

# Détermination du Rédox

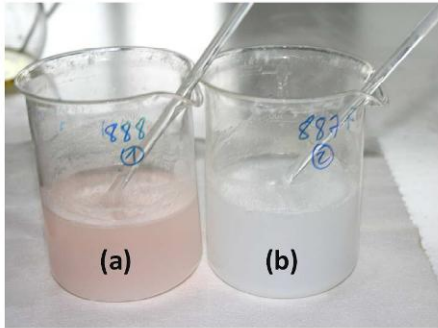
## XANES, Raman

**Dominique de Ligny**

Institut Lumière Matière  
Equipe Soprano  
Université Lyon 1 Claude Bernard  
[Dominique.de-ligny@univ-lyon1.fr](mailto:Dominique.de-ligny@univ-lyon1.fr)

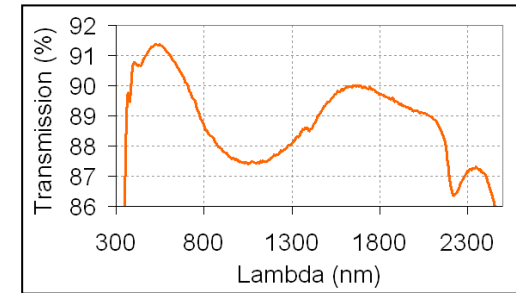
- 1. Rappel sur les méthodes classiques**
- 2. Théorie du XAS, Spectroscopie d'absorption des Rayon X**
- 3. Exemple de quelques éléments Fe, Cr, S, Sb, Eu**
- 4. Etudes in situ et cartographie**
- 5. Spectroscopie Raman**

## Chimie par voie humide



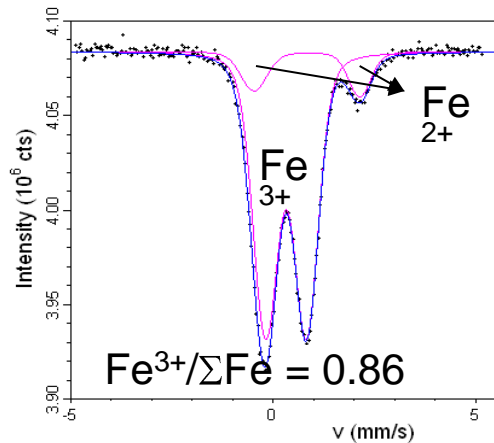
Wet chemistry FeO content,  
sensitivity limit  $\approx 10$  ppm  
Precision  $\Delta = \pm 5$  ppm

## Spectrométrie optique



Difficulté d'attribution des bandes

## Mössbauer



### Limitations:

- à température ambiante
- gros échantillons
- pas de résolution spatiale
- préparation difficile

1. Rappel sur les méthodes classiques
2. Théorie du XAS, Spectroscopie d'absorption des Rayon X
3. Exemple de quelques éléments Fe, Cr, S, Sb, Eu
4. Etudes in situ et cartographie
5. Spectroscopie Raman

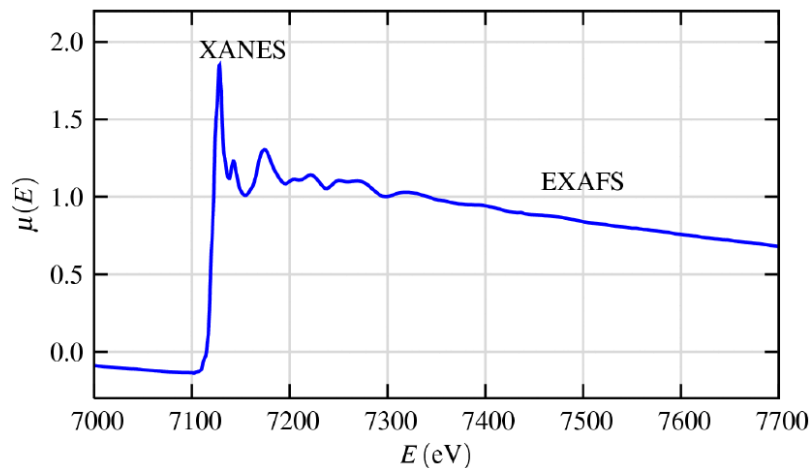
## 2. Qu'est ce que le XAFS?

XAFS (Structure fine d'absorption des rayons-X) est la variation du coefficient d'absorption des rayons-X au voisinage d'un seuil d'absorption des rayons-X. on le sépare en deux parties:

XANES X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy  
EXAFS Extended X-ray Absorption Fine-Structure

Ces domaines contiennent des informations proches et complémentaires sur l'ordre local des éléments chimiques: coordinance, voisinage, état d'oxydation..

### Fe K-edge XAFS for FeO:



#### Points forts de la méthode:

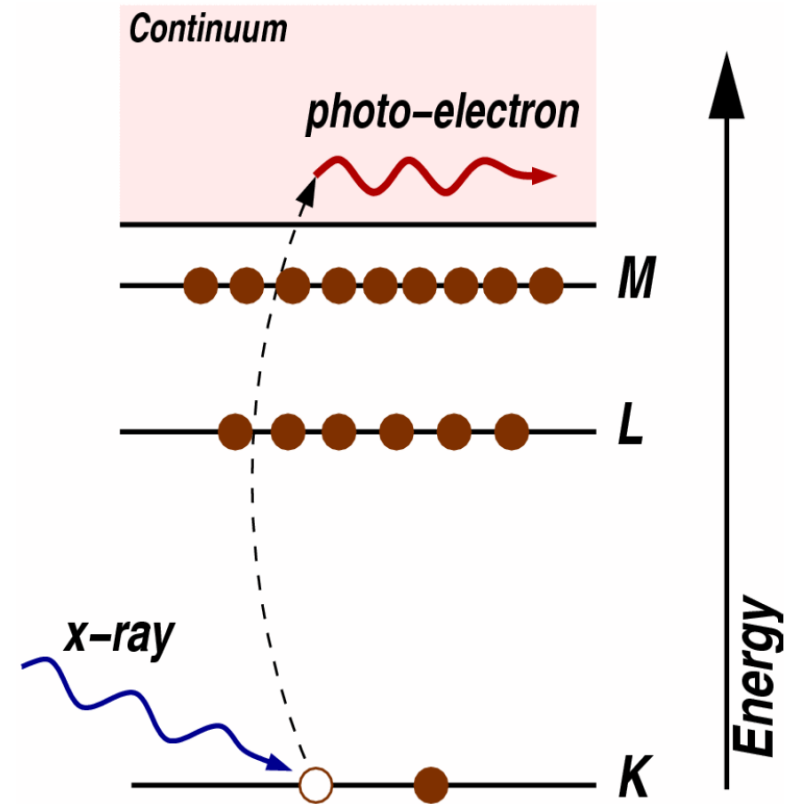
- Coordinance des atomes
- État d'oxydation
- Tous les éléments
- Basses concentrations
- Préparation simple des échantillons
- Possible in situ T,  $P_{O_2}$
- Cartographies

Matt Newville 2004

Les rayons X (lumière avec une longueur d'onde  $0.06 < \lambda < 12 \text{ \AA}$  soit une énergie  $1 < E < 200 \text{ keV}$ ) sont absorbés par toutes les matières par l'effet photoélectrique:

Un rayon X est absorbé par un atome quand l'énergie du rayon X est transféré à un électron des couches électroniques proche du noyau (couches K, L ou M) pour l'éjecter hors de l'atome.

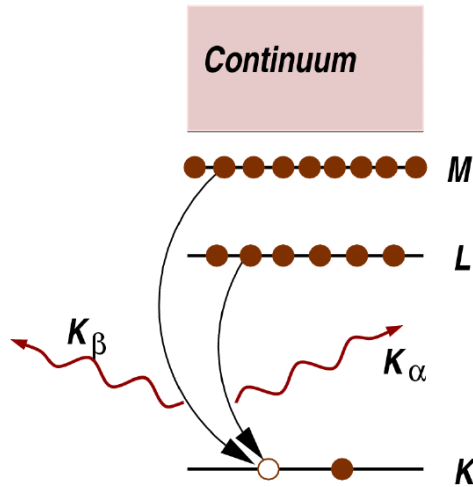
L'atome est laissé dans l'état excité avec un niveau électronique vide (un trou). Tout excès d'énergie provenant du photon X est donné au photoélectron expulsé.



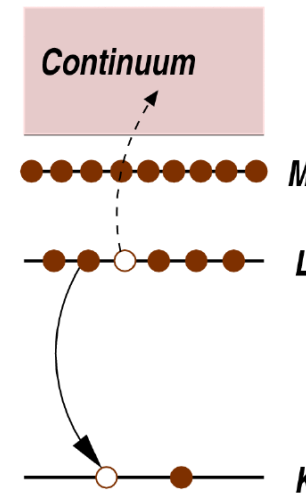
Matt Newville 2004

Quand des rayons X sont absorbés par l'effet photoélectrique, le trou va se relaxer et revenir à l'état fondamental de l'atome. Un électron d'un niveau supérieur retombe dans le trou et un photon X de fluorescence ou un électron Auger est émis.

Fluorescence X: un photon X avec une énergie égale à la différence des niveaux d'énergie des couches électroniques est émis

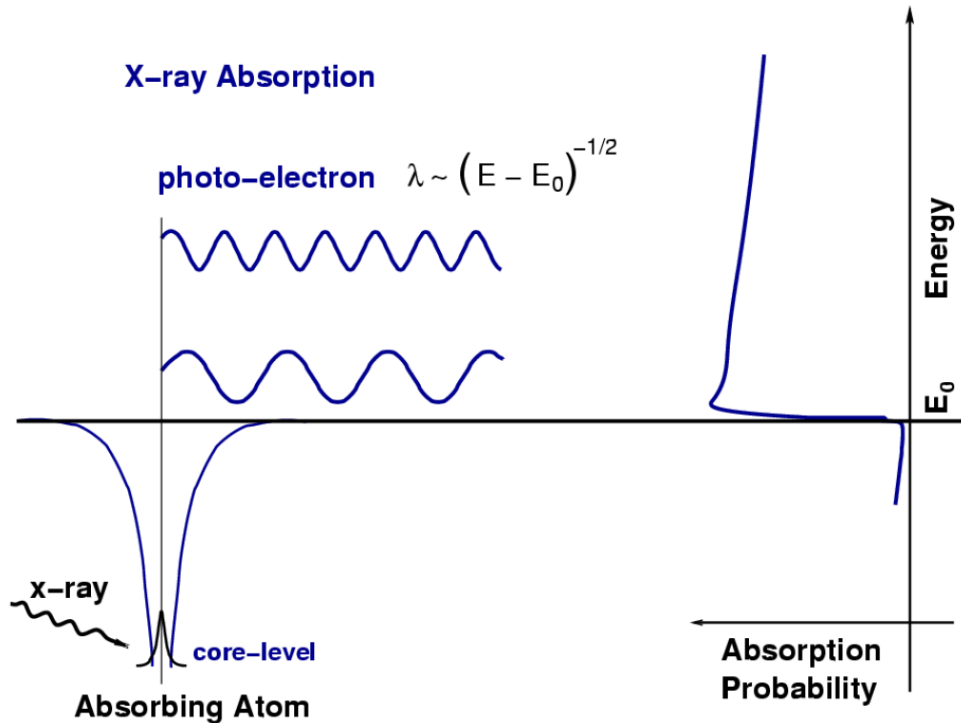


Effet Auger: un électron est émis dans la bande passante à partir d'une couche plus superficielle



La fluorescence X et l'émission Auger ont des valeurs discrètes d'énergie qui sont caractéristiques de l'atome absorbant, et peuvent être utilisés pour identifier l'atome absorbant

Un atome absorbe un rayon X d'énergie  $E$ , détruisant un électron d'une orbitale d'énergie  $E_0$  et créant un photoélectron avec une énergie  $(E - E_0)$ . L'orbitale est éventuellement ensuite remplie, et une fluorescence X ou un électron Auger est émis par l'atome.



L'absorption des rayons X a besoin d'un état accessible par le photoélectron:

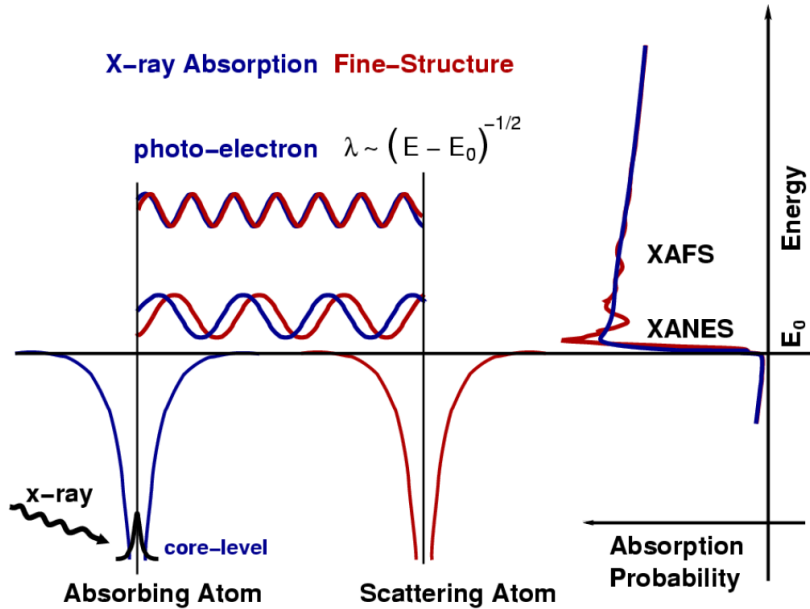
**Pas d'état accessible : Pas d'absorption**

Dès que l'énergie du photon X est suffisante pour faire passer un électron du niveau cœur au continuum, il y a une augmentation brutale de l'absorption.

Pour un atome isolé,  $\mu(E)$  fait une marche nette à l'énergie de l'orbitale, et décroît une manière monotone au dessus du seuil d'absorption.



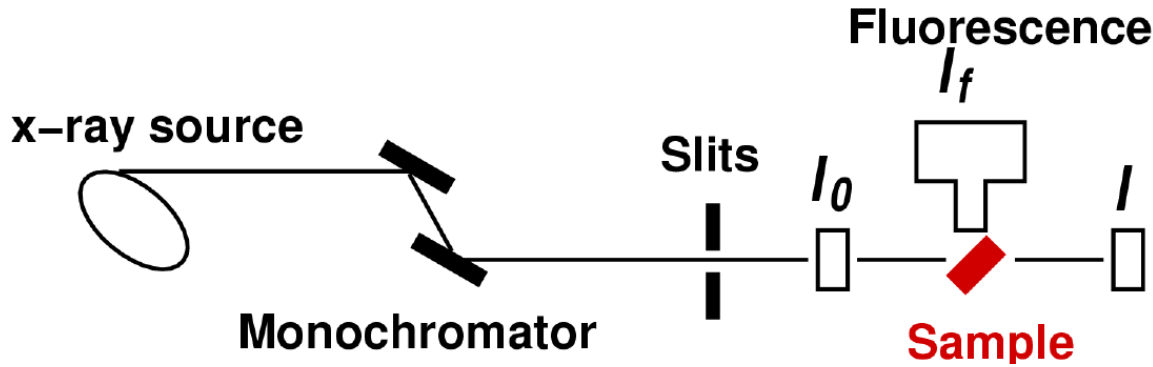
Avec un autre atome dans le voisinage, le photoélectron éjecté peut être diffusé par cet atome voisin et revenir sur l'atome absorbant.



Le photoélectron rétro diffusé interfère avec lui-même.  $\mu$  dépend de l'existence d'un état électronique avec l'énergie  $(E - E_0)$ , au niveau de l'atome absorbant.

L'amplitude du photoélectron rétro diffusé va varier avec l'énergie, cela provoque des oscillations de  $\mu(E)$ : le XAFS.

Les oscillations du XAFS sont des effets d'interférence du photoélectron avec lui-même, du à la présence d'atomes voisins.



Transmission: l'absorption est déterminée directement par la mesure du rayonnement transmis à travers l'échantillon

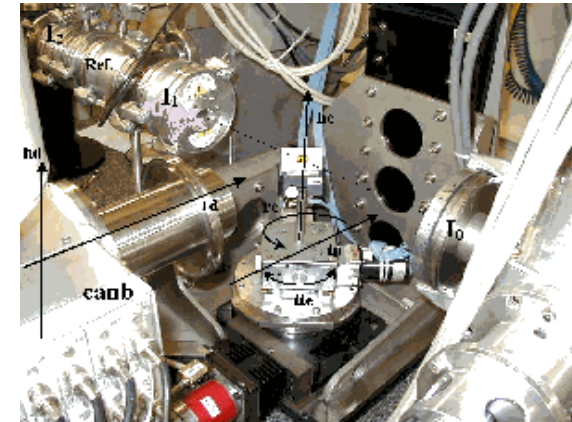
$$I = I_0 e^{-\mu(E)t}$$

$$\mu(E)t = -\ln(I / I_0)$$

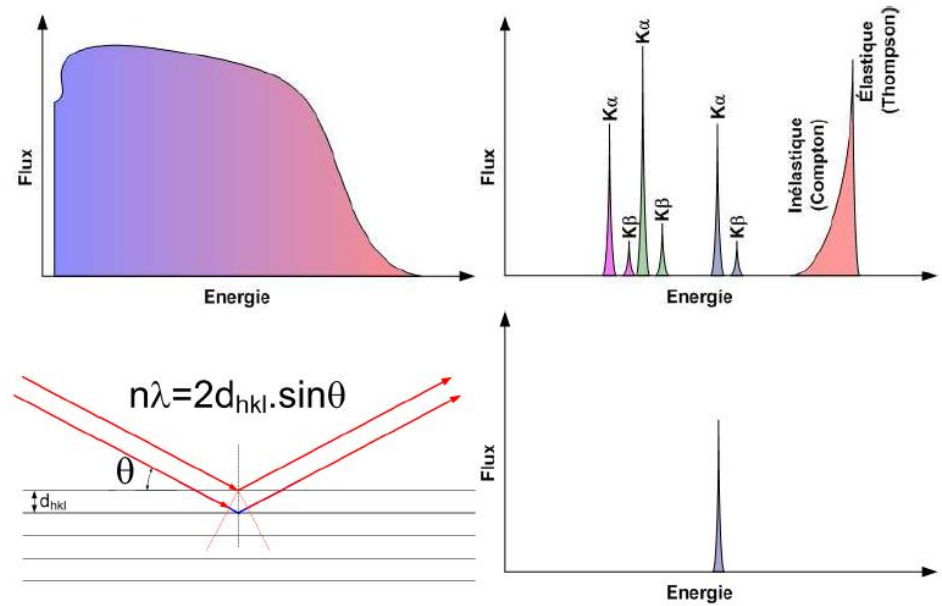
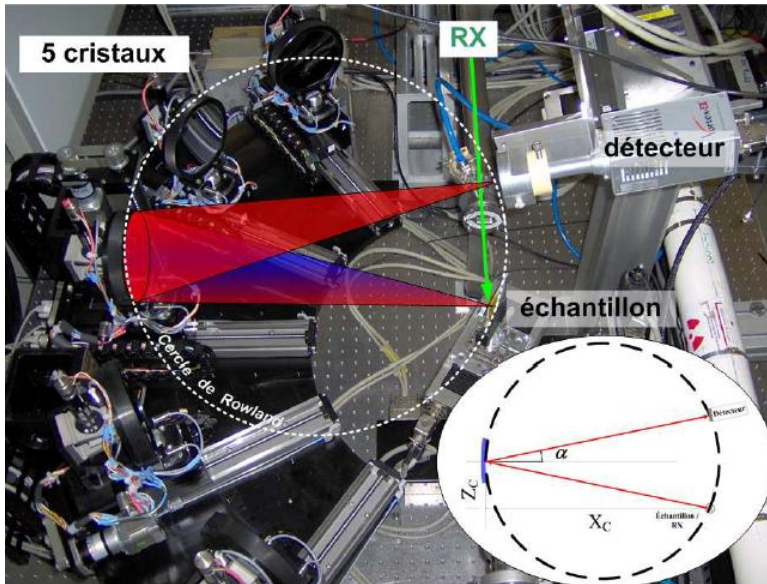
Fluorescence: Le comblement de la lacune est détecté, typiquement en mesurant la fluorescence des rayons X.

$$\mu(E) \propto I_f / I_0$$

Matt Newville 2004

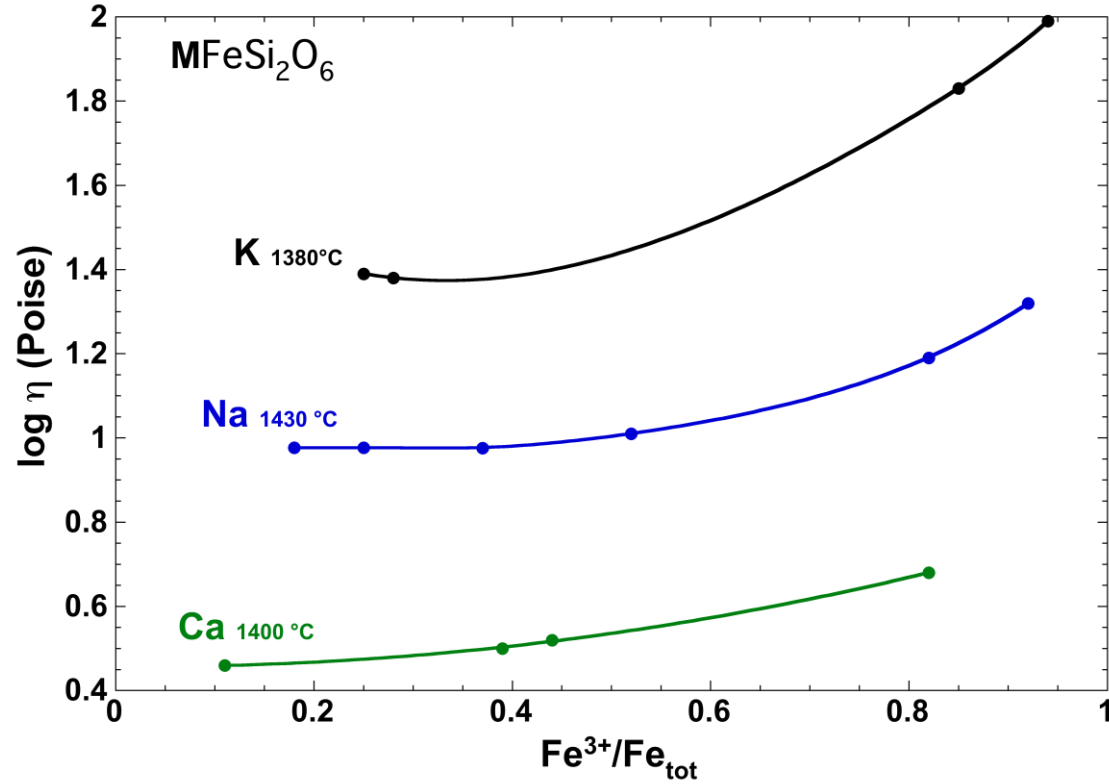


### Ligne FAME-ESRF

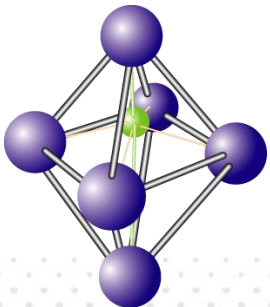


Expériences très prometteuses permettant de distinguer les sites plus précisément

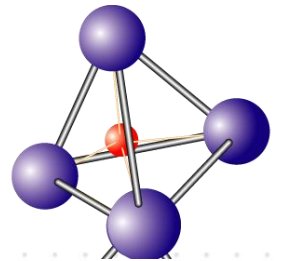
1. Rappel sur les méthodes classiques
2. Théorie du XAS, Spectroscopie d'absorption des Rayon X
3. Exemple de quelques éléments Fe, Cr, S, Sb, Eu
4. Etudes in situ et cartographie
5. Spectroscopie Raman



[6]Fe<sup>2+</sup>



[4]Fe<sup>3+</sup>



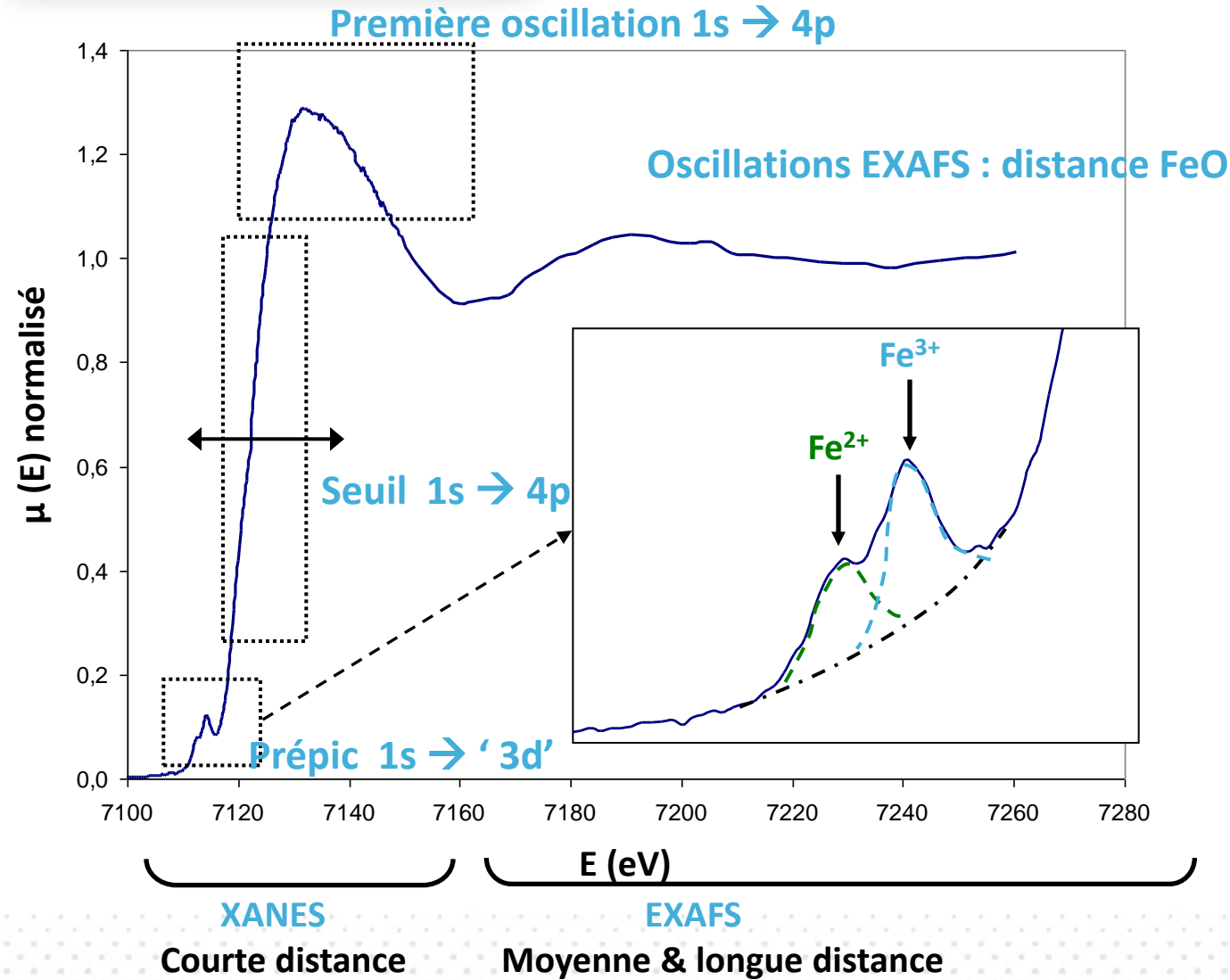
Role structural du fer ?

Fe<sup>2+</sup> : modificateur de réseau

Fe<sup>3+</sup> : formateur de réseau; modificateur de réseau



# 3. Seuil K du fer

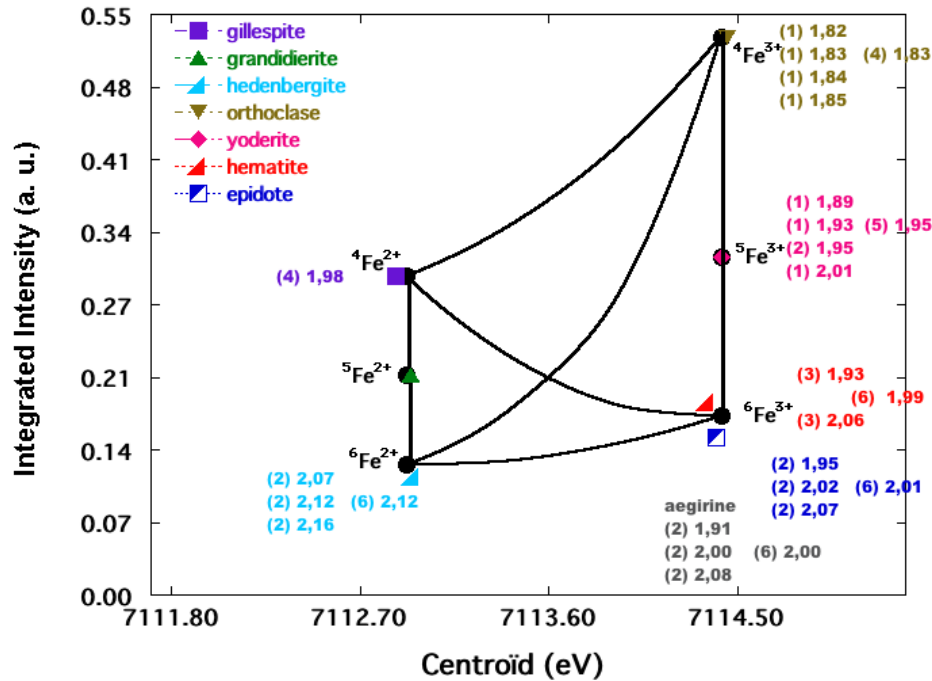


## Evaluation du rédox

- Déplacement du seuil
- Courbure de la 1<sup>ère</sup> oscillation
- Déconvolution du prépic

$$R = \frac{A_{Fe^{2+}}}{A_{Fe^{2+}} + A_{Fe^{3+}}}$$

Callas et Petiau (1983)



Cochain 2009

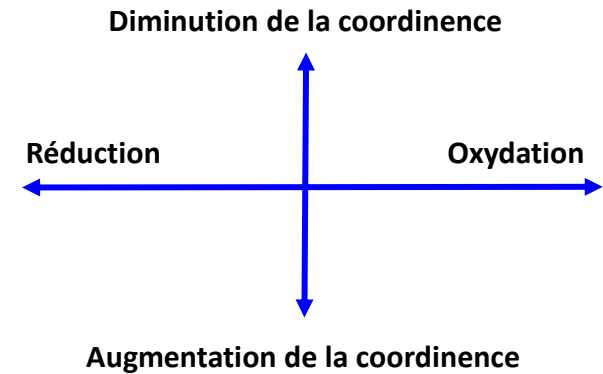
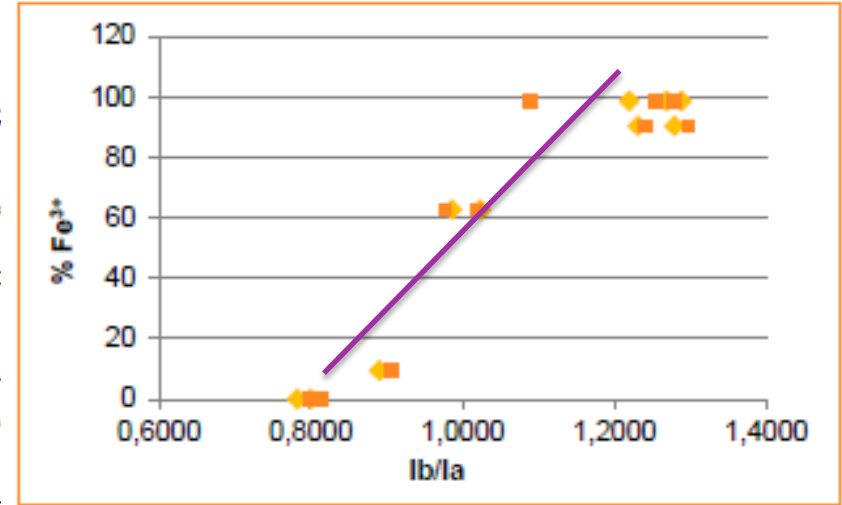
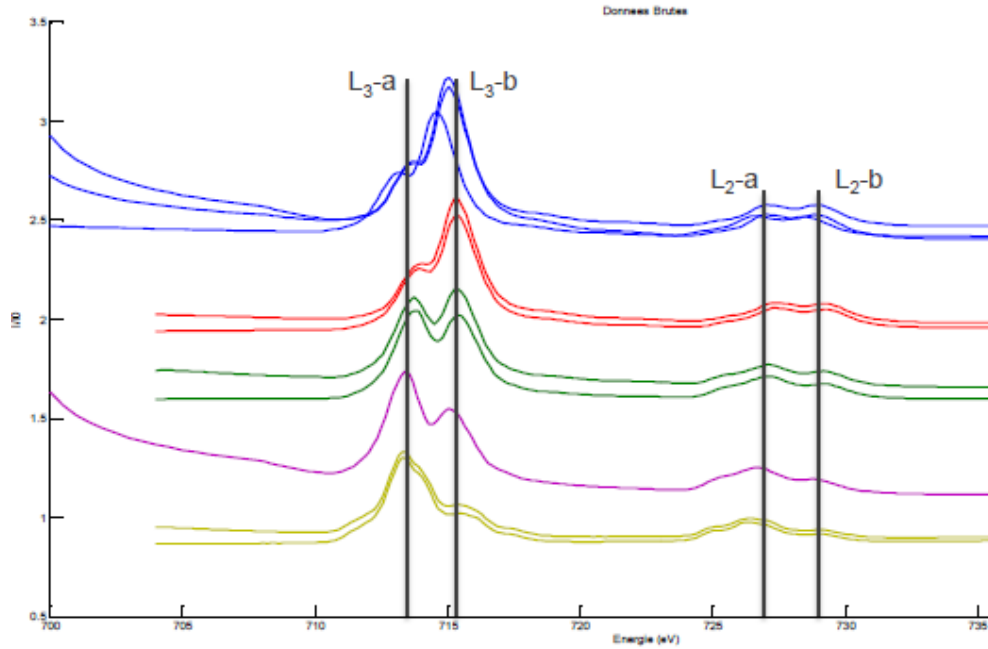


Diagramme de Wilke *et al.* 2001:

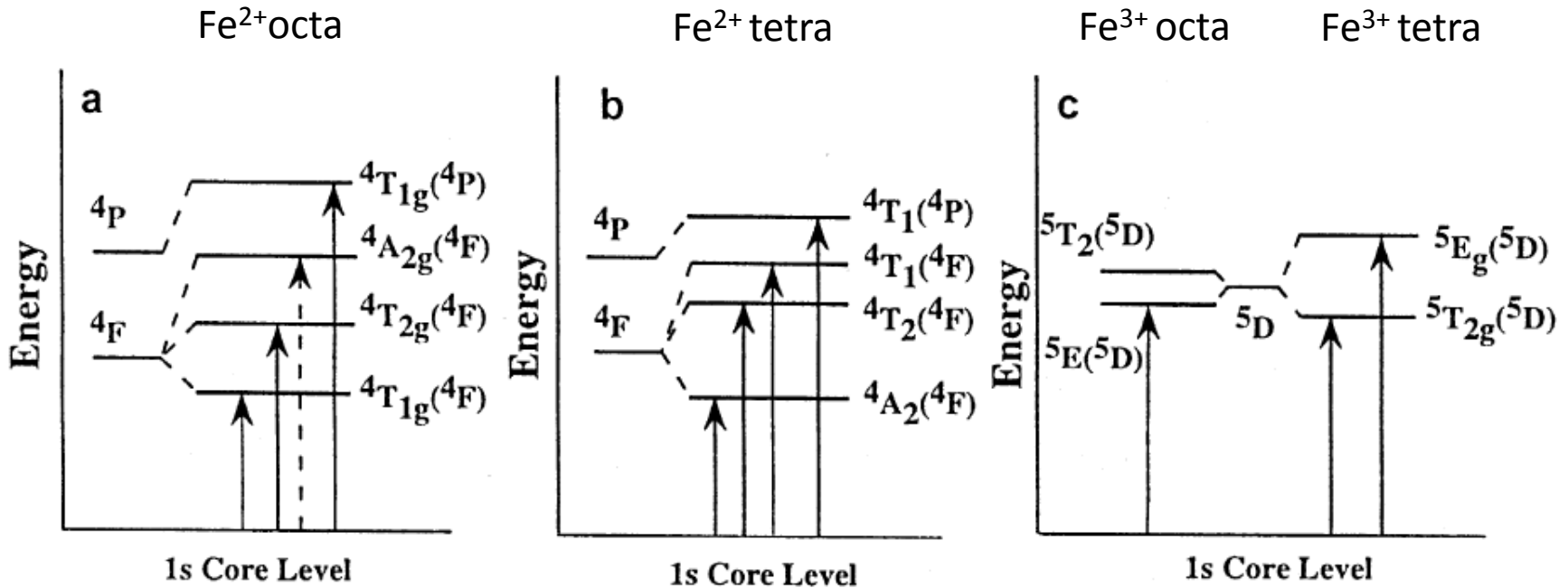
Attention confusion possible entre changement de coordinence et de rédox



Etude de verre au seuil L du Fe sur des échantillons étalons  
Accords prometteurs



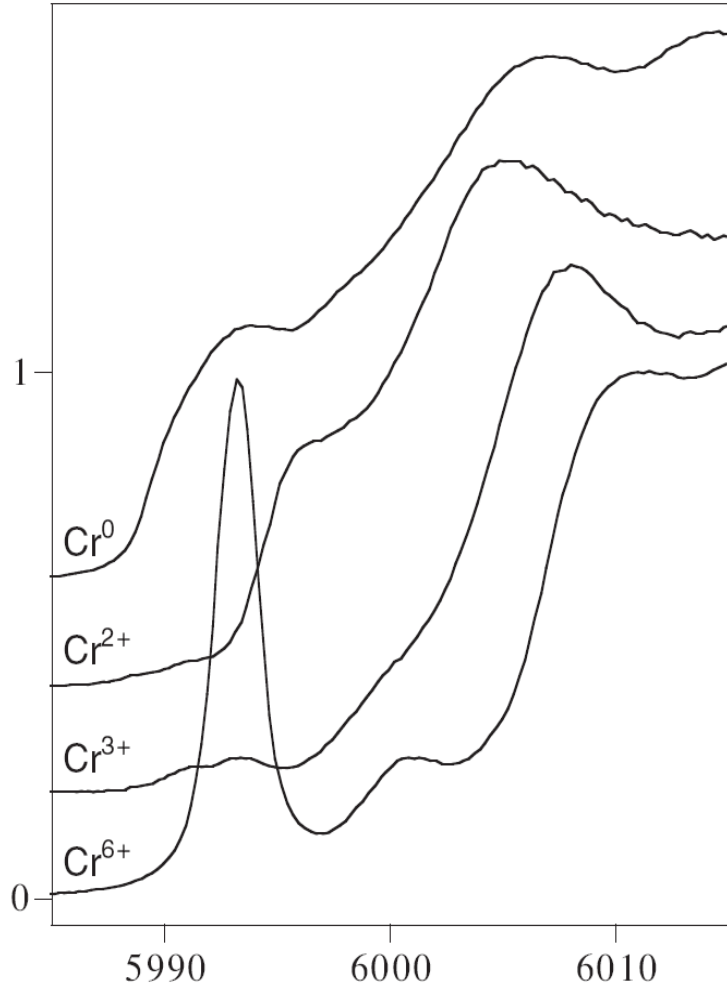
Structure cristalline vient modifier les orbitales 3d et dédouble les niveaux d'énergie



*L. Galois et al. / Chemical Geology 174 (2001) 307–319*

Lien avec la spectroscopie optique d'absorption

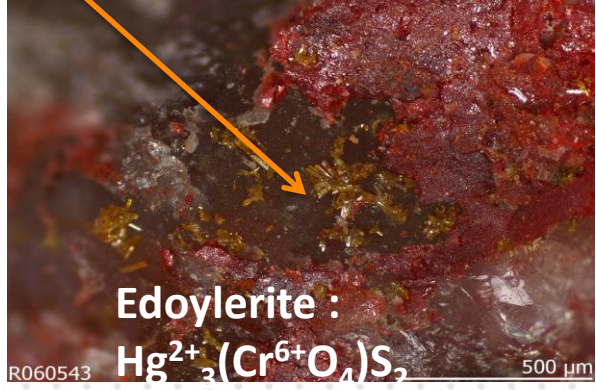
### 3. Seuil K du Chrome



Blue

Green

Yellow



Berry et al., 2004, American Mineralogist

### 3. Préparation de verres standards

**T=1400K**

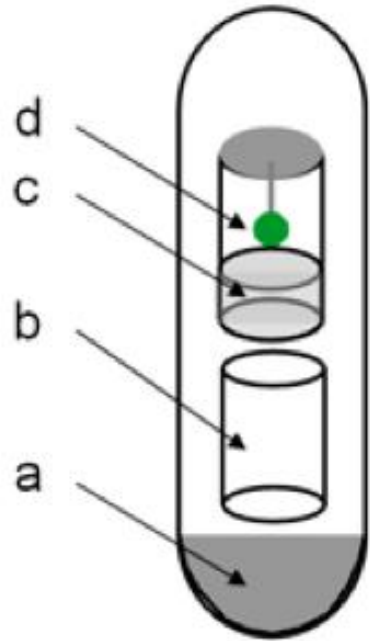
Fe/FeO:  $\log_{f_{O_2}} = -12,90$ ,

Co/CoO :  $\log_{f_{O_2}} = -10,14$ ,

Air :  $\log_{f_{O_2}} = -0,67$

1000ppm

$Cr_2O_3$



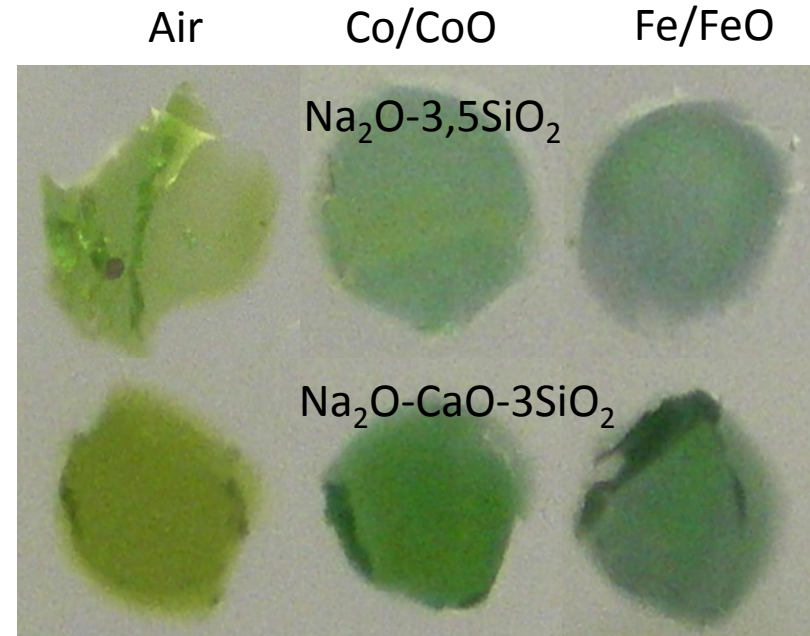
Cell developed at Nancy

a) Buffers  $MO_x/M$  ( $Fe_2O_3/Fe_3O_4$ ,  $Cu_2O/Cu$ ,  $CoO/Co$ ,  $NiO/Ni$ ,  $Fe_3O_4/FeO$  and  $FeO/Fe$ ).

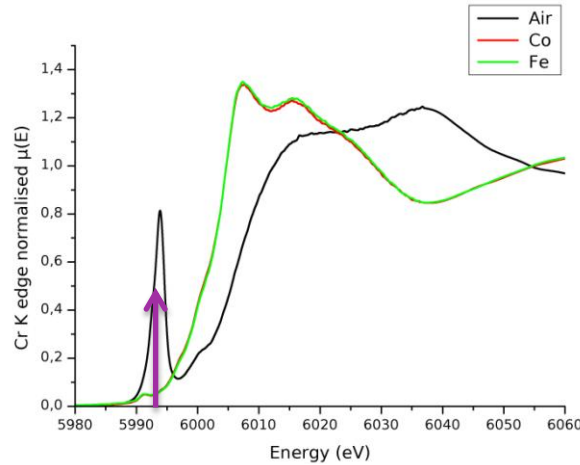
b) separator

c) Glass with control  $f_{O_2}$  and  $Na_2O$

d) glass 100 mg

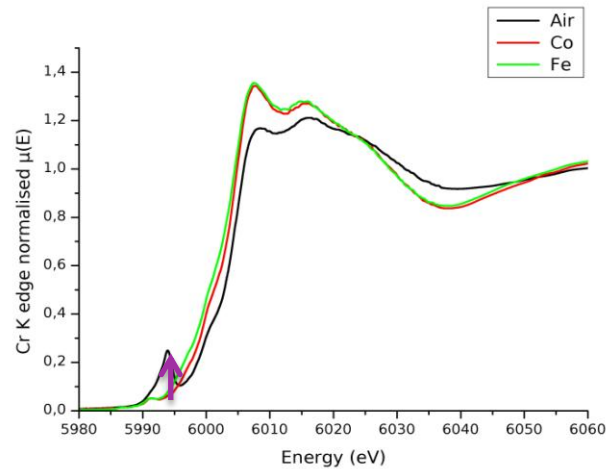


## NS1.5



Fe/FeO :  $\log_{f_{\text{O}_2}} = -12,90$ ,  $T = 1400\text{K}$   
 Co/CoO :  $\log_{f_{\text{O}_2}} = -10,14$ ,  $T = 1400\text{K}$   
 Air :  $\log_{f_{\text{O}_2}} = -0,67$  (0,21),  $T = 1400\text{K}$

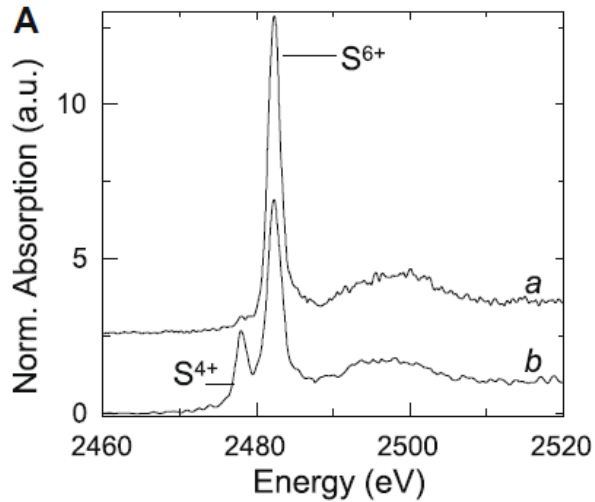
## NS3.5



**Changement important  
dans la spéciation du Cr  
avec  $\text{SiO}_2$  et  $f_{\text{O}_2}$**



## Soufre



Métrich et al. 2009

## Antimoine

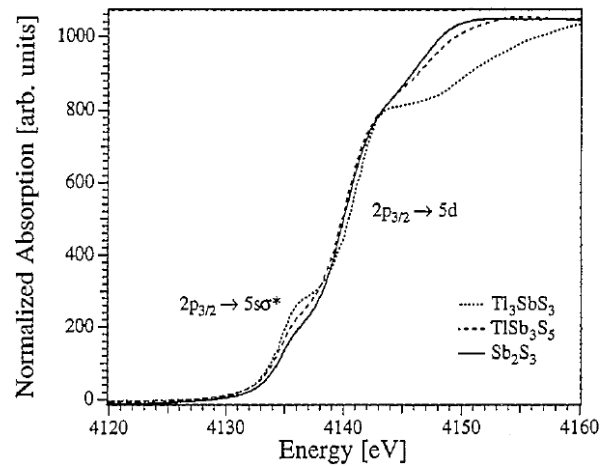
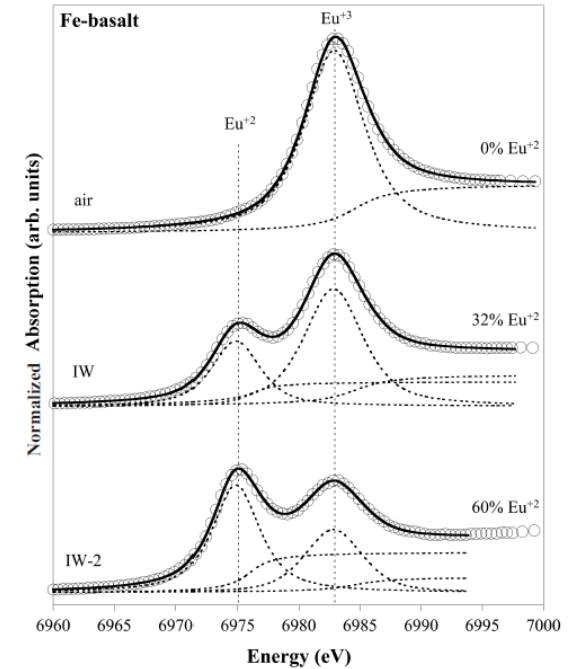


Fig. 7. Antimony L<sub>III</sub> absorption edges of the crystalline compounds, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, TlSb<sub>3</sub>S<sub>5</sub> and Tl<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>.

Durand et al. 1996

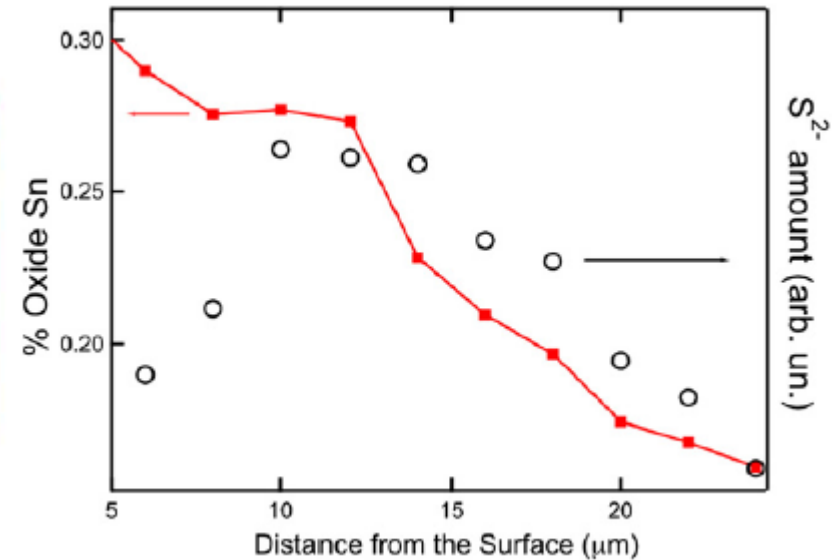
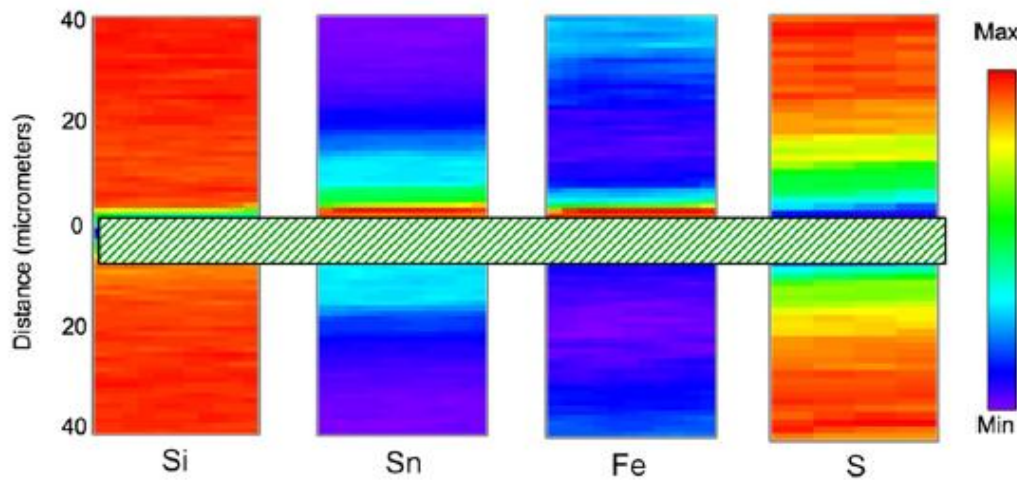
## Europium



Cicconi et al. 2012

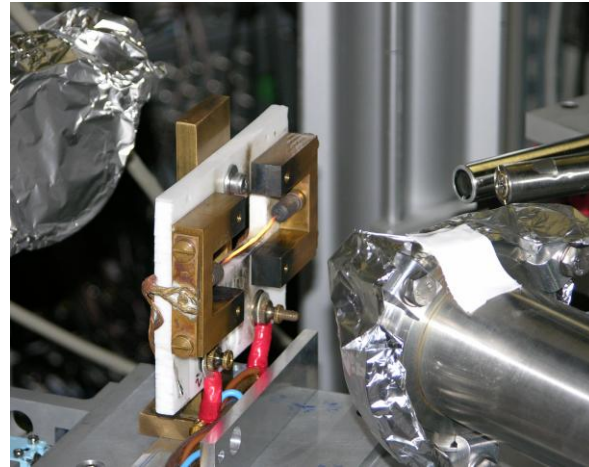
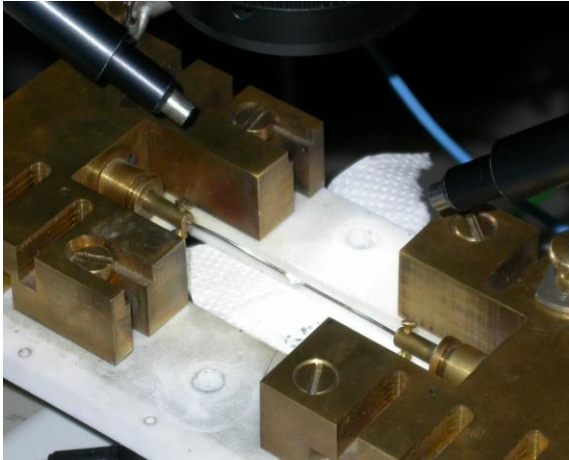
1. Rappel sur les méthodes classiques
2. Théorie du XAS, Spectroscopie d'absorption des Rayon X
3. Exemple de quelques éléments Fe, Cr, S, Sb, Eu
4. **Etudes in situ et cartographie**
5. Spectroscopie Raman

### Lucia Soleil – Ligne possédant un micro faisceau

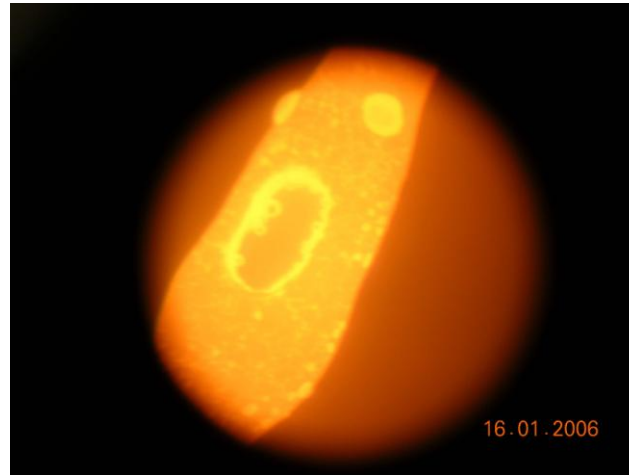
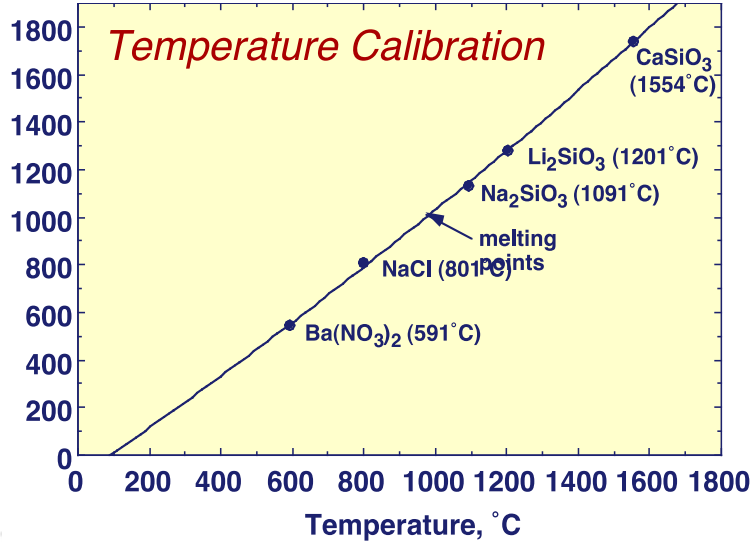


A.-M. Flank <sup>a</sup>, P. Lagarde <sup>a,\*</sup>, J. Jupille <sup>b</sup>, H. Montigaud <sup>c</sup>  
Journal of Non-Crystalline Solids 357 (2011) 3200–3206

# 4. Le fil chauffant

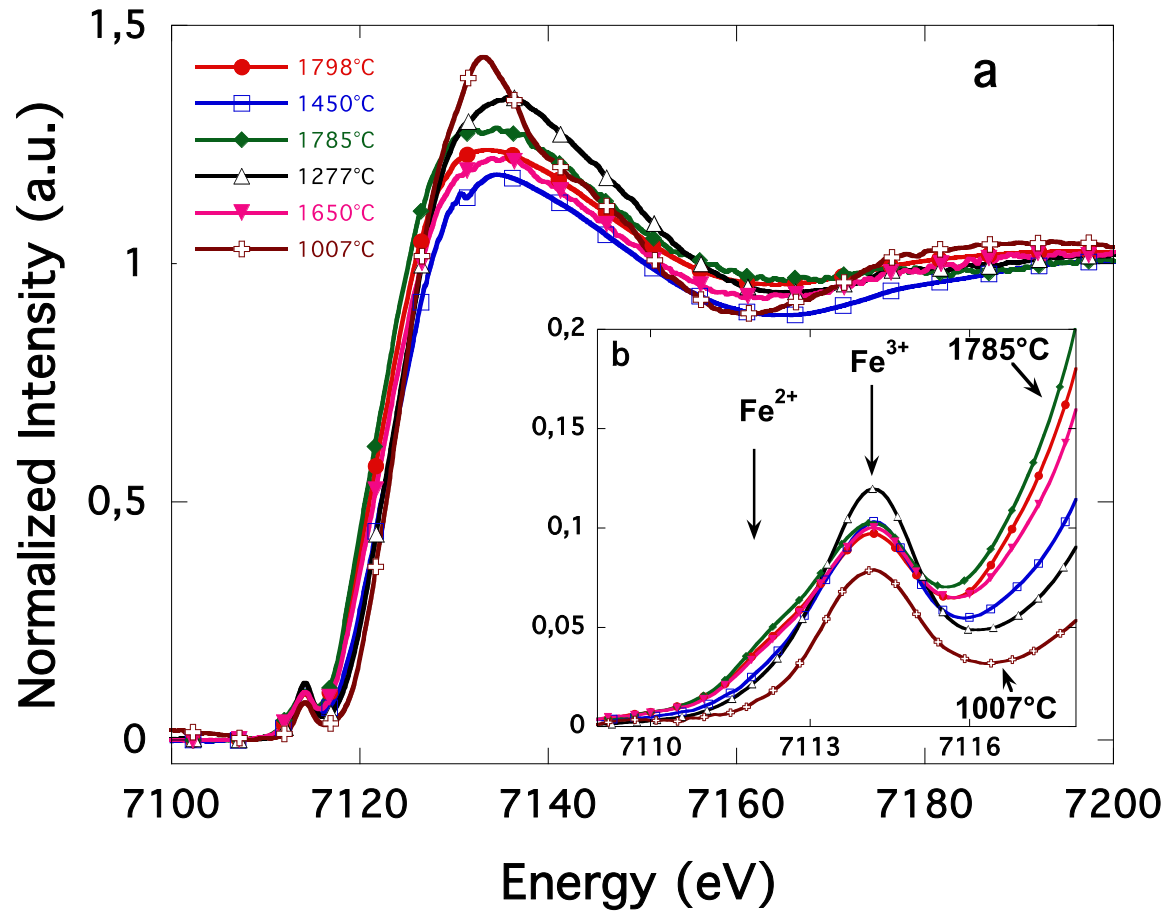


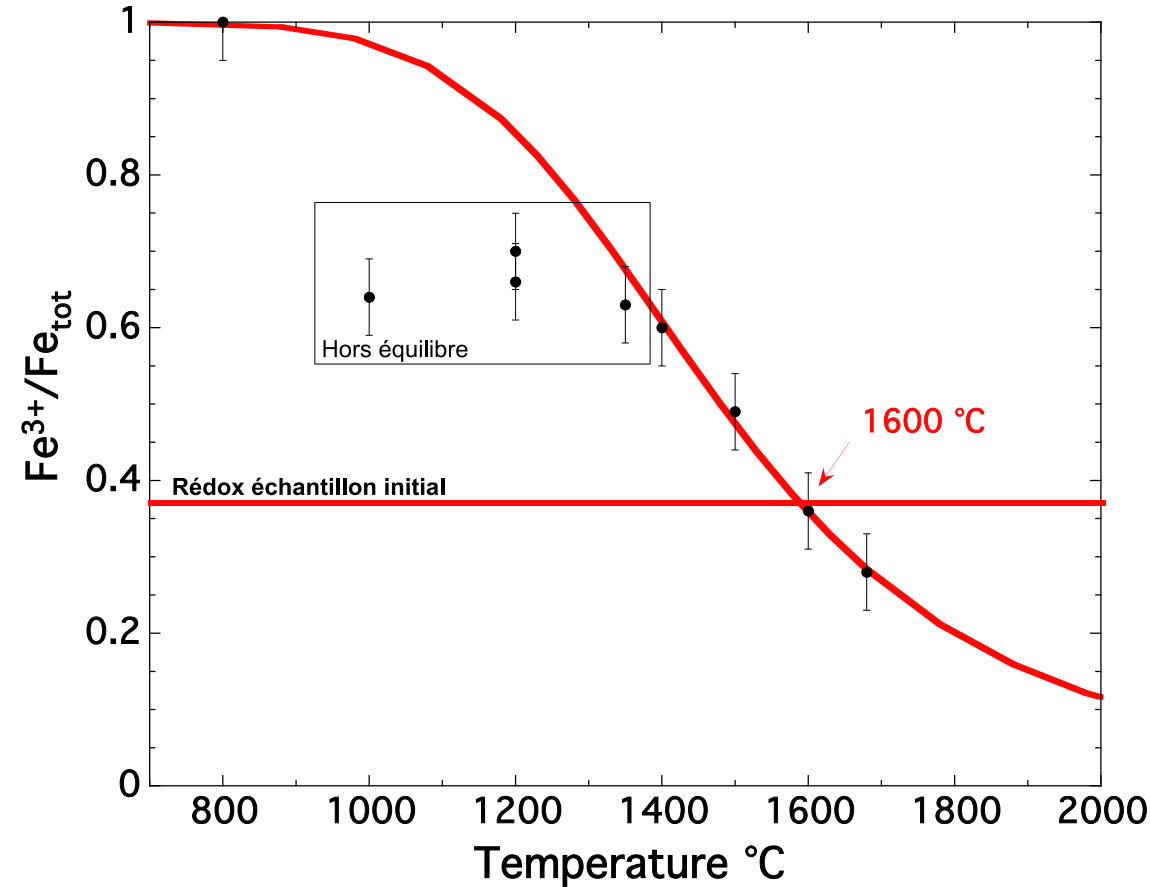
MARS-SOLEIL



Fil : Pt, Pt/Rh, Pt/Ir, W

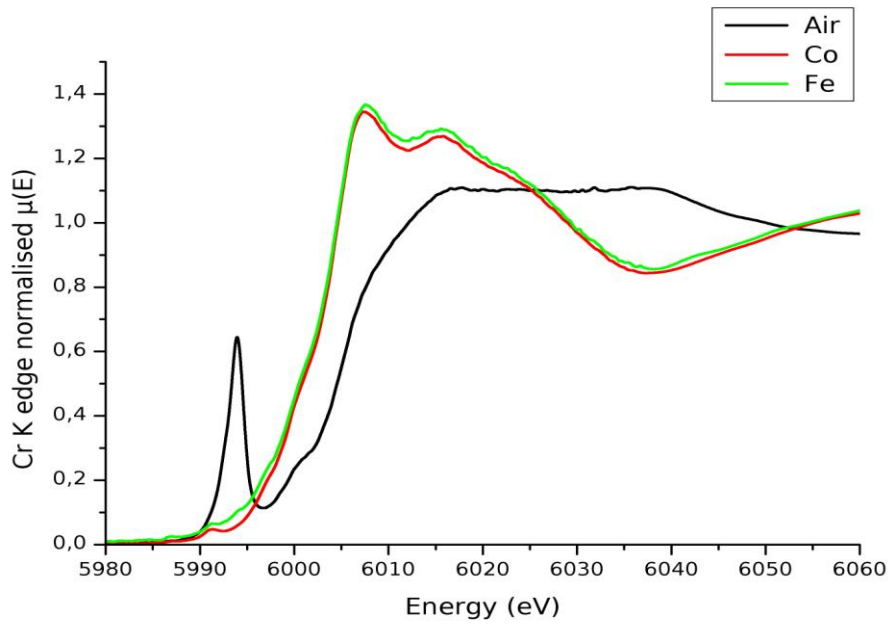




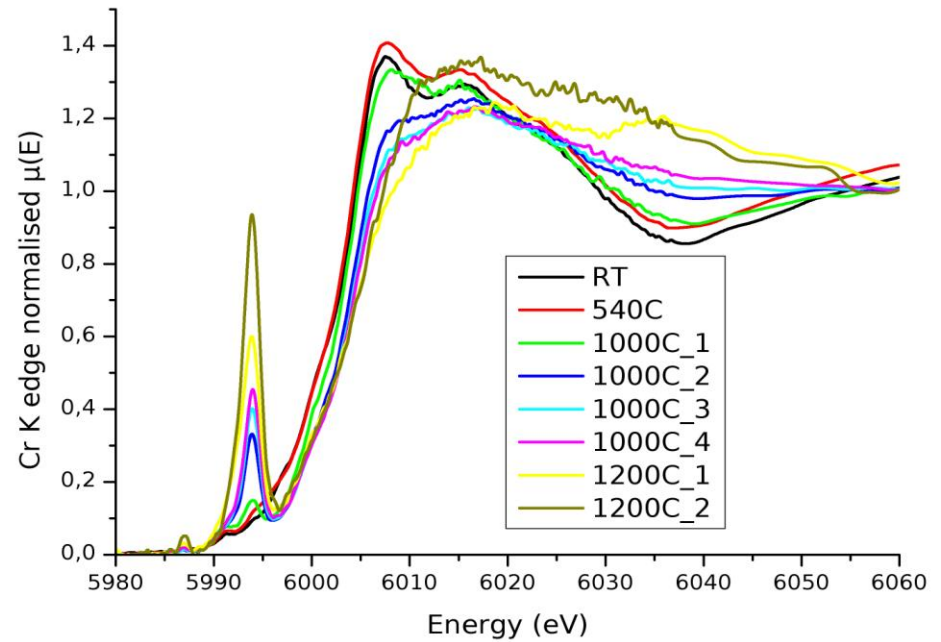


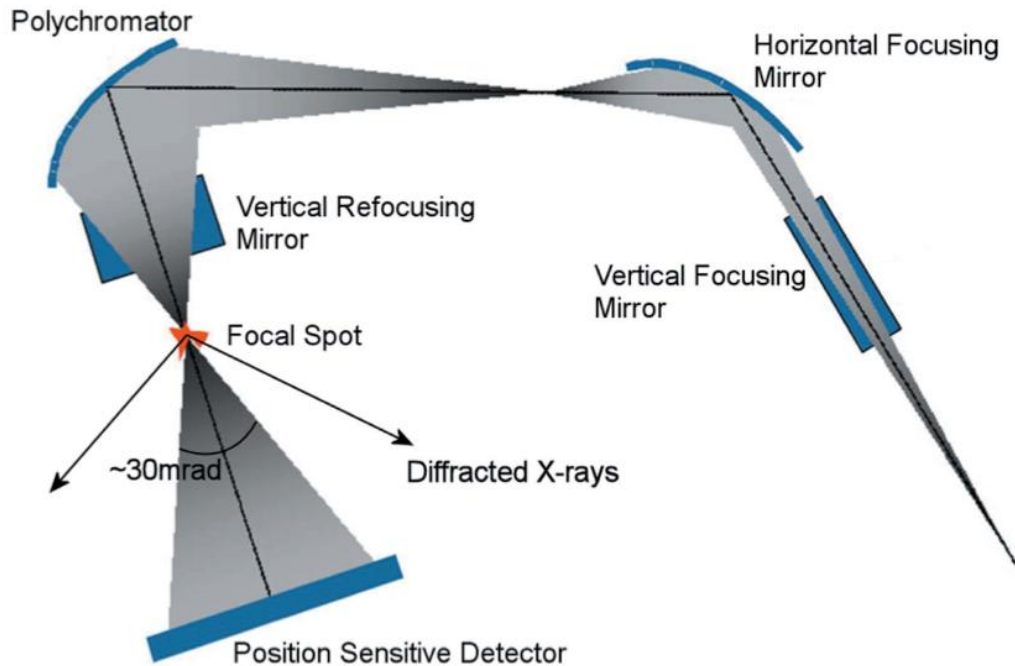
**Température de figeage de  
l'état rédox  $\sim 1600^{\circ}\text{C}$**

## NS2.5 ex-situ



## NS2.5 in-situ

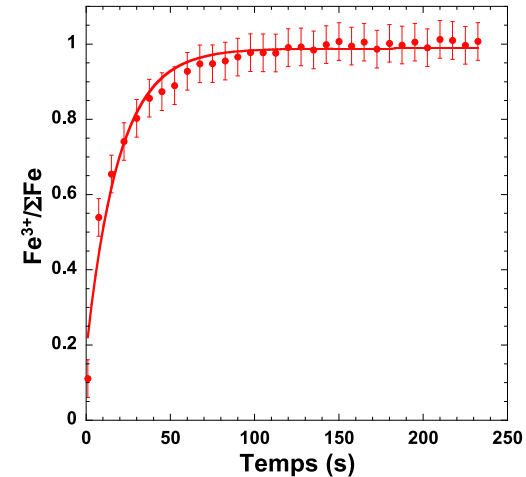
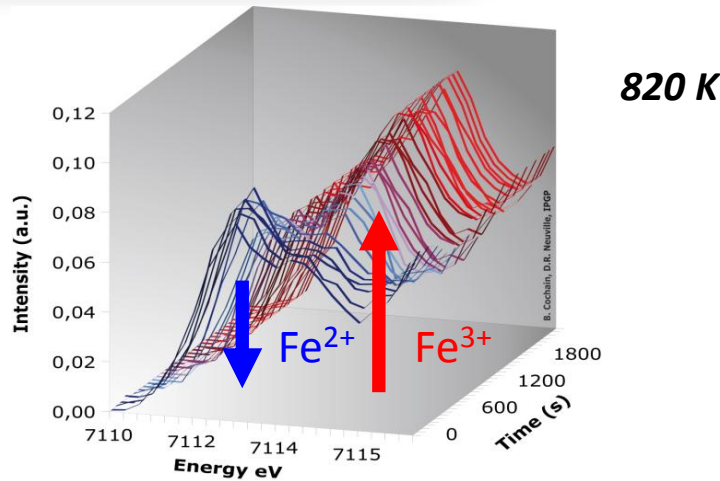




**Tout le spectre est collecté en même temps très rapide ( $100 \mu\text{s}$ )**

**ID24 ESRF  
ODE Soleil**

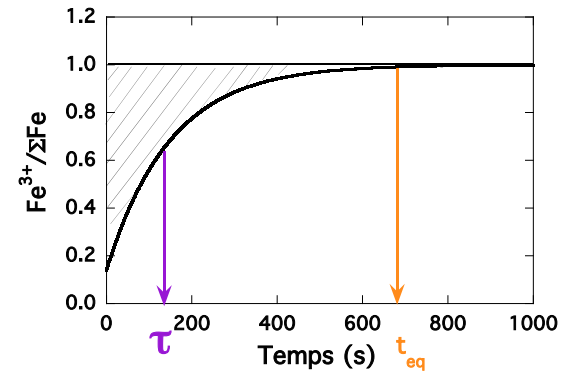
**Échantillon très fin  
In situ dans le fil chauffant**



Dépendance temporelle du rapport rédox

$$R_t - R_{eq} = (R_i - R_{eq}) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

- $R_i$  et  $R_{eq}$ , rédox initial et rédox d'équilibre
- $R_t$ , rédox au temps  $t$
- $\tau$  temps caractéristique



$$t_{eq} = -\tau \ln(0,01)$$

et

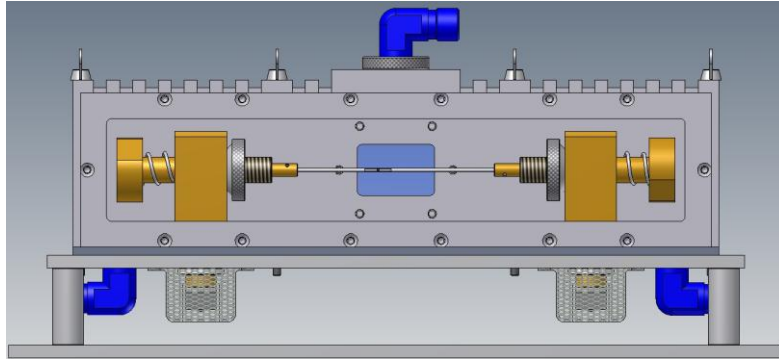
$$t_{eq} = r^2/(4 \cdot D)$$

**“Diffusivité Rédox”**

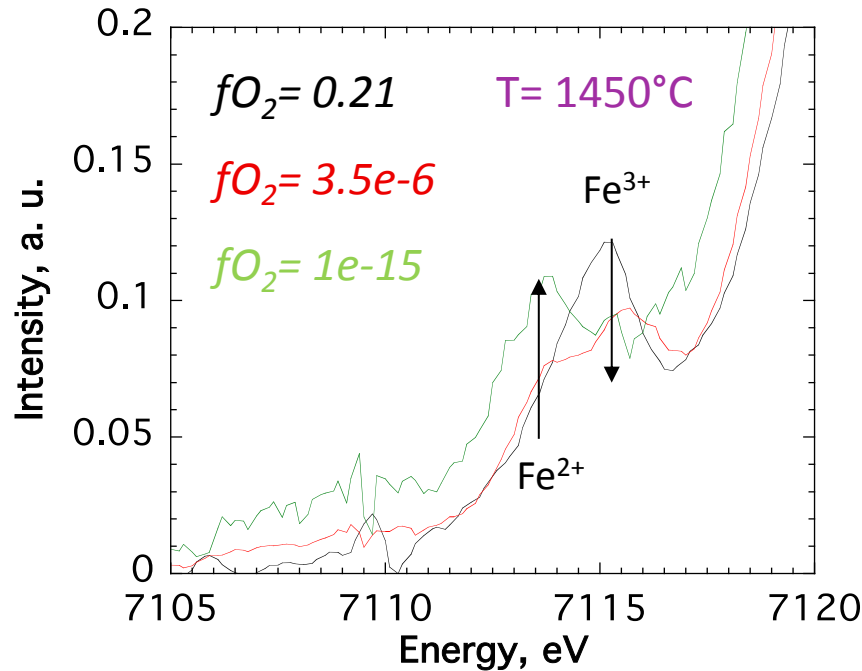
(Magnien, 2005)



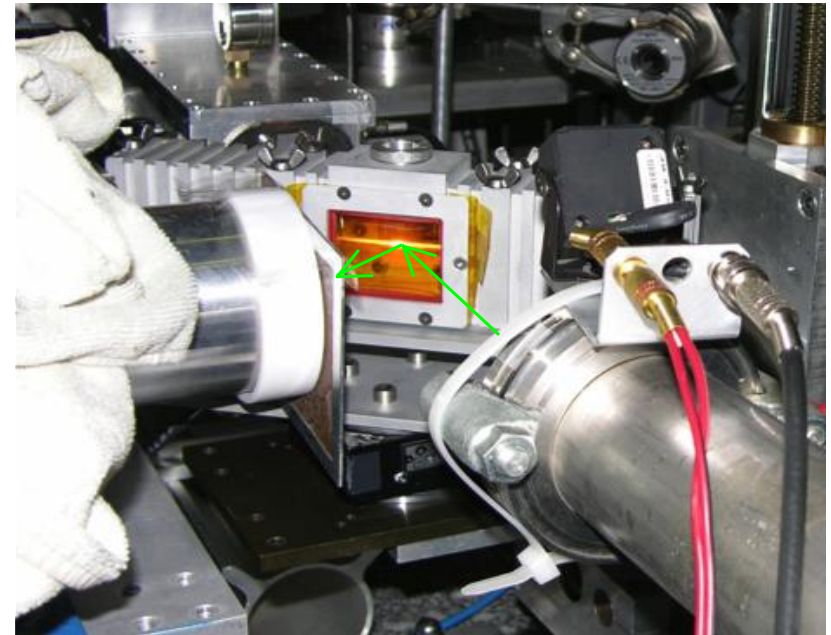




$O_2$ , Ar,  $N_2$ ,  $ArH_2$ 5%,.....



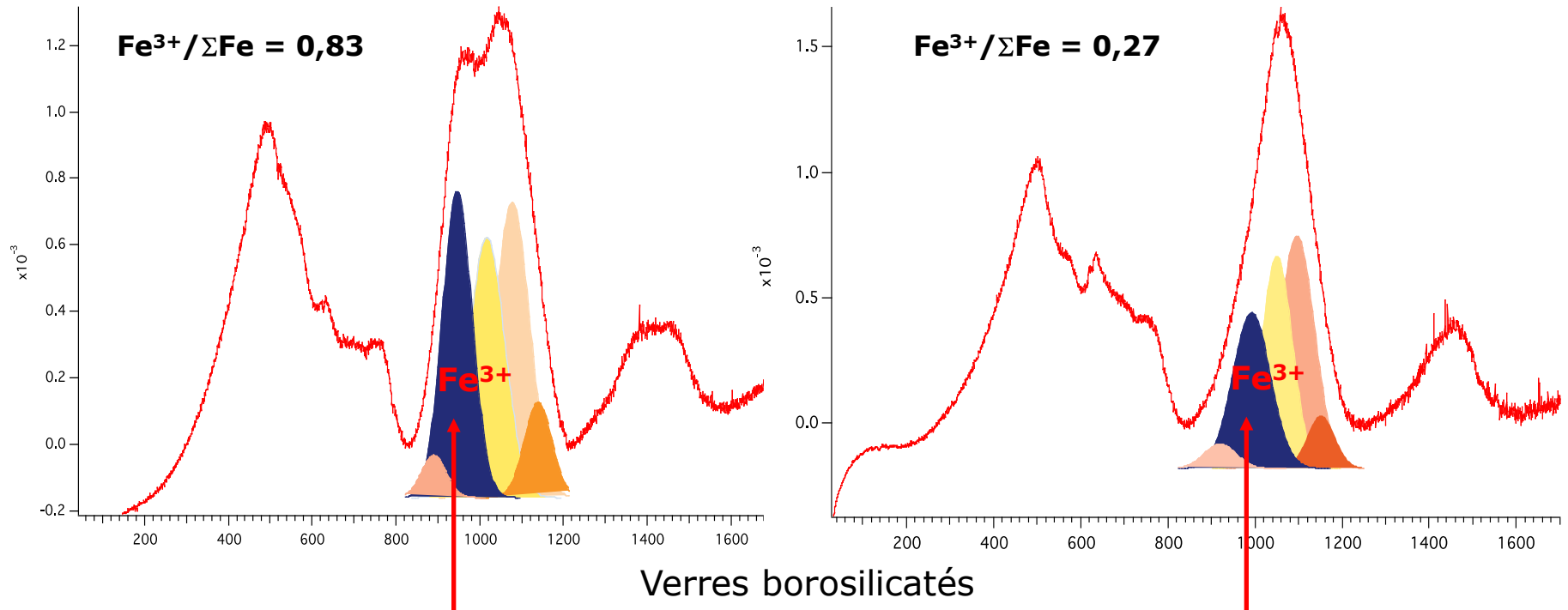
Nouveau système développé entre IPGP-CNRS-SGR-Lyon1 et déjà utilisé à XAFS1-LNLS, DUBBLE-ESRF, ODE-SOLEIL



1. Rappel sur les méthodes classiques
2. Théorie du XAS, Spectroscopie d'absorption des Rayon X
3. Exemple de quelques éléments Fe, Cr, S, Sb, Eu
4. Etudes in situ et cartographie
5. **Spectroscopie Raman**

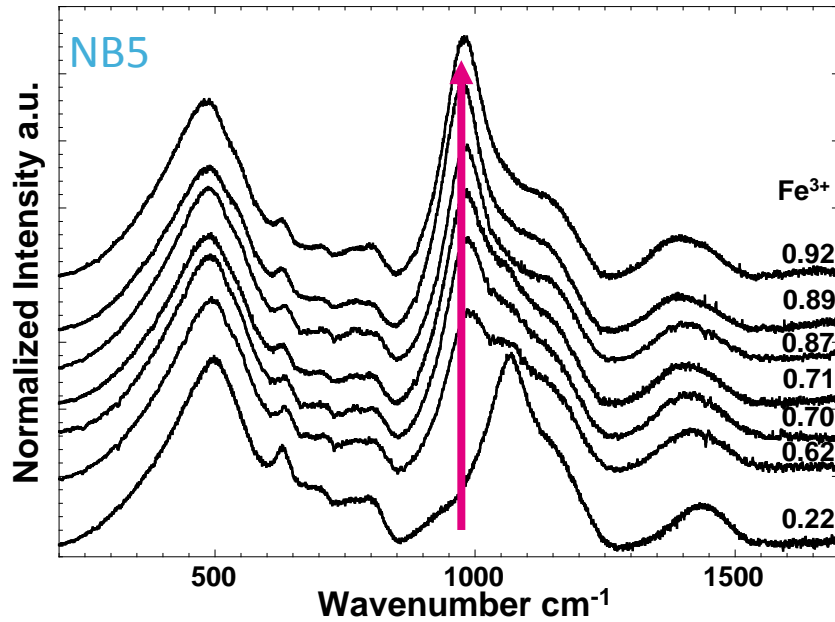
# 5. Spectrométrie Raman et Rédox

Vibrations des diverses identités structurales:  
Rapport des bandes (Mysen et al.,1982; Mysen et al.,1984)

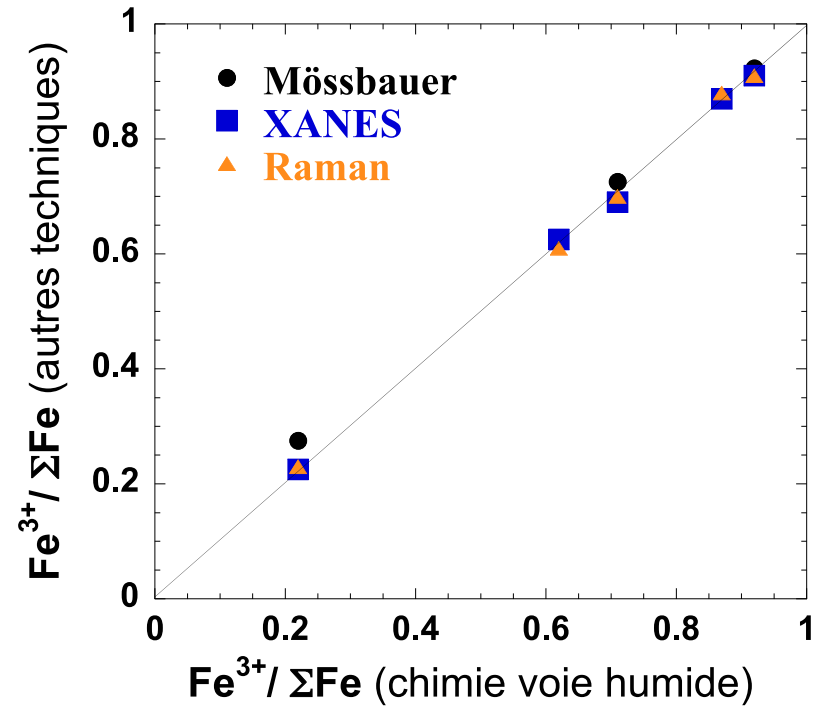


$$\text{Fe}^{3+} / \Sigma\text{Fe} = A(\text{Fe}^{3+}) / \Sigma A$$





Cochain et al. (2010)



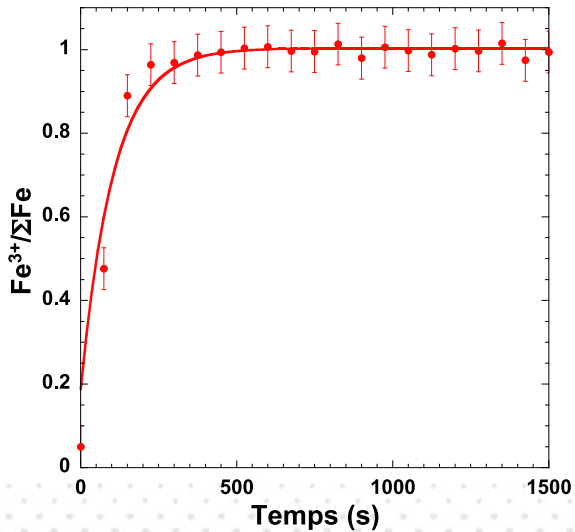
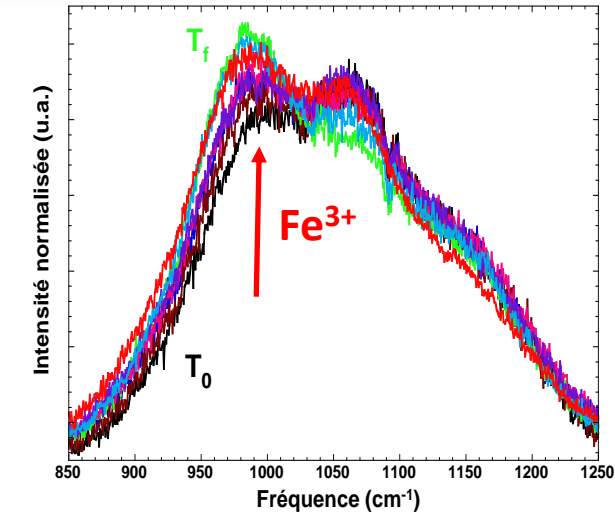
Magnien et al. (2006)

**Bon accord entre Raman+  
Mössbauer + XANES (Fe, B)**

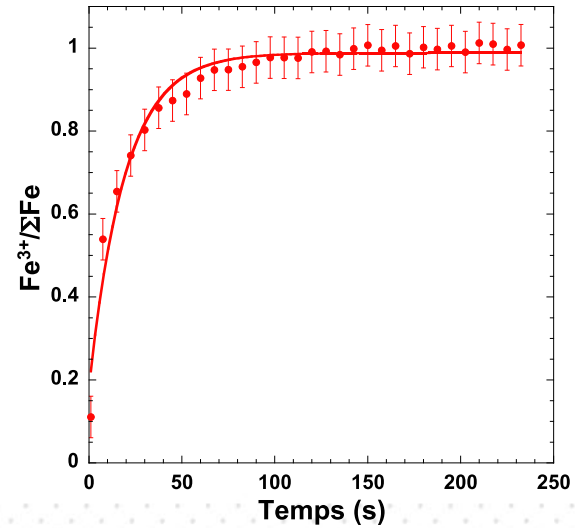
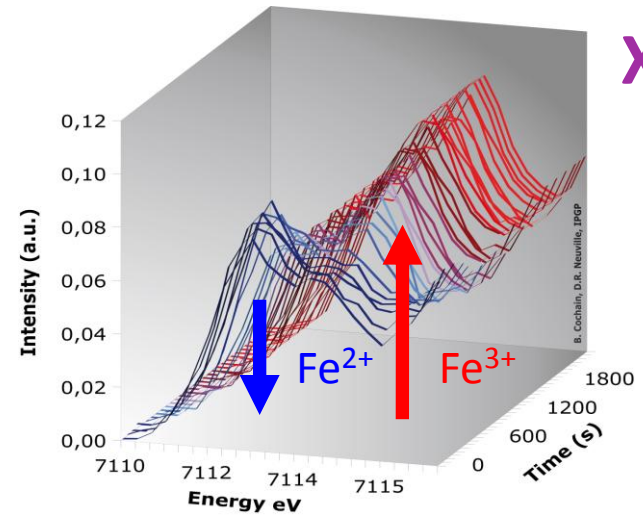
**Calibration est spécifique pour chaque composition de verre**

820 K

## Raman



## XANES



### **XAFS**

- Suivi du redox pour tous les éléments
- Mesures in situ en T et  $f_{O_2}$
- Résolution spatiale

### **Raman**

- Mise en œuvre très facile
- Mesures in situ en T et  $f_{O_2}$
- Résolution spatiale

## Etudes sur le Fer

### **Saint Gobain Recherche**

Paula Gonçalves Ferreira  
Octavio Cintora Gonzalez  
Olivier Lazzari  
Adrien Jean

### **IPG Paris**

Daniel Neuville  
Jacques Roux  
Véronique Magnien  
Benjamin Cochain  
Isabelle Tannou

## Etudes sur le Chrome

### **CEA Cadarache**

Philippe Martin

### **Université de Lorraine Nancy**

Carine Petitjean