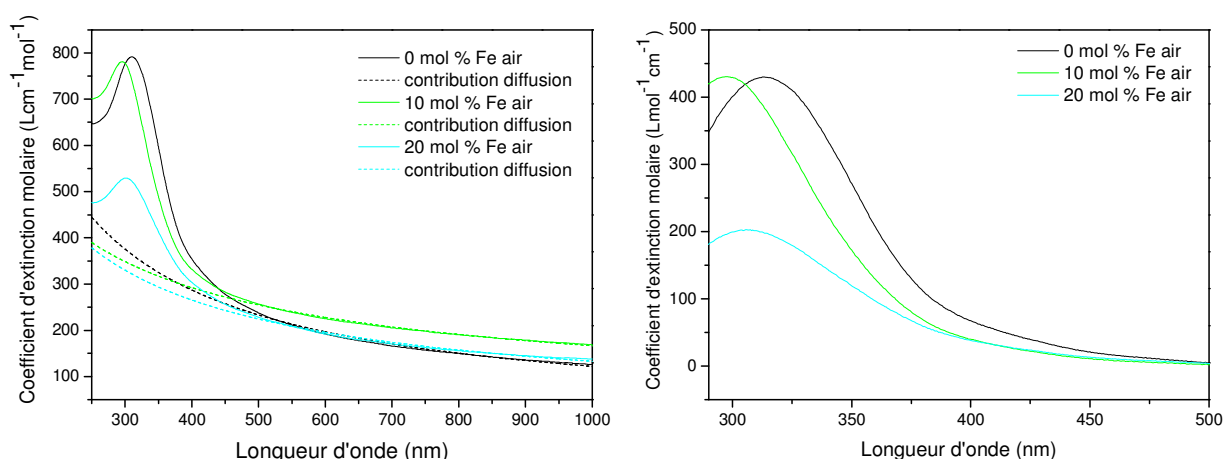


Figure IV.23 : Coefficients d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons de CeO_2 pur et dopé à 10 et 20 % au fer calcinés sous air et estimation de la contribution de la diffusion Rayleigh (gauche). Coefficients d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde des mêmes échantillons après soustraction de la contribution de la diffusion Rayleigh (droite).

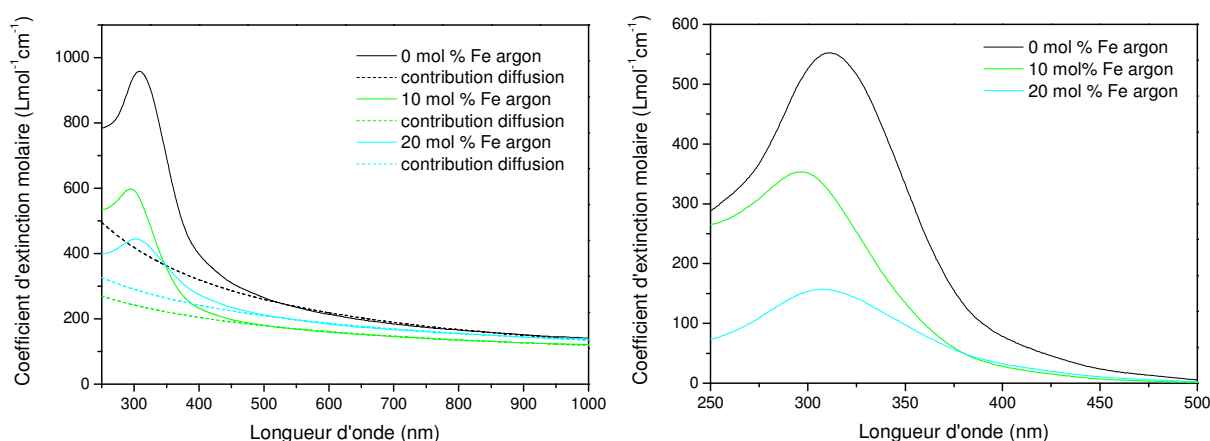


Figure IV.24 : Coefficients d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons de CeO_2 pur et dopé à 10 et 20 % au fer calcinés sous argon et estimation de la contribution de la diffusion Rayleigh (gauche). Coefficients d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde des mêmes échantillons après soustraction de la contribution de la diffusion Rayleigh (droite).

Taux de dopage en fer (%) et atmosphère de calcination	λ_{max} (nm)	ϵ_{max} (mol.L ⁻¹ .cm ⁻¹)
0 air	309 - 311.5	792
0 argon	307.5 - 309	958
10 air	295.5 - 296	781
10 argon	294	598
20 air	299 - 303.5	529
20 argon	301.5 - 304	445

Tableau IV.11 : Longueurs d'onde d'atténuation maximales et coefficients d'extinction molaire correspondants des échantillons purs et dopés au fer pour les 2 atmosphères de calcination.

Calculs des énergies de bande interdite

De manière similaire au chapitre III, les bandes interdites ont été déterminées selon deux méthodes. La première méthode consiste à calculer les coefficients d'absorption directement à partir des spectres d'absorption obtenus. La seconde méthode consiste à estimer puis à soustraire les fonds de diffusion aux spectres d'absorption expérimentaux, avant de calculer les coefficients d'absorption. Le tableau IV.12 présente les valeurs de bandes interdites obtenues à partir des spectres d'absorption pour les deux méthodes d'évaluation.

Influence du traitement des spectres sur les résultats

Les valeurs obtenues lorsque le fond de diffusion est soustrait sont toutes plus élevées que les valeurs obtenues lorsque le spectre n'est pas traité. Ce phénomène a déjà été observé pour les échantillons dopés au calcium (cf. chapitre III). La surestimation de la contribution de l'absorption à l'atténuation de la lumière, donc du coefficient d'absorption entraîne une sous-estimation de la valeur de la bande interdite. Cette sous-estimation est comprise entre 0,15 et 0,8 eV et 0,27 et 0,39 eV respectivement pour les échantillons monophasés et biphasés. Malgré l'écart obtenu selon la méthode employée, les tendances de l'évolution des bandes interdites en fonction du taux de dopage sont similaires. Les valeurs obtenues pour les échantillons non dopés lorsque le spectre n'est pas traité sont proches de la valeur de bande interdite théorique du CeO₂ massif (3,2 eV). Nous considérons par la suite les valeurs obtenues lorsque le fond de diffusion est soustrait car elles semblent plus cohérentes avec les valeurs publiées (obtenues selon la même méthode optique) pour des tailles similaires.

Influence du dopage

Une augmentation de la valeur de la bande interdite de 0,18 eV est observée pour les échantillons dopés à 10 % par rapport aux échantillons non dopés pour les deux atmosphères de calcination. Ceci est en accord avec le décalage des spectres d'absorption vers le bleu. Une diminution de la valeur de bande interdite de 0,16 eV et 0,22 eV respectivement pour les échantillons calcinés sous air et sous argon est ensuite observée entre 10 % et 20 % de taux de dopage en fer.

Si l'effet du confinement quantique peut en partie expliquer les variations observées, il semble que d'autres facteurs soient à considérer. En effet, l'augmentation de la valeur de bande interdite lorsque les tailles de particule passent de 20 nm à 10 nm environ (cas présent pour le dopage au fer) est bien inférieure à 0,18 eV, selon le modèle du confinement quantique [26]. D'autre part, la diminution de taille observée entre 10 et 20 % de taux de dopage semble incohérente avec celle de la bande interdite.

L'augmentation de la bande interdite de 5,3 % environ entre 0 et 10 % de taux de dopage peut être reliée à l'augmentation du rapport Ce³⁺/Ce⁴⁺, observée par XPS. Ce rapport croît de 12,8 % et 2,7 % respectivement pour les échantillons calcinés sous air et sous argon selon les estimations réalisées. Une diminution du rapport Ce³⁺/Ce⁴⁺ a ensuite été observée entre 10 et 20 % de taux de dopage en fer, ce qui semble cohérent avec les diminutions de bandes interdites observées. Notons toutefois que les variations observées en XPS sont bien supérieures à celles des bandes interdites entre 10 et 20 % de taux de dopage.

L'étude des variations des bandes interdites selon l'atmosphère de calcination semble, quant à elle, plus délicate en raison du faible écart existant entre les valeurs.

Taux de dopage en fer (%) et atmosphère de calcination	Bande interdite mesurée sans soustraction du fond de diffusion (eV)	Bande interdite mesurée avec soustraction du fond de diffusion (eV)	Différence de bande interdite entre les deux méthodes (eV)
0 air	3,23	3,39	0,16
0 argon	3,26	3,41	0,15
10 air	3,39	3,57	0,18
10 argon	3,41	3,59	0,18
20 air	3,14	3,41	0,27
20 argon	3,08	3,37	0,29
30 air	2,95	3,34	0,39
30 argon	3,02	3,35	0,33

Tableau IV.12 : Bandes interdites expérimentales calculées à partir des spectres d'absorbance traités ou non des échantillons purs et dopés au fer pour les 2 atmosphères de calcination.

II.3.8 Tests d'activité photocatalytique

L'activité photocatalytique des échantillons de CeO_2 dopé à 20 % au fer calcinés sous air et argon a été étudiée (cf. figure IV.25). L'étude d'adsorption réalisée au préalable montre que les molécules de bleu de méthylène ne se fixent pas aux échantillons. Après 2 h d'irradiation UV, les concentrations relatives respectives en bleu de méthylène sont de 97,1 % et 98,5 % pour les échantillons calcinés sous air et sous argon. Ces valeurs sont supérieures à celle obtenue avec l'échantillon de CeO_2 commercial (96 %, cf. paragraphe I.2.6 du chapitre III). L'atmosphère de calcination ne semble pas affecter les résultats de manière significative. D'autre part, ces résultats semblent indiquer que le dopage au fer n'exalte pas l'activité photocatalytique du CeO_2 pur. Cette absence d'activité photocatalytique peut être liée à la présence de lacunes en oxygène dues à la fois au dopage et à la faible taille des cristallites. Ces lacunes favoriseraient la recombinaison des paires électrons-trous formées lors du processus d'absorption d'un photon UV [11,27]. Ainsi, Zholobak *et al.* [27] ont-ils récemment mis en évidence une décroissance de l'activité photocatalytique de nanoparticules de CeO_2 avec la taille des particules diminuant.

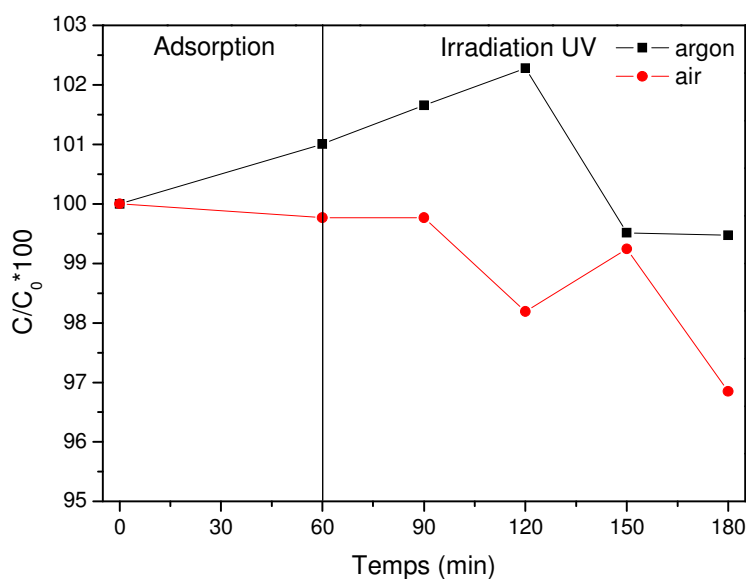


Figure IV.25 : Evolution du rapport $C/C_0 \cdot 100$ en fonction du temps. C représente la concentration du mélange réactionnel en bleu de méthylène au temps t . L'irradiation du mélange réactionnel par des UV a lieu à partir de $t = 60$ min.

II.3.9 Tests SPF/FP-UVA *in vitro*

Parmi les taux de dopage au fer testés, seul celui de 10 % mène à la formation d'échantillon sans phase secondaire. L'échantillon de CeO_2 dopé à 10 % au fer et calciné sous air a donc été incorporé en émulsion en tant que seul composé actif afin de déterminer *in vitro* les valeurs de SPF et FP-UVA. L'évolution des facteurs de protection en fonction de la concentration massique en émulsion est présentée figure IV.26. Les facteurs de protection SPF et FP-UVA évoluent de manière linéaire avec la concentration massique de l'échantillon en émulsion. Ce phénomène a déjà été observé pour l'échantillon de CeO_2 commercial au chapitre précédent. Pour une concentration massique de 10 % en émulsion, les valeurs moyennes de SPF et FP-UVA sont respectivement de $1,71 \pm 0,04$ et $1,67 \pm 0,05$. Les tests de photostabilité montrent que cet échantillon est très photostable, particulièrement dans le domaine des UVA (cf. tableau IV.13). Cependant, les valeurs de SPF et FP-UVA obtenues sont plus faibles que celles obtenues avec le ZnO (Z-Cote Max[®], BASF) à concentration massique identique en émulsion ($\text{SPF} = 3,33 \pm 0,38$ et $\text{FP-UVA} = 3,04 \pm 0,32$). Elles sont également inférieures aux valeurs obtenues avec les échantillons de CeO_2 pur et dopé à 10 % au calcium préparés par co-précipitation (valeurs présentées au chapitre précédent).

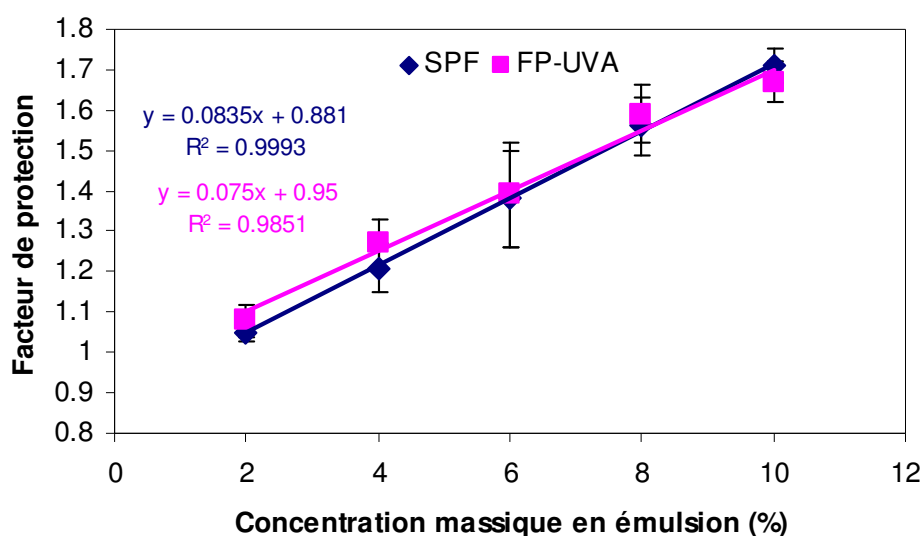


Figure IV.26 : Evolution du SPF et du FP-UVA en fonction de la concentration massique de CeO_2 dopé au fer en émulsion.

	SPF₀ ± écart-type	SPF_{2h} ± écart-type	Perte d'efficacité (SPF)	FP-UVA₀ ± écart-type	FP- UVA_{2h} ± écart-type	Perte d'efficacité (UVA)
$\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{2-y}$ (air)	1,71 ± 0,04	1,67 ± 0,04	2,34 %	1,67 ± 0,05	1,67 ± 0,05	0,00 %

Tableau IV.13 : Photostabilité de l'échantillon de CeO_2 dopé à 10 % en fer et calciné sous air incorporé en émulsion à une concentration massique de 10 %.

Conclusion générale du chapitre IV

Des nanoparticules de CeO_2 dopé au fer ont été synthétisées par la méthode de la co-précipitation pour une application potentielle en tant que filtre UV inorganique pigmenté. La couleur de l'échantillon peut être ajustée selon le taux de dopage en fer.

Les effets du taux de dopage en fer ainsi que de l'atmosphère de calcination sur la structure et les propriétés optiques du CeO_2 ont été étudiés. La limite de solubilité du fer au sein de la maille de CeO_2 se trouve entre 10 et 20 % de taux de dopage en fer. Cette limite de solubilité semble dépendre de l'atmosphère de calcination.

Plusieurs résultats semblent indiquer que l'insertion du fer au sein de la maille est génératrice de lacunes en oxygène. La solution solide formée entre le CeO_2 et le fer serait donc de type substitutionnelle.

Le dopage au fer modifie les spectres d'absorption UV-visible en termes de position et d'intensité. Notamment, un décalage des spectres vers les courtes longueurs d'onde a été observé. Deux explications ont été proposées : l'effet du confinement quantique ainsi qu'une modification du rapport de concentrations $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, relative au dopage en fer et à la décroissance en taille des particules.

L'activité photocatalytique et les performances anti-solaires d'échantillons dopés au fer ont été testées. Quelle que soit l'atmosphère de calcination, les échantillons de CeO_2 dopé à 20 % au fer ne présentent pas d'activité photocatalytique significative. Malgré une excellente photostabilité dans les domaines de l'UVB et de l'UVA, les performances anti-solaires de l'échantillon dopé à 10 % au fer et calciné sous air incorporé seul en émulsion sont faibles. Rappelons d'une part que les performances du ZnO seul en émulsion à concentration massique identique sont également assez faibles. D'autre part, associé à d'autres filtres UV (TiO_2 , anisotriazine), le CeO_2 dopé à 10 % au calcium présentait des résultats intéressants, malgré des performances faibles en tant qu'unique composé actif en émulsion. Dans ce cadre, des associations de l'échantillon dopé à 10 % en fer avec d'autres filtres UV sont à envisager.

Références

- [1] Z. Tianshu, P. Hing, H. Huang, J. Kilner. Journal of Materials Processing Technology 113 (2001) 463-468.
- [2] T. Zhang, P. Hing, H. Huang, J. Kilner. Journal of the European Ceramic Society 21 (2001) 2221-2228.
- [3] T. S. Zhang, J. Ma, L.B. Kong, Z. Q. Zeng, P. Hing, J. A. Kilner. Materials Science and Engineering B 103 (2003) 177-183.
- [4] G. Neri, A. Bonavita, , G. Rizzo, S. Galvagno, S. Capone, P. Siciliano. Sensors and Actuators B 111-112 (2005) 78-83.
- [5] Q-Y. Wen, H-W. Zhang, Q-H. Yang, S. Li, D-G. Xu, J-Q. Yao. Chinese Physics Letters 26 (2009) 047803 - 1-4.
- [6] B. Matovic, Z. Dohcevic-Mitrovic, M. Radovic, Z. Brankovic, G. Brankovic, S. Boskovic, Z. V. Popovic. Journal of Power Sources 193 (2009) 146-149.
- [7] M. Radović, Z. Dohčević-Mitrović, N. Paunović, M. Šćepanović, B. Matović, Z.V. Popović. Acta Physica polonica A 116 (2009) 84-87.
- [8] Z. D. Dohčević-Mitrović, N. Paunović, M. Radović, Z. V. Popović, B. Matović, B. Cekić, V. Ivanovski, Applied Physics Letters 96 (2010) 203104.
- [9] P. C. A. Brito, D. A. A. Santos, J. G. S. Duque, M. A. Macêdo, Physica B 405 (2010) 1821-1825.
- [10] A. S. Reddy, C-Y. Chen, C-C Chen, S-H. Chien, C-J. Lin, K-H. Lin, C-L. Chen, S-C. Chang. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 318 (2010) 60-67.
- [11] S. Yabe, T. Sato. Journal of Solid State Chemistry 171 (2003) 7-11.
- [12] M. J. Godinho, R. F. Gonçalves, L. P. S Santos, J. A. Varela, E. Longo, E. R. Leite. Materials Letters 61 (2007) 1904-1907.
- [13] Y. Wei, G. Wang, M. Li, C. Wang, B. Fang. Microchimica Acta 158 (2007) 269-274.
- [14] R. Li, S. Yabe, M. Yamashita, S. Momose, S. Yoshida, S. Yin, T. Sato. Solid State Ionics 151 (2002) 235-241.
- [15] G. Gouadec, P. Colomban, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 53 (2007) 1-56.
- [16] J. E. Spanier, R. D. Robinson, F. Zhang, S-W. Chan, I. P. Herman. Physical Review B 64 (2001) 245407-1 – 245407-8.
- [17] F. J. Owens, J. Orosz 138 (2006) 95-98.
- [18] M. A. Legodi, D. de Waal. Dyes and Pigments 74 (2007) 161-168.

- [19] J. R. McBride, K. C. Hass, B. D. Poindexter, W. H. Weber, *Journal of Applied Physics*. 76 (1994) 2435.
- [20] W. H. Weber, K. C. Hass, J. R. McBride, *Physical Review B* 48 (1993) 178.
- [21] S. Wang, Z. Qiao, W. Wang, Y. Qian. *Journal of Alloys and Compounds* 305 (2000) 121-124.
- [22] E. Bêche, P. Charvin, D. Perarnau, S. Abanades, G. Flamant. *Surface and Interface Analysis* 40 (2008) 264-267.
- [23] J. P. Holgado, R. Alvarez, G. Munuera. *Applied Surface Science* 161 (2000) 301-315.
- [24] H. Ohno, A. Iwaze, D. Matsumura, Y. Nishihata, J. Misuki, N. Ishikawa, Y. Baba, N. Hirao, T. Sonoda, M. Kinoshita. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 266 (2008) 3013-3017.
- [25] J. Lian, X. Duan, J. Ma, P. Peng, T. Kim, W. Zheng. *ACS Nano* 3 (2009) 3749-3761.
- [26] V K. Ivanov, A B. Shcherbakov, A V. Usatenko. *Russian Chemical Reviews* 78 (2009) 855-871.
- [27] N. M. Zholobak, V. K. Ivanov, A. B. Shcherbakov, A. S. Shaporev, O. S. Polezhaeva, A. Y. Baranchikov, N. Y. Spivak, Y. D. Tretyakov. *Journal of Photochemistry and Photobiology B* 102(2011) 32-38.

*Chapitre V : Synthèse et caractérisation de
nanoparticules d'oxydes de fer comme potentiels
filtres UV inorganiques*

Sommaire du chapitre V

I. Etude préliminaire du potentiel anti-solaire de l'hématite.....	168
I.1 Synthèse d'hématite par co-précipitation à partir de chlorure de fer (II) et (III)	168
I.2 Diffraction des rayons X.....	169
I. 3 Performances des échantillons en émulsion solaire.....	170
I.3.1 Détermination des SPF et FP-UVA	170
I.3.2 Photostabilité.....	171
II. Synthèse et caractérisation d'hématite à partir de sulfate de fer (III) : influence de la taille des particules sur les propriétés optiques	171
II.1 Elaboration.....	171
II.2 Analyse thermique de l'échantillon précurseur.....	173
II.3 Diffraction des rayons X et mesure de surfaces spécifiques	174
II.4 Microscopies électroniques	177
II.4.1 Microscopie électronique à balayage à émission de champ	177
II.4.2 Microscopie électronique en transmission	178
II.5 Spectroscopie de diffusion Raman.....	179
II.6 Spectroscopie d'absorption UV-visible	180
II.7 Tests SPF et FP-UVA in vitro : performances anti-solaires en émulsion.....	183
II.7.1 Détermination des SPF et FP-UVA.....	183
II.7.2 Photostabilité et résistance à l'eau.....	184
Conclusion.....	185
Références	187

La première partie de ce chapitre est une étude préliminaire concernant le potentiel anti-solaire de l'hématite, synthétisée par co-précipitation, et incorporée seule en émulsion.

La seconde partie de ce chapitre se propose d'optimiser la synthèse d'hématite puis d'étudier l'influence de la température de calcination du précurseur sur ses propriétés optiques. Dans ce cadre, des caractérisations intermédiaires par microscopie électronique et spectroscopie de diffusion Raman ont été employées afin d'analyser l'effet de la température de calcination sur la structure des composés synthétisés. Les performances anti-solaires, déterminées *in vitro*, d'une association du filtre inorganique TiO₂ à de l'hématite, sont ensuite présentées.

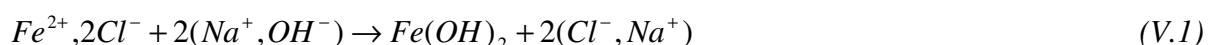
I. Etude préliminaire du potentiel anti-solaire de l'hématite

I.1 Synthèse d'hématite par co-précipitation à partir de chlorure de fer (II) et (III)

Afin d'étudier le potentiel anti-solaire de l'oxyde de fer, deux synthèses préliminaires ont été réalisées à partir de chlorures de fer. L'influence de la valence du fer (+ II ou + III) au sein du réactif initial sur le composé final a été étudiée.

Synthèse à partir de chlorure de fer (II) dihydraté (FeCl₂·2H₂O)

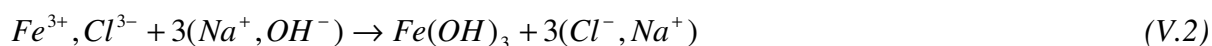
Sous agitation magnétique, une solution de chlorure de fer (II) de concentration 1,8 mol/L a été mélangée à une solution de soude concentrée à 4,0 mol/L. Ce mélange a mené à la formation instantanée d'un précipité d'hydroxyde de fer (II) de couleur verte virant par la suite au brun selon la réaction (V.1).



Le précipité a ensuite été filtré, rincé à l'eau distillée, séché à l'air libre pendant deux jours puis dans une étuve à 90 °C pendant 6 h avant d'être traité thermiquement au four à 600 °C pendant 6 h. Une poudre de couleur rouille est finalement obtenue.

Synthèse à partir de chlorure de fer (III)

Sous agitation magnétique, une solution de chlorure de fer (III) de concentration 1,3 mol/L a été mélangée à une solution de soude concentrée à 4,0 mol/L. Ce mélange a mené à la formation instantanée d'un précipité d'hydroxyde de fer (III) de couleur marron selon la réaction (V.2).



Le précipité a ensuite subi les mêmes traitements que celui obtenu à partir de chlorure de fer (II). Une poudre de couleur rouille est finalement obtenue.

I.2 Diffraction des rayons X

La structure cristalline des composés obtenus a été étudiée par DRX. Les diffractogrammes des rayons X (cf. figure V.1) montrent que les deux protocoles de synthèse ont mené à la formation d'hématite, malgré l'utilisation de réactifs différents. Des pics de diffraction de la phase NaCl sont également observés, en plus de ceux de l'hématite, sur les deux diffractogrammes. Cette phase d'impureté semble être issue de la synthèse (cf. réactions (V.1) et (V.2)). Notons que la concentration de cette phase au sein des échantillons est différente pour les deux échantillons. Dans le cas de la synthèse à partir de chlorure de fer (III), les intensités des pics (200) et (220) du NaCl situés à $31,7^\circ$ (2 theta) et $45,5^\circ$ (2 theta) sont supérieures à celle du pic le plus intense de la phase hématite (104). Dans le cas de la synthèse à partir de chlorure de fer (II), ces pics sont très peu intenses devant le pic le plus intense de la phase hématite.

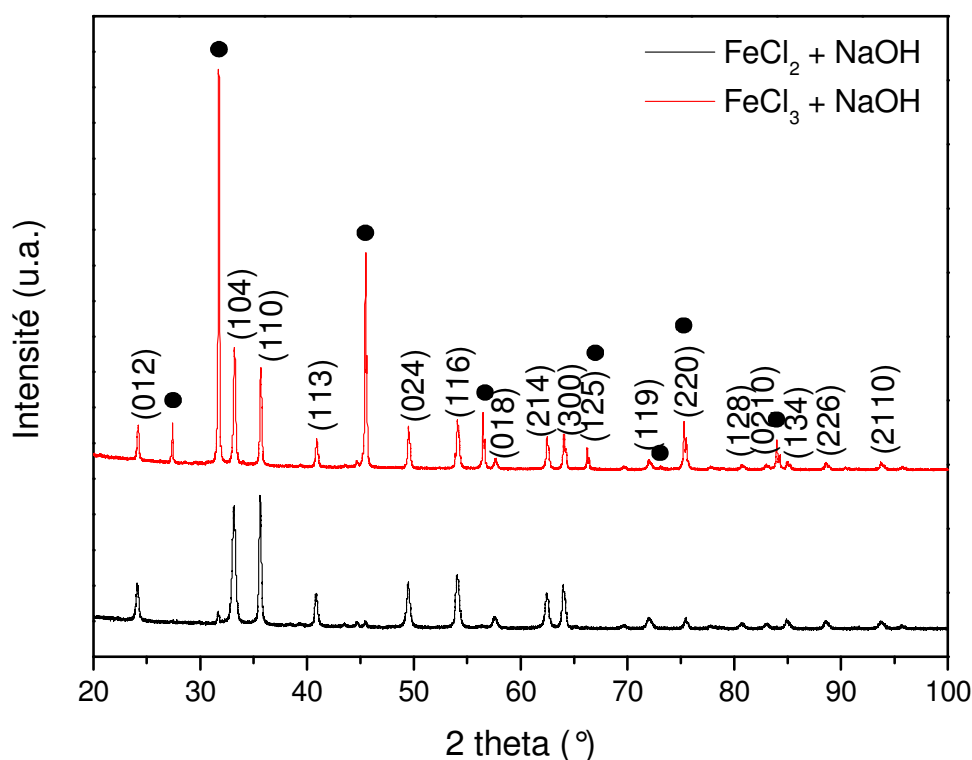


Figure V.1 : Diffractogrammes des rayons X des échantillons d'hématite synthétisés à partir de chlorures de fer (II) et (III). Les ronds noirs indiquent la présence de pics de diffraction de la phase NaCl.

I. 3 Performances des échantillons en émulsion solaire

I.3.1 Détermination des SPF et FP-UVA

Les deux échantillons synthétisés ont été incorporés en émulsion à une concentration massique de 10 % afin de déterminer *in vitro* leurs performances anti-solaires. Les résultats sont présentés dans le tableau V.1.

L'échantillon d'hématite synthétisé à partir de chlorure de fer (II) présente des résultats particulièrement intéressants. En effet, les valeurs de SPF et FP-UVA obtenues avec ce composé sont supérieures à celles obtenues avec du ZnO (Z-Cote Max[®]) à concentration massique identique en émulsion (SPF = $3,33 \pm 0,38$ et FP-UVA = $3,04 \pm 0,32$). De plus, l'émulsion est conforme en termes de longueur d'onde critique et de ratio SPF/FP-UVA. Ces premiers résultats confirment le potentiel de l'hématite comme filtre UV inorganique. Suffisamment dosé, ce composé pourrait être utilisé comme unique composé actif en émulsion et offrir un produit solaire de basse protection, selon la recommandation de la Commission Européenne relative aux produits de protection solaire. Ce composé est particulièrement intéressant pour son efficacité dans le domaine des UVA. Le ratio SPF/FP-UVA étant proche de 1, l'hématite pourrait appartenir à la famille des filtres UV à large spectre. Rappelons toutefois que le diffractogramme des rayons X de cet échantillon a révélé la présence d'une phase d'impureté de NaCl. On peut supposer que la présence de cette contamination, qui n'absorbe *a priori* pas dans l'UV, ait diminué les performances de l'échantillon. Cette hypothèse semble être confirmée par les performances photoprotectrices plutôt faibles obtenues avec l'échantillon synthétisé à partir de chlorure de fer (III). Les résultats de DRX montrent que cet échantillon possède plus de NaCl que l'échantillon synthétisé à partir de chlorure de fer (II). Les valeurs de SPF et de FP-UVA obtenues avec cet échantillon sont bien plus faibles.

	SPF $\pm$ écart-type	FP-UVA $\pm$ écart-type	Longueur d'onde critique (nm)	SPF/FP-UVA
Hématite (chlorure de fer II)	$9,21 \pm 1,40$	$8,81 \pm 1,32$	390	1,05
Hématite (chlorure de fer III)	$2,86 \pm 0,19$	$2,84 \pm 0,19$	390	1,01

Tableau V.1 : SPF moyens, FP-UVA moyens, longueurs d'onde critiques et ratios SPF/FP-UVA des échantillons d'hématite synthétisés à partir de chlorure de fer.

I.3.2 Photostabilité

Les résultats de photostabilité sont présentés dans le tableau V.2. Les deux échantillons sont particulièrement photostables dans les domaines des UVB et UVA puisqu'ils conservent bien plus de 90 % de leur efficacité après 2 h d'irradiation UV.

	SPF₀ ± écart-type	SPF_{2h} ± écart-type	Δ_{SPF}	FP-UVA₀ ± écart-type	FP-UVA_{2h} ± écart-type	Δ_{FP-UVA}
Hématite (chlorure de fer II)	9,21 ± 1,40	9,07 ± 1,12	1,52 %	8,81 ± 1,32	8,69 ± 0,60	1,36 %
Hématite (chlorure de fer III)	2,86 ± 0,19	3,01 ± 0,20	- 5,24 %	2,84 ± 0,19	2,98 ± 0,19	- 4,93 %

Tableau V.2 : Photostabilité des échantillons d'hématite.

II. Synthèse et caractérisation d'hématite à partir de sulfate de fer (III) : influence de la taille des particules sur les propriétés optiques

La première partie de ce chapitre a permis de mettre en évidence le potentiel de l'hématite comme filtre UV inorganique. Les résultats de SPF et FP-UVA *in vitro* semblent être fortement affectés par la pureté des échantillons. Dans ce cadre, la synthèse d'hématite à partir de chlorure de fer n'est pas optimale. Les ions chlorures sont particulièrement difficiles à éliminer, malgré les étapes de lavages, et forment des impuretés (NaCl dans notre cas) dans le composé final. Afin d'optimiser la pureté des échantillons synthétisés, le chlorure de fer a été remplacé par du sulfate de fer (III).

Les propriétés optiques des filtres UV inorganiques dépendant fortement de leur taille de particules, l'échantillon précurseur a été calciné à différentes températures afin d'obtenir des échantillons d'hématite de différentes granulométries.

II.1 Elaboration

Les caractéristiques des réactifs utilisés pour la synthèse d'hématite à partir de sulfate de fer sont présentées dans le tableau V.3.

Nom	Formule chimique	Fournisseur	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)
Sulfate ferrique	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Hopkin & Williams LTD	400	–
Hydroxyde de sodium	NaOH	Sigma Aldrich	40	≥ 98

Tableau V.3 : Caractéristiques des réactifs utilisés pour la synthèse des échantillons de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La pureté du sulfate ferrique n'est pas connue.

Plusieurs études s'accordent à dire que le mélange de sels ferriques ou ferreux avec une solution alcaline mène à la formation de particules de goethite, de formule $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ [1]. L'hématite serait ensuite obtenue par déshydratation et réarrangement de la goethite [2-4]. La température nécessaire à cette transformation serait comprise entre 200 et 400 °C. Dans le cadre de notre étude, le précurseur obtenu suite au mélange d'une solution de sulfate de fer (III) à une solution d'hydroxyde de sodium a été calciné à trois températures : 300 °C, 400 °C et 500 °C pendant une durée fixée à 4 h. Les différentes étapes de la synthèse sont présentées figure V.2.

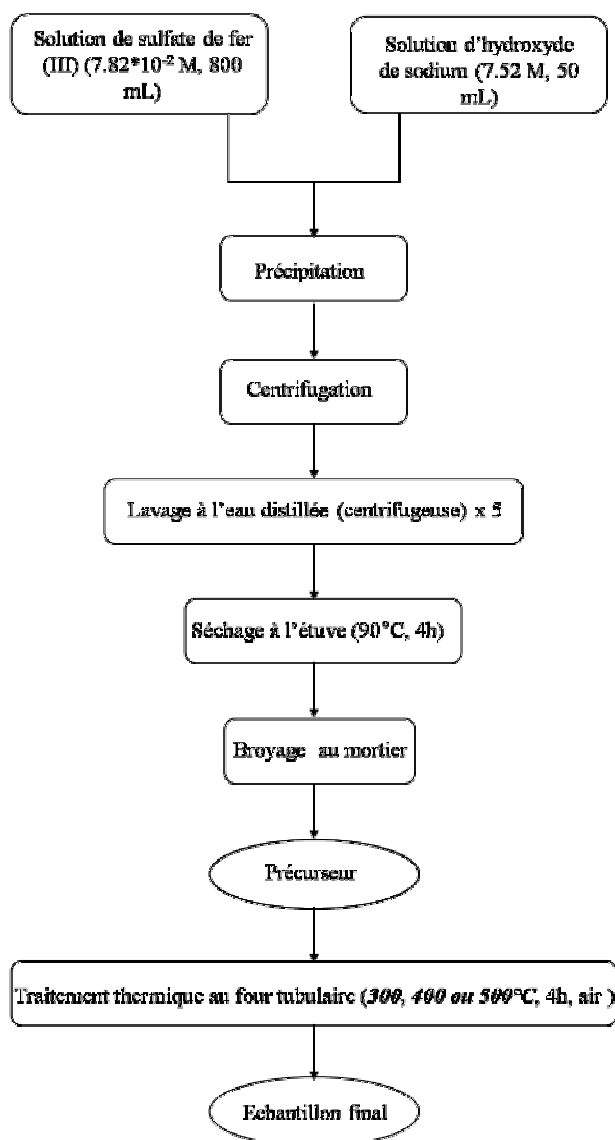


Figure V.2 : Schéma des différentes étapes de la synthèse des échantillons de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à partir de sulfate de fer.

Après broyage au mortier, le précurseur obtenu (non traité thermiquement) était de couleur « brune ». Les échantillons finaux sont de couleur « rouge ».

II.2 Analyse thermique de l'échantillon précurseur

L'état de décomposition de l'échantillon précurseur a été étudié par analyse thermique. La courbe d'analyse thermogravimétrique obtenue est présentée figure V.3. La perte de masse totale entre 32°C et 1000°C est de 32,9 %. La courbe d'analyse thermogravimétrique peut être décomposée en deux parties :

- entre 32°C et 80°C environ, la vitesse de perte de masse est élevée et quasi constante. La perte de masse est de 20 % environ. En supposant que le précurseur ne contient pas

d'humidité, cette perte de masse pourrait être attribuée à la décomposition de l'hydroxyde de fer (III) en goethite ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) [1] selon la réaction (V.3).



La perte de masse théorique associée à cette réaction de décomposition est de 25 %.

- A partir de 80 °C environ, la vitesse de perte de masse décroît et devient quasiment nulle à une température de 475 °C environ. La perte de masse dans cet intervalle de température est de 13 % environ et pourrait être attribuée à la décomposition de la goethite en hématite selon la réaction (V.4).



La perte de masse associée à cette réaction de décomposition est de 10 %. La perte de masse totale observée expérimentalement de 32,9 % est donc proche de la perte de masse théorique totale associée à la décomposition de l'hydroxyde de fer (III) en hématite (35 %).

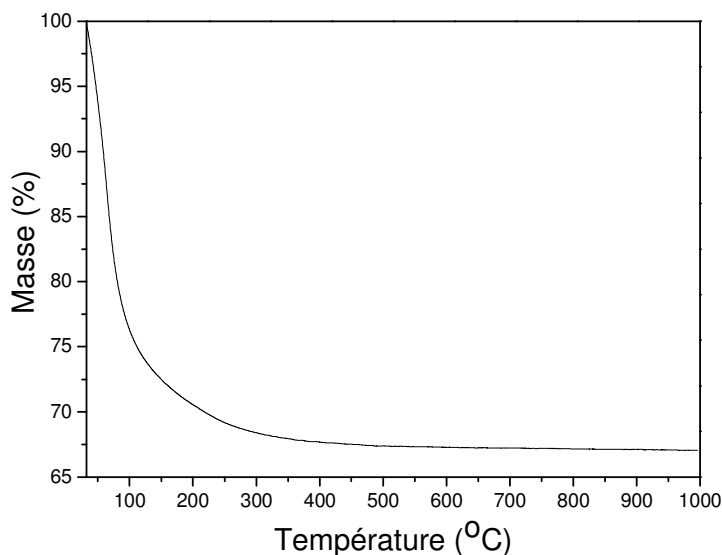


Figure V.3 : Courbes d'analyse thermogravimétrique de l'échantillon précurseur obtenue sous argon avec une vitesse de montée en température de 5 °/min.

II.3 Diffraction des rayons X et mesure de surfaces spécifiques

Les diffractogrammes des rayons X des échantillons précurseur et calcinés à 300 °C, 400 °C et 500 °C sont présentés figure V.4. L'absence de pics de diffraction sur le diffractogramme des rayons X de l'échantillon précurseur indique que ce dernier se trouve dans un état amorphe. D'après les conditions de synthèse, deux composés étaient prévisibles pour l'échantillon précurseur : l'hydroxyde de fer (III) ou bien la goethite $\alpha\text{-FeO(OH)}$, une forme déshydratée de l'hydroxyde de fer (III). La perte de masse mesurée par analyse

thermogravimétrique de l'échantillon précurseur est supérieure à celle attribuée à la déshydratation de la goethite en hématite. L'hydroxyde de fer (III) pouvant se trouver à l'état amorphe [5] ou cristallin, nous pouvons supposer que notre précurseur est une forme amorphe de l'hydroxyde de fer (III).

Les diffractogrammes des rayons X des échantillons calcinés présentent en revanche des pics fins indiquant que les échantillons se trouvent bien sous une forme cristallisée. L'ensemble des pics des trois échantillons est attribuable à la phase hématite (fiche JCPDS n° 13-0534). Une température de calcination de 300 °C semble donc suffisante pour l'obtention d'hématite. Les paramètres de maille estimés à partir de la formule de Bragg (cf. formule (II.1) du chapitre II) ainsi que la formule (V.5), valable pour une structure rhomboédrique, sont présentés dans le tableau V.4.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3a^2}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2} \quad (V.5)$$

où h, k et l sont les indices de Miller et d la distance inter-réticulaire.

Les paramètres de maille sont en accord avec ceux rapportés dans la fiche standard n° 13-0534 (a = 0,5031 nm et b = 1,3737 nm).

Les tailles moyennes de cristallites des trois échantillons ont été estimées par la formule de Scherrer. Elles sont respectivement de 41, 56 et 91 nm pour les échantillons calcinés à 300, 400 et 500 °C. Cette augmentation de taille avec la température suggère un phénomène de coalescence des cristallites. Parallèlement, une diminution de la surface spécifique est observée (cf. figure V.5).

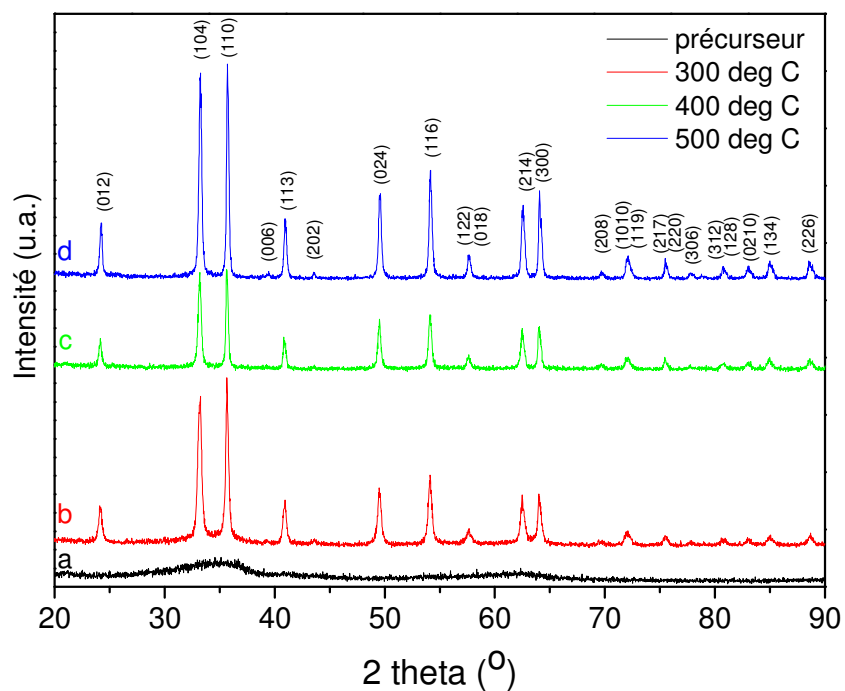


Figure V.4 : Diffractogrammes des rayons X du précurseur et des échantillons obtenus à 300, 400 et 500 °C ($\text{pas} = 0,02^\circ$; $\text{vitesse} = 1^\circ/\text{min}$).

	300 °C	400 °C	500 °C	Fiche standard n° 13-0534
a (nm)	0,5030(4)	0,5031(2)	0,5023(4)	0,5031
c (nm)	1,37(4)	1,374(6)	1,372(1)	1,3737

Tableau V.4 : Paramètres de maille des échantillons d'hématite obtenus à différentes températures, calculés à partir de la formule de Bragg et de la formule (V.5).

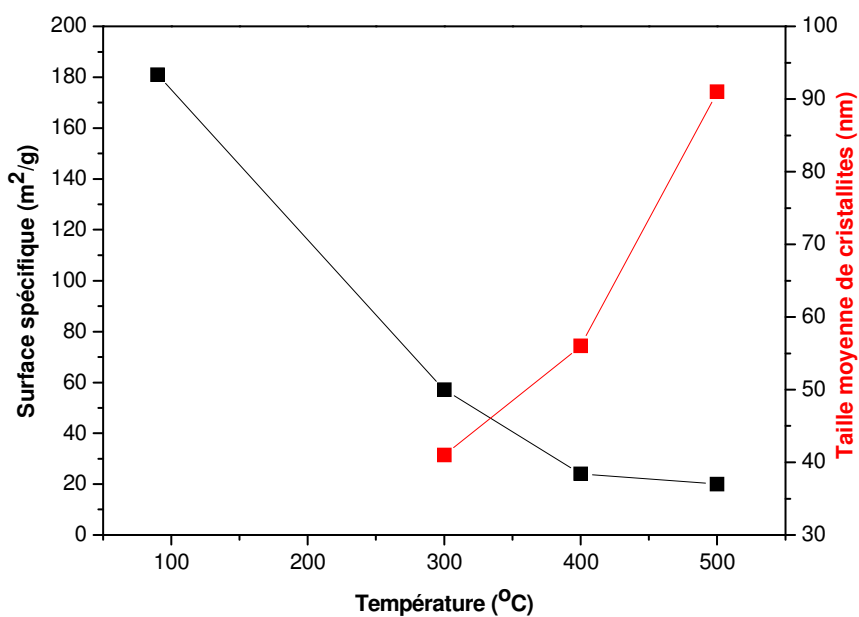


Figure V.5 : Surfaces spécifiques et tailles moyennes de cristallites en fonction de la température. La surface spécifique à la température de 90 °C correspond à celle du précurseur.

II.4 Microscopies électroniques

II.4.1 Microscopie électronique à balayage à émission de champ

L'effet de la température de calcination sur la taille et la forme des particules a été étudié par microscopie électronique à balayage à émission de champ. Les images obtenues sont présentées figure V.6. Une augmentation de la taille des particules est observée lorsque la température de calcination augmente, et de manière plus prononcée entre 300 °C et 400 °C. Ceci est en accord avec l'augmentation de la taille moyenne des cristallites calculée par DRX. Des mesures de taille ont été réalisées pour les échantillons synthétisés à 400 °C et 500 °C sur une population d'une soixantaine de particules (les faibles tailles de particules associées à l'échantillon calciné à 300 °C n'ont pas permis la réalisation de mesures quantitatives pour cet échantillon). Les tailles moyennes respectives obtenues sont de $71 \text{ nm} \pm 24 \text{ nm}$ et de $84 \pm 35 \text{ nm}$ pour les échantillons calcinés à 400 °C et 500 °C. L'échantillon synthétisé à 300 °C semble être le plus homogène en ce qui concerne la forme des particules. Les échantillons synthétisés à 400 °C et 500 °C semblent plus hétérogènes, avec des morphologies allant de la sphère au bâtonnet.

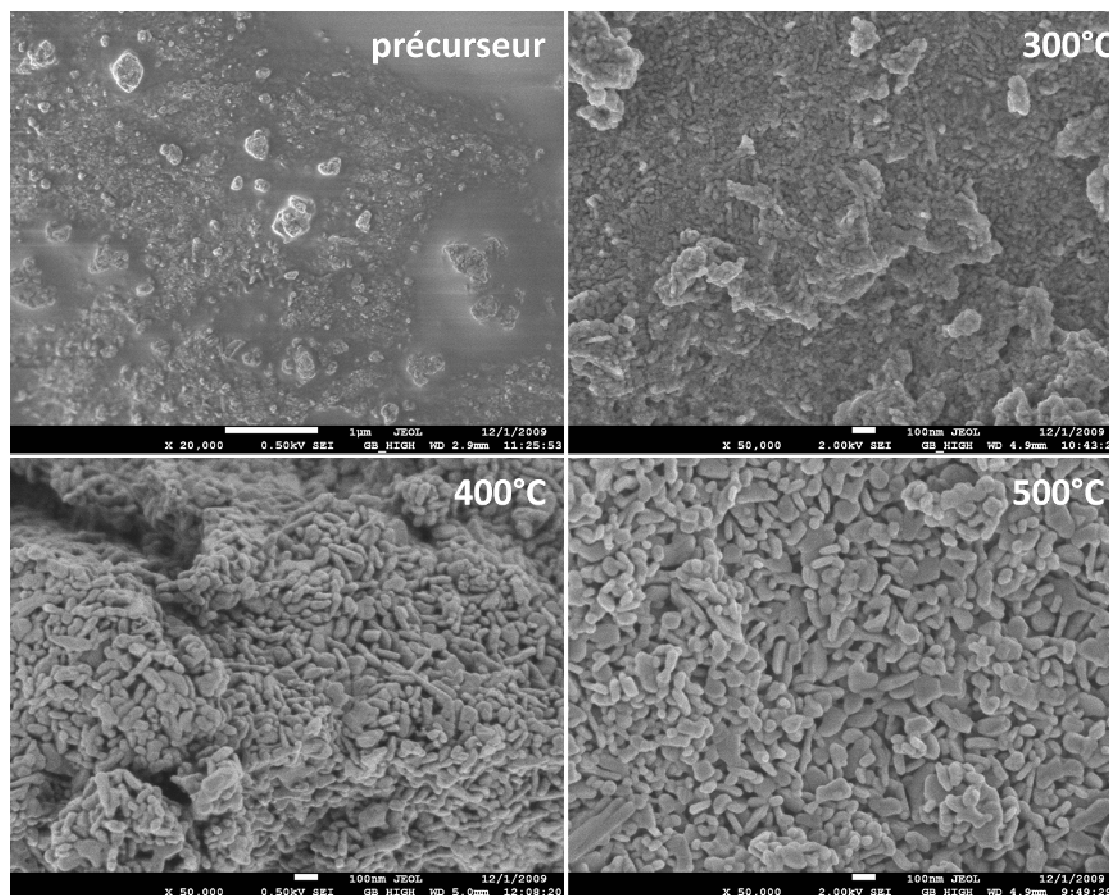


Figure V.6 : Images MEB (émission par effet de champ) de l'échantillon précurseur et des échantillons calcinés à 300 °C, 400 °C et 500 °C.

II.4.2 Microscopie électronique en transmission

L'étude de la morphologie des grains des échantillons calcinés a été approfondie par MET. Des images MET en mode classique des échantillons calcinés à 400 °C et 500 °C sont présentées figure V.7. Pour les deux échantillons, une forte agglomération des grains est observée. L'hétérogénéité en forme des échantillons calcinés à 400 et 500 °C, notée suite aux caractérisations par MEB, est confirmée. Les particules allongées observées en MEB semblent en fait correspondre à des grains de forme hexagonale allongée (cf. figure V.8). Cette morphologie pourrait provenir de la goethite. De système orthorhombique, les cristaux de cet oxyde hydraté croissent selon l'axe z pour former des aiguilles ou des prismes allongés. Les grains d'hématite semblent conserver cette morphologie.

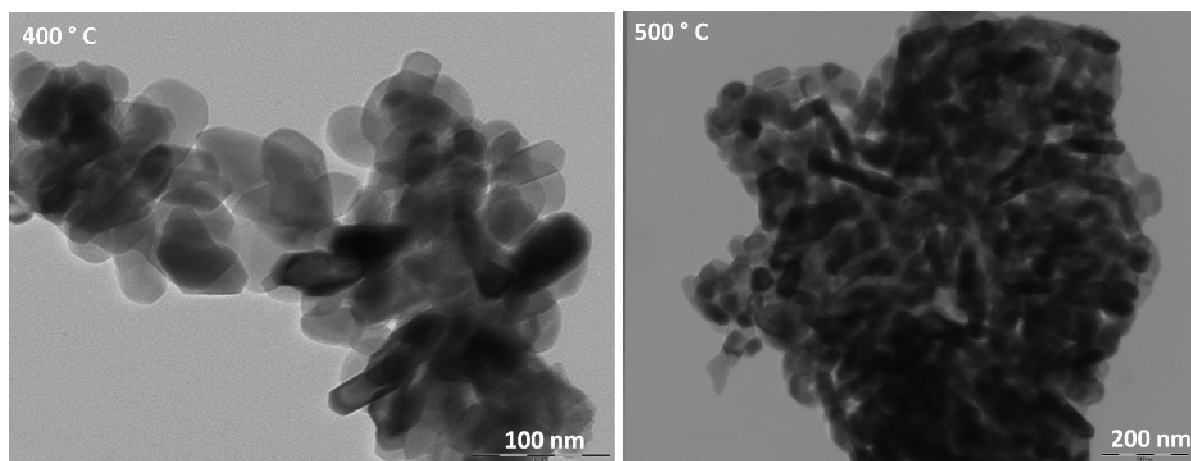


Figure V.7 : Images MET des échantillons calcinés à 400 °C (gauche) et 500 °C (droite).

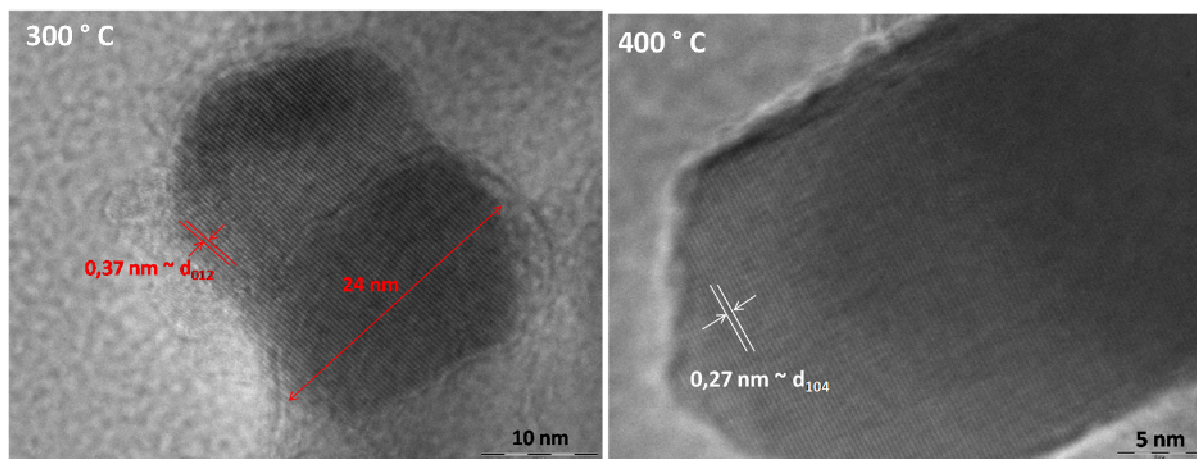


Figure V.8 : Images MET en mode haute résolution des échantillons calcinés à 300 °C (gauche) et 400 °C (droite).

II.5 Spectroscopie de diffusion Raman

Les échantillons calcinés à différentes températures ont été caractérisés par micro-spectroscopie de diffusion Raman, en complément de la DRX. Les spectres Raman obtenus sont présentés figure V.9. La position des bandes détectées ainsi que leur attribution sont présentées dans le tableau V.5.

D'après la théorie des groupes, l'hématite appartient au groupe de symétrie D_{3d}^6 . Sept modes optiques sont attendus dans son spectre Raman ($2A_{1g} + 5E_g$) [6,7]. On retrouve ces sept modes optiques dans les spectres des trois échantillons calcinés. Les spectres des échantillons calcinés sont donc bien caractéristiques de l'hématite. Toutefois, trois autres bandes situées à environ 657, 814 et 1317 cm^{-1} (positions pour l'échantillon calciné à 500 °C) sont également présentes, en plus des sept modes optiques, sur les spectres des trois échantillons. L'intensité relative de la bande située à 657 cm^{-1} diminue avec la température de calcination augmentant. A 300 °C, l'intensité de cette bande est supérieure à celle de la bande située à 610 cm^{-1} . A 400 °C, ces deux bandes semblent aussi intenses l'une que l'autre. A 500 °C, la bande située à 610 cm^{-1} devient plus intense que celle située à 657 cm^{-1} . De Faria *et al.* [4] ont également rapporté la présence d'une bande intense située à 657 cm^{-1} sur le spectre Raman de goethite traitée thermiquement entre 300 °C et 750 °C. Les auteurs ont noté le même phénomène de décroissance de l'intensité de la bande Raman avec la température augmentant. Dans leur étude, le spectre Raman théorique de l'hématite était obtenu par traitement thermique de la goethite à partir d'une température de 900 °C. Les auteurs ont attribué cette bande aux irrégularités présentes dans la structure de l'hématite causées par le traitement thermique. Si cette explication est valide, l'échantillon calciné à 500 °C serait donc celui présentant le moins de défaut au sein de sa structure. La bande située à 1317 cm^{-1} a également été rapportée dans le spectre Raman de l'hématite dans de précédentes études (à 1293 cm^{-1} [8], 1295 cm^{-1} [7], et 1320 cm^{-1} [4]). Il s'agirait, d'après leurs auteurs d'un pic de second ordre. Cette explication semble plausible dans la mesure où la fréquence de ce pic est à peu près égale à deux fois celle du pic attribué aux défauts. L'attribution de la bande située à 814 cm^{-1} reste incertaine. Son intensité est faible devant celles des bandes caractéristiques de l'hématite. La présence d'une impureté en faible quantité et/ou amorphe, donc non détectable par DRX n'est pas à exclure.

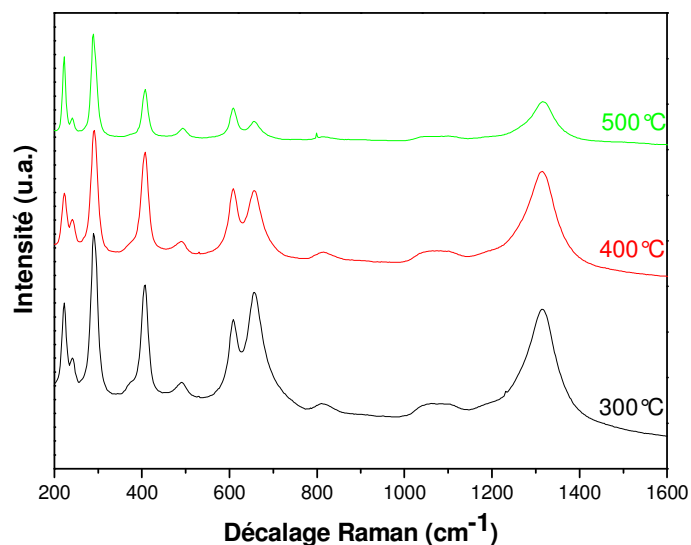


Figure V.9 : Spectres Raman des échantillons calcinés à différentes températures.

Position de la bande (cm ⁻¹)			Attribution [4,6,7,9]
300 °C	400 °C	500 °C	
222	222	223	A _{1g} (1) élongation symétrique Fe-O
241	241	241	E _g (1) déformation angulaire Fe-O
290	290	289	E _g (2) + E _g (3) déformation angulaire Fe-O
407	408	407	E _g (4) déformation angulaire Fe-O
492	492	493	A _{1g} (2) élongation symétrique Fe-O
610	609	609	E _g (5) déformation symétrique Fe-O
656	658	657	Désordre
812	817	814	Impureté?
1313	1316	1317	Pic de second ordre

Tableau V.5 : Positions spectrales et attributions des bandes Raman détectées sur les spectres des échantillons calcinés.

II.6 Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les propriétés optiques dans l'UV et le visible des échantillons calcinés ont été étudiées par spectroscopie d'absorption UV/visible. Il est intéressant de noter que, à concentrations massiques (et molaires) égales, l'apparence des suspensions réalisées différaient selon l'échantillon dispersé. Ainsi, la suspension réalisée avec l'échantillon calciné à 500 °C était de couleur « orange foncé » alors que celle réalisée avec l'échantillon calciné à 300 °C était « orange clair » et plus transparente.

Les graphes des coefficients d'extinction molaire, calculés à partir des spectres d'absorption, en fonction de la longueur d'onde sont présentés figure V.10. Ils sont composés de plusieurs bandes dans l'UV et dans le visible. L'allure des courbes est en accord avec ce qui a été rapporté précédemment par Zeng *et al.* [10] pour des nanotiges et par Lian *et al.* [11]

pour des nanoparticules d'hématite. Pour les trois échantillons analysés, l'atténuation de la lumière est légèrement plus importante dans les UVB que dans les UVA. D'autre part, on peut remarquer une atténuation de la lumière non négligeable dans le visible. Ceci peut être dû d'une part à la valeur de bande interdite de l'hématite (2,2 eV) lui permettant d'absorber les longueurs d'onde inférieures ou égales à 564 nm. Des phénomènes de diffusion pourraient, d'autre part, expliquer l'atténuation de la lumière observée aux longueurs d'onde plus élevées.

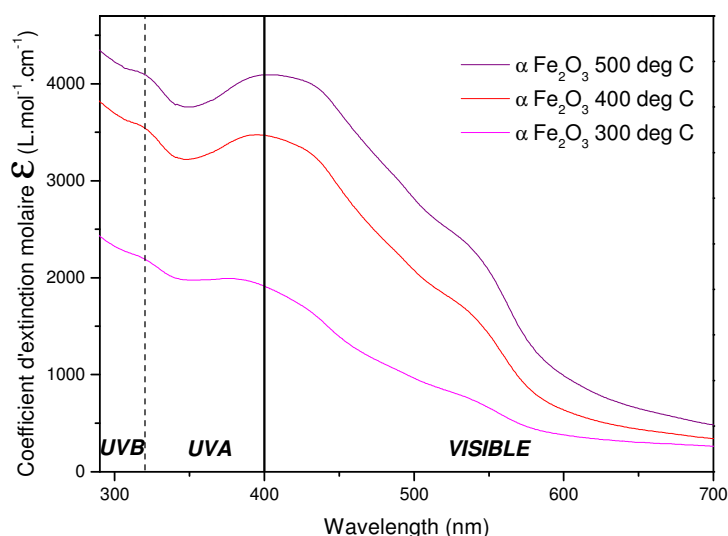


Figure V.10 : Coefficients d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde des échantillons d'hématite obtenus à 300, 400 et 500 °C.

Influence de la taille des cristallites sur l'atténuation de la lumière

L'échantillon calciné à 500 °C, possédant la plus grande taille de cristallites est le plus performant pour atténuer la lumière sur l'ensemble des longueurs d'onde analysé. Au contraire, l'échantillon calciné à 300 °C, possédant la plus petite taille moyenne de cristallites est le plus transparent sur l'ensemble des longueurs d'onde analysé. Notons qu'à 700 nm, l'absorbance croît avec la température de calcination et donc la taille des cristallites. Ce phénomène semble être lié à l'intensité diffusée augmentant avec la taille des particules (cf. équation (I.2) du chapitre I).

L'effet de la taille moyenne des cristallites (estimée par DRX) sur la valeur de l'absorbance à 300 nm (UVB) et 360 nm (UVA) est illustré figure V.11. L'absorbance augmente clairement avec la taille moyenne des cristallites pour les deux longueurs d'onde. Cette tendance a été affinée par une loi polynomiale d'ordre 2. Selon cet affinement, les valeurs d'absorbance sont maximales pour une taille moyenne de cristallites d'environ 75-80 nm.

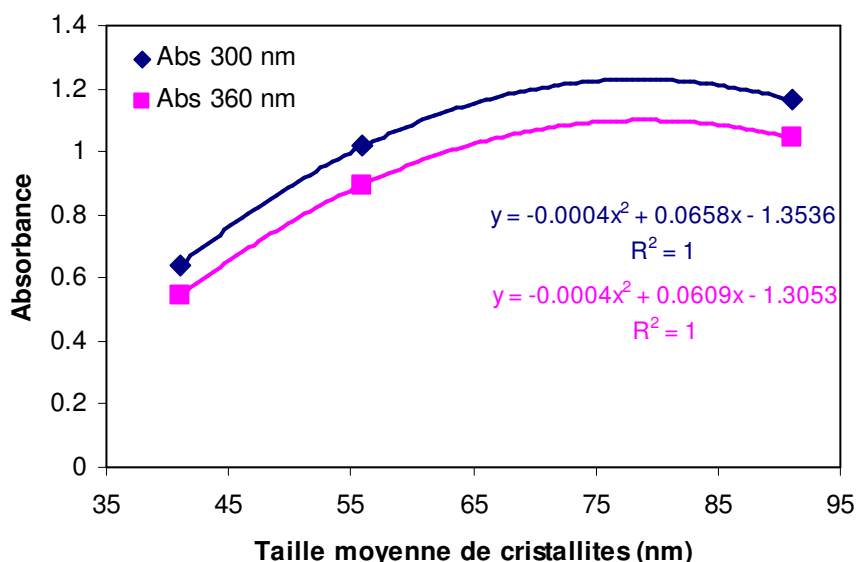


Figure V.11 : Effet de la taille moyenne des cristallites sur l'absorbance à 300 nm (UVB) et 360 nm (UVA).

Calcul des énergies de bande interdite

Les bandes interdites des trois échantillons ont été estimées à partir des spectres d'absorption expérimentaux non traités. Les résultats sont présentés dans le tableau V.6. Les valeurs sont supérieures à la bande interdite de l'hématite sous forme massive publiée (2,2 eV) et augmentent avec la taille moyenne des cristallites. De tels phénomènes ont déjà été rapportés dans la littérature. Dghoughi *et al.* [12] ont expliqué leur valeur élevée par la présence de désordre dans leur couche mince d'hématite. Zeng *et al.* [10] ont quant à eux considéré un effet de taille. Dans notre cas, l'effet de taille semble cohérent avec le fait que les valeurs obtenues diminuent avec la température de calcination augmentant, donc avec la taille de cristallites augmentant. D'autre part, les caractérisations par spectroscopie Raman ont mis en évidence l'existence de désordre/défauts au sein de la structure d'hématite, par la présence du pic Raman situé à 657 cm^{-1} . L'intensité relative de ce pic diminue avec la température de calcination augmentant, ce qui suggère que l'échantillon obtenu à 500°C est le moins affecté par ces défauts. Cette observation semble également cohérente avec le fait que la bande interdite diminue avec la température de calcination augmentant, donc avec le désordre diminuant.

L'effet de taille ainsi que l'existence de désordre semblent pourraient donc expliquer les valeurs élevées de bandes interdites obtenues ainsi que leur tendance. Cependant, en raison des tailles de cristallites relativement élevées de nos échantillons (41 nm en moyenne pour l'échantillon obtenu à 300°C d'après les résultats de DRX) on peut se demander si l'effet du confinement quantique est à considérer.

Température de calcination (°C)	Bande interdite (eV)
300	2,51
400	2,41
500	2,31

Tableau V.6 : Bandes interdites estimées à partir des spectres d'absorption des échantillons d'hématite obtenus à différentes températures.

II.7 Tests SPF et FP-UVA in vitro : performances anti-solaires en émulsion

II.7.1 Détermination des SPF et FP-UVA

Les performances photoprotectrices de l'échantillon calciné à 500 °C, le plus performant pour atténuer les UV selon les résultats de spectroscopie UV/visible, ont été étudiées. Dans ce cadre, une émulsion composée de cet échantillon (6 %) et de TiO₂ (Eusolex TS[®] et Sun Chroma TiO₂ C47-051[®], 19,25 %) a été formulée. Les résultats sont comparés à ceux obtenus à partir de notre émulsion de référence des Laboratoires Dermatologiques Uriage, contenant 19,25 % de TiO₂ (Eusolex TS[®] et Sun Chroma TiO₂ C47-051[®]) et 5,88 % de ZnO (Z-Cote HP1[®]). A l'exception des filtres UV, la composition quali-quantitative de ces deux émulsions est identique.

Les résultats sont présentés dans le tableau V.7. L'émulsion formulée à partir de l'association TiO₂/hématite semble à la hauteur de l'émulsion de référence en ce qui concerne le SPF. Une légère augmentation du FP-UVA est de plus notée lorsque le ZnO est remplacé par l'hématite. L'augmentation du FP-UVA est en accord avec les résultats préliminaires concernant les performances anti-solaires de l'hématite (cf. paragraphe I.3 de ce chapitre). Le FP-UVA de l'hématite était supérieur à celui du ZnO, à concentration massique identique en émulsion. Une augmentation du SPF était aussi attendue selon ces résultats. Rappelons cependant que le ZnO et l'hématite utilisés dans ces deux expériences sont différents (en taille et en pureté pour l'hématite) et que le résultat de l'association de deux filtres UV n'est pas nécessairement additif.

L'amélioration de la protection dans le domaine des UVA apportée par l'hématite se traduit par une augmentation de la longueur d'onde critique et une diminution du rapport SPF/FP-UVA. Le remplacement du ZnO par de l'hématite rend l'émulsion conforme en termes de ratio SPF/FP-UVA.

Composé (% d'incorporation en émulsion)	SPF (moyenne $\pm$ écart-type)	FP-UVA (moyenne $\pm$ écart-type)	Longueur d'onde critique (nm)	SPF/FP-UVA
TiO ₂ (19,25 %) + ZnO (5,88 %)	31,32 $\pm$ 2,48	9,41 $\pm$ 0,67	372	3,33
TiO ₂ (19,25 %) + α -Fe ₂ O ₃ (6 %)	31,26 $\pm$ 4,90	11,34 $\pm$ 1,44	379	2,76

Tableau V.7 : Comparaison des performances anti-solaires de l'émulsion de référence contenant une association des filtres TiO₂ (19,25 %) et ZnO (5,88 %) à celles de l'émulsion contenant une association du filtre TiO₂ à de l'hématite (6 %).

II.7.2 Photostabilité et résistance à l'eau

L'émulsion contenant l'association TiO₂/hématite ayant abouti à des résultats intéressants en termes de protection solaire, des tests préliminaires de photostabilité et de résistance à l'eau ont été réalisés. La photostabilité de l'association des deux composés est comparée à celle du TiO₂ seul, incorporé dans la même émulsion de base. Les résultats sont présentés dans le tableau V.8. Les deux émulsions sont photostables dans le domaine UVB. Par contre, une diminution de la photostabilité dans le domaine UVA est observée lorsque l'hématite et le TiO₂ sont associés, rendant l'association moins photostable dans ce domaine. Notons toutefois que la perte d'efficacité suite à l'irradiation UV reste acceptable. Ce résultat semble inattendu étant donné la bonne photostabilité de l'hématite, seule en émulsion, observée sur l'ensemble des domaines UVB et UVA lors des tests préliminaires (cf. paragraphe I.3 de ce chapitre). Rappelons toutefois que l'hématite seule avait été incorporée dans l'émulsion de base du LPIC alors que l'association TiO₂/hématite a été incorporée dans l'émulsion de référence des Laboratoires Dermatologiques Uriage. Une étude de la photostabilité de l'hématite incorporée seule dans l'émulsion de référence Uriage apporterait certainement des informations complémentaires à ce sujet.

Les bornes des intervalles de confiance à 95 % étant inférieures ou égales aux valeurs des SPF moyens initiaux $\pm$ 17 %, les tests sont considérés comme acceptables pour les mesures de résistance à l'eau. Les pourcentages moyens de résistance à l'eau respectifs sont de 166 % et 124 % pour les émulsions contenant l'association TiO₂/hématite et le TiO₂ seul. Ces valeurs supérieures à 100 % indiquent une augmentation du SPF suite à l'immersion dans le bain d'eau distillée. Des phénomènes similaires avaient été notés au chapitre III concernant la résistance à l'eau d'une émulsion contenant une association TiO₂/CeO₂ dopé au calcium. Si la résistance à l'eau d'un produit de protection solaire peut s'expliquer par la combinaison

d'une formule de base résistante à l'eau et de filtres lipophiles, l'explication de l'augmentation du SPF nécessite des études complémentaires.

Composé (% d'incorporation en émulsion)	SPF ₀ ± écart-type [Intervalle de confiance]	SPF _{2h} ± écart-type	Perte d'efficacité (SPF)	FP-UVA ₀ ± écart-type [Intervalle de confiance]	FP-UVA _{2h} ± écart-type	Perte d'efficacité (UVA)
TiO ₂ (19,25 %)	25,37 ± 4,41 [23,62-27,12]	23,25 ± 4,11	8,36 %	8,94 ± 0,95 [8,56-9,31]	8,20 ± 0,85	8,28 %
TiO ₂ (19,25 %) + α-Fe ₂ O ₃ (6 %)	31,26 ± 4,90 [29,32-33,20]	28,89 ± 4,59	7,58 %	11,34 ± 1,44 [10,77-11,91]	10,16 ± 1,28	10,41 %

Tableau V.8 : Comparaison de la photostabilité de l'émulsion contenant le filtre TiO₂ seul (19,25 %) à celle contenant l'association TiO₂ (19,25 %) et hématite (6 %).

Conclusion

Des nanoparticules d'hématite ont été synthétisées par la méthode de la co-précipitation. Des études préliminaires ont montré que cet oxyde de fer présente de meilleures performances anti-solaires dans les domaines UVB et UVA que le ZnO à concentration massique identique en émulsion. L'hématite est particulièrement intéressante pour son efficacité tant dans le domaine UVB que dans les UVA, conférant à l'émulsion la contenant un ratio SPF/FP-UVA très proche de 1. Elle pourrait donc être classée comme filtre à large spectre. L'hématite seule permet de formuler des émulsions particulièrement photostables. La réglementation éventuelle de l'hématite en tant que filtre UV pourrait être facilitée par le fait qu'elle est déjà employée dans le domaine cosmétique en tant que pigment (Colour Index 77491). Son utilisation dans ce domaine remonterait d'ailleurs à l'Antiquité.

Les propriétés optiques de l'hématite peuvent être ajustées en faisant varier certains paramètres expérimentaux lors de la synthèse. Dans notre cas, trois températures de calcination ont été utilisées : 300 °C, 400 °C et 500 °C. La diffraction des rayons X ainsi que des caractérisations par microscopie électronique ont permis de mettre en évidence des différences de taille et de morphologie de particules selon la température choisie. Une augmentation de la température de calcination conduit à des particules de taille moyenne plus élevée et de forme plus allongée. D'autre part, des analyses de spectroscopie de diffusion Raman ont suggéré une diminution de la concentration en défaut/désordre avec la température augmentant. Ces différences de taille, forme et désordre se traduisent par des propriétés

optiques distinctes. Ainsi, l'échantillon calciné à 500 °C est le plus performant pour atténuer la lumière sur l'ensemble des longueurs d'onde analysé. Il possède également la valeur de bande interdite la plus faible parmi les échantillons synthétisés. Avec la plus grande valeur de bande interdite, l'échantillon obtenu à 300 °C est quant à lui le plus transparent sur l'ensemble du spectre étudié. L'échantillon calciné à 400 °C représente peut être le meilleur compromis entre atténuation des UV et transparence dans le visible.

Un produit de protection solaire potentiellement classable dans la catégorie « Haute Protection » a pu être formulé en associant une petite quantité (6 %) de l'échantillon d'hématite calciné à 500 °C à du TiO₂ (19,25 %). Cette émulsion est de couleur « rose foncé » et apparaît orangée lorsqu'elle est appliquée sur une peau de phototype clair. Un travail complémentaire sur la couleur de l'hématite pourrait être envisagé pour rendre cette émulsion plus acceptable d'un point de vue cosmétique.

Références

- [1] H. Fan, B. Song, J. Liu, Z. Yang, Q. Li. *Materials Chemistry and Physics* 89 (2005) 321-325.
- [2] T. Belin. *These de l'Université de Bourgogne* (2002).
- [3] D. Walter. *Thermochimica Acta* 445 (2006) 195-199.
- [4] D. L. A. De Faria, F. N. Lopes, *Vibrational Spectroscopy* 45 (2007) 117-121.
- [5] A. Norlud Christensen, R. T. Jensen, R. H. C. Bahl, E. Dimasi, *Journal of Solid State Chemistry* 180 (2007) 1431- 1435.
- [6] P. Lottici, C. Baratto, D. Bersani, G. Antonioli, A. Montenero, M. Guarneri, *Optical Materials* 9 (1998) 368-372.
- [7] F. J. Owens, J. Orosz, *Solid State Communications* 138 (2006) 95- 98.
- [8] O. N. Shebanova, P. Lazor, *Journal of Raman Spectroscopy* 34 (2003) 845-852.
- [9] M. A. Legodi, D. De Waal, *Dyes and Pigments* 74 (2007) 161-168.
- [10] S. Zeng, K. Tang, T. Li. *Journal of Colloid and Interface Science* 312 (2007) 513-521.
- [11] J. Lian, X. Duan, J. Ma, P. Peng, T. Kim, W. Zheng. *ACS Nano* 3 (2009) 3749-3761.
- [12] L. Dghoughi, B. Elidrissi, C. Bernède, M. Addou, M. Alaoui Lamrani, M. Regragui, H. Erguig. *Applied Surface Science* 253 (2006) 1823-1829.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse s'est inscrit dans le cadre de l'étude de filtres UV inorganiques innovants et particulièrement efficaces dans le domaine des UVA. L'étude s'est plus précisément traduite par l'élaboration, la caractérisation puis par les tests d'efficacité anti-solaire de composés inorganiques judicieusement choisis. Notre choix s'est porté sur les oxydes de cérium (IV) et de fer (III) purs ou dopés, en raison notamment de leurs propriétés optiques d'absorption dans l'UV. Le dopage du dioxyde de cérium par des cations de valence inférieure à + IV permettrait de réduire ses propriétés de catalyse par oxydation, indésirables pour l'application visée [Yabe03]. Dans ce cadre, le calcium et le fer ont été choisis pour doper le dioxyde de cérium. Le dopage influe également sur la taille des particules. La granulométrie des filtres UV inorganiques est un paramètre particulièrement important à considérer car elle joue un rôle déterminant dans leurs performances. Des études antérieures concernant le TiO_2 et le ZnO ont montré que ces filtres sont plus efficaces pour atténuer les UV et plus transparents dans le domaine du visible lorsque leurs particules sont de taille nanométrique.

La première étape de ce travail a donc consisté à élaborer les oxydes choisis sous la forme de nanoparticules pulvérulentes. Dans ce cadre, deux méthodes d'élaboration utilisées dans le domaine des nanomatériaux ont été choisies : la co-précipitation et le spray-pyrolyse. La co-précipitation a été employée dans le cadre d'une première approche car elle nécessite peu d'équipements et permet l'obtention de poudres nanométriques à relativement basse température. La technique du spray-pyrolyse a ensuite été employée car elle est plus adaptée à la production de poudre à une échelle industrielle.

Echantillons à base de CeO_2

Dans un premier temps, la technique de la co-précipitation a été utilisée pour synthétiser du CeO_2 pur et dopé au calcium ou au fer. Diverses caractérisations ont été nécessaires afin d'étudier la structure cristalline, la taille, ou encore la morphologie des échantillons synthétisés. En ce qui concerne la structure cristalline, les échantillons dopés présentent uniquement la phase CeO_2 jusqu'à des taux de dopage respectifs en calcium et en fer de 30 % et 20 %.

Les travaux ont montré que la taille des cristallites dépend de plusieurs facteurs tels que la nature des réactifs, la température et l'atmosphère de calcination des précurseurs ou encore la présence et la nature d'éléments dopants. Ainsi, l'augmentation de la température de

calcination conduit à l'augmentation de la taille moyenne des cristallites. L'utilisation de peroxyde de dihydrogène ou l'ajout d'élément dopant tend à la diminuer. La calcination d'un précurseur à 500 °C, obtenu à partir de nitrate de cérium (III), d'hydroxyde de sodium et de peroxyde de dihydrogène, conduit à la formation de cristallites de 9 nm environ. Les images obtenues en MET montrent que les cristallites des échantillons à base de CeO_2 synthétisés par co-précipitation sont de formes variées (sphères, bâtonnets) et s'agglomèrent pour former des agrégats dont les caractéristiques (taille et forme) sont difficiles à évaluer.

La position des éléments dopants au sein de la maille de CeO_2 a été étudiée. Des variations du paramètre de maille du CeO_2 (croissance et décroissance respectivement pour les dopages au calcium et au fer) ont d'abord suggéré l'insertion des éléments dopants au sein de la maille. Dans le cas du dopage au fer, des mesures de spectroscopie de diffusion Raman ont complété les résultats de DRX. Elles ont montré que le dopage au fer génère des lacunes en oxygène, ce qui laisserait penser que les ions ferriques se substituent aux ions cérium au sein de la maille.

Les propriétés optiques des échantillons suspendus dans de l'éthanol ont ensuite été étudiées par spectroscopie d'absorption UV-visible. Les échantillons présentent une large bande d'absorption dont le maximum est situé dans l'UVB. Les caractéristiques de cette bande (position et intensité) sont affectées par le dopage. Globalement, le dopage tend à décaler cette bande vers les courtes longueurs d'onde ainsi qu'à diminuer son intensité. Le décalage vers les courtes longueurs d'onde s'accompagne d'une augmentation de la valeur de bande interdite du CeO_2 . Ces modifications ont été reliées aux diminutions de taille mais aussi aux changements de valence de l'ion cérium. Des mesures XPS réalisées sur les échantillons de CeO_2 dopé au fer ont conforté nos hypothèses quant à l'influence de la valence des ions cérium sur les propriétés optiques du CeO_2 dans l'UV.

Finalement, des tests d'activité photocatalytique ont été effectués. Ces derniers montrent que, quels que soient l'élément dopant ou l'atmosphère de calcination du précurseur, les nanoparticules synthétisées selon nos conditions ne présentent pas d'activité photocatalytique significative. Ce résultat peut être corrélé à la présence de lacunes en oxygène qui favoriseraient la recombinaison des paires électron-trou formées lors de la photoactivation des semi-conducteurs. L'absence d'activité photocatalytique représente un avantage considérable pour l'utilisation de nos échantillons dans les produits solaires.

La technique du spray pyrolyse a également été employée pour élaborer des échantillons de CeO_2 dopé au calcium. La taille moyenne des cristallites dépend une nouvelle fois de plusieurs facteurs tels que la nature des réactifs ou la température de synthèse. Ainsi,

l'utilisation d'acétate de cérium plutôt que de nitrate tend à diminuer la taille des cristallites alors que l'augmentation de la température de synthèse conduit à l'effet inverse. La pulvérisation d'une solution contenant un mélange de nitrates de cérium et de calcium à une température de 700 °C a été retenue pour l'application visée. Les particules observées en MEB sont particulièrement homogènes en forme (sphériques) et de taille micrométrique. Les estimations de taille effectuées en DRX montrent que les cristallites formant ces particules sont de l'ordre de 13 nm environ.

Les performances anti-solaires des échantillons à base de CeO_2 synthétisés selon les deux méthodes d'élaboration ont été étudiées par une méthode *in vitro* répondant aux questions éthiques soulevées par les méthodes *in vivo* du Colipa. Pour ce faire, les échantillons ont été incorporés dans une émulsion. En tant qu'uniques composés actifs en émulsion à une concentration massique de 10 %, les échantillons de CeO_2 pur ou dopé présentent des performances anti-solaires plutôt faibles, indépendamment de la méthode d'élaboration. Si la méthode d'élaboration n'affecte pas de manière significative l'efficacité photoprotectrice des échantillons incorporés seuls en émulsion, la technique du spray pyrolyse semble plus adaptée en termes d'acceptabilité cosmétique. Les émulsions formulées à partir des échantillons synthétisés par cette technique ne sont pas granuleuses, contrairement à celles formulées à partir d'échantillons obtenus par co-précipitation.

Nos échantillons ont été associés à d'autres filtres UV, organiques ou inorganiques. Certaines associations se sont révélées intéressantes car elles ont eu un effet synergique. Il s'agit des associations avec l'anisotriazine et le TiO_2 . Ainsi, en associant une petite quantité de CeO_2 dopé au calcium (concentration massique en émulsion de 6 %) à du TiO_2 (concentration massique en émulsion de 19,25 %), l'émulsion passe-t-elle de la catégorie « protection moyenne » à la catégorie « haute protection ». De telles combinaisons sont tout aussi efficaces, voire plus efficaces que l'association TiO_2 -ZnO, à concentrations massiques identiques en émulsions.

Oxyde de fer

L'hématite est le deuxième oxyde auquel nous nous sommes intéressés. Celui-ci a été élaboré par la méthode de la co-précipitation. Différents réactifs ont été utilisés. La présence d'impuretés au sein des échantillons synthétisés à partir de chlorure de fer nous a incités à choisir le sulfate de fer comme réactif. Des échantillons d'hématite de caractéristiques différentes ont été obtenus par calcination du précurseur à différentes températures. L'augmentation de la température de calcination entraîne une augmentation de la taille des

cristallites. Les caractérisations MEB associées aux caractérisations MET montrent la présence de particules sous la forme de prismes allongés.

Les propriétés optiques des échantillons suspendus dans de l'éthanol ont été étudiées par spectroscopie d'absorption UV-visible. Les spectres d'absorption sont composés de plusieurs bandes d'absorption dans l'UV et le visible. Leurs caractéristiques (intensité et position) sont affectées par les conditions de synthèse des échantillons. Ainsi, l'augmentation de la température de calcination du précurseur entraîne une augmentation de l'atténuation de la lumière sur l'ensemble du spectre ainsi qu'une diminution de la valeur de la bande interdite. Les différences de taille et de concentration en défauts, mises en évidence par spectroscopie de diffusion Raman, peuvent expliquer ces différences de propriétés optiques. A titre comparatif, les coefficients d'extinction molaire calculés sont supérieurs à ceux des échantillons à base de CeO_2 sur l'ensemble de la gamme UV.

Les performances anti-solaires des échantillons d'hématite ont été étudiées par détermination de SPF et FP-UVA *in vitro*. Incorporée seule en émulsion, l'hématite est plus performante que le dioxyde de cérium, pur ou dopé ou que le ZnO , à concentrations massiques identiques en émulsion. Outre son efficacité, cet oxyde présente un intérêt pour sa photostabilité dans les domaines UVB et UVA.

Perspectives

Pour conclure, nos études ont montré le potentiel de la cérine et de l'hématite en tant que filtres UV inorganiques. Les propriétés optiques des échantillons dépendent de nombreux paramètres contrôlables lors de leur synthèse. L'utilisation de la cérine s'est révélée intéressante lorsque celle-ci était associée à d'autres filtres UV. Dans ce cadre, de nouvelles associations pourraient être envisagées. Incorporée seule en émulsion, l'hématite s'est montrée particulièrement intéressante. Son principal inconvénient est la couleur qu'elle apporte à l'émulsion. Un travail complémentaire pourrait être envisagé pour atténuer cette caractéristique et rendre l'hématite plus acceptable d'un point de vue cosmétique dans le domaine du solaire. D'autre part, il serait intéressant d'étudier l'efficacité anti-solaire des autres oxydes de fer existants. Les oxydes métalliques développés dans cette thèse ont pour vocation la filtration du rayonnement UV. Les conséquences des rayonnements visible et IR, plus pénétrants que les UV, seraient également non négligeables pour la peau. La filtration de ces derniers représentera peut être un nouvel enjeu de la photoprotection de demain.

Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires

Résumé :

L'objet de cette thèse est la synthèse et la caractérisation de nouveaux filtres UV inorganiques nanostructurés, efficaces dans le domaine des UVA. Dans ce contexte, nous avons choisi d'étudier le dioxyde de cérium (CeO_2) et l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) en raison notamment de leurs propriétés optiques d'absorption des UV. Deux méthodes de synthèse ont été sélectionnées pour l'élaboration de ces oxydes, purs ou dopés, sous la forme de poudre nanométrique: la co-précipitation et le spray-pyrolyse. Les conditions optimales de synthèse ont été déterminées grâce à de la diffraction des rayons X et de l'analyse thermique. La structure cristalline ainsi que la granulométrie des échantillons obtenus ont été caractérisées par diffraction des rayons X et microscopies électroniques. La granulométrie et la morphologie des échantillons sont reliées aux méthodes de synthèse, aux conditions opératoires (atmosphère et température de calcination), à la nature et à la concentration des éléments dopants. Les propriétés optiques des échantillons suspendus dans de l'éthanol ont été étudiées par spectroscopie d'absorption UV-visible. Elles sont reliées à la granulométrie des échantillons ainsi qu'à des phénomènes localisés au sein de la maille cristallographique (changements de valence, présence de défauts). Les échantillons à base de CeO_2 et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ont finalement été incorporés en émulsion solaire, à la place de ZnO , afin de tester leurs performances anti-solaires (SPF et FP-UVA) par mesure *in vitro*. Les résultats montrent que le ZnO peut être positivement remplacé dans les Produits de Protection Solaire par l'oxyde de cérium ou de fer qu'ils soient purs ou dopés.

Mots clés : nanoparticules, dioxyde de cérium, hématite, co-précipitation, spray-pyrolyse, propriétés optiques, filtre UV inorganique, photoprotection

Synthesis and characterisation of cerium dioxide- and iron oxide-based nanoparticles for UV filtration in sunscreens

Summary:

The subject of this thesis is the synthesis and the characterization of new UVA-efficient nanostructured inorganic UV filters. In this context, we chose to study cerium dioxide (CeO_2) and hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), most importantly because of their optical absorption properties. Two methods were selected to synthesise cerium dioxide and hematite in nanostructured powder form: the co-precipitation method and the spray-pyrolysis method. Cerium dioxide was studied in both non-doped and doped forms. Optimal synthesis conditions were determined by X-ray diffraction and thermal analysis. The crystalline structure and granulometry of the obtained samples were characterised by X-ray diffraction and electronic microscopy techniques. Granulometry and morphology of the samples are linked to: the synthesis method, the experimental conditions (atmosphere and temperature of calcinations), and the nature and concentrations of the dopes. The optical properties of ethanol suspended samples were studied by UV-visible absorption spectroscopy. They are linked to the samples' granulometry as well as localised phenomena in the crystallographic lattice (valence changes, defects presence). Cerium dioxide- and hematite-based samples were finally incorporated in emulsion, instead of ZnO , in order to test their photoprotection performance (SPF and PF-UVA) by measuring *in vitro*. Results show that ZnO can be positively replaced by pure or doped cerium or iron oxide in sunscreen, when these are associated with the inorganic filter TiO_2 .

Keywords: nanoparticles, cerium dioxide, hematite, co-precipitation, spray-pyrolysis, optical properties, inorganic UV filter, photoprotection