



SORBONNE
UNIVERSITÉ

CORNING



Thèse préparée à l'institut de physique du globe de Paris
Université de Paris Cité

École doctorale Sciences de la Terre et de l'Environnement
et Physique de l'Univers STEP'UP n°560

Géomatériaux

Interaction des éléments multivalents dans les verres et silicates fondus

par Adrien Donatini

Thèse de doctorat de Sciences de la Terre et de l'environnement

Dirigée par

Daniel Neuville
et Laurent Cormier

Présentée et soutenue publiquement le 27 novembre 2024

devant un jury composé de :

Sophie, Schuller, Dr, CEA rapportrice
Jean-Louis, Hazemann, Dr, Université Grenoble Alpes, rapporteur
Frédéric, Moynier, Pr, Université Paris Cité, examinateur
Marc, Dussauze, Dr, Université de Bordeaux, examinateur
Virginie, Nazabal, Dr, Université de Rennes, examinatrice
Nadia, Pellerin, Dr, Université d'Orléans, examinatrice
Laurent CORMIER, Dr, Sorbonne Université, codirecteur
Daniel, Neuville, Dr, Université Paris cité, directeur

Peggy, Georges, Dr, Corning SAS, co-encadrante (invitée).

Doveray no proveryay
-Trust but verify

Remerciements

Cette thèse a été effectuée en partenariat entre l'équipe géomatériaux de l'Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP), l'équipe de Physique des Amorphes, Liquides et Minéraux (PALM) de l'IMPMC (Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie) et le Centre Européen de Technologie de Corning (CETC).

Je remercie tous les membres du jury d'avoir examiné ce travail, notamment Frédéric Moynier d'avoir accepté de présider le jury. Je remercie également Sophie Schuller et Jean-Louis Hazemann d'avoir pris de leur temps pour relire mon manuscrit, qui, malgré les efforts de Laurent, est tout de même long. Enfin, je tiens à remercier tous les examinateurs, Marc Dussauze, Virginie Nazabal et Nadia Pellerin d'avoir accepté de juger ma thèse. Merci pour leurs commentaires et leurs questions qui m'ont amené à pousser la réflexion plus loin et à voir certaines choses sous un autre angle.

Mes premiers remerciements s'adressent à mon équipe encadrante pour m'avoir accompagné au cours de ces trois ans de thèse. À Daniel Neuville, pour m'avoir permis de réaliser mes expériences plus ou moins pertinentes dans son laboratoire et de m'avoir fait confiance du début à la fin du projet. À Laurent Cormier, pour la pertinence de sa relecture sans laquelle le manuscrit aurait été incompréhensible. Je salue également sa patience, je ne serais pas resté autant impassible si quelqu'un débarquait dans mon bureau tous les deux jours en demandant : « t'as cinq minutes dans l'après-midi pour regarder des spectres ? ». D'autant plus quand les cinq minutes en question se transformaient en demi-heures sur du traitement EXAFS. À Tiphaine Fevre, pour ses remarques toujours pertinentes qui ont mené à certaines des figures les plus intéressantes de cette thèse. Même si ça me rajoutait systématiquement du travail, ça n'a jamais été du temps perdu. Merci d'avoir mis ta rigueur et ton expertise à contribution sur le projet. Enfin, j'adresse des remerciements tous particuliers à Peggy Georges, ma cheffe, pour son accompagnement sans faille au cours de ces trois ans. Je la remercie d'avoir relu mon manuscrit dans les détails et de l'avoir grandement amélioré (même s'il doit rester quelques « donc » qui ne sont pas à leur place). Et surtout, je la remercie pour son accompagnement humain. J'ai non seulement apprécié travailler avec toi, mais aussi simplement discuté. Que ce soit sur une terrasse berlinoise à l'occasion de l'ICG ou lors de nos *one-one* pendant lesquels nous divaguions beaucoup. Tu as investi tellement de temps et d'énergie dans ce projet que je n'estime pas en repayer la moitié avec mon manuscrit. Tu as été une super cheffe et je pense que, lorsque ce sera malheureusement à mon tour d'être encadrant, je m'inspirerai beaucoup de toi.

Voici venu le temps où je remercie la myriade de personnes qui ont contribué à ce travail et qui ne figurent pas sur la première de couverture.

J'aimerais commencer par les équipes des lignes de synchrotron sur lesquelles j'ai eu le plaisir de travailler. Sur la ligne ODE, je remercie Lucie Nataf, Qingyu Kong, Adama N'diaye et Anojh Thevarasan pour m'avoir aidé lors de mes très nombreux séjours sur la ligne. Notamment Lucie qui s'est beaucoup battue contre le pré-monochromateur pour améliorer nos mesures. Sur la ligne ROCK, je remercie Stéphanie Belin pour son implication dans nos mesures même lorsqu'il

s'agissait de « tout recalibrer pour passer de 29 keV à 5.7 keV parce que les spectres au seuil de Sn sont moches ». Sur la ligne LUCIA, je remercie Nicolas Trcera d'avoir accepté de changer de seuil à de multiples reprises pour que je puisse réaliser mes mesures. Sur la ligne SAMBA, je remercie Emiliano Fonza pour son aide, même si son optimisme sur le résultat du match Italie-Nouvelle-Zélande était mal placé. Sur la ligne DiffAbs, je remercie Solenn Reguer pour son accompagnement au cours de mon dernier temps de faisceau synchrotron, notamment son travail pour obtenir des spectres avec le seuil K de V et le seuil L₃ de Ce simultanément. Sur la ligne FAME de l'ESRF je remercie Isabelle Kieffer sans qui je n'aurai jamais pu obtenir des mesures aussi belles (je n'en reviens toujours pas).

En une seule phrase, merci à vous tous pour votre aide et votre bienveillance au cours des longues journées de synchrotron.

Je tiens aussi à remercier Michel Fialin et Nicolas Rividi du service Camparis pour les mesures par microsonde électronique. Merci Nicolas d'avoir passé du temps pour comprendre « pourquoi l'étain plante ? » question qui est d'ailleurs toujours en suspens même si ça ne vient pas de la microsonde. Les mesures par spectroscopie d'absorption optique n'auraient pas été possibles sans l'aide de Maxime Guillaumet qui a eu la gentillesse de changer à de multiples reprises le setup du spectro tout en prenant le temps de m'expliquer les spécificités, les pièges et les « petits détails » de chaque configuration. Les mesures par voie humide ont été réalisées par Sandrine Brecy du CETC que je remercie chaleureusement pour le temps qu'elle y a investi et la qualité des résultats qu'elle a obtenus. J'espère sincèrement que cette collaboration lui sera utile dans ces futures analyses puisqu'elle a été importante dans le cadre de mon travail. La synthèse des échantillons est toujours une étape critique de n'importe quel travail expérimental. Je remercie Jérôme Dilscher et Damien Lenord qui, malgré mon incompréhension totale de l'utilisation des feuilles de fusion, m'ont permis d'avoir plusieurs kilos de verre qui n'ont pas été gâchés. *And I would also like to thank Irene Peterson and Sue Schiefelbein for their scientific input. I will remember the "It's not my PhD, but I would look into that if I were you" that lead to the entirety of chapter 4. Thank you, Peggy, for making those meetings happen and many thanks Irene and Sue for sharing their expertise.*

Faire une thèse à cheval entre trois laboratoires c'est avant tout l'opportunité de discuter avec des personnes de nombreux horizons, ces trois ans n'en ont été que plus riches et intéressants.

Même si je n'ai pas passé beaucoup de temps au CETC, je n'en garde que de bons souvenirs, notamment grâce à Philippe et Franck qui ont été d'excellents collègues de bureau. Je remercie également le groupe Raman qui m'a permis d'échanger sur cette technique et d'aussi bien mettre mes connaissances à contribution que d'en acquérir de nouvelles. La culture de recherche au CETC m'a énormément plu, j'ai été bluffé, et je continue de l'être, par les connaissances de tous ceux à qui j'ai pu parler. Les problématiques auxquelles vous faites face sont en avance d'au moins dix ans sur les travaux des laboratoires académiques. Je ne peux que recommander le CETC comme environnement de travail pour quelqu'un cherchant à poursuivre dans la recherche dans le domaine des verres ou des vitrocéramiques.

Je remercie Mariame que j'ai eu le plaisir d'encadrer pendant plusieurs mois. Je n'ai jamais été très à l'aise à l'idée d'encadrer quelqu'un, mais le fait de le faire m'a beaucoup appris et ces mois ont été certains des plus stimulants de toute ma thèse.

Un très grand merci aux doctorants du couloir 23-24 que ce soit ceux de la génération avant la mienne, ceux de ma génération ou ceux de la génération future. J'espère ne pas les avoir trop déconcentrés dans leur travail en débarquant dans

leur bureau à l'improviste pour discuter d'un sujet aléatoire. Merci pour les jeux de cartes lors des pauses, les fous rires sur les jeux de mots, mais aussi les discussions plus sérieuses. Je regrette de ne pas avoir passé plus de temps dans ce couloir non seulement d'un point de vue scientifique (on fait quand même presque tous la même chose), mais aussi d'un point de vue humain. Je tiens à remercier particulièrement certains d'entre eux. Théo pour les longues discussions sur le Raman qui m'ont fait réaliser que tous mes spectres étaient légèrement faux. Léa avec qui j'ai partagé une semaine de mesures synchrotron au rythme de la coupe du monde de rugby (avec un essai dès que quelqu'un rentrait dans le hutch). D'autre part, Cécile pour les parties de Magic mais surtout les ouvertures de boosters qui les précédait.

Je remercie les doctorant.e.s du quatrième étage de l'IPG de m'avoir accueilli lorsque j'étais seul dans mon équipe. Je garderai un excellent souvenir du laser game ! Merci à Barbara et Matthieu pour les après-midi jeux de société et cartes ainsi que les sorties qui ont égayé ma thèse. Je tiens à remercier Jeanne non seulement pour son implication dans l'organisation de ma soutenance, mais aussi pour sa présence au cours de la deuxième moitié de ma thèse. J'espère qu'on trouvera le temps d'ouvrir quelques boosters et de faire quelques parties de jeu de société pendant que tu conclus brillamment ta thèse. Je suis immensément reconnaissant envers Mariona, Charles et Salomé de m'avoir accueilli lorsque je suis arrivé en thèse. Vous m'avez appris à travailler dans un laboratoire et vous m'avez fait part de vos expériences. Sans vos conseils, j'aurai probablement fait bien plus de bêtises et j'aurai passé beaucoup plus de temps à traiter mes spectres Raman. Une thèse c'est aussi apprendre à travailler dans un laboratoire et au sein d'une équipe et vous m'avez permis d'apprendre cela. Un merci spécial à Salomé qui m'a accompagnée pendant presque l'entièreté de ma thèse et à qui je dois beaucoup.

Mes pénultièmes remerciements vont à ma famille, qui a su me soutenir pendant toute mon épopée de thèse. Merci de votre patience à m'écouter parler de mes bouts de verre et de vos conseils sur de nombreux aspects de ma thèse. Enfin, je remercie tous les petits personnages que j'emporte partout avec moi et qui m'ont tenu compagnie (et distraits) au cours de ces trois ans. Maintenant que ce manuscrit est écrit, je peux retourner m'occuper d'eux.

Table des matières

Table des matières	7
Introduction générale.....	10
Introduction	10
Contexte industriel	10
Objectifs	11
Démarche expérimentale	12
Chapitre 1 : État de l'art	14
1.1. Généralités sur l'état vitreux.....	14
1.1.1. Définition de l'état vitreux.....	14
1.1.2. Structure des verres d'oxydes (aluminosilicates)	15
1.2. Éléments multivalents dans les verres silicatés	18
1.2.1. Définition/exemple	18
1.2.2. Paramètres influençant l'état redox à l'équilibre	19
1.2.3. Comparaison des couples redox	31
1.2.4. Influence de l'état redox sur les propriétés du verre.....	34
1.3. Mécanismes pour atteindre l'équilibre redox	37
1.3.1. Diffusion : généralité	37
1.3.2. Diffusion des principaux constituants d'un verre aluminosilicaté.	40
1.3.3. Interaction entre éléments multivalents, transfert de charge.....	44
1.4. Conclusion de l'étude bibliographique	46
1.4.1. Stratégie expérimentale	46
1.4.2. Choix des compositions.....	48
Chapitre 2 : Matériels et méthodes	49
2.1. Synthèse des verres.....	49
2.1.1. Synthèse des compositions de départ.....	49
2.1.2. Ajout des éléments multivalents	50
2.1.3. Ajout des éléments multivalents	53
2.1.4. Synthèses en conditions réductrices	55
2.1.5. Synthèses à différentes températures.....	55
2.1.6. Microsonde électronique.....	55
2.2. Caractérisation physique des verres	58
2.2.3. Mesure de densité	58
2.2.4. Mesure de viscosité	59
2.3. Détermination de l'état redox par voie humide	60
2.3.1. Préparation de l'échantillon	60
2.3.2. Détermination du redox du fer	60
2.3.3. Détermination du redox de Ce et de Sn	61
2.4. Spectroscopie d'absorption optique.....	62
2.4.1. Principe général	62
2.4.2. Préparation des échantillons et traitement des spectres.....	63
2.4.3. Détermination du coefficient d'extinction molaire	65
2.4.4. Spectroscopie optique par microscope.	66
2.5. Spectroscopie Raman	67
2.5.1. Principe général	67
2.5.2. Instrumentation	68
2.5.3. Spectre Raman d'un aluminosilicate vitreux.....	70
2.5.4. Traitement et décomposition du spectre Raman.....	72
2.6. Spectroscopie d'absorption des rayons X.....	79
2.6.1. Principe général	79
2.6.2. Spécificité de la ligne ODE : mode dispersif.....	80

2.6.3. XANES au seuil L ₃ du cérium : ODE, FAME, LUCIA	82
2.6.4. XANES au seuil K du fer : FAME, ROCK	83
2.6.5. XANES au seuil K de l'étain : SAMBA.....	88
2.6.6. XANES au seuil K du vanadium : DiffAbs	90
2.6.7. EXAFS au seuil K-Sn : SAMBA	91
2.6.8. Photo ionisation des éléments sous faisceau X.	93
2.6.9. Mesures XANES <i>in situ</i>	94
Chapitre 3 : Comportement des éléments seuls.....	97
3.0. Avant-propos	97
3.1. Comportement de Ce	97
3.1.1. Mesures à température ambiante.....	98
3.1.2. Mesure du redox en fonction de la température.....	103
3.1.3. Influence d'une trempe sur le redox du cérium	106
3.1.4. Influence du cérium sur la structure du verre.	109
3.1.5. Influence du redox sur la polymérisation et la viscosité d'un verre sodo-calcique.....	117
3.2. Comportement de Fe	126
3.2.1. Mesures à température ambiante.....	126
3.2.2. Mesure du redox en fonction de la température.....	129
3.2.3. Évolution du redox de l'échantillon lors d'une trempe.	132
3.3. Comportement de Sn	136
3.3.1. Spectres XANES obtenus sur SAMBA.....	136
3.3.2. Évolution du redox de l'échantillon lors d'une trempe	141
3.3.3. Structure locale de Sn : EXAFS et Raman	142
3.4. Comportement de V.....	148
3.4.1. Espèces présentes dans le verre à température ambiante.....	148
3.4.2. Profil de réduction	154
3.5. Applications à d'autres compositions	164
3.5.1. Cérium	164
3.5.2. Étain.....	166
3.6. Conclusion.....	168
Chapitre 4 : Interaction entre éléments multivalents	169
4.0. Avant-propos	169
4.1. Interaction Ce-Fe	169
4.1.1. Mesures à température ambiante.....	170
4.1.2. Équilibre redox à haute température	176
4.1.3. Mécanisme diffusif lors du refroidissement de l'échantillon	179
4.1.4. Transfert de charge Ce-Fe	180
4.1.5. Mécanisme de transfert de charge	182
4.1.6. Impact du rapport CeO ₂ /FeO sur le transfert de charge.....	186
4.1.7. Seuil de température pour l'observation du transfert de charge Ce-Fe	189
4.2. Interaction Ce-Sn	190
4.2.1. Mesures à température ambiante.....	191
4.2.2. Équilibre redox de Ce à haute température.....	195
4.2.3. Transfert de charge lors du refroidissement de l'échantillon	197
4.2.4. XANES au seuil K de Sn	199
4.3. Interaction Fe-Sn	200
4.3.1. Redox à température ambiante	200
4.3.2. Mesures à haute température.....	203
4.3.3. Mesure de redox ternaire Ce-Fe-Sn	203
4.4. Conclusions	204
Chapitre 5 : Implications et limitations.....	206
5.1. Implications industrielles.....	206
5.1.1. Affinage des aluminosilicates	206
5.1.2. Mesure du redox à température ambiante	210
5.2. Limitations industrielles : Influence des matières premières.....	214

5.3. Implications en sciences de la terre : Fractionnement magmatique	216
5.4. Conclusion	220
Conclusions	222
Perspectives pour des études supplémentaires	223
Bibliographie	225
Chapitre 6 : Annexes	240
Annexe 1 : Mesure de la pO ₂ en creuset de graphite	240
Annexe 2 : Compositions mesurées en EPMA : wt%	242
Annexe 3 : Approche classique de l'effet Raman	244
Annexe 4 : Décomposition des spectres Raman des verres NASx.	246
Annexe 5 : Étude de la photo-oxydation des échantillons NASFX_Y	247

Introduction générale

Introduction

Michael Faraday consacra deux ans de sa vie, de 1825 à 1827, à l'étude de verres de qualité optique. Il considéra ces deux ans comme une perte de temps dans ses recherches avant de finalement utiliser ces verres pour ses travaux sur les effets magnéto-optique (effet Faraday)¹. Il publia alors un compte rendu des nombreuses expériences qu'il a dirigées². Parmi ses observations, il note l'apparition d'une couleur pourpre intense lorsque du verre flint (borosilicate de plomb) est fondu avec un verre contenant moins de silice et davantage de plomb (*heavy glass*). Il attribua correctement l'apparition de la couleur pourpre dans le *heavy glass* à la présence de manganèse en tant qu'impureté dans le verre flint. Toutefois, il ne donna pas d'explication sur pourquoi, lorsque 12% de verre flint incolore sont incorporés au *heavy glass* (également incolore), le manganèse devient colorant et donne cette couleur pourpre.

Le phénomène sous-jacent est un phénomène d'oxydo-réduction. En effet, dans le flint glass, le manganèse est présent sous la forme Mn^{2+} , qui est incolore. Lorsque le verre flint est fondu avec le *heavy glass*, une fraction de Mn^{2+} est oxydée en Mn^{3+} qui est responsable de la coloration pourpre³. Si les connaissances d'aujourd'hui permettent d'expliquer ce changement d'état d'oxydation⁴, cet exemple historique montre que les phénomènes d'oxydo-réduction ont toujours fait partie de la recherche verrière.

Même si la compréhension des phénomènes d'oxydo-réduction a fait de grands progrès depuis l'époque de Faraday, plusieurs zones d'ombre subsistent, en particulier dans des contextes où de multiples facteurs interviennent. En effet, l'état d'oxydation d'un verre silicaté est fonction de nombreux paramètres « thermodynamiques » comme la température de fusion, l'atmosphère du four ou la composition du verre⁵, auxquels s'ajoutent le choix des matières premières ou la durée de la fusion^{6,7}. Le grand nombre de paramètres rend la prédiction et le contrôle du redox dans les fours industriels difficiles. Malheureusement, un mauvais contrôle de l'état d'oxydation peut grandement modifier les propriétés du verre aussi bien pour le produit fini (couleur)⁸ que lors du processus d'élaboration (viscosité dans le four)⁹. Une meilleure compréhension des phénomènes redox peut donc non seulement mener à un meilleur contrôle des propriétés du matériau final, mais aussi du processus de fusion.

Contexte industriel

Corning est une entreprise américaine qui fabrique, entre autres, des verres et des vitrocéramiques. L'entreprise produit des verres spéciaux pour les écrans (EAGLE XG®), l'électronique mobile grand public (Gorilla®), les flacons pharmaceutiques (Valor®) ainsi que des vitrocéramiques pour des applications techniques. La production de ces différents verres est un véritable défi en raison des températures élevées qu'elle implique généralement et de la haute qualité requise par les applications.

Bien qu'ayant des compositions différentes, tous ces verres sont des aluminosilicates ou aluminoboro-silicates fondus à haute température. Leur viscosité importante est particulièrement problématique pour leur affinage (processus qui consiste à retirer les bulles du silicate fondu^{10,11}). Le processus d'affinage est généralement le moment où la température est la plus élevée dans l'élaboration du

verre^{12,13}. Une étape d'affinage longue entrainera un coût énergétique important ce qui se répercutera sur le coût du produit et sur son empreinte carbone.

Pour faciliter le processus d'affinage, il est possible d'ajouter des oxydes qui vont libérer des bulles en se réduisant et se mélangeant au verre. Cette libération de bulles va augmenter la taille des bulles de gaz déjà présentes dans le milieu et faciliter leur extraction du milieu visqueux. Ces agents d'affinages peuvent être des éléments multivalents dont la capacité à se réduire définit leur efficacité de libération de gaz. On peut noter l'utilisation de SnO_2 pour l'affinage des verres d'écrans LCD ou des vitrocéramiques^{12,14}, mais aussi celui de CeO_2 pour des verres pauvres en alumine¹⁵. Le contrôle des processus redox dans les fours industriels est non seulement une clé de la qualité du produit final (pas de bulles résiduelles), mais aussi de l'efficacité de l'élaboration des verres.

Plusieurs techniques *ex situ* peuvent être utilisées pour déterminer le degré d'oxydation du verre à température ambiante (analyse par chimie en voie humide, spectroscopie optique, RPE, Mössbauer)¹⁶. Toutefois, le redox mesuré à température ambiante n'est pas toujours représentatif de l'état à haute température, c'est particulièrement vrai lorsque plusieurs éléments multivalents sont présents¹⁷. Par conséquent, les mesures de contrôle effectuée à température ambiante ne sont pas toujours pertinentes pour comprendre les phénomènes redox à haute température (comme l'affinage). Effectuer des mesures de redox *in situ* s'avère complexe à cause des températures importantes, c'est particulièrement vrai dans un contexte industriel où d'autres contraintes viennent s'ajouter comme le volume des fours. C'est pourquoi les données sur le comportement redox des éléments multivalents sont rares dans la littérature et se limitent souvent à des compositions simplifiées¹⁸.

Les mesures d'oxydoréduction en température et la compréhension des interactions entre les différentes espèces dans les verres d'intérêt pour Corning sont encore des questions ouvertes. Il s'agit également d'une question fondamentale qui peut affecter de nombreux processus (nucléation/cristallisation, viscosité...).

Objectifs

L'objectif général est d'améliorer la compréhension des phénomènes redox dans des systèmes complexes. Puisque ce travail est trop important pour être entrepris dans le cadre d'une thèse, il est nécessaire de définir plusieurs sous-objectifs plus abordables.

Tout d'abord la détermination de l'état redox de plusieurs éléments multivalents à haute température. Les éléments d'intérêt pour Corning et choisis dans le cadre de cette étude sont : Ce, Sn, Fe et V. Fe est une impureté commune dans les matières premières, notamment dans le sable, il est donc important de considérer son impact sur le comportement général du verre. Ce et Sn sont tous les deux utilisés en tant qu'agent d'affinage dans les verres. Enfin, le vanadium est utilisé en tant que colorant et la coloration qu'il donne dépend de son degré d'oxydation¹⁹. Des mesures *in situ* permettraient donc de mieux comprendre le comportement redox de ces éléments dans des verres aluminosilicates et d'enrichir des modèles thermodynamiques permettant la prédiction du redox.

Le deuxième objectif réside dans la compréhension de l'interaction entre différents éléments multivalents présents dans le verre et des phénomènes qui entrent en jeu, surtout lors de la trempe¹⁷. Or, dans des systèmes complexes, plusieurs éléments multivalents sont ajoutés dans le verre, chacun pour remplir une partie du cahier des charge. Par exemple, Sn est ajouté pour jouer un rôle d'affinant tandis que V est responsable de la couleur finale de l'échantillon. Il est donc

important de s'assurer que chacun de ces éléments assurera son rôle, même en présence de l'autre.

Le troisième objectif est de déterminer le lien, s'il existe, entre l'état d'oxydation à haute température et celui à température ambiante. La détermination de redox à température ambiante étant relativement accessible en laboratoire (académique et industriel), établir le lien avec le redox haute température permettrait d'obtenir des informations sur le comportement redox dans les fours.

Démarche expérimentale

La première étape a été le choix de la composition modèle représentative des verres d'intérêt pour Corning. En effet, leurs compositions étant chimiquement complexes, l'étude des phénomènes redox dans de tels verres risquerait d'inscrire ce travail de recherche dans un cadre trop fermé. Ainsi la gamme de composition de verre choisie est la suivante :

Élément	Teneur (mol%)
SiO ₂	58-77
B ₂ O ₃	0-10
Al ₂ O ₃	4-15
Alcalins (R ₂ O)	0-16
Alcalino-terreux (MO)	0-12

Cette gamme, volontairement large, permet d'étudier l'influence de la composition du verre sur l'état d'oxydation des éléments multivalents.

Les concentrations d'éléments multivalents utilisés pour l'affinage sont généralement inférieures à celles déjà étudiées dans la littérature. Or le comportement des éléments multivalents n'est pas indépendant de leur concentration totale²⁰. L'étude d'une large gamme de concentration est nécessaire pour répondre aux problématiques industrielles tout en se comparant aux résultats déjà présents dans la littérature. Ainsi, les concentrations molaires en éléments multivalents varieront de 500 ppm à quelques pourcents.

Avant de s'intéresser à l'interaction entre les éléments multivalents, il est essentiel de comprendre comment ces derniers se comportent lorsqu'ils sont seuls dans la matrice d'intérêt. Ainsi, une portion importante de cette étude est consacrée à la compréhension des équilibres de ces éléments indépendamment les uns les autres.

Le fer est généralement présent en tant qu'impureté dans le verre, de l'ordre de la dizaine à la centaine de ppm (inférieur aux 500 ppm minimales choisies dans le cadre de cette étude). Il existe donc une grande différence de concentration entre les impuretés et les éléments multivalents ajouté volontairement au verre. Pour prendre en compte ces différences de concentration dans l'interaction entre éléments multivalents, le rapport des teneurs entre éléments multivalents est un paramètre qui sera étudiée. La démarche choisie est celle de codoper des verres avec deux éléments multivalents A et B en proportions variables, allant d'un excès de A à un excès de B.

Les mesures *in situ* réalisées sont comparées à des mesures effectuées à température ambiante via différentes techniques. L'objectif est non seulement de pouvoir comparer les différentes techniques disponibles, mais aussi de lier les redox à température ambiante et à haute température. Pour mieux comprendre l'évolution du redox de l'échantillon lors de sa trempe, des mesures des suivis cinétiques ont été réalisées. Ces mesures permettent de mieux caractériser les mécanismes complexes qui ont lieu lors de la trempe d'un échantillon.

Cette étude est divisée en cinq chapitres :

Le premier présente le contexte de l'étude et notamment les phénomènes d'oxydo-réduction dans les verres et silicates fondus. Cette partie bibliographique permet de mettre en lumière les différents paramètres influençant l'état d'oxydation des éléments multivalents. De même, les mécanismes permettant au système d'atteindre l'équilibre thermodynamique seront présentés. A la lumière de cette partie, une stratégie expérimentale plus précise sera détaillée, notamment le choix des compositions de verre d'intérêt.

Le deuxième chapitre est consacré aux techniques expérimentales mises en œuvre dans cette étude : la synthèse des échantillons, mais aussi des différentes techniques analytiques utilisées pour déterminer le redox des verres (spectroscopie d'absorption optique, Raman et XAS). Une partie importante de ce chapitre est consacrée aux méthodes de traitement de données afin d'extraire quantitativement la valeur de redox des spectres.

Le troisième chapitre porte sur le comportement des éléments multivalents pris indépendamment dans le verre. L'évolution de leur redox en température y est décrite et les mesures *in situ* sont comparées aux mesures effectuées à température ambiante. La structure locale des éléments multivalents est également discutée. L'impact du redox sur des propriétés physiques, comme la viscosité ou la couleur, est aussi examiné.

Le quatrième chapitre porte sur l'interaction entre éléments multivalents. Ce chapitre s'intéresse à l'interaction entre élément sur leurs équilibres à haute température, mais aussi aux phénomènes pouvant avoir lieu lors de la trempe.

Enfin, le dernier chapitre présente les implications des résultats de l'étude dans des contextes industriels et en géosciences. Cela permet d'inscrire l'étude dans une vision plus globale tout en présentant les limitations et conclusions du projet.

Chapitre 1 : État de l'art

1.1. Généralités sur l'état vitreux

1.1.1. Définition de l'état vitreux

Une définition courante d'un verre est celle donnée par Zarzycki en 1982 « Le verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse »²¹. L'état vitreux est ainsi mis en opposition aux solides cristallins qui eux présentent un diffractogramme discret. La présence de pics de Braggs sur les diffractogrammes de solides cristallins traduit un ordre à longue distance, absent des matériaux vitreux.

La seconde partie de la définition donnée par Zarzycki fait intervenir la notion de transition vitreuse. Cette transition est le passage progressif du liquide surfondu à un état vitreux figé (*Figure 1.1*). Pour des températures supérieures à la température de fusion T_f , la phase liquide est stable, lorsque la température est diminuée en dessous de T_f , le système entre dans le domaine du liquide surfondu. Dans ce domaine, le système est dans un état métastable et peut cristalliser. La cristallisation est un changement d'état du premier ordre qui entrainera une discontinuité des propriétés du premier ordre comme le volume molaire.

Lorsque la température est diminuée davantage, le système n'a plus assez d'énergie pour se réorganiser à longue distance, il est alors piégé dans un puits de potentiel et est figé, on obtient alors un verre. Cette transition vitreuse ne se produit pas à température fixe, mais sur un intervalle de température qui dépend de la vitesse de refroidissement ainsi que du temps de l'observation²²⁻²⁵. Une vitesse de refroidissement plus importante augmente la température de transition vitreuse et rend donc l'obtention d'un verre plus simple. Ce refroidissement rapide, communément appelé « trempe », permet de « figer » le liquide surfondu avant sa cristallisation pour obtenir un verre. La structure du verre peut alors être considérée, en première approximation, comme la structure du liquide qui a perdu la capacité de se réorganiser.

Ainsi, dans le liquide, SiO_2 possède un ordre à courte (polyèdres cationiques) et à moyenne distance (assemblages de polyèdres), mais pas d'ordre à longue distance. Lorsque la température est lentement diminuée sous la température de fusion, SiO_2 peut cristalliser et acquérir un ordre à longue distance (la phase qui cristallise dépendra des conditions de température et de pression). Si le refroidissement est suffisamment rapide (trempe), il est possible de « figer » les structures à courte et moyenne distance tout en empêchant l'apparition d'un ordre à longue distance, on obtient alors un verre.

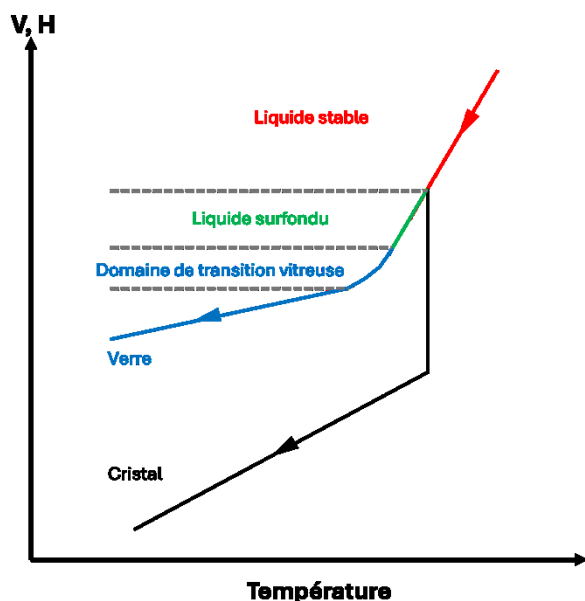


Figure 1.1 : Variation du volume molaire (ou de l'enthalpie) en fonction de la température.

1.1. Généralités sur l'état vitreux

La notion de matériau amorphe est intrinsèquement liée à la structure du matériau, il est donc nécessaire de s'intéresser à la structure du système d'étude, les verres d'aluminosilicates.

1.1.2. Structure des verres d'oxydes (aluminosilicates)

Une synthèse récente de la structure des verres d'aluminosilicate fait l'objet d'un chapitre rédigé par Cormier²⁶.

L'un des modèles historiques pour le verre de silice (SiO_2) est celui du réseau aléatoire continu²⁷. Dans ce modèle, les polyèdres cationiques (ici des tétraèdres SiO_4^{4-}) sont reliés par les sommets et forment un réseau tridimensionnel. Le réseau obtenu doit son absence d'ordre à longue distance à un enchaînement irrégulier des tétraèdres. Cette irrégularité provient d'une dispersion des longueurs de liaisons Si-O et des angles Si-O-Si^{28,29}.

L'ajout d'autres oxydes à un verre de SiO_2 va modifier la structure du verre et ses propriétés. L'impact d'un oxyde sur la structure du verre dépend de sa nature et trois grandes catégories d'oxydes sont généralement considérées : les formateurs de réseau, les modificateurs de réseau et les intermédiaires. Plusieurs approches existent pour classer un oxyde dans l'une ou l'autre de ces catégories, celle retenue ici est celle de Dietzel³⁰ reprise en français dans la traduction de l'ouvrage de Scholze³¹. Cette approche se base sur la force de champ cationique, F , qui est définie de la manière suivante pour un système ne contenant qu'un seul type d'anion :

$$F = \frac{z}{a^2} \quad \text{Eq1.1}$$

Avec z la charge formelle du cation R et a la distance R-O exprimée en Å. D'après Dietzel, un ion est modificateur de réseau si $F < 0,4 \text{ Å}^{-2}$, il est formateur de réseau si $1,5 < F \text{ Å}^{-2}$ et il est intermédiaire si $0,4 < F < 1,5 \text{ Å}^{-2}$. Un ion ayant un champ de force faible est un ion de grand rayon ionique et faiblement chargé, c'est le cas des ions alcalins qui forment des liaisons ioniques assez faibles. En revanche, un ion avec une force de champ cationique importante est un ion de petit rayon ionique et fortement chargé, c'est le cas de Si^{4+} notamment. Ces ions sont généralement des métalloïdes (Si^{4+} , B^{3+} , Ge^{4+}) et forment des liaisons ionocovalentes fortes avec l'oxygène. Ainsi, le critère de sélection de Dietzel est intrinsèquement lié à la force des liaisons. Le **Tableau 1.1** ci-dessous donne les valeurs de champ cationique pour tous les ions de cette étude. Parmi les éléments principaux, Si^{4+} est le seul formateur de réseau, Na^+ est un modificateur de réseau, Mg^{2+} est à la limite entre les catégories de modificateur et d'intermédiaire en fonction de sa coordinence. Al^{3+} est quant à lui un intermédiaire selon cette classification^a.

^a On se limitera ici à ces quatre éléments qui sont ceux d'intérêt dans l'étude

Tableau 1.1 Force de champ cationique pour les cations considérés dans cette étude en fonction de leur charge et de leur coordinence.

Ion	Coordinence ^a	a(Å) ^{32b}	F (Å ⁻²)
Si ⁴⁺	4	1,56	1,64
Al ³⁺	4	1,69	1,05
Mg ²⁺	4	1,87	0,57
	6	2,02	0,49
Na ⁺	6	2,32	0,19
Ce ³⁺	8	2,44	0,50
Ce ⁴⁺	8	2,27	0,78
Fe ²⁺	6	2,08	0,46
Fe ³⁺	4	1,79	0,94
Sn ²⁺	4	2,2 ^c	0,41
Sn ⁴⁺	6	1,99	1,01
V ⁴⁺	5	1,83	1,19
V ⁵⁺	4	1,66	1,83
	5	1,76	1,61

^aLe choix des coordinences est fait à la lumière des résultats présentés dans le manuscrit.

^bLe rayon ionique de l'oxygène est pris égale à 1,3 Å.

^cLa distance Sn²⁺-O est prise dans le composé SnO (voir section 3.3.3).

Lorsqu'un modificateur de réseau (comme Na⁺ ou Mg²⁺) est ajouté à un verre de silice, ce dernier va rompre des liaisons Si-O-Si pour les remplacer par des liaisons Si-O---Na, moins fortes. Ainsi, le réseau du verre de silice constitué de tétraèdres reliés entre eux par les sommets va être dépolymérisé (voir [Figure 1.2](#)).

On nomme oxygène pontant (BO, bridging oxygen en anglais) les oxygènes reliés à deux formateurs de réseau. On nomme oxygène non pontant, ou NBO (non-bridging oxygen en anglais), les oxygènes reliés à un unique formateur de réseau. Les tétraèdres de silice peuvent alors être définis par le nombre d'oxygènes pontants qu'ils portent. La nomenclature utilisée est celle des espèces Qⁿ avec *n* représentant le nombre d'oxygènes pontants du tétraèdre. Ainsi, un tétraèdre complètement polymérisé sera une espèce Q⁴, tandis qu'un tétraèdre avec un oxygène non pontant sera une espèce Q³.

Dans le cas de la [Figure 1.2](#), il apparaît que l'ajout de Na₂O entraîne la formation de NBOs dans la structure vitreuse et donc une dépolymérisation. Un effet similaire est observé dans le cas de l'ajout de MgO. Toutefois, dans le cas de l'ajout d'un alcalino-terreux, les deux oxygènes non pontants sont reliés au travers d'une liaison faible O--Mg--O. Ainsi, même si les changements théoriques de polymérisation entraînés par l'ajout de Na₂O et de MgO sont identiques, les conséquences structurales sont différentes. On peut noter par exemple une viscosité plus importante dans les binaires RO-SiO₂ que dans les binaires R₂O-SiO₂^{33,34}.

L'ajout d'aluminium complexifie grandement la structure des verres R₂O-Al₂O₃-SiO₂. L'aluminium est en coordinence 4 dans le verre d'aluminosilicate de sodium d'intérêt de cette étude^b. Le polyèdre cationique de l'aluminium est AlO₄⁵⁻, il y a donc un excès d'une charge négative par rapport au polyèdre SiO₄⁴⁻ qui constitue le reste

^b La coordinence de l'aluminium dans les verres aluminosilicate est plus complexe et en dehors du cadre de l'étude présentée ici.^{26,35,36}

1.1. Généralités sur l'état vitreux

du réseau. Dans le cas d'un aluminosilicate de sodium vitreux, cet excès de charge peut être compensé par un ion Na^+ pour former un ensemble NaAlO_4^{4-} isoélectronique avec SiO_4^{4-} . Dans ce cas de figure, Na^+ joue le rôle d'un compensateur de charge et non plus d'un modificateur de réseau.

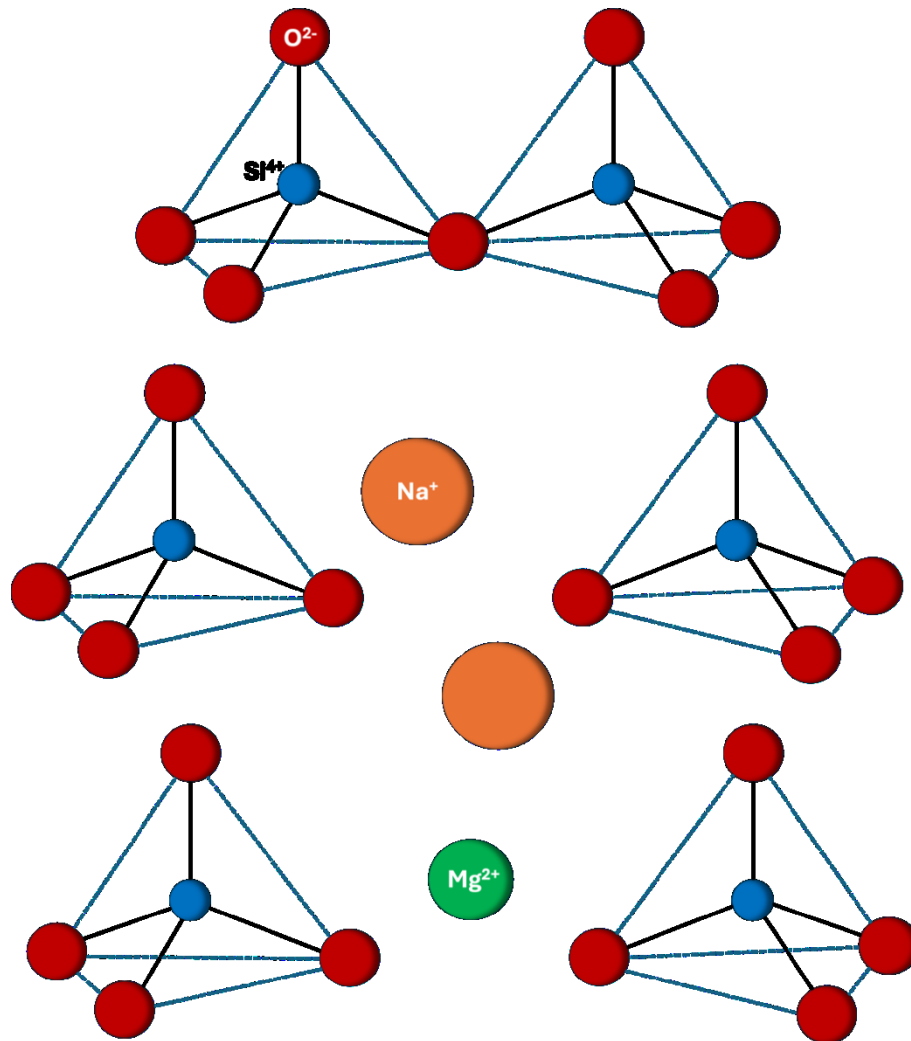


Figure 1.2 : Schéma structural de la dépolymérisation entraînée par l'ajout d'un modificateur de réseau dans un verre de silice.

En effet, lorsque Na^+ compense l'excès de charge négative, il ne crée plus d'oxygène non pontant. L'ajout d' Al_2O_3 à un binaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ augmente donc la polymérisation du réseau et la viscosité jusqu'à atteindre un maximum pour $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Al})=1$ (joint tectosilicate). Les compositions étudiées ici possèdent un rapport $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Al})>1$ (domaine peralcalin), par conséquent, une partie des ions Na^+ aura le rôle de modificateur de réseau tandis qu'une autre partie aura le rôle de compensateur de charge.

Lorsque la charge du tétraèdre AlO_4^{5-} est compensé par un ion alcalin, Al se comportera comme un formateur de réseau. En revanche, dans le domaine peralumineux ($\text{Na}/(\text{Na}+\text{Al})<1$), Al aura tendance à former des oxygènes non pontants pour compenser sa charge. Cette dualité du comportement de l'aluminium va dans le même sens que sa classification en tant qu'oxyde intermédiaire (**Tableau 1.1**) Compte tenu des compositions étudiées ici, Al est considéré comme un formateur de réseau, au même titre que Si.

1.2. Éléments multivalents dans les verres silicatés

Le modèle de réseau aléatoire continu ne permet pas d'expliquer les propriétés de conduction ionique des verres contenant des ions alcalins par exemple³⁷. Dans le cas de verres d'aluminosilicate alcalins, les modèles privilégiés sont ceux du réseau aléatoire modifié^{38,39} et celui du *Compensated Continuous Random Network* (CCRN)³⁷ (voir [Figure 1.3](#)). Dans ces modèles, les ions Na^+ ne sont pas répartis aléatoirement dans le réseau, mais sont organisés dans des zones riches en Na^+ . À partir d'une certaine concentration en cation modificateur, des chenaux de percolation peuvent apparaître⁴⁰. Ces chenaux permettent alors une diffusion rapide des cations modificateurs, ce qui explique la conductivité ionique observée.

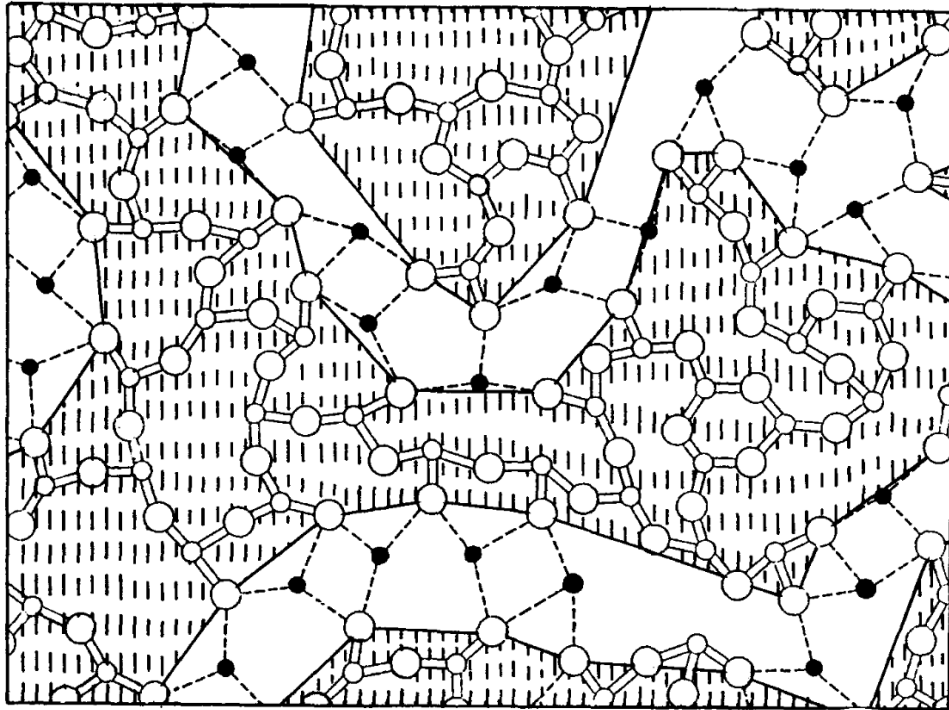
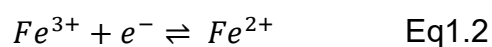


Figure 1.3 : Représentation schématisée du réseau vitreux $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ proposé par Greaves³⁹ (réseau aléatoire modifié). Les atomes de Si sont représentés par des petits cercles, les atomes d'oxygènes par de grands cercles et les atomes de sodium par des cercles pleins.

1.2. Éléments multivalents dans les verres silicatés

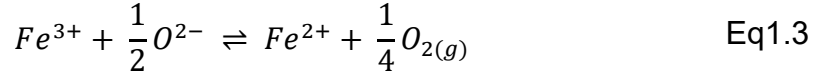
1.2.1. Définition/exemple

On nomme élément multivalent tout élément pouvant exister dans un verre silicaté sous plusieurs degrés d'oxydation stable. Ce, Fe, Sn et V sont tous les quatre des éléments multivalents d'après cette définition, ce n'est pas le cas de Si, Al, Na ou Mg. Les éléments multivalents sont capables de gagner un électron (réduction) ou d'en perdre un (oxydation). On observe la demi-équation redox suivante dans le cas du couple Fe(II)/Fe(III) :



1.2. Éléments multivalents dans les verres silicatés

L'équation 1.2 est une réduction dans le sens direct et une oxydation dans le sens indirect. Deux demi-équations redox peuvent être combinées pour donner une équation redox complète :



L'équation 1.3 représente la réduction de Fe^{3+} par l'ion oxygène pour donner Fe^{2+} ainsi que du dioxygène gazeux.

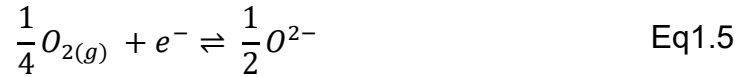
1.2.2. Paramètres influençant l'état redox à l'équilibre

1.2.2.A. Équation thermodynamique

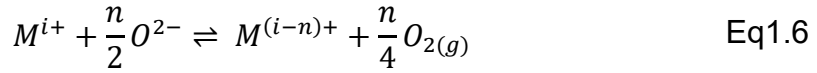
Considérons par exemple la réduction d'un ion M^{i+} en ion $M^{(i-n)+}$ par l'oxygène ionique. Les deux demi-réactions associées sont :



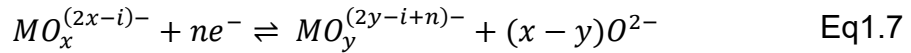
Et :



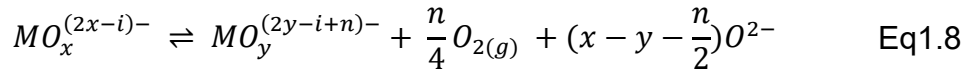
La réaction totale devient alors :



Si ce formalisme est très répandu, il confond la notion de charge partielle et de degré d'oxydation. En effet, l'équation 1.4 considère une réaction faisant intervenir les espèces M^{i+} et $M^{(i-n)+}$ sans considérer leur environnement local. Il est plus correct de considérer l'environnement local des ions mis en jeu et notamment leur coordinence^{41,42}. L'équation 1.4 devient alors :



Ce qui donne la réaction totale suivante :



Les réactions d'oxydoréduction, qu'elles aient lieu en milieu aqueux ou silicaté, sont régies par l'équation de Nernst. Le potentiel redox du couple $MO_x^{(2x-i)-} / MO_y^{(2y-i+n)-}$ peut alors être exprimé de la manière suivante à partir de l'équation 1.7 :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{MO_y^{(2y-i+n)-}} * (a_{O^{2-}})^{(x-y)}}{a_{MO_x^{(2x-i)-}}} \right) \quad \text{Eq1.9}$$

1.2. Éléments multivalents dans les verres silicatés

Avec E_0 le potentiel standard du couple $MO_x^{(2x-i)-} / O_x^{(2y-i+n)-}$, (en mV). R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), T la température en Kelvin, F la constante de Faraday (96500 C.mol^{-1}) ainsi que $a_{MO_x^{(2x-i)-}}$, $a_{MO_y^{(2y-i+n)-}}$ et $a_{O^{2-}}$ les activités des espèces correspondantes.

À l'équilibre thermodynamique, les potentiels standards de tous les couples présents doivent être égaux. Dans le cas de cet exemple, les potentiels du couple $MO_x^{(2x-i)-} / MO_y^{(2y-i+n)-}$ et du couple $O^{2-} / O_{2(g)}$ doivent être égaux :

$$E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{MO_y^{(2y-i+n)-}} * (a_{O^{2-}})^{(x-y)}}{a_{MO_x^{(2x-i)-}}} \right) = E'_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(P_{O_{2(g)}})^{n/4}}{(a_{O^{2-}})^{n/2}} \right) \quad \text{Eq1.10}$$

Avec E'_0 le potentiel standard du couple $O^{2-} / O_{2(g)}$ (en mV) et $P_{O_{2(g)}}$ la pression partielle d'oxygène.

Il est alors possible de réécrire l'équation 1.10 de la manière suivante :

$$\Delta E_0 = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{MO_x^{(2x-i)-}} * (P_{O_{2(g)}})^{n/4}}{a_{MO_y^{(2y-i+n)-}} * (a_{O^{2-}})^{(x-y+\frac{n}{2})}} \right) \quad \text{Eq1.11}$$

Avec ΔE_0 la différence de potentiel (en mV) entre l'oxydation (ici de O^{2-}) et la réduction (ici de M^{i+}). Par définition, cette différence de potentiel est reliée à l'enthalpie libre standard de Gibbs par la relation suivante :

$$\Delta E_0 = -\frac{\Delta_r G_0}{nF} = -\frac{\Delta_r H_0}{nF} + T \frac{\Delta_r S_0}{nF} \quad \text{Eq1.12}$$

La grandeur mesurée dans le cas de l'étude des réactions d'oxydoréduction est généralement le rapport redox $\frac{[Ox]}{[Red]}$ et ses dérivés comme $\frac{[Red]}{[Tot]}$. En exprimant les activités des espèces $MO_x^{(2x-i)-}$ et $MO_y^{(2y-i+n)-}$ de l'équation 1.11 en fonction de leur concentration et de leur coefficient d'activité γ on obtient l'équation 1.13 suivante :

$$\frac{nF}{RT} \Delta E_0 = \ln \left(\frac{[MO_x^{(2x-i)-}]}{[MO_y^{(2y-i+n)-}]} \right) + \left(y - x - \frac{n}{2} \right) \ln(a_{O^{2-}}) + \frac{n}{4} \ln(P_{O_2}) + \ln \left(\frac{\gamma_{MO_x^{(2x-i)-}}}{\gamma_{MO_y^{(2y-i+n)-}}} \right)$$

Puis, en remplaçant ΔE_0 par l'expression obtenue à l'équation 1.12 et en réarrangeant l'équation 1.13 en remplaçant \ln par \log (coefficient 2,3), on obtient finalement l'équation 1.14:

$$\log \left(\frac{[MO_x^{(2x-i+n)-}]}{[MO_y^{(2y-i)-}]} \right) = \frac{\Delta_r H_0}{2,3RT} - \frac{\Delta_r S_0}{2,3R} + \left(y - x - \frac{n}{2} \right) \log(a_{O^{2-}}) - \frac{n}{4} \log(P_{O_2}) + \log \left(\frac{\gamma_{MO_x^{(2x-i)-}}}{\gamma_{MO_y^{(2y-i+n)-}}} \right)$$

1.2. Éléments multivalents dans les verres silicatés

L'équation 1.14 constitue le point central de ce chapitre et sert de base aux discussions suivantes. Elle peut être réécrite pour faire apparaître les dépendances principales de chacun des termes :

$$\log\left(\frac{[Red]}{[Ox]}\right) = A(T) - Constante + B(a_{O_2}) - D(P_{O_2}) + E([totale]) \quad \text{Eq1.15}$$

On obtient alors un terme dépendant principalement de la température, un terme fonction de l'activité des ions oxygènes, un terme fonction de la pression partielle d'oxygène et un terme que nous considérerons comme dépendant uniquement de la concentration totale en élément multivalent. Tous ces paramètres influencent donc l'état redox à l'équilibre.

L'un des défauts de cette approche est qu'il considère la matrice vitreuse comme un réseau d'oxygène. Bien que cela soit une hypothèse commune et celle qui sera faite dans cette thèse, Ottonello et al.⁴³ et Moretti⁴⁴ utilisent plutôt la notion de « structons » qui rend mieux compte de l'influence de la matrice.

Si la grandeur $\log\left(\frac{[Red]}{[Ox]}\right)$ apparaît naturellement dans les équations thermodynamiques, le choix de cette étude est de représenter l'état redox comme $\frac{[Red]}{[Tot]}$, la fraction d'espèce réduite. En effet, cette valeur comprise entre 0 et 1 est plus pratique pour visualiser les changements redox d'un échantillon en fonction des différents paramètres.

L'équation reliant le log du rapport redox à la fraction d'espèces réduites x_{red} est :

$$x_{red} = \frac{10^{\log\left(\frac{[Red]}{[Ox]}\right)}}{1 + 10^{\log\left(\frac{[Red]}{[Ox]}\right)}} \quad \text{Eq1.16}$$

1.2.2.B. Température

Le terme dépendant de la température dans l'équation 1.14 est $\frac{\Delta_r H_0}{2,3RT}$ qui est proportionnel à l'enthalpie de réduction $\Delta_r H_0$. Cette enthalpie de réduction est liée à la réaction redox considérée et notamment au couple redox mis en jeu. Johnston⁴⁵ donne par exemple des enthalpies de réduction apparentes de plusieurs éléments multivalents dans NS2. Rüssel et von der Gonna⁴⁶ donnent quant à eux des valeurs d'enthalpie et d'entropie de réduction standard dans le même système. La proportion d'espèces réduites est reliée à la température par l'équation suivante :

$$x_{red} = \frac{10^{\left(\frac{\Delta_r H_0}{2,3RT} + C\right)}}{1 + 10^{\left(\frac{\Delta_r H_0}{2,3RT} + C\right)}} \quad \text{Eq1.17}$$

Avec C une constante vis-à-vis de la température. L'équation 1.17 a une forme sigmoïdale à partir du moment où l'enthalpie de réduction $\Delta_r H_0$ est négative. Les

1.2. Éléments multivalents dans les verres silicatés

réductions des oxydes étant endothermiques, l'enthalpie de réduction est toujours négative.

Notons que la forme n'est pas rigoureusement celle d'une sigmoïde. En effet, d'après l'équation 1.17, c'est la relation entre x_{red} et $\frac{1}{T}$ qui est sigmoïdale. Il apparaît alors que l'effet de la température sur le redox des éléments multivalents est moins important à haute température qu'à basse température. Il est plus aisé d'oxyder entièrement un élément en réduisant la température que de le réduire entièrement en augmentant la température.

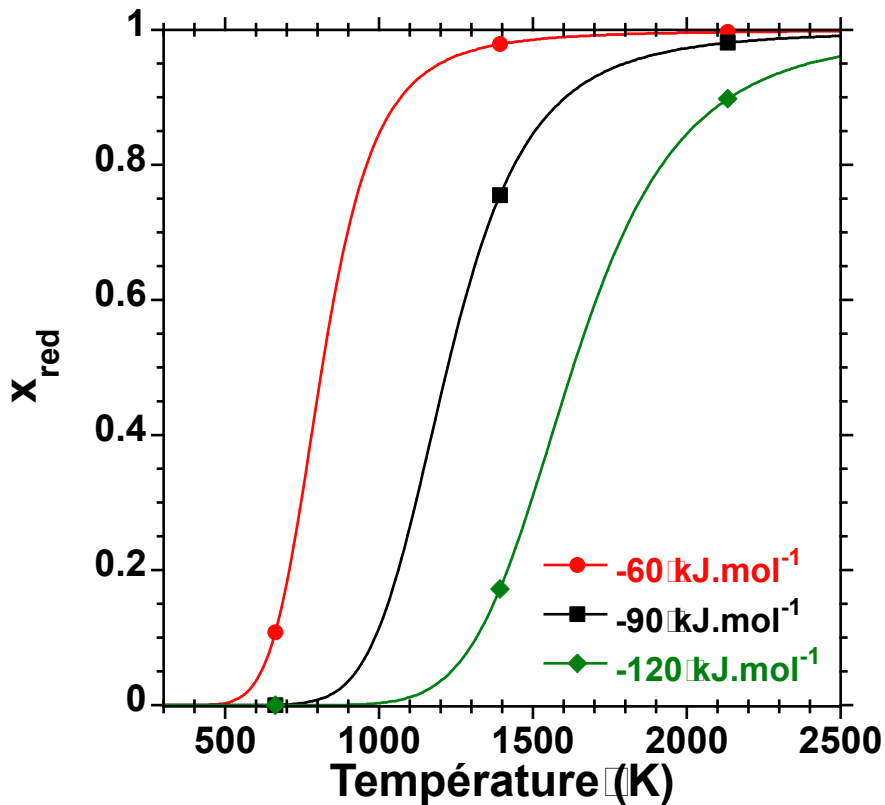


Figure 1.4 : Sigmoides de concept de la proportion d'espèces réduite en fonction de la température. La constante est fixée à $C=4$

La forme sigmoïdale de la courbe implique qu'il existe une gamme de températures où le redox de l'échantillon est très sensible à un changement de température. La position de ce point d'inflexion dépend de la constante et de l'enthalpie de réduction (voir Figure 1.4). Un élément possédant une enthalpie de réduction plus grande (en valeur absolue) se réduira à plus haute température. Ainsi, si trois éléments sont équilibrés dans le même système à 1500 K, celui ayant une enthalpie de réduction de -60 kJ.mol^{-1} sera presque entièrement réduit tandis que celui avec une enthalpie de réduction de -120 kJ.mol^{-1} sera majoritairement oxydé.

Cette observation est faite à partir de l'hypothèse grossière que C reste constante en changeant l'élément multivalent considéré. Néanmoins, elle est cohérente avec les valeurs données par Johnston⁴⁵. En effet, l'enthalpie de réduction apparente pour le couple $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ est de 5 kJ.mol^{-1} tandis de celle pour le couple de $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ est de 28 kJ.mol^{-1} . Ainsi, Co se réduit à beaucoup plus basse température que Ti. Cette observation se vérifie expérimentalement puisque Co n'est

1.2. Éléments multivalents dans les verres silicatés

généralement pas considéré comme un élément multivalent dans le verre. À l'inverse Ti^{3+} n'est observé que dans des conditions très réductrices⁴⁷.

1.2.2.C. Fugacité d'oxygène

Dans la littérature, il est plus commun de représenter l'évolution de l'état redox non pas en fonction de la température mais en fonction de la fugacité d'oxygène⁴⁷⁻⁴⁹. En effet la relation reliant les x_{red} à f_{O_2} est :

$$x_{red} = \frac{10^{\left(-\frac{n}{4}\log(f_{O_2})+C'\right)}}{1 + 10^{\left(-\frac{n}{4}\log(f_{O_2})+C'\right)}} \quad \text{Eq1.18}$$

avec C' une constante vis à vis de la fugacité d'oxygène.

Le nombre d'électrons échangés apparaît très clairement dans la relation, ainsi, une réaction redox échangeant davantage d'électrons sera plus sensible à la fugacité d'oxygène (*Figure 1.5*).

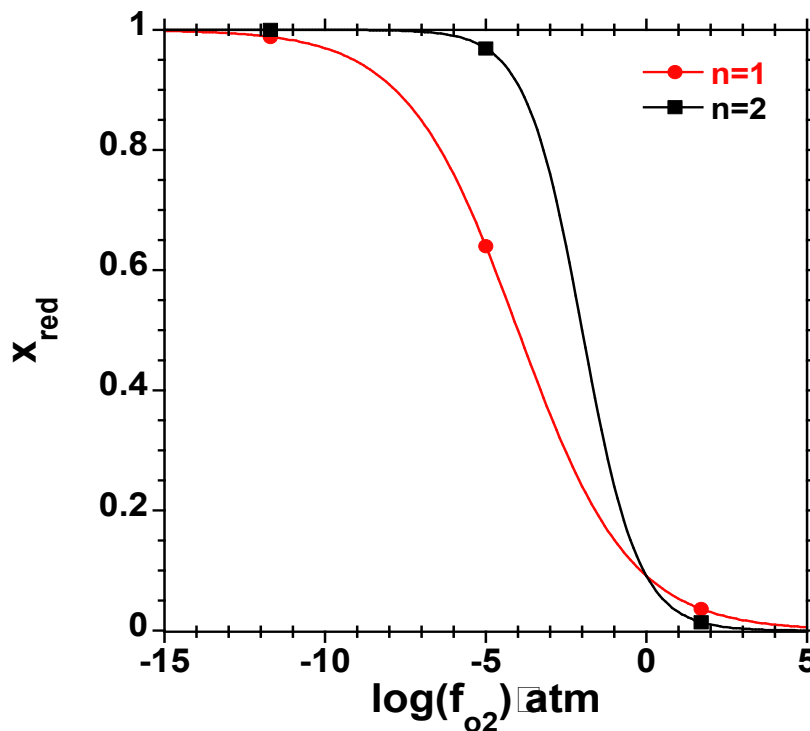


Figure 1.5 : Sigmoides de concept de l'évolution de la proportion d'espèces réduites en fonction de la fugacité d'oxygène pour une réaction de réduction échangeant 1 ou 2 électrons.

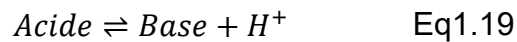
La fugacité d'oxygène peut être modifiée en changeant l'atmosphère d'équilibre de l'échantillon. Lorsqu'un échantillon est équilibré sous air, le log de sa fugacité vaut -0,723 atm. La source d'énergie de la fusion peut grandement influencer sur la fugacité d'oxygène à l'intérieur du four. Une fusion à partir de bois ou de gaz naturel libèrera du CO_2 qui diminuera la fugacité d'oxygène, comme dans le cas des verres historiques par exemple⁵⁰⁻⁵².

1.2. Éléments multivalents dans les verres silicatés

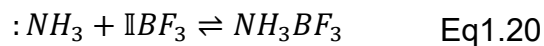
1.2.2.D. Acido-basicité

La composition du verre joue sur l'activité des ions O^{2-} ce qui correspond au terme B de l'équation 1.15. Avant d'étudier l'influence de l'activité des ions oxygènes sur la proportion d'espèces réduites, il est nécessaire de définir la notion de basicité dans le verre.

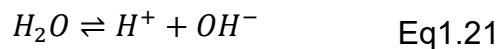
L'acido-basicité est habituellement étudiée en solution aqueuse. S'il y a des similitudes entre les solutions aqueuses et les silicates, il y a aussi des différences⁵³. Il existe plusieurs définitions de l'acidité, notamment celles de Brönsted, de Lewis et de Jander. Au sens de Brönsted, un acide est une espèce capable de céder un proton. Une réaction acido-basique est alors définie comme l'échange d'un proton entre un acide et une base :



Au sens de Lewis, un acide est une espèce capable d'accepter une paire d'électrons tandis qu'une base est capable de donner une paire d'électrons. La réaction suivante est un exemple de réaction acido-basique selon Lewis :

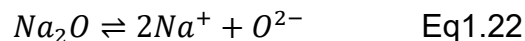


Enfin, Jander lie l'acido-basicité et l'auto-ionisation du solvant, soit en solution aqueuse :



Un acide est une espèce capable d'augmenter la concentration du cation caractéristique du solvant (ici H^+) et une base est une espèce capable d'augmenter la concentration de l'anion caractéristique du solvant (ici OH^-).

Ces trois définitions sont applicables dans le cadre des silicates. En effet, la définition de Brönsted peut être appliquée en considérant non plus l'échange d'un proton, mais d'un ion O^{2-} . On considère alors une base comme une espèce capable de céder un ion O^{2-} ⁵⁴.

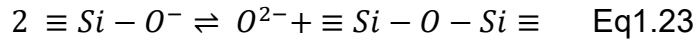


Na_2O est ainsi une base et, plus un verre est basique, plus l'activité des ions O^{2-} augmentera.

La définition de Lewis peut être appliquée au cas des silicates en considérant que l'espèce donneuse d'électron est l'oxygène et les espèces pouvant accepter des électrons sont les cations. On retrouve notamment l'équation 1.22 en notant que l'ion O^{2-} donne deux doublets d'électrons aux ions Na^+ . La basicité devient alors une mesure de la force de liaison entre l'oxygène et un cation.

Enfin, l'auto-ionisation du solvant peut aussi être appliquée au cas des silicates. Le solvant dans ce cas est le réseau de tétraèdres de silice, on peut alors écrire la réaction suivante, analogue à l'équation 1.21 :

1.2. Éléments multivalents dans les verres silicatés

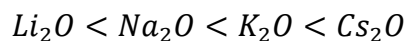


Le concept d'acido-basicité est ainsi intimement lié à la polymérisation du réseau et à la formation d'oxygènes non pontants. Par analogie avec l'équation 1.21, un acide favorisera l'apparition du cation caractéristique ($\equiv Si - O - Si \equiv$) et une base favorisera l'apparition de l'anion caractéristique (O^{2-}). On peut alors conclure que les formateurs de réseau jouent le rôle d'acides et les modificateurs de réseaux de bases.

S'il est possible de définir les concepts d'acide et de base dans les silicates, il est en revanche très complexe de mesurer cette basicité. L'une des principales méthodes de détermination de la basicité est la mesure de la basicité dite optique^{4,54}. La mesure de cette basicité est basée sur la transition optique $6s \rightarrow 6p$ d'ions de métaux de post-transition (Tl^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+}). En effet un décalage en fréquence de cette transition indique un changement dans l'environnement local autour de ces ions. Ces ions étant complexés par des ions oxygènes dont la nature dépend de l'acido-basicité du verre, la position de la transition optique dépend de la basicité du verre. Le décalage de cette transition entre le verre et l'ion libre en phase gazeuse peut être utilisé pour déterminer la basicité optique⁴.

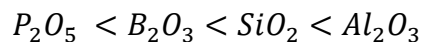
De nombreuses mesures de basicité optique ont été réalisées et ont permis de dresser une table des coefficients de basicité optique des oxydes simples. La basicité optique du verre est alors facilement obtainable à partir d'une moyenne pondérée des oxydes le constituant. Il existe plusieurs tables de ces paramètres, celle utilisée dans cette étude est celle de Duffy⁴. Plus un oxyde aura un coefficient de basicité optique élevé plus ce sera une base forte.

Sans surprise les ions alcalins ont des basicités optiques importantes et on observe la série suivante pour les coefficients de basicité optique :



Ainsi un aluminosilicate de lithium sera moins basique qu'un aluminosilicate de sodium ou de potassium.

Pour les formateurs de réseau, on observe la série suivante :



Ainsi un borosilicate sera moins basique qu'un aluminosilicate.

1.2.2.E. Composition du verre

L'activité des ions oxygènes, qui apparait dans l'équation du rapport redox avec le coefficient $(y - x - \frac{n}{2})\log(a_{O^{2-}})$, peut être modélisée à partir de la basicité optique^{44,55}. En effet, un verre plus basique aura plus d'oxygènes non pontants et moléculaires. Ces oxygènes sont plus chargés et seront donc plus oxydants. Des verres plus basiques seront donc plus oxydants, ainsi un aluminosilicate de potassium sera plus oxydant qu'un aluminosilicate de lithium.

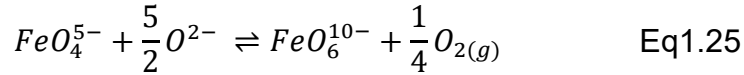
La dépendance de la fraction vis-à-vis de l'activité des ions O^{2-} est donnée par l'équation suivante :

1.2. Éléments multivalents dans les verres silicatés

$$x_{red} = \frac{10^{((y-x-\frac{n}{2})\log(a_{O^{2-}})+C''))}}{1 + 10^{((y-x-\frac{n}{2})\log(a_{O^{2-}})+C''))}} \quad \text{Eq1.24}$$

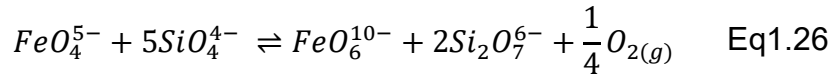
avec C'' une constante vis à vis de l'activité des ions oxygènes.

Dans le cas simple où la coordinence de l'espèce réduite est identique à celle de l'espèce oxydée, une augmentation de l'activité des ions oxygènes se traduit par une diminution de la fraction d'espèce réduite. Cependant, dans le cas de la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} suivante⁴⁴ :



La dépendance de la fraction d'espèces réduite devient $\frac{3}{2} * \log(a_{O^{2-}})$. On obtient alors le paradoxe suivant : plus l'activité des ions oxygènes augmente, plus la fraction d'espèce réduite augmente. Ceci n'est pas observé expérimentalement puisque une augmentation de basicité optique (et donc de $a_{O^{2-}}$) entraîne une oxydation des éléments multivalents pour tous les couples étudiés^{4,56}.

L'équation 1.25 est en effet une simplification puisqu'elle considère que des oxygènes libres seront libérés dans la structure du verre. En réalité, ces oxygènes libres vont réagir avec le réseau silicaté pour former des oxygènes non pontants⁴⁴. On obtient par exemple l'équation suivante :



Cette équation revient à ne pas limiter l'influence de la matrice à l'activité moyenne de ses oxygènes, mais à considérer les espèces structurales. Cette approche des « structons » est extensivement détaillée par Moretti⁴⁴.

La discussion précédente présente bien la difficulté de modéliser l'influence de la composition du verre sur le redox des éléments multivalents. L'approche favorisée dans la littérature est celle de la paramétrisation d'un modèle, ce qui a d'abord été appliquée au redox de Fe^{57-59} . Le modèle de Kress et Carmichael^{58,60} permet notamment de prédire l'équilibre du couple Fe^{2+}/Fe^{3+} en fonction de la température, de la fugacité d'oxygène et de la composition du verre. La figure ci-dessous présente l'évolution prédite de la fraction réduite de Fe dans une composition d'aluminosilicate de sodium pour différents rapport Al/Na.

Le modèle reproduit bien la forme sigmoïdale du redox en fonction de la température présentée à la section 1.2.2.B. La composition du verre influe non seulement sur le point d'inflexion de la sigmoïde, mais aussi sur sa pente. Ainsi, le redox de Fe est moins sensible à la température dans le verre ne contenant pas d'alumine que dans le verre avec le taux d'alumine le plus important. L'ajout de Na_2O augmente la basicité optique (voir section 1.2.2.D. et [Figure 1.6](#)) ce qui se traduit par une diminution de la fraction réduite de Fe. Il est important de noter que le modèle de Kress et Carmichael (et ce genre de modèle en général) ne présente que les données à l'équilibre et donc à haute température. En effet, à plus basse température la viscosité est trop importante pour atteindre l'équilibre en un temps raisonnable (voir section 1.3.)

1.2. Éléments multivalents dans les verres silicatés

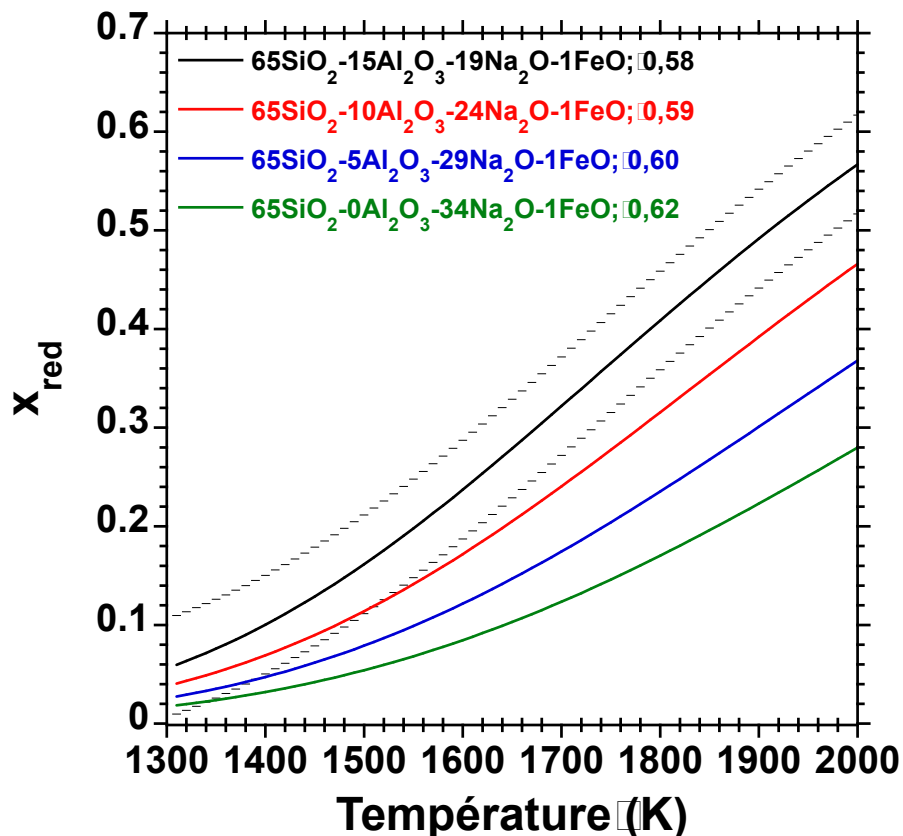


Figure 1.6 : Évolution en fonction de la température de la fraction réduite de Fe prédite par le modèle de Kress et Carmichael pour un verre d'aluminosilicate de sodium. On considère un équilibre sous air. Les barres d'erreurs sont uniquement représentées sur l'une des compositions. Les basicités optiques calculées à partir de Duffy 1996 sont également données.

Si la *Figure 1.6* présente l'évolution du redox en fonction de la température, il est cependant plus intéressant de regarder l'évolution du redox en fonction de la teneur x en Al_2O_3 dans la composition $65SiO_2-xAl_2O_3-(34-x)Na_2O-1FeO$. Il est important de noter que, dans le cas d'un échange entre deux constituants, la basicité optique évolue linéairement avec la composition. Ainsi, les résultats présentés sur la *Figure 1.7* présentent la même évolution en fonction de la teneur en Al_2O_3 et de la basicité optique.

Une fois de plus, une augmentation de basicité optique entraîne une diminution de la fraction réduite de Fe. Cette évolution suit presque une relation linéaire ce qui permet une prédiction simple de l'évolution du redox à l'équilibre avec la composition. Il est important de noter que le modèle de Kress et Carmichael ne s'applique qu'au redox de Fe et sur une gamme de composition restreinte (certaines des compositions présentées sur la *Figure 1.7* sont d'ailleurs des extrapolations).

1.2. Éléments multivalents dans les verres silicatés

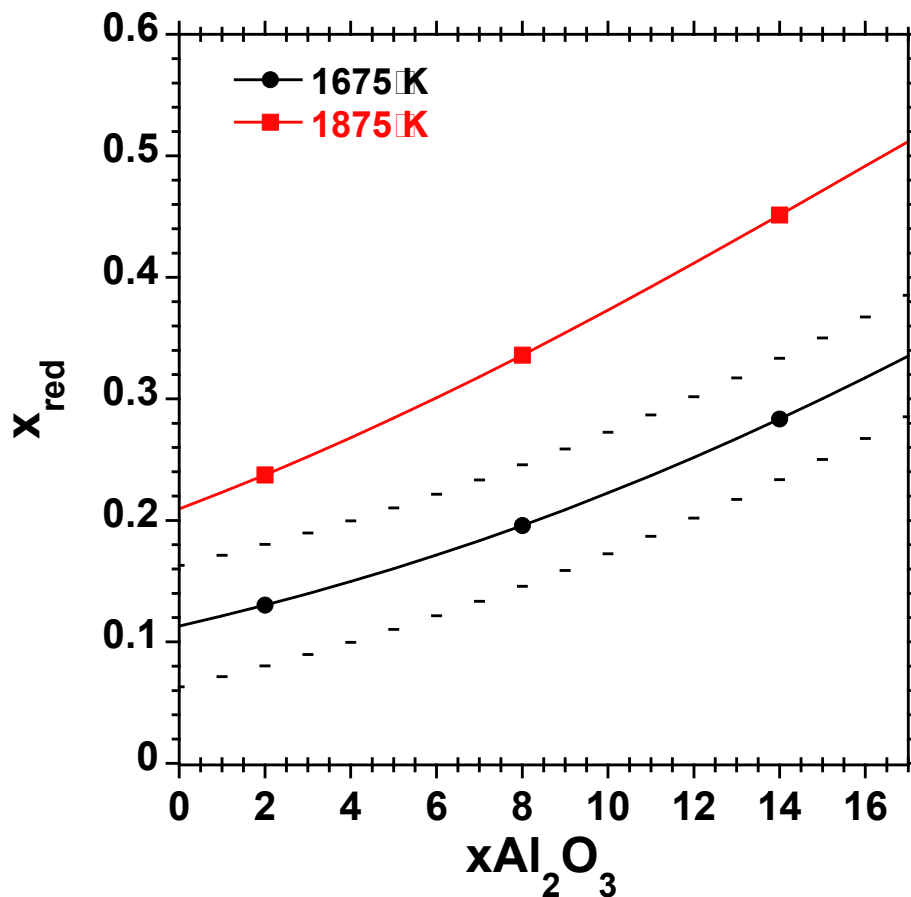


Figure 1.7 : Évolution en fonction de la composition de la fraction réduite de Fe prédite par le modèle de Kress et Carmichael pour la composition $65\text{SiO}_2-x\text{Al}_2\text{O}_3-(34-x)\text{Na}_2\text{O}-1\text{FeO}$. On considère un équilibre sous air. Les résultats sont présentés pour deux températures. Les barres d'erreur ne sont représentées que pour l'une des deux compositions.

Un autre modèle utile dans le cas de cette étude est celui de Pinet et al.⁵⁵ pour le couple $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$. Le modèle repose sur le même principe que celui de Kress et de Carmichael.

Ainsi, la composition du verre peut influencer l'état d'oxydation des éléments multivalents en changeant l'activité des ions oxygènes. Cette variation d'activité peut être suivie via des indicateurs comme la basicité optique. Toutefois, cette approche réduit le verre à une solution d'oxygène qui complexerait l'élément multivalent. En réalité, un changement de composition peut aussi entraîner un changement de structure locale qui va influencer l'état d'oxydation. C'est notamment ce qui est observé dans le cas de Ce dans un verre de silice⁶¹. En effet, Ce a besoin d'oxygènes non pontants pour assurer sa coordinence et le réseau entièrement polymérisé d'un verre de silice ne lui en fournit pas. On observe alors une clusterisation des ions Ce qui s'oxydent entièrement, ce qui donne un redox 100% oxydé. Dès que des oxygènes non pontants sont introduits dans le système (notamment via un codopage de P_2O_5 ou d' Al_2O_3) le redox change de 100% oxydé à 20% oxydé⁶¹.

L'approche de cette étude utilisera la basicité optique comme indicateur de l'activité des oxygènes dans le verre. Il est cependant important de garder en tête

1.2. Éléments multivalents dans les verres silicatés

que la basicité optique ne rend pas compte de l'entière de l'influence de la composition du verre sur l'état redox des éléments multivalents.

1.2.2.F. Concentration totale

Dans toutes les sous-parties précédentes de la section 1.2.2., l'état redox d'un élément multivalent est considéré comme étant indépendant de sa concentration.

Cependant le terme $\log\left(\frac{\gamma_{MO_x^{(2x-i)-}}}{\gamma_{MO_y^{(2y-i+n)-}}}\right)$ apparaissant dans l'équation 1.15 fait intervenir

le rapport des coefficients d'activités des deux états redox. La valeur des coefficients d'activité est fonction, entre autres, de la concentration totale en élément. Pour des espèces diluées, le coefficient d'activité tend vers 1 aussi bien pour l'oxydant que pour le réducteur (loi de Henry). Lorsque la concentration augmente, sa valeur change pouvant entraîner des différences entre les coefficients d'activités des

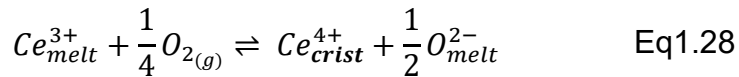
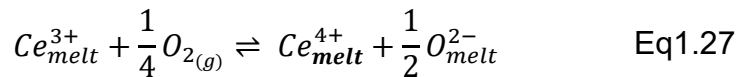
espèces oxydées et réduites. Si une telle différence existe, le terme $\log\left(\frac{\gamma_{MO_x^{(2x-i)-}}}{\gamma_{MO_y^{(2y-i+n)-}}}\right)$

devient non nul et influe sur la fraction d'espèce réduite.

On peut alors observer des différences d'état d'oxydation entre une espèce diluée suivant la loi de Henry et la même espèce à une concentration plus importante qui dévierait de l'idéalité. C'est notamment le cas de Fe qui est plus réduit lorsque sa concentration est faible²⁰. Dans le cas du couple Fe^{2+}/Fe^{3+} , ce changement de comportement apparaît autour de 2000 ppm molaires de FeO environ.

Il n'est donc pas toujours possible d'appliquer des équilibres redox mesurés sur des échantillons concentrés à des échantillons contenant des concentrations en multivalents beaucoup plus faibles.

La concentration totale d'un élément multivalent peut aussi jouer sur son redox via sa limite de solubilité. Considérons les équilibres redox suivants :



L'espèce Ce_{crist}^{4+} peut notamment se référer à une cristallisation de CeO_2 comme observé par Cachia et al.⁶².

Les constantes des deux équilibres redox sont alors

$$K_{1.27} = \frac{a_{Ce_{melt}^{4+}} * \sqrt{a_{O^{2-}}}}{a_{Ce_{melt}^{3+}} * (f_{O_2})^{1/4}} \quad \text{Eq1.29}$$

Et

$$K_{1.28} = \frac{a_{Ce_{crist}^{4+}} * \sqrt{a_{O^{2-}}}}{a_{Ce_{melt}^{3+}} * (f_{O_2})^{1/4}} \quad \text{Eq1.30}$$

1.2. Éléments multivalents dans les verres silicatés

En notant que l'activité d'un solide vaut 1 et que celle d'un soluté est proportionnelle à sa concentration, il est possible de réécrire ces constantes d'équilibre de la manière suivante pour faire apparaître la fraction d'espèce réduite :

$$K_{1.27} = \frac{(1 - x_{red}) * [Ce_{tot}]}{x_{red} * [Ce_{tot}]} * \frac{\gamma_{Ce^{4+}} * \sqrt{a_{O^{2-}}}}{\gamma_{Ce^{3+}} * (f_{O_2})^{1/4}} \quad \text{Eq1.31}$$

$$K_{1.28} = \frac{1}{x_{red} * [Ce_{tot}]} * \frac{\sqrt{a_{O^{2-}}}}{\gamma_{Ce^{3+}} * (f_{O_2})^{1/4}} \quad \text{Eq1.32}$$

Dans le cas de la constante d'équilibre 1.27 (cas sans cristallisation), la concentration totale en Ce se simplifie. La concentration totale est présente dans la constante d'équilibre uniquement via le rapport des coefficients d'activité.

Dans le cas de la constante d'équilibre 1.28 (cas où l'espèce oxydée cristallise), la concentration totale en Ce est présente au dénominateur. Ainsi, plus la concentration totale est importante, plus l'équilibre redox sera décalé en faveur de l'espèce oxydée. À l'inverse, si l'espèce réduite cristallise, l'équilibre redox tendra à favoriser l'espèce réduite à haute concentration. Notons qu'un phénomène similaire est observé lorsque l'équilibre se fait entre un soluté et une espèce en phase gazeuse.

Cette dépendance en concentration des réactions redox faisant intervenir une cristallisation est très connue dans le cas des solutions aqueuses et notamment dans les diagrammes E-pH. En effet, ces diagrammes sont donnés pour une concentration totale fixée. Un exemple est donné dans le cas de S par Moretti et Neuville⁴² où l'on observe les équilibres redox varier en fonction de la concentration totale en soufre dans le système.

Cette influence de la concentration sur l'état d'oxydation n'est pas indépendante de la température d'équilibre. En effet, si la température d'équilibre est trop importante pour observer la formation de cristaux, seule la réaction 1.27 aura lieu et sa constante d'équilibre est indépendante de la concentration totale au premier ordre. En revanche, si la température d'équilibre est juste au-dessus de celle où l'on observe la fonte des cristaux, la concentration totale influera sur l'équilibre redox. L'impact de la concentration totale sur l'équilibre redox est difficile à prévoir et encore plus à quantifier puisqu'il est fonction des conditions de synthèse (température, pression).

1.2.2.G. Cas d'un élément avec plusieurs couples redox

Les exemples précédents ont considéré l'évolution de l'état redox d'un élément multivalent ne possédant que deux degrés d'oxydation possibles. C'est le cas de nombreux éléments (Fe, Ce...), toutefois, certains éléments comme V et Cr peuvent être présents sous de multiples valences. Dans le cas de V on trouve $V^{2+}/V^{3+}/V^{4+}/V^{5+}$ et chacune des paires oxydant-réducteur est régie par le développement mathématique présenté tout au long de cette section 1.2.2.

Ainsi, la fraction de V^{3+} dans le couple V^{3+}/V^{4+} suit une loi sigmoïdale avec la fugacité d'oxygène. Il en va de même avec la fraction de V^{4+} dans le couple V^{4+}/V^{5+} . Le suivi redox de V en fonction de la fugacité d'oxygène sera alors la combinaison

1.2. Éléments multivalents dans les verres silicatés

des deux sigmoïdes qui peuvent être dissociables ou non (*Figure 1.8*). Chacune de ces sigmoïdes dispose d'un point d'inflexion, l'écart entre les points d'inflexion des deux sigmoïdes dépend de la différence entre les deux constantes C' introduites à l'équation 1.18. La différence entre les constantes est notée ΔC . Cette situation est identique du point de vue mathématique au titrage d'un diacide par une base forte, à savoir, si la différence entre les points d'inflexions des deux sigmoïdes (3,5 et 4,5) est inférieure à 4 unités log (ici fO_2), il n'est pas possible de séparer les deux couples.

Dans le cas de la courbe noire de la *Figure 1.8*, l'écart entre les points d'inflexion est de 10, on peut alors aisément séparer les deux couples. Cela implique aussi qu'il existe un domaine de fO_2 où V^{4+} est l'unique valence stable dans le système (ici de 10^{-10} à 10^{-6} environ). En revanche, lorsque les potentiels standards des deux couples se rapprochent, l'écart entre les points d'inflexion diminue (il vaut 4 dans le cas de la courbe rouge). Il n'est alors plus possible de séparer les deux couples redox. Cela implique qu'il n'existe aucun domaine de fO_2 où V^{4+} est l'unique valence stable dans le système.

Ainsi, dans le cas de la courbe rouge, une valence moyenne de 4 implique une coexistence de $V^{3+}/V^{4+}/V^{5+}$ alors que, dans le cas de la courbe noire, elle implique la présence de V^{4+} uniquement. Une étude du redox de V dans des échantillons géologiques a montré que la variation du redox en fonction de la fugacité suit une loi sigmoïdale simple⁴⁹. En revanche, il existe un palier dans le cas des couples $V^{2+}/V^{3+}/V^{4+}$ ce qui signifie que les couples V^{2+}/V^{3+} et V^{3+}/V^{4+} sont disjoints.

Il est important de noter que la constante C' de l'équation 1.18 n'est une constante que vis à vis de la fugacité d'oxygène. Ainsi, l'écart entre les sigmoïdes varie en fonction de la température et de la composition du verre. Il n'est alors pas possible d'affirmer de manière universelle que les couples V^{3+}/V^{4+} et V^{4+}/V^{5+} sont indissociables.

1.2.3. Comparaison des couples redox

Comme explicité à la section 1.2.2., de nombreux paramètres influencent l'état d'oxydation des éléments multivalents dans les verres. Chaque élément multivalent a sa propre dépendance à la température, à la fugacité d'oxygène et à la composition du verre. Dans les solutions aqueuses, les couples redox sont associés à un potentiel standard qui est le potentiel auquel les concentrations de l'oxydant et du

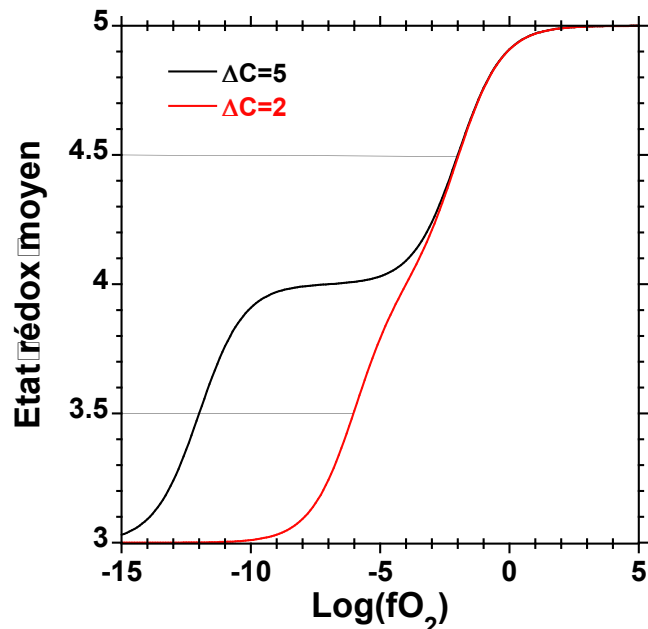


Figure 1.8 : Sigmoïdes de concepts de l'évolution de l'état d'oxydation du Vanadium en fonction de la fugacité d'oxygène. La constante C' pour le couple V^{4+}/V^{5+} est maintenue constante à 1. Celle du couple V^{3+}/V^{4+} varie pour donner une différence ΔC de 2 ou de 5 (équation 1.18).

1.2. Éléments multivalents dans les verres silicatés

réducteur sont égales. Ces potentiels standards sont donnés dans une matrice donnée (l'eau) et à une température donnée (25°C).

Dans le cas des verres silicatés, des classifications des potentiels standards ont été réalisées⁶³. Ces classifications sont établies pour une composition et température donnée. Elles permettent toutefois de comparer qualitativement les couples redox même dans des compositions autres que celle où la classification a été établie.

Tableau 1.2 Série électrochimique des éléments, potentiels standards mesurés par voltampérométrie à 1100°C sous air, dans un verre de compositions 74 SiO₂-16 Na₂O-10CaO (mol%)⁶³

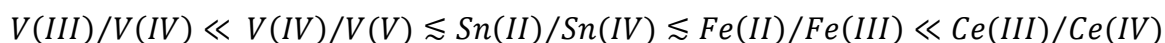
Couple redox	E ₀ (V) (vs ZrO ₂)
Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺	0,08
Sb ³⁺ /Sb ⁵⁺	0,05
Cr ³⁺ /Cr ⁶⁺	0,03
^c Sn ²⁺ /Sn ⁴⁺	-0,11
As ³⁺ /As ⁵⁺	-0,17
Fe ²⁺ /Fe ³⁺	-0,56
Mo ³⁺ /Mo ⁶⁺	-0,65
V ³⁺ /V ⁴⁺	-0,80
Cr ²⁺ /Cr ³⁺	-0,86

Plus le potentiel standard d'un couple est élevé, plus l'oxydant du couple est fort. Ainsi, Ce⁴⁺, Sb⁵⁺ et Cr⁶⁺ sont des oxydants forts et donc peu stables. À l'inverse, plus le potentiel standard d'un couple est bas, plus le réducteur du couple est fort. Ainsi, Cr²⁺ et V³⁺ sont des réducteurs forts et donc peu stables.

Des classifications similaires ont été réalisées par Schreiber⁶⁴ ou Johnston⁴⁵ dans des matrices différentes.

Cependant, le lien entre le potentiel redox standard et les paramètres de fusion comme la température ou la fugacité d'oxygène n'est pas aisé (voir section 1.2.2.). Ainsi, Pinet et DiNardo⁶⁵ proposent d'utiliser le concept de fugacité caractéristique, à savoir la fugacité d'oxygène à laquelle les concentrations en oxydant et en réducteur sont égales. Les fugacités caractéristiques sont données pour une certaine température et activité des ions oxygènes, modélisées par la basicité optique sur la [Figure 1.9](#). Il serait possible de déterminer de la même manière une température caractéristique ou une basicité optique caractéristique.

Plus un couple dispose d'une fugacité d'oxygène caractéristique élevée (plus il est haut dans la [Figure 1.9](#)), plus son oxydant est fort. On peut alors noter, par exemple, la série électrochimique suivante :



Ainsi, pour un ensemble donné de température, fugacité et basicité optique, on s'attend à observer plus de Sn(IV) que de Ce(IV) et plus de Fe(II) que de V(III) à l'équilibre. Cette classification permet alors d'estimer la gamme de fugacité d'oxygène idéale pour étudier le comportement d'un élément multivalent. Ainsi, une

^c La valeur pour le couple Sn²⁺/Sn⁴⁺ n'est pas cohérente avec les comportements observés par Schreiber⁶⁴ ou Johnston⁴⁵.

1.2. Éléments multivalents dans les verres silicatés

étude du couple Ti^{3+}/Ti^{4+} sous air ne semble pas pertinente puisque la fugacité caractéristique est très faible. Par conséquent Ti sera présent uniquement sous forme oxydée sous air quelle que soit la température. De même, une étude du couple Ce^{3+}/Ce^{4+} sous atmosphère réductrice ne semble pas non plus pertinente puisque Ce sera entièrement réduit.

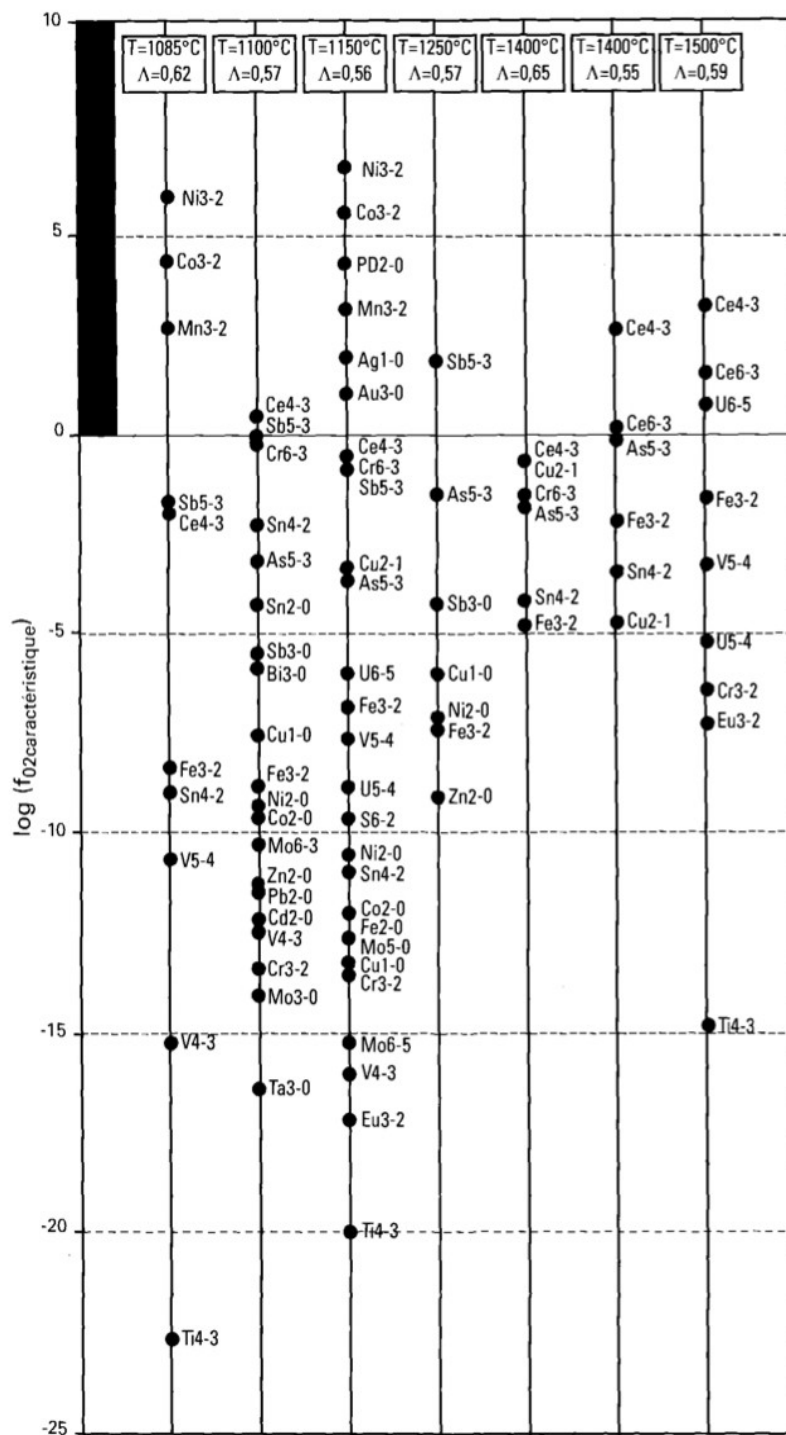


Figure 1.9 : Fugacité caractéristique de différents couples redox en fonction de la température et de la basicité optique⁶⁵.

1.2. Éléments multivalents dans les verres silicatés

1.2.4. Influence de l'état redox sur les propriétés du verre

Les sections 1.2.2. et 1.2.3. se sont focalisées sur les paramètres influençant l'équilibre redox des éléments multivalents dans les verres silicatés. Toutefois, il est nécessaire de se demander en quoi le contrôle du redox est important pour contrôler les propriétés du verre.

1.2.4.A. Couleur

La principale propriété sensible au redox est la couleur du verre. En effet, les ions de transitions sont généralement des ions colorants en plus d'être des éléments multivalents^{8,66}. Par exemple, dans le couple $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$, Mn^{2+} est presque incolore tandis que Mn^{3+} donne une couleur pourpre intense au verre^{3,51}. D'après la [Figure 1.9](#), la fugacité d'oxygène caractéristique du couple $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ est très importante (environ 3 à 1150°C dans un verre avec une basicité de 0,56). Par conséquent, Mn^{3+} est aisément réductible en Mn^{2+} sous une atmosphère réductrice et il est donc possible de contrôler la couleur du verre final en changeant l'atmosphère d'équilibre.

L'influence du redox sur la couleur est parfois plus complexe comme dans le cas de la couleur ambre donnée par le chromophore Fe-S^{67-69} . En effet, le chromophore Fe-S est due à un transfert de charge entre Fe^{3+} et S^{2-} , ainsi les deux ions doivent être présents pour donner la couleur ambre. Si les conditions sont trop réductrices, le fer sera uniquement présent sous forme Fe^{2+} . En revanche, si les conditions sont trop oxydantes, le soufre sera uniquement présent sous forme S^{6+} .

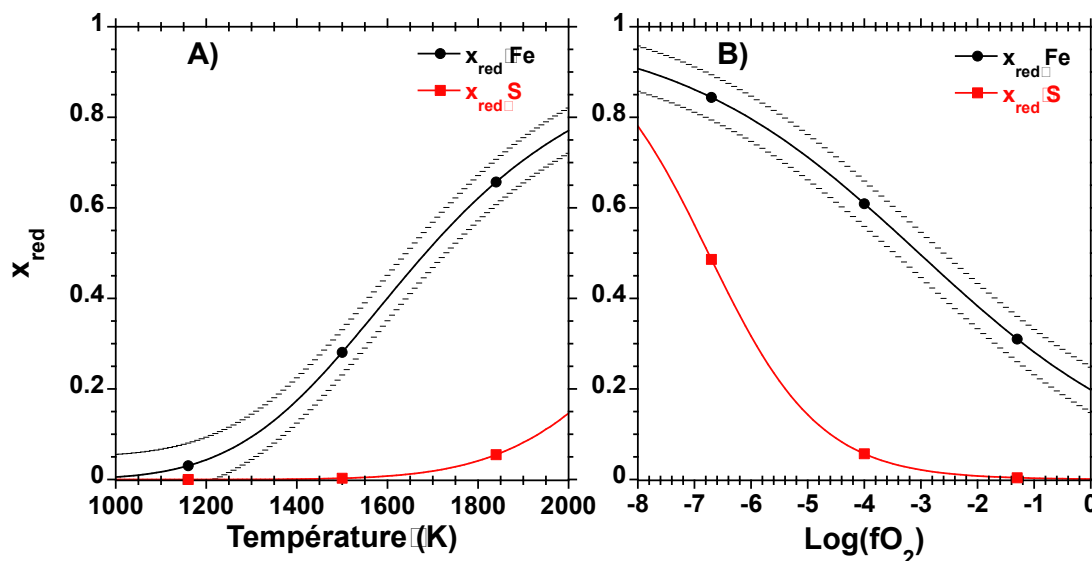


Figure 1.10 : A) Évolution de la fraction réduite de Fe et de S en fonction de la température sous air. B) Évolution de la fraction réduite de Fe et de S en fonction de la fugacité d'oxygène à 1200°C. Les données proviennent des modèles de Kress et Carmichael^{58,60} pour Fe et de Wallace et Carmichael⁷⁰ pour S. Voir aussi Moretti et Ottonello⁴¹. La composition choisie est 54SiO₂-8,6 Al₂O₃-11,3FeO-10,8MgO-3Na₂O-12,2-CaO (mol%), basicité optique de 0,66⁴.

Si l'on considère arbitrairement que la couleur ambre n'apparaît qu'à partir du moment où 20% du soufre est sous forme S^{2-} et que 20% du fer est sous forme Fe^{3+} , la [Figure 1.10 A](#)) montre que ces conditions ne sont jamais réunies sous air dans un

1.2. Éléments multivalents dans les verres silicatés

verre avec une basicité optique de 0,66. En revanche, lorsque la fugacité d'oxygène diminue, il est possible d'observer la coexistence de S^{2-} et de Fe^{3+} (pour des fugacités comprises entre 10^{-5} et 10^{-6} environ).

Notons par exemple les fugacités caractéristiques des couples S^{2-}/S^{6-} et Fe^{2+}/Fe^{3+} à $1200^{\circ}C$ pour une basicité optique de 0,66 (voir [Figure 1.10 B](#)) et section 1.2.3.). On a $fO_{2c}(S^{2-}/S^{6-})=-6,7$ et $fO_{2c}(Fe^{2+}/Fe^{3+})=-3,1$. Ainsi, S^{2-} est un réducteur plus fort que Fe^{2+} . Par ailleurs, la dépendance du redox du soufre avec la fugacité d'oxygène est plus importante que celle du fer, ce qui est attendu puisque l'oxydation de S^{2-} en S^{6+} requiert l'échange de 8 électrons et celle de Fe^{2+} en Fe^{3+} un seul (voir section 1.2.2.C et [Figure 1.5](#)).

Pour obtenir un verre ambré avec le chromophore Fe-S, il est donc essentiel de bien contrôler la température et la fugacité d'oxygène lors de la synthèse.

1.2.4.B. Viscosité

La viscosité des silicates fondus est une propriété qui dépend directement de la structure du verre et notamment de sa polymérisation. L'ajout d'éléments multivalent peut modifier la structure du verre en fonction de leur état d'oxydation. C'est notamment le cas de Fe qui n'a pas la même coordinence selon qu'il soit oxydé ou réduit. Fe^{3+} en tétraèdre agit comme un intermédiaire, se comportant de manière analogue à Al^{3+} . En revanche, Fe^{2+} agit davantage comme un modificateur de réseau. Ce changement de rôle en fonction de la valence explique l'influence d'une atmosphère réductrice sur la viscosité des silicates de fer⁹.

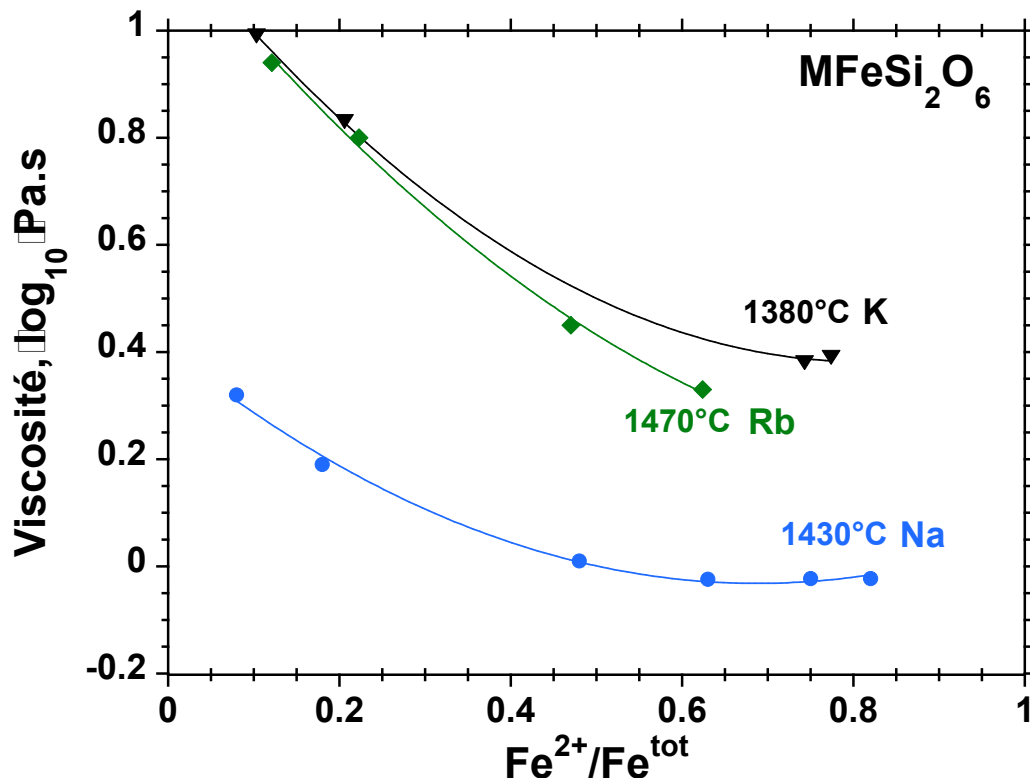


Figure 1.11 : Évolution de la viscosité de silicates de fer alcalins en fonction du rapport redox. Modifié d'après Dingwell et Virgo.⁹

Le tétraèdre FeO_4^{5-} doit être compensé par un ion alcalin qui joue donc le rôle d'un compensateur de charge plutôt que d'un modificateur de réseau. Ainsi, lorsque

1.2. Éléments multivalents dans les verres silicatés

Fe est oxydé, la polymérisation du réseau augmente ce qui se traduit par une augmentation de la viscosité.

Des phénomènes similaires ont été observés dans le cas de verres silicatés contenant des terres rares^{71,72}. En effet, alors que la majorité des terres rares n'existent que sous leur forme trivalente dans les verres, le cérium peut être tétravalent et l'euprium divalent. L'ajout de terre rare à un verre aluminosilicaté de calcium et de magnésium (CMAS) entraîne une évolution de viscosité cohérente avec la masse atomique de l'ion ajouté sauf pour Ce (voir *Figure 1.12*).

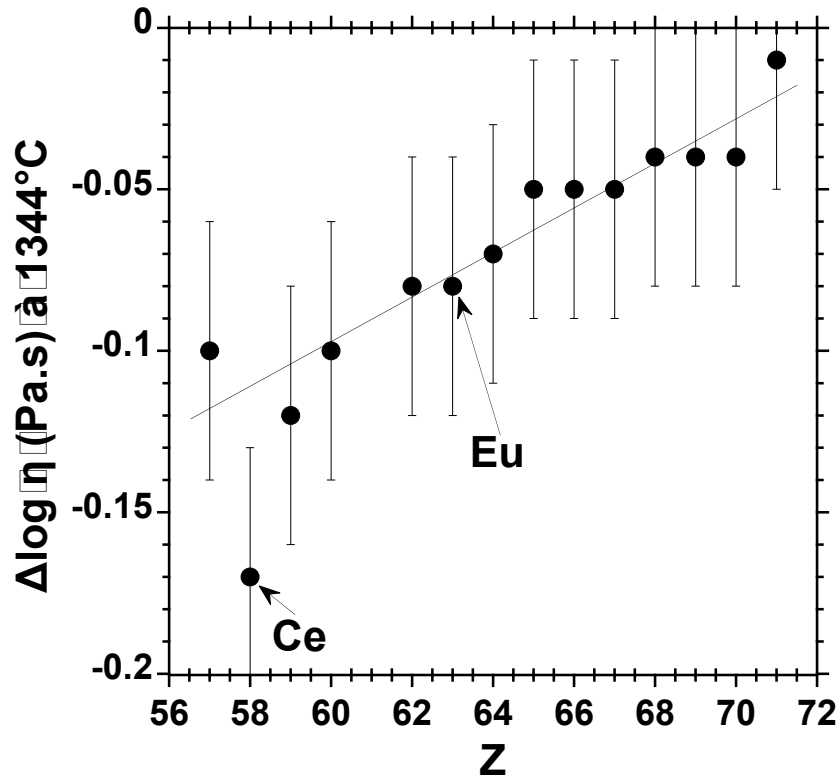


Figure 1.12 : Évolution de la viscosité à 1344°C d'un verre CMAS lors de l'ajout d'oxyde de terres rares. Reproduit de Müller et Dingwell⁷¹.

L'ajout de Ce entraîne une diminution de viscosité plus importante qu'attendue. Cette différence peut être attribuée à la présence de Ce^{4+} qui jouerait le rôle d'un modificateur de réseau. Aucune divergence de comportement n'est observée lors de l'ajout d'Eu, cette observation peut être expliquée par la faible quantité d' Eu^{2+} présent dans ces conditions^{71,73,74}.

1.2.4.C. Cristallisation

La limite de solubilité d'un élément multivalent dépend grandement de son état d'oxydation^{62,75,76}. En effet, certaines valences ont une plus grande proportion à cristalliser que d'autres, c'est le cas de Ce^{4+} , Sn^{4+} ou Cr^{3+} par exemple. Une solution pour augmenter leur solubilité est donc de changer les conditions de synthèse pour favoriser une espèce plus soluble. C'est l'approche étudiée par Cachia et al.⁶² pour augmenter la solubilité de Ce dans des verres de stockage nucléaire.

L'influence du redox sur la solubilité est particulièrement intéressante dans le cas du chrome puisqu'il est possible d'augmenter sa solubilité en le réduisant en Cr(II) ou en l'oxydant en Cr(VI)⁷⁵.

1.3. Mécanismes pour atteindre l'équilibre redox

1.2.4.D. Affinage

Lors de la fusion d'un verre, plusieurs gaz peuvent se retrouver piégés dans le verre fondu, soit sous forme dissoute soit sous forme de bulles. Il peut s'agir de CO_2 provenant de la décomposition des matières premières, d' H_2O si les matières premières utilisées ne sont pas séchées ou encore d'air piégé entre les grains de poudre. L'étape d'affinage consiste à éliminer ces bulles de manière à obtenir un verre final homogène. Pour ce faire, la température de cette étape est généralement très élevée pour diminuer la viscosité du milieu ce qui facilite le départ des bulles. C'est donc une étape énergivore et critique dans le processus verrier.

Une manière répandue d'accélérer ce processus d'affinage est l'affinage chimique, notamment via le biais d'ajout d'oxydes multivalents^{77,78}. Comme présenté à la section 1.2.2.A., une réaction redox dans un verre silicaté fait intervenir de l'oxygène gazeux (voir équation 1.6). Une réduction va entraîner une libération d'oxygène gazeux dans le verre fondu et donc l'apparition de bulles. Ces bulles d'oxygènes vont alors coalescer avec des bulles déjà présentes dans le milieu. Ces bulles de taille plus importante auront plus de facilité à s'échapper du milieu visqueux^{12,79,80}.

Parmi les oxydes affinants qui ont été ou sont utilisés par l'industrie verrière, on trouve As_2O_5 , Sb_2O_5 , SnO_2 et CeO_2 . A l'exception de SnO_2 , ces oxydes sont des oxydants forts (voir la classification présentée à la [Figure 1.9](#)), ils vont donc se réduire de manière très importante lors de la montée en température et libérer de l'oxygène. Cette libération sera d'autant plus importante pour As_2O_5 et Sb_2O_5 puisqu'ils échangent deux électrons lors de leur réduction^{12,15}.

Le contrôle du redox permet alors de contrôler la libération d'oxygène durant le processus d'affinage. Cette libération doit être assez importante pour permettre l'élimination des bulles piégées dans le milieu. Mais elle ne doit pas être trop importante pour éviter le moussage du verre. En effet, un dégagement gazeux trop important à une viscosité trop faible entraîne la formation d'un film de mousse à la surface du verre fondu. Cette mousse est un isolant thermique qui réduit grandement l'efficacité d'un four verrier^{81,82}.

1.3. Mécanismes pour atteindre l'équilibre redox

La section 1.2.2. a détaillé l'influence de différents paramètres sur l'équilibre thermodynamique des éléments multivalents. Cependant, l'équilibre thermodynamique n'est pas toujours atteint en raison de la viscosité importante des aluminosilicates fondus. Il est donc nécessaire de s'intéresser aux mécanismes qui mènent à l'équilibre thermodynamique et notamment à la diffusion.

1.3.1. Diffusion : généralité

1.3.1.A. Traitement mathématique

La diffusion de la matière, aussi appelée diffusion chimique, est le processus qui tend à uniformiser le potentiel chimique d'une espèce dans un milieu. Elle se traduit par une migration de l'espèce d'une zone de haute concentration vers une zone de basse concentration. La diffusion est avant tout un phénomène statistique qui résulte du mouvement brownien des atomes et molécules dans un milieu. Ce mouvement brownien permet aux atomes de 'sauter' aléatoirement sur un trou voisin après le franchissement d'une barrière énergétique.

1.3. Mécanismes pour atteindre l'équilibre redox

Dans le cas où une espèce diffuse seule dans une matrice, la première loi de Fick permet d'exprimer le flux molaire de particules diffusantes traversant une surface $J(\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1})$, en fonction du coefficient de diffusion $D(\text{m}^2.\text{s}^{-1})$ et du gradient de concentration molaire ∇C (mol.m^{-4}).

$$J = -D\nabla C \quad \text{Eq1.31}$$

Ou, dans le cas d'une diffusion unidimensionnelle suivant x :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Eq1.32}$$

Le coefficient de diffusion (ou diffusivité) D représente la capacité de l'espèce à diffuser dans un matériau. Plus cette diffusivité est importante et plus le flux sera important. Comme mentionné plus haut, la diffusion implique le franchissement d'une barrière énergétique, c'est donc un processus thermiquement activé. La dépendance en température du coefficient de diffusion peut être représentée par une relation d'Arrhenius :

$$D(T) = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq1.33}$$

Avec E_a l'énergie d'activation en J.mol^{-1} , R la constante des gaz parfaits et T , la température en Kelvin. D_0 est le facteur pré exponentiel. L'énergie d'activation peut aisément être assimilée à la barrière énergétique que les atomes doivent franchir pour diffuser.

La seconde loi de Fick permet de relier le gradient de concentration de l'espèce diffusante et son évolution dans le temps.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Eq1.34}$$

La deuxième loi de Fick peut être résolue analytiquement dans le cas d'exemples simples. Prenons le cas de la diffusion de l'oxygène dans un matériau, on note x_0 l'interface entre le matériau et l'atmosphère, n_0 la concentration en oxygène de l'atmosphère et n_m la concentration en oxygène originellement présente dans le matériau. Il peut être montré que le profil de concentration en fonction de x et de t est de la forme suivante⁸³ :

$$n(x, t) = n_0 - (n_0 - n_m) * \text{Erfc}\left(\frac{x - x_0}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad \text{Eq1.35}$$

Avec Erfc , la fonction erreur définie comme :

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-p^2} dp \quad \text{Eq1.36}$$

On peut alors arbitrairement choisir $x_0=0$ pour obtenir la [Figure 1.13](#).

1.3. Mécanismes pour atteindre l'équilibre redox

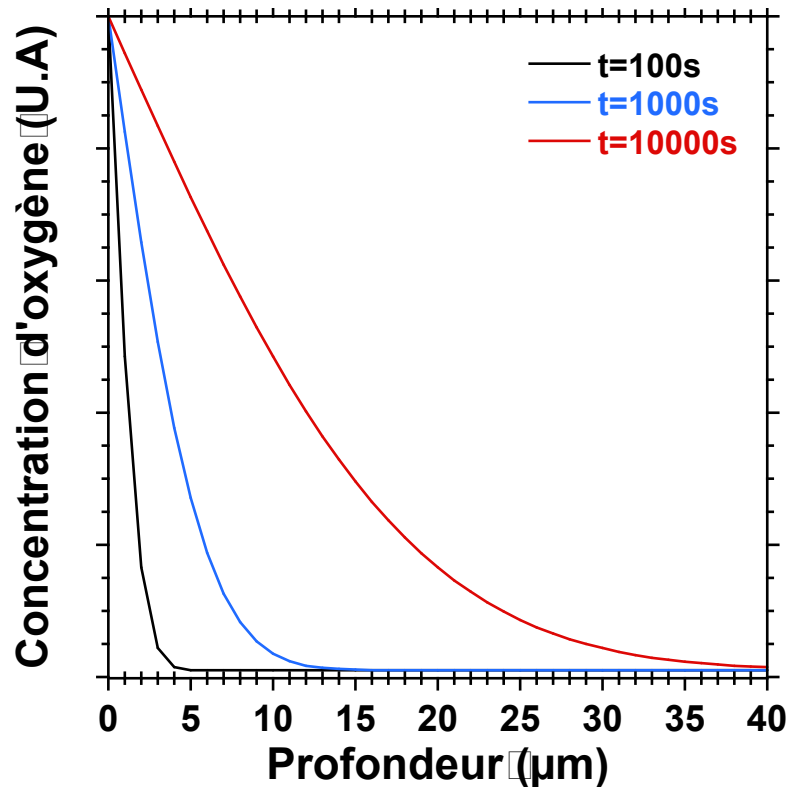


Figure 1.13 : Profil de diffusion de l'oxygène dans un matériau à différents temps. Le coefficient de diffusion est considéré constant et égal à $10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

Cependant, ce modèle considère que l'interface entre le milieu riche en oxygène et le milieu pauvre en oxygène est constante et fixée à $x=0$. Cela n'est pas le cas dans la réalité. Cooper et al.⁸⁴ montrent que la profondeur réduite est proportionnelle à la racine carrée du temps (équation 1.37).

$$x_0 = \sqrt{2k't} \quad \text{Eq1.37}$$

avec k' la diffusivité parabolique en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$.

En utilisant l'équation 1.35 et en considérant que x_0 est proportionnel à la racine carrée du temps, on obtient les profils de diffusion représentés sur la [Figure 1.14](#). Ce genre de profil est observé expérimentalement dans le cas de l'altération des verres⁸⁵ ou de la diffusion du soufre dans des fontes silicatées⁸⁶.

1.3. Mécanismes pour atteindre l'équilibre redox

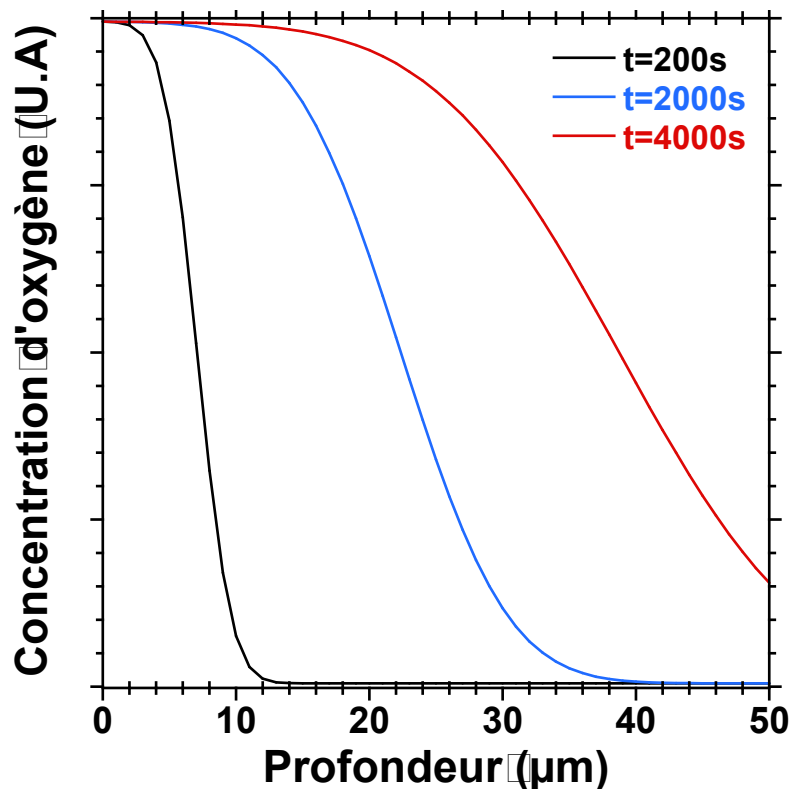


Figure 1.14 : Profil de diffusion de l'oxygène dans un matériau à différents temps. Le coefficient de diffusion est considéré constant et égal à $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. La position de l'interface entre le milieu pauvre et riche en oxygène est considérée comme étant proportionnelle à la racine carrée du temps.

1.3.1.B. Contrediffusion

Si la diffusion se produit le plus souvent dans le sens opposé au gradient de concentration (i.e. de la zone la plus concentrée vers la zone la moins concentrée), il est cependant possible d'observer le phénomène de diffusion dans le sens inverse. Cette diffusion, nommée *uphill*, intervient notamment lors de la contrediffusion qui est un phénomène important dans le cas des verres.

Lors de la diffusion d'espèces chargées (par exemple Na^+), un gradient de charge positive se crée dans le sens inverse du gradient de concentration de sodium. Ce gradient de charge positive est suffisant pour entraîner la diffusion d'un cation ou d'un trou électronique dans le sens inverse de Na^+ . C'est notamment ce qui est observé dans le cas de verres sodo-calciques où la diffusion de Na^+ entraîne une diffusion de Ca^{2+} ⁸⁷. Il n'est alors plus possible de considérer les diffusions des différentes espèces comme indépendantes.

1.3.2. Diffusion des principaux constituants d'un verre aluminosilicaté.

La diffusivité des cations est un paramètre important dans les verres pour de nombreuses applications, qu'il s'agisse de la diffusion de l'eau dans une matrice vitreuse⁸⁸, de la diffusion des alcalins ou du bore lors de l'altération d'un verre nucléaire^{89,90} ou, dans le cas de cette étude, de processus redox^{91,92}. Plusieurs introductions très complètes décrivent la diffusion de manière plus exhaustive que nécessaire pour ce travail^{91,93}.

1.3. Mécanismes pour atteindre l'équilibre redox

1.3.2.A. Diffusion cationique

Contrairement aux exemples présentés dans la section précédente, un silicate est un milieu complexe dans lequel plusieurs espèces peuvent diffuser, chacune avec son propre coefficient de diffusion. La [Figure 1.15](#) présente les coefficients de diffusion de différents cations dans un aluminosilicate liquide. Les coefficients de diffusion des cations modificateurs de réseaux (Li, Na, Ca) sont supérieurs à ceux des formateurs de réseaux. De même, les coefficients de diffusion des alcalins sont supérieurs à ceux des alcalino-terreux ([Figure 1.15](#)). Les coefficients de diffusion suivent la même tendance que le champ de force cationique défini à la section 1.1.2. En effet, un cation avec un champ de force cationique important se liera plus fortement au réseau d'oxygène et diffusera donc plus difficilement.

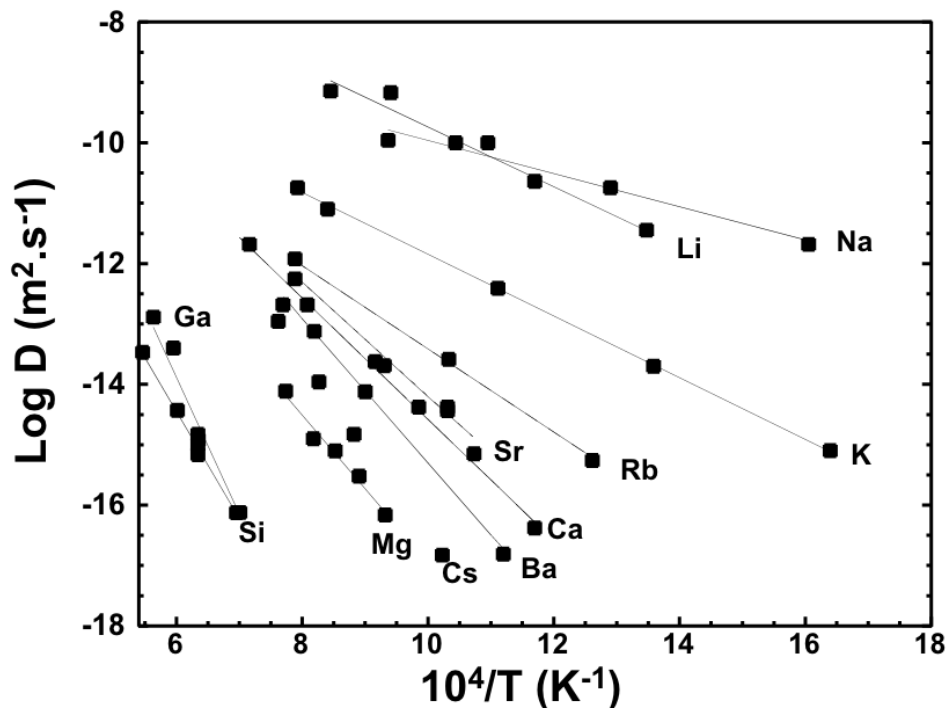


Figure 1.15 : Coefficients de diffusion de différents éléments dans un verre d'albite (NaAlSi₃O₈) Voir Magnien⁹³ et les références incluses.

La différence entre les coefficients de diffusion des alcalins et des formateurs de réseau est de plusieurs ordres de grandeur. Dans le cas des aluminosilicates alcalins, il est possible de résumer la diffusion des cations à celle des cations alcalins.

Les coefficients de diffusion des cations multivalents dépendent de leur degré d'oxydation. Toutefois, ils sont toujours inférieurs à ceux des cations alcalins, on ne considérera donc pas leur diffusion ici⁹⁴.

1.3.2.B. Diffusion anionique

L'oxygène peut aussi diffuser dans le réseau de silice, et ce, sous la forme d'ions O²⁻, d'oxygènes pontants ou non pontants, ou de O₂. Cette diffusion anionique est un phénomène d'intérêt dans le cas de l'étude des phénomènes redox puisque l'oxygène est un élément multivalent.

1.3. Mécanismes pour atteindre l'équilibre redox

La diffusion de l'oxygène sous forme de O^{2-} , NBO ou BO est intimement lié à la polymérisation du réseau et à la viscosité du liquide. Ce lien entre diffusion de l'oxygène et la viscosité peut être représenté sous la forme de deux modèles, le modèle de Stokes-Einstein et le modèle d'Eyring.

Le modèle de Stokes-Einstein (équation 1.38) est applicable au mouvement de particules non chargées dans un fluide peu visqueux. Ce modèle n'est donc pas le plus adapté à l'étude de la diffusion de O^{2-} dans des aluminosilicates :

$$D = \frac{kT}{6\pi r\eta} \quad \text{Eq1.38}$$

Avec k la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), T la température en K, r le rayon de la particule diffusante (en m) et η la viscosité en Pa.s.

Le modèle d'Eyring (Équation 1.39) se base sur le postulat que le flux visqueux est contrôlé par des sauts diffusifs thermiquement activés. Ce modèle est applicable dans le cas de la diffusion d'éléments formateurs comme O^{2-} .⁹⁵

$$D = \frac{kT}{\lambda\eta} \quad \text{Eq1.39}$$

Avec λ la taille d'un saut diffusif qui peut être considéré comme étant égal à la distance O-O (que l'on prendra égale à 0,28nm).

L'équation d'Eyring permet alors de relier la viscosité à la diffusivité de l'oxygène ionique et réciproquement.

1.3.2.C. Mécanismes de diffusion redox

Dans un article de synthèse récent, Cooper⁹⁶ met en évidence trois mécanismes de diffusion permettant d'atteindre l'équilibre redox. Ces trois mécanismes sont également présentés dans les travaux de Magnien⁹³ ou de Cochain⁹¹ (voir *Figure 1.16*). Les deux premiers mécanismes sont liés à la diffusion de l'oxygène, soit sous sa forme moléculaire, soit sous sa forme ionique. Le troisième est lié à la diffusion des cations monovalents ou divalents (comme Na^+ ou Ca^{2+}). La force motrice à l'origine de cette diffusion est la précipitation en surface de phases riches en ces cations (soit sous forme d'oxydes soit sous forme de spinelles)⁹⁷. Ce mécanisme n'est possible que lorsque la température d'étude est inférieure aux températures de fusions des espèces formées en surface. Ces températures sont plus basses dans le cas des cations monovalents, par conséquent ce troisième mécanisme de diffusion est plus souvent observé avec les cations divalents^{92,96}. Cette diffusion de cations est traditionnellement associée à une contrediffusion de trous électroniques (voir section 1.3.1.B.), qui vont réagir avec les éléments multivalents et les oxyder. Il est important de noter que ces trois modes de transport ont lieu simultanément, toutefois, le mécanisme le plus rapide sera celui qui dictera la cinétique.

1.3. Mécanismes pour atteindre l'équilibre redox

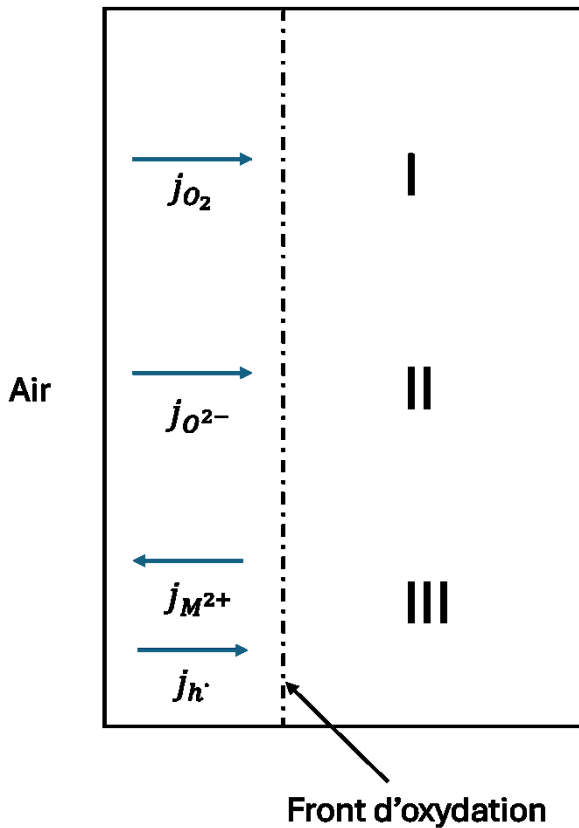


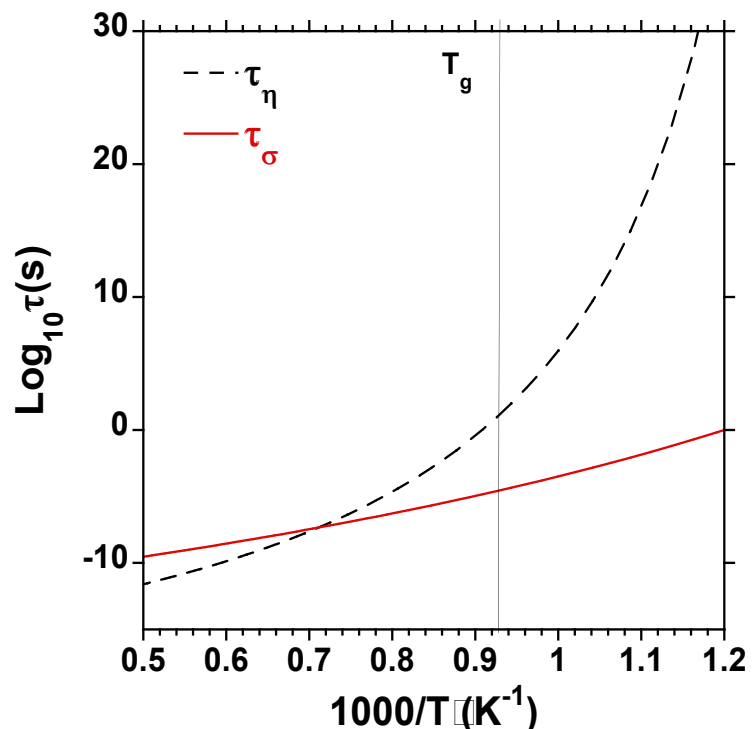
Figure 1.16 : Schéma de trois mécanismes diffusionnels possibles pour atteindre l'équilibre redox.

Le troisième mécanisme est généralement celui retenu par les études sur les cinétiques d'oxydation du fer^{92,97}. Pour des températures proches de T_g , les coefficients de diffusions des alcalino-terreux sont bien supérieurs à ceux de l'oxygène ionique ou moléculaire. Toutefois, la diffusion est un phénomène thermiquement activé et, lorsque la température augmente, les diffusivités de l'oxygène augmentent jusqu'à devenir comparables à celles des cations divalents^{92,93}. Par conséquent, le mécanisme diffusif change en fonction de la température, passant progressivement d'une cinétique limitée par la diffusion des cations modificateurs, à une cinétique limitée par la diffusion de l'oxygène. Un

phénomène similaire est observé en comparant les temps de relaxation obtenus par mesure de viscosité et par mesure de conductimétrie (voir Figure 1.17 obtenue en utilisant les équations de Gruener et al.⁹⁸).

Figure 1.17 : Évolution du temps de relaxation d'un aluminosilicate de calcium en fonction de la température. τ_η est obtenu à partir de mesures de viscosité. τ_σ est obtenu par des mesures de conductimétrie à basse température et de RMN à haute température.

Le temps de relaxation obtenu par conductimétrie se rapporte au mouvement des cations Ca^{2+} . Le temps de relaxation obtenu par viscosimétrie se rapporte au mouvement du réseau et donc à la diffusivité de l'oxygène. On remarque bien sur la Figure 1.17 que, même pour des



1.3. Mécanismes pour atteindre l'équilibre redox

températures supérieures à T_g de 300°C, la diffusion de cations modificateurs est plus rapide que celle de l'oxygène. En revanche, aux températures les plus élevées, la diffusion du réseau (et donc de l'oxygène) prend le dessus.

Dans le cas des aluminosilicates alcalins, un mécanisme similaire au mécanisme III est envisageable en remplaçant la diffusion des cations alcalino-terreux par celle des cations alcalins. Toutefois, si des gradients de Na^+ similaires à ceux de Ca^{2+} ont déjà été observés dans le cas d'expériences de diffusion redox⁸⁴, la diffusion des ions alcalins n'est pas le mécanisme limitant. En effet, les diffusivités des ions alcalins sont très supérieures aux diffusivités redox mesurées expérimentalement^{91,92}.

Il est possible de distinguer deux régimes diffusifs à l'origine du changement redox : à basse température, le mécanisme limitant est la diffusion des espèces cationiques accompagnée d'une contre diffusion de trous électroniques. Lorsque la température est suffisamment augmentée, la diffusion de l'oxygène (que ce soit sous sa forme anionique ou moléculaire) devient le mécanisme limitant. Ce changement de régime se traduit par un comportement non Arrhénien de la diffusivité redox au global⁹⁹.

Quel que soit le mécanisme diffusif mis en jeu, une cinétique limitée par la diffusion aura un comportement linéaire en fonction de la racine carrée du temps (loi parabolique). L'équation 1.37 montre bien que l'épaisseur affectée par la diffusion est proportionnelle à la racine carrée du temps.

1.3.3. Interaction entre éléments multivalents, transfert de charge

Lorsqu'un verre ne contenant qu'un seul élément multivalent est refroidi ou est placée sous une autre atmosphère, il est nécessaire qu'un autre élément multivalent diffuse depuis l'extérieur du verre pour rétablir l'équilibre. Cet apport en second élément multivalent se fait par les processus diffusifs décrits à la section précédente. Toutefois, lorsque plusieurs éléments multivalents sont présents, il est envisageable qu'ils interagissent sans aide extérieure et donc que le changement redox ne soit pas limité par la diffusion. Afin de mieux comprendre le comportement redox d'un échantillon contenant plusieurs éléments multivalents, il est intéressant de définir plusieurs régimes de température.

Pour une température importante, et donc pour une viscosité basse, la diffusion de l'oxygène est un phénomène suffisamment rapide permettant l'équilibre du liquide avec l'atmosphère. Par exemple, pour une viscosité de 1,55 log Pa.s à 1450°C (pour une composition molaire $67\text{SiO}_2\text{-}10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}23\text{Na}_2\text{O}$)⁹¹, la diffusivité des ions O^{2-} correspondantes est de $2,39 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ soit $2,39 \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (voir équation 1.39). Dans le cas d'un système de l'ordre de 300 μm d'épaisseur (ce qui est le cas de cette étude), 150 secondes sont suffisantes pour équilibrer entièrement le système en considérant uniquement la diffusion de l'oxygène ionique.

Dans sa récente synthèse, Cooper⁹⁶ nomme ce régime le système ouvert. En effet, le verre fondu est en permanence à l'équilibre avec l'atmosphère. Dans ce régime, l'oxygène est en large excès devant les éléments multivalents présents dans le verre fondu, c'est donc lui qui va imposer l'équilibre (voir section 1.2.2.). Si plusieurs éléments multivalents sont présents, ils vont chacun s'équilibrer de manière indépendante avec l'oxygène¹⁰⁰.

Lorsque la température est diminuée, la diffusivité diminue grandement ce qui empêche l'échantillon de s'équilibrer avec l'atmosphère. Le couple oxygène n'étant

1.3. Mécanismes pour atteindre l'équilibre redox

plus le couple majoritaire, les éléments multivalents présents dans la matrice vont s'équilibrer entre eux. Cooper nomme ce régime le système fermé actif. Il convient de s'attarder plus en détail sur ce régime en reprenant un exemple proche de celui de Paul¹⁰⁰ ou de Cooper⁹⁶.

Soit un système, contenant deux éléments multivalents équilibrés sous air à une température donnée. Comme expliqué précédemment, ces deux espèces s'équilibrent indépendamment à haute température. Lorsque la température diminue suffisamment, le système devient isolé de l'atmosphère et les enthalpies libres de réaction des deux couples changent (voir [Figure 1.18](#)). Ce changement d'enthalpie de Gibbs ne provient pas d'un changement de fraction d'espèce réduite, mais de la dépendance en température de l'enthalpie libre standard (voir équation 1.12). Ce changement d'enthalpie standard de Gibbs sera donc effectif juste après le changement de température, sans nécessiter de phénomène diffusif.

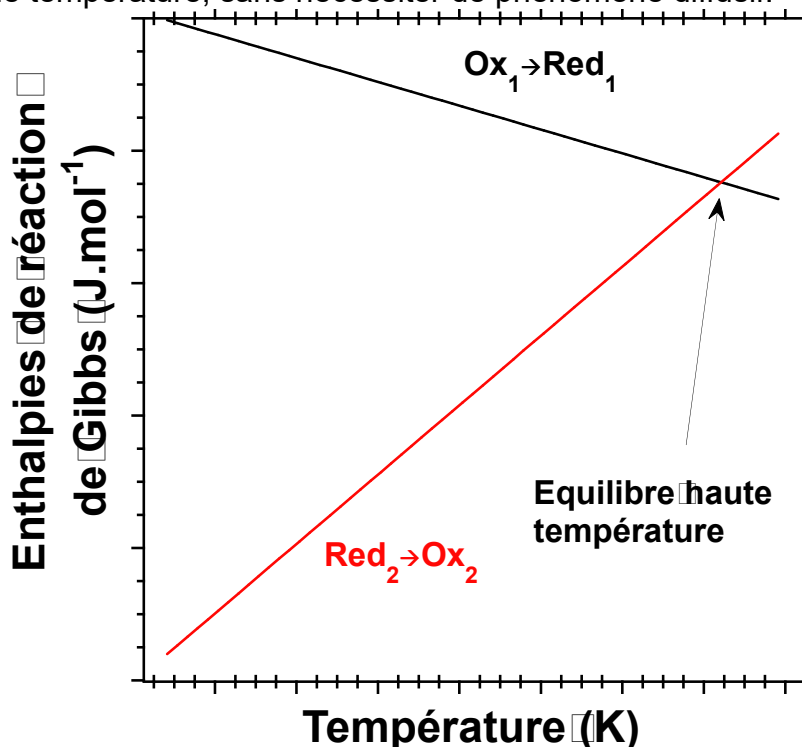
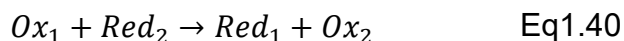


Figure 1.18 : Évolution schématique des potentiels électrochimique en fonction de la température pour deux couples redox avec des fractions d'espèces réduites fixées.

Dans l'exemple de la [Figure 1.18](#), la réaction :



donnera lieu à une diminution de l'enthalpie de Gibbs du système Cette réaction est stœchiométrique et tend vers un équilibre où les enthalpies libres de réaction des deux couples sont égales. Il est important de noter que cet équilibre n'est pas nécessairement atteint, notamment si Red_2 est en défaut par rapport à Ox_1 . Cela peut avoir lieu si le couple 1 est en défaut de manière générale ou si le couple 1 est majoritairement oxydé à la température d'équilibre.

Cette interaction a lieu dans le régime fermé actif décrit par Cooper⁹⁶. Ce régime définit la gamme de température où la diffusivité est trop faible pour que le

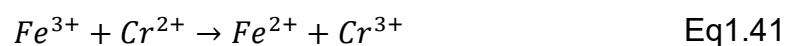
1.4. Conclusion de l'étude bibliographique

système soit à l'équilibre avec l'atmosphère, mais où la dynamique du réseau permet une interaction entre les éléments multivalents.

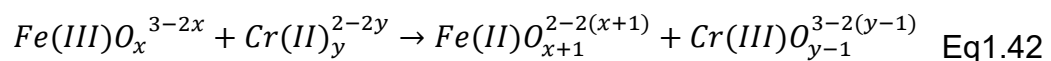
Cooper définit enfin un troisième régime, le système fermé inactif, où la dynamique du réseau est figée au point où les éléments multivalents ne peuvent plus interagir entre eux. Dans ce cas, les potentiels des couples redox ne seront pas égaux et l'état redox sera métastable.

L'interaction entre deux éléments multivalents n'aura donc pas lieu à haute température, mais uniquement lorsque la température est diminuée suffisamment pour isoler le système de l'atmosphère. Expérimentalement, cette interaction se traduit par des phénomènes de transfert de charge lors de la trempe. Il s'agit d'un transfert électronique suivant une réaction de la forme de l'équation 1.40. Un tel transfert a été observé dans le cas de l'interaction Fe-Cr par exemple¹⁷.

La réaction de transfert de charge peut être vue de deux manières différentes, soit en tant qu'un transfert d'électron :



soit en tant que transfert d'oxygène :



Dans le cas d'un échange d'oxygène, le transfert de charge nécessite une réorganisation de structure locale. Une telle réorganisation est thermiquement activée et pourrait être bloquée à des températures trop basses. Ce mécanisme est celui qui est privilégié par Cooper⁹⁶ ou Paul¹⁰⁰ car il explique l'origine de la transition entre les régimes fermés actifs et inactifs.

1.4. Conclusion de l'étude bibliographique

1.4.1. Stratégie expérimentale

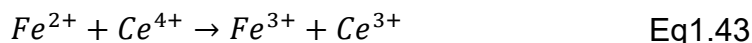
Il existe de nombreux facteurs influençant l'équilibre redox des éléments multivalents. De multiples études se sont déjà intéressées à l'évolution de cet équilibre sous différentes atmosphères et à différentes températures^{45,46,65}. La thermodynamique régissant les équilibres redox est bien comprise et il est possible de prédire l'équilibre de la plupart des couples multivalents dans des compositions simples. De même, les phénomènes diffusifs permettant d'atteindre l'équilibre redox ont fait l'objet de plusieurs thèses^{91,93} et articles^{86,101}.

L'interaction entre éléments multivalents a fait l'objet de travaux théoriques (notamment ceux de Paul¹⁰⁰ et de Cooper⁹⁶) et d'études à température ambiante^{51,102}. Cependant, peu d'études se sont attachées à confirmer que l'interaction entre éléments multivalents a lieu lors du refroidissement de l'échantillon¹⁷. Déterminer si l'interaction entre éléments a lieu à haute température ou lors de la trempe a de nombreuses implications industrielles et est également important dans le domaine des sciences de la Terre.

Dans le cas des implications industrielles, notons l'interaction Ce-Fe. À haute température, il est préférable que le fer soit sous forme réduite pour favoriser le transfert thermique et diminuer la viscosité^{9,103}. De même, il est préférable que le

1.4. Conclusion de l'étude bibliographique

cérium soit sous forme oxydée pour pouvoir libérer de l'oxygène et participer à l'affinage¹⁵. Ainsi, la réaction suivante n'est pas désirée à haute température :



En revanche, à température ambiante, il est préférable que le fer soit sous forme oxydée et le cérium sous forme réduite puisque ces valences sont moins colorantes^{15,104}.

Dans le cas des sciences de la Terre, une interaction lors de la trempe permettrait d'expliquer l'anomalie du zircon observée dans le cas de Ce^{105,106}. En effet, à température ambiante, des traces plus importantes de Ce sont mesurées dans des zircons par rapport aux autres terres rares. L'explication privilégiée est qu'à haute température Ce⁴⁺ est présent et a une plus grande affinité pour le zircon que les autres ions de terres rares trivalents. Toutefois, étant donné les taux importants de Fe²⁺ en conditions géologiques, la présence de Ce⁴⁺ n'est possible que si la réaction 1.43 ne se produit pas à haute température, mais lors du refroidissement du magma. Cette discussion a fait l'objet de plusieurs articles^{48,102,107} et ne peut être tranchée que grâce à des mesures *in situ* comme celles effectuées par Berry et al.¹⁷ dans le cadre du couple Fe-Cr.

Le choix fait ici est d'étudier l'état redox à température ambiante de verres aluminosilicatés contenant un ou deux éléments multivalents et de le comparer à des mesures *in situ* à haute température. L'objectif est alors de mesurer l'impact d'un refroidissement sur l'état d'oxydation des éléments multivalents.

Les questions principales sont :

- Comment le redox d'un élément multivalent évolue-t-il lors d'une trempe lorsqu'il n'y a pas de deuxième couple présent ?
- Les éléments multivalents s'équilibrent-ils de manière indépendante à haute température ?
- Observe-t-on un transfert de charge lorsqu'un verre contenant deux couples redox est refroidi ?
- À quelle température ce transfert de charge a-t-il lieu et comment est-il influencé par la teneur en élément multivalent présent ?

La stratégie expérimentale est la suivante :

- La grande majorité de l'étude sera faite sous air. Un changement d'atmosphère entraînera un rééquilibre diffusif qui est un mécanisme disjoint des transferts de charge étudiés ici.
- Les redox mesurés à haute température seront à l'équilibre et les mécanismes permettant d'atteindre ces équilibres ne seront pas discutés. Ainsi, le choix des matières premières ou du temps de fusion ne sont pas des paramètres d'intérêt.
- Avant d'étudier l'interaction entre éléments multivalents, il convient déjà de déterminer le comportement redox lors d'une trempe quand un seul élément multivalent est présent.
- Pour étudier les interactions entre éléments multivalents, il est nécessaire de choisir des couples ayant des potentiels standards suffisamment différents pour interagir, mais suffisamment proches pour être présents sous leurs deux valences à haute température (voir [Figure 1.10](#) par

1.4. Conclusion de l'étude bibliographique

exemple). Les couples $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ et $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ sont des couples d'intérêt pour Corning comme mentionné dans l'introduction générale. A la lumière de la classification des couples de Pinet et DiNardo (voir [Figure 1.9](#)), ces trois couples sont des bons candidats pour étudier l'interaction entre éléments multivalents.

- Un ajout trop important de FeO ou de CeO_2 entraînera un changement de la basicité optique du milieu (voir section 1.2.2.D.). Ce changement de basicité optique modifiera l'équilibre redox de tous les éléments présents, non pas par interaction directe, mais par changement de l'activité des oxygènes. Ainsi, les concentrations choisies seront diminuées au plus près des limites de détection expérimentales. Cette volonté de travailler avec des éléments dilués permet également d'étudier si le transfert de charge suspecté a lieu même à de faibles concentrations.
- Plusieurs techniques spectroscopiques ont été choisies pour déterminer l'état d'oxydation de ces éléments. D'une part la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS, *X-ray absorption spectroscopy* en anglais), qui permet d'obtenir l'état d'oxydation même à haute température. Cependant, cette technique est difficile d'accès et n'est pas utilisable de manière routinière. La spectroscopie Raman et la spectroscopie d'absorption optique sont des techniques répandues au laboratoire et qui permettent de déterminer, au moins qualitativement, l'état d'oxydation des éléments multivalents à température ambiante. Ces deux techniques spectroscopiques, ainsi que des mesures en voie humide, permettront de valider les mesures obtenues en XAS à température ambiante.

1.4.2. Choix des compositions

En plus d'entrer dans la gamme d'intérêt de composition Corning (voir l'introduction générale), la composition choisie doit avoir deux caractéristiques :

D'une part, elle doit avoir une basicité optique permettant aux trois couples d'intérêt (Ce , Fe et Sn) d'être présents sous deux valences sur au moins une partie de la plage de température de travail ($1200\text{-}1600^\circ\text{C}$) sous air. D'autre part, sa viscosité doit être suffisamment faible pour que l'équilibre thermodynamique soit atteint en un temps raisonnable sur cette gamme de température.

La composition retenue est un aluminosilicate de sodium (NAS0) dont la composition nominale molaire est : $66\text{SiO}_2\text{-}12\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}22\text{Na}_2\text{O}$. Cette composition est très proche du verre NASF67-10-0 de la thèse de Benjamin Cochain⁹¹ qui a été utilisée pour des mesures *in situ* du redox de Fe . La basicité optique de la composition NAS0 est de $0,58^{108}$, en comparant cette valeur à la [Figure 1.9](#), le couple $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ sera majoritairement réduit, tandis que les couples $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ et $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ seront majoritairement oxydés. Cette composition remplit donc les deux conditions, à savoir une viscosité suffisamment faible pour atteindre l'équilibre et une basicité optique adaptée à l'étude des couples d'intérêt.

Une seconde composition a aussi été préparée. Il s'agit d'un aluminosilicate de sodium et de magnésium (NMAS0) de composition nominale molaire suivante : $66\text{SiO}_2\text{-}12\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}11\text{Na}_2\text{O}\text{-}11\text{MgO}$. Cette composition a une viscosité plus élevée que la composition NAS et une basicité optique de $0,56$. Puisque la basicité optique est plus faible, les couples $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ et $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ seront moins oxydés ce qui permettra de mieux étudier des variations redox.

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

2.1. Synthèse des verres

2.1.1. Synthèse des compositions de départ

Comme discuté dans la section 1.4.2., cette étude se concentre sur deux compositions de verre aluminosilicatés. Une composition uniquement sodique nommée NAS et une composition contenant à la fois du sodium et du magnésium nommé NMAS (**Tableau 2.1**).

Tableau 2.1 Compositions nominales des verres de départ NAS0 et NMAS0 ainsi que leur basicité optique

Échantillon	SiO ₂ (mol%)	Al ₂ O ₃ (mol%)	Na ₂ O (mol%)	MgO (mol%)	Λ*
NAS0	66	12	22	0	0.58
NMAS0	66	12	11	11	0.56

*Calculé d'après Duffy⁴

Étant donné le nombre important d'échantillons à préparer pour étudier les couples d'éléments multivalents, il a été décidé de synthétiser les verres NAS0 et NMAS0 en grande quantité. Les éléments multivalents seront ajoutés au verre a posteriori, cette approche permet de minimiser les écarts de composition entre les différents verres dopés.

Deux lots d'un kilo chacun ont été préparés pour les compositions NAS0 et NMAS0 à partir de SiO₂, Al₂O₃, Na₂CO₃ et MgO. Les poudres ont été pesées en quantités adéquates pour obtenir un kilo des compositions cibles. Le mélange obtenu a ensuite été homogénéisé mécaniquement grâce à un agitateur tridimensionnel Turbula®. Les matières premières sont ensuite transférées dans des creusets en platine et enfournées à 1400°C. La température est augmentée jusqu'à 1650°C en 2 heures et est maintenue à ce palier pendant 4 heures. Aucun palier de décarbonatation n'a été nécessaire grâce à la taille importante des creusets. De plus, la décomposition de Na₂CO₃ se produit à suffisamment basse température par rapport à la fusion du verre pour ne pas entraîner de débordement.

Les verres ont ensuite été trempés dans l'eau et leur homogénéité a été vérifiée par spectroscopie Raman. En effet, la spectroscopie Raman (détaillée à la section 2.5.) permet d'étudier la structure du verre, ainsi, une hétérogénéité de composition qui traduirait une hétérogénéité structurale serait visible en spectroscopie Raman (*Figure 2.1*). L'échantillon NAS0 était homogène à l'issue de ce protocole, mais ce n'était pas le cas de l'échantillon NMAS0, plus visqueux. Le verre a donc été broyé et le même protocole de fusion a été appliqué une seconde fois. À l'issue de ce second cycle de fusion, le verre obtenu était homogène du point de vue du Raman.

2.1. Synthèse des verres

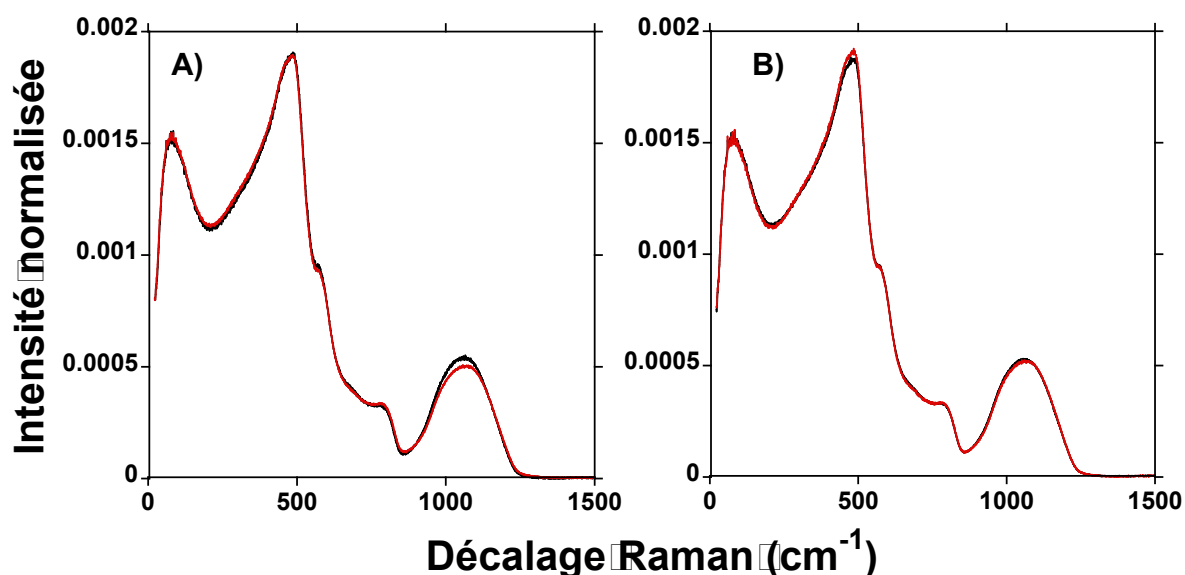


Figure 2.1 : Spectres Raman du verre NMA0 après une A) et deux B) fusions. Les spectres rouge et noir sont mesurés à deux endroits différents sur l'échantillon. Les spectres sont normalisés à leur intensité totale (Voir section 2.5.4.A.)

2.1.2. Ajout des éléments multivalents

2.1.2.A. Cas général

Les protocoles d'ajouts des éléments multivalents sont identiques, quelle que soit la matrice considérée (NAS0 ou NMA0). Pour des raisons de simplicité d'écriture, les parties suivantes ne mentionneront que le cas NAS0.

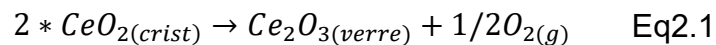
Le verre de départ est manuellement réduit en poudre grâce à un mortier à percussion en acier en prenant soin de retirer l'acier résiduel à l'aide d'un aimant. La quantité voulue d'éléments multivalents est pesée et ajoutée à la poudre de NAS0, les quantités sont adaptées pour obtenir un poids final entre 20 et 30g. Le mélange obtenu est broyé dans un mortier automatique sous éthanol. La poudre fine obtenue est transvasée dans un creuset en platine ou en alliage platine-or. L'éthanol est ensuite retiré, dans un premier temps par combustion, puis à 400°C dans un four pour retirer les dernières traces.

La rampe de chauffe utilisée dépend de l'élément multivalent ajouté pour tenir compte d'éventuels effets de moussage, toutefois, la température de synthèse a été fixée à 1600°C. L'échantillon est maintenu à cette température pendant 1h30 avant d'être refroidi en trempant le fond du creuset dans l'eau. Ce protocole est répété un minimum de 3 fois pour garantir l'homogénéité des échantillons aussi bien en termes de composition que d'état redox. Trois à quatre spectres Raman sont acquis sur le verre obtenu, aussi bien sur la face en contact avec l'air que celle en contact avec le creuset. Un dernier cycle de fusion-broyage peut être réalisé si les spectres Raman révèlent une hétérogénéité.

2.1. Synthèse des verres

2.1.2.B. Ajout de l'oxyde de cérium CeO_2

Le cérium est ajouté sous forme de CeO_2 (99.9%, Alfa Aesar). La poudre a été séchée au préalable à 900°C pendant une nuit pour retirer l'eau adsorbée à la surface des grains. La poudre est ensuite transférée à chaud dans un dessiccateur pour prévenir la réhydratation. La quantité de cérium ajoutée varie de 400 ppm molaires à 30 000 ppm molaires. Après un palier à 400°C pour retirer les dernières traces d'éthanol, la poudre est enfournée dans un four préalablement chauffé à 1000°C . La température est augmentée jusqu'à 1250°C , température à laquelle des bulles se forment dans le verre. Ces bulles proviennent de la dissolution des cristaux de CeO_2 qui se réduisent en se dissolvant d'après l'équation suivante :



Ce dégagement gazeux est négligeable pour les échantillons contenant moins de 1 mol% de CeO_2 . Dans leur cas, la température peut être augmentée jusqu'à 1600°C sans risque de débordement. En revanche, pour des échantillons contenant 1 mol% de CeO_2 ou plus, la température doit être augmentée lentement pour éviter un débordement du creuset, ce processus peut prendre 6 à 8 heures. Pour les hautes concentrations, il a été nécessaire de tremper le verre à des températures intermédiaires pour aider à l'évacuation des bulles. En effet, lors de cette trempe, le verre plein de bulles se fissure ce qui aide à évacuer une partie du gaz piégé. Le dégagement gazeux étant dû à la dissolution de CeO_2 , il n'a lieu que lors de la première montée en température. Une rampe allant de 1000°C à 1600°C est utilisée pour les fusions suivantes, y compris pour les hautes concentrations de CeO_2 .

Les verres obtenus dans la matrice NAS0 sont jaunes à partir d'un dopage de 0,5 mol % de CeO_2 . La couleur est plus marquée dans la matrice NMAS0. Cette coloration sera étudiée à la section 3.1.1.B.

2.1.2.C. Ajout de l'oxyde de fer Fe_2O_3

Le fer est ajouté sous forme de Fe_2O_3 (99.9% trace metal basis, thermoscientific). La poudre a été préalablement séchée à 500°C pendant une nuit, elle est ensuite transférée à chaud dans un dessiccateur pour prévenir la réhydratation. Une température de séchage plus élevée aurait entraîné une réduction partielle de Fe_2O_3 en FeO et donc une erreur de stœchiométrie. La quantité de fer ajoutée est exprimée en FeO et non en Fe_2O_3 . Ainsi, un échantillon dopé avec 1 mol % de fer contient 0,5 mol % de Fe_2O_3 . Les quantités de fer ajoutées vont de 500 ppm à 30000 ppm molaires, à cela s'ajoute d'éventuelles impuretés des matières premières ou contamination lors de la synthèse.

Une fois le palier à 400°C effectué pour retirer les dernières traces d'éthanol, la poudre est enfournée dans un four préalablement chauffé à 1000°C . La température est augmentée jusqu'à 1600°C tout en contrôlant le dégagement gazeux. Ce dernier est visible à partir de 1350°C et est causé par la réaction suivante :



2.1. Synthèse des verres

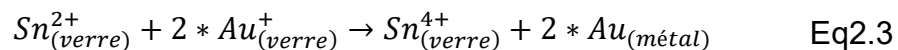
Le dégagement gazeux observé n'est cependant pas suffisant pour causer un débordement du creuset, même aux plus hautes concentrations étudiées. Le dégagement gazeux n'est pas visible lors des cycles des fusions suivantes.

Les verres obtenus dans la matrice NAS sont bleu clair aux basses concentrations, verts aux concentrations intermédiaires et vert-brun aux hautes concentrations. Les verres obtenus dans la matrice NMAS sont brun foncé. La coloration de ces verres sera étudiée à la section 3.2.1.A.

2.1.2.D. Ajout de l'oxyde de d'étain SnO_2

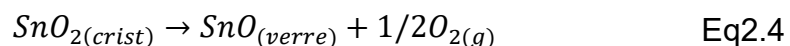
L'étain est ajouté sous forme de SnO_2 (99.7%). La poudre a été préalablement séchée à 500°C avant d'être transférée à chaud dans un dessiccateur pour éviter la réhydratation. Les quantités d'étain ajoutées varient de 500 ppm molaires à 30000 ppm molaires.

Les synthèses de verres contenant de l'étain ne peuvent pas être réalisées dans des creusets en alliage platine-or. En effet, la réaction suivante a lieu entre les ions Sn^{2+} et les ions Au^+ qui diffusent dans le verre depuis le creuset :



Le rôle de Sn en tant que réducteur de l'or a déjà été mis en évidence par différentes études^{109,110}. La réaction ci-dessus change l'état d'oxydation de Sn dans des creusets Pt-Au par rapport aux creusets Pt¹¹⁰. Les autres couples étudiés dans ce travail ne sont pas assez réducteurs pour réduire l'or, les deux types de creuset peuvent alors être indépendamment utilisés dans ces autres cas.

Une fois le palier à 400°C effectué pour retirer les dernières traces d'éthanol, la poudre est enfournée dans un four préalablement chauffé à 1000°C. La température est augmentée jusqu'à 1600°C tout en contrôlant le dégagement gazeux. Ce dernier est visible à partir de 1500°C et est causé par la réaction suivante :



Le dégagement gazeux observé n'est cependant pas suffisant pour causer un débordement du creuset, même aux plus hautes concentrations étudiées. Le dégagement gazeux n'est pas visible lors des cycles des fusions suivantes. Même à l'issue de quatre cycles de fusion-broyage, de légères hétérogénéités sont visibles en spectroscopie Raman sans qu'une cinquième fusion les fasse disparaître.

Les échantillons obtenus sont incolores, quelle que soit la teneur en étain ou la matrice considérée.

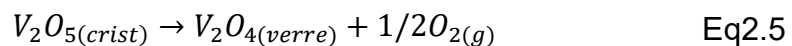
2.1.2.E. Ajout de l'oxyde de vanadium V_2O_5

Le vanadium est ajouté sous forme de V_2O_5 (99%, Supelco, Emplura). La poudre a été préalablement séchée à 300°C. Une température de séchage supérieure aurait entraîné une réduction partielle du vanadium, ce qui aurait faussé la pesée. La quantité de vanadium ajoutée est exprimée en VO_2 et non en V_2O_5 ainsi, une concentration de 1 mol % en VO_2 correspond à un ajout de 0,5 mol % de V_2O_5 .

2.1. Synthèse des verres

Lors de la combustion de l'éthanol, la poudre de V_2O_5 change de couleur, passant du jaune caractéristique du vanadium pentavalent à un vert sombre. Ce changement de couleur indique une réduction partielle du vanadium, en V_6O_{13} par exemple. Il est plus rigoureux de considérer que le réactif introduit est un mélange de V_6O_{13} et de V_2O_5 . Cette réduction intervenant après la pesée, elle n'impacte pas la composition finale.

Une fois le palier de 400°C effectué pour retirer les dernières traces d'éthanol, la poudre est enfournée dans un four préalablement chauffé à 1000°C. La température est augmentée jusqu'à 1600°C tout en contrôlant le dégagement gazeux. Ce dernier est visible à partir de 1350°C et est causé par la réaction suivante :



Le dégagement gazeux observé n'est pas suffisant pour provoquer un débordement du creuset, même aux hautes concentrations étudiées. Le dégagement n'est pas visible lors des cycles suivants.

Les échantillons obtenus dans la matrice NAS sont vert clair. Ceux obtenus dans la matrice NMAS sont brun très foncé. La coloration des verres dopés avec l'oxyde de vanadium fera l'objet d'une étude présentée à la section 3.4.

2.1.3. Ajout des éléments multivalents

Les échantillons obtenus sont nommés d'après la nomenclature suivante :



Matrice de départ :

- NAS
- NMAS

Éléments multivalents :

- F : fer
- S : étain
- V : vanadium
- La présence de cérium n'est pas mentionnée ici.

Teneur en dopants (en ‰ (pour mille molaire)) :

- Le premier chiffre se rapporte au cérium, même si l'échantillon n'en contient pas.
- Les chiffres suivants se rapportent aux autres lettres dans leur ordre d'apparition.

Par exemple :

NASFS0_1_1 est un aluminosilicate de sodium dopé avec 0‰ de CeO_2 , 1 ‰ (1000 ppm) de FeO et 1 ‰ de SnO_2 .

NASS10_2 est un aluminosilicate de sodium dopé avec 10 ‰ de CeO_2 et 2 ‰ de SnO_2 .

NMASV0_10 est un aluminosilicate de sodium et de magnésium dopé avec 0‰ de CeO_2 et 10 ‰ de VO_2 .

2.1. Synthèse des verres

Tableau 2.2 Compositions nominales des échantillons étudiés

Nom	Composition nominale (mol%)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	CeO ₂	SnO ₂	Fe ₂ O ₃	V ₂ O ₅
NAS0	66	12	22					
NAS400 ^a	65,97	12,00	21,99		0,04			
NAS2	65,87	11,98	21,96		0,2			
NAS5	65,67	11,94	21,89		0,5			
NAS10	65,34	11,88	21,78		1			
NAS13	65,14	11,84	21,71		1,3			
NAS20	64,68	11,76	21,56		2			
NASS2_05	65,84	11,97	21,95		0,2	0,05		
NASS2_2	65,74	11,95	21,91		0,2	0,2		
NASS2_10	65,21	11,86	21,74		0,2	1		
NASS10_2	65,21	11,86	21,74		1	0,2		
NASS10_10	64,68	11,76	21,56		1	1		
NASS10_30	63,36	11,52	21,12		1	3		
NASF2_05	65,85	11,97	21,95		0,2		0,025	
NASF2_2	65,80	11,96	21,93		0,2		0,1	
NASF2_10	65,54	11,92	21,85		0,2		0,5	
NASF10_2	65,27	11,87	21,76		1		0,1	
NASF10_10	65,01	11,82	21,67		1		0,5	
NASF10_30	64,35	11,7	21,45		1		1,5	
NASF30_10	63,69	11,58	21,23		3		1	
NASV10_10	65,01	11,82	21,67		1			0,5
NASF0_1	65,97	11,99	21,99				0,05	
NASF0_10	65,67	11,94	21,89				0,5	
NASF0_20	65,34	11,88	21,78				1	
NASFS0_05_05	65,95	11,99	21,98			0,05	0,025	
NASFS0_1_1	65,90	11,98	21,97			0,1	0,05	
NASFS0_10_2*	65,27	11,87	21,76			0,2	0,5	
NASFS0_10_10	65,01	11,82	21,67			1	0,5	
NASFS0_10_30*	64,35	11,7	21,45			3	0,5	
NASS0_1	65,93	11,99	21,98			0,1		
NASS0_10	65,34	11,88	21,78			1		
NASS0_20	64,68	11,76	21,56			2		
NASV0_1	65,97	11,99	21,99					0,05
NASV0_10	65,67	11,94	21,89					0,5
NMAS0	66	12	11	11				
NMAS2	65,87	11,98	10,98	10,98	0,2			
NMAS5	65,67	11,94	10,95	10,95	0,5			
NMAS10	65,34	11,88	10,89	10,89	1			
NMAS20	64,68	11,76	10,78	10,78	2			
NMASF0_1	65,97	11,99	10,99	10,99			0,05	
NMASF0_20	65,34	11,88	10,89	10,89			1	
NMASFS0_1_1	65,90	11,98	10,98	10,98		0,1	0,05	
NMASS0_1	65,93	11,99	10,99	10,99		0,1		
NMASS0_20	64,68	11,76	10,78	10,78		2		
NMASV0_1	65,97	11,99	10,99	10,99				0,05
NMASV0_10	65,67	11,94	10,94	10,94				0,5
NMASVS0_1_1	65,90	11,98	10,98	10,98		0,1		0,05
NMASVF0_1_1	65,93	11,99	10,99	10,99			0,05	0,05
NMASVFS0_1_1_1	65,87	11,98	10,98	10,98		0,1	0,05	0,05

^a L'échantillon NAS400 contient 400 ppm de cérium et est nommé ainsi par homogénéité avec un article publié.¹¹¹

* Les compositions réelles de ces échantillons n'ont pas été mesurées par microsonde.

2.1.4. Synthèses en conditions réductrices

2.1.4.A. Creuset de graphite

Afin d'obtenir des échantillons plus réduits, certains des verres synthétisés précédemment ont été refondus en creuset de graphite. Lors de sa combustion, le graphite libère un mélange de gaz CO/CO_2 , plus réducteur que l'air. Lors d'une synthèse en creuset de graphite, un morceau de moins d'un gramme de verre est refondu à 1500°C pendant 15 minutes dans un creuset de graphite. Le verre obtenu est trempé en le coulant sur une plaque de cuivre. L'état redox des échantillons obtenus n'est généralement pas homogène à cause de la taille de l'échantillon et du temps nécessaire à la diffusion pour équilibrer le système. Les échantillons synthétisés en creuset de graphite portent le suffixe « GC » pour « graphite crucible ».

La fugacité d'oxygène dans le creuset de 1500°C a été estimée à l'aide d'une électrode en zircone (voir Annexe 1). La fugacité d'oxygène mesurée est inférieure à la limite de détection que l'appareil utilisée qui est de 1 ppm. Ainsi, la fugacité d'équilibre est inférieure 10^{-6} atm.

2.1.4.B. Four tubulaire

Pour obtenir des échantillons réduits plus homogène en termes d'état redox et avec peu de bulles, des synthèses ont aussi été faites dans un four tubulaire sous atmosphère réductrice. Le gaz utilisé est un mélange $\text{Ar } 97,4\%/\text{H}_2 \text{ } 2,6\%$. Ce mélange de gaz est suffisamment réducteur pour métalliser partiellement Fe et complètement Sn, il est en revanche très adapté pour réduire des échantillons contenant Ce.

Les échantillons sont fondus à 1350°C pendant 2h dans des creusets en alumine. Les verres refroidissent dans le four et ne présentent pas de traces de cristallisation ou de démixtion.

Les échantillons ainsi obtenus portent le suffixe « H2 ».

2.1.5. Synthèses à différentes températures

Afin de mesurer l'influence de la température de fusion sur l'état redox du verre obtenu, certains échantillons ont été refondus en petites quantités à des températures variant de 1200°C à 1500°C . La durée de ces fusions est d'au moins 4 heures pour les plus hautes températures et de 8 heures pour 1200°C afin de garantir l'équilibre redox du système. Ces échantillons portent leur température d'équilibre en suffixe, par exemple NAS5_1300°C.

2.1.6. Microsonde électronique

Afin de déterminer la composition chimique réelle des échantillons, ces derniers ont été mesurés à la microsonde électronique dite de Castaing. Ces mesures ont été effectuées sur l'instrument Cameca SX-Five à CAMPARIS. La mesure par microsonde électronique repose sur un principe « électron *in* — photon *out* ».

Après métallisation de l'échantillon pour augmenter sa conductivité, il est bombardé par des électrons qui vont exciter les électrons des couches électroniques de cœur des atomes. Lorsque les atomes se dés excitent, ils émettent des rayons X caractéristiques de l'élément excité. La position des raies est alors représentative des éléments présents et leurs intensités de leurs concentrations respectives. Les

2.1. Synthèse des verres

rayons X émis sont mesurés à l'aide de cinq détecteurs par dispersion de longueur d'onde (*Wavelength Dispersive Spectrometer, WDS*).

La quantification des éléments présents nécessite une calibration sur des standards de compositions connues. La liste des standards utilisés lors de cette étude est présentée dans le tableau suivant.

Tableau 2.3 Standards utilisés pour les analyses en microsonde électronique.

Standard	Élément analysé
Albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)	Na, Si
Grenat ($\text{Mg,Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$)	Mg, Al
FeS_2	Fe
Verre de référence	Ce
SnO_2	Sn
Vanadinite ($\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$)	V

Les conditions de mesures doivent être optimisées. Plus l'intensité des électrons est importante, plus celle des rayons X le sera. Il est alors intéressant d'augmenter l'intensité du courant primaire pour quantifier les éléments traces. Cependant, un flux trop important peut entraîner la migration ou la volatilisation de certaines espèces, notamment des alcalins. Les éléments majeurs (Si, Na, Mg et Al) sont mesurés en premier, avec une intensité faible.

- 4 nA et une tension d'accélération des électrons $U = 25$ kV avec un temps de comptage de 10 secondes.

Les éléments mineurs (Ce, Fe, Sn et V) sont mesurés en second, avec une intensité bien plus importante :

- 200 nA et une tension d'accélération des électrons $U = 25$ kV avec un temps de comptage de 20 secondes.

Dix points ont été mesurés sur chacun des échantillons en prenant soin d'éviter d'éventuels défauts de polissages ou bulles. La moyenne de ces dix points est présentée dans le tableau ci-dessous sous forme de % massique d'oxyde. Il est important de noter que les teneurs en Ce, Fe, Sn et V sont exprimées sous forme de CeO_2 , FeO , SnO_2 et V_2O_3 sans que cela représente une quelconque information sur l'état redox des échantillons.

2.1. Synthèse des verres

Tableau 2.4 Compositions analysées à la microsonde électronique.
L'incertitude sur le dernier chiffre est indiquée entre parenthèses. Le tableau initial avec les valeurs en %wt est donné en annexe 2.

Nom	Compositions mesurées (%mol)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	CeO ₂	SnO ₂	FeO	V ₂ O ₃
NAS0	68,2 (8)	12,5 (2)	19,3 (3)				<0,005	
NAS400	67,9 (9)	12,8 (2)	19,1 (3)		0,0413 (2)		0,015 (2)	
NAS2	68,4 (9)	12,9 (3)	18,4 (4)		0,194 (5)		0,035 (3)	
NAS5	68,4 (9)	12,6 (3)	18,4 (4)		0,485 (8)		<0,005	
NAS10	67,9 (8)	12,7 (3)	18,5 (4)		0,903 (7)		<0,005	
NAS13	67,3 (9)	12,6 (3)	18,9 (2)		1,217 (3)		0,017 (5)	
NAS20	67,4 (9)	12,5 (2)	18,1 (2)		1,99 (2)		<0,005	
NASS2_05	68,1 (7)	12,9 (2)	19,6 (3)		0,195 (5)	0,024 (9) ^a	0,019 (2)	
NASS2_2	67,8 (8)	13,2 (2)	19,4 (3)		0,187 (6)	0,112 (6)	0,021 (2)	
NASS2_10	67,5 (9)	13,1 (3)	18,8 (3)		0,215 (5)	0,64 (2)	0,021 (2)	
NASS10_2	66,7 (8)	12,8 (2)	18,8 (3)		0,99 (2)	0,15 (2)	0,009 (1)	
NASS10_10	66,4 (6)	12,5 (2)	19,2 (2)		0,985 (4)	0,889 (5)	0,017 (2)	
NASS10_30	65,1 (9)	12,5 (2)	19,0 (2)		0,98 (3)	2,13 (2)	0,014 (3)	
NASF2_05	67,3 (8)	12,8 (2)	19,6 (1)		0,197 (1)		0,067 (1)	
NASF2_2	67,4 (9)	13,0 (2)	19,2 (3)		0,197 (5)		0,208 (4)	
NASF2_10	68,0 (9)	12,1 (2)	18,6 (1)		0,198 (3)		0,99 (2)	
NASF10_2	66,4 (7)	13,0 (2)	19,6 (3)		0,874 (4)		0,212 (4)	
NASF10_10	66,3 (7)	12,7 (2)	19,0 (2)		1,081 (1)	0,020 (2)	1,00 (2)	
NASF10_30	64,8 (9)	12,7 (2)	18,5 (2)		0,862 (7)	0,044 (2)	3,04 (5)	
NASF30_10	66,4 (6)	11,9 (2)	18,0 (3)		2,76 (2)		0,90 (2)	
NASV10_10	66,6 (6)	13,0 (2)	19,0 (2)		0,912 (7)		<0,005	0,45 (1)
NASF0_1	68,5 (9)	12,3 (2)	19,1 (2)				0,110 (3)	
NASF0_10	68,1 (8)	12,3 (2)	18,7 (2)				0,94 (2)	
NASF0_20	67,4 (8)	12,1 (2)	18,7 (3)				1,86 (2)	
NASFS0_05_05	67,9 (6)	12,5 (3)	19,2 (3)			0,032 (3)	0,048 (8)	
NASFS0_1_1	68,1 (8)	12,2 (2)	19,0 (2)			0,058 (4)	0,099 (1)	
NASFS0_10_10	66,4 (6)	12,6 (2)	19,1 (2)			0,767 (4)	1,01 (1)	
NASS0_1	68,6 (6)	12,2 (2)	19,2 (2)			0,079 (5)	0,011 (3)	
NASS0_10	67,8 (7)	12,3 (2)	18,9 (2)			0,995 (4)	0,008 (3)	
NASS0_20	66,9 (9)	12,9 (3)	19,1 (2)			1,161 (4)	0,039 (3)	
NASV0_1	67,3 (9)	13,1 (3)	19,5 (2)				0,017 (3)	0,052 (2)
NASV0_10	68,0 (9)	12,1 (1)	19,4 (2)				<0,005	0,452 (5)
NMAS0	67,7 (9)	13,1 (2)	10,0 (2)	9,2 (3)			<0,005	
NMAS2	67,3 (8)	13,0 (2)	10,1 (2)	9,7 (3)	0,211 (3)		0,017 (2)	
NMAS5	66,4 (7)	12,8 (2)	9,7 (2)	10,5 (5)	0,528 (2)	0,009 (2)	0,025 (3)	
NMAS10	66,2 (9)	12,9 (3)	9,9 (2)	10,0 (4)	1,073 (3)		0,016 (1)	
NMAS20	66,9 (9)	12,8 (1)	9,7 (2)	8,5 (2)	2,086 (4)		0,015 (2)	
NMASF0_1	68,2 (7)	12,3 (2)	9,7 (2)	9,7 (3)		0,010 (2)	0,107 (4)	
NMASF0_20	67,6 (9)	12,1 (2)	9,7 (2)	8,7 (2)		0,008 (2)	1,92 (5)	
NMASS0_1	67,7 (9)	12,9 (3)	9,99 (2)	9,31 (1)		0,062 (4)	0,018 (3)	
NMASS0_20	67,4 (9)	12,7 (2)	9,8 (1)	8,6 (2)		1,31 (1)	0,021 (2)	
NMASV0_1	67,1 (8)	12,6 (2)	9,7 (2)	10,5 (3)			0,019 (2)	0,047 (2)
NMASV0_10	68,5 (8)	12,2 (2)	9,5 (2)	9,3 (4)			0,019 (3)	0,476 (9)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	CeO ₂	SnO ₂	FeO	V ₂ O ₃

^a Les valeurs en bleu sont données par ICP-MS après dissolution de l'échantillon.

Certains échantillons contiennent du fer sans que celui-ci ait été rajouté lors de la synthèse. Puisque les verres de départ NAS0 et NMAS0 ne contiennent pas de fer, ce dernier provient vraisemblablement d'une contamination lors de la synthèse,

2.2. Caractérisation physique des verres

par exemple via les creusets ou les mortiers. Il en va de même pour les quelques échantillons contenant de l'étain sans que celui-ci ait été rajouté lors de la synthèse.

Pour la majorité des échantillons contenant de l'étain, la concentration en SnO_2 mesurée est très inférieure à celle batchée (d'un facteur environ 2/3). Afin de vérifier si cette différence de concentration est due à la mesure par microsonde ou si elle est réelle, la teneur en SnO_2 a été mesurée par ICP-MS. Si les mesures en microsonde révèlent une répartition hétérogène de Sn dans le verre, les valeurs fournies par ICP montrent que la concentration de Sn au global est inférieure à celle attendue. Cette différence entre la teneur en SnO_2 batchée et la teneur analysée n'est pas due à une hydratation de la matière première (perte de moins de 1% en masse lors du séchage). La source de cet écart n'a pas été identifiée.

Dans le reste de l'étude, les concentrations effectives seront utilisées pour calculer les rapports redox. Ainsi, cet écart de concentration n'a qu'un impact minime sur le reste de la discussion.

2.2. Caractérisation physique des verres

2.2.3. Mesure de densité

La densité des échantillons est mesurée grâce à la méthode d'Archimède avec le toluène comme liquide d'immersion¹¹². La masse volumique est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\rho = \frac{m_{air} * \rho_{tol}}{m_{air} - m_{tol}} \quad \text{Eq2.6}$$

Avec m_{air} la masse de l'échantillon dans l'air, m_{tol} la masse de l'échantillon dans le toluène et ρ_{tol} la masse volumique du toluène.

La masse volumique du toluène est fonction de la température et est calculée à partir de la formule suivante :

$$\rho_{tol} = 0,8845 - 0,9159 * 10^{-3} * T + 0,368 * 10^{-6} * T^2 \quad \text{Eq2.7}$$

Avec T la température en degrés Celsius.

La masse volumique est exprimée en g.cm^{-3} et peut être divisée par la densité de l'eau à température et pression ambiantes (1 g.cm^{-3}) pour donner la densité qui est sans unités.

La mesure de densité peut être faussée par la présence de fissure ou de bulles dans les échantillons mesurés. Pour réduire les erreurs, la densité est mesurée sur au moins dix fragments de verre par composition. Une petite quantité des échantillons contenant peu d'éléments multivalents (comme NAS2) ont été refondus dans les mêmes conditions pour permettre le départ des bulles.

Dans le cadre de la spectroscopie d'absorption optique, il est intéressant de calculer le volume molaire de l'échantillon pour déterminer le coefficient d'extinction molaire d'une espèce (Voir section 2.4.3).

Le volume molaire de l'échantillon est calculé à partir de la mesure de densité d'après l'équation suivante :

$$V_m = \frac{M_{ech}}{\rho} \quad \text{Eq2.8}$$

2.2. Caractérisation physique des verres

Avec $M_{éch}$ la masse molaire de l'échantillon en g.mol^{-1} , déterminée par les mesures de microsonde. Le volume molaire V_m est ici exprimé en $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$.

2.2.4. Mesure de viscosité

La viscosité du verre de départ NAS0 a été mesurée dans l'état fondu à l'aide d'un dispositif dit « de Couette ». Cet appareil décrit par Neuville³⁴ permet de mesurer des viscosités de 10^0 à 10^5 Pa.s.

2.2.4.A. Viscosimètre

Le principe des mesures de viscosité à haute température repose sur le principe de Couette, le liquide est placé dans un creuset dans lequel un plongeur est immergé, une description du dispositif est donnée dans Neuville³⁴. Le creuset est maintenu dans la zone chaude à l'aide d'une rondelle de soutien en alumine ainsi que de tiges s'insérant dans les ailettes du creuset (*Figure 2.2*). La longueur et la position de cette zone chaude ont été déterminées par des mesures de température à l'intérieur du creuset. Un écran limite les pertes et gradients thermiques par le haut de la colonne en alumine. Ces gradients sont inférieurs à 2°C sur 5 cm en verticale et à 1°C sur 2,7 cm en radial. Ces valeurs sont données pour 1250°C et sont plus faibles à 1530°C .

Le creuset utilisé a les dimensions suivantes : 50 mm de hauteur, 27 mm de diamètre interne avec une épaisseur de 1 mm. Le creuset utilisé est en alliage Pt/Rh10 qui possède une excellente tenue mécanique en température.

Le plongeur utilisé a les dimensions suivantes : 5 mm de diamètre pour la tige et 14 mm de diamètre au plus large. La hauteur du plongeur est de 21 mm et son extrémité est conique (avec un angle de 23°) de façon à limiter les effets de bord. Le plongeur utilisé est en alliage Pt/Rh20.

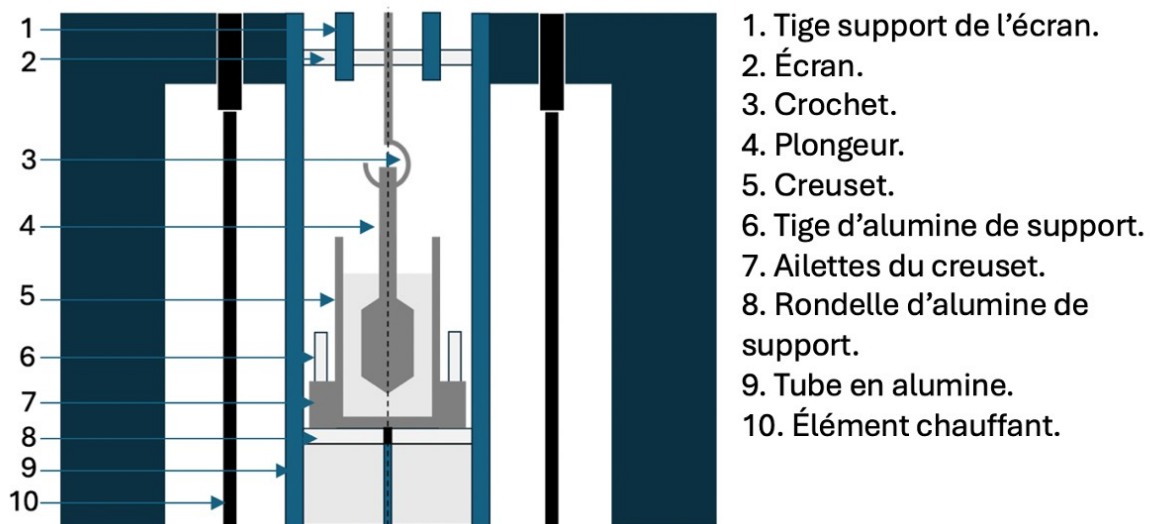


Figure 2.2 : Schéma de l'intérieur du viscosimètre haute température.

2.2.4.B. Mesure

Le creuset est préalablement rempli avec l'échantillon à mesurer avant d'être porté à haute température dans un four classique. Cette étape permet d'éliminer les bulles d'air prises au piège lors du remplissage du creuset, mais aussi de s'assurer qu'aucun phénomène de moussage ne risque de faire déborder le liquide du creuset.

2.3. Détermination de l'état rédox par voie humide

En imposant une vitesse de rotation au plongeur et en mesurant le couple appliqué, il est possible de mesurer la viscosité. Cette dernière est mesurée grâce à un Rhéomat 115— Mettler qui impose une vitesse de rotation constante entre 0,05515 et 780 rotations par minutes. Il est possible de vérifier le caractère newtonien du fluide considéré en changeant la vitesse de rotation. Cette vérification est particulièrement importante pour s'assurer qu'il n'y a pas de seconde phase (cristaux ou bulles) dans l'échantillon mesuré^{113,114}.

Il est important de noter que ce dispositif de Couette ne permet pas d'effectuer des mesures absolues de viscosité, mais uniquement des mesures relatives. Le jeu de constante d'étalonnage a été établi à l'aide de différents liquides de viscosité connue comme des huiles organiques et l'échantillon NBS710a du « National Bureau of Standard » pour lequel la courbe de viscosité en fonction de la température est connue. Cette calibration a ensuite été vérifiée sur un autre verre standard : NBS717. L'incertitude des mesures est de l'ordre de 0,04 log Poise³⁴. La conversion couple-viscosité est alors possible grâce à cet étalonnage préalable.

Les mesures de viscosité obtenues sont ensuite modélisées à l'aide d'une fonction de TVF (Tamman-Vogel-Fulcher) de la forme suivante :

$$\log(\eta) = A + \frac{B}{T - T_1} \quad \text{Eq2.9}$$

L'ajustement de cette fonction aux points expérimentaux se fait par la méthode des moindres carrés.

2.3. Détermination de l'état rédox par voie humide

2.3.1. Préparation de l'échantillon

Les résultats de mesure en voie humide présentés ici ont été obtenus au CETC. Cette méthode permet de déterminer le rapport rédox des couples Ce(III)/Ce(IV), Fe(II)/Fe(III) et Sn(II)/Sn(IV). La méthode de détermination du rédox du fer est inspirée de celle recommandée par le TC2 de l'ICG¹¹⁵.

Une fois la quantité adéquate d'échantillon pesée, le montage est placé sous atmosphère neutre pour éviter une interaction avec l'oxygène de l'air. Toutes les étapes suivantes ont lieu sous atmosphère neutre.

Les échantillons sont tous d'abord dissous dans une solution de 3M HCl : 20M HF. Après dissolution, de l'acide borique concentré est ajouté pour neutraliser le HF restant et ainsi protéger la verrerie. Le pH de la solution obtenue est ajusté à 4 avec un tampon d'acétate d'ammonium.

2.3.2. Détermination du rédox du fer

Quel que soit l'élément d'intérêt, il est important de connaître les teneurs en fer ferreux et en fer total.

Un titrage du fer ferreux est réalisé avec de la ferrozine qui va le complexer spécifiquement et former un complexe coloré. L'absorbance de la solution à 562 nm est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre. L'absorbance obtenue est comparée à celle d'une solution étalon de FeCl₃ entièrement réduite à l'aide d'acide ascorbique. Pour déterminer la teneur en fer total, de l'acide ascorbique est ajouté pour réduire

2.3. Détermination de l'état rédox par voie humide

complètement les ions ferriques présents en ions ferreux. Le titrage colorimétrique est ensuite réalisé pour doser le fer total.

Les deux étapes précédentes suffisent à obtenir le rapport rédox du fer dans l'échantillon.

2.3.3. Détermination du rédox de Ce et de Sn

La détermination de l'état rédox des couples Ce(III)/Ce(IV) et Sn(II)/Sn(IV) repose sur l'échelle des potentiels rédox présentée ci-après :

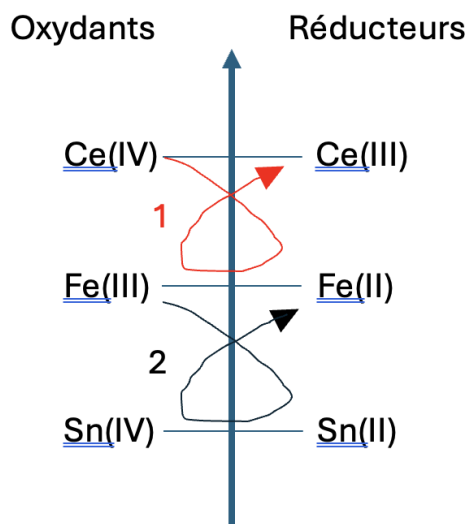
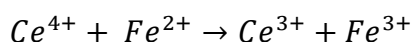
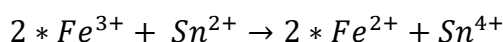


Figure 2.3 : Échelle schématique des potentiels rédox. Les courbes rouge et noire représentent respectivement les réactions utilisées pour doser le rédox du cérium et de l'étain.

La réaction 1 est la suivante :



La réaction 2 est la suivante :



2.3.3.A. Couple Ce(III)/Ce(IV)

La détermination du rédox du couple Ce(III)/Ce(IV) se fait par ajout d'une solution de sel de Mohr ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$) avant digestion de l'échantillon. Le fer ferreux contenu dans le sel de Mohr réagit avec le Ce(IV) éventuellement présent en solution en suivant la réaction 2.4 présentée sur la Figure 2.3.

La quantité de Ce^{4+} est déterminée par un titrage en retour du Fe^{2+} grâce à un ajout de ferrozine comme détaillé plus haut. La quantité de Ce^{4+} est donnée par la relation suivante :

$$n_{Ce(IV)} = (n_{Fe(II)ajouté} + n_{Fe(II)initial}) - n_{Fe(II)mesuré} \quad \text{Eq2.12}$$

Avec : $n_{Fe(II)ajouté}$ le nombre de mole de fer ferreux ajoutée avec la solution de sel de Mohr (obtenu à partir de la concentration de la solution et du volume ajouté). $n_{Fe(II)initial}$ le nombre de mole de fer ferreux initialement présent dans l'échantillon (obtenu préalablement par titrage direct avec la ferrozine). Et $n_{Fe(II)mesuré}$ le nombre de mole de fer ferreux mesuré lors du titrage en retour.

Cette quantité de Ce^{4+} mesurée est ensuite comparée à la quantité totale de Ce mesurée par microsonde électronique pour donner le rapport rédox.

2.3.3.B. Couple Sn(II)/Sn(IV)

La détermination du redox du couple Sn(II)/Sn(IV) est faite en ajoutant une solution de $FeCl_3$ avant digestion de l'échantillon. Les ions Fe^{3+} contenus dans $FeCl_3$ réagissent avec les ions Sn^{2+} présents dans l'échantillon en suivant la réaction 2.5.

2.4. Spectroscopie d'absorption optique

La quantité de Sn^{2+} est ensuite déterminée grâce à un titrage en retour des ions Fe^{2+} avec la ferrozine, comme détaillé plus haut. La quantité de Sn^{2+} est donnée par la relation suivante :

$$n_{\text{Sn(II)}} = 2 * (n_{\text{Fe(II)mesuré}} - n_{\text{Fe(II)initial}}) \quad \text{Eq2.13}$$

Un facteur 2 est nécessaire puisque chaque ion Sn^{2+} peut réduire deux ions Fe^{3+} ajouté avec la solution de FeCl_3 .

Cette quantité de Sn^{2+} mesurée est ensuite comparée à la quantité totale de Sn mesurée par microsonde électronique pour donner le rapport rédox.

2.4. Spectroscopie d'absorption optique

La spectroscopie d'absorption optique est une technique de mesure très répandue dans l'étude des verres. Cette spectroscopie mesure l'absorption des photons par le matériau. Ces photons peuvent appartenir au domaine du proche infrarouge, du visible ou de l'ultraviolet. Cette technique est par conséquent parfois nommée « spectroscopie UV-Visible-NIR ». L'énergie des photons incidents est comprise entre 0,5 et 6 eV ce qui correspond à une gamme de nombres d'onde de 10 000 à 55 000 cm^{-1} .

Cette gamme d'énergie est parfaitement adaptée à l'étude des transitions *d-d* des ions de transition, mais aussi aux effets plasmoniques, aux transferts de charge d'intervalence ou oxygène-métal⁸. Les transitions *d-d* des ions de transitions sont particulièrement sensibles à l'état d'oxydation de l'ion absorbeur, ainsi qu'à son environnement local et notamment sa coordinence.

2.4.1. Principe général

Les mesures d'absorption optique ont été réalisées en transmission à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible-NIR Perkin-Elmer® Lambda 1050. Afin de couvrir une large gamme d'énergie, deux lampes sont utilisées :

- une lampe au deutérium pour la gamme d'énergie UV $\nu > 31\,200\text{ cm}^{-1}$
- une lampe halogène tungstène pour le domaine visible-proche infrarouge, $31\,200\text{ cm}^{-1} > \nu > 3\,100\text{ cm}^{-1}$.

Deux détecteurs sont également utilisés pour couvrir le domaine d'étude :

- un détecteur photomultiplicateur, $50\,000\text{ cm}^{-1} > \nu > 12\,200\text{ cm}^{-1}$
- un détecteur photodiode InGaAs, $12\,200\text{ cm}^{-1} > \nu > 4\,000\text{ cm}^{-1}$

La transmittance d'un échantillon est définie par la relation suivante :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{Eq2.14}$$

Avec I l'intensité du faisceau transmis et I_0 l'intensité du faisceau de référence.

Il est commun dans la littérature d'utiliser l'absorbance A au lieu de la transmittance T . L'absorbance est définie par la relation suivante :

2.4. Spectroscopie d'absorption optique

$$A = -\log(T) \quad \text{Eq2.15}$$

L'absorbance à une longueur d'onde peut être reliée à la concentration d'élément absorbant dans la matrice grâce à la relation de Beer-Lambert :

$$A_\lambda = l \cdot c \cdot \varepsilon_\lambda \quad \text{Eq2.16}$$

Avec l l'épaisseur de l'échantillon (en cm), c la concentration en élément absorbant (en mol.cm⁻³) et ε_λ le coefficient d'extinction molaire de la transition électronique responsable de l'absorption à la longueur d'onde λ (en cm².mol⁻¹).

2.4.2. Préparation des échantillons et traitement des spectres

Lorsqu'un photon traverse l'échantillon, il peut être soit absorbé, soit diffusé, soit réfléchi, soit transmis. On peut alors relier l'intensité incidente et l'intensité transmise à l'aide de la relation suivante :

$$I_{transm} = I_{inc} - I_{abs} - I_{réfléchi} - I_{diffusé} \quad \text{Eq2.17}$$

Pour que la relation de Beer-Lambert soit applicable, il est impératif que les phénomènes de réflexion et de diffusion soient négligeables devant celui d'absorption.

2.4.2.A. Réflexion

Le phénomène de réflexion est exacerbé si le faisceau incident n'a pas une incidence normale par rapport à l'échantillon. C'est pourquoi les échantillons sont préparés avec deux faces parallèles. Néanmoins, il existe toujours une réflexion spéculaire même en incidence normale à cause de la différence d'indice de réfraction entre l'air et le verre.

Il est possible de déterminer le coefficient de réflexion r en utilisant les lois de Fresnel en incidence normale :

$$r(n) = \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2 \quad \text{Eq2.18}$$

En considérant un indice de réfraction constant égal à 1,5 pour le verre, le coefficient de réflexion est de 4%. En considérant une réflexion sur chacune des deux faces de l'échantillon, la part des photons absorbés est de 7,84%. Cette perte d'intensité se traduira par une augmentation constante de la ligne de base de 0,035 U.A sur le spectre en absorbance.

Cependant, le verre étant un milieu dispersif, son indice de réfraction varie avec la longueur d'onde. Par conséquent, l'effet de la réflexion ne peut pas être modélisé par une simple soustraction de constante. Il est possible de mieux modéliser l'impact de la réflexion sur le spectre¹¹⁶, néanmoins nous nous contenterons de soustraire une constante au spectre dans le cadre de cette étude.

2.4. Spectroscopie d'absorption optique

2.4.2.B. Diffusion

Le phénomène de diffusion est favorisé par les hétérogénéités des échantillons. Les échantillons mesurés ne doivent alors pas présenter de séparation de phases, de cristallisation ou, dans notre cas, de bulles. Afin de retirer toutes les bulles des échantillons, de petites quantités (<2g) ont été refondues à 1600°C pendant 3 heures de manière à terminer l'affinage. Cette étape est nécessaire pour les échantillons contenant peu d'éléments multivalents.

La diffusion est aussi favorisée par la rugosité à la surface des échantillons. C'est pourquoi les échantillons ont été polis à la pâte diamantée à un diamètre d'un micron. La *Figure 2.4* ci-dessous compare les spectres d'absorption optique d'un échantillon poli au tapis SiC 2400 (environ 9 microns) et du même échantillon après polissage à la pâte diamantée.

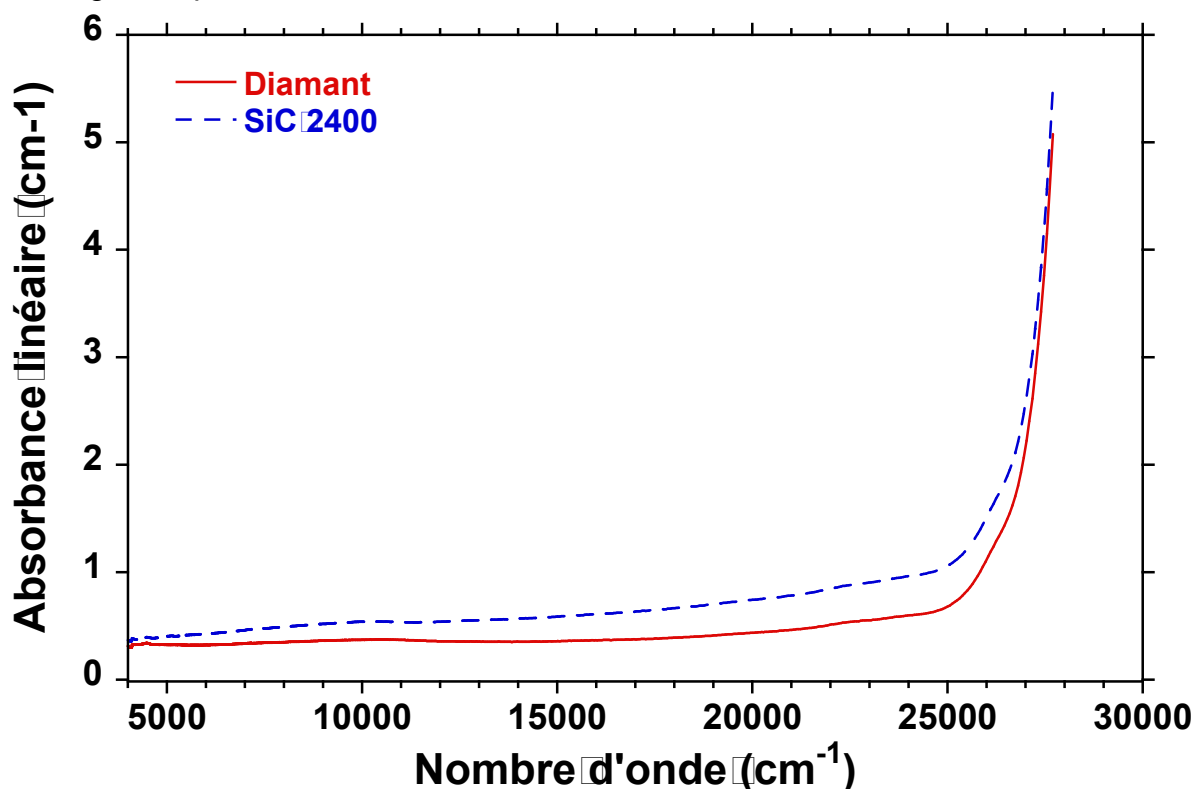


Figure 2.4 : Spectres d'absorption optique du verre NASF10_2 après polissage au tapis SiC 2400 (bleu) et après polissage à la pâte diamantée à 1 µm (rouge).

Un fond de diffusion est visible sur le spectre de l'échantillon poli jusqu'à un tapis de polissage 2400. Ce fond de diffusion dépend du nombre d'onde et est donc difficile à retirer en post-traitement, d'où l'importance du polissage des échantillons.

2.4.2.C. Traitement des spectres

Une fois le spectre acquis, il est important de le corriger de plusieurs effets :

- la correction du blanc
- les corrections des sauts de lampe et de détecteurs
- la normalisation à l'épaisseur

La correction de blanc est nécessaire, car les intensités I et I_0 (cf équation 2.8) sont acquises simultanément et sont donc sur deux trajets optiques différents.

2.4. Spectroscopie d'absorption optique

Pour rendre ces intensités comparables, il est important de soustraire un blanc où il n'y a pas d'échantillon sur les trajets optiques.

Lors de la mesure, le spectrophotomètre va changer la lampe et le détecteur utilisés à des nombres d'onde précis. Ces changements de configuration instrumentale sont brutaux et peuvent se traduire par des sauts sur le spectre d'absorption optique. Ces sauts sont dus aux différences de gains entre les détecteurs, le saut entre le détecteur InGaAs et le photomultiplicateur est mis en évidence sur la *Figure 2.5*.

Un programme python codé par Théo Caroff permet de corriger le spectre de ces effets. Le code supprime les points affectés par le saut et reconstruit la portion du spectre par interpolation. (https://github.com/TheoCaroff/IMP_MC_Spectroscopie)

Enfin, pour pouvoir comparer les échantillons entre eux, il est important de normaliser leur absorbance à leur épaisseur. On représentera alors non pas l'absorbance, mais l'absorbance linéaire, $A_{\lambda,lin}$, en cm^{-1} .

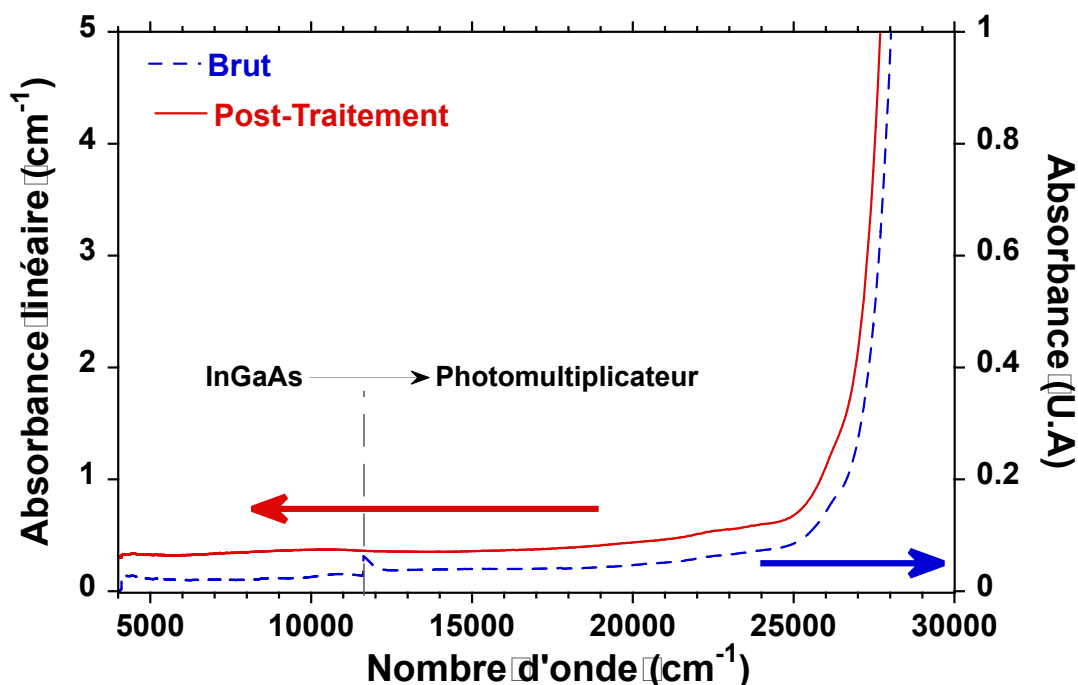


Figure 2.5 : Spectres d'absorption optique du verre NASF10_2 sans aucun traitement (bleu) et une fois le traitement et la normalisation finis (rouge).

2.4.3. Détermination du coefficient d'extinction molaire

En connaissant la composition de l'échantillon ainsi que sa densité (section 2.1.3) il est possible de calculer le coefficient d'extinction molaire d'une transition. D'après la loi de Beer-Lambert, on a :

$$\varepsilon_{\lambda} = \frac{A_{\lambda,lin}}{c} \quad \text{Eq2.19}$$

Or c , la concentration ion absorbant peut être reliée au volume molaire de l'échantillon et à la fraction atomique d'ion absorbant avec l'équation suivante :

2.4. Spectroscopie d'absorption optique

$$c = \frac{x_{atomique}}{V_m} \quad \text{Eq2.20}$$

ou :

$$c = \frac{x_{atomique} * \rho}{M} \quad \text{Eq2.21}$$

Avec ρ la masse volumique de l'échantillon (g.cm^{-3}) et M la masse molaire de l'échantillon. M et $x_{atomique}$ sont calculables à partir des compositions mesurées à la microsonde électronique.

On obtient alors :

$$\varepsilon_\lambda = \frac{A_{\lambda,lin} * M}{x_{atomique} * \rho} \quad \text{Eq2.22}$$

Avec ε_λ en $\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$.

Il est important de noter que ce coefficient se rapporte à des moles d'atome (par exemple Ce^{3+}) et non à des moles d'oxyde (par exemple CeO_2). Il est possible d'obtenir le coefficient d'extinction molaire en oxyde en remplaçant la fraction atomique de l'ion absorbeur pour la fraction molaire de l'oxyde absorbeur. Par exemple, dans le cas du coefficient d'extinction molaire de Ce^{3+} dans NAS (voir section 3.1.1.B.), on obtient le calcul suivant :

$$\varepsilon_\lambda = \frac{10,58 * 65,8}{1,27 * 10^{-4} * 2431} = 2259 \text{ l.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

En considérant le coefficient de d'extinction molaire pour l'oxyde de cérium CeO_2 , on obtient de calcul suivant :

$$\varepsilon_\lambda = \frac{10,58 * 65,8}{4,12 * 10^{-4} * 2431} = 694 \text{ l.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Le coefficient d'extinction molaire peut être très sensible à la composition chimique de la matrice vitreuse, c'est pourquoi un coefficient déterminé sur une matrice est rarement applicable à une autre.

2.4.4. Spectroscopie optique par microscope.

Certaines mesures de spectroscopie d'absorption optique nécessitent une meilleure résolution spatiale que les $2*10 \text{ mm}$ atteignables avec le montage classique. C'est notamment le cas de cartographies comme celle présentée à la section 3.4.2. Pour réaliser de telles mesures, le montage est modifié pour réduire la taille du faisceau à $100*50 \text{ }\mu\text{m}$. La taille du faisceau peut être réduite jusqu'à atteindre $20*20 \text{ }\mu\text{m}$ bien que ça ne soit pas nécessaire ici. Le détail du montage est donné par Chassé et al.¹¹⁷. Ce montage, qui repose sur l'utilisation d'un miroir Cassegrain, permet d'obtenir les spectres en transmission avec les mêmes paramètres d'acquisition que le montage habituel. Il est toutefois important de noter la baisse d'intensité du faisceau incident qui résulte de l'ajout de ce montage. Par conséquent, le pas entre chaque point du spectre est doublé pour garder le même temps de mesure (environ 15 min).

2.5. Spectroscopie Raman

Il est nécessaire de régler correctement le montage pour focaliser la lumière sur la face inférieure de l'échantillon. Dans le cas d'une cartographie, cela implique de refaire la focalisation à chaque point pour tenir compte d'éventuelle variation d'épaisseur, même faible.

2.5. Spectroscopie Raman

2.5.1. Principe général

2.5.1.A. Première approche

La spectroscopie Raman repose sur la diffusion inélastique de la lumière par la matière. Lorsqu'un échantillon est excité par une source monochromatique de fréquence ν_0 , la lumière peut être diffusée de manière élastique (diffusion Rayleigh) ou de manière inélastique (diffusions Stokes et anti-Stokes). La diffusion inélastique est minoritaire (~ 1 photon sur 10^6).

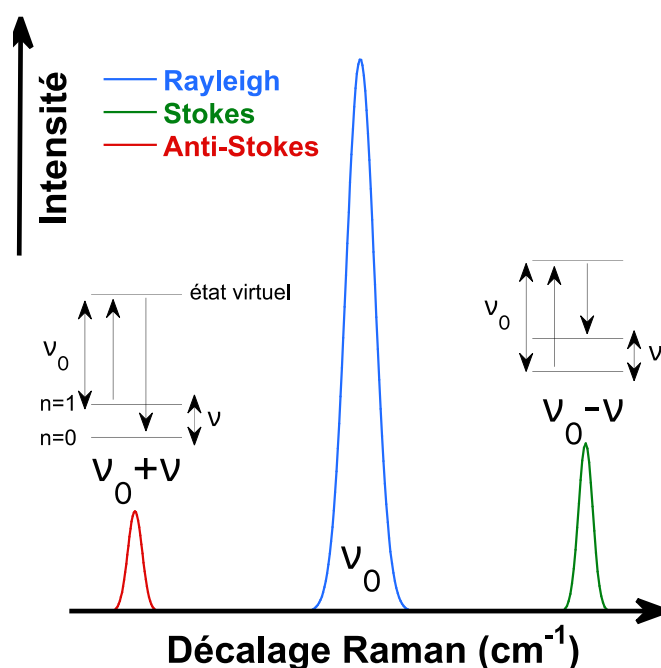


Figure 2.6 : Principe schématisé de l'effet Raman, présenté sous la forme d'un phénomène d'absorption vers un état virtuel.

L'intensité des transitions anti-Stokes est toujours plus faible que celle des transitions Stokes, car elles nécessitent l'excitation d'une liaison qui n'est pas dans son état vibrationnel fondamental $n=0$. Dans le cadre de l'étude cette étude seules les transitions Stokes seront considérées.

Une approche plus complète est présentée en annexe 3. Il est cependant important de mentionner une chose qui apparaît dans les calculs présentés dans l'approche classique. Le signal Raman est proportionnel à $\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k}\right)_0$, à savoir, la variation de la polarisabilité du nuage électronique lors de la vibration de la molécule. Ainsi, si $\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k}\right)_0 = 0$ pour une vibration, celle-ci n'est pas active en Raman. Par ailleurs, les électrons des liaisons ioniques sont fortement localisés sur l'anion et sont par conséquent peu sensibles aux vibrations de la molécule. C'est pourquoi

2.5. Spectroscopie Raman

$\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k}\right)_0$ est faible dans le cadre de liaisons ioniques qui sont peu intenses en spectroscopie Raman¹¹⁸.

2.5.1.B. Polarisation du signal Raman

Nous nous limiterons ici à l'étude de la polarisation du signal Raman par un milieu isotrope.

L'onde électromagnétique émise par un laser est polarisée rectilignement et la spectroscopie Raman est sensible à cette polarisation.

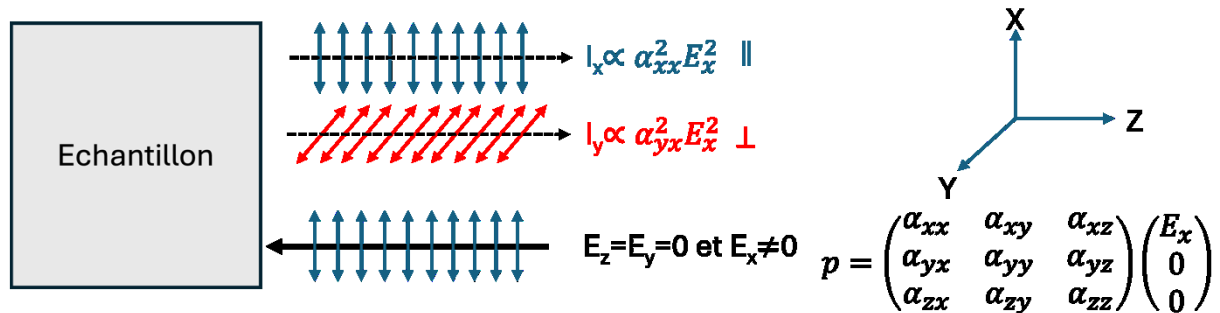


Figure 2.7 : Principe schématique de la spectroscopie Raman polarisée, p est le tenseur de polarisabilité de la vibration étudiée. L'intensité du signal ayant une polarisation parallèle à la polarisation incidente (\parallel) est notée I_x , l'intensité du signal ayant une polarisation perpendiculaire à la polarisation incidente (\perp) est notée I_y .

La terminologie souvent utilisée dans l'étude des verres est de nommer VV (Vertical-Vertical) le spectre acquis avec la même polarisation que le laser incident et VH (Vertical-Horizontal) le spectre acquis avec une polarisation orthogonale à celle du laser incident. La polarisation d'une vibration active en spectroscopie Raman est caractérisée par son rapport de dépolarisation $\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}}$. Ce rapport représente la capacité de la vibration à changer la polarisation incidente.

Le rapport de dépolarisation est compris entre 0 et 3/4 pour le phénomène Raman conventionnel.¹¹⁹ Une vibration parfaitement symétrique aura un rapport de dépolarisation nul. Une vibration parfaitement antisymétrique aura un rapport de dépolarisation de 3/4. Une vibration ayant une symétrie intermédiaire sera partiellement dépolarisée.

Ainsi, le spectre acquis en VH sera plus sensible aux vibrations asymétriques et antisymétriques que le spectre acquis en VV.

2.5.2. Instrumentation

Les spectres Raman ont été acquis à l'aide d'un spectromètre Labram HR Evolution (HORIBA Jobin Yvon). Un laser solide Coherent MX 488 nm à puissance variable (de 100 à 1000 mW en sortie de laser) a été utilisé pour la majorité des mesures. Une diode laser Ondax à 405 nm à puissance fixe de 50 mW a été utilisée pour certaines mesures (voir section 2.5.4.D. pour l'influence de la longueur d'onde excitatrice sur le spectre). Les lasers sont focalisés au travers d'un objectif Olympus X50 (LMplanFI, WD : 10,6 mm). Le laser est focalisé de manière à avoir une intensité maximale sur le pic Boson (voir section 2.5.3) tout en évitant la réflexion du laser. Le signal Raman est collecté avec une géométrie à 180° avant d'être filtré au travers d'un filtre dichroïque puis d'un filtre ULF (Ultra Low Frequency) dans le cas du laser

2.5. Spectroscopie Raman

488 nm (voir *Figure 2.8*). L'utilisation d'un tel filtre est nécessaire pour mesurer les spectres Raman à partir de 20 cm^{-1} sur cet appareil.

Le signal obtenu traverse ensuite un trou confocal à ouverture variable, son ouverture influe sur la taille de la zone analysée. Le spectre est recueilli sur un détecteur CCD refroidi à -60°C par un module Peltier et après avoir traversé un réseau de 1800 traits par mm. Avec ce dispositif expérimental, la résolution en nombre d'onde est d'environ $1,7\text{ cm}^{-1}$ et la résolution spatiale est de l'ordre de $1\text{ }\mu\text{m}$. Afin d'éviter une réponse du réseau dépendante de la polarisation, un *scrambler* est placé après le filtre ULF. En effet, le réseau a tendance à atténuer davantage le signal ayant une certaine polarisation ce qui déforme le spectre Raman obtenu. L'utilisation d'un *scrambler* est indispensable pour les mesures effectuées avec le laser à 405 nm et reste importante pour celles réalisées à 488 nm avec le montage utilisé ici.

Les conditions d'acquisition précises (temps d'acquisition, puissance du laser, taille du trou confocal et nombre d'accumulations du spectre par exemple) dépendent de l'échantillon étudié. Les spectres Raman polarisés (VV et VH) ont été acquis sur le même dispositif instrumental en ajoutant une lame demi-onde à l'entrée du spectromètre ainsi qu'un analyseur après le filtre dichroïque (voir *Figure 2.8*). L'orientation de l'analyseur détermine si le spectre est mesuré en VV ou VH. L'intensité des spectres polarisés est bien plus faible que ceux non polarisés. Par conséquent, la puissance laser utilisée est plus importante, le trou confocal est élargi et la mesure est plus longue.

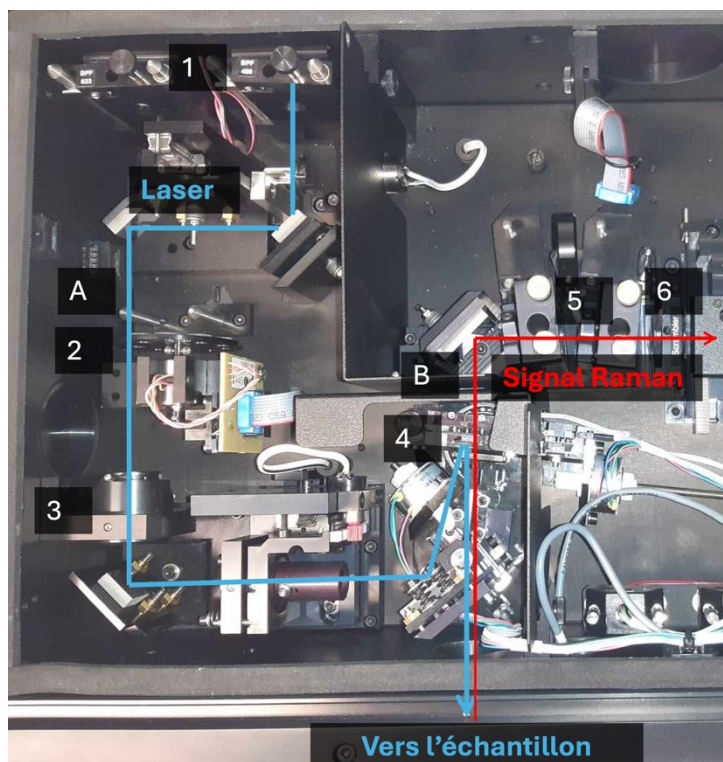


Figure 2.8 : Photo du chemin optique parcouru par le laser, puis par le signal Raman.

1. Filtre passe-bande.
2. Atténuateur (densité optique variable).
3. Diaphragme.
4. Filtre dichroïque.
5. Filtre ULF.
6. Scrambler.

- A. Lame demi-onde pour le Raman polarisé.
B. Analyseur pour le Raman polarisé.

2.5.3. Spectre Raman d'un aluminosilicate vitreux

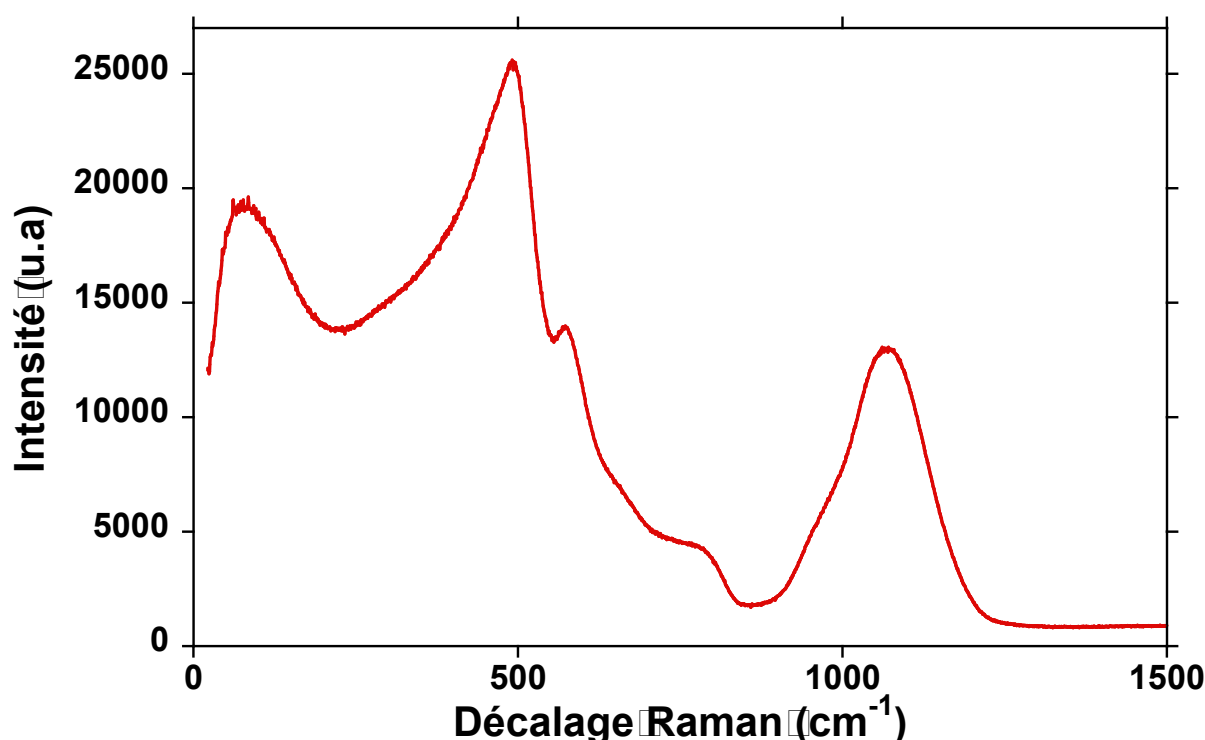


Figure 2.9 : Spectre Raman brut, non polarisé, de l'échantillon NAS0 acquis avec une longueur d'onde excitatrice de 488 nm.

La *Figure 2.9* représente le spectre Raman du verre NAS0. Ce spectre servira de référence pour la compréhension des différentes vibrations mise en jeu.

Comme discuté à la section 2.5.1.A et en annexe 2, les liaisons ionocovalentes Si-O et Al-O sont de bien meilleurs diffuseurs Raman que les liaisons mettant en jeu des alcalins comme Na-O par exemple. Ainsi, le signal Raman est dû aux vibrations du réseau vitreux, modulées par les modificateurs de réseau.

Le pic autour de $75\text{-}80\text{ cm}^{-1}$ est couramment appelé le pic Boson. Ce pic, ou cette anomalie de manière générale, est caractéristique des matériaux amorphes, qu'il s'agisse de verres d'oxyde, d'halogène ou bien de polymères. L'origine de cette vibration ne fait pas consensus dans la littérature¹²⁰. Dans le cas des polymères organiques, le pic Boson est généralement associé aux vibrations à moyen ordre du matériau, sa position est alors reliée à la taille de l'ordre à moyenne distance. Une position du pic Boson à plus bas nombre d'onde traduit une augmentation de la taille des zones corrélées à moyenne distance^{121,122}. Une autre hypothèse est celle d'une vibration liée à des mouvements de librations¹²³⁻¹²⁵. Dans le cadre des verres de silice, constitués de tétraèdres SiO_4 , les mouvements de librations d'un tétraèdre ne sont pas actifs en Raman pour des raisons de symétrie¹²⁶. Toutefois, des mouvements de librations impliquant plusieurs tétraèdres pourraient être à l'origine du signal observé en Raman¹²⁴. Dans le cadre de cette étude, les évolutions du pic boson ne seront pas interprétées.

La deuxième partie du spectre Raman (de $400\text{ à }700\text{ cm}^{-1}$) est dominée par des vibrations intermoléculaires et plus particulièrement par les vibrations des structures en anneaux¹²⁷⁻¹²⁹. Le pic visible à 490 cm^{-1} est appelé la bande D_1 et est dû aux

2.5. Spectroscopie Raman

mouvements de respiration des oxygènes dans des anneaux à quatre tétraèdres. Le pic visible à 575 cm^{-1} est appelé la bande D_2 et est dû aux mouvements de respiration des oxygènes dans des anneaux à trois tétraèdres. Enfin, le signal Raman entre 400 et 490 cm^{-1} peut-être attribué à des vibrations dans des anneaux contenant cinq tétraèdres ou plus¹³⁰.

Dans le cadre de cette étude, les évolutions des trois contributions des anneaux ne seront pas interprétées.

La dernière partie du spectre Raman (de 700 à 1300 cm^{-1}) est dominée par des vibrations internes des tétraèdres TO_4 (avec $\text{T}=\text{Si},\text{Al}$). Cette partie du spectre est représentative de la polymérisation du réseau et des espèces Q^n définies à la section 1.1.2. D'après la théorie des groupes, un tétraèdre (symétrie T_d) possède plusieurs modes de vibrations (voir Figure 2.10)¹³¹

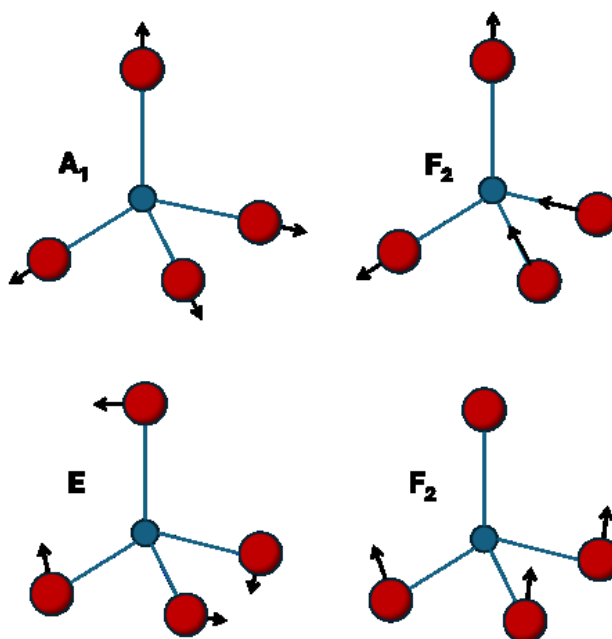


Figure 2.10 : Schéma des modes vibrationnels d'une molécule de symétrie T_d . La vibration A_1 est une vibration symétrique, les vibrations F_2 sont antisymétriques triplement dégénérées. Et la vibration E est une flexion asymétrique doublement dégénérée.

La contribution visible autour de 780 cm^{-1} est due à la vibration de flexion asymétrique (*bending*) de la liaison Si-O dans un tétraèdre¹³². Cette vibration correspond à la seconde vibration ' F_2 ' sur la Figure 2.10 et elle est triplement dégénérée, d'où l'appellation T_{2b} .

Le premier mode de vibration F_2 sur la Figure 2.10 est un mode d'étirement asymétrique que nous nommerons T_{2s} . Il est visible sur le spectre de la silice vitreuse à 1060 cm^{-1} ¹²⁸. La position du mode de vibration T_{2s} est très proche quel que soit le degré de polymérisation du tétraèdre TO_4 considéré¹³¹.

En revanche, la position de la vibration de symétrie A_1 dépend de la polymérisation du tétraèdre TO_4 ^{128,129}. Lorsque la polymérisation du tétraèdre diminue, le décalage Raman de la vibration Raman correspondante diminue également. De telle sorte que McMillan¹²⁸ donne les gammes de décalage Raman suivantes : Q^0 : 850 cm^{-1} , Q^1 : 900 cm^{-1} , Q^2 : $950\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, Q^3 : $1050\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ et Q^4 : 1200 cm^{-1} . L'étude de la gamme $850\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ renseigne donc sur la

2.5. Spectroscopie Raman

polymérisation du réseau. Dans le cas des aluminosilicates à haut taux de silice, deux bandes sont utilisées pour modéliser la vibration A_1 des espèces Q^4 (nommées $Q^4(I)$ et $Q^4(II)$). L'utilisation de deux gaussiennes pour modéliser la vibration d'une seule espèce a été justifiée historiquement par la présence d'une asymétrie dans l'angle T-O-T des tétraèdres (voir Seifert et al.¹³³ ou Mysen et Virgo¹³⁴). Toutefois, des mesures plus récentes remettent en doute cette interprétation¹³⁵. Toujours est-il que l'utilisation de deux gaussiennes est nécessaire lors de la décomposition du spectre (*Figure 2.13*), leur attribution ne sera pas discutée outre mesure.

Il est important de noter que, à polymérisation égale, la nature du modificateur de réseau influe sur les positions et la répartition de ces bandes. Des ions avec des forces de champ ioniques plus fortes auront tendance à décaler les vibrations vers les bas nombres d'onde (ceci est observé dans le cas des mélanges Na/K¹³⁶ et Ca/Na³⁴). De même, les ions alcalino-terreux auront tendance à favoriser l'apparition d'espèces Q^2 et Q^4 au détriment d'espèces Q^3 ^{34,137,138}. Il est donc important de garder en tête la nature du modificateur de réseau lors de la décomposition de cette portion du spectre.

2.5.4. Traitement et décomposition du spectre Raman.

Le prétraitement et la décomposition des spectres Raman sont réalisés à l'aide du logiciel fityk¹³⁹.

2.5.4.A. Prétraitement

Une ligne de base est ajustée dans la région $1350\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, cette région est supposée être plane, car aucune vibration n'y est attendue^d. Dans le cas des spectres obtenus en Raman non polarisé, ceux-ci peuvent être normalisés pour pouvoir les comparer. Le choix de la normalisation n'est pas trivial. Une normalisation à l'aire totale permet de prendre en compte l'entière des vibrations de l'échantillon. Néanmoins, si l'un des deux spectres à comparer présente une vibration en plus, l'aire totale est différente entre les deux spectres ce qui fausse la comparaison (*Figure 2.11*).

Une normalisation à l'intensité d'un pic arbitrairement choisi est pertinente dans deux cas :

- Si l'intensité d'un pic Raman est constante entre deux spectres.
- Si l'on souhaite normaliser une seule zone du spectre pour regarder la différence entre deux spectres.

^d Si cette ligne de base entraîne des valeurs négatives (notamment autour de 850 cm^{-1}), la fonction utilisée devient alors une spline pour garder l'entière du spectre positif.

2.5. Spectroscopie Raman

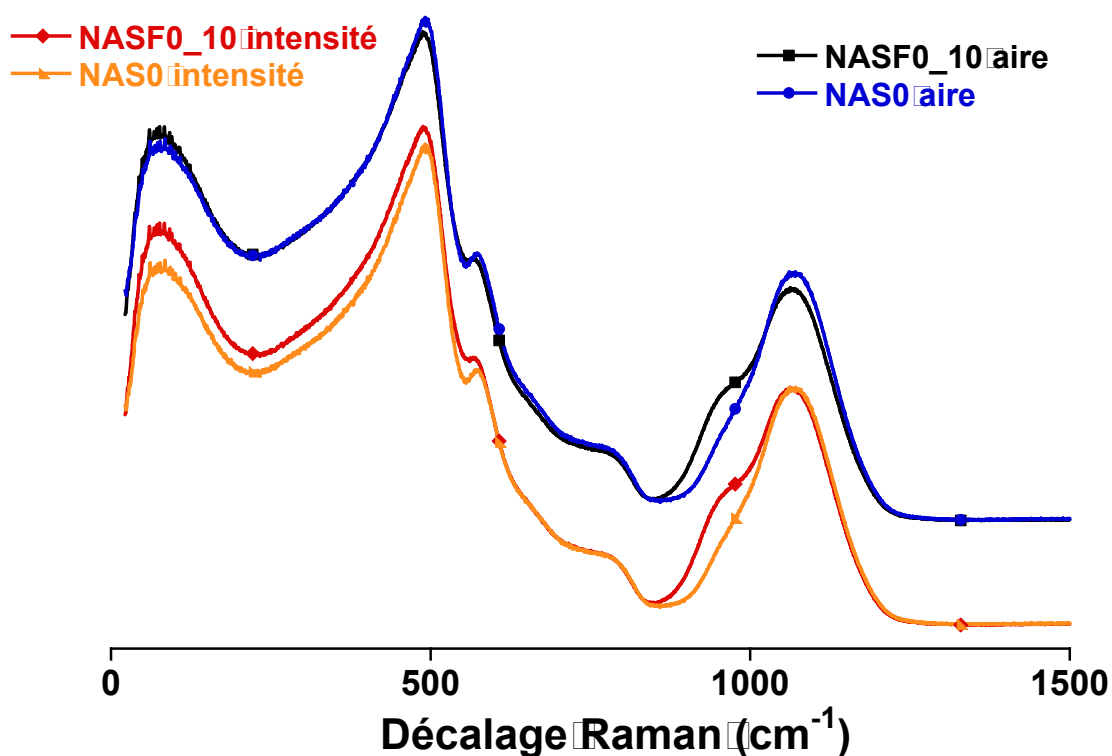


Figure 2.11 : Spectres Raman des échantillons NASF0_10 et NAS0, normalisés au maximum d'intensité entre 850 et 1300 cm^{-1} (rouge et orange), ou normalisés à l'aire totale (noir et bleu).

Il est important de noter que le choix de la normalisation n'impacte pas la décomposition du spectre Raman. Il s'agit juste d'un choix de représentation des données. Dans l'exemple de la *Figure 2.11*, on choisira une normalisation à l'intensité pour mettre en évidence l'apparition d'une contribution vers 950 cm^{-1} . La normalisation à l'aire donne l'impression que l'apparition de la contribution autour de 950 cm^{-1} s'accompagne d'une diminution de la contribution à 1060 cm^{-1} , ce n'est pas le cas. Puisqu'une vibration supplémentaire apparaît avec l'ajout du fer, toutes les autres vibrations paraissent moins intenses.

2.5.4.B. Différence entre les spectres

Une fois les spectres normalisés à l'intensité, il est possible de soustraire un spectre à un autre. Cette méthode a été utilisée dans le cadre de verres dopés au vanadium¹⁴⁰ par exemple. L'utilisation de la méthode des différences est intéressante pour isoler des contributions Raman qui sont masquées par le signal du verre, notamment dans des régions qui sont rarement déconvoluées. C'est le cas des verres contenant de l'étain pour lesquels un traitement par différence permet de révéler une contribution (*Figure 2.12*).

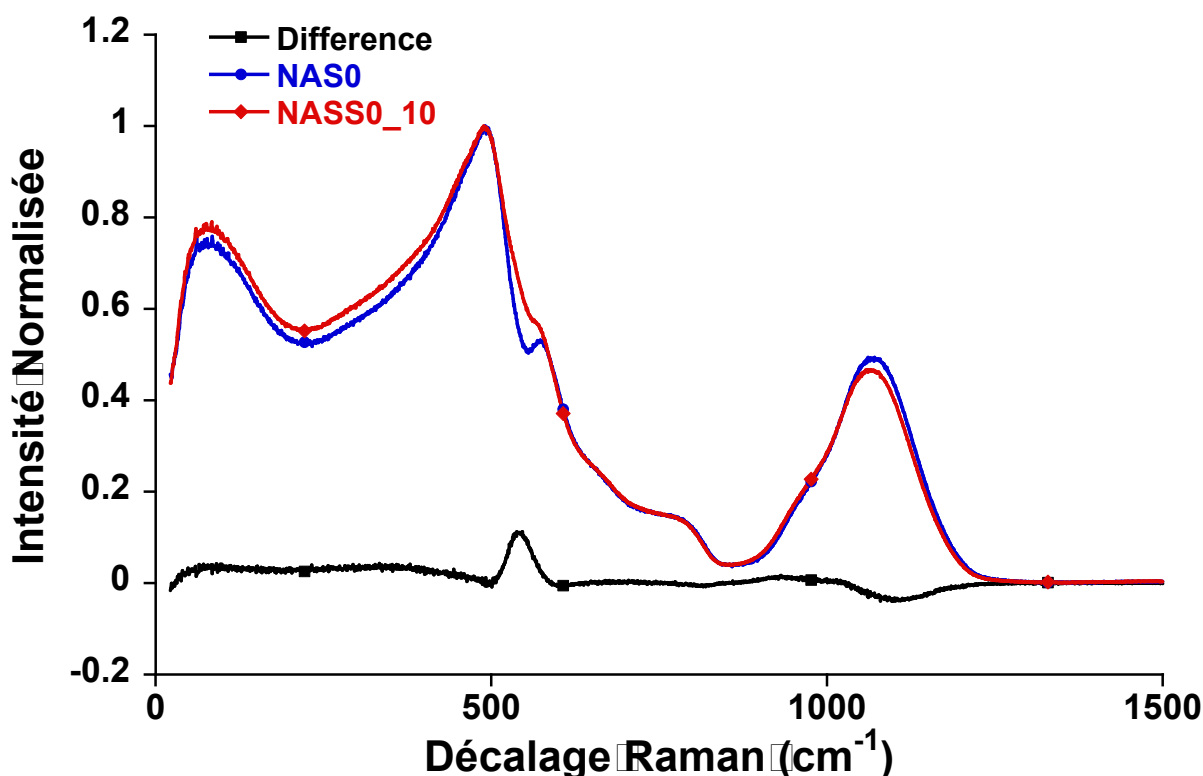


Figure 2.12 : Spectres Raman des échantillons NASO et NASSO_10 (bleu et rouge) normalisés au maximum d'intensité entre 300 et 600 cm^{-1} . La différence entre les deux spectres est représentée en noir.

Une interprétation succincte des spectres Raman des verres contenant de l'étain sera faite dans la section 3.3.3.

2.5.4.C. Décomposition des spectres Raman

La majorité des décompositions présentées dans cette étude ont été réalisées en Raman polarisé. Les spectres effectués en Raman polarisé ne sont pas normalisés de manière à conserver l'intensité relative entre les deux spectres. En effet, l'intensité relative entre les spectres VV et VH contient l'information sur le rapport de dépolarisation ρ et donc sur la symétrie des vibrations mise en jeu.

Dans cette étude, les spectres Raman seront décomposés que sur la gamme 800-1300 cm^{-1} qui sera nommée 'bande des Q^n '. La première étape de la décomposition consiste à isoler la zone d'intérêt. Puisque le choix de ligne de base ne met pas l'intensité du spectre à 840 cm^{-1} à 0, il est nécessaire de considérer les vibrations à plus bas nombre d'onde pour éviter les effets de troncature à bas nombre d'onde.

Les spectres Raman sont déconvolués à l'aide de fonctions gaussiennes. En réalité, les transitions Raman sont des lorentziennes, mais avec l'agitation thermique et le désordre inhérent à la matière amorphe, on obtient une distribution gaussienne de lorentziennes que nous modélisons avec des gaussiennes simples. Dans le cadre de transitions fines, l'utilisation de fonctions pseudo-Voigt peut être judicieuse, nous n'y avons cependant pas eu recours dans cette étude.

2.5. Spectroscopie Raman

La *Figure 2.13* montre un exemple de décomposition :

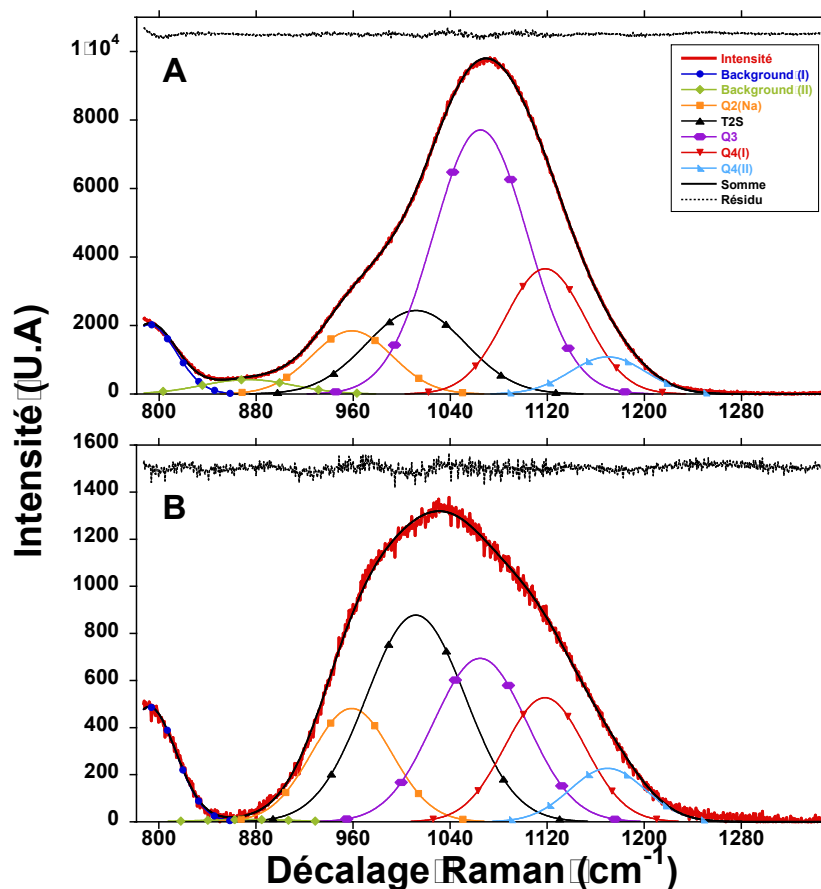


Figure 2.13 : Décomposition des spectres VV et VH de l'échantillon NAS0 (A et B respectivement). Les spectres ne sont pas normalisés.

Deux gaussiennes de « background » sont utilisées pour modéliser la partie du spectre à bas nombre d'onde et pour limiter les effets de troncature. Ces bandes sont uniquement utilisées pour le modèle et ne seront pas interprétées. Il est important de noter que la position de « background (II) » est fixée à $873,15 \text{ cm}^{-1}$, son influence sur la décomposition est ainsi minimisée.

Les spectres acquis suivant les polarisations VV et VH (*Figure 2.13.A* et *Figure 2.13.B* respectivement) ne sont pas modélisés simultanément, mais suivant un processus itératif. Une première optimisation du modèle est réalisée sur le spectre VV, qui a un meilleur rapport signal sur bruit que le spectre VH. Une fois une décomposition satisfaisante obtenue, les gaussiennes sont exportées sur le spectre VH. Le modèle est alors optimisé sur le spectre polarisé en VH en fixant les positions et les largeurs à mi-hauteur obtenues lors de l'optimisation sur le spectre VV. Si aucun modèle satisfaisant n'est obtenu sur le spectre VH, les positions et les largeurs à mi-hauteur des bandes sont légèrement modifiées. Le modèle obtenu est ensuite réexporté sur le spectre VV, en fixant les nouvelles positions et largeurs à mi-hauteur.

Ce processus est itéré jusqu'à obtenir un résultat satisfaisant sur les spectres VV et VH. Cela implique que les positions et largeurs de bandes utilisées ne sont optimales ni pour le spectre VV ni pour le spectre VH. Il s'agit d'un compromis entre les données obtenues suivant les deux polarisations.

2.5. Spectroscopie Raman

La décomposition des spectres permet d'avoir accès à plusieurs grandeurs comme : la position des bandes, leur aire relative et leur rapport de dépolarisation. Le rapport de dépolarisation ρ peut être approximé en faisant le rapport des intensités non normalisées des spectres VH et VV. Cependant, il est plus correct de faire le rapport d'intensité des décompositions obtenues en VH et en VV. Sur la Figure 2.13, la vibration Q^3 en VV a une intensité de 7730 U.A alors qu'elle a une intensité de 700 en VH. Le rapport de polarisation est de 0,09, ce qui est cohérent pour une vibration de symétrie A_1 .

2.5.4.D. Cas des verres colorés : Raman résonnant

La spectroscopie Raman, telle qu'elle a été décrite à la section 2.5.1.A, fait intervenir un état virtuel. Toutefois, lorsque la longueur d'onde excitatrice correspond à une absorption du matériau, l'absorption se produit vers un état électronique réel. Comme l'absorption est exaltée, le phénomène Raman l'est aussi, il s'agit de l'effet Raman résonnant. Ces phénomènes résonnants peuvent déformer le spectre aussi bien en termes d'intensité relative que de polarisation ou de position des bandes. Une étude approfondie de la spectroscopie Raman de résonance n'est pas appropriée ici^{141,142}. Il s'agit cependant de signaler que des phénomènes résonnants peuvent avoir lieu lors de l'étude de verres colorés.

Commençons par l'étude d'un verre incolore mesuré à l'aide de deux longueurs d'onde excitatrices différentes. Le tenseur de polarisabilité $[\alpha]$ d'une molécule est dépendant de la longueur d'onde excitatrice et de la température. L'équation de Long¹⁴³ permet de rendre comparable des spectres acquis avec des lasers différents :

$$I_{corr}(v) = I(v) * 20491,8^3 * \frac{v}{(v_0 - v)^4} * (1 - \exp\left(\frac{-h * c * v}{k * T}\right)) \quad \text{Eq2.2}$$

avec : v le décalage Raman en cm^{-1} , $I(v)$ l'intensité au décalage Raman, v_0 l'énergie du laser utilisé en cm^{-1} , h la constante de Planck, c la célérité de la lumière dans le vide, k la constante de Boltzmann, et T la température en Kelvin. 20491,8 est l'énergie du laser 488 nm exprimée en cm^{-1} , il s'agit là uniquement d'un préfacteur sans dimension que l'on utilise pour obtenir une intensité proche de celle du spectre avant correction.

Cette correction a été utilisée dans plusieurs travaux, notamment lors d'étude de Raman à haute température¹⁴⁴. Néanmoins, elle ne tient pas en compte d'éventuels effets résonnants qui s'ajoutent à la dépendance en fréquence du tenseur de polarisabilité. L'étude de verres contenant du fer permet de mettre les effets résonnant en avant.

L'ion Fe^{3+} possède plusieurs bandes d'absorption dans le bleu et le violet (de 380 à 450 nm). Ainsi, lorsque le spectre Raman est acquis avec le laser bleu à 488 nm, les effets observés sont dus au Raman classique. En revanche, lorsque la mesure est effectuée à 405 nm, des effets résonnants s'ajoutent. La Figure 2.14 met en lumière l'impact du Raman résonnant sur un verre contenant du fer.

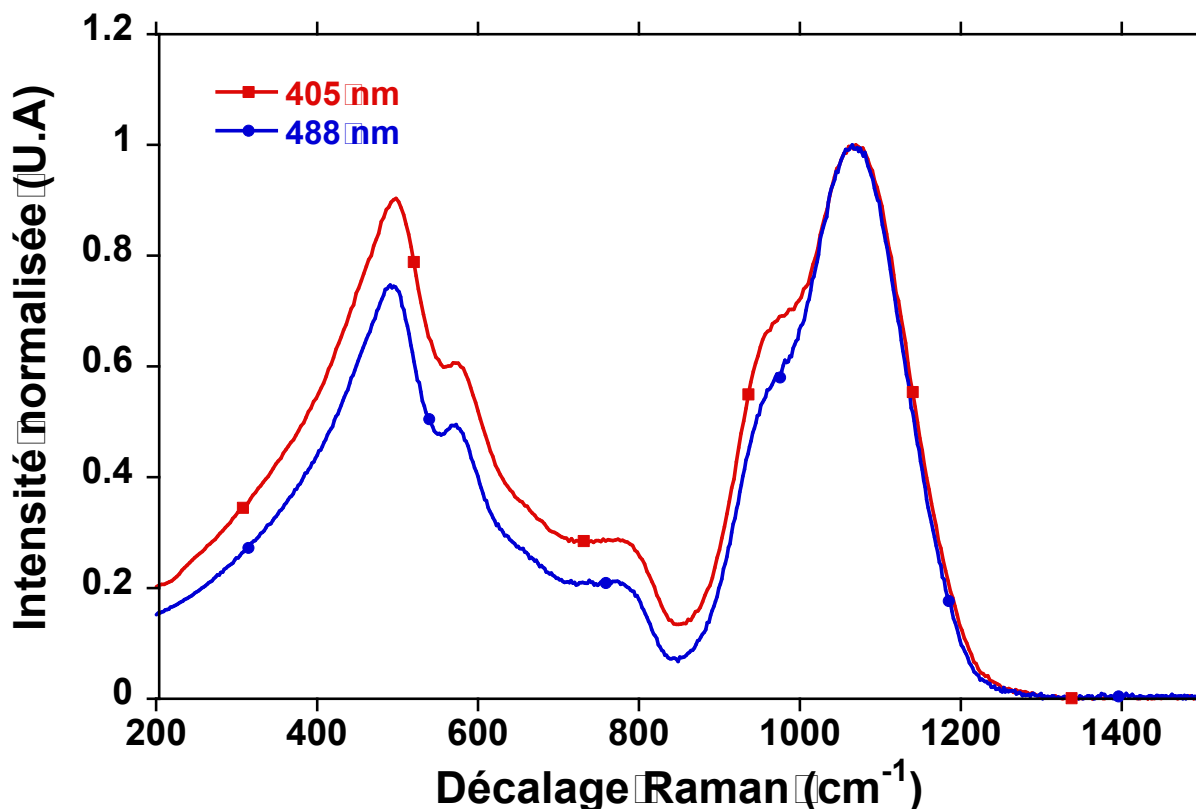


Figure 2.14 : Spectres Raman de l'échantillon NASF0_10 acquis avec des longueurs d'onde excitatrices de 405 et 488 nm (rouge et bleu respectivement). Les spectres sont corrigés de Long (équation 2.32) puis normalisés au maximum d'intensité entre 850 et 1300 cm^{-1} .

On observe une exaltation d'une contribution autour de 930 cm^{-1} lorsque la longueur d'onde excitatrice choisie est 405 nm. Comme le Raman résonnant n'exalte que les vibrations liées à l'espèce absorbante, cette vibration peut être attribuée à l'ion Fe^{3+} . L'attribution précise de cette contribution sera faite à la section 3.2.3.

L'aire relative de la contribution du fer peut être utilisée pour déterminer son état d'oxydation en décomposant le spectre¹⁴⁵. Toutefois, cette détermination nécessite une calibration préalable, que ce soit en comparant à des données obtenues en spectroscopie Mössbauer ou en voie humide. Une calibration faite à 488 nm ne fonctionnera pas sur des spectres acquis à 405 nm, comme illustré sur les décompositions présentées sur la *Figure 2.15*. En effet, l'aire relative de la bande 'Fe' obtenue à 488 nm est de 12,6% contre 15,9% à 405 nm. Cet écart entraînerait une différence de détermination redox d'environ cinq points de pourcentage.

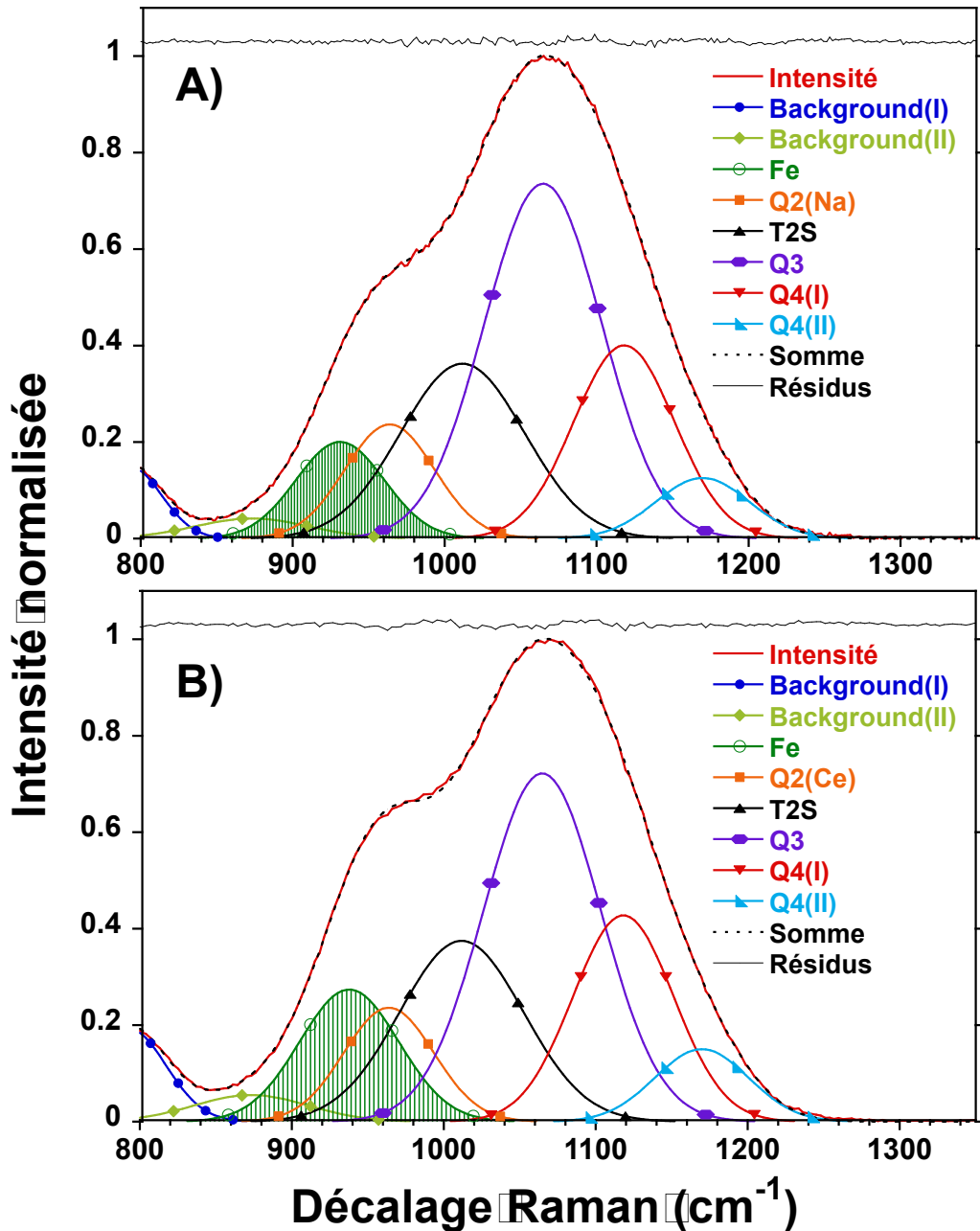


Figure 2.15 : Décomposition des spectres présentés sur la Figure 2.12 (A : 488 nm, B : 405 nm). Voir la Figure 2.13 pour les vibrations du verre NAS0.

En somme, les effets résonnants ne sont pas à négliger dans le cadre de verres colorés. Ces effets peuvent être parasites lors d'une étude de la polarisation du spectre ou bien d'une calibration redox. En revanche, ils exaltent les vibrations liées à un ion colorant particulier, ils peuvent donc être un atout pour détecter la présence d'un ion présent en faible concentration dans la matrice vitreuse.

2.6. Spectroscopie d'absorption des rayons X

Tous les spectres XANES et EXAFS présentés dans cette thèse ont été traités à l'aide du logiciel Larch¹⁴⁶.

2.6.1. Principe général

La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) repose sur l'absorption d'un photon X par un électron de cœur. Pour une approche complète de cette technique : voir Newville 2014¹⁴⁷.

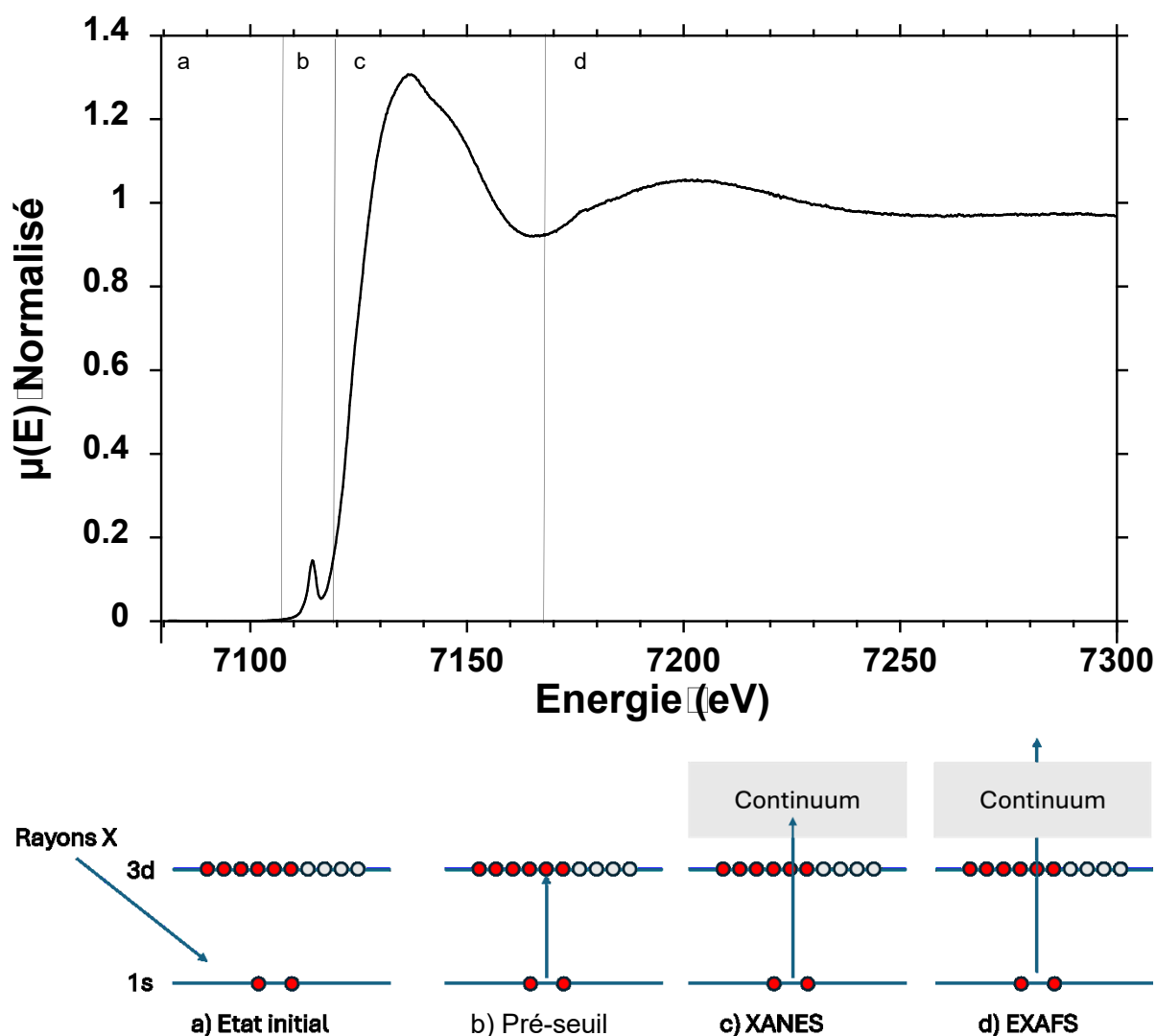


Figure 2.16 : Spectre XANES au seuil K de Fe acquit sur l'échantillon NASF0_10

Dans la région a), l'énergie du photon incident n'est pas suffisante pour exciter l'électron de cœur, aucune transition n'est attendue ici. Cette région est nommée la zone avant seuil et est utilisée comme ligne de base au spectre.

La région b) peut comporter un pré-seuil qui correspond à la transition $1s \rightarrow 3d$, dans le cas des éléments de transition. Cette transition est interdite par la règle de Laporte et est donc relativement faible. Pour qu'un spectre présente un pré-seuil, il faut que le seuil choisi soit un seuil K et que l'élément d'étude possède une orbitale 3d partiellement pleine. C'est le cas des seuils K de Fe et de V présentés plus loin.

2.6. Spectroscopie d'absorption des rayons X

Les spectres acquis aux seuils L_3 de Ce et K de Sn ne présentent pas cette caractéristique.

La région c) correspond à la transition d'un électron du niveau de cœur vers le *continuum*. La spectroscopie XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) étudie la forme du spectre dans cette région. L'environnement local et l'état d'oxydation de l'élément absorbeur influencent la forme du spectre dans cette région.

La région d) correspond à l'absorption vers le continuum modulé par la diffusion du photoélectron émis lors de l'absorption. La spectroscopie EXAFS étudie cette région du spectre. Les oscillations permettent de mesurer la coordinence de l'atome absorbeur, la nature de ses plus proches voisins ainsi que la distance qui les sépare de l'atome absorbeur.

Dans cette étude, six lignes de lumière différente ont été utilisées :

Tableau 2.5 : Lignes de lumière utilisées lors de cette étude.

Ligne de lumière	Localisation	Seuil	Mode de détection	Taille faisceau ^a
ODE ¹⁴⁸	SOLEIL	L_3 -Ce	Transmission	100*120 μ m
LUCIA ¹⁴⁹	SOLEIL	L_3 -Ce	Fluorescence	3*3mm
ROCK ^{150,151}	SOLEIL	K-Fe	Transmission	350x350 μ m
SAMBA ¹⁵²	SOLEIL	K-Sn	Fluorescence	200x300 μ m
DiffAbs ¹⁵³	SOLEIL	K-V	Fluorescence	200x260 μ m
FAME ¹⁵⁴	ESRF	L_3 -Ce et K-Fe	Fluorescence	200x80 μ m

^a Au niveau de l'échantillon

Deux modes de détection différents sont présentés dans cette thèse. La détection par fluorescence repose sur le phénomène « photon in - photon out ». Lorsqu'un atome est excité par des rayons X, il émet des photons X dit secondaires dont l'énergie est propre à l'élément excité. Il est alors possible de mesurer l'intensité des photons secondaires plutôt que l'absorption des photons incidents. La mesure de spectres XAS par fluorescence repose sur l'hypothèse que l'intensité des photons X secondaires est proportionnelle à l'absorption des photons X primaires. Cette hypothèse est généralement acceptée. La détection par fluorescence est plus adaptée à l'étude de faibles concentrations, la détection en transmission permet en revanche de sonder l'entièreté de l'échantillon, limitant l'influence des effets de surface.

2.6.2. Spécificité de la ligne ODE : mode dispersif

La ligne de lumière ODE ou « Optique Dispersive EXAFS » fonctionne en mode dispersif. La majorité des lignes de lumière utilise un flux de photons X incidents monochromatisé dont l'énergie varie au cours du temps. Le mouvement mécanique des moteurs qui font varier l'énergie incidente diminue la vitesse d'acquisition des spectres. En revanche, en mode dispersif, le flux de photons incident est polychromatique, permettant la mesure de toute la gamme d'énergie d'un seul coup. Cette méthode permet de grandement diminuer le temps d'acquisition

2.6. Spectroscopie d'absorption des rayons X

d'un spectre, rendant les lignes dispersives intéressantes pour des analyses *operando*.¹⁴⁸

Les photons de haute et basse énergie n'interagissent pas avec l'échantillon au même point, il y a alors une corrélation entre la trajectoire du photon et son énergie. L'homogénéité de l'échantillon, notamment l'absence de bulles, est particulièrement critique pour ce genre de mesure.

Un détecteur résolu spatialement permet d'acquérir le spectre en transmission. Un spectre XANES brut obtenu sur ODE n'est pas exprimé en eV, mais en pixel (*Figure 2.17*). Il est donc nécessaire de convertir les pixels en énergie. Un programme Python sur la ligne permet de réaliser cette conversion.

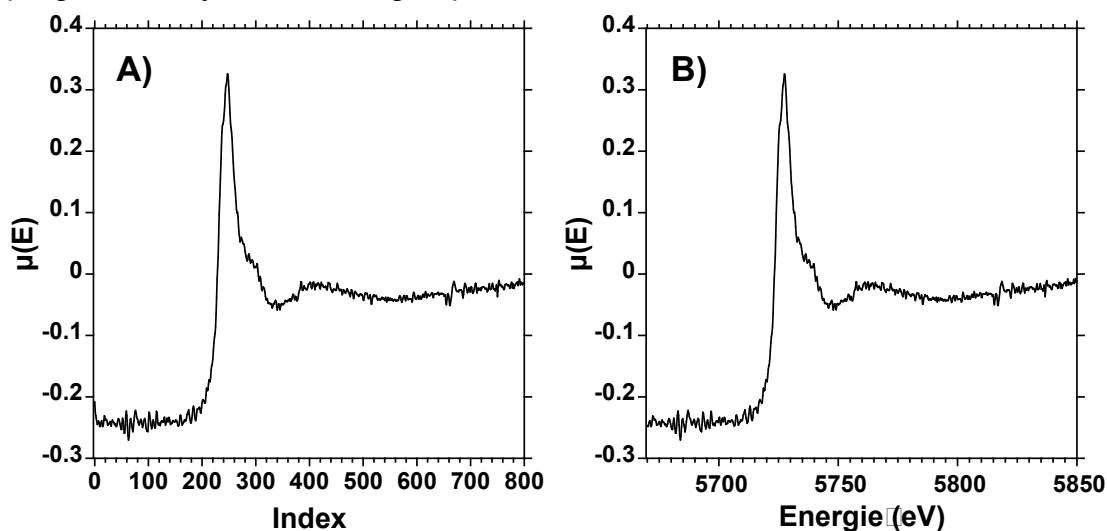


Figure 2.17 : Spectre de l'échantillon NAS20 mesuré à température ambiante. A) spectre brut, B) spectre après la conversion pixel-énergie. Le polynôme utilisé ici est : $X(\text{eV}) = 5667,63 + x \cdot 0,264 - x^2 \cdot 1,06 \cdot 10^{-4} + x^3 \cdot 7,31 \cdot 10^{-8}$, avec x la position en pixel.

La conversion est faite à l'aide d'une fonction polynomiale calibrée à partir d'une référence de CeO_2 mesurée sur ODE et une mesurée sur une ligne classique (SAMBA). Une référence différente est acquise chaque jour pour prendre en compte d'éventuelles fluctuations de faisceau.

2.6. Spectroscopie d'absorption des rayons X

2.6.3. XANES au seuil L_3 du cérium : ODE, FAME, LUCIA

Le seuil L_3 de Ce se situe à 5723 eV d'après le X-ray data booklet¹⁵⁵. La forme de la raie blanche est très sensible à l'état d'oxydation de cérium, comme montré par la *Figure 2.18*.

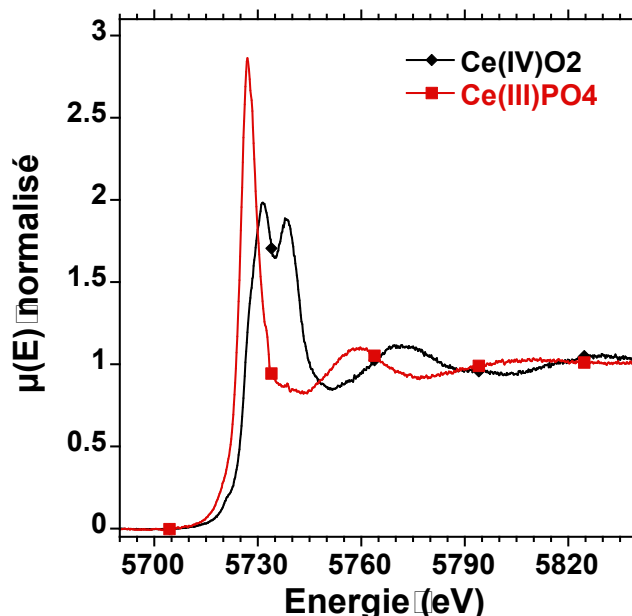


Figure 2.18 : Spectre XANES au seuil L_3 de Ce des références cristallines mesurées à température ambiante sur la ligne LUCIA.

Le cérium trivalent possède une raie blanche fine avec un maximum à 5727,5 eV. Le spectre d'absorption du cérium tétravalent présente plusieurs caractéristiques spectrales à 5720 eV, 5731,5 eV et 5738,5 eV. Voir Bianconi et al.¹⁵⁶ pour une attribution de ces transitions. Un épaulement est visible à 5727,5 eV sur le spectre de CeO₂, ce pic est souvent attribué à une réduction en surface de CeO₂¹⁵⁷. Toutefois, Bianconi l'observe dans des références complètement oxydées, même en surface, et l'attribue à une transition de Ce(IV).

L'existence d'autant de différences entre les spectres XANES du cérium trivalent et tétravalent est favorable à l'utilisation d'une combinaison linéaire entre deux spectres de référence pour déterminer le redox de l'échantillon.

Les spectres sont d'abord normalisés à l'aide d'une fonction linéaire sur la partie avant seuil et par une fonction linéaire pour la partie après seuil. Le traitement des spectres s'effectue sur les spectres dit *flattened* sur le logiciel Larch. Deux spectres de références sont utilisés pour la combinaison linéaire, un pour le cérium trivalent et un pour le cérium tétravalent. Le choix des références utilisées et leur impact sur la combinaison linéaire seront discutés plus en détail dans la section 3.1.1.A..

2.6. Spectroscopie d'absorption des rayons X

La Figure 2.19 ci-dessous donne un exemple de combinaison linéaire :

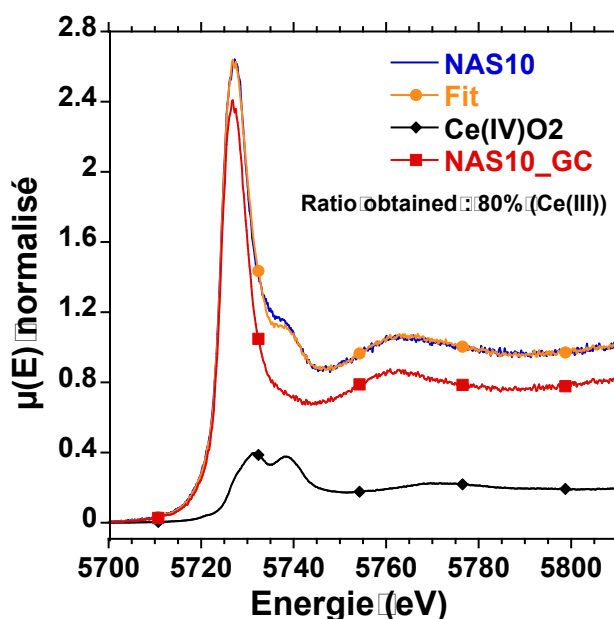


Figure 2.19 : Exemple de combinaison linéaire réalisée sur un spectre acquis sur la ligne LUCIA. Le spectre de référence de cérium trivalent choisi dans ce cas est celui d'un échantillon synthétisé en creuset de graphite.

Dans le cas des mesures effectuées à température ambiante, la combinaison peut être réalisée sur une large gamme d'énergie. En revanche, la première oscillation EXAFS (5763 eV) est atténuée en température (*dampening*)¹⁵⁸, par conséquent, la combinaison linéaire ne sera réalisée que sur la gamme 5700-5760 eV.

Avec cette méthode, le redox du cérium est donné avec une précision de $\pm 3\%$.

2.6.4. XANES au seuil K du fer : FAME, ROCK

2.6.4.A. Construction du diagramme de référence

La ligne ROCK¹⁵⁰ (SOLEIL) est une ligne de Quick EXAFS destinée aux mesures *operando* pour des batteries et pour la catalyse. En effet, la technologie Quick EXAFS permet d'acquérir un spectre EXAFS complet en 250 ms ce qui est idéal pour suivre des cinétiques redox. Puisque la rapidité d'acquisition d'un spectre est l'atout majeur de ROCK, la ligne privilégie la détection par transmission car le temps de réponse des détecteurs en transmission est plus court que celui des détecteurs de fluorescence. Par conséquent, ROCK est une ligne parfaitement adaptée à des mesures de cinétiques sur des échantillons concentrés.

La ligne FAME¹⁵⁴ (ESRF) est une ligne d'EXAFS classique utilisée aussi pour des recherches en sciences des matériaux qu'en sciences de l'environnement. L'une des spécificités de la ligne est la possibilité d'acquérir des spectres EXAFS d'éléments traces, notamment en mode fluorescence. De plus, le montage de la ligne permet d'effectuer des mesures *in situ* y compris aux températures d'intérêt pour cette étude. La ligne FAME est donc parfaitement adaptée à l'étude d'éléments multivalents dilués dans un aluminosilicate à haute température.

2.6. Spectroscopie d'absorption des rayons X

Le seuil K de Fe se situe à 7112 eV d'après le X-ray data booklet¹⁵⁵. Comme discuté à la section 2.6.1. Le spectre XANES au seuil K de Fe présente un pré-seuil qui correspond à la transition 1s-3d. Cette transition faisant intervenir les orbitales de valence, elle est sensible à l'environnement local et à l'état d'oxydation du fer. En effet, dans le cas d'un échantillon contenant uniquement Fe^{3+} , le centroïde du pré-seuil se situe à environ 7114,35 eV tandis qu'il se situe à environ 7113 eV dans le cas de Fe^{2+} (*Figure 2.22*). La transition à l'origine de ce pré-seuil est une transition $s \rightarrow d$ qui est interdite de symétrie, ces transitions sont plus intenses si le site de l'ion absorbeur ne dispose pas d'un centre d'inversion. On observe alors que les ions ferriques et ferreux en configuration tétraédrique ont un pré-seuil plus important que ceux en configuration octaédrique (avec un centre d'inversion) (*Figure 2.22*).

La détermination de l'état d'oxydation est réalisée à l'aide du diagramme aire-centroïde, d'abord mis au point par Wilke et al.¹⁵⁹ et réutilisé par de nombreuses études depuis¹⁶⁰⁻¹⁶². Cette méthode se base sur la détermination de l'aire et du centroïde du pré-seuil de références cristallines. La *Figure 2.20* montre les spectres XANES des références cristallines mesurées sur FAME et sur ROCK.

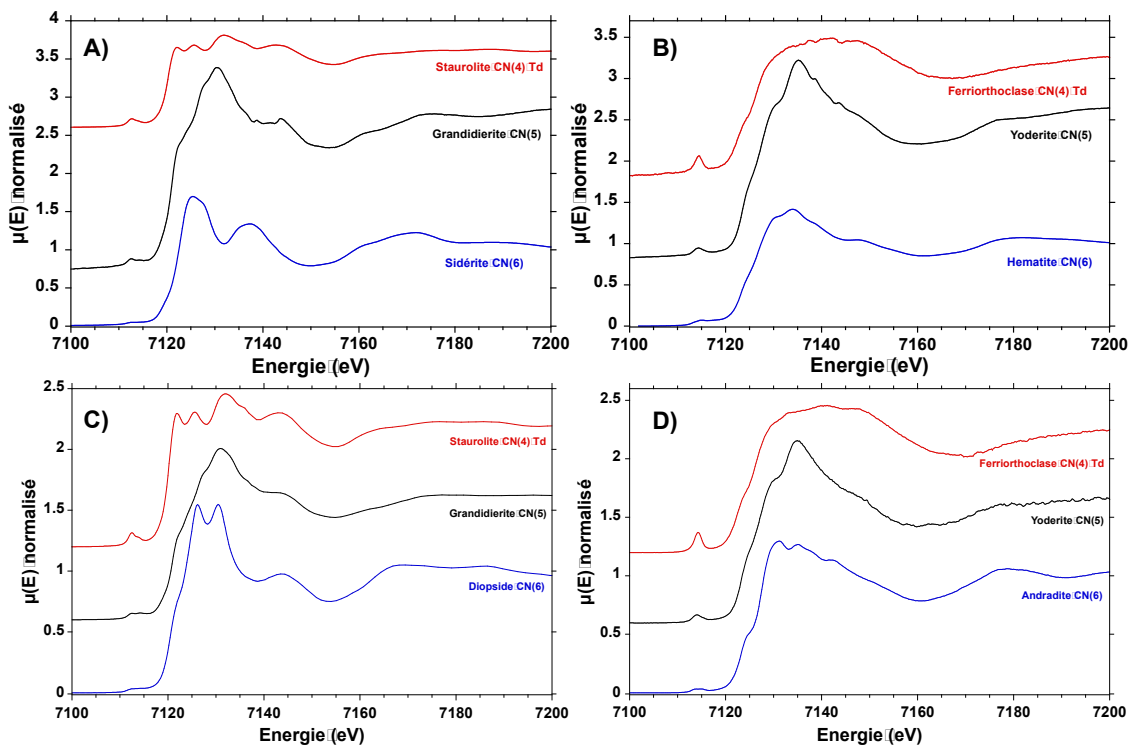


Figure 2.20 : Spectres XANES au seuil K de Fe des références minérales. Les figures A) et B) présentent les spectres acquis sur la ligne ROCK pour les références ferreuses et ferriques (respectivement). Les figures C) et D) présentent les spectres acquis sur la ligne FAME pour les références ferreuses et ferriques (respectivement).

Pour déterminer l'aire et le centroïde des pré-seuils, la région avant seuil est tout d'abord normalisée avec une fonction linéaire. Il est ensuite nécessaire de soustraire la contribution de la raie blanche au pré-seuil. Pour ce faire, une fonction lorentzienne et une constante sont ajustées sans prendre en compte la forme du pré-seuil (voir *Figure 2.21.A*.) Différentes fonctions mathématiques peuvent être utilisées pour réaliser l'extraction du pré-seuil et le choix de l'une d'entre elles plutôt qu'une autre influe sur le pré seuil obtenu¹⁶³, voir Berry et al.¹⁶⁴ et les références à l'intérieur pour une discussion plus poussée.

2.6. Spectroscopie d'absorption des rayons X

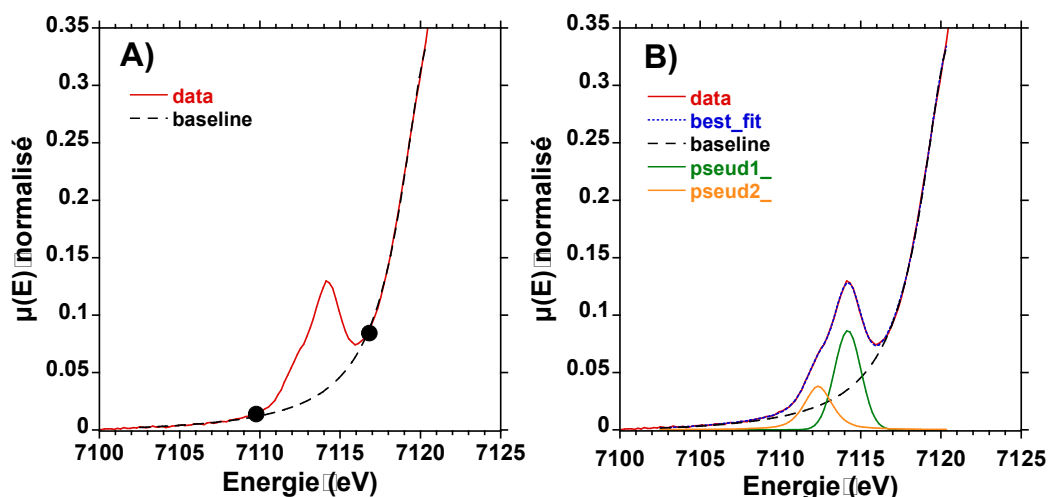


Figure 2.21 : A) Région du pré-seuil de Fe de l'échantillon NASF0_10 mesuré sur la ligne FAME. Les pointillés montrent la ligne de base utilisée pour soustraire la contribution de la raie blanche. Les points noirs encadrent la zone qui n'est pas prise en compte dans le calcul de la ligne de base. B) Décomposition du pré-seuil à l'aide de deux fonctions pseudo-Voigt.

Deux fonctions pseudo-Voigts sont utilisées pour modéliser le pré-seuil, aucune contrainte n'a été placée sur leurs paramètres. Des études précédentes recommandent de fixer l'écart entre les deux pseudo-Voigts à 1,5 eV et de rendre leur largeur égale afin de diminuer le nombre de variables corrélées^{101,159,165}. Si ces étapes améliorent généralement la robustesse du traitement de données, elles n'ont pas été nécessaires ici. Il est important de noter que seules l'aire et la position du centroïde comptent, la répartition de l'aire entre les deux pseudo-Voigt n'est pas prise en compte dans la détermination du redox. En appliquant le traitement précédent sur les spectres des références cristallines, on peut tracer le diagramme présenté sur la [Figure 2.22](#).

2.6. Spectroscopie d'absorption des rayons X

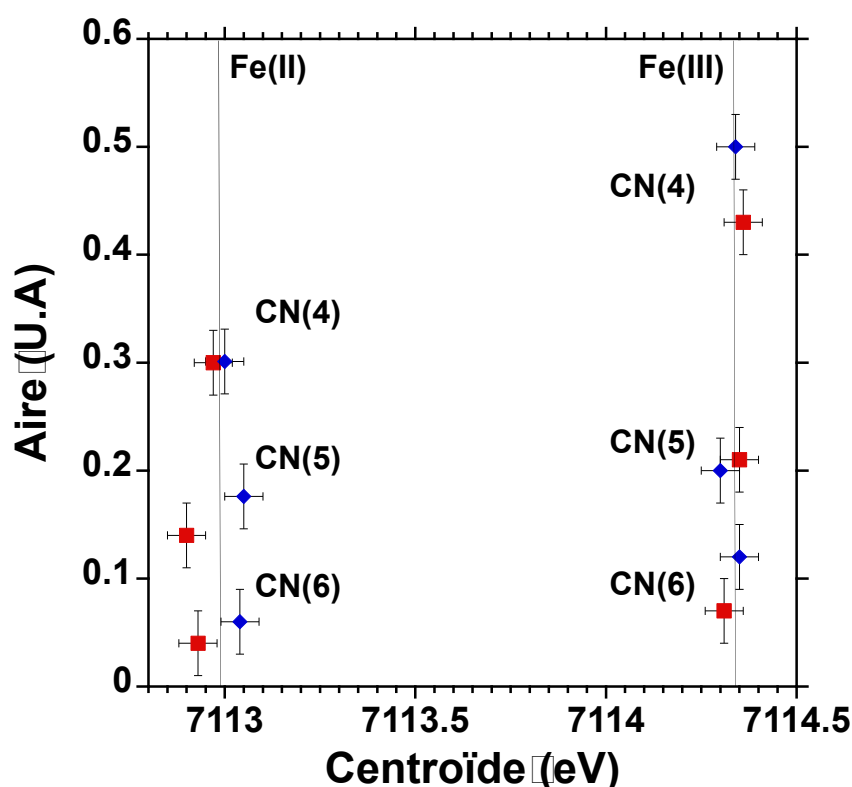


Figure 2.22 : Diagramme Aire-Centroïde présentant les paramètres des pré-seuils acquis sur les lignes ROCK (carrés rouges) et FAME (losanges bleus). Les références en coordinence 4 sont en configuration tétraédrique.

Lorsque la coordinence du fer augmente d'une configuration tétraédrique à une configuration octaédrique, l'aire relative du pré-seuil diminue. Cela est dû à la présence d'un centre d'inversion dans un complexe octaédrique qui diminue l'intensité de la transition $1s \rightarrow 3d$ associée au pré-seuil. Il est important de noter qu'un atome de fer en plan carré (coordinence 4) aura un pré-seuil faible à cause du centre de symétrie (c'est le cas dans la gillepsite¹⁵⁹).

Les données obtenues sur ROCK et sur FAME sont en accord malgré la différence entre les modes de détections. Cette comparaison montre la robustesse de la construction du diagramme tant que les données sont traitées avec le même protocole.

Puisque les échantillons contenant du fer ont été mesurés sur la ligne FAME, les références de cette ligne seront utilisées pour construire le diagramme.

2.6.4.B. Détermination du rapport redox

Une fois le diagramme aire-centroïde construit, il est essentiel de représenter les évolutions théoriques de l'aire et du centroïde du pré-seuil lors d'un changement redox entre deux coordinences précises. La *Figure 2.23* montre les évolutions théoriques lors d'une réduction depuis du fer ferrique en tétraèdre vers du fer ferreux en différentes coordinences.

2.6. Spectroscopie d'absorption des rayons X

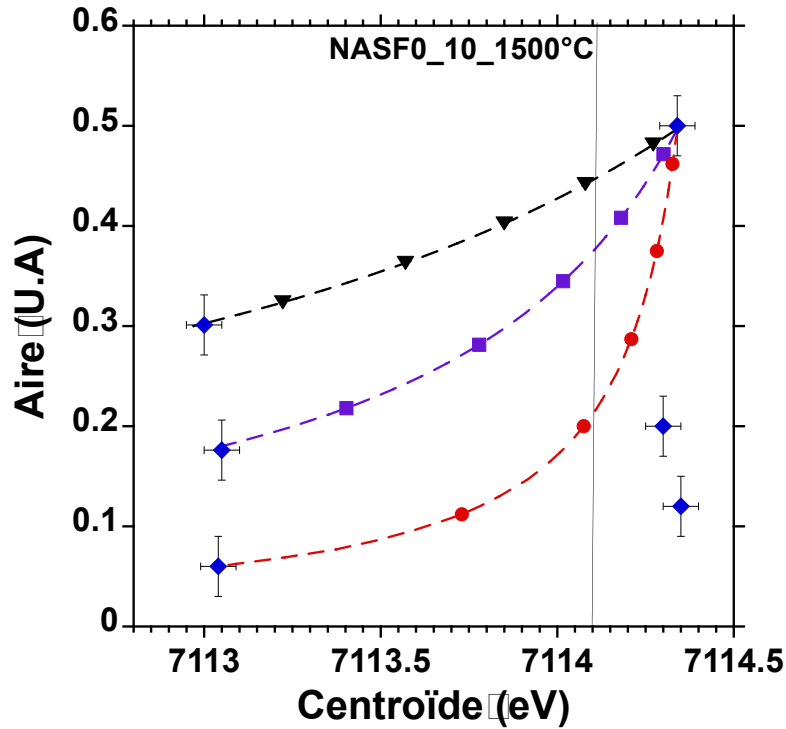


Figure 2.23 : Diagramme Aire-Centroïde construit à partir des références de FAME (losanges bleus). Les évolutions théoriques (Eq 2.24) de l'aire et du centroïde du pré-seuil lors d'une réduction de Fe(III)(CN4) vers Fe(II) en coordinence 4, 5 ou 6 (triangle noir, carré violet et rond rouge respectivement).

L'équation utilisée pour obtenir la position du centroïde à partir du rapport redox (R est défini ici comme $\frac{Ce^{3+}}{Ce_{tot}}$) et des références minérales utilisées est la suivante :

$$Centroïde = \frac{R * Centroïde_{Fe(II)} * Aire_{Fe(II)} + (1 - R) * Centroïde_{Fe(III)} * Aire_{Fe(III)}}{R * Aire_{Fe(II)} + (1 - R) * Aire_{Fe(III)}} \quad \text{Eq2.2}$$

Il s'agit de la moyenne des centroïdes pondérée par l'aire et le rapport redox. Puisque l'aire pondère la moyenne, la relation entre la position du centroïde et le rapport redox n'est pas linéaire.

Le choix du couple de référence pour la détermination du rapport redox est primordial. En effet, dans le cas d'un centroïde mesuré à 7114,10 eV, comme pour l'échantillon NASF0_10 à 1500°C (voir section 3.2.2.A.) le redox mesuré est de 26 % pour la réduction : $Fe(III)(CN4) \rightarrow Fe(II)(CN4)$, 39 % Fe(II) dans le cas d'une réduction $Fe(III)(CN4) \rightarrow Fe(II)(CN5)$ et 65% Fe(II) dans le cas d'une réduction $Fe(III)(CN4) \rightarrow Fe(II)(CN6)$.

La meilleure manière de déterminer le couple de référence est de déterminer les coordinences des ions Fe^{3+} et Fe^{2+} dans le verre. Puisque aucun verre entièrement réduit n'a été obtenu, il n'est pas possible de déterminer la coordinence moyenne de Fe^{2+} dans le verre. Toutefois, en accord avec plusieurs études précédentes, une coordinence moyenne de 5 sera considérée^{161,162,166}.

2.6. Spectroscopie d'absorption des rayons X

Lors des mesures *in situ* réalisées, les équilibres atteints à 1100°C et 1200°C montrent que le fer est entièrement oxydé à ces températures, en accord avec les modèles⁵⁸. Puisque ces mesures donnent accès à la coordinence de Fe³⁺ dans la matrice vitreuse (*Figure 2.22*), nous utiliserons les spectres à l'équilibre à 1100 ou 1200°C comme référence oxydée. La réaction modèle utilisé pour déterminer le redox est la suivante $\text{Fe(III)}_{1100^\circ\text{C}} \rightarrow \text{Fe(II)(CN}_5\text{)}$. L'erreur obtenue sur la détermination du redox est estimée à $\pm 7\%$.

2.6.5. XANES au seuil K de l'étain : SAMBA

Le seuil K de Sn se situe à 29200 eV d'après le X-ray data booklet¹⁵⁵. Même s'il s'agit d'un seuil K, Sn possède des orbitales *d* pleines quel que soit son degré d'oxydation. Par conséquent, aucun pré-seuil n'est attendu dans son spectre. La *Figure 2.24* ci-dessous présente les spectres XANES des deux références cristallines utilisées, SnO et SnO₂. Les spectres sont normalisés à l'aide d'une fonction linéaire pour la région avant-seuil et une fonction quadratique pour la région après-seuil.

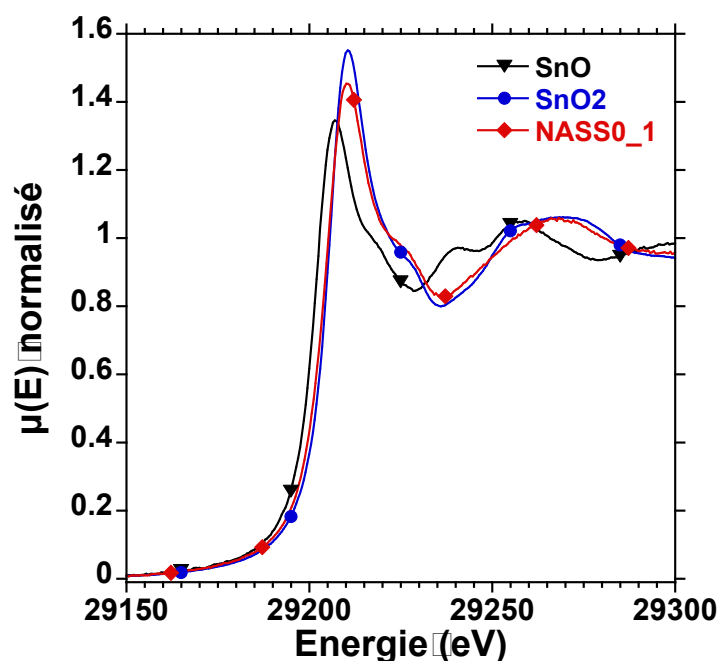


Figure 2.24 : Spectres XANES au seuil K de Sn obtenu sur la ligne SAMBA à température ambiante.

2.6. Spectroscopie d'absorption des rayons X

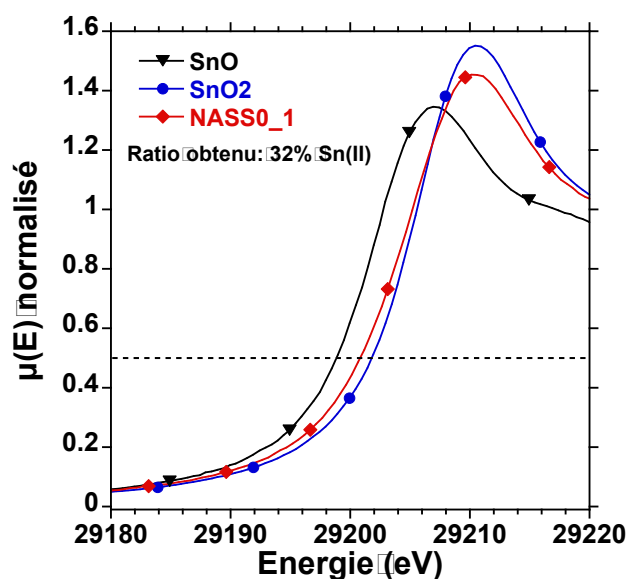


Figure 2.25 : Exemple de détermination redox à l'aide de la méthode « half-step ». Les spectres utilisés sont ceux présentés sur la Figure 2.24.

références cristallines (voir Figure 2.24). Cette méthode a l'avantage d'être simple à mettre en place et peu sensible à l'environnement local de Sn. En revanche, elle repose sur la position d'un point, ce qui la rend très sensible au rapport signal/bruit.

Il est aussi possible d'appliquer la même méthode à partir de la position en énergie du point d'inflexion E_0 . Toutefois, la détermination de E_0 requiert de dériver le spectre et cette étape est également très sensible au rapport signal sur bruit.

Une autre possibilité de détermination du redox est d'effectuer une combinaison linéaire de références. Puisqu'aucun échantillon complètement réduit n'a pu être obtenu, la référence réduite utilisée sera SnO. En revanche, l'échantillon NASS10_2 est complètement oxydé à température ambiante (section 4.2.1.C.), deux choix sont possibles pour la référence oxydée : SnO₂ et NASS10_2. Le tableau ci-dessous montre les redox de NASS10_2 mesuré à l'aide des différentes méthodes.

Tableau 2.6 : Redox de Sn dans l'échantillon NASS0_1 en fonction de la méthode de détermination utilisée.

Échantillon	%(Sn(II))		
	Half-step ($\pm 7\%$)	Combinaison linéaire SnO ₂ ($\pm 5\%$)	Combinaison linéaire NASS10_2 ($\pm 5\%$)
NASS0_1	32	18	24

La barre d'erreur associée à la détermination du redox est plus faible dans le cas d'une combinaison linéaire. Le choix de la référence oxydée pour la combinaison linéaire induit un décalage de 4 à 5 % environ.

Le choix de la méthode de détermination du redox de Sn n'est pas triviale, notamment en température et il sera discuté dans la section 3.3.1.

La raie blanche du spectre XANES de SnO₂ présente deux contributions : une principale à 29210,5 eV et un épaulement à 29228 eV. Le spectre de SnO possède une forme similaire à celui de SnO₂, bien que décalée en énergie d'environ 3 eV. Le spectre de l'échantillon NASS0_1 est semblable à ceux des références cristallines : la position du seuil de NASS0_1 se situe entre ceux de SnO₂ et SnO, indiquant un mélange des deux degrés d'oxydation. Deux approches sont possibles pour déterminer l'état d'oxydation de Sn. La première, utilisée par Farges et al.⁷⁶, consiste à mesurer l'énergie à $\mu(E) = 0,5$. Cette méthode, nommée « half-step », permet ensuite de déterminer l'état d'oxydation par combinaison linéaire entre les

2.6. Spectroscopie d'absorption des rayons X

2.6.6. XANES au seuil K du vanadium : DiffAbs

Le seuil K du vanadium se situe à 5465 eV d'après le X-ray data booklet¹⁵⁵. Le spectre XANES de V au seuil K présente un pré-seuil. Ce pré-seuil est dû aux orbitales de valence de V, sensibles à l'environnement local. Ce sont donc les caractéristiques de ce pré-seuil qui vont être utilisées pour la détermination du redox. Les spectres sont normalisés à l'aide d'une fonction affine pour les régions avant et après seuil.

Plusieurs méthodes ont été utilisées dans la littérature pour la détermination du redox de V. La plus complète repose sur un principe très similaire à celui du diagramme du Wilke utilisé pour Fe^{167,168}. Pour l'appliquer, il est nécessaire de mesurer des références cristallines contenant du vanadium avec différentes coordinences et différents degrés d'oxydation. Une combinaison linéaire adaptée permet ensuite de déterminer l'état d'oxydation. Malheureusement, un nombre insuffisant de références a été mesuré dans le cadre de cette étude.

La position de la raie blanche peut aussi être utilisée d'une manière analogue au seuil K de Sn¹⁶⁹. Toutefois, cette méthode est très sensible au rapport signal/bruit et peu adaptée à des mesures en température.

L'approche retenue ici a déjà été utilisée avec succès pour la détermination du redox de V dans les verres^{49,170}. Elle repose sur la construction d'un diagramme intensité-centroïde à partir de références cristallines sans prendre en compte la coordinence dans la combinaison linéaire. Le diagramme de référence ainsi que quelques spectres de références sont présentés sur la *Figure 2.26*.

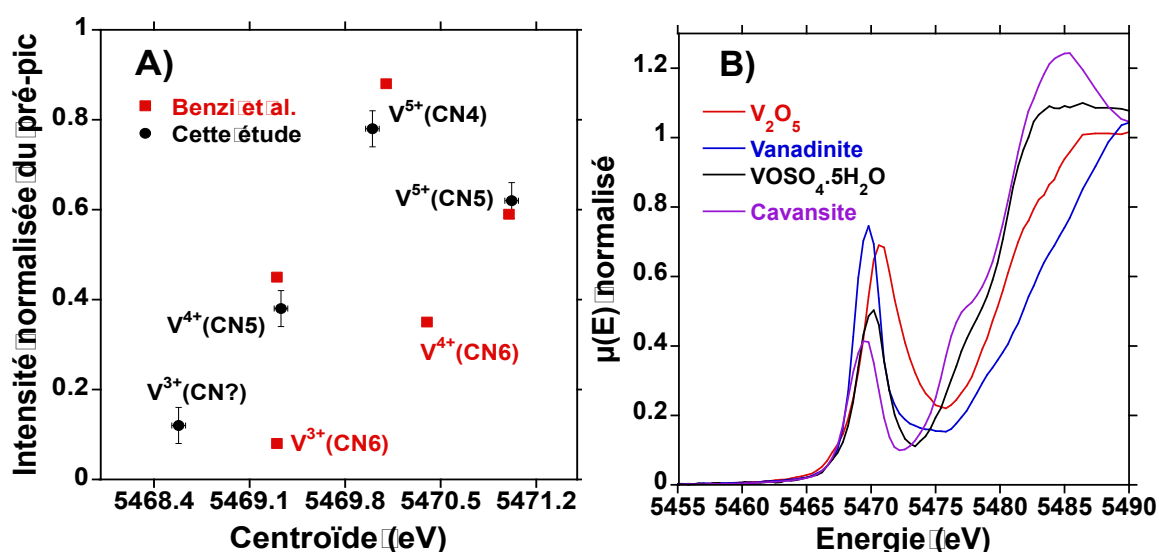


Figure 2.26: A) Diagramme intensité-centroïde des références cristallines de vanadium mesurées sur DiffAbs (ronds noirs) et par Benzi et al.¹⁷⁰ (carrés rouges). B) Spectres XANES normalisés au seuil K de V de références cristallines mesurées sur DiffAbs.

Par rapport au diagramme utilisé pour le fer, ce n'est pas l'aire du pré-seuil, mais son intensité normalisée qui peut être reliée au degré d'oxydation de V. La normalisation est faite par rapport à l'intensité du post-seuil. Les intensités des pré-seuils reportées dans la *Figure 2.26.A* et utilisées dans le reste de l'étude sont données après soustraction de la contribution de la raie blanche. Cette contribution

2.6. Spectroscopie d'absorption des rayons X

est modélisée à l'aide d'une constante et d'une lorentzienne de la même manière que pour Fe (voir section 2.6.4.A).

La *Figure 2.26.A* montre que l'état d'oxydation et la coordinence affectent la position et l'intensité du pré-seuil. En première approximation, on peut considérer que l'intensité du pré-seuil est uniquement due à l'état d'oxydation du vanadium. On peut alors déterminer le redox par combinaison linéaire des intensités des références les plus proches en énergie.

Cette méthode de détermination n'est pas très précise, car elle ne prend pas en compte un éventuel changement de coordinence accompagnant le changement redox¹⁷¹. Par conséquent, la spectroscopie XANES sera plutôt utilisée comme une technique semi-quantitative, permettant d'estimer la coordinence et l'état d'oxydation de l'échantillon sans pour autant donner une valeur.

2.6.7. EXAFS au seuil K-Sn : SAMBA

La spectroscopie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) repose sur la diffusion du photoélectron émis à la suite de l'absorption des rayons X incidents. Pour une approche plus complète de cette technique, voir Newville, 2014.¹⁴⁷.

Lorsqu'un photon X ayant une énergie supérieure au seuil est absorbé par un élément, un photoélectron est éjecté vers le continuum. Lorsque l'écart d'énergie est suffisant (>50 eV), le libre parcours moyen du photoélectron lui permet d'être rétrodiffusé par un atome environnant. L'onde rétrodiffusée interfère avec l'onde initiale émise par l'atome absorbeur, donnant lieu à des interférences. Ces interférences peuvent être constructives ou destructives en fonction de l'énergie du photoélectron émis (et donc du photon incident). Ce phénomène d'interférence est visible sur les spectres EXAFS (*Figure 2.27*).

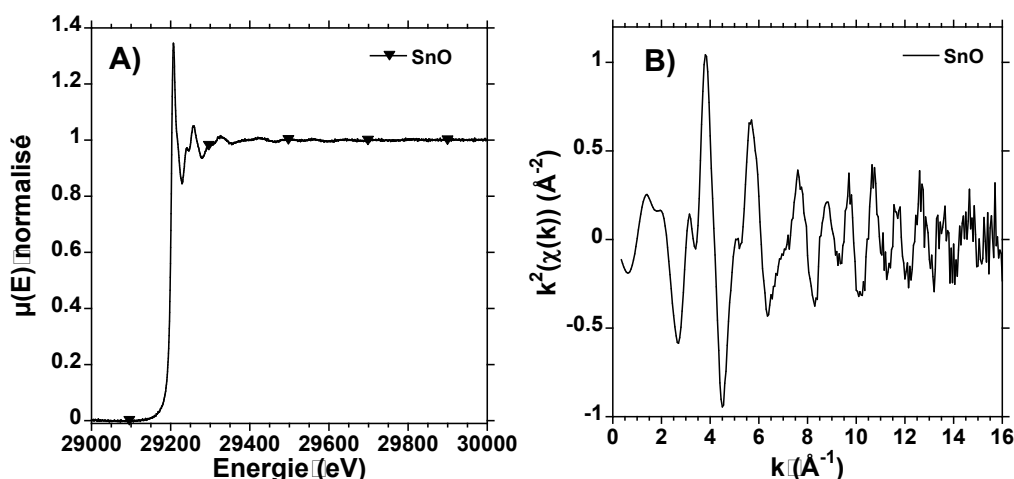


Figure 2.27 : A) Spectre XAFS de la référence cristalline SnO au seuil K de Sn. B) Signal EXAFS correspondant.

Puisqu'on ne s'intéresse pas au phénomène d'absorption à proprement parler, les spectres EXAFS ne représentent pas le coefficient d'absorption $\mu(E)$ mais $\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu}$. Avec $\mu_0(E)$, l'absorption d'un atome isolé en phase gazeuse modélisée par une fonction spline et $\Delta\mu$ le saut d'absorption au seuil. Les spectres EXAFS représentent donc l'énergie du photoélectron émis. De plus, on ne s'intéresse pas directement à l'énergie du photoélectron émis, mais à son vecteur

2.6. Spectroscopie d'absorption des rayons X

d'onde k . On représente ainsi l'évolution de χ en fonction de k comme sur la [Figure 2.27.B](#).

Le spectre EXAFS est une superposition des différentes ondes rétrodiffusées par l'environnement de l'atome absorbeur. Dans le cadre de SnO, la première sphère de coordinence de Sn est constituée de 4 atomes d'oxygène. On s'attend donc à un chemin de diffusion [Sn]— O— [Sn] dont l'amplitude est multipliée par 4.

Il est possible de faire apparaître ces différentes contributions en effectuant une transformée de Fourier du spectre EXAFS présenté sur la [Figure 2.27.B](#). La transformée de Fourier s'accompagne d'un filtre passe-bande, ce filtre permet de ne pas prendre en compte la partie bruitée du signal à haut k , et la partie à bas k due à la diffusion multiple.

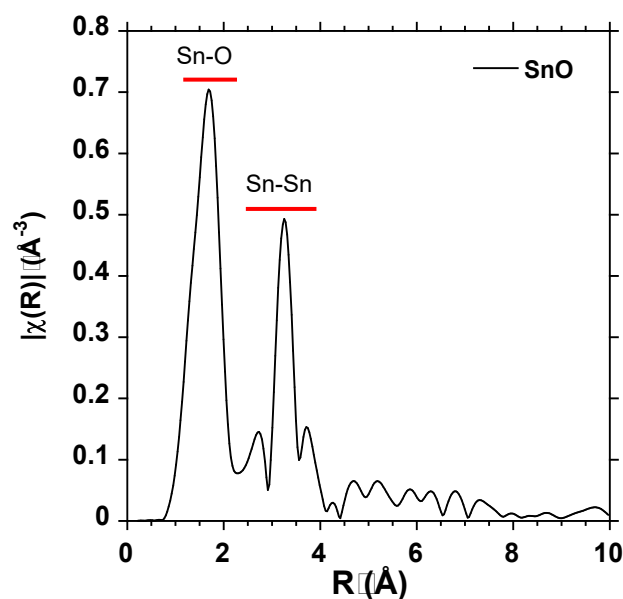


Figure 2.28 : Transformée de Fourier du spectre présenté sur la [Figure 2.27.B](#), seul le module de χ est représenté.

La transformée de Fourier révèle deux contributions distinctes, la première concerne le chemin de diffusion [Sn]— O— [Sn] et le second le chemin [Sn]— Sn— [Sn]. Même si l'abscisse est homogène à une distance, la position des pics ne se situe pas à la réelle distance Sn-O. Il s'agit d'une distance apparente, plus faible que la distance réelle à cause d'un terme de phase dans la rétrodiffusion.

Le signal EXAFS obtenu est ensuite traité à l'aide du programme FEFF déjà intégré à Larch. Il s'agit d'un programme permettant de simuler le signal EXAFS à partir d'un fichier CIF. Dans le cadre des références cristallines, les fichiers CIFs des structures correspondantes ont été utilisés. Le traitement EXAFS des échantillons vitreux sera développé à la section 3.3.3. Le signal EXAFS modélisé par le programme FEFF est ensuite optimisé pour correspondre à notre signal en ajustant plusieurs paramètres :

$-S_0^2$: qui correspond au facteur d'atténuation des oscillations EXAFS. Ce facteur est considéré comme constant et propre à la campagne de mesure. Puisqu'il s'agit d'un terme multiplicatif de l'amplitude des oscillations EXAFS, il est essentiel de le

2.6. Spectroscopie d'absorption des rayons X

déterminer avant de pouvoir mesurer la coordinence de l'ion absorbeur. S_0^2 a été déterminé sur les références SnO et SnO₂, la valeur obtenue est de 0,94 ce qui est dans la gamme de 0,7 à 1 attendue.

- $R(\text{\AA})$: la distance entre l'atome absorbeur et l'atome diffuseur. Chaque chemin de diffusion dispose de son propre paramètre $R(\text{\AA})$.

- $\sigma^2(\text{\AA}^2)$: rend à la fois compte du désordre topologique et thermique. Un facteur σ^2 important indique une distribution large des distances R . C'est notamment le cas dans des matériaux amorphes.

- N : le nombre de chemins de diffusion identique, il s'agit de la coordinence. Une fois le facteur S_0^2 déterminé sur un échantillon de structure connu, il est possible de déterminer la coordinence d'échantillons inconnus.

Les résultats du traitement EXAFS au seuil de Sn sont présentés dans la section 3.3.3.

2.6.8. Photo ionisation des éléments sous faisceau X.

Puisque l'échantillon est exposé à des rayonnements ionisants lors d'une mesure XANES, les éléments d'intérêt peuvent changer d'état d'oxydation au cours de la mesure¹⁷². La vitesse et l'amplitude de la photo ionisation dépendent de plusieurs paramètres :

- **L'élément d'intérêt** : Certains éléments sont plus sensibles que d'autres au rayonnement X. Dans notre cas, le cérium se photo-oxyde sous rayons X¹⁷³, tandis que le fer²⁰, l'étain et le vanadium¹⁷⁴ se photoréduisent.
- **La concentration en élément** : Les éléments dilués sont plus sensibles à ces effets²⁰.
- **Le flux surfacique des rayons X.**
- **La température** : La photo-ionisation reposant sur la création de défauts locaux dans la structure, une augmentation de température permet de relaxer ces défauts et donc de faire disparaître les phénomènes de photo-ionisation.
- **Du temps d'exposition** : Par conséquent, lorsqu'un phénomène de photo-ionisation est visible, le premier spectre acquis est utilisé pour la détermination du redox. Cela ne garantit pas que la photo-oxydation n'a pas lieu, mais permet de le minimiser. C'est notamment la méthode utilisée pour déterminer le redox de l'étain à température ambiante.

Les cinétiques de photo-ionisation peuvent suivre des lois linéaires ou exponentielles en fonction des cas¹⁷⁵. Il est par conséquent difficile de les modéliser et de les prendre en compte. Une étude détaillée de la photo-oxydation du cérium est présentée à la section 4.1.1.B.

2.6. Spectroscopie d'absorption des rayons X

2.6.9. Mesures XANES *in situ*

2.6.9.A. Dispositif instrumental

Le dispositif utilisé pour les mesures *in situ* est un microfour utilisant des fils de 90Pt/10Ir. Le dispositif est une version modifiée de celui mis au point par Neuville et Mysen¹⁷⁶. Les fils sont chauffés par effet Joule en faisant passer un courant au travers du fil de platine. La conversion ampère-température dépend, entre autres, de la géométrie du fil, par conséquent, chaque fil doit être calibré au préalable.

Les fils sont calibrés à l'aide de plusieurs produits ayant des températures de fusion connues. Les composés utilisés lors de cette étude sont reportés dans le **Tableau 2.7**.

Tableau 2.7 Composés utilisés pour la calibration des fils du micro-four ainsi que leur température de fusion.

Composé	Température de fusion (°C)
KNO ₃	337
Ba(NO ₃) ₂	592
Li ₂ CO ₃	723
NaCl	801
K ₂ SO ₄	1069
Li ₂ SiO ₃	1204
CaMgSi ₂ O ₃	1391
CaSiO ₃	1544

Chaque point de calibration est répété 4 fois. Les points obtenus sont ensuite modélisés à l'aide d'un polynôme d'ordre 2, un exemple est donné sur la Figure 2.29.

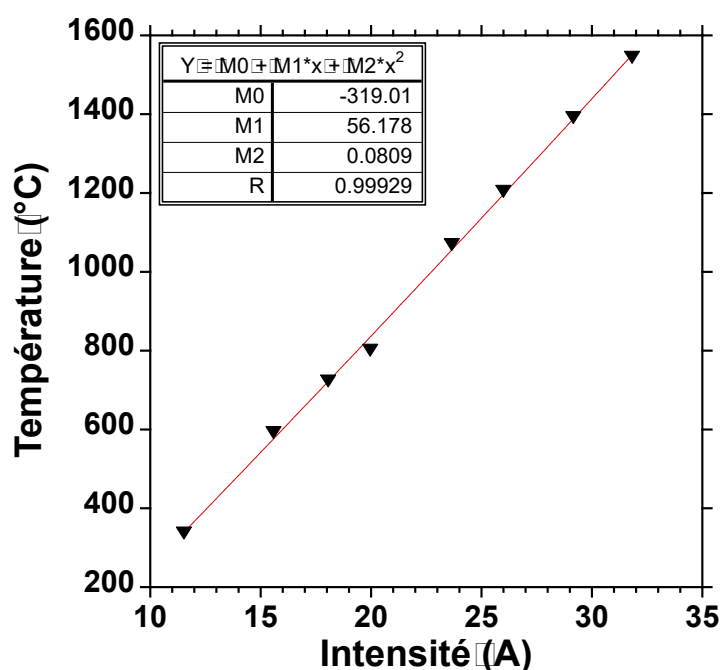


Figure 2.29 : Exemple de calibration Ampère-Température réalisée sur un fil.

2.6. Spectroscopie d'absorption des rayons X

La calibration est sensible à d'éventuels courant d'air qui favorisent les échanges thermiques convectifs. Puisque les environnements sur les lignes de lumières ne sont pas identiques et que certaines disposent de ventilations puissantes, l'incertitude sur la température est estimée à $\pm 20^\circ\text{C}$.

2.6.9.B. Stabilité de l'échantillon

L'une des difficultés de la détermination du redox *in situ* est la stabilité de l'échantillon au cours de la mesure. En effet, un des principes de la normalisation des spectres XANES est que l'échantillon sondé ne change pas au cours de l'acquisition.

Puisque les mesures ont lieu dans un liquide, il est probable que la zone sondée par le faisceau de rayons X ne soit pas la même tout au long du spectre. C'est notamment le cas pour des échantillons générant des bulles à haute température. La [Figure 2.30](#) ci-dessous montre un spectre XANES au seuil K de l'étain mesuré à 1500°C . Les irrégularités du post-seuil sont dues à des bulles. Lorsque des bulles entrent dans la zone sondée par les rayons X, l'absorbance diminue, lorsque ces mêmes bulles quittent la zone sondée par les rayons X, l'absorbance augmente. Si ce phénomène permet de savoir si des hétérogénéités comme des bulles ou des cristaux sont présents dans le verre, elles sont handicapantes pour la normalisation de l'échantillon.

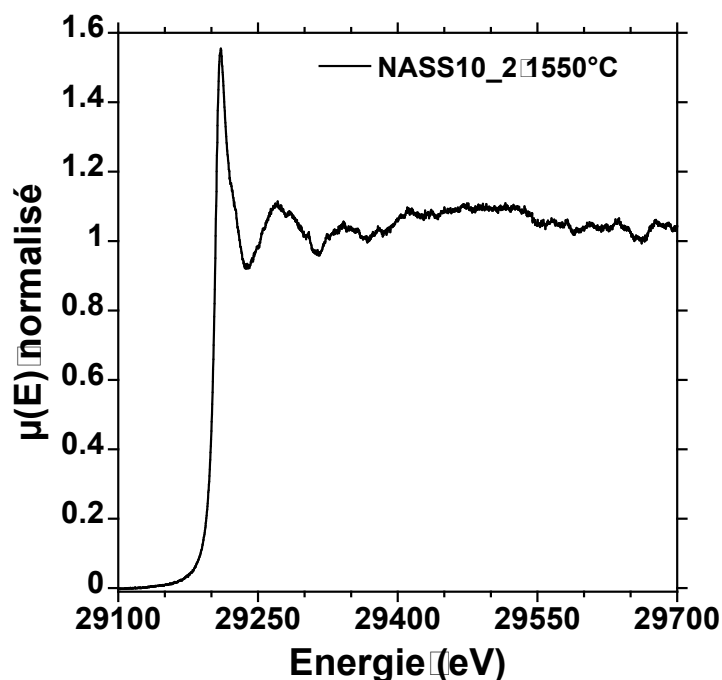


Figure 2.30 : Spectre XANES normalisé au seuil K de Sn de l'échantillon NASS10_2 mesuré à 1550°C sur la ligne SAMBA.

Dans le cadre de la ligne DiffAbs, le temps d'acquisition d'un spectre est de l'ordre de 20 minutes. Ce temps est trop important pour faire l'approximation que la position de l'échantillon n'évolue pas au cours de la mesure ou que la position des bulles est fixe. On observe alors une perte de coups au cours du temps qui se traduit par une perte d'intensité de fluorescence ([Figure 2.31](#)).

2.6. Spectroscopie d'absorption des rayons X

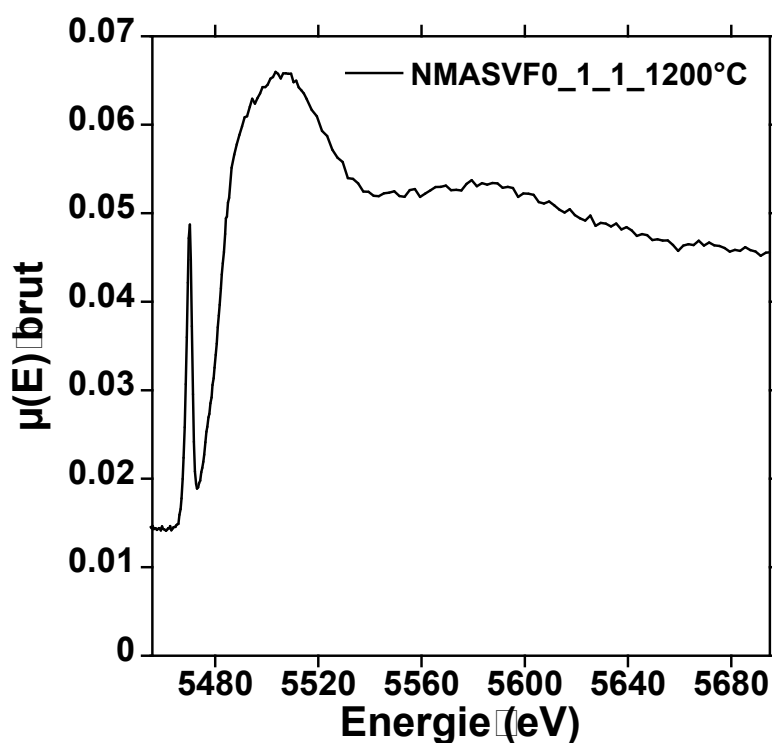


Figure 2.31 : Spectre XANES normalisé au seuil K de V de l'échantillon NMA SVF0_1_1 mesuré à 1200°C sur la ligne DiffAbs.

Cette perte d'intensité est très handicapante puisqu'elle agit directement sur la normalisation des spectres XANES. Or, comme expliquée à la section 2.6.6, la détermination redox du vanadium repose sur l'intensité du pré-seuil par rapport à celle du post-seuil. La perte d'intensité empêche une normalisation fiable et rend la détermination du redox de V en température délicate.

Chapitre 3 : Comportement des éléments seuls.

3.0. Avant-propos

Avant d'étudier les interactions entre éléments multivalents, il convient de s'intéresser au comportement des éléments pris individuellement dans le verre. L'objectif est de déterminer leur état d'oxydation à température ambiante ainsi que leur dépendance vis-à-vis des conditions de synthèse. L'étude de leur comportement à haute température est aussi présentée dans ce chapitre, une attention particulière est portée sur le lien entre le redox à haute température et celui à basse température.

Rappel de nomenclature :

- L'échantillon NAS5 contient 5‰ CeO₂ molaire, dans la matrice NAS0.
- L'échantillon NASF0_10 contient 10‰ FeO molaire, dans la matrice NAS0
- L'échantillon NMAV0_10 contient 10‰ VO₂ molaire, dans la matrice NMA0

La nomenclature complète est présentée à la section 2.1.3.

3.1. Comportement de Ce

L'essentiel des résultats présentés dans cette section ont fait l'objet de deux articles différents^{111,177}

Le **Tableau 3.1** résume les techniques utilisées et les échantillons présentés dans cette section de l'étude.

Tableau 3.1 Liste des échantillons du Tableau 2.2 étudiés dans la section 3.1.

Nom	CeO ₂ (mol‰)	XANES	Voie Humide	Optique	Raman
NAS400	0,4	P	P	P	
NAS2	2	P	P	P	P
NAS5	5	P	P	R	P
NAS10	10	P	P	R	P
NAS13	13	P	P		P
NAS20	20	P		R	P

P : Mesures présentées dans la section.

R : Mesures réalisées mais non présentées.

3.1. Comportement de Ce

3.1.1. Mesures à température ambiante

3.1.1.A. XANES

La mesure à température ambiante de l'état redox de Ce dans les verres est possible par spectroscopie XANES à condition que la cinétique de photo-oxydation soit suffisamment lente par rapport à la durée d'une mesure. Nous avons effectué ces mesures sur trois lignes différentes :

- **ODE**, sur laquelle les temps d'acquisition sont suffisamment courts pour négliger la photo-oxydation ;
- **LUCIA**, sur laquelle un macro-faisceau de 3*3 mm² a permis de diminuer le flux surfacique et ainsi rendre la photo-oxydation lente par rapport aux mesures ;
- **FAME**, sur laquelle le flux surfacique était trop important et le temps d'acquisition trop long pour négliger les effets de photo-oxydation. Seul l'échantillon NAS0.4H2 ne présente pas de trace de photo-oxydation à température ambiante.

Les spectres acquis sur les lignes ODE et LUCIA sont mesurés avec des modes de détection différents. Il est primordial de vérifier que le choix de la ligne de lumière n'influe pas sur la détermination du redox de Ce.

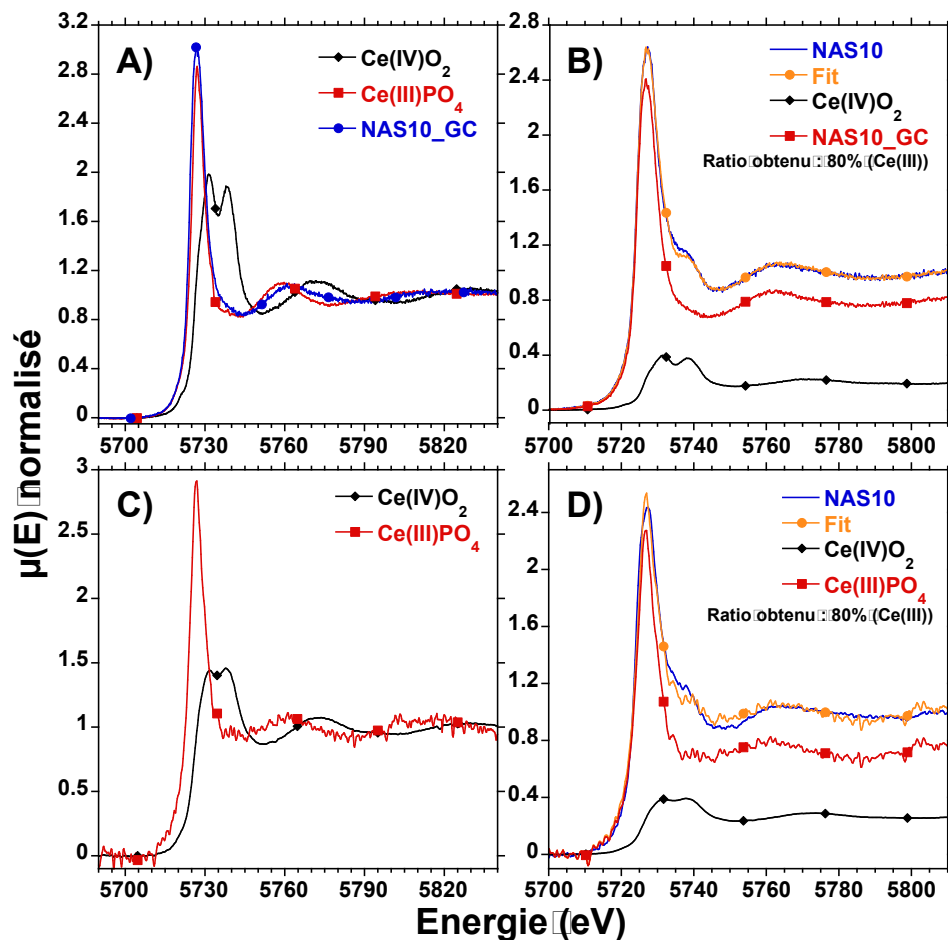


Figure 3.1 : A) Spectres XANES 'flattened' au seuil L₃ de Ce des références mesurées en mode fluorescence sur la ligne LUCIA B) Exemple de combinaison linéaire des références réalisée sur les spectres acquis sur LUCIA. C) Spectres

3.1. Comportement de Ce

XANES 'flattened' au seuil L_3 de Ce des références mesurées en mode transmission sur la ligne ODE. D) Exemple de combinaison linéaire des références réalisée sur les spectres acquis sur ODE.

La *Figure 3.1.A* présente deux références cristallines, Ce(IV)O_2 et Ce(III)PO_4 (monazite) ainsi qu'un verre équilibré en creuset de graphite, NAS10_GC. La similitude entre les spectres des échantillons Ce(III)PO_4 et NAS10_GC confirme la réduction complète de Ce. Cependant, la première oscillation EXAFS est décalée vers les plus hautes énergies. Nous pouvons qualitativement en conclure que l'environnement local de Ce(III) est différent dans NAS10_GC et dans Ce(III)PO_4 . Cette observation est cohérente avec les résultats de Rygel et al.¹⁷⁸ qui obtiennent une coordinence de 7 pour Ce(III) dans des verres silico-phosphates par rapport à la coordinence 9 observée dans la monazite¹⁷⁹.

L'échantillon NAS10_GC sera utilisé comme référence réduite pour traiter les données de LUCIA et Ce(III)PO_4 pour celles de ODE. Il est très difficile d'obtenir un échantillon où Ce est complètement oxydé. Comme discuté à la section 1.2.3., le couple Ce(III)/Ce(IV) dispose d'un potentiel standard très élevé^{48,180} et la limite de solubilité de Ce(IV) est faible dans les verres⁶². Par conséquent, Ce(IV)O_2 sera utilisé comme référence cristalline plutôt qu'un verre partiellement oxydé, ce choix de référence entraîne un écart d'ajustement autour de 5735 eV. En effet, la raie blanche de Ce(IV)O_2 possède deux pics bien distincts, alors que le spectre XANES de l'ion Ce(IV) dans un matériau amorphe présente probablement deux absorptions moins bien définies (voir *Figure 3.1.B*).

En dépit du mode de détection différent utilisé pour les mesures et du choix de la référence réduite utilisée entre ODE et LUCIA, les redox de Ce obtenus sont similaires (**Tableau 3.2**).

3.1.1.B. Spectroscopie d'absorption optique

Pour déterminer l'état d'oxydation de Ce via la spectroscopie d'absorption optique, il est nécessaire de déterminer le coefficient d'extinction molaire d'un des deux états redox (Ce^{3+} dans notre cas).

La configuration électronique de l'ion Ce^{4+} est $4f^0 5d^0$ et, par conséquent, aucune transition optique n'est attendue hormis un transfert de charge oxygène-métal (OMCT). Ces transitions sont généralement très intenses et peu exploitables pour déterminer l'environnement local de l'ion. La configuration électronique de l'ion Ce^{3+} est $4f^1 5d^0$ et, par conséquent, une transition $4f \rightarrow 5d$ est envisageable. Cette transition est autorisée de spin et de symétrie et présente donc un coefficient d'extinction molaire plus important que les transitions $d-d$ des éléments de transitions.

Les absorptions des ions Ce^{3+} et Ce^{4+} se situent dans l'UV^{181,182}; or c'est aussi dans ce domaine que l'on trouve les OMCTs des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} présents dans le verre en tant qu'impuretés¹¹⁶. Il est alors nécessaire de soustraire les absorptions des ions Fe pour déterminer avec précision celle des ions Ce.

3.1. Comportement de Ce

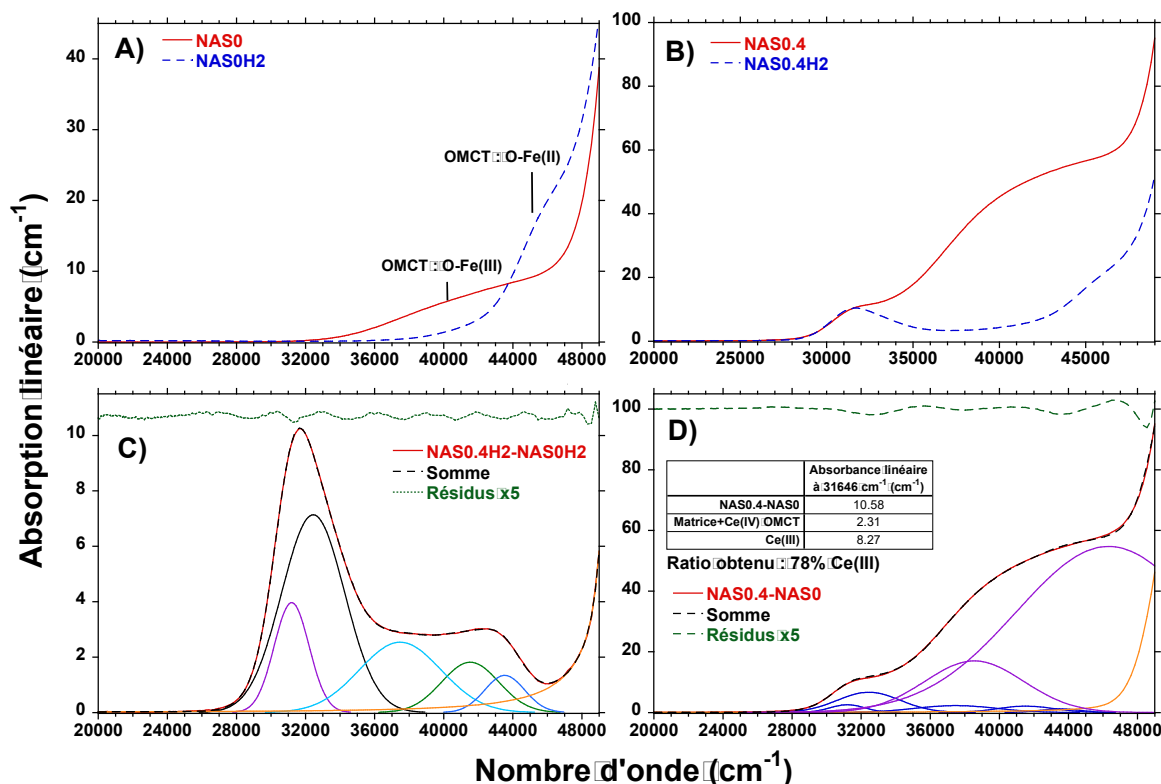


Figure 3.2 : A) Spectre d'absorption optique du verre NAS0 équilibré sous air (courbe rouge) et sous atmosphère réductrice (courbe bleue). Les contributions des OMCTs de Fe sont mises en lumière. B). Spectre d'absorption optique du verre NAS0.4 équilibré sous air (courbe rouge) et sous atmosphère réductrice (courbe bleue). C) Décomposition du spectre d'absorption optique du verre NAS0.4H2 après soustraction de l'absorption du verre non dopé NAS0H2. Le résidu (courbe verte pointillée) est multiplié par 5 pour plus de clarté. L'absorption de la matrice vitreuse est aussi représentée (courbe orange). D) Décomposition du spectre d'absorption optique du verre NAS0.4 après soustraction de l'absorption du verre non dopé NAS0. Les bandes d'absorption de Ce(III) sont représentées en bleu, celles de Ce(IV) en violet et celle de la matrice vitreuse en orange. Une ligne de base a été soustraite à tous les spectres pour prendre en compte la réflexion.

La présence de bandes associées aux OMCTs du fer sur la [Figure 3.2.A](#) montre que l'échantillon NAS0 est légèrement contaminé par Fe (<50 wt ppm FeO ; voir **Tableau 2.4**). Toutefois, les absorptions OMCTs étant très intenses, même une faible quantité de Fe donnera lieu à une absorption non négligeable. Cette observation est d'autant plus importante que les OMCTs de Fe³⁺ et de Fe²⁺ n'ont pas la même énergie¹⁸³. Pour s'affranchir correctement de l'absorption des ions Fe, il est nécessaire de soustraire le spectre de l'échantillon NAS0 synthétisé dans les mêmes conditions (sous air ou sous Ar/H₂) au spectre du verre contenant Ce.

Lors de la réduction de l'échantillon NAS0.4 vers NAS0.4H2, l'absorption des OMCTs de Ce⁴⁺ dans la gamme 35 000-45 000 cm⁻¹ diminue. En revanche, l'absorption autour de 32 000 cm⁻¹ reste constante. Cette observation indique que Ce³⁺ et Ce⁴⁺ contribuent à l'absorption dans cette région du spectre. Il est par conséquent essentiel de correctement modéliser les absorptions de Ce³⁺ sur un verre entièrement réduit avant de décomposer le spectre d'un échantillon contenant les deux valences.

3.1. Comportement de Ce

Comme montré sur son spectre XANES (*Figure 3.3*), l'échantillon NAS0.4H2 est entièrement réduit (à la photo-oxydation près). Par conséquent, l'absorption à $31\,646\text{ cm}^{-1}$ est uniquement due à Ce^{3+} . Puisque les orbitales $5d$ sont séparées en cinq niveaux distincts en l'absence de symétrie particulière, cinq transitions $4f$ - $5d$ différentes sont attendues¹⁰⁴.

La *Figure 3.2.B* présente la décomposition du spectre d'absorption optique de l'échantillon NAS0.4H2. Cinq gaussiennes sont utilisées pour décomposer le signal. Une fonction pseudo-Voigt a été utilisée pour modéliser l'absorption de la matrice vitreuse. En effet, les spectres saturent avant le maximum d'absorption de la matrice, ainsi seule une montée abrupte à haut nombre d'onde est visible sur le spectre. Cette montée est mieux modélisée par une fonction plus abrupte qu'une gaussienne comme une pseudo-Voigt. Le maximum d'absorption se situe à $31\,646\text{ cm}^{-1}$. Il est possible de déterminer le coefficient d'extinction molaire en utilisant la composition du verre déterminée à la microsonde électronique ainsi que la densité présentée dans Donatini et al.¹¹¹ (la densité de NAS0.4 est considérée comme égale à celle de NAS0). Le coefficient d'extinction molaire de Ce(III) déterminé de cette manière est de $713 \pm 30\text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, ce qui est en accord avec les valeurs obtenues dans la littérature^{104,184}.

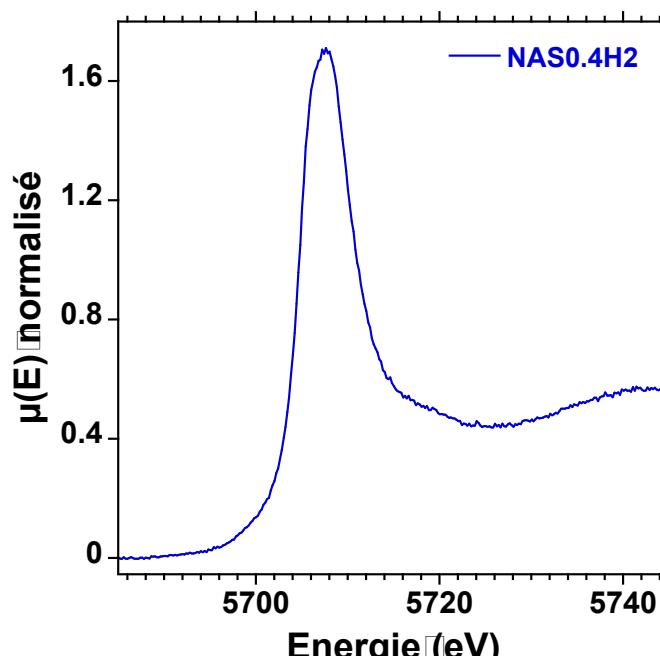


Figure 3.3 : Spectre XANES 'flattened' au seuil L_3 de Ce de l'échantillon NAS0.4H2 mesuré sur FAME. Ce spectre sert de référence réduite pour les combinaisons linéaires réalisées sur FAME.

Pour déterminer le rapport redox dans le cadre de l'échantillon NAS0.4, il est nécessaire de distinguer l'absorption due à Ce^{3+} de celle due à Ce^{4+} . Les bandes utilisées pour la décomposition du spectre de NAS0.4H2 ont été reportées sur le spectre de NAS0.4. Deux autres gaussiennes ont été rajoutées pour modéliser l'OMCT de Ce^{4+} . L'utilisation de deux gaussiennes, bien que commune dans la littérature¹⁸⁴, sous-entend qu'il existe deux distributions de distances Ce(IV)-O dans le verre, soit sous la forme de deux sites distincts pour Ce(IV) soit d'un site fortement distordu.

L'état redox obtenu pour l'échantillon NAS0.4 est de $78 \pm 5\% \text{ Ce}^{3+}$. L'une des limitations de cette méthode de détermination réside dans la prise en compte des absorptions des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} . En effet, puisque les teneurs en Fe des échantillons NAS0 et NAS0.4 ne sont pas les mêmes ($<50\text{ ppm}$ et 150 ppm molaires respectivement (**Tableau 2.4**), la soustraction des spectres ne permet d'éliminer totalement les contributions du fer qui impactent la détermination du redox. L'utilisation de la spectroscopie d'absorption optique pour déterminer le redox de Ce

3.1. Comportement de Ce

n'est applicable qu'aux échantillons ne contenant pas ou très peu de Fe (<50 ppm). Cette technique semble très prometteuse pour l'étude de Ce dans des verres de silice codopés avec d'autres terres rares¹⁸⁵⁻¹⁸⁷, car ces compositions ne contiennent pas de Fe.

3.1.1.C. Comparaison des techniques

Le **Tableau 3.2** ci-dessous présente l'état redox de Ce dans la matrice NAS0 en fonction de la teneur en CeO₂ ajoutée au verre et de la méthode de détermination utilisée.

Tableau 3.2 État redox à température ambiante de la série NASx mesuré avec différentes techniques.

Sample	%Ce(III)			
	XANES (LUCIA)	XANES (ODE)	Voie humide	Spectroscopie d'absorption optique
NAS0.4	93±3		84±2	78±5
NAS2	79±3		82±2	64±5
NAS5	79±3		83±2	
NAS10	80±3	80±3	79±2	
NAS13	79±3	78±3	82±2	
NAS20		81±3		

Comme discuté dans la section 3.1.1.A, les résultats obtenus sur les lignes LUCIA et ODE sont similaires ; la ligne LUCIA permet néanmoins de mesurer des échantillons avec de plus faibles concentrations en CeO₂ puisque la mesure est effectuée en mode fluorescence. Pour la suite de cette partie, nous prendrons si possible les valeurs mesurées sur LUCIA pour l'état d'oxydation à l'ambiante.

Les mesures réalisées en voie humide sont en accord avec celles faites en spectroscopie XANES. Nous pouvons donc conclure que le protocole de dissolution de l'échantillon ne change pas l'état d'oxydation de Ce. Cette observation confirme une hypothèse importante régulièrement faite en voie humide.

À cause des coefficients d'extinction molaires importants pour les ions Ce³⁺ et Ce⁴⁺, seuls les échantillons contenant les plus basses teneurs en Ce ont pu être mesurés en spectroscopie d'absorption optique. Les résultats obtenus par cette méthode, bien que qualitativement proches, sont différents de ceux obtenus par spectroscopie XANES ou par voie humide. Cela peut être dû à l'impact de la contamination de Fe sur les spectres optiques qui biaise la détermination de l'état redox.

Comme discuté à la section 1.2.2.F., la teneur en élément multivalent peut influencer les coefficients d'activité des ions Ce³⁺ et Ce⁴⁺. Les résultats présentés dans le **Tableau 3.2** montrent que, sur la gamme de 2‰ à 20‰, le redox de Ce est d'environ 80 % réduit et est indépendant de sa concentration. Le redox de l'échantillon NAS0.4 suit la même tendance en voie humide, mais apparaît comme plus réduit en spectroscopie XANES. En considérant que les mesures de XANES sont justes, deux hypothèses peuvent justifier l'écart de redox entre NAS0.4 et NAS2. La première est l'influence de la concentration totale en Ce, les coefficients d'activités des ions Ce dévierait de la loi de Henry pour une concentration comprise entre 0.4‰ et 2‰ (section 1.2.2.F.). Aucun résultat ne permet d'infirmer ou

3.1. Comportement de Ce

de confirmer cette hypothèse. La seconde hypothèse est celle d'une réaction entre Fe et Ce. En effet, à une concentration aussi basse de Ce, la teneur en Fe introduite par contamination n'est plus négligeable. L'interaction croisée entre Ce et Fe fait l'objet de la section 4.1

3.1.2. Mesure du redox en fonction de la température

3.1.2.A. Spectres XANES obtenus sur ODE et FAME

Afin de comprendre l'état d'oxydation observé à température ambiante, il est nécessaire de mesurer l'état d'équilibre à différentes températures.

Pour ce faire, les échantillons ont été refondus dans le micro-four décrit à la section 2.6.9.A. Grâce à la faible quantité d'échantillons nécessaire à ce genre de mesure, les temps nécessaires pour atteindre les équilibres sont relativement courts, variant de 2h à 900°C à moins de 5 minutes à 1500°C. Aucune mesure n'a pu être acquise pour des températures comprises entre 1100 et 1300°C à cause de la cristallisation de CeO₂. Une légère cristallisation de surface est suspectée à 1000 et 1100°C, néanmoins l'acquisition du spectre XANES en transmission permet de rendre moins importants les effets de surface. Aucune oxydation lente n'a été observée à ces température ce qui indique que la cristallisation de CeO₂ en surface est trop faible pour influencer le redox total de l'échantillon.

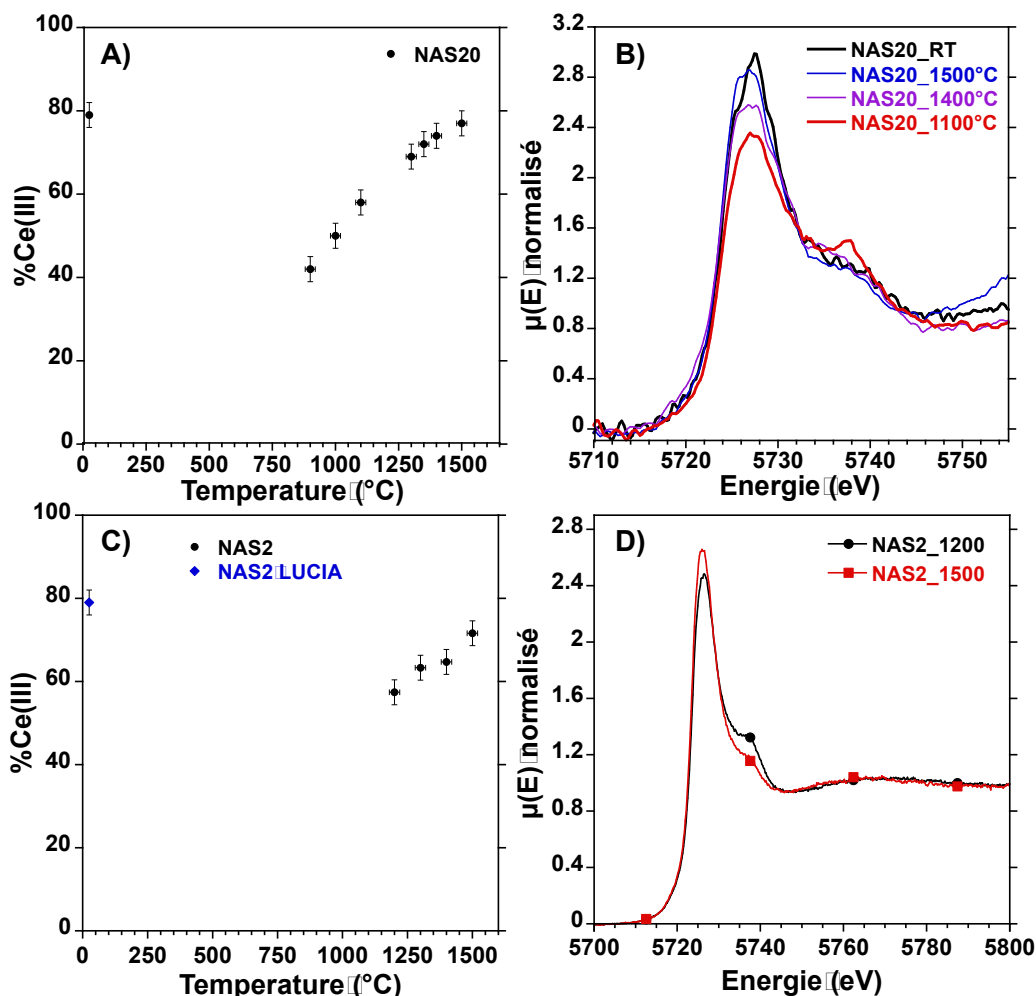


Figure 3.4 : A) Évolution du redox de Ce dans NAS20 mesuré sur ODE en fonction de la température d'équilibre. B) Spectres XANES 'flattened'

3.1. Comportement de Ce

correspondants. Le spectre à température ambiante est donné pour l'échantillon dans le fil chauffant après la trempe. C) Évolution du redox de Ce mesuré sur FAME en fonction de la température d'équilibre. Le redox mesuré à température ambiante sur LUCIA est aussi représenté. D) Spectres XANES 'flattened' correspondants.

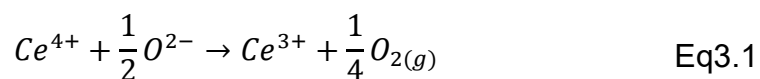
Les spectres XANES sur la [Figure 3.4.A](#) montrent une réduction progressive de Ce lors d'une augmentation de température. Une observation similaire peut être faite sur les mesures sur FAME, bien que le nombre de mesures réalisées soit plus faible. Cette réduction n'est pas linéaire et suit une fonction sigmoïde.

Il est important de noter que les valeurs obtenues *in situ* sur les lignes ODE et FAME sont légèrement différentes, les redox obtenus sur FAME sont plus oxydés de 6-8% environ que ceux obtenus sur ODE ou LUCIA. Il apparaît que cette différence provient du choix de la référence réduite utilisée (Ce(III)PO₄ pour ODE, NAS10_GC pour LUCIA et NAS0.4H2 pour FAME, voir [Figure 3.3](#)). En effet, utiliser la référence acquise sur LUCIA pour traiter les spectres acquis sur FAME permet d'obtenir des valeurs similaires à celles obtenues sur ODE ou LUCIA. Cependant, nous avons décidé d'utiliser les références acquises sur leurs lignes respectives plutôt que de comparer des spectres venant de lignes différentes. Ainsi, nous utiliserons les valeurs de ODE, comparables à celles faites à température ambiante, pour décrire le comportement de Ce en température. Les mesures faites sur FAME ne seront utilisées que qualitativement ici, mais seront détaillées à la section 4.1 notamment. La similitude entre la valeur mesurée à température ambiante et les valeurs à haute température sera discutée à la section 3.1.3.

3.1.2.B. Modélisation Thermodynamique

La représentation de l'évolution du redox en fonction de la température présentée sur les [Figure 3.4.A](#) et C permet une bonne visualisation des amplitudes de changement redox au cours d'une montée en température. Mais cette représentation n'est pas la plus adaptée pour remonter à des grandeurs thermodynamiques.

En considérant la réaction de réduction suivante :



on peut obtenir l'équation suivante (le développement mathématique complet est présenté à la section 1.2)

$$\log\left(\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}\right) = -\frac{\Delta_r H}{2,303RT} - C \quad \text{Eq3.2}$$

avec $\Delta_r H$, l'enthalpie de réduction en kJ.mol⁻¹, R la constante des gaz parfaits en l.mol⁻¹.K⁻¹, T la température en K et C , une constante vis-à-vis de la température en J.mol⁻¹.K⁻¹.

3.1. Comportement de Ce

Cette constante C regroupe l'influence de l'atmosphère, de la composition du verre, le rapport du coefficient d'activité ainsi que de l'entropie de réduction $\Delta_r S$. Exception faite de la fugacité d'oxygène (ici égale à 0,21 atm), le reste des paramètres est difficilement mesurable. On peut donc réécrire l'équation 3.2 de la manière suivante :

$$\log\left(\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}\right) = -\frac{\Delta_r H}{2,303RT} - \frac{1}{4}\log(f_{O_{2(g)}}) - \Delta_r S_{apparent} \quad \text{Eq3.3}$$

avec $\Delta_r S_{apparent}$ une grandeur homogène à une entropie de réduction, mais qui prend en compte la composition du verre ainsi que le rapport des coefficients d'activité. Mesurer cette entropie apparente permet de comparer différents couples redox entre eux.

L'équation 3.3 montre que le rapport redox suit une fonction linéaire en fonction de l'inverse de la température. En effectuant une régression linéaire, il est possible de déterminer l'enthalpie de réduction à partir de la pente et l'entropie apparente de réduction à partir de l'ordonnée à l'origine.

La *Figure 3.5* ci-dessous présente cette régression linéaire et la compare au modèle de Pinet et al.⁵⁵ Le modèle de Pinet a été développé pour des verres silicatés et borosilicatés avec des basicités optiques comprises entre 0,52 et 0,65. Le modèle a été mis au point par des mesures de voltampérométrie *in situ* pour des températures comprises entre 900 et 1250°C. Les températures d'équilibres étudiées ici ne rentrent pas dans la gamme d'utilisation du modèle. De plus, la matrice NAS est un verre aluminosilicaté qui ne fait pas partie de la gamme de composition couverte par les modèles. Les hautes températures et la différence de composition peuvent expliquer les écarts entre nos mesures et les valeurs prédites par le modèle.

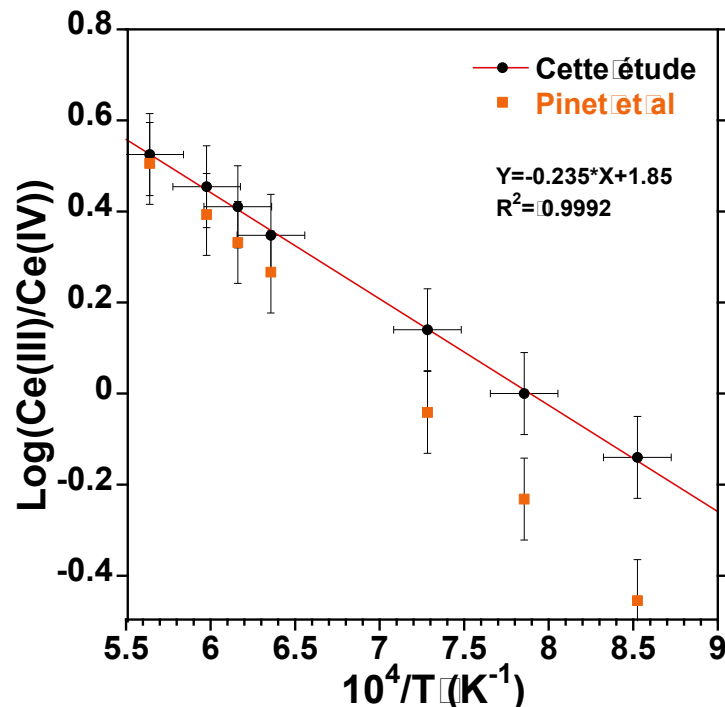


Figure 3.5 : Évolutions du log du rapport redox de Ce en fonction de l'inverse de la température. La droite rouge est une régression linéaire sur les données. Les carrés orange sont calculées à partir de l'étude de Pinet et al.⁵⁵.

3.1. Comportement de Ce

Le coefficient de détermination (R^2) est très proche de 1 ce qui confirme l'expression de l'équation 3.3. Cette observation n'est pas triviale puisqu'elle implique que l'enthalpie de réduction est indépendante de la température sur la gamme étudiée.

Les paramètres thermodynamiques calculés à partir de la régression linéaire ci-dessus sont les suivants :

$$\Delta_r H = 45,0 \pm 0,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

et

$$\Delta_r S_{\text{apparent}} = 39 \pm 0,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Ces valeurs sont proches de celles déterminées par voltampérométrie dans la littérature⁸⁰. Pereira et al.⁸⁰ donnent par exemple $\Delta_r H = 63,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta_r S_{\text{apparent}} = 42 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ en s'appuyant sur le modèle de Pinet⁵⁵. Les valeurs d'enthalpies de réduction variant entre 20 kJ.mol⁻¹ et 200 kJ.mol⁻¹ en fonction des éléments, la différence entre 45 kJ.mol⁻¹ et 64 kJ.mol⁻¹ n'est pas très importante. Par ailleurs, nos mesures coïncident avec celles prédites par le modèle pour les hautes températures (voir [Figure 3.5](#)). Cela montre que, même si les constantes thermodynamiques sont différentes, les valeurs prédites sur la gamme d'intérêt sont identiques. Il est également important de noter que les valeurs de $\Delta_r H$ et de $\Delta_r S_{\text{apparent}}$ sont dépendantes de la composition ce qui peut expliquer cet écart.

3.1.3. Influence d'une trempe sur le redox du cérium

À l'aide de la droite présentée à la [Figure 3.5](#), il est possible de prédire l'état d'équilibre de Ce à différentes températures et notamment à température ambiante. L'état d'oxydation attendu à l'équilibre à température ambiante est de 0% Ce³⁺ contrairement aux 80% observés expérimentalement ([Figure 3.4.A](#)). Il apparaît que l'état d'oxydation de Ce à température ambiante est hors équilibre.

3.1.3.A. Évolution du redox lors du refroidissement de l'échantillon

Pour comprendre d'où provient cet écart à l'équilibre, il est nécessaire de comprendre comment l'état d'oxydation varie lorsque l'on refroidit un échantillon depuis un état d'équilibre haute température.

Pour cela, nous avons équilibré l'échantillon NAS20 à 1500°C dans le micro-four avant de diminuer la température à 620°C ($T_g = 612^\circ\text{C}$). Le changement de température est très rapide (<10 s). Ainsi, nous mesurons l'évolution du redox de l'échantillon à la suite d'un changement de température et non pendant celui-ci.

A l'aide des constantes thermodynamiques déterminées à la section 3.1.2.B., il est possible de prédire l'état d'oxydation à l'équilibre à 620°C qui est de 14% Ce³⁺. Cette valeur est très inférieure aux 75% observés après 4 heures à 620°C. Il apparaît sur la [Figure 3.6.B](#) que l'état d'oxydation haute température est figé lors de la trempe et que le redox mesuré à température ambiante est représentatif d'un état haute température.

3.1. Comportement de Ce

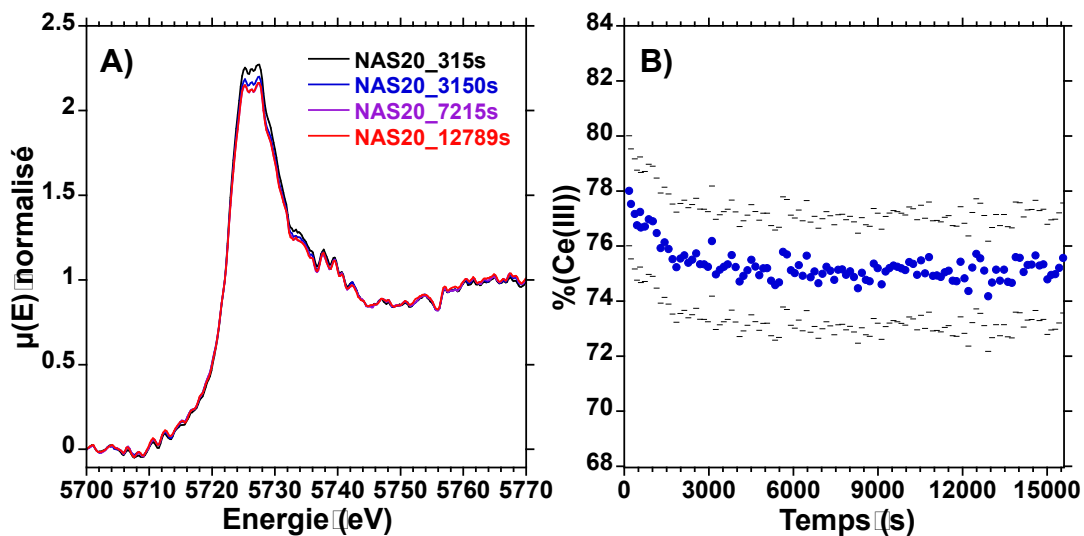


Figure 3.6 A) Spectres XANES 'flattened' au seuil L_3 de Ce en fonction du temps après le changement de température. B) Évolution de l'état redox de Ce en fonction du temps après le changement de température. Seules les extrémités des barres d'erreur sont représentées par souci de clarté.

Puisque, dans le cas de l'échantillon NAS20, Ce est le seul élément multivalent présent à des concentrations supérieures à 50 ppm, le mécanisme de sa réoxydation est nécessairement diffusif. En effet, pour se réoxyder, Ce doit donner un électron à une espèce qui peut l'accepter et seul l'oxygène de l'atmosphère peut remplir ce rôle. Puisque l'échange d'électron en tant que tel est extrêmement rapide, l'étape cinétiquement déterminante est celle de la diffusion de cette espèce pouvant accepter un électron (oxydant).

3.1.3.B. Comparaison avec le modèle diffusif

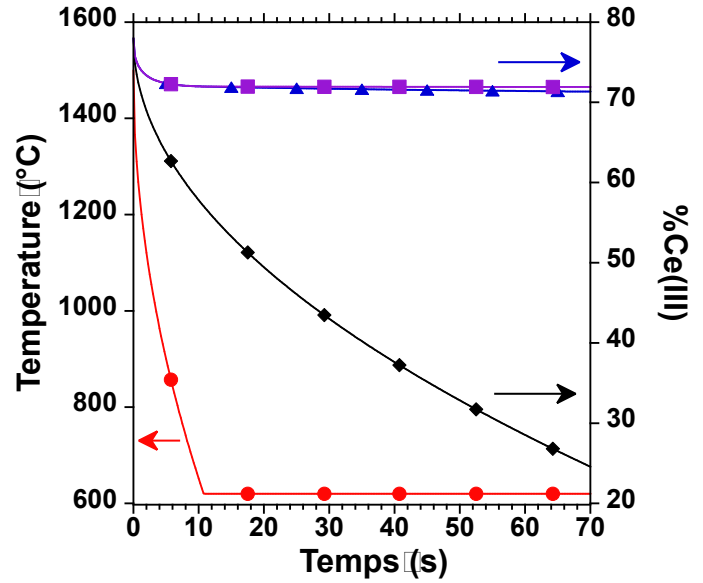
Les phénomènes diffusifs ont été décrits dans le chapitre 1 (voir section 1.3.1).

À la suite des observations faites sur la [Figure 3.6](#), il est intéressant de comparer la vitesse de trempe expérimentale à la cinétique diffusive attendue. La cinétique diffusive est contrôlée par la diffusion de l'oxygène à haute température et par les cations modificateurs aux températures plus basses^{84,92,101}. Ces coefficients de diffusion dépendent principalement de la matrice et non pas de l'élément étudié, il est possible d'utiliser ceux mesurés sur des verres contenant du fer et de les appliquer à notre étude. Les modèles présentés sur la [Figure 3.7](#) utilisent les valeurs obtenues par Magnien et al.⁹².

Les verres que nous étudions sont plus visqueux à haute température que ceux de Magnien et al. Par conséquent, les vitesses d'oxydation diffusive présentées sur la [Figure 3.7](#) sont surestimées par rapport à celles de notre système.

3.1. Comportement de Ce

Figure 3.7 Modélisation de l'évolution de la température de l'échantillon lors d'un refroidissement de 1500°C à 620°C (cercles rouges). Modélisation de l'évolution du redox en utilisant un coefficient de diffusion constant (diamants noirs), un coefficient de diffusion qui suit une loi d'Arrhenius avec la température (triangles bleus) ou un coefficient de diffusion qui suit une loi d'Arrhenius à haute température, mais qui a une autre valeur près de T_g ($D=1 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) (carrés violets).



Les processus limités par la diffusion sont linéaires en fonction de la racine carrée du temps¹⁸⁸, avec l'équation 3.4 ci-dessous reliant le temps t , le coefficient de diffusion D et l'épaisseur du verre affecté par le rééquilibrage diffusif d :

$$d = \sqrt{4 * D * t} \quad \text{Eq3.4}$$

Puisque les mesures sur ODE sont réalisées en transmission, le redox mesuré est le redox moyen de l'échantillon. Nous mesurons alors le redox de la couche de surface d'épaisseur d affectée par la diffusion, mais aussi le verre dont le redox est celui de l'équilibre à 1500°C et qui n'a pas encore été affecté par la diffusion.

L'état d'équilibre à 1500°C a été déterminé comme égal à 78% Ce^{3+} par spectroscopie XANES *in situ* (voir section 3.1.2.A). Le redox à l'équilibre à 620°C est de 14% Ce^{3+} d'après les paramètres thermodynamiques déterminés à la section 3.1.3.A. En notant L l'épaisseur totale de l'échantillon (et donc $L-d$ l'épaisseur de l'échantillon qui n'a pas été affecté par la diffusion) on obtient l'équation 3.5 reliant le redox théorique mesuré et la profondeur affectée par la diffusion.

$$\frac{[\text{Ce(III)}]}{[\text{Ce(tot)}]} = \frac{0,78 * (L - d) + 0,14 * d}{L} \quad \text{Eq3.5}$$

En utilisant l'équation 3.4, il est possible de relier le rapport redox théorique au temps avec, pour seuls paramètres, l'épaisseur totale et le coefficient de diffusion.

$$\frac{[\text{Ce(III)}]}{[\text{Ce(tot)}]} = \frac{0,78 * (L - \sqrt{4 * D * t}) + 0,14 * \sqrt{4 * D * t}}{L} \quad \text{Eq3.6}$$

Dans le cadre des expériences réalisées dans le micro-four chauffant, l'épaisseur est estimée à 300 μm . Il reste alors à estimer la valeur du coefficient de diffusion pour modéliser l'influence de la diffusion sur l'évolution du rapport redox de Ce.

Un premier modèle grossier pour la valeur du coefficient de diffusion est de choisir une valeur constante égale à $1,1 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur est celle

3.1. Comportement de Ce

déterminée par Magnien et al.⁹² à 1500°C. Ce modèle sous-estime grandement le temps requis pour atteindre l'équilibre et le rend comparable au temps requis pour tremper l'échantillon. En effet, l'échantillon atteint l'équilibre prédit de 14% Ce³⁺ après une centaine de secondes (*Figure 3.7* courbe noire).

Il est aussi possible de modéliser le coefficient de diffusion pour une loi d'Arrhenius (voir l'étude de Magnien et al.⁹² pour les valeurs utilisées). Dans ce scénario, l'état d'oxydation de Ce change de 78% Ce³⁺ à 73% Ce³⁺ au cours du changement de température. De plus, l'état d'oxydation après 15 000s est toujours de 65% Ce³⁺ (voir *Figure 3.7* triangles bleus). Le redox d'équilibre est uniquement atteint après 236h.

Cependant, une hypothèse de ce second modèle est que les processus diffusifs qui ont lieu à haute température et près de T_g sont les mêmes et peuvent être modélisés par une seule loi d'Arrhenius. Cette hypothèse n'est probablement pas valide sur une aussi grande gamme de température puisque la nature des espèces diffusives change en fonction de la température^{84,92,101}. Par conséquent le coefficient de diffusion à haute température et celui près de T_g ne suivent pas la même loi.

Un troisième modèle est donc présenté sur la *Figure 3.7* (carrés violets) où le coefficient de diffusion à haute température suit la même loi d'Arrhenius que le modèle précédent, mais le coefficient de diffusion à 620°C est pris égal à 1x10⁻¹⁵ m².s⁻¹ (donné par Magnien et al.⁹² à T_g) au lieu de la valeur de 8,8x10⁻¹⁴ m².s⁻¹ qui provient de l'extrapolation de la loi d'Arrhenius à 620°C.

Dans le cas de ce modèle, l'état d'oxydation de Ce varie toujours de 78% Ce³⁺ à 73% Ce³⁺ au cours du changement de température, toutefois, le redox après 15 000s est de 71% Ce³⁺ et l'équilibre est atteint après 870 jours. Ce modèle montre qu'une fois le changement de température effectué, le processus diffusif a lieu sur une échelle de temps très différente de celle de l'expérience présentée sur la *Figure 3.6.B*. Cette différence d'échelle serait encore plus prononcée dans le cadre d'une fusion en creuset où les quantités de verre sont bien plus importantes.

En considérant le troisième modèle présenté plus haut, il apparaît que la diffusion ne peut pas rééquilibrer l'échantillon lors de la trempe. Cette conclusion confirme celle faite sur les *Figure 3.4.A* et *Figure 3.6.B* où l'on observe que le redox à température ambiante est le redox haute température, figé lors de la trempe.

3.1.4. Influence du cérium sur la structure du verre.

Maintenant que les états d'oxydation de Ce à température ambiante, à haute température et lors d'un refroidissement de l'échantillon ont été étudiés, il est intéressant de se demander comment les différents degrés d'oxydation de Ce influencent la structure du verre.

3.1.4.A. Impact de l'ajout de CeO₂ sur le spectre Raman

Lorsque CeO₂ est ajouté au verre NASO en concentration croissante, la principale variation du signal Raman a lieu dans la région 800-1100 cm⁻¹ (*Figure 3.8*). Une contribution autour de 975 cm⁻¹ croît avec l'ajout de CeO₂ et cette contribution est plus visible sur les spectres VH que les spectres VV. Cette observation indique que la vibration à l'origine de cette contribution est moins symétrique que les vibrations des espèces Qⁿ (voir section 2.5). Par ailleurs, on observe un décalage vers les bas nombres d'onde de la région 800-1350 cm⁻¹. Ceci est dû à l'ajout d'un

3.1. Comportement de Ce

ion lourd dans la matrice vitreuse qui change les forces de tous les oscillateurs présents.

Une observation tout à fait analogue peut être faite dans le cadre du verre NMA0, (*Figure 3.9*). Cependant, puisque la décomposition du spectre Raman des verres NMAx est bien plus complexe que celle des verres NASx^{138,189}. L'interprétation se limitera alors à cette analyse qualitative des spectres. Nous pouvons cependant émettre l'hypothèse que les deux systèmes se comportent qualitativement de la même manière.

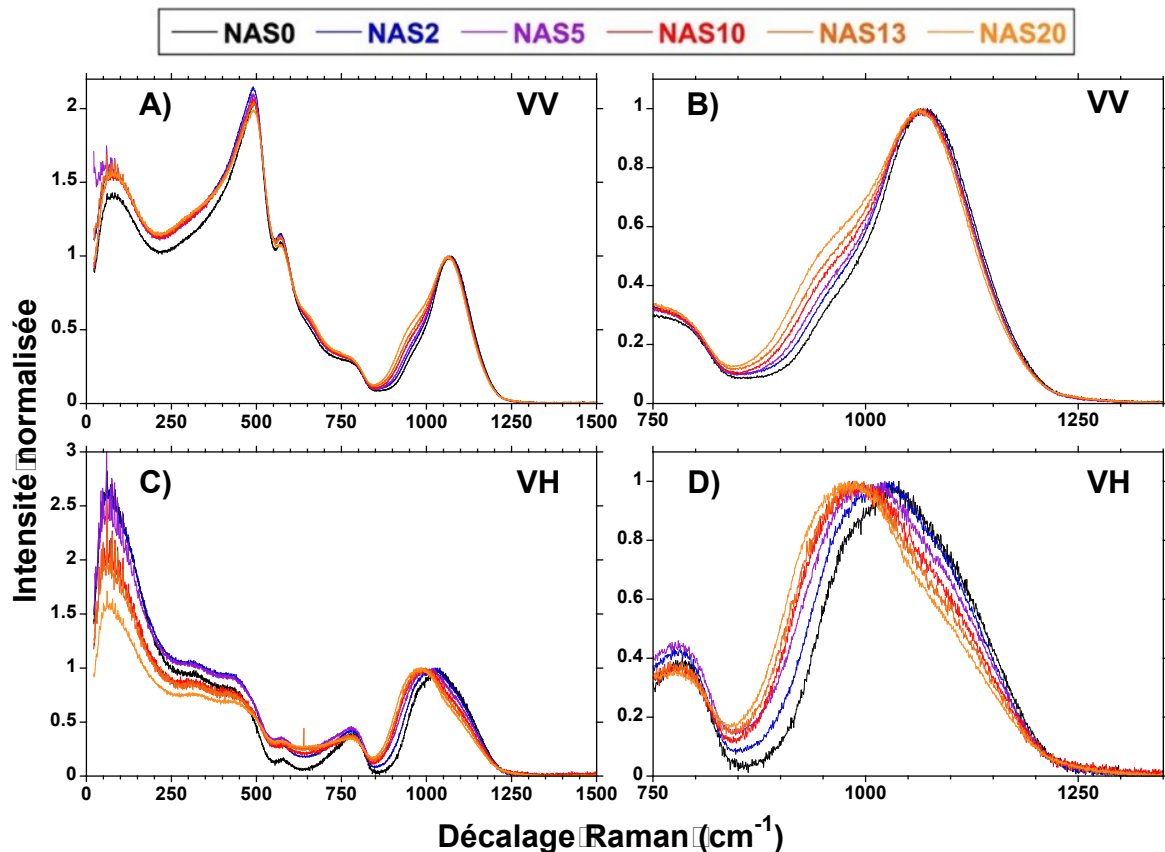


Figure 3.8 : Spectres Raman des verres NASx en polarisation VV A) et VH C). B) et D) sont les régions d'intérêt des spectres tracés en A) et C), respectivement. Tous les spectres sont normalisés tel que leur maximum d'intensité dans la gamme 800-1350 cm^{-1} est égal à 1.

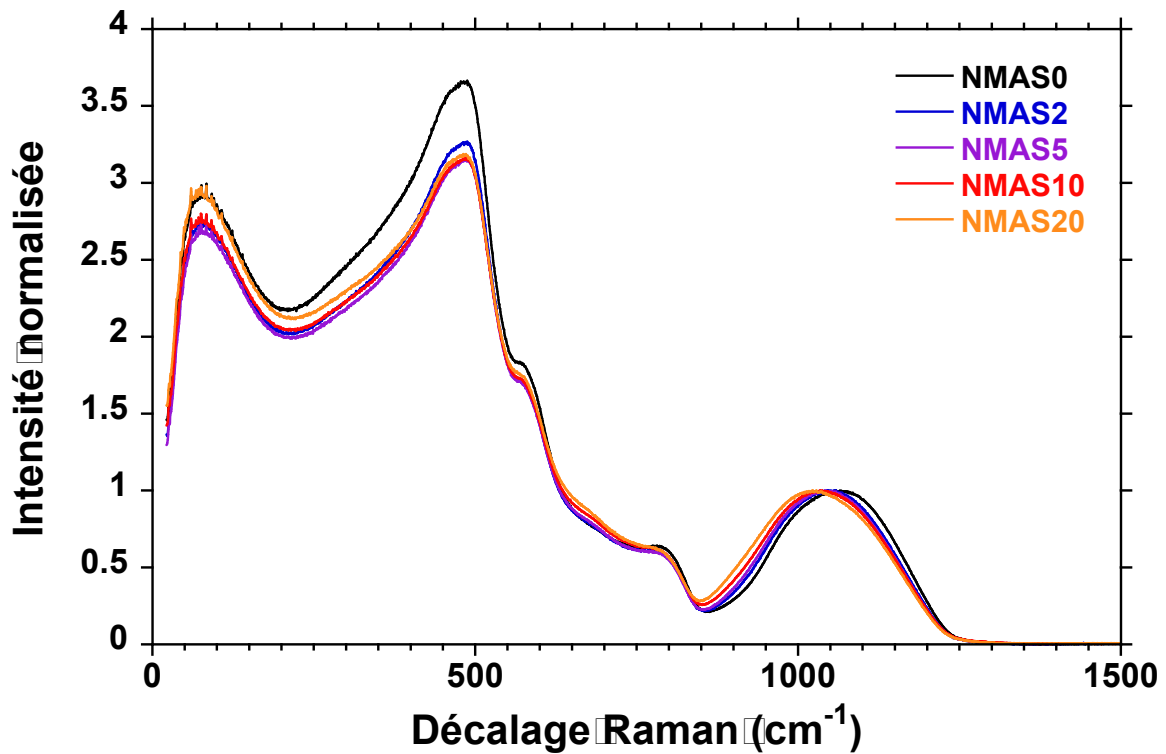


Figure 3.9 : Spectres Raman non polarisés des verres NMASe dopés avec CeO_2 .

3.1.4.B. Décomposition Raman

Afin d'étudier l'impact de CeO_2 sur la structure du verre, il est essentiel de décomposer la région d'intérêt pour faire ressortir les contributions des différentes espèces Q^n . La décomposition du verre non dopé est détaillée dans les sections 2.5.3 et 2.5.4.C ainsi que dans Donatini et al.¹¹¹.

Nous avons vu dans les sections précédentes que le redox de Ce est indépendant de sa teneur sur la gamme 2%-20%. Il est donc possible de traiter, dans un premier temps, les spectres des verres NASx sans nous soucier de l'état d'oxydation de Ce.

3.1. Comportement de Ce

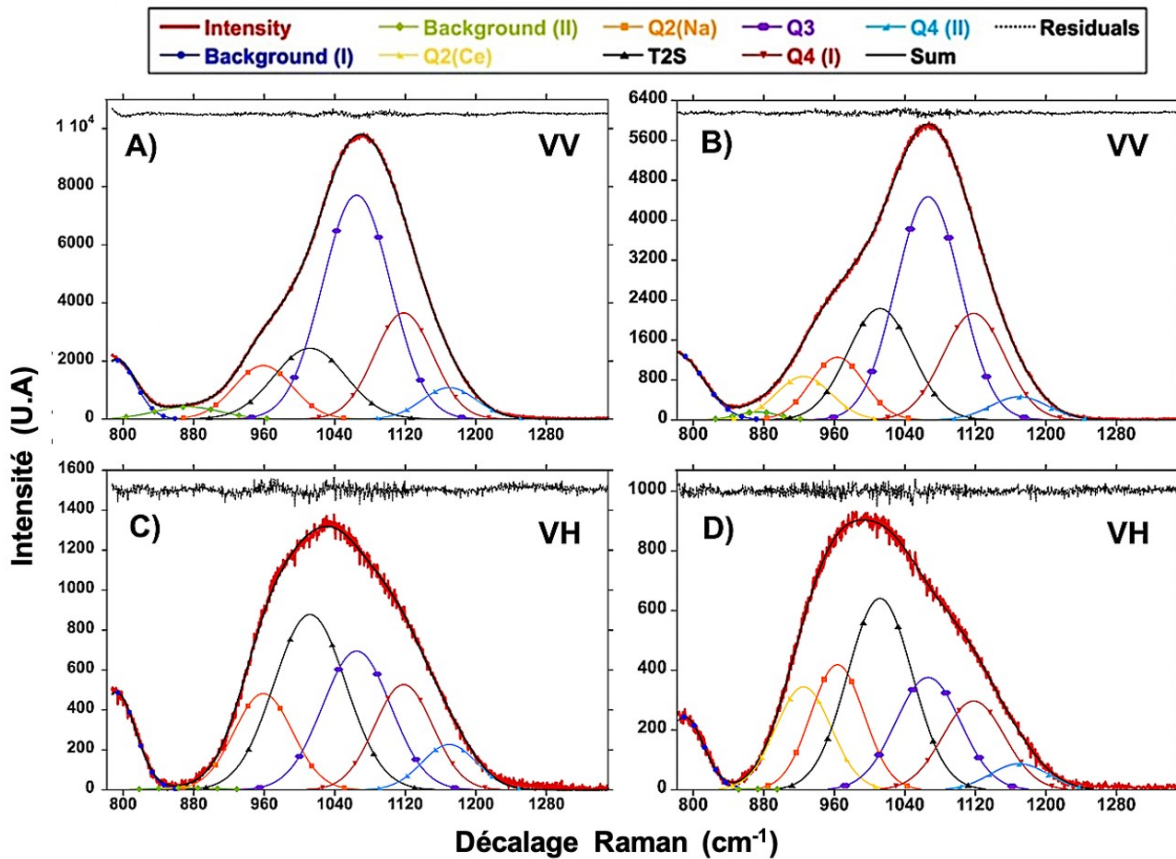


Figure 3.10 : Décomposition A) des spectres VV et C) des spectres VH du verre NAS0. Décomposition B) des spectres VV et D) des spectres VH du verre NAS10. Des décompositions supplémentaires sont données en annexe 4

L'ajout de CeO_2 dans le verre mène à l'ajout d'une nouvelle bande dans la décomposition. Cette bande, dont la position est indépendante de la teneur en CeO_2 ajoutée, est centrée à 925 cm^{-1} . Cette nouvelle contribution est attribuée à la formation d'espèces Q^2 dont la charge des oxygènes non-pontants est au moins partiellement compensée par Ce. Cette contribution est nommée $\text{Q}^2(\text{Ce})$ pour la différencier de la vibration $\text{Q}^2(\text{Na})$. Les rapports de dépolarisation ρ des vibrations $\text{Q}^2(\text{Ce})$ et $\text{Q}^2(\text{Na})$ sont attendus proches du fait de la similitude entre les tétraèdres responsables des deux vibrations. Les rapports de dépolarisation présentés dans le **Tableau 3.3** sont similaires pour les vibrations $\text{Q}^2(\text{Ce})$ et $\text{Q}^2(\text{Na})$ ce qui va dans le sens de l'attribution faite. Les rapports de dépolarisation ρ des vibrations de l'échantillon NAS20 seront étudiés ultérieurement.

La vibration de ces espèces $\text{Q}^2(\text{Ce})$ est décalée vers les bas nombres d'onde par rapport à celles des espèces $\text{Q}^2(\text{Na})$. Ce phénomène peut être expliqué par la force de champ ionique supérieure des ions Ce^{3+} et Ce^{4+} par rapport à Na^+ . En effet, une force de champ ionique plus importante induit une polarisation de la liaison Si-NBO, diminuant la constante de force de la vibration associée et décalant le signal Raman vers les bas nombres d'onde.¹⁹⁰

3.1. Comportement de Ce

Tableau 3.3 Résultats des décompositions Raman des verres NASx.

Bande		NAS0	NAS2	NAS5	NAS10	NAS13	NAS20
Q ² (Ce)	Position (cm ⁻¹)		925,1	925,1	925,1	925,1	925,1
	Aire relative (%) ^a		2,4±0,8	5,1±0,6	6,8±0,6	7,8±0,6	10,5±0,8
	Rapport de dépolarisation (ρ)		0,32	0,35	0,39	0,38	0,60
Q ² (Na)	Position (cm ⁻¹)	958,9	958,9	960,9	963,5	963,5	966,5
	Aire relative (%)	10±0,8	10±0,8	9,2±0,8	10±0,8	10±0,8	10,7±0,8
	Rapport de dépolarisation (ρ)	0,27	0,33	0,34	0,34	0,31	0,49
T _{2s}	Position (cm ⁻¹)	1011,8	1011,8	1011,8	1011,8	1011,8	1011,8
	Aire relative (%)	16±1	19±1	20±1	20±1	21±1	21±1
	Rapport de dépolarisation (ρ)	0,33	0,3	0,31	0,29	0,28	0,45
Q ³	Position (cm ⁻¹)	1064,8	1064,8	1064,8	1066,4	1066,4	1066,4
	Aire relative (%)	49±2	44±2	42±2	41±2	40±2	39±2
	Rapport de dépolarisation (ρ)	0,09	0,10	0,09	0,08	0,07	0,12
Q ⁴ (I)	Position (cm ⁻¹)	1118,1	1118,1	1118,1	1118,1	1118,1	1118,1
	Aire relative (%)	20±1	21±1	21±1	19±1	18±1	16±1
	Rapport de dépolarisation (ρ)	0,14	0,15	0,15	0,14	0,14	0,22
Q ⁴ (II)	Position (cm ⁻¹)	1169,8	1169,8	1169,8	1169,8	1169,8	1169,8
	Aire relative (%)	5,5±0,6	4,4±0,6	3,8±0,8	3,8±0,8	3,6±0,8	3,3±0,8
	Depolarization ratio (ρ)	0,21	0,21	0,18	0,19	0,16	0,28

a) L'aire relative est donnée pour les spectres VV.

De telles contributions ont déjà été observées dans la littérature lors de l'ajout d'ions de terre rare dans un verre silicaté^{190–192}. Ces études décrivent l'apparition d'espèces Q² et Q³ au moins partiellement compensées par les ions de terre rare. Dans le cas de cette étude, seule une contribution Q²(Ce) a pu être isolée de manière convaincante. Cependant, le rapport de dépolarisation de la bande T_{2s} diminue avec l'ajout de Ce tandis que son aire relative augmente (*Figure 3.11*). Cette observation peut être interprétée comme l'apparition d'une faible contribution Q³(Ce) à un nombre d'onde proche de la vibration T_{2s}. Puisqu'une vibration Q³ possède une symétrie A₁, son rapport de dépolarisation est plus faible que celui d'une vibration T_{2s}. Ainsi la superposition d'une vibration A₁ (Q³(Ce)) et F₂ (T_{2s}) aura un rapport de dépolarisation plus faible qu'une vibration F₂ (T_{2s}) seule.

Puisque les positions des bandes Q³ et T_{2s} sont dépendantes de la matrice vitreuse, il a été possible d'identifier la vibration Q³(Ce) dans un verre sodo-calcique (voir section 3.1.4.D). En revanche, la présence d'une éventuelle vibration Q³(Ce) dans la matrice NAS ne sera pas discutée.

L'apparition d'une contribution Q²(Ce) implique la formation de liaison Ce-NBO dans le verre. Dans le cadre de travaux réalisés sur des verres de silice dopés avec des terres rares, il a été montré que l'ajout d'oxygènes non pontants dans un verre de silice augmente grandement la solubilité des ions de terre rare^{193–195}. Ce

3.1. Comportement de Ce

comportement est expliqué par la coordinence importante des ions de terre rare qui nécessite la présence d'oxygène non pontants pour être satisfaite.

L'apparition et l'augmentation de la contribution $Q^2(\text{Ce})$ se font essentiellement au détriment de la vibration Q^3 . Une légère diminution de l'aire relative des vibrations Q^4 est aussi visible. L'ajout de CeO_2 se traduit alors par une dépolymérisation du réseau vitreux. Cet effet a déjà été observé dans le cadre de l'ajout d'autres ions de terre rare^{190,192,196-198}.

Les rapports de dépolérisation des vibrations de l'échantillon NAS20 sont très élevés (**Tableau 3.3**). Cette observation est particulièrement visible dans le cadre de la vibration $Q^2(\text{Ce})$ où ρ atteint 0,6, ce qui est une valeur peu vraisemblable pour une vibration de symétrie A_1 . L'augmentation des rapports de dépolérisation avec l'augmentation de la quantité de CeO_2 ajoutée est attribuée à un phénomène de Raman résonnant. Ce dernier se produit lorsque la longueur d'onde excitatrice est proche d'une transition optique du matériau (voir section 2.5.4.D.). Or, les échantillons présentent une coloration jaune de plus en plus marquée avec l'ajout de CeO_2 ce qui révèle une absorption dans le bleu. Pour les verres contenant les plus fortes teneurs en CeO_2 , les absorptions des ions Ce^{3+} et Ce^{4+} ne sont pas nulles à 488 nm qui est la longueur d'onde excitatrice utilisée. Les phénomènes de Raman résonnant peuvent grandement modifier le rapport de dépolérisation d'une vibration^{119,141}. Les effets de résonance ont tendance à exalter les vibrations qui sont liées aux ions absorbeurs, soit, dans notre cas, la vibration $Q^2(\text{Ce})$. Ceci explique pourquoi les rapports de dépolérisation augmentent grandement entre les échantillons NAS10 et NAS20 et que cette augmentation soit plus marquée pour la vibration $Q^2(\text{Ce})$. Il devrait être possible de s'affranchir de cet effet en effectuant les mesures à une longueur d'onde plus importante, comme 532 nm.

Jusque-là, cette étude en spectroscopie Raman ne s'est pas préoccupée du degré d'oxydation de Ce. Or, la spectroscopie XANES a confirmé que les deux valences étaient présentes dans le verre. D'après les résultats présentés à la section 3.1.3.A., l'état d'oxydation à température ambiante est représentatif de l'état à haute température avant la trempe. En équilibrant des échantillons à différentes températures et atmosphères avant de les tremper, il est possible d'obtenir des verres avec des proportions différentes de Ce^{3+} et de Ce^{4+} . Des mesures Raman sur ces verres permettent de distinguer les contributions des ions Ce^{3+} et Ce^{4+} .

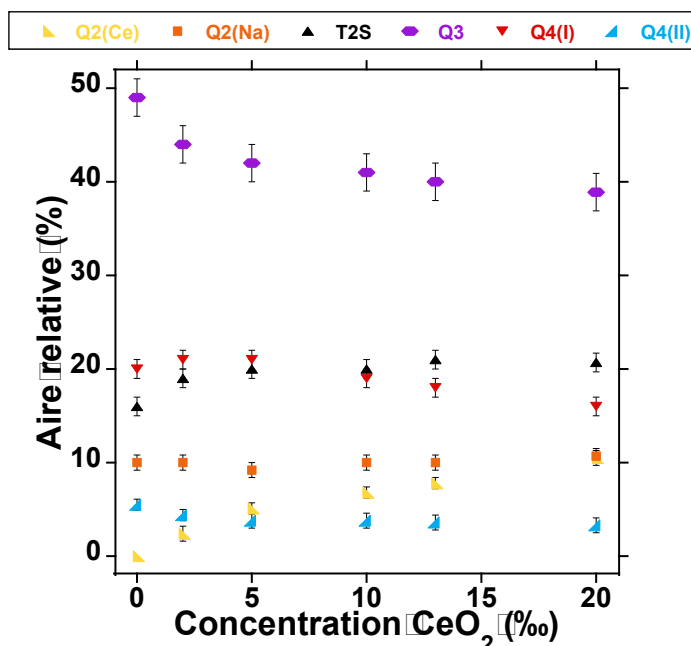


Figure 3.11 Évolution des aires relatives des différentes contributions Raman présentées sur la Figure 3.10 en fonction de la teneur en CeO_2 . Les valeurs sont présentées dans le

3.1. Comportement de Ce

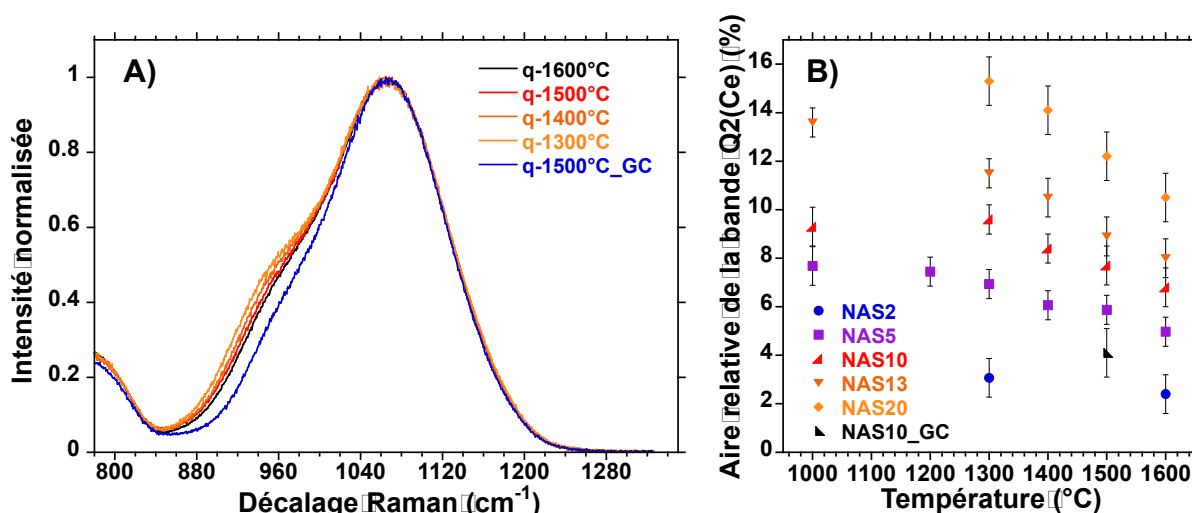


Figure 3.12 : A) Spectres Raman à température ambiante de l'échantillon NAS10 équilibré à différentes températures. Le spectre d'un échantillon équilibré en creuset de graphite est aussi présenté. Les spectres sont normalisés à l'intensité entre 800 et 1350 cm^{-1} . B) Évolution de l'aire relative de la bande $\text{Q}^2(\text{Ce})$ en fonction des conditions d'équilibre du verre.

La [Figure 3.12](#) montre bien que, lorsque la température d'équilibre est augmentée (lorsque l'échantillon est réduit), l'aire relative de la bande $\text{Q}^2(\text{Ce})$ mesurée à température ambiante diminue. Par ailleurs, la bande $\text{Q}^2(\text{Ce})$ est toujours visible dans l'échantillon NAS10_GC qui est complètement réduit ([Figure 3.1.A](#)), cela indique que Ce^{3+} contribue à cette vibration. Puisqu'un changement de redox de 80% Ce^{3+} à 100% Ce^{3+} mène à un doublement de l'aire de la contribution $\text{Q}^2(\text{Ce})$, il est possible de conclure que, même si les deux espèces contribuent à la vibration, Ce^{4+} y contribue davantage. Une explication est que Ce^{3+} préfère former des espèces $\text{Q}^3(\text{Ce})$ et que, lorsqu'il est oxydé en Ce^{4+} , la charge positive additionnelle requiert un oxygène non-pontant supplémentaire ce qui favorise l'apparition d'espèces $\text{Q}^2(\text{Ce})$ (voir section 3.1.4.D.). Cette observation indique que les ions Ce^{3+} et Ce^{4+} occupent des sites différents et que Ce^{4+} a un effet dépolymérisant plus fort sur le réseau que Ce^{3+} .

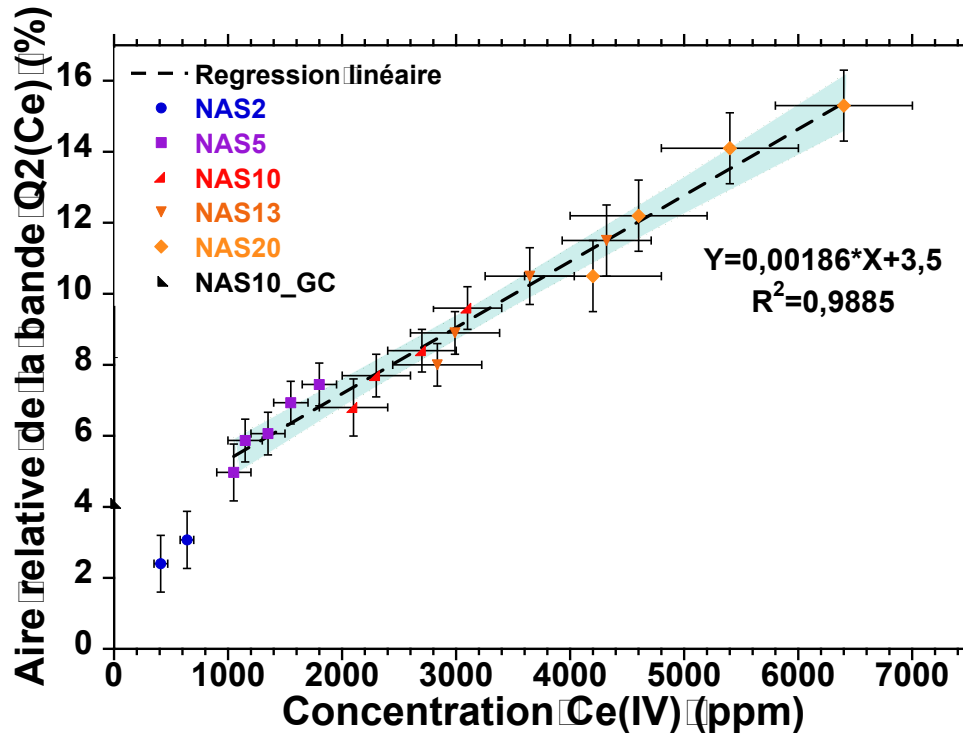
Le fait que les ions Ce^{3+} et Ce^{4+} n'aient pas le même environnement implique que la réaction de réduction s'accompagne aussi d'une réorganisation du réseau d'oxygène. Ce genre de réorganisation requiert bien plus d'énergie qu'un simple transfert électronique et sera plus facilement figé par une trempe rapide qu'un transfert d'électron. Cette observation peut expliquer qu'aucun rééquilibrage du redox, même partiel, n'ait été observé lors de la trempe, alors que les modèles présentés sur la [Figure 3.7](#) prédisent un changement redox d'environ 5% à 10% lors de la trempe. Ces modèles se basent sur le comportement du fer dont le changement redox ne requiert peut-être pas la même réorganisation structurale que Ce. Si le changement redox de Ce s'accompagne bien d'un changement de structure locale, il est possible que cette réorganisation ne puisse se faire lors de la trempe ce qui explique que le redox soit complètement figé comme sur la [Figure 3.6](#).

3.1. Comportement de Ce

3.1.4.C. Calibration redox

La section précédente a mis en lumière l'influence de l'état d'oxydation du cérium sur le spectre Raman de l'échantillon. Il est alors envisageable d'utiliser la spectroscopie Raman pour déterminer l'état d'oxydation de Ce à température ambiante et, d'après les résultats présentés à la section 3.1.3.A., à haute température juste avant la trempe.

Puisque l'état d'oxydation ne change pas au cours de la trempe, il est possible d'utiliser les mesures effectuées en XANES *in situ* (section 3.1.2.) pour convertir la température avant la trempe présentée sur la *Figure 3.12.B* en une concentration en Ce^{4+} . Les résultats de cette conversion sont présentés sur la *Figure 3.13* ci-dessous.



*Figure 3.13 : Évolution de l'aire relative de la bande $Q^2(\text{Ce})$ en fonction de la concentration en Ce^{4+} exprimé en oxyde. Le calcul de la concentration de Ce prend en compte les compositions mesurées par microsonde ainsi que les états d'oxydation mesurés *in situ* par spectroscopie XANES. Chaque symbole correspond à une teneur totale différente en CeO_2 . La régression linéaire est faite sur les échantillons de NAS5 à NAS20. L'intervalle de confiance à 99% de la régression est représenté en bleu.*

Pour des concentrations totales comprises entre 5‰ et 20‰, l'aire relative de la bande $Q^2(\text{Ce})$ suit une loi linéaire par rapport à la concentration d'ion Ce^{4+} .

Les décompositions de l'échantillon NAS2 ne suivent cependant pas la même tendance, même en considérant l'intervalle de confiance. Extrapoler la régression linéaire jusqu'à la teneur en Ce^{4+} de l'échantillon NAS2 équilibré à 1600°C (plus basse concentration de Ce^{4+} pour l'échantillon NAS2) donne une valeur prédite de 4,3% pour l'aire relative de la bande $Q^2(\text{Ce})$. Cette valeur est très proche de celle mesurée pour l'échantillon NAS5 équilibré à 1600°C (de 5,1%). Cependant, malgré les teneurs en Ce^{4+} proches de ces deux échantillons, leurs spectres sont différents (*Figure 3.8*). La différence de comportement entre NAS2 et les échantillons plus concentrés ne peut donc pas être uniquement attribuée à la décomposition du

3.1. Comportement de Ce

spectre. Le modèle linéaire ne peut vraisemblablement pas être extrapolé aux basses concentrations.

En utilisant la régression présentée sur la *Figure 3.13*, et en connaissant la teneur totale en CeO_2 , il est possible de déterminer l'état d'oxydation de Ce en utilisant la spectroscopie Raman. Cette méthode permet d'estimer rapidement un redox et ne requiert pas de préparation de l'échantillon au préalable. Cependant, la spectroscopie Raman est très sensible à la composition du verre. La droite présentée sur la *Figure 3.13* est valable dans le cas de la matrice NASO , mais n'est probablement pas applicable telle quelle à d'autres systèmes.

3.1.5. Influence du redox sur la polymérisation et la viscosité d'un verre sodo-calcique.

À l'aide de la spectroscopie Raman, nous avons établi que l'ajout de CeO_2 dans le verre entraînait l'apparition de liaisons Ce-NBO ainsi qu'une dépolymérisation du réseau. Il a également été montré que Ce^{3+} et Ce^{4+} n'avaient ni le même environnement local ni le même rôle structural. En effet, Ce^{4+} semble entraîner une dépolarisation du réseau plus importante. Il est alors intéressant de se demander quelle est l'influence d'un ajout de CeO_2 sur la viscosité d'un verre et notamment comment cette influence change avec l'état d'oxydation du cérium. Pour ce faire, une étude collaborative avec Luiz Pereira de *Ludwig Maximilians Universität München* a été réalisée¹⁷⁷.

3.1.5.A. Protocole expérimental

La composition de verre choisie est celle d'un verre sodo-calcique (voir **Tableau 3.4**) dans lequel 1,3 %mol de Ce_2O_3 ont été ajoutées.

Tableau 3.4 Composition nominale du verre sodo-calcique utilisé.

	Composition nominale (mol%)						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
WG-Ce-free	72,5	0,3	0,2	3,3	9,8	13,7	0,1

Le verre contenant du cérium a été placé dans un viscosimètre de Couette permettant de travailler sous atmosphère contrôlée^{199–201}. Le contrôle de l'atmosphère, et donc de la fugacité d'oxygène, se fait à l'aide d'un mélange de gaz CO/CO_2 . Le verre contenant du cérium est porté à 1200°C dans le viscosimètre et équilibré avec des atmosphères de plus en plus réductrices (**Tableau 3.5**). Chaque étape de réduction dure au moins 6 jours pour s'assurer que l'échantillon atteigne l'équilibre et la viscosité est mesurée en continu. À l'issue de chacun des paliers de réduction, quelques milligrammes d'échantillon sont prélevés à l'aide d'une tige en alumine avant d'être trempés dans l'eau. Cette méthode d'échantillonnage a été choisie pour tremper le liquide le plus vite possible de façon à figer l'état redox haute température (voir section 3.1.3.)

Tableau 3.5 Nomenclature et conditions d'équilibre des échantillons

Échantillon	Atmosphère	$\text{Log}(f_{\text{O}_2}, \text{atm})$
Ce-free	Air	-0,723
WG-1,3-Ce-a	Air	-0,723
WG-1,3-Ce-b	CO_2 (20)	-2,870
WG-1,3-Ce-c	CO/CO_2 (16/4)	-10,133

3.1. Comportement de Ce

Une fois trempés, les échantillons sont ensuite mesurés en spectroscopie XANES et en spectroscopie Raman afin de déterminer leur état d'oxydation et leur structure. La température de transition vitreuse est mesurée par calorimétrie à balayage (DSC, rampe de 10 K.min⁻¹, sous argon), permettant de comparer les viscosités basse température des échantillons. En effet, il est possible de retrouver la viscosité autour de T_g à partir d'une mesure de calorimétrie²⁰². L'équation 3.7 permet de relier la viscosité à T_g en fonction de la composition du verre et des paramètres de la mesure de DSC :

$$\log_{10}(\eta_{\text{at } T_g}) = K - \log_{10}(|q_{c,h}|) \quad \text{Eq3.7}$$

avec $\eta_{\text{at } T_g}$, la viscosité du verre à la température de transition vitreuse, $|q_{c,h}|$ les vitesses des rampes de chauffe et de refroidissement utilisées lors des mesures de DSC et K , le *shift factor*, qui est fonction de la composition du verre.²⁰³ Afin d'obtenir ce *shift factor*, l'approche de « l'excès d'oxyde » présentée par Gottsman et al.²⁰³ a été utilisée. L'excès d'oxyde d'un système est calculé en soustrayant le pourcentage molaire d'Al₂O₃ (considéré comme un formateur de réseau) à la somme des pourcentages molaires des oxydes modificateurs (MgO, CaO, Na₂O, K₂O et Ce₂O₃). Ici, Ce est considéré comme un modificateur de réseau (voir section 3.1.4.) Cette hypothèse n'a que peu d'influence puisque notre système est déjà fortement dépolymérisé et donc peu sensible à l'excès d'oxyde (voir Gottsman et al.²⁰³ pour les détails.) En utilisant la valeur calculée de l'excès d'oxyde, il est possible d'obtenir le *shift factor* à l'aide de l'équation 3.8²⁰³ :

$$K = 10.321 - 0.175 \ln(x) \quad \text{Eq3.8}$$

avec x la valeur de l'excès d'oxyde en mol%. Comme discuté précédemment, le *shift factor* est peu sensible à l'excès d'oxyde dans le cadre d'échantillons dépolymérisés, par conséquent, le *shift factor* utilisé est le même pour tous les échantillons quel que soit l'état d'oxydation de Ce.

3.1.5.B. Mesure de viscosité

Les viscosités à 1200°C des échantillons Ce-free et WG-1.3-Ce₂O₃-a (équilibrés sous air) sont identiques dans la barre d'erreur. De même, la viscosité du verre contenant du cérium est restée constante au cours du temps lorsque l'atmosphère du four a été changée (**Tableau 3.6**), si bien que les viscosités au début et à la fin de chaque palier d'équilibrage sont identiques.

Lors de l'ajout de Ce₂O₃ dans le verre, la température de transition vitreuse augmente de 17°C. De même, lorsque Ce est réduit, la température de transition vitreuse augmente (**Tableau 3.6**). Ainsi, à température constante, la viscosité basse température augmente avec l'ajout de Ce₂O₃.

3.1. Comportement de Ce

Tableau 3.6 Excès d'oxydes, Shift factor et Tg des échantillons étudiés ainsi que leurs viscosités à 1200°C et à Tg.

Échantillon	Log(η ; Pa.s) à 1200°C ($\pm 0,02$)	Excès d'oxyde ^a	Shift factor	Tg (°C) (± 2)	Log(η ; Pa.s ⁻¹) à Tg ($\pm 0,1$)
Ce-free	1,88	28,07	9,74	594	10,5
WG-1,3 Ce ₂ O ₃ - a	1,90	27,82	9,74	611	10,5
WG-1,3 Ce ₂ O ₃ - b	1,89	27,56	9,74	614	10,5
WG-1,3 Ce ₂ O ₃ - c	1,89	25,51	9,75	616	10,5

^a Calculé à partir des compositions mesurées en microsonde

L'ajout de Ce₂O₃ n'influe pas sur la viscosité à haute température. En revanche, la valeur de Tg change et, la viscosité à Tg étant constante (10,5 Pa.s⁻¹), les viscosités à température constante augmente avec l'ajout de Ce₂O₃. Un comportement similaire est observé dans le cas de silicates contenant du fer où l'impact du redox du fer sur la viscosité est plus importante à basse température qu'à haute température^{199,204}. Dans le cas de compositions fortement dépolymérisées, ce qui est le cas ici, un léger changement de composition ou de structure n'a en général que peu d'influence sur la viscosité à haute température^{199,204}.

L'influence de l'ajout de lanthanides sur la viscosité de verres silicatés a déjà été étudiée dans la littérature (voir Müller et Dingwell⁷¹ ainsi que Müller et al.⁷²). Il a été observé que l'ajout de Ce entraîne une légère diminution de la viscosité à haute température et une forte augmentation de la température de transition vitreuse (et donc de viscosité à basse température). La même tendance est observée ici, mais avec une amplitude moindre puisque la quantité de Ce ajouté est plus faible.

La réduction de Ce augmente les températures de transition vitreuse et donc la viscosité à basse température (**Tableau 3.6**). Cette observation a déjà été faite par Cicconi et al.²⁰⁵ et indirectement par Müller et Dingwell⁷¹ ainsi que Müller et al.⁷². En effet, ils étudient l'impact de l'ajout d'ions lanthanides sur la viscosité de verres (NS2 et CMAS, respectivement). Leurs mesures montrent que l'ajout d'ions de terre rare entraîne une diminution de la viscosité de plus en plus importante à mesure que le numéro atomique de l'ion diminue. L'ajout de Ce ne suit cependant pas cette tendance et entraîne des valeurs de viscosité plus faible que celles attendues. L'hypothèse évoquée est que les autres ions lanthanides sont présents sous forme trivalente (exception faite de Eu) alors que Ce est un élément multivalent. Leur hypothèse est que Ce⁴⁺ augmente moins la viscosité que Ce³⁺.

Les résultats présentés ici corroborent cette hypothèse puisqu'une oxydation de Ce entraîne une diminution de la viscosité basse température (passage de WG-1,3-Ce₂O₃-c à WG-1,3-Ce₂O₃-a). L'hypothèse selon laquelle Ce⁴⁺ diminue la viscosité par rapport à Ce³⁺ semble donc vérifiée. Cette observation est par ailleurs cohérente avec les mesures en spectroscopie Raman présentées à la section 3.1.4 puisque Ce⁴⁺ semblait être principalement à l'origine de la formation d'espèces Q²(Ce) et entraînait donc une dépolymérisation du réseau (voir *Figure 3.12*)

3.1. Comportement de Ce

3.1.5.C. Mesure redox de Ce : XANES

Jusqu'à présent, les redox des conditions a à c ont été comparés qualitativement. Si cette approche reste utile pour différencier les rôles des ions Ce^{3+} et Ce^{4+} sur la viscosité, il est possible de déterminer le rapport redox à chacune des étapes de réduction à l'aide de la spectroscopie XANES au seuil L_3 de Ce.

La *Figure 3.14* montre l'évolution du spectre XANES mesuré sur LUCIA de la série de verre WG-1,3-Ce en fonction de la condition d'équilibre. On observe bien une réduction progressive de Ce lorsque l'on passe de la condition a à la condition c (**Tableau 3.7**). Notons que les spectres XANES des échantillons WG-1,3-Ce-c et NAS10_GC sont identiques. Or, l'échantillon NAS10_GC a été utilisé comme référence réduite dans la section 3.1.1.A. ainsi, le redox de l'échantillon WG-1,3-Ce2O3-c est considéré comme entièrement réduit et sera utilisé comme référence pour les combinaisons linéaires.

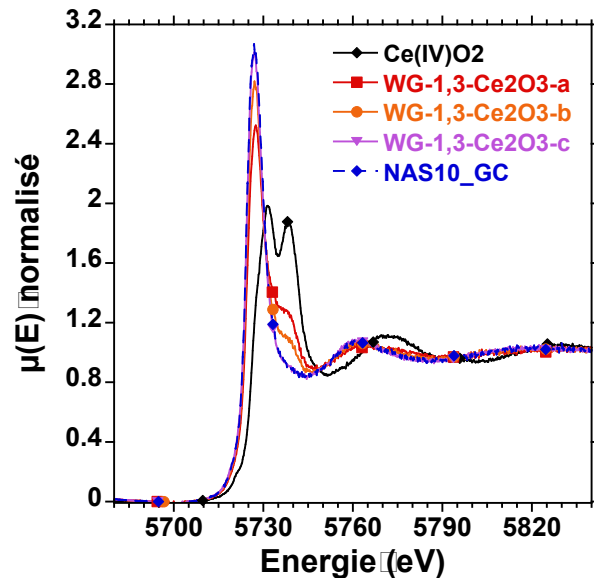


Figure 3.14 : Spectres XANES 'flattened' au seuil L_3 de Ce mesuré en mode fluorescence sur LUCIA. Les spectres des échantillons WG-1,3-Ce-c et NAS10_GC sont superposés.

Le fait que le redox de Ce à température ambiante soit différent en fonction des conditions de fusion imposées confirme deux points. D'une part, les échantillons ont bien des redox différents, mais la même viscosité à haute température. D'autre part, le protocole d'échantillonnage a conservé le redox haute température lors de la trempe (voir section 3.1.3).

Pour s'assurer que le redox observé à température ambiante est cohérent avec les conditions d'équilibre haute température, les données ont été comparées avec le modèle de Pinet et al.⁵⁵. Comme montré sur la *Figure 3.15* ainsi que le **Tableau 3.7**, les valeurs de redox mesuré à température ambiante sont cohérentes avec les redox prédits à haute température par le modèle. Ces résultats confirment que le redox de Ce a été figé lors de la trempe, mais aussi que les 6 jours ont été suffisants pour que le verre atteigne l'équilibre thermodynamique.

3.1. Comportement de Ce

Tableau 3.7 : Redox du cérium mesuré à l'ambiante en XANES et prédit à 1200°C en fonction de la fugacité d'oxygène.

Échantillon	Log(f_{O_2} , atm)	Redox à l'ambiante (XANES) (%Ce(III))	Redox à l'équilibre à 1200°C (Pinet et al. ⁵⁵) (%Ce(III)) ^a
Ce-free	-0,723	-	-
WG-1,3-Ce ₂ O ₃ -a	-0,723	67 (±3)	61 (±5)
WG-1,3-Ce ₂ O ₃ -b	-2,870	84 (±3)	85 (±5)
WG-1,3-Ce ₂ O ₃ -c	-10,133	100	100 (±5)

^a Calculé en utilisant la composition nominale

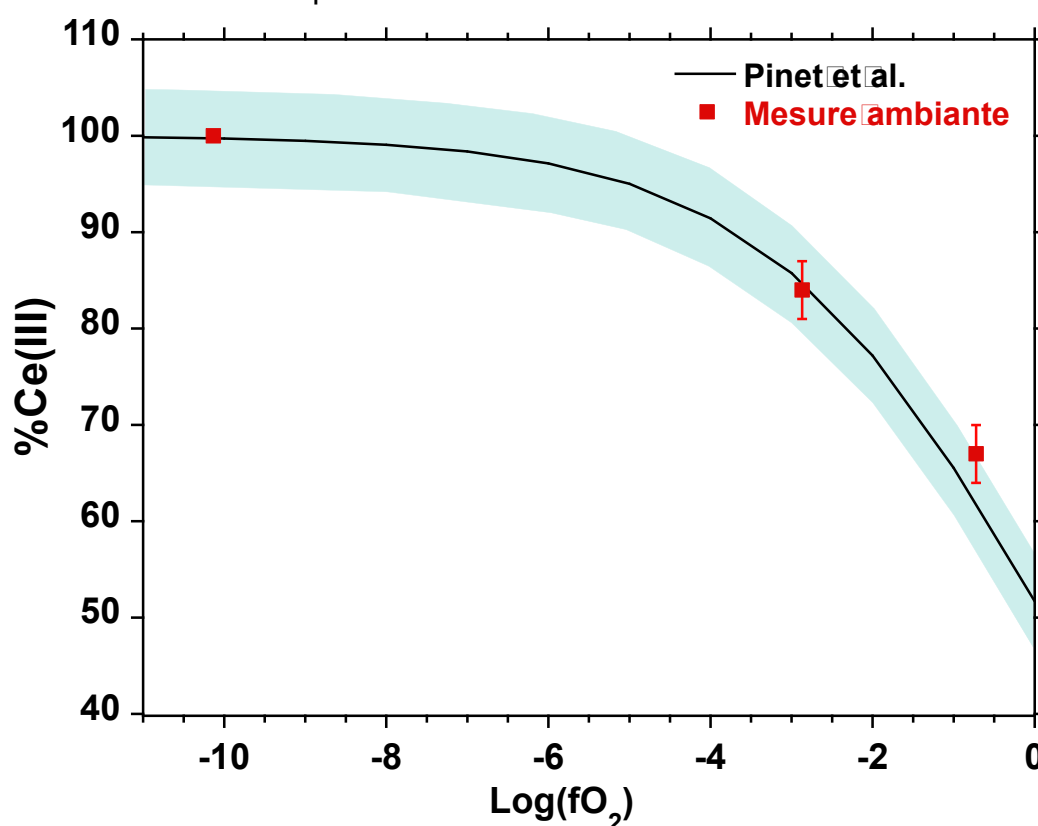


Figure 3.15 : Équilibre redox de Ce à 1200°C dans le verre WG en fonction de l'atmosphère d'équilibre d'après les travaux de Pinet et al.¹⁵. Les mesures effectuées à température ambiante sont aussi indiquées.

3.1.5.D. Spectroscopie Raman : Influence de Ce sur la structure du verre.

Il a été montré précédemment que la spectroscopie Raman était non seulement sensible à la présence de CeO₂ dans le verre, mais aussi à son état d'oxydation (voir section 3.1.4). La *Figure 3.16* présente les décompositions des spectres Raman pour les différents échantillons WG, en considérant les mêmes vibrations que pour la composition NAS0 (voir sections 3.1.4 et 2.5.4). Toutefois, une seule contribution Q⁴ suffit à modéliser la partie à haut nombre d'onde de la zone d'intérêt. De même, une seule fonction de background a été utilisée pour éviter les

3.1. Comportement de Ce

effets de troncature des spectres. La vibration à 950 cm^{-1} est attribuée à des espèces Q^2 . Contrairement au verre NAS0 qui ne contient que Na comme modificateur de réseau, WG Ce-free contient à la fois Na, Ca et Mg dans une moindre mesure, par conséquent, cette vibration est nommée Q^2 plutôt que $Q^2(\text{Na})$.

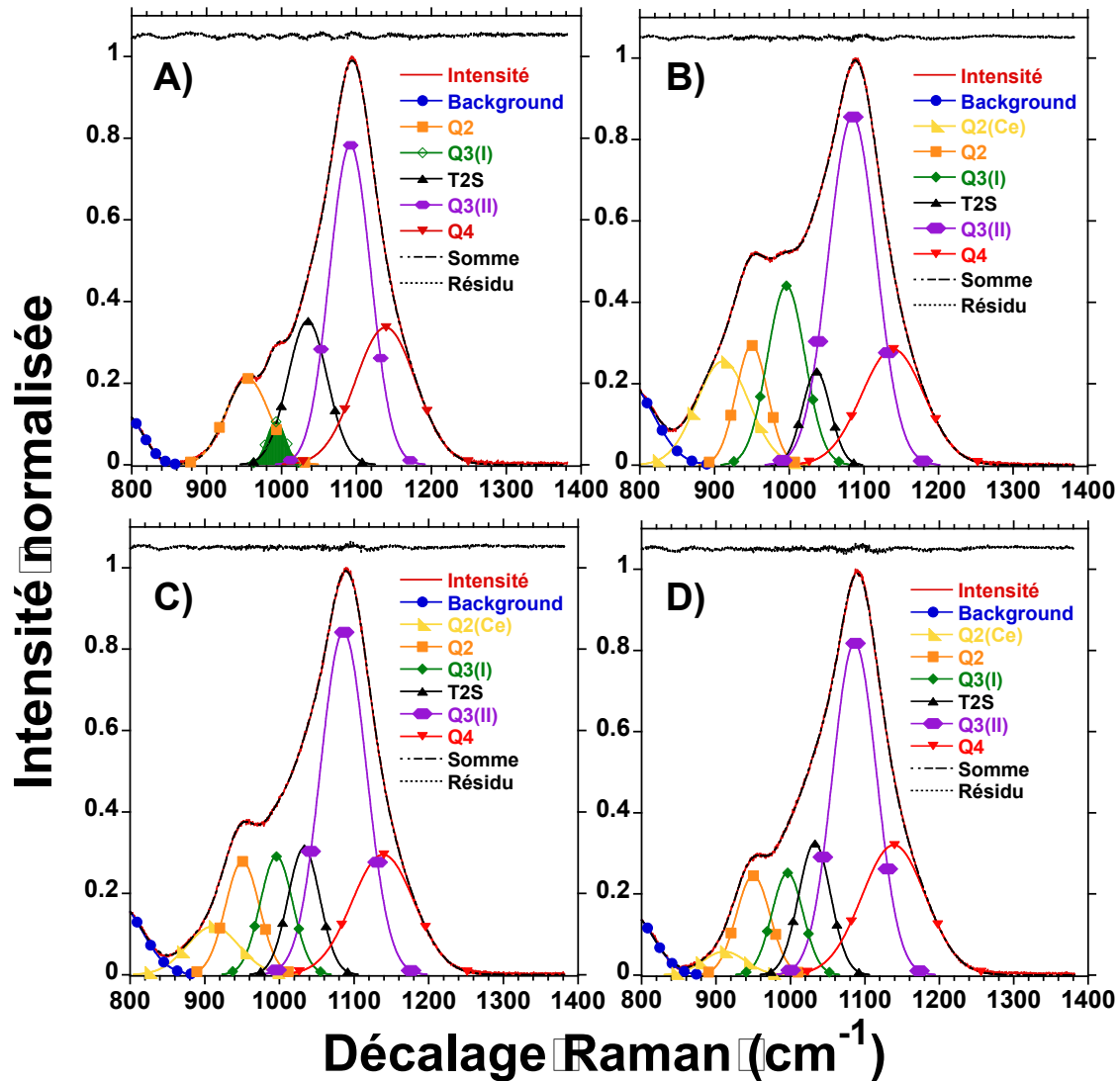


Figure 3.16 : Décompositions des spectres Raman non polarisés des verres WG Ce-free A) ainsi que des verres WG-1,3- Ce_2O_3 -a, b et c B), C) et D) respectivement. La bande $Q^3(\text{I})$ est remplie sur la figure A) pour des raisons de visibilité.

Une contribution supplémentaire est nécessaire pour expliquer l'épaule visible autour de 980 cm^{-1} . Cette contribution est attribuée à des espèces Q^3 , appelé $Q^3(\text{I})$. L'utilisation de vibrations Q^3 distinctes peut être justifiée par la pluralité de modificateurs de réseau mentionnée plus tôt. En effet, la position des vibrations des espèces Q^n est sensible au cation modificateur^{34,136,138,189}. Cette diversité d'environnement ne se traduit pas par l'apparition d'une seconde contribution Q^2 . Toutefois, la largeur de la bande Q^2 est assez importante (environ 34 cm^{-1} ; HWHM) et laisse penser qu'il existe une grande variété d'espèces Q^2 dans le verre. Chacune de ces espèces contribue au signal à une fréquence différente ce qui induit un élargissement apparent de la contribution Q^2 .

3.1. Comportement de Ce

Lors de l'ajout de Ce_2O_3 dans le verre, une nouvelle contribution est nécessaire pour modéliser le spectre, elle est attribuée à des espèces Q^2 au moins partiellement compensées par Ce (voir section 3.1.4). Cette vibration est centrée à 911cm^{-1} par rapport à 950cm^{-1} pour la vibration Q^2 . Ce décalage peut s'expliquer par la force de champ ionique plus importante des cations Ce^{3+} ($0,53\text{Å}^{-2}$) et Ce^{4+} ($0,79\text{Å}^{-2}$) par rapport aux ions Na ($0,19\text{Å}^{-2}$), Ca ($0,33\text{Å}^{-2}$), et Mg ($0,46\text{Å}^{-2}$)^{32,34,136}.

La contribution $Q^3(\text{I})$ augmente significativement lors de l'ajout de Ce_2O_3 dans le verre. Bien qu'il soit envisageable que des espèces $Q^3(\text{II})$ se transforment en espèces $Q^3(\text{I})$, l'hypothèse retenue ici est celle de l'apparition d'espèces $Q^3(\text{Ce})$, analogues aux espèces $Q^2(\text{Ce})$ ^{191,192}. Ces nouvelles espèces Q^3 sont décalées par rapport aux $Q^3(\text{II})$ en raison de la force de champ ionique plus importante des ions Ce et vibrent à une fréquence proche des $Q^3(\text{I})$ ce qui les rend difficilement dissociables. Une observation similaire a été faite dans le cadre de la matrice NAS, où l'apparition d'une contribution d'espèces $Q^3(\text{Ce})$ vibrant à plus bas nombre d'onde que la Q^3 du verre est suspectée (voir section 3.1.4.)

Lorsque les conditions deviennent de plus en plus réductrices, les contributions des vibrations $Q^2(\text{Ce})$ et $Q^3(\text{I})$ diminuent (voir [Figure 3.16](#) et [Figure 3.17](#)). Néanmoins, les vibrations $Q^2(\text{Ce})$ et $Q^3(\text{Ce})$ sont toujours présentes même lorsque l'échantillon est complètement réduit. Une observation similaire avait été faite dans le cas de la composition NAS0 où Ce^{4+} était le principal responsable de l'apparition des espèces $Q^2(\text{Ce})$ bien que Ce^{3+} y contribue également. Ces résultats montrent que Ce^{3+} et Ce^{4+} jouent des rôles structuraux différents dans le verre, Ce^{4+} est le principal responsable de l'apparition des espèces $Q^2(\text{Ce})$ alors que Ce^{3+} semble principalement former des unités $Q^3(\text{Ce})$.

3.1.5.E. Lien structure-viscosité basse température

La section précédente établit les différentes contributions présentes dans les spectres Raman des échantillons. L'apparition d'espèces $Q^2(\text{Ce})$ lors de l'ajout de Ce_2O_3 signale une dépolymérisation du réseau, cette dépolymérisation est d'autant plus importante que le cérium est oxydé dans le verre. Afin de mieux étudier cette dépolymérisation, les aires relatives des différentes contributions sont reportées dans la [Figure 3.17](#). La vibration $Q^3(\text{Ce})$ ne pouvant être isolé de $Q^3(\text{I})$, l'aire est donnée pour la somme des deux contributions, mais la variation est principalement attribuée à $Q^3(\text{Ce})$.

Puisque les verres contenant du cérium sont colorés, les vibrations $Q^2(\text{Ce})$ et $Q^3(\text{Ce})$ peuvent être exaltées par des effets résonnants. Par conséquent, la comparaison des aires relatives ne renseigne pas forcément sur les proportions exactes des différentes espèces ; l'analyse de la polymérisation sera ainsi purement qualitative et non quantitative.

3.1. Comportement de Ce

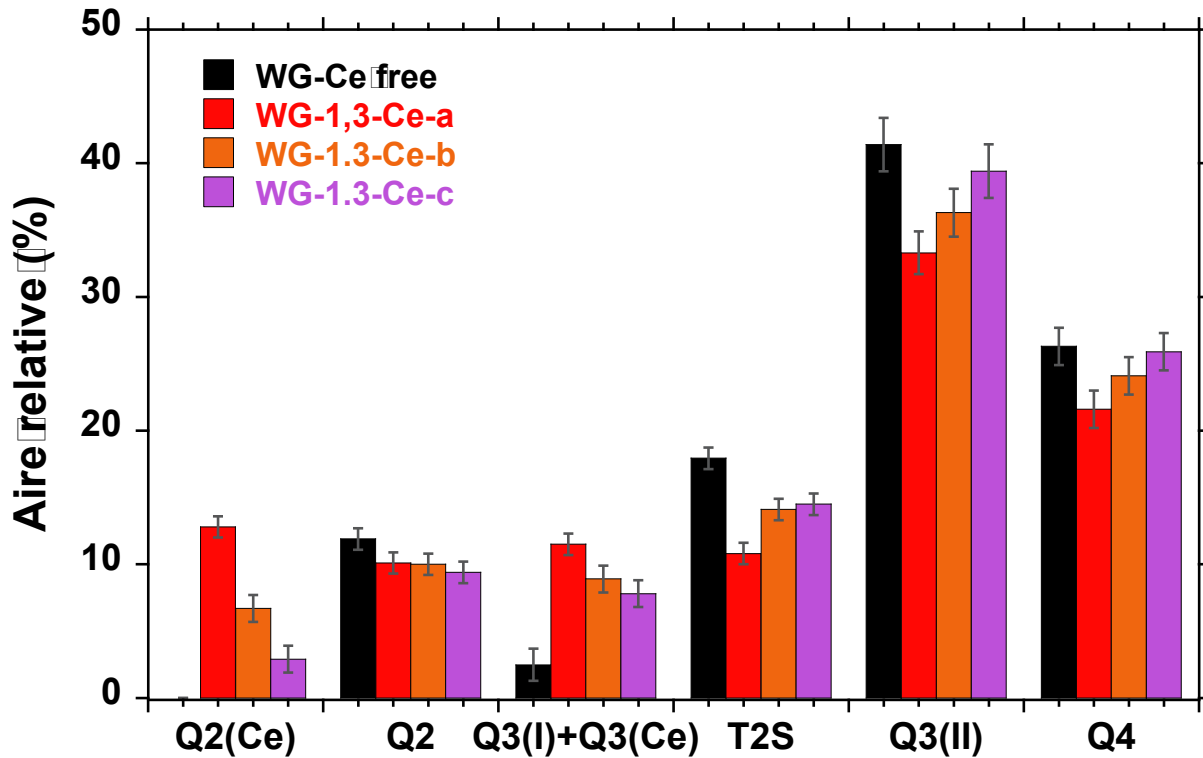


Figure 3.17 : Aire relative des contributions Raman mises en évidence par les décompositions présentées sur la Figure 3.16.

Lors de l'ajout de Ce_2O_3 dans le verre, les aires relatives des contributions $\text{Q}^2(\text{Ce})$ et $\text{Q}^3(\text{I})+\text{Q}^3(\text{Ce})$ augmentent au détriment de l'aire des espèces $\text{Q}^3(\text{II})$ et Q^4 . On observe bien une dépolymérisation du réseau. De même, lorsque Ce est réduit (cas c), l'aire relative de la bande $\text{Q}^2(\text{Ce})$ diminue fortement. Une diminution, plus faible de l'aire de la contribution $\text{Q}^3(\text{I})+\text{Q}^3(\text{Ce})$ est aussi à noter. On retrouve bien les conclusions faites sur le système NAS, à savoir que l'ajout de Ce dépolymérise le réseau silicaté. Lorsque Ce est complètement réduit, les aires relatives des contributions $\text{Q}^3(\text{II})$ et Q^4 sont proches de celles de Ce-free. Il apparaît alors que cette dépolymérisation est principalement due à Ce^{4+} .

Le changement de viscosité à basse température lors de la réduction de Ce (Tableau 3.6) apparaît alors comme une conséquence directe d'une repolymérisation du réseau lorsque Ce^{4+} se réduit en Ce^{3+} . Cette observation corrobore les résultats de Müller et Dingwell⁷¹ ainsi que Müller et al.⁷² (voir section 3.1.5.B.) En revanche, le lien entre la structure et l'augmentation de viscosité lors de l'ajout de Ce_2O_3 est moins évident. Considérons l'échantillon WG-1.3- Ce_2O_3 -c qui ne contient que Ce^{3+} , la décomposition de son spectre Raman révèle que les aires des contributions $\text{Q}^3(\text{II})$ et Q^4 sont identiques à celles obtenues par la décomposition du verre WG Ce-free (Figure 3.17). Cela implique que la polymérisation des deux échantillons est semblable. La différence de T_g de 22°C entre WG-1.3- Ce_2O_3 -c et WG Ce-free (Tableau 3.6) ne peut donc pas être expliquée par un changement de polymérisation du réseau.

La principale différence entre les décompositions Raman des verres WG Ce-free et WG-1.3- Ce_2O_3 -c est la conversion d'espèces $\text{Q}^3(\text{II})$ en espèces $\text{Q}^3(\text{Ce})$ ce qui n'affecte pas la polymérisation du réseau. La force de champ ionique de l'ion Ce^{3+} ($0,53 \text{ \AA}^{-2}$) étant supérieure à celles de Na^+ ($0,19 \text{ \AA}^{-2}$), Ca^{2+} ($0,33 \text{ \AA}^{-2}$) et Mg^{2+} ($0,46 \text{ \AA}^{-2}$)³², il en découle que la liaison Ce-NBO a un caractère plus covalent et est par

3.1. Comportement de Ce

conséquent plus forte que celles faisant intervenir des ions alcalins ou alcalino-terreux. Puisque la structure $\text{Si-O-Ce}^{3+}\text{-O-Si}$ est forte en comparaison de celles faisant intervenir des ions Ca^{2+} ou Na^{+} , la formation de ces unités $\text{Q}^3(\text{Ce})$ au détriment des $\text{Q}^3(\text{II})$ augmente la force du réseau. L'augmentation de viscosité à basse température ne provient donc pas d'une polymérisation du réseau, mais d'un renforcement des liaisons faisant intervenir des oxygènes non-pontants.

Lors de l'oxydation de Ce^{3+} en Ce^{4+} , une partie des espèces $\text{Q}^3(\text{Ce})$ se transforme en $\text{Q}^2(\text{Ce})$ ce qui diminue la viscosité. Dans le cadre des mesures présentées ici, Ce^{3+} est toujours l'espèce majoritaire, y compris sous air. Puisque la viscosité de WG-1.3- Ce_2O_3 -a est supérieure à celle de WG-1.3-Ce-free (**Tableau 3.6**), il apparaît que le renforcement du réseau dû à Ce^{3+} l'emporte sur la dépolymérisation causée par Ce^{4+} . Il serait toutefois intéressant de mesurer la viscosité d'un verre contenant uniquement Ce^{4+} afin de voir si sa viscosité à basse température est plus basse que celle du verre non dopé. Malheureusement, la faible limite de solubilité de Ce^{4+} et son potentiel redox important rendent cette mesure délicate^{62,107}.

Puisque les viscosités à haute température des différents échantillons sont identiques, mais qu'elles diffèrent au voisinage de T_g , la fragilité de ces systèmes change lors de l'ajout de Ce et de sa réduction. Ce phénomène a déjà été observé lors de l'ajout de lanthanides⁷².

Conclusions

- L'état d'oxydation de Ce dans le verre peut être déterminé par voie humide, spectroscopie d'absorption optique, spectroscopie XANES et spectroscopie Raman.
- L'état d'oxydation de Ce à température ambiante est indépendant de sa concentration sur la gamme de 2‰ à 20‰.
- Ce^{3+} est l'espèce majoritaire dans les conditions de synthèse du verre NAS. L'équilibre redox varie de 44% Ce(III) à 900°C à 77% Ce(III) à 1500°C.
- L'état d'oxydation de Ce à température ambiante est représentatif de son état avant la trempe, car la diffusion n'est pas assez rapide pour rééquilibrer le système.
- L'ajout de Ce entraîne l'apparition d'une nouvelle contribution en spectroscopie Raman, qui est attribuée à l'apparition d'espèces $\text{Q}^2(\text{Ce})$.
- L'ajout de Ce entraîne une dépolymérisation du réseau vitreux ; le cérium tétravalent est principalement à l'origine de cette dépolymérisation.
- L'ajout de Ce_2O_3 dans un verre sodo-calcique donne lieu à une augmentation de viscosité à basse température. Cette augmentation est plus conséquente lorsque le cérium est réduit.

3.2. Comportement de Fe

Tableau 3.8 Liste des échantillons du Tableau 2.2 étudiés dans la section 3.2.

Nom	FeO (mol‰)	XANES	Voie Humide	Optique	Raman
NASF0_1	1	P		P	R
NASF0_10	10	P	R	P	P

P : Mesures présentées dans la section.

R : Mesures réalisées mais non présentées.

3.2.1. Mesures à température ambiante

3.2.1.A Spectroscopie d'absorption optique

Les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} confèrent tous les deux une coloration au verre, bleue pour le fer ferreux et jaune-brune pour le fer ferrique. La spectroscopie d'absorption optique permet donc de mesurer le rapport redox du fer dans un échantillon, une fois le coefficient d'extinction molaire connu. Dans le cadre de cette étude, les coefficients d'extinction molaire des transitions associées aux ions Fe^{2+} et Fe^{3+} ne sont pas connus, la spectroscopie d'absorption optique sera donc utilisée de manière qualitative.

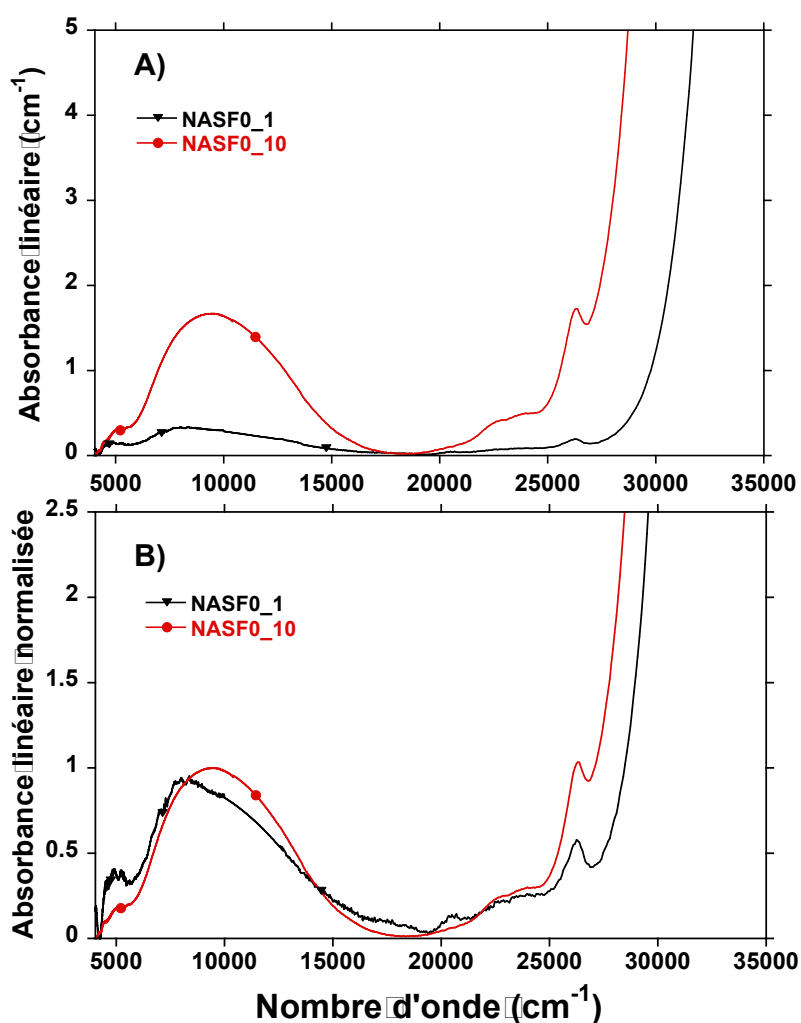


Figure 3.18 : A) Spectres d'absorption optique normalisés à l'épaisseur des échantillons NASF0_1 et NASF0_10. B) Spectres normalisés au maximum

3.2. Comportement de Fe

d'intensité en dessous de 15000 cm⁻¹. La section de 10000 à 12500 cm⁻¹ du spectre de NASF0_1 a été interpolée par une fonction quadratique pour pallier au saut de détecteur.

Les spectres d'absorption optique des échantillons contenant du fer révèlent la présence des deux états de valences. En effet, les absorptions à 5000 et 10000 cm⁻¹ sont toutes deux dues à Fe²⁺, tandis que les absorptions à 20500, 22500, 23900 et 26300 cm⁻¹ sont dues à Fe³⁺. Enfin, le front d'absorption UV au-dessus de 27500 cm⁻¹ est attribué au transfert de charge oxygène métal O-Fe³⁺ ^{8,51,183}. Si l'absorption optique de Fe²⁺ est plus intense que celles de Fe³⁺, cela ne signifie pas que Fe²⁺ est la valence majoritaire. En effet, le coefficient d'extinction molaire des transitions liées à Fe²⁺ est très supérieur à ceux des transitions liées à Fe³⁺. Cette différence est due aux configurations électroniques des deux ions. En effet Fe³⁺ est un ion d⁵ donc les transitions *d-d* qui lui sont associées sont interdites de spin, contrairement aux transitions *d-d* liées à Fe²⁺ dont la configuration est d⁶.

Les spectres des échantillons NASF0_1 et NASF0_10 présentent plusieurs différences, notamment sur la partie IR du spectre. En comparant les absorptions de l'ion Fe²⁺ dans différents environnements cristallins, il est possible de faire le lien entre l'environnement local de Fe²⁺ et son absorption¹⁸³ (voir notamment les travaux de Taran et Rossman²⁰⁶ ainsi que le site de Rossman^e pour les spectres des références cristallines). La bande à 5000 cm⁻¹ est plus intense dans l'échantillon NASF0_10 par rapport au pic principal de Fe²⁺. Cette transition peut être attribuée à Fe²⁺ en tétraèdre (staurolite), Fe²⁺ en coordinence cinq (grandidiérite ou joaquinite) ou à Fe²⁺ en octaèdre (hypersthène). Toutefois, la configuration octaédrique possédant un centre d'inversion, les transitions associées sont peu intenses et il faudrait donc une grande proportion de Fe²⁺ en coordinence 6 pour donner lieu à une transition aussi intense.

Par ailleurs, l'hypothèse faite à la section 2.6.4.B. pour le traitement XANES est que la coordinence moyenne de Fe²⁺ dans le verre est de 5. Cette hypothèse est justifiée par l'asymétrie caractéristique de la bande d'absorption large autour de 10000 cm⁻¹ qui se retrouve dans les absorptions optiques de la grandidiérite ou de la joaquinite. L'interprétation choisie ici est que Fe²⁺ est distribué sur des sites de coordinence 4, 5 et 6 distordus²⁰⁷.

Le changement de forme de la bande de Fe²⁺ peut être interprété comme un changement de distribution de ces sites. Par exemple, Galois et Calas²⁰⁸ ont observé dans des obsidiennes la présence d'un pic symétrique centré à 8000 cm⁻¹ qui est absent des spectres des compositions industrielles¹¹⁶. Ils attribuent le caractère gaussien et la finesse du pic à la réduction du nombre d'environnements présents dans le verre pour donner un environnement de Fe²⁺ en octaèdre déformé proche de la magnétite.

Contrairement au spectre du verre NASF0_10 qui indique une large distribution de sites de coordinence 4, 5 et 6, le spectre de l'échantillon NASF0_1 présenté à la *Figure 3.18.B* montre que les ions Fe²⁺ sont localisés dans une proportion importante en sites octaédriques déformés bien définis. Ce changement pourrait être attribué à de la clusterisation aux basses concentrations de FeO²⁰⁸.

Les bandes d'absorption à plus haut nombre d'onde, attribué à Fe³⁺ sont aussi différentes entre les échantillons NASF0_1 et NASF0_10. Les cinq bandes attendues dans le cadre d'un ion Fe³⁺ en site tétraédrique (ferriorthoclase) sont visibles à 20500, 22500, 23900 et 26300 cm⁻¹ et devinable à 17000 cm⁻¹ ¹⁸³. Le fait que les

^e <http://minerals.gps.caltech.edu/FILES/Visible/Index.html>

3.2. Comportement de Fe

bandes de Fe^{3+} soient plus intenses pour NASF0_1 que pour NASF0_10 suggère que le fer ferrique a un environnement différent dans NASF0_1 et dans NASF0_10.

En somme, la spectroscopie d'absorption optique confirme que les deux valences sont bien présentes dans le verre à température ambiante et que la concentration totale de fer semble influencer sur son environnement.

3.2.1.B. Spectres XANES obtenus sur FAME (800°C)

Bien que les questions de coordinence de Fe pourraient être étudiées par le biais de la spectroscopie XANES, la photo-réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} sous irradiation X empêche de déterminer l'état d'oxydation et la coordinence de Fe à température ambiante dans le verre (*Figure 3.19*). Cette observation est d'autant plus vraie pour les échantillons peu concentrés en Fe^{20} . La différence entre les spectres XANES mesurés à température ambiante et à 800°C peut être attribuée à la disparition de la photo-réduction sous faisceau. En effet, les effets de photo-réductions disparaissent quand une température suffisamment haute est atteinte. Étant donné le flux surfacique sur la ligne FAME, une température supérieure à T_g est nécessaire pour effacer cet effet de photo-réduction, la température choisie ici est de 800°C.

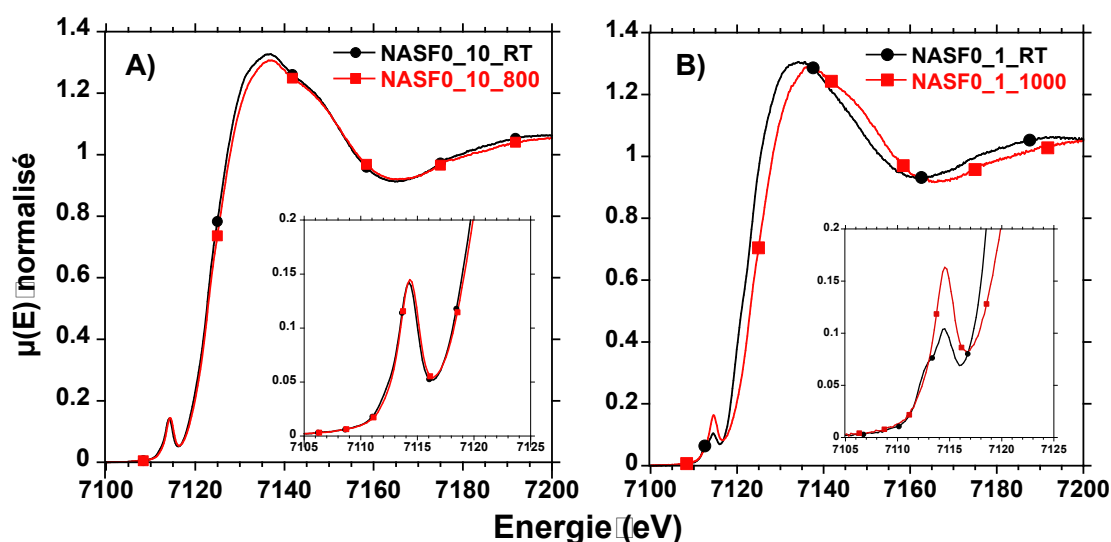


Figure 3.19 : A) Spectres XANES 'flattened' au seuil K de Fe de l'échantillon NASF0_10 à température ambiante et à 800°C. B) Spectres XANES 'flattened' au seuil K de Fe de l'échantillon NASF0_1 à température ambiante et à 1000°C. Les spectres à haute température sont donnés juste après le changement de température. Les spectres ont été mesurés sur la ligne FAME.

3.2. Comportement de Fe

Il est tout de même possible de mesurer indirectement le redox à température ambiante en mesurant le redox juste après le changement de température à 800°C. En effet, les échantillons ne seront plus photo-réduits à cette température et ils seront suffisamment visqueux pour pouvoir négliger un éventuel changement redox dû à la diffusion avant le premier spectre. La *Figure 3.20* montre la stabilité du redox de Fe dans l'échantillon NASF0_10 à 800°C.

Le centroïde du pré-seuil augmente avec la montée en température, notamment à cause de la disparition de l'épaule à basse énergie. Cet épaulement est caractéristique de Fe^{2+} et donc sa disparition indique la disparition de la photo-réduction de l'échantillon (voir section 2.6.4.). En revanche, aucun décalage du pré-seuil vers les hautes énergies ou d'augmentation de l'aire du pré-seuil n'est observé. Ces deux phénomènes auraient révélé une réoxydation lente due à un phénomène diffusif. Puisqu'ils ne sont pas observés, il est possible de conclure que le redox à 800°C est stable sur la durée d'un spectre (7min30).

L'hypothèse sera faite que le véritable redox à température ambiante est le redox à 800°C juste après le changement de température. Dans le cas de l'échantillon NASF0_10, le redox obtenu est de 32% Fe^{2+} . Cette valeur confirme bien la présence des deux degrés d'oxydation du fer dans l'échantillon comme montré par spectroscopie d'absorption optique à la section 3.2.1.A. La valeur de 32% Fe^{2+} indique également que l'échantillon étudié n'est pas à l'équilibre redox. En effet, les modèles thermodynamiques évoqués à la section 1.2.2.E prédisent un redox à l'équilibre >99% Fe^{3+} pour des températures inférieures à 1200°C^{43,58,209}. Il est alors probable que l'état d'oxydation observé à température ambiante soit représentatif de l'état haute température depuis lequel il est trempé. Cette observation a été faite dans le cadre des verres contenant du Ce, trempés selon des protocoles identiques (voir section 3.1.3).

3.2.2. Mesure du redox en fonction de la température

Afin de déterminer si le redox à température ambiante provient bien d'un état haute température qui a été figé lors de la trempe, il est nécessaire de mesurer l'état d'oxydation de Fe *in situ*.

3.2.2.A Spectre XANES obtenus sur FAME

La *Figure 3.21* présente l'évolution de l'état redox de Fe en fonction de la température. Comme mentionné dans la section précédente, Fe est photo-réduit à température ambiante, l'amplitude de cette réduction est de l'ordre de 20%. Pour une

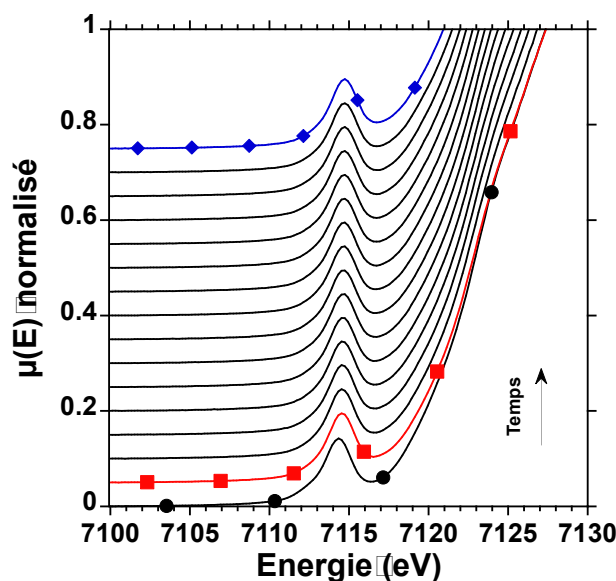


Figure 3.20 Zone du pré-seuil des spectres XANES 'flattened' au seuil K de Fe à température ambiante (ronds noirs), juste après le changement de température à 800°C (carrés rouges) et après 2h à 800°C (losanges bleus).

3.2. Comportement de Fe

température supérieure à T_g , ce phénomène de photo-réduction disparaît et le redox de Fe est stable au cours du temps.

Lorsque la température est augmentée davantage, le mécanisme diffusif permettant la réoxydation de Fe est accéléré et l'échantillon s'oxyde au cours du temps. Ainsi, le temps requis pour atteindre l'équilibre diminue d'environ 1h à 1100°C jusqu'à moins de 5 minutes à 1500°C. La *Figure 3.21.A.* montre que Fe est plus oxydé à 1100°C qu'à 1000°C. Or, une augmentation de température doit se traduire par une réduction de l'échantillon à l'équilibre. Il apparaît que le redox n'est pas à l'équilibre à 1000°C contrairement aux redox à plus hautes températures, nous ne considérerons alors que les états d'oxydation pour des températures supérieures ou égales à 1100°C.

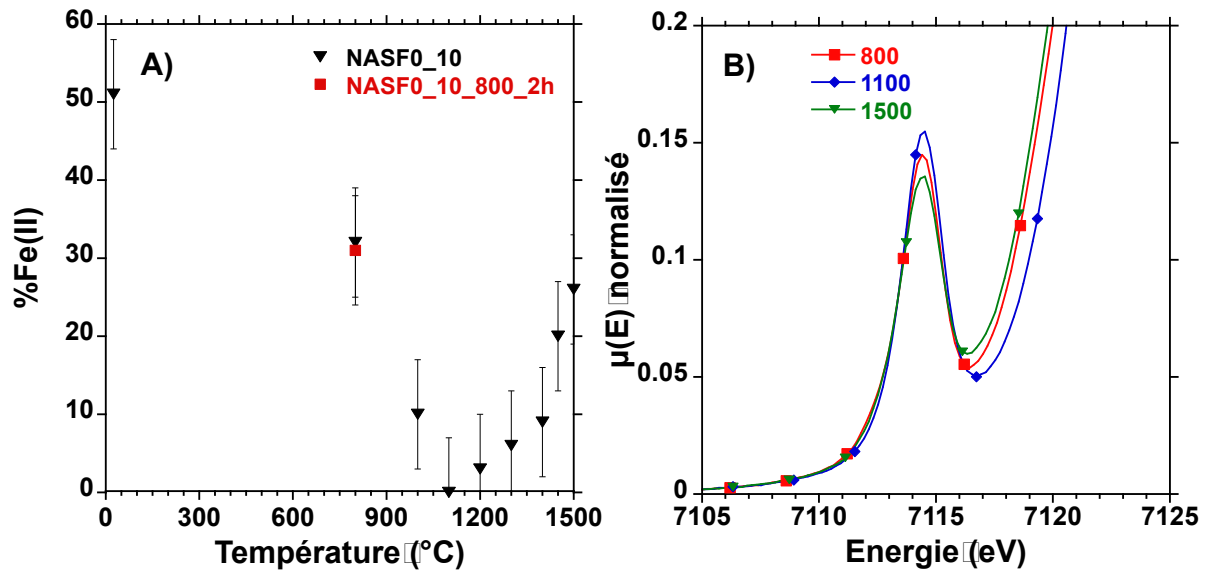


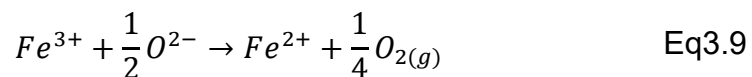
Figure 3.21 : A) Redox de Fe dans l'échantillon NASF0_10 mesuré sur FAME en fonction de la température. B) Exemple des pré-seuils mesurés à 800, 1100 et 1500°C.

Lorsque la température augmente davantage, Fe se réduit progressivement jusqu'à obtenir une valeur de 26% Fe(II) à 1500°C. La similitude entre la valeur mesurée à 1500°C et la valeur mesurée à 800°C juste après le changement de température semble indiquer que le redox de Fe est figé lors de la trempe. Cette observation est analogue à celle faite pour Ce et sera discutée à l'aide de la spectroscopie Raman à la section 3.2.3.

3.2.2.B Modélisation thermodynamique.

À partir des mesures présentées sur la *Figure 3.21*, il est possible de remonter aux grandeurs thermodynamiques qui régissent l'équilibre Fe(II)/Fe(III) (Voir section 1.2.2).

En considérant la réaction de réduction simple suivante :



3.2. Comportement de Fe

on obtient la relation suivante entre le rapport redox et l'entropie de réduction $\Delta_r H$:

$$\log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right) = -\frac{\Delta_r H}{2,303RT} - \frac{1}{4}\log(f_{O_2(g)}) - \Delta_r S_{apparent} \quad \text{Eq3.10}$$

avec $\Delta_r H$, l'enthalpie de réduction en kJ.mol^{-1} , R la constante des gaz parfaits en $\text{l.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, T la température en K et $\Delta_r S_{apparent}$, l'entropie de réduction apparente $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (voir section 3.1.2.B).

La régression linéaire est moins convaincante que celle obtenue pour Ce (*Figure 3.5*). Cette différence est principalement attribuée à la mesure à 1400°C qui est plus oxydée que prévu par le modèle.

L'enthalpie de réduction calculée à partir de la régression linéaire et de l'équation 3.10 est de :

$$\Delta_r H = 170 \pm 25 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_{apparent} = 97 \pm 14 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Cette valeur d'enthalpie de réduction est assez différente de celle mesurée par Johnston dans NS2 ($67\text{SiO}_2\text{-}33\text{Na}_2\text{O}$) qui est d'environ 26 kJ.mol^{-1} ⁴⁵. Cette différence peut être attribuée à la différence de composition entre NS2 et NASF0_10 (basicités optiques de 0.62 et 0.58 respectivement)¹⁰⁸. En effet, la valeur donnée par Johnston⁴⁵ pour l'enthalpie de réduction de Ce dans NS2 est de $7,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ par rapport aux 45 kJ.mol^{-1} obtenus à la section 3.1.3. En comparant les rapports des enthalpies de réductions de Ce et Fe mesurées par Johnston dans NS2 et ceux mesurés dans NAS, on obtient les rapports suivants :

$$\frac{\Delta_r H_{Ce}(\text{Johnston})}{\Delta_r H_{Fe}(\text{Johnston})} = 0,27$$

$$\frac{\Delta_r H_{Ce}(\text{NAS})}{\Delta_r H_{Fe}(\text{NAS})} = 0,26$$

Il apparait alors que les différences observées entre les valeurs mesurées par Johnston et celles de cette étude conservent les différences de comportement entre les éléments. On peut attribuer cette observation à la différence de composition du verre ainsi qu'à la technique de mesure utilisée (voltampérométrie vs XANES).

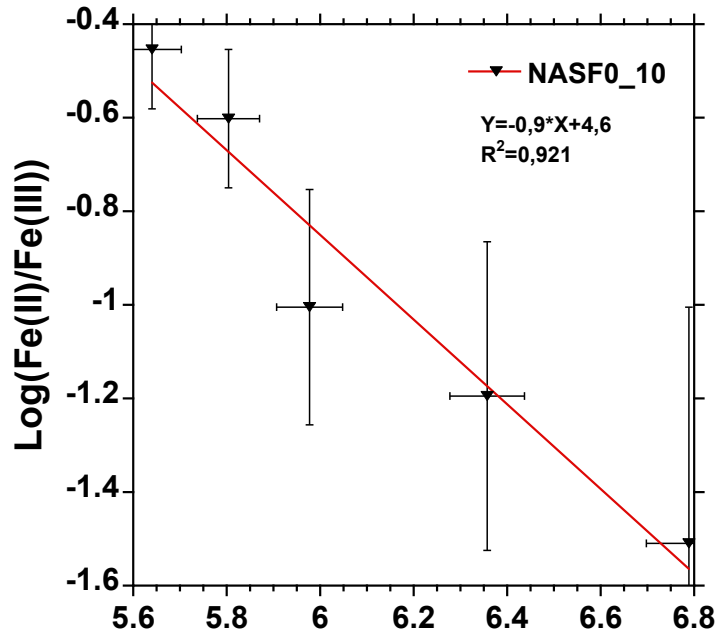


Figure 3.22 : Évolution du log du rapport redox de Fe en fonction de l'inverse de la température. La droite rouge est une régression linéaire sur les données

3.2. Comportement de Fe

La valeur d'enthalpie de réduction de Fe permet de prédire l'état d'oxydation de Fe à l'équilibre en fonction de la température. L'état d'oxydation attendu à température ambiante est de 100% Fe(III), cependant, l'état mesuré à 800°C, représentatif de la température ambiante, est de 32% Fe(II). Cette valeur se situe entre celle mesurée à 1500°C et celle prédite à l'équilibre à 1600°C qui est de 38% Fe(II).

Il apparaît alors que l'état d'oxydation à température ambiante est représentatif de l'état haute température depuis lequel il est trempé.

3.2.3. Évolution du redox de l'échantillon lors d'une trempe.

Si, de manière analogue à ce qui a pu être montré pour Ce, l'état d'oxydation de Fe est figé lors de la trempe, il devrait être possible de contrôler l'état d'oxydation à température ambiante en contrôlant les conditions de fusion.

La spectroscopie Raman est sensible au redox de Fe dans le verre^{99,210}. Plus spécifiquement, elle est sensible à la vibration antisymétrique mettant en jeu Fe(III) tétraédrique et un tétraèdre de silice (voir *Figure 3.23* et Spiekermann et al.¹³¹)

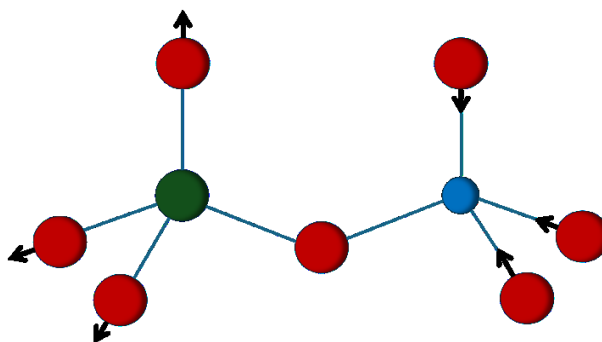


Figure 3.23 : Schéma de la vibration antisymétrique entre le tétraèdre FeO_4^{5-} (vert) et le SiO_4^{4-} (bleu).

Cette vibration faisant intervenir le réseau silicaté, sa position est sensible à la composition du verre et se situe entre 900 et 990 cm^{-1} . Dans le cas de la composition NAS, cette bande est centrée à 931 cm^{-1} (*Figure 3.24*). Le rapport de dépolarisation ρ de la bande associée à Fe^{3+} est de 0,63 ce qui est en accord avec une vibration antisymétrique (voir section 2.5.1.B.). Ce rapport de dépolarisation important explique pourquoi la vibration liée à Fe est plus visible dans le spectre acquis en polarisation VH. Il est important de noter que cette vibration ne prend en compte que les ions ferriques en tétraèdres¹⁴⁵.

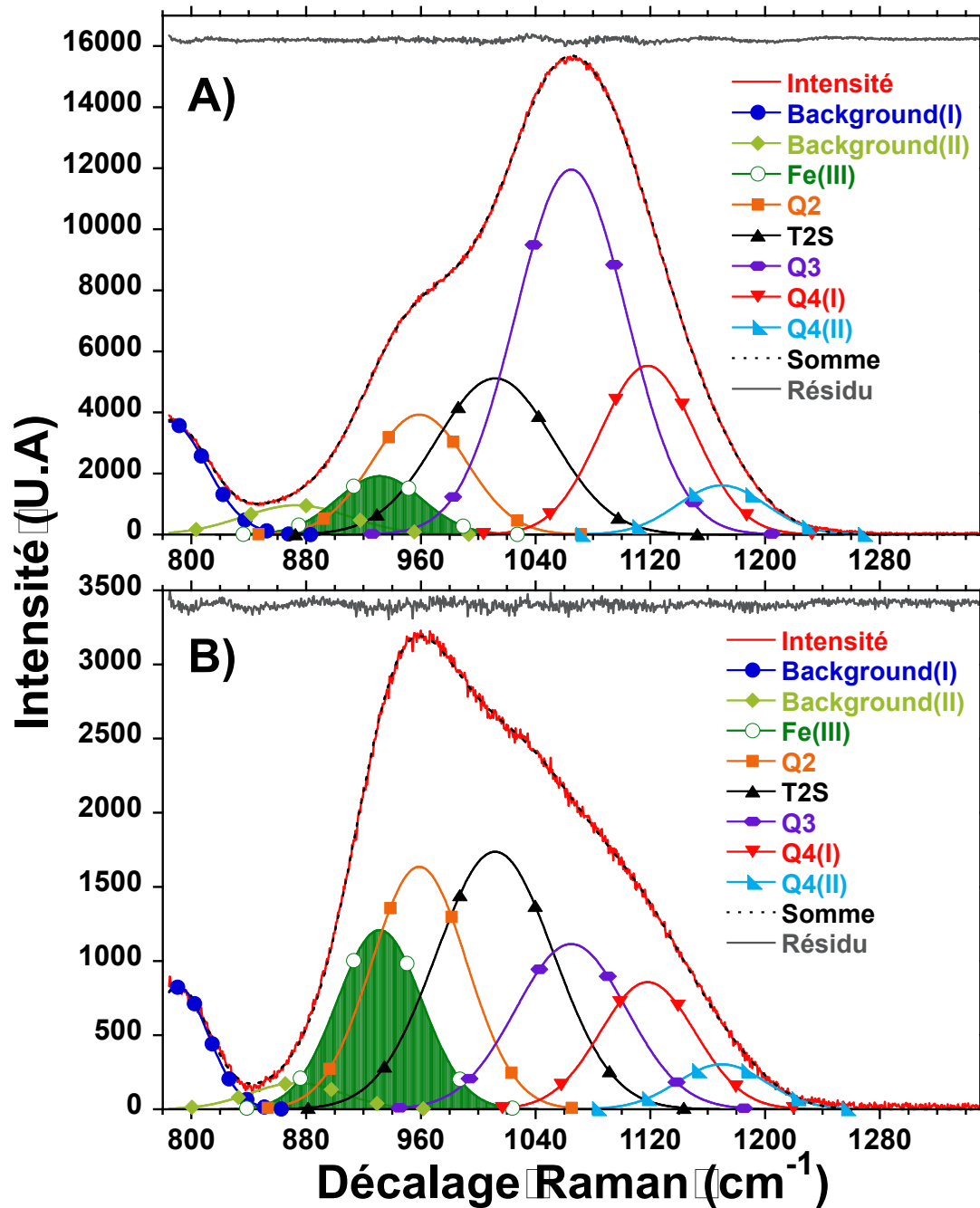


Figure 3.24 : Décomposition des spectres Raman de l'échantillon NASF0_10 mesurés en polarisation VV et VH, A) et B) respectivement.

Puisque la spectroscopie Raman est sensible aux ions ferriques en tétraèdre, il est possible de suivre l'évolution de l'état d'oxydation de Fe grâce à la spectroscopie Raman. Si cette méthode a déjà été utilisée à des fins de quantification de l'état redox^{99,145}, nous ne l'utiliserons ici qu'à des fins qualitatives, car les concentrations de Fe sont bien inférieures à celles utilisées dans les études précédentes ce qui rend le pic moins facilement isolable.

Les mesures XANES présentées à la section 3.2.2 semblent indiquer que le redox de Fe est figé lors de la trempe. Ainsi, des échantillons équilibrés à différentes températures devraient avoir des rapports redox différents et donc des spectres Raman différents.

3.2. Comportement de Fe

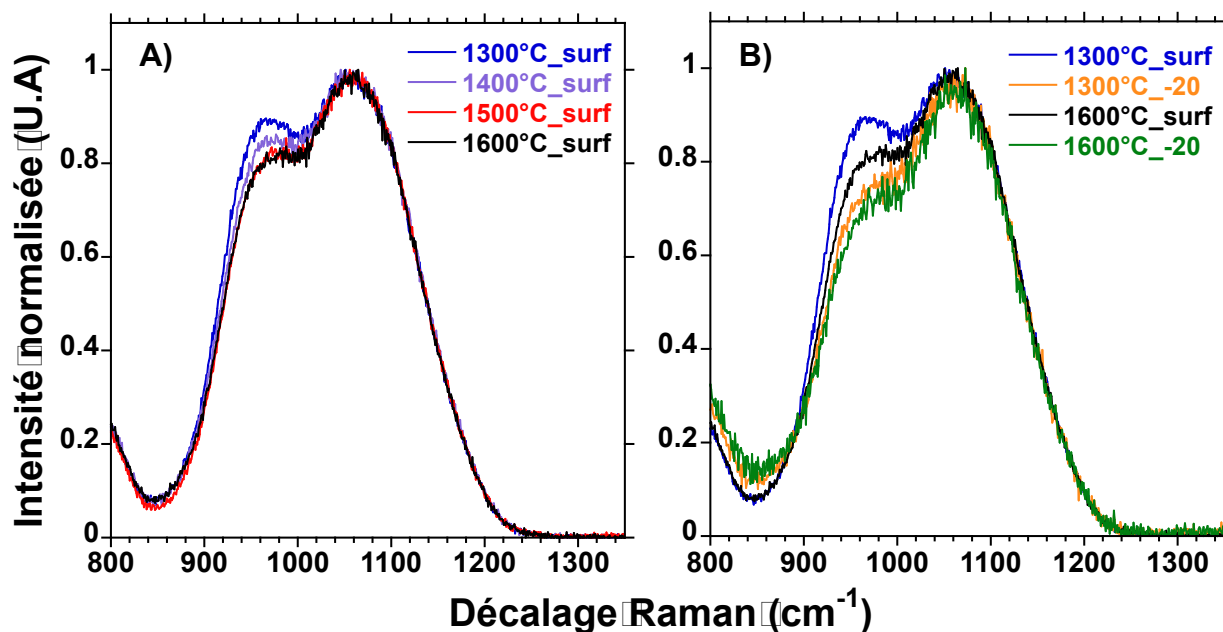


Figure 3.25 : A) Spectres Raman normalisés de l'échantillon NASF0_10 équilibré à différentes températures. B) Spectres Raman acquis à différentes profondeurs dans l'échantillon (surf pour surface et -20 pour 20 μm sous la surface). Les spectres sont acquis avec une longueur d'onde excitatrice de 405 nm.

Les spectres présentés sur la [Figure 3.25](#) sont acquis avec une longueur d'onde excitatrice de 405 nm pour bénéficier de l'effet résonnant présenté à la section 2.5.4.D. Lorsque la température d'équilibre de l'échantillon est diminuée, l'aire de la bande attribuée à Fe^{3+} augmente ce qui révèle une oxydation. Ces résultats montrent que le redox de Fe à température ambiante dépend de la température depuis laquelle il est trempé. En revanche, lorsque l'on ne sonde plus la surface de l'échantillon, mais plus en profondeur, l'aire relative de la bande Fe^{3+} diminue. Étant donné les temps de fusion des échantillons (allant de 1h30 à 1600°C jusqu'à 5 heures à 1300°C), l'hypothèse qu'ils soient hors équilibre est peu probable, d'autant que le Fe est ajouté sous forme de Fe_2O_3 . Si le verre n'avait pas atteint l'équilibre, son cœur devrait être plus oxydé or, la [Figure 3.25.B](#) montre l'inverse.

L'hypothèse retenue ici est celle d'un rééquilibre partiel lors de la trempe. Même si la trempe a lieu en une dizaine de secondes grâce aux faibles quantités de verre utilisées, la diffusion est en mesure d'affecter les premiers microns sous la surface. Des modèles de diffusion obtenus à partir des travaux de Magnien et al.⁹² sur Fe sont présentés sur la [Figure 3.7](#). Tous les modèles prévoient une réoxydation partielle lors de la trempe de l'échantillon. Si la [Figure 3.7](#) présente cette oxydation comme un changement de redox total, il est plus juste de le considérer comme l'apparition d'une couche oxydée d'épaisseur d . Dans le cas du troisième modèle présenté sur la [Figure 3.7](#), l'épaisseur d de cette couche pour un échantillon trempé depuis 1500°C est de 28 μm .

3.2. Comportement de Fe

Si aucun gradient de la sorte n'a été observé dans le cas de Ce (voir section 3.1.3) les spectres Raman présentés sur la *Figure 3.25.B.* et les résultats de décomposition de la *Figure 3.26* montrent bien que Fe s'est réoxydé en surface lors de la trempe.

Les résultats de décomposition (*Figure 3.26*) montrent que, s'il existe un gradient de redox de Fe depuis la surface des échantillons, ce gradient conserve l'influence de la température d'équilibre sur le redox de Fe. Ce gradient de redox de Fe lors de la trempe n'influence pas les spectres d'absorption optique puisque les échantillons sont polis, ce qui enlève l'épaisseur réoxydée.

Les résultats Raman corroborent ceux de XANES, à savoir que le redox de Fe est figé lors de la trempe d'un échantillon. Néanmoins, par rapport à la conclusion tirée dans le cadre de Ce, la diffusion est suffisamment rapide pour réoxyder l'échantillon sur une trentaine de microns. Cet ordre de grandeur de vingt microns pour l'épaisseur de la couche réoxydée par diffusion sera retrouvé dans un autre contexte à la *Figure 4.10.*

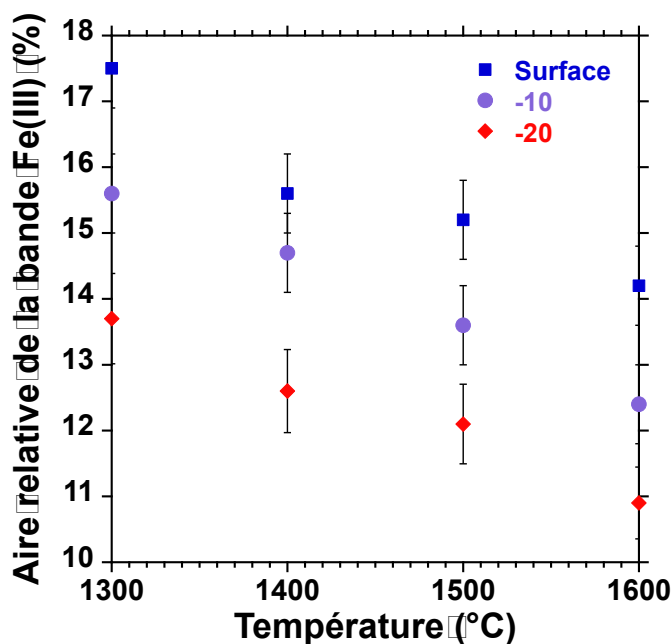


Figure 3.26 : Aire relative de la bande Fe(III) obtenue par décomposition en fonction de la température d'équilibre des échantillons et de la profondeur à laquelle le spectre est réalisé.

Conclusions

- La structure locale autour de Fe est sensible à sa concentration totale.
- Un phénomène de photo-réduction empêche la mesure du redox de Fe à température ambiante par XANES. Néanmoins, il est possible d'assimiler le redox à 800°C à celui à l'ambiante.
- Fe est complètement oxydé à l'équilibre pour des températures inférieures à 1100°C. En revanche, le redox de Fe à 800°C est hors équilibre et ressemble au redox à haute température.
- La spectroscopie Raman est sensible à la présence de Fe³⁺ en tétraèdre. Cette vibration étant antisymétrique, la spectroscopie Raman polarisée est particulièrement adaptée à son étude.
- Le redox de Fe à température ambiante est dépendant de la température depuis laquelle il est trempé. Néanmoins une couche de réoxydation d'une trentaine de microns se forme au cours de la trempe. Cette observation est en accord avec les modèles diffusifs.

3.3. Comportement de Sn

Tableau 3.9 Liste des échantillons du Tableau 2.2 étudiés dans la section 3.3

Nom	SnO ₂ (mol%)	XANES	Voie Humide	Optique	Raman
NASS0_1	1	P			P
NASS0_10	10	P			P
NASS0_20	20	P		R	P

P : Mesures présentées dans la section

R : Mesures réalisées mais pas présentées

3.3.1. Spectres XANES obtenus sur SAMBA

3.3.1.A. Mesure à température ambiante.

Comme discuté dans la section 2.6.5, plusieurs traitements sont possibles pour obtenir le redox de Sn à partir de la spectroscopie XANES au seuil K. Il est possible de prendre la position du point à la moitié du saut (méthode half-step). Il est aussi possible d'effectuer une combinaison linéaire, soit à partir de deux références cristallines, soit à partir d'une référence cristalline et d'un verre comme dans le cas de Ce. Le **Tableau 3.10** présente les redox obtenus en fonction de la méthode choisie.

Tableau 3.10 Redox de Sn à température ambiante déterminé par différentes méthodes de traitement des spectres XANES au seuil K de Sn.

Échantillon	% (Sn(II))		
	Half-step ($\pm 8\%$)	Combinaison linéaire SnO ₂ ($\pm 5\%$)	Combinaison linéaire NASS10_2 ($\pm 5\%$)*
NASS0_1	32	18	24
NASS0_10	14	13	17
NASS0_20	7	6	13

La référence utilisée pour Sn(II) est SnO pour les deux combinaisons linéaires.

*L'échantillon NASS10_2 est considéré comme entièrement oxydé (voir section 4.2.1.C)

Les différences de redox obtenues en fonction de la méthode utilisée sont importantes. Le choix de NASS10_2 comme référence oxydée pour la combinaison linéaire donne des redox plus réduits d'environ 5 à 6% par rapport à la méthode *half-step*. Le redox donné par la méthode *half-step* est moins précis en raison de sa grande sensibilité au rapport signal sur bruit (voir section 2.6.5).

Indépendamment de la méthode utilisée, il apparaît que le redox de Sn dépend fortement de sa concentration. Sn est plus réduit lorsqu'il est dilué (voir *Figure 3.27*)

Cette dépendance en concentration a été décrite peut être expliquée par la cristallisation de SnO₂ à une température proche de celle d'équilibre des verres. En effet, la limite

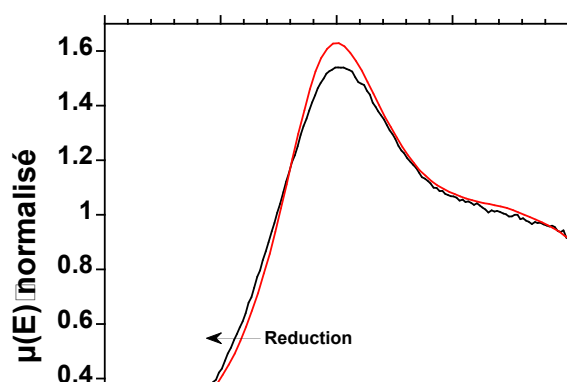


Figure 3.27 : Spectres XANES au seuil K de Sn mesuré à température ambiante sur des échantillons avec un taux d'étain variable.

3.3. Comportement de Sn

de solubilité de SnO_2 est très faible dans le verre⁷⁶ et il est nécessaire d'augmenter la température à plus de 1500-1550°C pour faire fondre les cristaux de SnO_2 (voir [Figure 3.30.B.](#)). La température d'équilibre étant 1600°C ce qui est très proche des températures où la cristallisation est observée, la concentration totale en Sn influe sur son redox comme présenté à la section 1.2.2.F.

Sn se photo-réduit lentement sous le faisceau lorsqu'il est présent à basse concentration, notamment dans le cas de NASS0_1. Par conséquent, si le redox donné dans le **Tableau 3.10** pour les échantillons NASS0_10 et NASS0_20 est calculé à partir d'une moyenne des dix spectres acquis, celui donné pour NASS0_1 ne prend en compte que le premier spectre. On s'affranchit au mieux de la photo-réduction et la différence de redox entre NASS0_1 et les autres concentrations ne peut pas être attribuée à l'influence du faisceau.

L'utilisation d'une combinaison linéaire semble être le meilleur choix puisque les barres d'erreur sont moins importantes que pour la méthode *half-step*. Il est cependant nécessaire de vérifier si la combinaison linéaire est toujours la méthode à privilégier pour le calcul de redox à partir des mesures de XANES à haute température.

3.3.1.B Influence de la température sur la raie blanche de Sn.

Les combinaisons linéaires utilisées dans la section précédente utilisent des références mesurées à température ambiante. Une des conditions pour que la même combinaison linéaire soit applicable à haute température est que les signatures spectrales des références soient indépendantes de la température.

Même si la spectroscopie d'absorption des rayons X est une spectroscopie de cœur, elle n'est pas insensible à la température. La sensibilité en température d'un spectre XAS peut provenir de plusieurs sources. La première est le changement de distribution des états quantiques dû aux vibrations thermiques^{211,212}. Si cet effet a été montré sur des éléments légers comme Si ou Al, Sn est un élément lourd et son seuil K se trouve à une énergie bien plus importante (29 keV par rapport à 1,8 ou 1,6 keV). Cet effet est donc probablement moins important au seuil K de Sn. La seconde source de variation en température peut être un changement d'environnement local, comme la coordinence, lorsque la température augmente. De telles variations d'environnements locaux ont été observées dans le cas de Fe^{213} ou de Ni^{214} .

La [Figure 3.28](#) présente l'évolution du spectre XANES de l'échantillon NASS10_2 en fonction de la température.

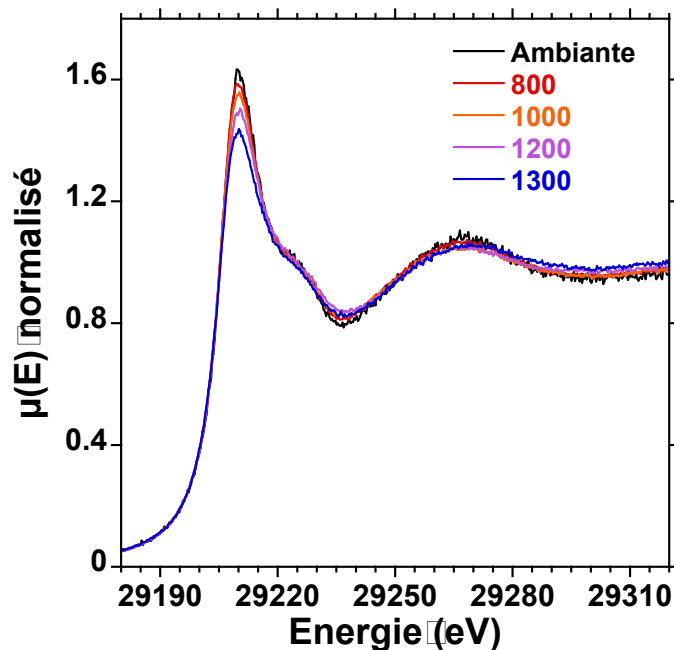


Figure 3.28 : Spectre XANES ‘flattened’ au seuil K de Sn de l’échantillon NASS10_2 mesuré à différentes températures.

L’échantillon NASS10_2 est complètement oxydé à température ambiante d’après la méthode *half-step* et les combinaisons linéaires. C’est d’ailleurs la référence vitreuse choisie pour l’une des combinaisons linéaires (voir section 2.6.5.). Lorsque la température augmente, l’intensité de l’absorption à 29210 eV diminue sans pour autant que celle de l’épaule à 29225 eV ne change (*Figure 3.28*). Or, ces deux contributions sont présentes à la fois dans le spectre de SnO₂ et de SnO. Le changement de leur intensité relative ne peut donc pas être attribué à un changement redox. De même, la position de la raie blanche ne varie pas avec la température (méthode *half-step*). Or, dans le cas du XANES au seuil K de Sn, le décalage de la raie blanche vers les basses énergies est l’indicateur le plus probant d’une réduction de Sn. Il apparaît alors que l’échantillon NASS10_2 est complètement oxydé depuis la température ambiante jusqu’à 1300°C et que les différences entre les spectres présentés à la *Figure 3.28* ne peuvent pas être attribuées à un changement redox de Sn.

En plus du changement d’intensité à 29210 eV, la position de la première oscillation EXAFS est décalée de 29268 eV à 29272 eV environ. Ce décalage peut être attribué à une variation de la distance Sn-O qui changerait avec la température. Une variation de la distance Sn-O peut être due à un changement de la coordinence de Sn et notamment à une augmentation de celle-ci. Toutefois, la compréhension des changements des formes de seuil en fonction de la température nécessite une étude à part entière qui sort du cadre des travaux présentés ici.

Le changement de la structure du seuil en température est handicapant pour la détermination du redox par combinaison linéaire (*Figure 3.29*).

3.3. Comportement de Sn

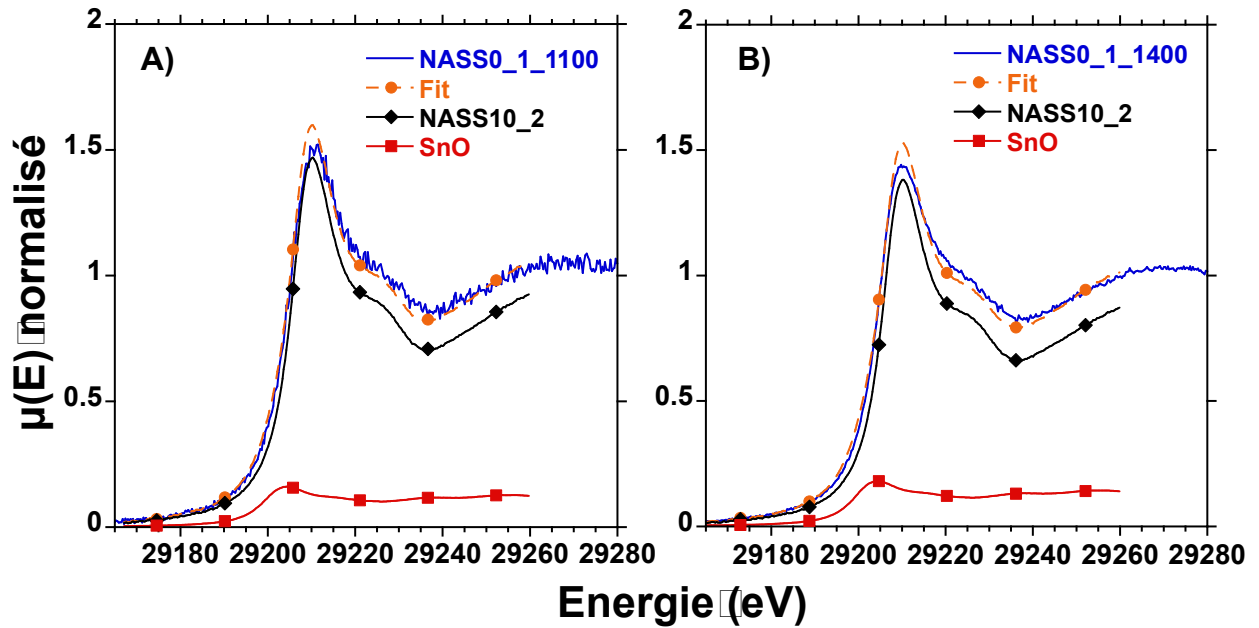


Figure 3.29 : Exemple de combinaison linéaire réalisée à différentes températures pour l'échantillon NASS0_1.

Le rapport d'intensité entre la contribution à 29210 eV et 29225 eV change en fonction de la température (*Figure 3.29*). Or, les spectres utilisés pour la combinaison linéaire ont des rapports d'intensité entre ces deux contributions fixes. Une combinaison linéaire entre ces références ne peut donc pas déterminer un redox sur des spectres ayant un rapport d'intensité entre les deux contributions variables. Par exemple, la décomposition présentée sur la *Figure 3.29.B*, surestime l'intensité à 29210 eV et sous-estime celle à 29225 eV. De même, la raie blanche du modèle est décalée vers les basses énergies par rapport aux données.

Il n'est donc pas possible d'utiliser une combinaison linéaire pour déterminer le redox de Sn à haute température. C'est pourquoi la détermination de redox sera faite à l'aide de la méthode *half-step* et ce, même à température ambiante.

3.3.1.C. Détermination du redox *in situ*.

Comme discuté à la section précédente, Sn est complètement oxydé dans l'échantillon NASS10_2 pour des températures inférieures à 1300°C. On peut tirer la même conclusion à partir des mesures effectuées sur l'échantillon NASS0_1 (*Figure 3.30*)

3.3. Comportement de Sn

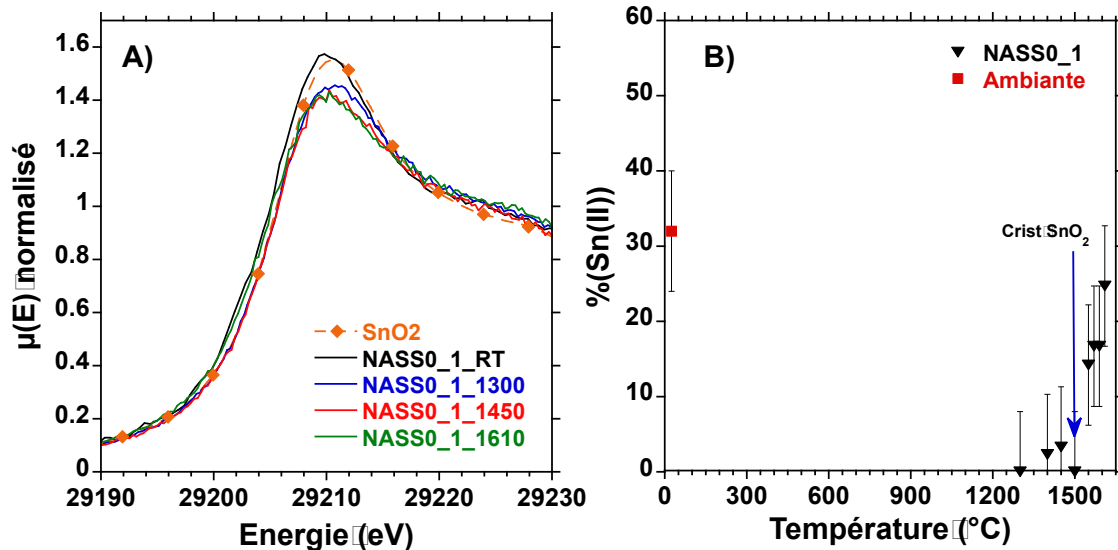


Figure 3.30 : A) Spectres XANES 'flattened' au seuil K de Sn mesurés à différentes températures dans l'échantillon NASS0_1. B) Évolution du redox de Sn dans l'échantillon NASS0_1 en fonction de la température.

La raie blanche pour le spectre acquis à 1300°C est à la même position que pour SnO₂ ce qui indique que Sn est entièrement oxydé à cette température.

Lorsque la température atteint 1610°C, la position de la raie blanche est proche de celle observée à température ambiante. Cette observation implique que le redox à 1610°C est proche de celui mesuré à température ambiante, ce que l'on peut constater sur la Figure 3.30.B. Notons que le redox mesuré à température ambiante est partiellement réduit et semblable au redox haute température. Cette observation sera discutée plus en détails à la section 3.3.2.

On observe une oxydation de Sn autour de 1500°C, ce décalage est attribué à une cristallisation de SnO₂. Ce décalage est visible même pour les plus faibles teneurs en Sn bien que le domaine de cristallisation augmente avec la teneur en Sn dans le verre. Cette propension de Sn à cristalliser rend les mesures *in situ* complexes (voir section 2.6.9.B), d'autant plus à hautes concentrations de SnO₂. Toutefois, il est possible d'utiliser les mesures présentées sur la Figure 3.30.B pour remonter aux paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie de réduction.

L'ajustement linéaire donne un résultat satisfaisant sur les données (Figure 3.31). Toutefois, la gamme de température mesurée est plus restreinte que celle mesurée pour Ce. II

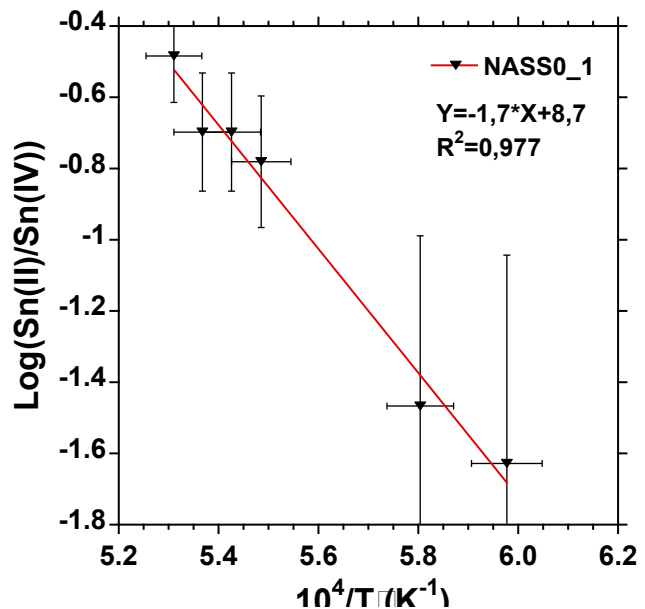
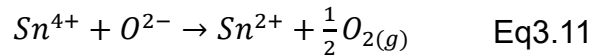


Figure 3.31 : Évolution du log du rapport redox de Sn en fonction de l'inverse de la température. La droite rouge est une régression linéaire sur les données.

3.3. Comportement de Sn

serait intéressant de mesurer l'équilibre de Sn à des températures supérieures à 1610°C pour vérifier cette linéarité.

En considérant la réaction simple suivante :



on obtient la relation suivante entre le rapport redox et l'enthalpie de réduction $\Delta_r H$ qui est analogue à celles obtenues pour Ce ou Fe (sections 3.1.2.B. et 3.2.2.B):

$$\log\left(\frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]}\right) = -\frac{2 * \Delta_r H}{2,303RT} - C \quad \text{Eq3.12}$$

Par rapport aux modèles thermodynamiques établis pour les autres éléments, l'entropie apparente ne sera pas extraite de la constante C du fait des barres d'erreur importantes. Il est important de noter le facteur 2 au numérateur, car la réaction considérée échange deux électrons. L'enthalpie de réduction obtenue est : $\Delta_r H = 160 \pm 25 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette valeur est assez différente de celle obtenue par Johnston⁴⁵ qui est de 41 kJ.mol^{-1} dans NS2. En comparant les rapports des enthalpies de réductions de Ce et Sn mesurées par Johnston dans NS2 et ceux mesurés dans NAS on obtient les rapports suivants :

$$\frac{\Delta_r H_{\text{Ce}}(\text{Johnston})}{\Delta_r H_{\text{Sn}}(\text{Johnston})} = 0,18$$

$$\frac{\Delta_r H_{\text{Ce}}(\text{NAS})}{\Delta_r H_{\text{Sn}}(\text{NAS})} = 0,28$$

Si les rapports entre les enthalpies de réduction de Ce et de Fe sont les mêmes dans NAS et NS2 (voir section 3.2.2.B), ce n'est pas le cas pour les enthalpies de réduction de Ce et de Sn. Cette différence peut venir de la différence de concentration de Ce et Sn utilisée dans notre étude (10 mol% de CeO_2 , contre 1 mol% de SnO_2). Une autre hypothèse est que le redox de Sn est plus sensible à la composition du verre que ne le sont Ce et Fe. Cette hypothèse semble la plus probable puisque Sn échange 2 électrons lors de sa réduction contrairement à Ce et Fe. Son redox est donc bien plus sensible au potentiel de l'oxygène présent à la puissance 1 et non 1/2 dans sa constante d'équilibre redox (voir section 1.2.2.A. et 1.2.2.E.).

3.3.2. Évolution du redox de l'échantillon lors d'une trempe

La *Figure 3.30.B* montre déjà que le redox de Sn à température ambiante n'est pas à l'équilibre, car l'équilibre attendu est de 100% Sn^{4+} pour des températures inférieures à 1300°C (d'après la droite de la *Figure 3.31*). La même observation peut être faite pour les échantillons NASS0_10 et NASS0_20 à partir des données du **Tableau 3.10**. Il apparaît donc que le redox de Sn à température ambiante provient du redox à haute température, figé lors de la trempe.

Afin de vérifier cette hypothèse, il convient de mesurer l'évolution du redox de Sn après un refroidissement de 1610°C à 620°C (*Figure 3.32*).

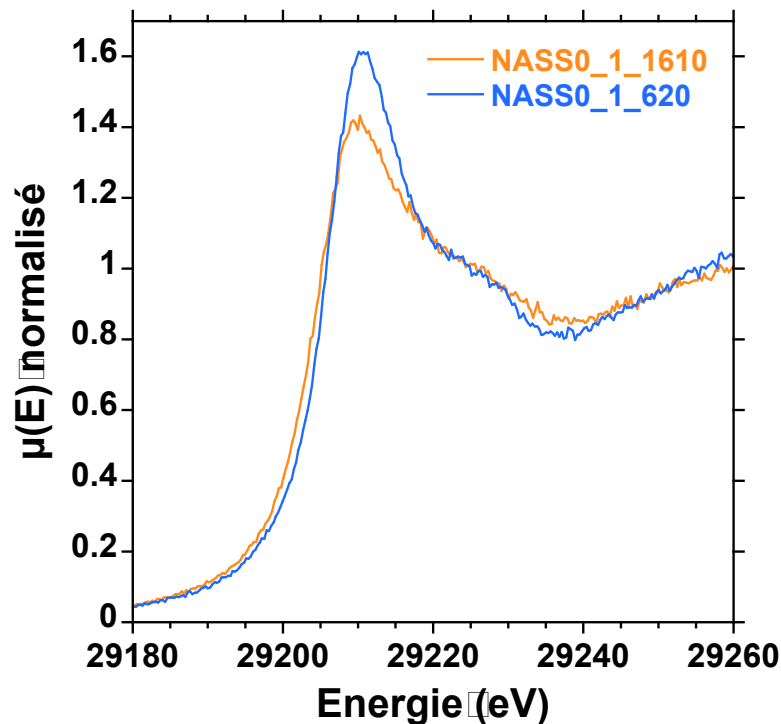


Figure 3.32 : Spectres XANES 'flattened' au seuil K de Sn à l'équilibre à 1610°C et juste après le changement de température à 620°C

La position de la raie blanche du spectre après le changement de température à 620°C indique que Sn est complètement oxydé. Cette observation est en désaccord avec les mesures acquises à température ambiante qui montrent que le redox de Sn est figé lors de la trempe. Aucune des mesures que nous avons pu réaliser à la suite d'un refroidissement n'a donné de résultats similaires à ceux acquis à température ambiante.

Cette différence implique que les trempes en creuset et en fil chauffant ne sont pas comparables dans le cas de Sn. Cette observation diffère de celle faite sur les autres éléments, les mesures effectuées en fil chauffant pour Ce sont en accord avec celles faites en creuset (voir section 3.1.3.) par exemple.

3.3.3. Structure locale de Sn : EXAFS et Raman

La spectroscopie EXAFS permet d'obtenir des informations sur la structure locale de Sn. Dans le cas de notre étude, nous cherchons à savoir si les ions Sn(II) et Sn(IV) ont des coordinences différentes, mais aussi si des clusters de Sn sont présents dans le verre. En effet, SnO₂ a tendance à cristalliser même à faible concentration (0,1mol% SnO₂) et à haute température (1500°C). Il est donc raisonnable d'envisager la présence de clusters riches en Sn qui pourraient se former lors de la trempe.

3.3. Comportement de Sn

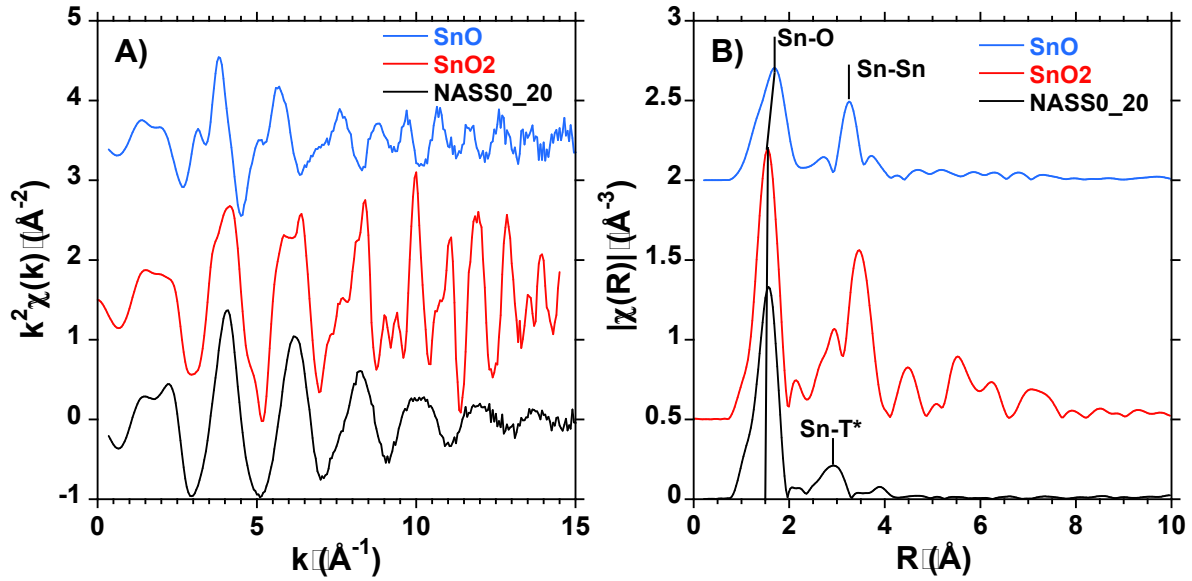


Figure 3.33 : A) Spectres EXAFS des références cristallines et de l'échantillon NASS0_20. B) Modules des transformées de Fourier des spectres EXAFS présentés sur la figure A. Les principaux chemins de rétrodiffusion sont indiqués.

Comme présenté sur la [Figure 3.33.B](#), le chemin de rétrodiffusion Sn-O observé dans l'échantillon NASS0_20 est très proche de celui observé dans le cas de SnO₂. Cette analyse qualitative indique que la première sphère de coordinence de Sn dans NASS0_20 est similaire à celle de Sn dans SnO₂. Aucun pic assimilé à un chemin de rétrodiffusion Sn-Sn n'est visible dans l'échantillon NASS0_20. Il n'y a donc aucune trace de ségrégation de Sn dans l'échantillon le plus concentré en Sn. Il est important de noter qu'il n'est pas possible de différencier un chemin Sn-Si d'un chemin Sn-Al en spectroscopie EXAFS. Le chemin Sn-T* indiqué sur la [Figure 3.33.B](#) représente le chemin entre Sn et son second voisin, qu'il s'agisse de Si ou de Al.

La [Figure 3.34](#) présente les ajustements réalisés sur les échantillons NASS0_1 et NASS0_20. Le fichier .cif utilisé pour effectuer les calculs FEFF est celui d'une structure Eakerite (SnCa₂Al₂Si₆O₂₂H₆) qui provient de Uchida et al.²¹⁵. Voir Newville¹⁴⁷ page 65 pour une description de FEFF.

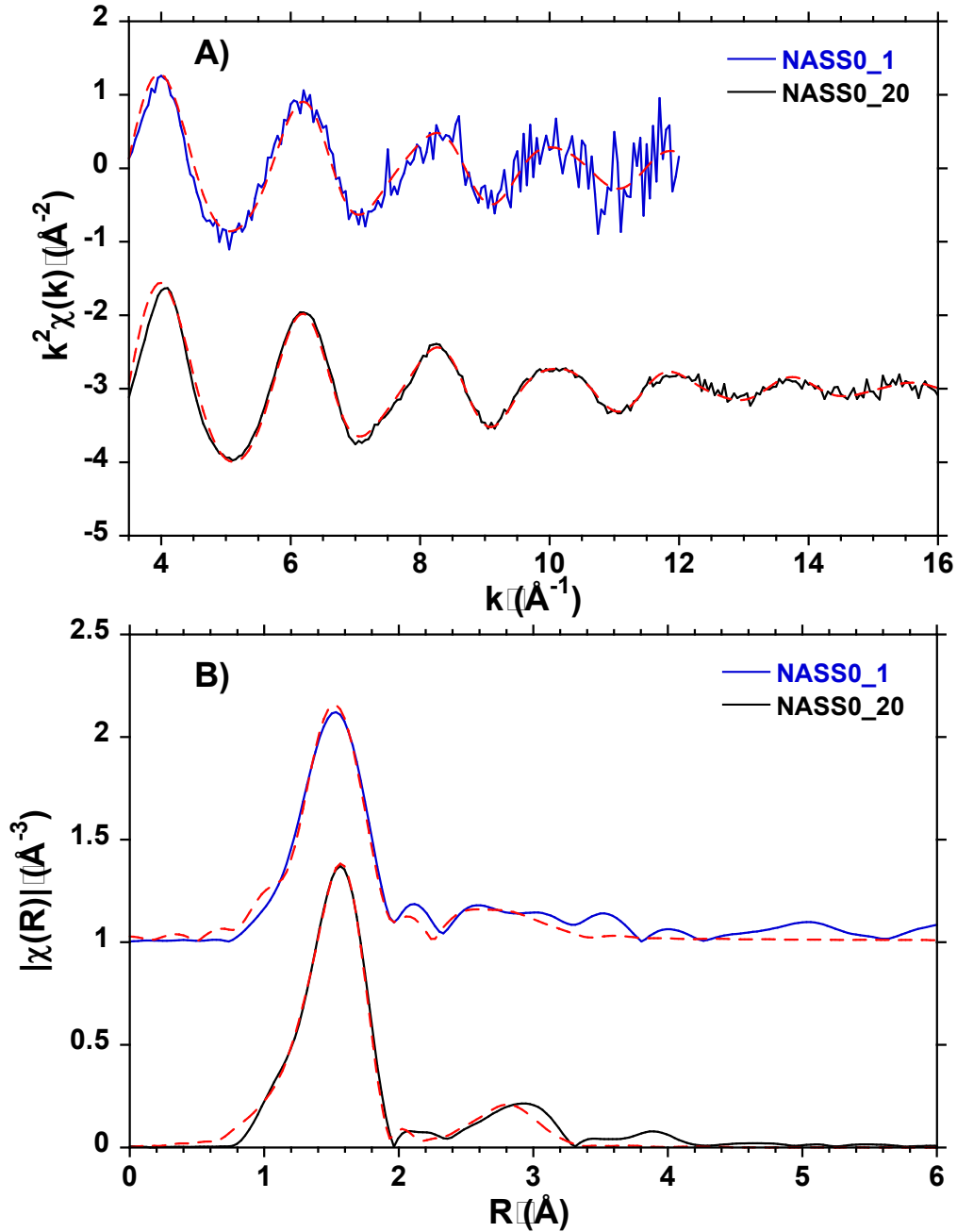


Figure 3.34 : A) Spectres EXAFS ajustés. B) Transformée de Fourier des spectres EXAFS ajustés. Seules les deux premières sphères de coordination sont modélisées.

Les ajustements de la *Figure 3.34.A* présentent une déviation par rapport aux données aux bas k ($< 4 \text{ \AA}^{-1}$). Cette déviation peut être expliquée par un phénomène de diffusion multiple qui n'est pas pris en compte par la théorie de l'EXAFS. Les résultats des ajustements sont présentés pour les références et les échantillons NASS0_20 et NASS0_1 dans le **Tableau 3.11**.

3.3. Comportement de Sn

Tableau 3.11 Résultat du traitement EXAFS présenté sur la figure 3.34. Seule la première sphère de coordination est présentée pour SnO et SnO₂

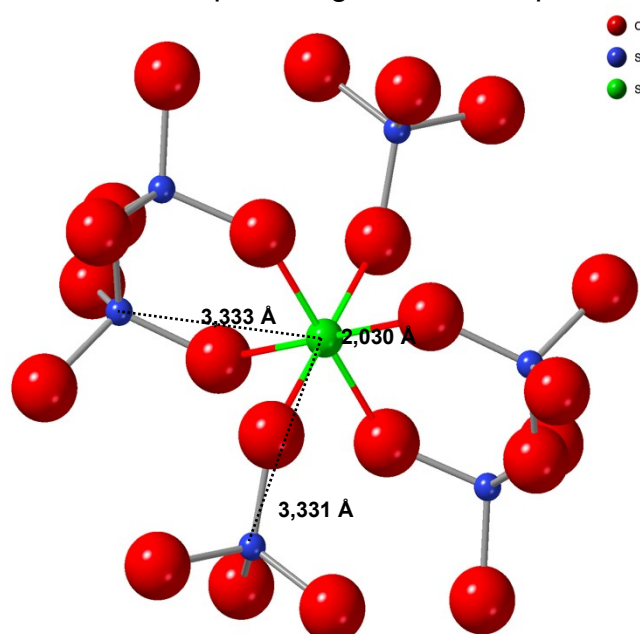
Échantillon	Voisin	N	R(Å)	σ^2 (Å ²)	χ^2 réduit	%Sn(II)
SnO	O	3,9 ± 0,4	2,20± 0,01	0,007±0.001	26,43*	100
SnO ₂	O	5,7 ± 0,6	2,05± 0,01	0,002±0.0009	1,80	0
NASS0_1	O	5,1 ± 0,4	2,04± 0,01	0,003±0.0007	1,86	32 (±8%)
	Si	2 ± 1	3,30± 0,02	0,007±0.006		
NASS0_20	O	5,8 ± 0,4	2,04± 0,01	0,003±0.0005	1,57	7 (±8%)
	Si	2,3 ± 0,9	3,32± 0,01	0,004±0.003		

Le χ^2 réduit est assez élevé pour la référence SnO à cause de la complexité de la seconde sphère de coordination de cette structure. En effet, 3 groupes de 4 atomes de Sn forment la deuxième sphère de coordination de l'atome absorbeur. Étant donné les faibles différences entre ces trois distances Sn-Sn, la répartition correcte de ces 12 atomes de Sn est complexe ce qui entraîne une augmentation du χ^2 réduit.

La coordination de Sn dans l'échantillon NASS0_20 est identique à celle de Sn dans SnO₂, ce qui confirme l'interprétation qualitative faite à partir de la *Figure 3.33*. Dans le cas de NASS0_1, la coordination de Sn est plus faible que dans NASS0_20 et est intermédiaire entre celle de SnO et de SnO₂. La différence de redox entre les échantillons NASS0_1 et NASS0_20 est l'origine la plus probable de cet écart de coordination. En effet, Sn est presque complètement oxydé dans le cas de NASS0_20 alors qu'il est significativement réduit dans NASS0_1. Il apparaît alors que, dans la matrice NAS, la coordination de Sn⁴⁺ est de 6 et celle de Sn²⁺ lui est inférieure. Une conclusion similaire a été faite par Farges et al.⁷⁶ pour des échantillons de compositions naturelles.

La distance Sn-Si mesurée pour l'échantillon NASS0_20 correspond à l'une de celles observées dans l'Eakerite (3.333 Å) (voir *Figure 3.35*, fichier .cif de Kossiakoff et Leavens²¹⁶.) Il apparaît alors que le polyèdre de coordination de Sn⁴⁺ dans la matrice NAS est un octaèdre relié par les sommets aux tétraèdres des formateurs de réseaux.

Figure 3.35 : Structure locale de Sn dans l'Eakerite. Les liaisons Sn-O et les distances Sn-O et Sn-Si sont mises en évidence.



3.3. Comportement de Sn

Puisque la structure locale autour de Sn^{4+} est proche de celle de l'Eakerite, il est raisonnable de comparer les spectres Raman des verres NAS contenant de Sn à celui de l'Eakerite. Comme discuté à la section 2.5.4.B., le traitement des spectres Raman des verres contenant Sn s'effectue par différence. L'ajout de SnO_2 dans le verre mène à l'apparition d'une contribution autour de 540 cm^{-1} (voir *Figure 3.36.B*). Le pic caractéristique de SnO_2 cassitérite est situé à 632 cm^{-1} ce qui est plus décalé du pic observé dans nos échantillons que le pic de l'Eakerite.

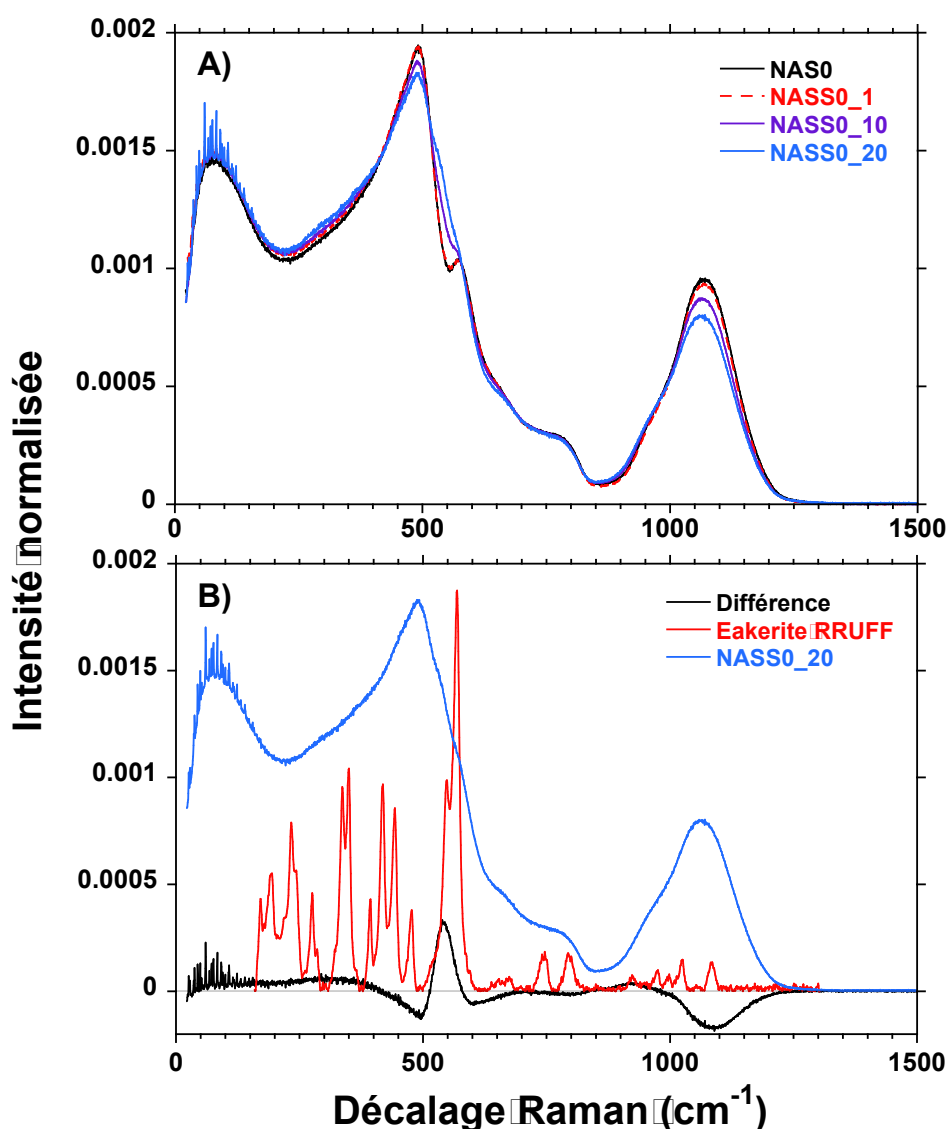


Figure 3.36 : A) Spectres Raman de la série de verres NASS0_x. Les spectres sont normalisés à l'aire. B) Différence entre le spectre de NASS0₂₀ et de NAS0, ce qui est positif est plus intense dans le spectre de NASS0₂₀. Le spectre de l'Eakerite de la base de données RRUFF est aussi présenté.

En plus de l'apparition d'une nouvelle contribution à 540 cm^{-1} , l'évolution de la forme de la contribution autour de 1050 cm^{-1} indique une dépolymérisation du réseau du verre. En effet, le maximum de cette bande semble décalé vers les bas nombres d'onde, ce qui traduit une transformation d'espèces Q^n en espèces Q^{n-1} . Il est cependant nécessaire de noter que, si le changement de cette région paraît

3.3. Comportement de Sn

important, il est exacerbé par la normalisation choisie. En effet, l'apparition d'une nouvelle contribution diminue l'intensité des contributions existantes lorsque le spectre est normalisé à l'aire totale.

L'impact de l'ajout de SnO_2 est plus flagrant en faisant la différence entre les spectres de NAS0 et NASS0_20. La différence révèle un pic fin et asymétrique à 542 cm^{-1} , ainsi qu'une diminution de l'intensité autour de 1090 cm^{-1} . Cette diminution peut être attribuée à une diminution des espèces Q^3 et Q^4 (voir [Figure 3.13](#)). De plus, une légère augmentation de l'intensité est visible autour de 920 cm^{-1} et peut s'apparenter à l'apparition d'espèces Q avec des degrés de polymérisation plus faibles. Il apparaît alors que l'ajout de Sn^{4+} diminue la polymérisation du réseau.

En comparant la position du pic mis en évidence par différence et le spectre de l'Eakerite, il apparaît que la contribution liée à l'ajout de SnO_2 dans le verre est proche du pic principal de l'Eakerite. La différence de position peut être expliquée par de nombreux facteurs tels que la présence de Na^+ dans la matrice NAS contrairement au Ca^{2+} de l'Eakerite, ou encore le caractère amorphe de nos échantillons. Ces résultats confirment ceux obtenus en spectroscopie EXAFS que la structure locale de Sn dans l'Eakerite est proche de celle de Sn dans NAS. Le pic caractéristique de SnO_2 cassitérite est situé à 632 cm^{-1} ce qui est plus décalé du pic observé dans nos échantillons que le pic de l'Eakerite.

Conclusions

- Le redox de Sn est sensible à sa concentration totale ; Sn est plus réduit lorsqu'il est dilué.
- La mesure de redox de Sn en température est complexe en raison du changement de structure de la raie blanche avec la température.
- Sn est entièrement oxydé à l'équilibre pour des températures inférieures à 1300°C .
- La faible solubilité de SnO_2 empêche la mesure du redox autour de 1500°C et cela est particulièrement vrai pour les hautes concentrations de SnO_2 .
- Le redox de Sn semble être figé lors de la trempe.
- La structure locale de Sn^{4+} est un octaèdre d'oxygènes relié par les sommets aux tétraèdres de Si, similaire à la structure de l'Eakerite. En revanche, la coordinence de Sn^{2+} est plus faible.
- L'ajout de SnO_2 dans le verre est visible en spectroscopie Raman via l'apparition d'une contribution vers 540 cm^{-1}

3.4. Comportement de V

3.4.1. Espèces présentes dans le verre à température ambiante

Comme discuté à la section 1.2.2.G., le vanadium possède 4 degrés d'oxydation stable dans les verres : V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} et V^{5+} . Toutefois, étant donné le faible potentiel redox du couple V^{2+}/V^{3+} , V^{2+} n'est observé qu'à des fO_2 très basses (inférieures à 10^{-15} atm d'après les travaux de Kavner et al.¹⁷¹). Puisque nos mesures sont faites sous air, V^{2+} n'est pas du tout attendu dans notre système.

3.4.1.A. Spectres XANES obtenu sur DiffAbs

Comme discuté à la section 2.6.6, la détermination du redox du vanadium par spectroscopie XANES au seuil K de V se fait à partir de l'intensité du pré-seuil, tandis que la position de son centroïde renseigne sur sa coordinence. Une intensité plus importante implique un échantillon plus oxydé tandis qu'un centroïde à plus basse énergie implique une coordinence plus faible.

Toutefois, V est photo-réduit à température ambiante et ce, même pour les échantillons fortement concentrés en V (voir *Figure 3.37.B*). Lanzirotti et al.²¹⁷ ont étudié ce phénomène de manière poussée.

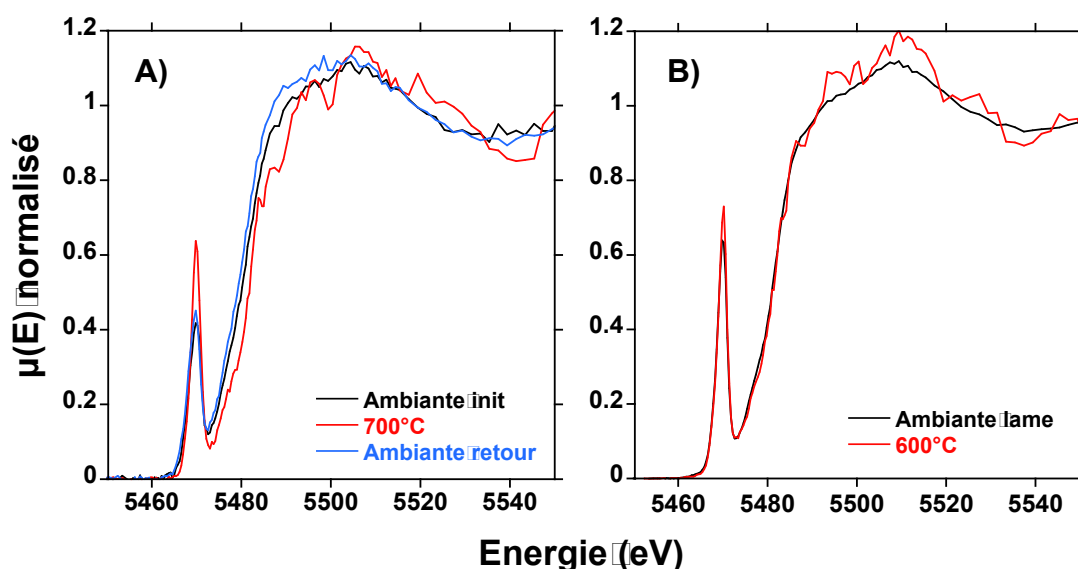


Figure 3.37 : A) Spectres XANES 'flattened' au seuil L_3 de V de l'échantillon NMAV0_1. B) Spectres XANES normalisés au seuil L_3 de V de l'échantillon NASV0_10. Les spectres présentés sont les premiers acquis à la température indiquée.

L'hypothèse faite ici est la même que celle proposée à la section 3.2.1.B. pour Fe, à savoir que le redox mesuré pour le premier spectre à 600-700°C est représentatif de l'état à température ambiante. En effet, la diffusion redox est très lente pour ces températures, ce qui rend un équilibre des échantillons peu probable. Toutefois, cela ajoute une hypothèse à la détermination du redox du vanadium qui est déjà peu précise.

Les intensités et les centroïdes des spectres présentés sur la *Figure 3.37.B* sont reportés dans le diagramme de référence *Figure 3.38* (voir section 2.6.6 pour la construction du diagramme ainsi que l'obtention des valeurs).

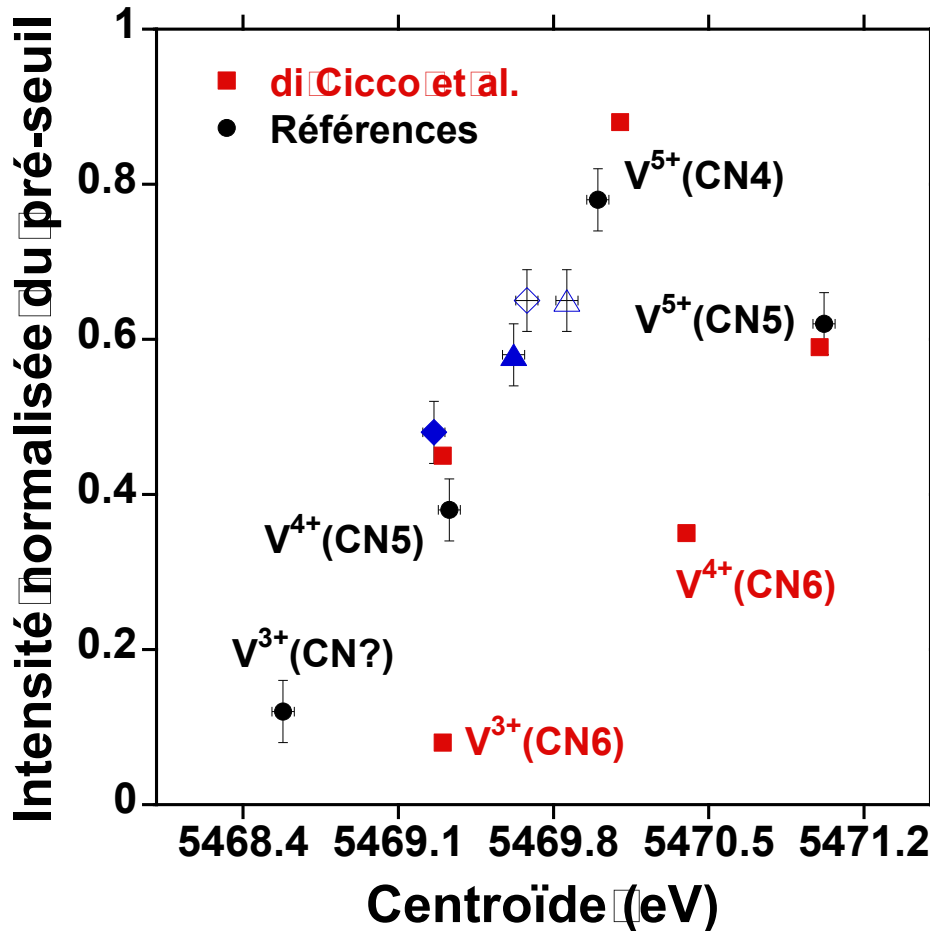


Figure 3.38 : Intensité et centroïde du pré-seuil des spectres des échantillons NASV0_1 (losanges) et NASV0_10 (triangles) à température ambiante (symboles pleins) et à 600°C (symboles creux). Le diagramme des références est présenté à la section 2.6.6.

Les intensités des pré-seuils à 600°C des échantillons NASV0_1 et NASV0_10 sont proches, ce qui indique que leurs redox sont similaires. Il apparaît donc qu'il n'y a pas de dépendance en concentration du redox de V sur la gamme 1mol%-10mol%. En revanche, les intensités à température ambiante sont différentes ce qui implique que NASV0_1 est plus photo-réduit que NASV0_10.

Au vu des positions des centroïdes, l'équilibre redox semble principalement avoir lieu entre $V^{5+}O_4$ et $V^{4+}O_5$, ce qui est également l'équilibre principal mis en évidence par McKeown et al.²¹⁸. Toutefois, d'autres études observent la présence de $V^{5+}O_5$ en spectroscopie XANES^{49,167,219}.

Ce mélange potentiel de coordinence de V^{5+} rend la détermination du redox peu fiable puisque les intensités de pré-seuils de $V^{5+}O_4$ et de $V^{5+}O_5$ sont très différentes. Il est cependant possible de dire que le vanadium est présent sous un mélange des valences V^{4+} et V^{5+} dans le verre avec un redox moyen supérieur à 4,5 (plus de 50% de V^{5+}).

3.4.1.B. Spectroscopie d'absorption optique

La valence du vanadium dans les verres a été largement étudiée par spectroscopie d'absorption optique^{19,220,221}. En effet, chaque valence du vanadium apporte une coloration différente au verre : jaune pour V^{5+} , bleue pour V^{4+} , verte pour

3.4. Comportement de V

V^{3+} et violette pour V^{2+} ²²². L'échantillon NASV0_10 a une coloration verte qui peut soit indiquer la présence de V^{3+} soit un mélange V^{4+}/V^{5+} . L'ion V^{5+} ayant une configuration électronique d^0 , la seule absorption optique associée est le transfert de charge oxygène métal O- V^{5+} dans l'UV. Pour ce qui est de l'ion V^{4+} , qui possède une configuration électronique d^1 , une seule transition est attendue en configuration octaédrique. Toutefois, trois transitions sont observées expérimentalement^{19,221} (Figure 3.39). L'absorption de V^{4+} dans le verre est semblable à celle de l'ion vanadyle VO^{2+} qui possède une double liaison $V=O$ qui est bien plus courte que les autres liaisons V-O de l'octaèdre²²³. L'observation de trois transitions en spectroscopie d'absorption optique est attribuée à une compression tétragonale de l'octaèdre. Cette observation est d'ailleurs cohérente avec les mesures réalisées en XANES puisque V^{4+} n'est pas en coordinence 6. Dans le cas de l'ion V^{3+} , deux transitions sont attendues et observées expérimentalement¹⁹. V^{3+} semble être en coordinence octaédrique dans le verre.

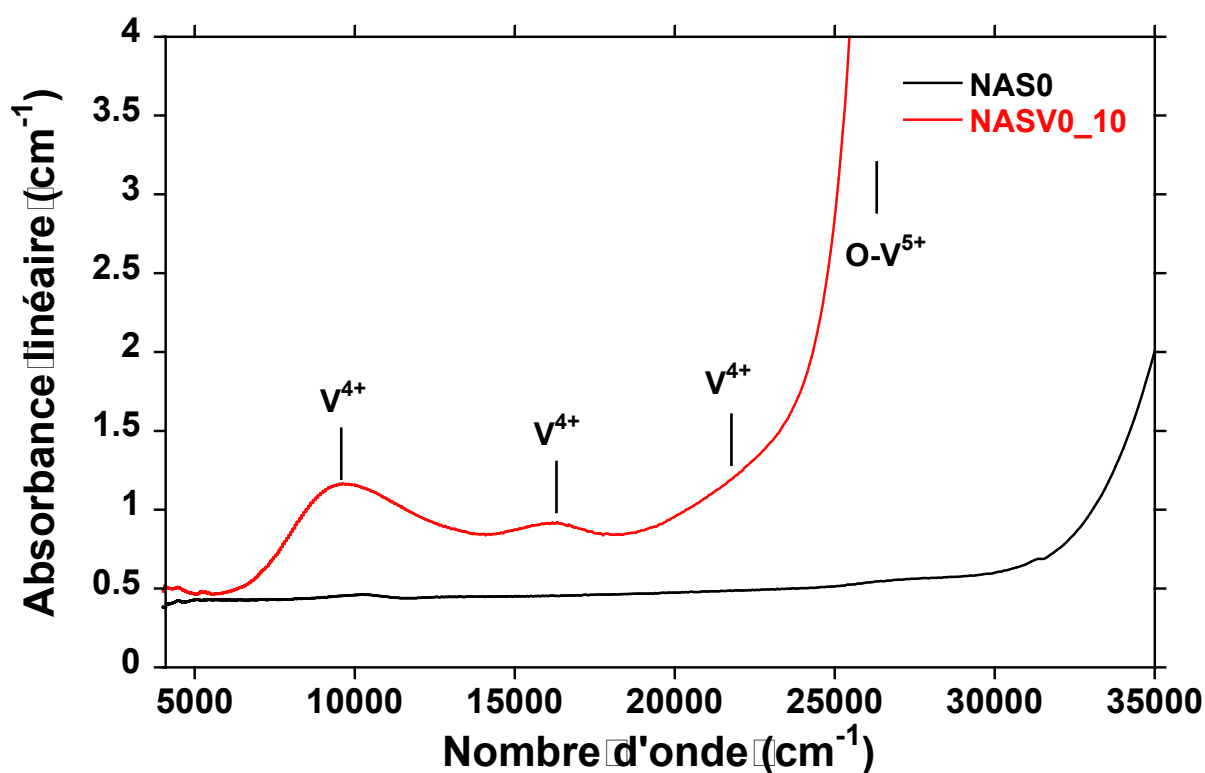


Figure 3.39 : Spectres d'absorption optique normalisés à l'épaisseur des échantillons NAS0 et NASV0_10. Les absorptions des différentes valences du vanadium sont mises en évidence.

Le spectre d'absorption optique de l'échantillon NASV0_10 met en évidence la présence des trois transitions associées à V^{4+} . Il apparaît alors que l'ion V^{4+} occupe un site de symétrie plus basse qu'un octaèdre. Le transfert oxygène métal O- V^{5+} est bien visible et est responsable de l'absorption très intense dans le proche UV. Aucune transition associée à l'ion V^{3+} n'a pu être identifiée dans le verre.

Les mesures de spectroscopie d'absorption optique confirment bien celles réalisées en spectroscopie XANES, à savoir que l'échantillon contient un mélange de V^{4+} et de V^{5+} .

3.4.1.C. Raman

La spectroscopie Raman est un outil intéressant pour étudier la structure locale des ions V^{4+} et V^{5+} puisque la liaison $V=O$ donne une contribution fine et intense en spectroscopie Raman^{224,225}. Pour attribuer les contributions Raman aux différentes valences du vanadium, des réductions préliminaires en creuset de graphite ont été réalisées, le spectre Raman obtenu est nommé NASV0_10_C sur la *Figure 3.40*.

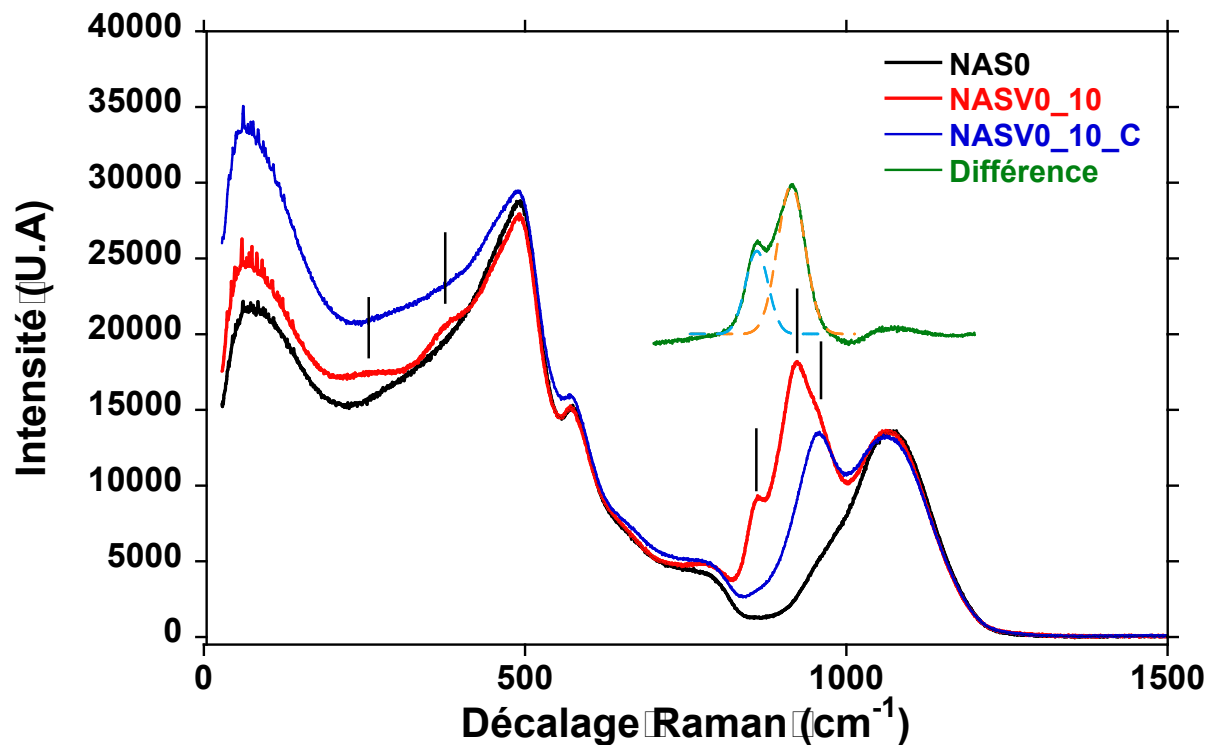


Figure 3.40 : Spectres Raman non normalisés et non polarisés des échantillons NAS0, NASV0_10 et NASV0_10 refondus en creuset de graphite. Les contributions liées à l'ajout de V_2O_5 sont mises en lumière. La différence entre les spectres NASV0_10 et NASV0_10_C (en vert) est modélisée à l'aide de deux fonctions gaussiennes.

La comparaison entre les spectres NAS0 et NASV0_10 met en lumière l'apparition de 5 bandes différentes lors de l'ajout d'oxyde de vanadium. Les mesures effectuées en spectroscopie XANES et d'absorption optique indiquent que les valences présentes sont V^{4+} et V^{5+} . Il est donc raisonnable de considérer que les cinq contributions Raman sont attribuables à ces deux valences.

Lors de la réduction en creuset de graphite, les contributions situées à 250 et 380 cm^{-1} disparaissent. Il en va de même pour celles à 860 et 920 cm^{-1} . Ces quatre contributions sont donc associées à V^{5+} . Plus particulièrement :

- Les contributions à 250 et 380 cm^{-1} sont attribuées aux espèces $V^{5+}O_5$ et aux vibrations de flexion internes aux bipyramides à base triangulaires^{224,226}.
- La contribution à 860 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de symétrie A_1 du tétraèdre $V^{5+}O_4$ ^{227,228}. Cette vibration est par exemple présente dans le spectre Raman de la Vanadinite.

3.4. Comportement de V

- La contribution à 920 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation symétrique de la liaison $\text{V}^{5+}=\text{O}$ ^{224,226}. Cette vibration est par exemple présente dans le spectre Raman de V_2O_5 .

La différence entre les spectres NASV0_10 et NASV0_10_C met en évidence la disparition des deux dernières contributions. La modélisation par deux gaussiennes indique que l'environnement de V^{5+} dans le verre est bien défini et réparti en deux coordinences : V^{5+}O_4 et V^{5+}O_5 .

Moisii et al.²²⁵ ont publié une étude très complète sur la spectroscopie Raman de xerogels de silice dopés avec V_2O_5 et attribuent une contribution à 686 cm^{-1} à une vibration V-O-V qui proviendrait d'une clusterisation de V^{5+} . Aucune contribution de la sorte n'est visible sur le spectre de NASV0_10 ce qui semble indiquer que les concentrations de travail sont trop faibles pour observer une clusterisation de V.

La cinquième contribution observable sur le spectre de NASV0_10 est un épaulement du pic de V^{5+}O_4 à 956 cm^{-1} . Toutefois, elle devient la seule contribution additionnelle lorsque l'échantillon est réduit en creuset de graphite. Cet épaulement semble dû aux ions V^{4+} , présents dans l'échantillon synthétisé sous air, mais qui deviennent prépondérants après la réduction.

L'attribution précise de cet épaulement n'est pas triviale. Elle peut être due à la vibration d'élongation de la liaison $\text{V}^{4+}=\text{O}$ ²²⁴. Une autre hypothèse est celle d'une vibration d'élongation symétrique des groupements VO_3 ²²⁷. Cette vibration provient des groupements $\text{O}_4\text{V-O-VO}_4$ où chaque vanadium est doublement lié à un oxygène, la vibration est une vibration d'élongation entre V et les trois oxygènes simplement liés. Une telle structure a été mise en évidence dans des minéraux tels que la Cavansite ($\text{Ca}(\text{VO})\text{SiO}_4\text{O}_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) où V^{4+} est en coordinence 5²²⁹ ainsi que plusieurs autres minéraux²³⁰.

La spectroscopie Raman polarisée permet de différencier davantage ces deux possibilités. Une vibration d'élongation symétrique $\text{V}^{4+}=\text{O}$ doit donner lieu à une contribution entièrement polarisée en spectroscopie Raman ($\rho=0$). En effet, il s'agit d'une vibration symétrique d'une liaison terminale et donc peu sensible au caractère amorphe du verre. Moisii et al.²²⁵ observent d'ailleurs un rapport de dépolarisation extrêmement faible pour la vibration symétrique $\text{V}^{5+}=\text{O}$ (0,06). On peut donc s'attendre à un rapport de dépolarisation similaire dans le cas de la vibration symétrique $\text{V}^{4+}=\text{O}$. La bande à 920 cm^{-1} est bien éteinte en polarisation VH (voir *Figure 3.41*), mais la vibration à 956 cm^{-1} l'est beaucoup moins. Il paraît donc peu probable que cette contribution soit due à une vibration symétrique d'un oxygène terminal $\text{V}^{4+}=\text{O}$.

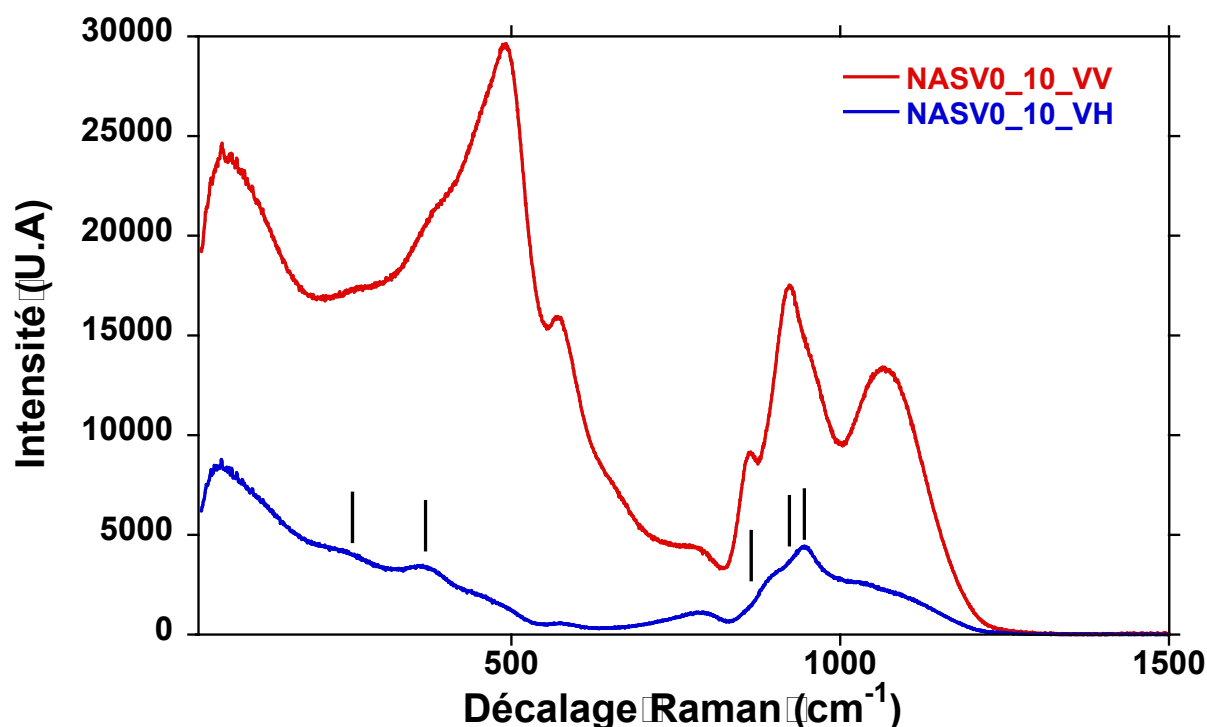


Figure 3.41 : Spectres Raman polarisés de l'échantillon NASV0_10. Les spectres ne sont pas normalisés.

Le rapport de dépolarisation de la contribution à 956 cm^{-1} semble donc plus cohérent avec une vibration VO_3 qui aura un caractère moins symétrique que dans un cristal de par le caractère amorphe du verre.

Cicconi et al.¹⁴⁰ émet l'hypothèse que cette région du spectre Raman contient plus de vibrations liées au vanadium et suggère que les vibrations de VO_3 et de $\text{V}^{4+}=\text{O}$ sont toutes les deux visibles sur le spectre. La vibration Raman $\text{V}^{4+}=\text{O}$ ne permet pas de discriminer entre V^{4+}O_6 et V^{4+}O_5 puisque les deux structures possèdent le groupement vanadyle. En revanche, la vibration VO_3 n'est présente que dans V^{4+}O_5 .

Aucune vibration pouvant s'apparenter à V^{3+} n'a été identifiée, que ce soit dans l'échantillon NASV0_10 ou NASV0_10_C. Dans le cas de l'échantillon NASV0_10_C, deux explications sont possibles : soit il ne contient que V^{4+} , soit les vibrations associées à la structure V^{3+}O_6 sont très faibles, voire inexistantes. Il n'est donc pas possible d'exclure la présence d'ions V^{3+} dans l'échantillon NASV0_10_C.

Tableau 3.12 Attribution des contributions Raman dues à l'ajout de V.

Décalage Raman (cm^{-1})	Structure locale associée
250	V^{5+}O_5
380	V^{5+}O_5
860	V^{5+}O_4
920	V^{5+}O_5
956	V^{4+}O_5 ou V^{4+}O_6

3.4.1.D. Conclusion

Les spectroscopies XANES, d'absorption optique et Raman indiquent que le vanadium est présent dans l'échantillon NASV0_10 en tant que mélange de V^{4+} et de V^{5+} .

Les spectroscopies XANES et Raman suggèrent que les ions V^{5+} sont présents dans deux environnements : $V^{5+}O_4$ ainsi que $V^{5+}O_5$. En revanche, la spéciation des ions V^{4+} est moins claire en spectroscopie Raman. Les mesures effectuées en spectroscopie XANES indiquent cependant que l'ion V^{4+} a une coordinence 5 et une structure proche de celle de la Cavansite.

Aucune des trois spectroscopies n'a mis en évidence la présence d'ions V^{3+} dans l'échantillon.

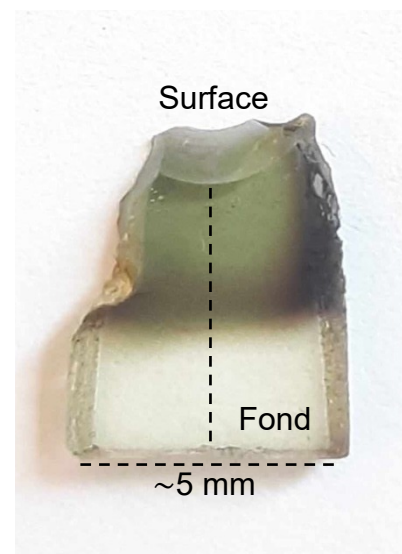
3.4.2. Profil de réduction

Afin d'étudier plus en détail l'équilibre V^{4+}/V^{5+} , l'échantillon NASV0_10 a été refondu suivant un nouveau protocole.

- Le verre est refondu dans un creuset d'alumine de 5 mm de diamètre et équilibré sous air à 1400°C pendant 3 heures, cette étape permet aussi à une partie des bulles piégées dans le verre d'en sortir. Le faible diamètre du creuset permet de limiter la convection. Le creuset est chargé en plusieurs fois à chaud afin de limiter les chocs thermiques et d'obtenir une hauteur de verre satisfaisante.
- Le creuset est ensuite refroidi à 1000°C avant d'être placé dans un creuset de graphite préalablement porté à 1000°C pour éviter de fissurer le creuset d'alumine à cause du choc thermique.
- La température est ensuite augmentée jusqu'à 1400°C et est maintenue pendant 4h15.
- L'échantillon est ensuite refroidi avec l'inertie du four jusqu'à 1000°C puis placé dans un four préchauffé à 900°C où il termine son cycle de refroidissement jusqu'à 550°C où il est maintenu pendant 12 h.
- Le four est finalement éteint et l'échantillon est refroidi jusqu'à température ambiante avec l'inertie du four (~6h).

Ce protocole permet de créer un gradient de diffusion que l'on considère uni axial (voir section 1.3.1.A.) par rapport à une fusion en creuset de graphite où la forme de l'échantillon n'est pas contrôlée. La profondeur de l'échantillon affectée par l'atmosphère réductrice dépend alors du temps d'équilibre sous atmosphère réductrice, ici 4h15. La Figure 3.42 montre l'échantillon obtenu une fois poli pour la spectroscopie d'absorption optique.

Figure 3.42 : Photo de l'échantillon NASV0_10 obtenu à l'aide du protocole décrit précédemment.



3.4. Comportement de V

Il est important de noter que, de par la mouillabilité importante d' Al_2O_3 par le verre, un ménisque important se forme en surface. Afin de toujours considérer un gradient uniaxial, les mesures sont faites depuis le creux du ménisque et perpendiculairement au fond du creuset (*Figure 3.42*).

Il est important de noter que l'échantillon est une tranche d'un cylindre, il ne s'agit donc pas d'un pavé droit. La hauteur de l'échantillon depuis le creux du ménisque est de 6,5 mm environ.

Le verre au fond du creuset d'alumine a une couleur jaune-vert pâle qui est proche de celle de l'échantillon fondu en creuset de platine et qui a été attribuée à un mélange $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$. L'échantillon en surface du creuset est quant à lui d'une couleur beaucoup plus sombre qui révèle en changement de chromophore et donc de degré d'oxydation. Une bande plus sombre est visible à l'interface entre ces deux domaines. Cette bande sombre n'est pas perpendiculaire à l'axe de la diffusion et est plus épaisse sur les bords du creuset. Cette observation peut indiquer un caractère partiellement convectif bien que cela soit surprenant au vu de la taille du creuset. Aucune trace de pollution due au creuset d' Al_2O_3 n'a été vue en spectroscopie Raman.

Afin de mieux comprendre la relation entre la couleur de l'échantillon et le redox de V dans le verre, des profils en spectroscopie d'absorption optique et en spectroscopie Raman ont été réalisés suivant la ligne verticale de la *Figure 3.42*.

3.4.2.A. Spectroscopie Raman

Comme discuté à la section 3.4.1.C., la spectroscopie Raman est sensible à la présence de l'ion V^{5+} et ce, quelle que soit sa coordinence. La zone la plus sensible à la présence de V^{5+} est la gamme $800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ puisqu'on y trouve les contributions des groupements $\text{V}^{5+}=\text{O}$ et V^{5+}O_4 . Ces deux contributions sont visibles pour des profondeurs supérieures à 4 mm (spectres orange et bleu clair sur la *Figure 3.43.B*) ce qui indique bien que le verre au fond du creuset en alumine n'est pas réduit. En revanche, les contributions des ions V^{5+} , y compris celles à 250 et 350 cm^{-1} sont absentes pour des profondeurs inférieures à 3 mm (spectres bleu et vert sur la *Figure 3.43.B*).

Le spectre acquis juste sous la surface du ménisque est légèrement plus oxydé que ceux acquis entre 300 et $3000\text{ }\mu\text{m}$ de la surface. Cette observation indique une réoxydation lente de la surface de l'échantillon durant son refroidissement. En effet, le verre n'est pas trempé pour éviter des fissures, cela laisse le temps à un processus diffusif de partiellement réoxyder la surface de l'échantillon. La profondeur de cette réoxydation est d'environ $200\text{ }\mu\text{m}$.

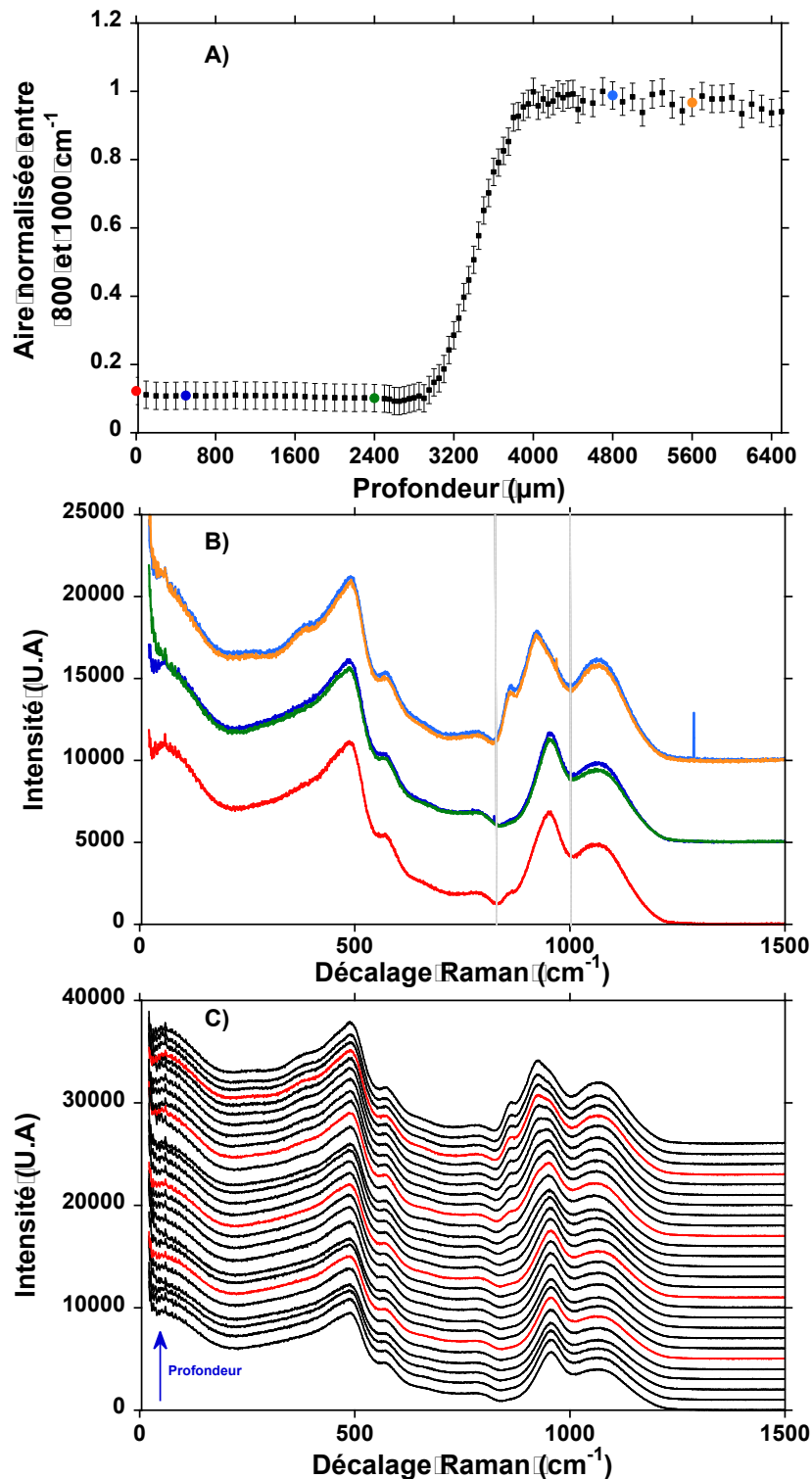


Figure 3.43 A) Évolution de l'aire entre 800 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} . Le maximum d'aire est fixé à 1 et sert de référence pour les autres points. B) Exemple de spectres Raman aux extrémités du profil, les spectres correspondent aux points de couleur sur la figure A. Le domaine utilisé pour le calcul de l'air est représenté C) Spectres Raman de la partie centrale du profil de 2500 à 4500 μm . Les spectres rouges sont espacés de 300 microns. Tous les spectres sont étagés pour des raisons de clarté. Les spectres ne sont pas normalisés, seule une ligne de base constante entre 1300 et 1500 cm^{-1} a été utilisée.

3.4. Comportement de V

La forme de l'évolution de l'aire entre 800 et 1000 cm^{-1} en fonction de la profondeur est sigmoïdale (voir [Figure 3.43.A](#)). Cette observation confirme que le processus à l'œuvre est limité par la diffusion. En effet un profil de diffusion doit suivre une fonction erreur qui a une forme sigmoïdale. Il est possible d'approximer le coefficient de diffusion à partir de la profondeur où l'on observe une réduction ([Figure 3.43.A](#)) et du temps de synthèse.

$$D = 4 * d^2 * t \quad \text{Eq3.13}$$

avec D , le coefficient de diffusion, d la profondeur réduite et t le temps de l'expérience. Dans notre cas, t vaut 4h15 soit 15300 s et d vaut soit 3mm soit 4mm selon qu'on considère la fin du premier palier ou le début du second palier de la sigmoïde. On obtient alors un coefficient de diffusion compris entre $2,4 \cdot 10^{-9}$ et $4,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Ces coefficients de diffusions sont très supérieurs à ceux prédits par la relation d'Eyring pour la diffusivité des ions O^{2-} qui est de $3,4 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (voir section 1.3.2.B., pour la formule et 5.1.1.B. pour la mesure de viscosité).

En revanche, les valeurs de coefficient de diffusion obtenues sont du même ordre de grandeur que ceux de l'oxygène moléculaire⁹². Ce résultat est attendu puisque l'expérience a été réalisée à haute température et que le principal mécanisme de diffusion œuvrant dans cette gamme de température est la diffusion de l'oxygène.

Puisque l'atmosphère extérieure est plus réductrice que le verre, qui a été équilibré sous air, l'oxygène moléculaire diffuse de l'échantillon vers l'extérieur. Aucune trace de CO/CO_2 n'est visible sur les spectres Raman ce qui indique que le gaz réducteur ne pénètre pas dans l'échantillon.

L'expérience met en lumière la réduction d'un verre contenant $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ en un verre contenant V^{4+} (et peut-être V^{3+}). Les contributions de V^{5+}O_4 et de V^{5+}O_5 augmentent simultanément ce qui signifie que les deux se forment en même temps dans le verre.

3.4.2.B. Spectroscopie d'absorption optique.

Comme discuté à la section 3.4.1.B., la spectroscopie d'absorption optique est sensible à la présence des ions V^{4+} . D'après les résultats obtenus en spectroscopie Raman, une diminution des bandes d'absorption liées aux ions V^{4+} est attendue lorsque la mesure est effectuée à une plus grande profondeur. On considère donc l'aire entre 6 000 et 12 000 cm^{-1} qui correspond à la bande d'absorption la plus intense liée à V^{4+} ([Figure 3.44.A](#)). Il apparaît que la disparition de cette bande suit une loi sigmoïdale inverse à celle observée en Raman pour les contributions de V^{5+} ([Figure 3.47](#)). Il est important de noter que l'intensité de cette bande n'est jamais nulle puisque V^{4+} est également présent au fond du creuset ([Figure 3.44.B](#)). L'intensité des bandes liées à V^{4+} au fond du creuset est plus faible que celle observée sur la [Figure 3.39](#) en raison de la différence de température de fusion, 1400°C pour le profil contre 1600°C sur la [Figure 3.39](#). Le verre au fond du creuset est donc plus oxydé que celui synthétisé à 1600°C.

L'aire de la contribution de V^{4+} n'est pas constante sur la gamme 0-3000 μm de profondeur. Si une explication simple pourrait être une variation d'épaisseur d'échantillon, la [Figure 3.44.B](#) montre que les spectres des points rouges et verts sont différents. En effet, une contribution large centrée autour de 20 000 cm^{-1}

3.4. Comportement de V

disparaît lorsque l'on se rapproche de la surface du creuset. Aucune absorption n'est attendue dans cette gamme de nombre d'onde, en effet, les positions des bandes de V^{4+} dans NAS sont très proches de celles observées dans NS2 par Leister et al.²²⁰. Or, ils n'observent aucune contribution centrée à 20000 cm^{-1} et ce, quel que soit l'état d'oxydation du vanadium considérée. Il paraît peu probable que la contribution à 20000 cm^{-1} soit due à une absorption de V^{3+} ou de V^{4+} qui serait décalée.

La spectroscopie d'absorption optique révèle deux régimes lors de la réduction. Tout d'abord une augmentation des contributions V^{4+} au détriment du transfert de charge O- V^{5+} (décalage du front UV vers les hautes énergies, voir [Figure 3.44.C](#)). Puis, la diminution d'une contribution centrée autour de 20000 cm^{-1} lorsque l'on se rapproche davantage de la surface. L'évolution de l'aire dans la gamme $12000\text{-}25000\text{ cm}^{-1}$ est présentée à la [Figure 3.45](#).

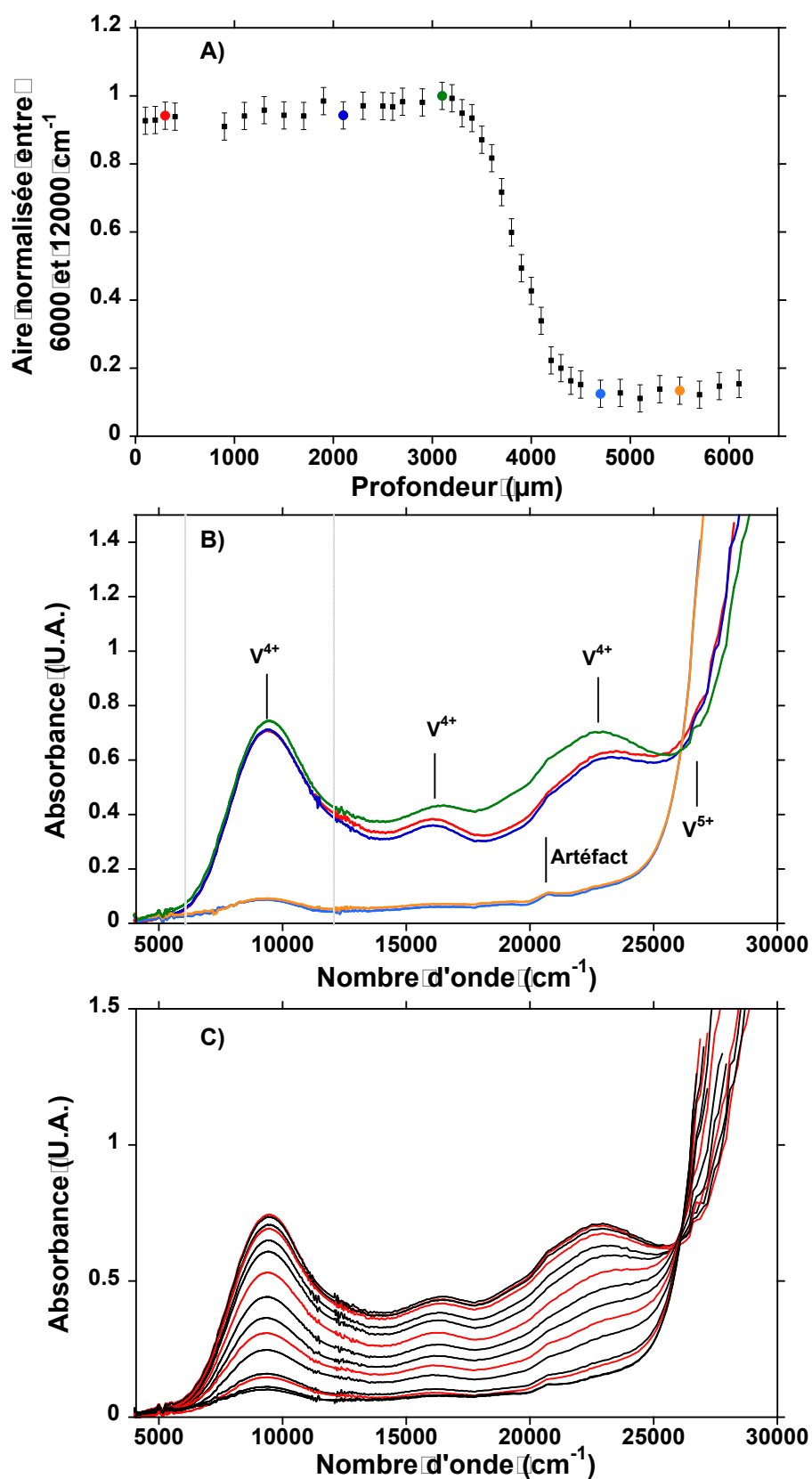


Figure 3.44 : A) Évolution de l'aire entre 6000 et 12 000 cm⁻¹ en fonction de la profondeur dans l'échantillon. Le maximum d'aire est fixé à 1 et sert de référence pour les autres points. La longueur de la zone de mesure est de 50 μm par point. B) exemple de spectres d'absorption optique aux extrémités du profil. Les spectres

3.4. Comportement de V

correspondent aux points de couleur sur la figure A. La zone utilisée pour le calcul d'aire est représentée. C) Spectres d'absorption optique de la partie centrale du profil de 3200 à 4200 μm (vers le fond du creuset). Les spectres rouges sont espacés de 300 μm . Les spectres ne sont pas normalisés, seule une ligne de base constante a été utilisée. Le saut de détecteur se situe à 11 615 cm^{-1} .

Contrairement à l'évolution de l'aire entre 6000 et 12 000 cm^{-1} qui ne prend en compte que V^{4+} , l'évolution de l'absorption centrée à 20 000 cm^{-1} ne forme pas une sigmoïde. En effet, après un maximum d'absorption vers 3200 μm de profondeur, l'aire diminue jusqu'à une valeur asymptotique de 0,8. Ainsi un échange simple $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ n'est pas suffisant pour expliquer l'absorption dans cette gamme de nombre d'onde, et donc la couleur brune de l'échantillon autour de 3200 μm de profondeur (Figure 3.42).

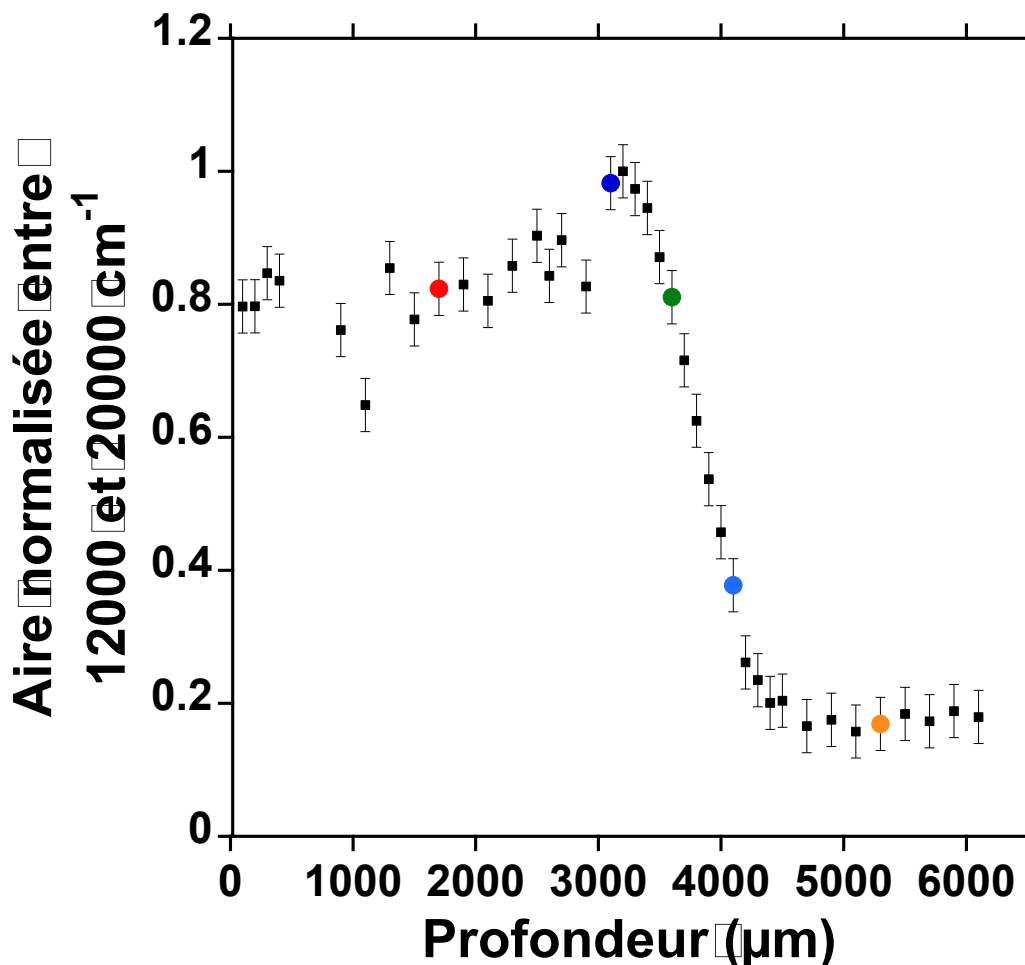


Figure 3.45 : Évolution de l'aire normalisée des spectres optiques entre 12 000 et 20 000 cm^{-1} en fonction de la profondeur. Les points en couleur sont reportés sur le diagramme CIE de la Figure 3.46.

La couleur associée à chaque spectre est représentée sur le diagramme CIE sur la Figure 3.46. Pour des profondeurs supérieures à 5000 μm , l'échantillon est d'une couleur jaune vert clair (point orange). À mesure que la profondeur diminue, les points s'éloignent du centre du diagramme, ce qui indique que l'échantillon devient de plus en plus coloré et sombre (points bleu clair et vert). Ensuite, dans la

3.4. Comportement de V

gamme 3000-3500 μm de profondeur, l'échantillon gagne une couleur brune plus marquée qui est aussi observable sur la *Figure 3.42* (point bleu foncé).

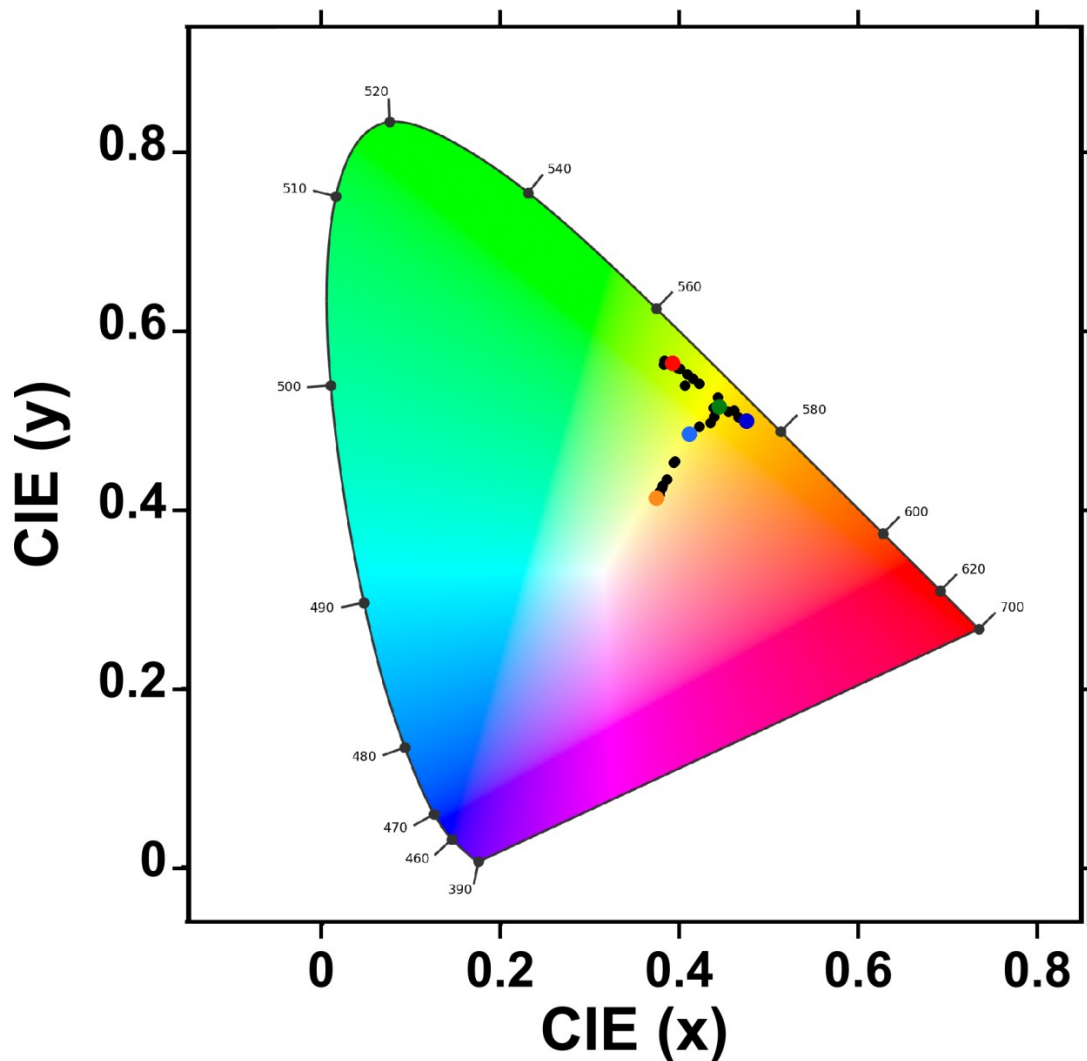


Figure 3.46 : Données colorimétriques du profil reportées sur le diagramme CIE. Les points colorés correspondent à ceux présentés sur la Figure 3.45. Le diagramme est construit pour une épaisseur d'échantillon de 1,367 mm.

Enfin, pour des profondeurs inférieures à 2900 μm , le comportement de la couleur de l'échantillon change et ce dernier devient de plus en plus vert (point rouge). Cette représentation sur le diagramme CIE représente bien les trois régimes observés à l'œil nu sur l'échantillon.

3.4.2.C. Origine de la coloration.

La représentation sur le diagramme CIE et l'évolution de l'aire entre 12 000 et 20 000 cm^{-1} révèlent un comportement différent pour la gamme d'épaisseur 3000-3500 cm^{-1} par rapport au reste de l'échantillon.

La *Figure 3.47* présente simultanément les évolutions des différentes zones spectrales considérées en Raman et absorption optique.

3.4. Comportement de V

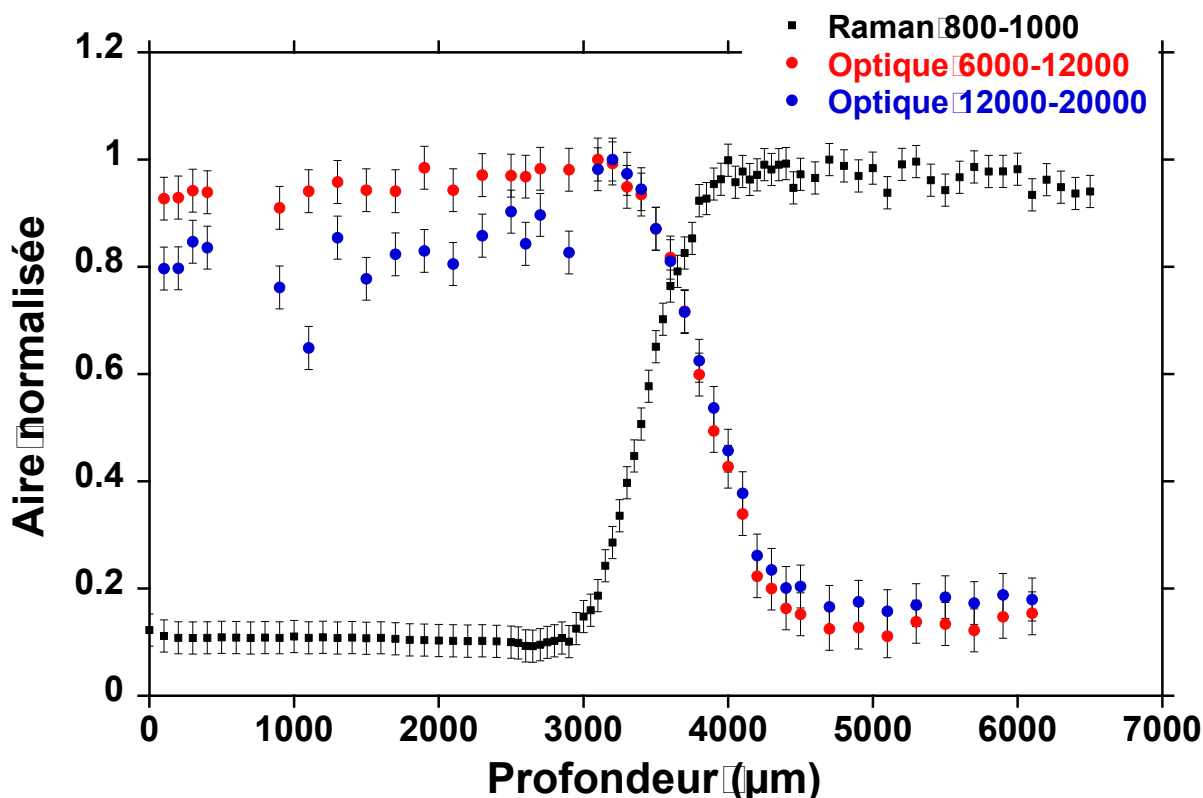


Figure 3.47 : Évolution des aires normalisées obtenues en spectroscopie Raman (carrés noirs, 800-1000 cm⁻¹) ainsi qu'en spectroscopie d'absorption optique (ronds rouges, 6000-12000 cm⁻¹ et ronds bleus, 12000-20000 cm⁻¹).

Comme discuté à la section 3.4.2.A, l'aire entre 800 et 1000 cm⁻¹ sur les spectres Raman est sensible à la présence de V⁵⁺. Il apparaît que l'apparition de V⁵⁺ visible en spectroscopie Raman est inversement corrélée à la disparition de V⁴⁺ en absorption optique (points rouges). Ainsi, en première approximation, l'échange ayant lieu est V⁴⁺ → V⁵⁺. L'apparition de V⁵⁺ observée en spectroscopie Raman n'a pas lieu à l'exacte profondeur de la disparition de V⁴⁺ (décalage d'environ 300 μm). Ce décalage est principalement attribué à la différence d'épaisseur sondées par entre les deux spectroscopies. La spectroscopie Raman sonde la surface du profil et prend donc en compte la profondeur par rapport au creux du ménisque. La spectroscopie d'absorption optique sonde toute l'épaisseur de la lame de verre. Or, la surface de l'échantillon n'est pas constante sur toute l'épaisseur (*Figure 3.42*), la spectroscopie sonde alors une profondeur moyennée par rapport à l'atmosphère.

L'évolution de l'aire entre 12 000 et 20 000 cm⁻¹ en absorption optique suit celle obtenue entre 6000 et 12 000 cm⁻¹, ce qui indique que les deux zones sont sensibles à V⁴⁺. Toutefois, on observe un décrochement juste après le sommet de la sigmoïde, qui correspond à la disparition d'une contribution large à 20 000 cm⁻¹. Cette large contribution est responsable de la coloration brune observée dans la partie centrale de l'échantillon (*Figure 3.42* et *Figure 3.46*).

En comparant les profondeurs auxquelles la disparition de ce décrochement a lieu et l'aire obtenue en spectroscopie Raman, il apparaît que ce décrochement a lieu en même temps que la disparition totale de V⁵⁺ (gamme 2900-3100 μm). Ainsi, la bande d'absorption à 20 000 cm⁻¹ disparaît en même temps que l'ion V⁵⁺. Toutefois, aucune bande d'absorption liée à V⁵⁺ n'est attendue aux alentours de 20 000 cm⁻¹. De même, la concentration de V⁵⁺ à des profondeurs de 2900-3100 μm est faible

3.4. Comportement de V

par rapport à celles observées à des profondeurs supérieures. Il paraît donc peu probable que cette absorption soit uniquement due à V^{5+} .

Une autre hypothèse pour expliquer la couleur est celle d'un transfert de charge d'intervalence. L'hypothétique transfert de charge d'intervalence entre V^{4+}/V^{5+} peut se produire sur toute la gamme de profondeur où les deux espèces coexistent. D'après les mesures spectres Raman et d'absorption optique, les deux ions coexistent pour des profondeurs supérieures à 2900 μm (*Figure 3.43.A* et *Figure 3.44.B.*). Or, l'absorption à 20 000 cm^{-1} n'est visible que sur une gamme restreinte de profondeurs (de 2900 à 3500 μm *Figure 3.45* et *Figure 3.46*). Un transfert de charge d'intervalence entre V^{4+}/V^{5+} ne peut pas expliquer cette gamme restreinte de profondeur et n'est probablement pas la cause de l'absorption. L'hypothèse retenue ici est celle du transfert de charge d'intervalence $V^{3+}-V^{5+}$, en effet possèdent des coefficients d'extinction molaire supérieurs de plusieurs ordres de grandeur à ceux des transitions $d-d$ ^{8,208}. Ainsi, une faible concentration de V^{3+} et de V^{5+} peut être à l'origine d'une bande d'absorption assez intense.

La coexistence des valences $V^{3+}/V^{4+}/V^{5+}$ a déjà été observée dans des verres silicatés^{19,231}. Farah²³¹ observe notamment leur coexistence pour un verre équilibré sous une fO_2 de 10^{-4} atm, à 1600°C et avec une basicité optique de 0,9.

La coexistence des trois valences sur une gamme de fugacité d'oxygène est également en accord avec les mesures XANES présentées dans l'étude de Sutton et al.⁴⁹. En effet, leurs données présentent une unique sigmoïde pour les équilibres V^{3+}/V^{4+} et V^{4+}/V^{5+} et non deux sigmoïdes séparées (voir section 1.2.2.G). Ainsi, lorsque le redox moyen de l'échantillon est de 4, il s'agit en réalité d'un mélange de V^{3+}/V^{4+} et V^{5+} avec V^{4+} présent en majorité.

Il est possible de considérer les profils présentés sur la *Figure 3.47* non pas en fonction de la profondeur, mais en fonction de la fugacité d'oxygène (ou du potentiel redox). La fugacité d'oxygène pour des profondeurs inférieures à 2800 μm est constante et égale à l'atmosphère réductrice ($<10^{-6}$ atm). La fugacité d'oxygène d'équilibre pour des profondeurs supérieures à 4500 μm est constante et égale à 0,21 atm. La fugacité d'oxygène pour des profondeurs comprises entre ces deux bornes suit une fonction erreur d'une valeur à l'autre. La coexistence de V^{3+} et de V^{5+} apparaît alors pour une fugacité d'oxygène légèrement supérieure à celle imposée par le creuset de graphite. Il est probable que le redox moyen de V à 2600 μm et à 3100 μm ne soit pas très différent, mais que cette différence influe sur la coloration de l'échantillon. L'étude de Sutton et al. présente plusieurs échantillons dans lesquels la valence moyenne du vanadium est proche de 4, ce qui implique une coexistence de V^{3+} , V^{4+} et V^{5+} . Ces échantillons ont été équilibrés à des fugacités d'oxygènes comprises entre 10^{-8} et 10^{-6} atm en fonction de la composition et de la température, une température plus basse augmentant le redox moyen du vanadium (oxydation). Toutefois, la gamme de fugacité d'oxygène de 10^{-8} à 10^{-6} atm, couplée à une température d'équilibre entre 1400 et 1500°C, semble donner un redox moyen du vanadium de 4.

La fusion en creuset de graphite réalisée ici à 1400°C impose une fugacité d'oxygène inférieure à 10^{-6} , il est par conséquent vraisemblable que la fugacité d'oxygène d'équilibre de la zone brune (entre 3000 et 3500 μm de profondeur) soit comprise entre 10^{-8} et 10^{-6} atm. Cela impliquerait un redox moyen de 4 et donc une coexistence de V^{3+} et de V^{5+} qui permettrait le transfert de charge d'intervalence.

3.5. Applications à d'autres compositions

Conclusion

- La détermination du redox de V par spectroscopie XANES n'est pas très sensible de par la méthode utilisée et la photo-réduction observée à température ambiante.
- La spectroscopie XANES renseigne cependant sur la présence de V^{4+} et de V^{5+} dans l'échantillon NASV0_10 équilibré sous air. V^{4+} semble être présent sous la forme d'unités $V^{4+}O_5$ tandis que V^{5+} semble être présent sous la forme d'un mélange $V^{5+}O_4/V^{5+}O_5$.
- La spectroscopie Raman est sensible à V^{4+} et V^{5+} et permet de confirmer la présence des deux valences ainsi que des structures $V^{5+}O_4/V^{5+}O_5$ dans l'échantillon.
- La spectroscopie d'absorption optique est sensible à V^{4+} .
- Le profil de réduction réalisé permet de confirmer que le phénomène limitant la réduction est la diffusion de O_2 depuis le verre vers l'extérieur.
- L'utilisation des spectroscopies Raman et d'absorption optique permet de suivre l'apparition de V^{5+} conjointement à la disparition de V^{4+} .
- Le profil de réduction réalisé permet d'identifier la coexistence de V^{3+}/V^{4+} et V^{5+} sur une gamme de fugacité d'oxygène restreinte. Cette coexistence est responsable de la couleur brune d'une section de l'échantillon.

3.5. Applications à d'autres compositions

Jusqu'à présent, les résultats présentés se sont concentrés sur la composition NAS. Cette section porte sur quelques résultats obtenus sur la composition NMAS pour vérifier s'ils sont cohérents avec ceux obtenus pour NAS. Pour rappel, la basicité optique de la matrice NAS0 est de 0,58 comparée à 0,56 pour NMAS0¹⁰⁸. Malgré le faible écart de basicité optique, les éléments multivalents doivent être qualitativement plus réduits, dans la matrice NMAS que dans la matrice NAS. Cette différence de basicité optique est assez faible si l'on considère l'échelle incluant des verres d'aluminates ou de borates. Toutefois, cet écart est comparable à celui entre du verre à vitre (basicité optique de 0,57) et le verre Valor[®] utilisé dans les flacons de vaccins (basicité optique de 0,54)²³². L'écart de basicité optique entre NAS et NMAS, bien que faible dans l'absolu, est significative dans un contexte industriel.

3.5.1. Cérium

Le redox de Ce a déjà été étudié dans les matrices NAS ainsi que WG dans la section 3.1. La *Figure 3.48* suivante présente les spectres XANES au seuil L_3 de Ce acquis dans les différentes matrices.

3.5. Applications à d'autres compositions

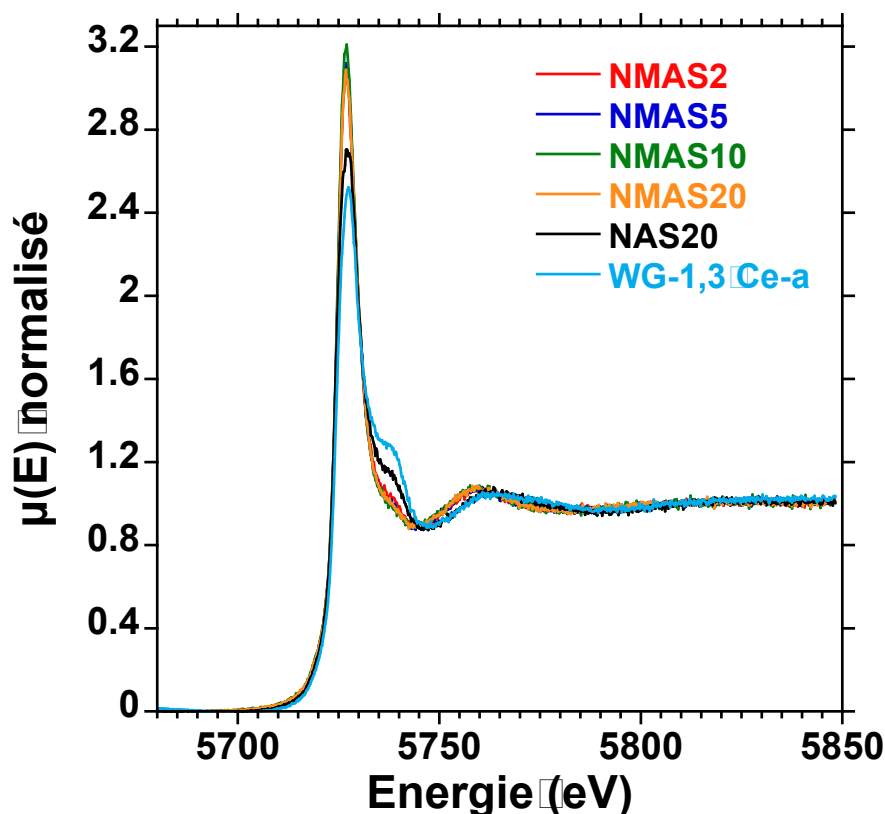


Figure 3.48 : Spectres XANES 'flattened' au seuil L_3 de Ce mesurés sur LUCIA à température ambiante

Dans le cas de la série de verre NMA, aucune différence notable de redox n'est observée en fonction de la concentration (**Tableau 3.13**)

Tableau 3.13 État redox à température ambiante de Ce dans différentes compositions de verre.

Mol% CeO ₂	%Ce(III)					
	NAS XANES ^a	NAS Voie Humide	NMA XANES	NMA Voie Humide	WG-1,3 Ce-a XANES (1200°C)	NAS estimé à 1200°C
2	79±3	84±2	93±3			
5	79±3	82±2	94±3			
10	80±3	83±2	98±3			
13	79±3	79±2			67±3	64±5
20	81±3		94±3	95±1		

^a Les données complètes sont données dans le **Tableau 3.2**

Dans le verre NMA, Ce est plus réduit que dans le verre NAS d'environ 15%. Pour atteindre ce redox dans le cas de la matrice NAS, il faudrait une température supérieure à 2300°C si la synthèse est faite sous air (voir *Figure 3.5*). L'écart de redox entre WG-1,3-Ce-a et NAS est dû à la fois à la différence de température d'équilibre et à la différence de composition. Pour distinguer les deux effets, il est possible de comparer le redox de Ce prédit à 1200°C dans la matrice NAS. A l'aide des constantes thermodynamiques obtenus dans la section 3.1.2.B, on obtient un

3.5. Applications à d'autres compositions

rédox de 64% Ce(III) à 1200°C dans NAS, dans la barre d'erreur la mesure dans WG. Ainsi, l'écart de redox de Ce est principalement dû à la différence de température d'équilibre et non à la différence de basicité optique (0,56 pour NAS et 0,57 pour WG). Un changement de composition induit un changement de viscosité et donc de température d'équilibre dans un contexte industriel. En effet, il n'est pas nécessaire d'augmenter la température au-delà de 1300°C pour fabriquer un verre à vitre. Cependant, la température doit être augmentée au-dessus de 1500°C pour homogénéiser un aluminosilicate de composition NAS. C'est cette différence de température d'équilibre, induite par la différence de composition, qui explique les différences de redox de Ce dans les matrices NAS et WG, l'influence de la basicité optique n'intervient qu'au deuxième ordre.

Les conclusions faites sur le comportement de Ce dans la matrice NAS sont également valides pour la matrice NMAS : l'indépendance du redox de Ce vis-à-vis de sa concentration, mais aussi le fait que l'état d'oxydation à température ambiante soit représentatif d'un état haute température. Les mesures indiquent que la basicité optique est un indicateur fiable pour estimer qualitativement les changements redox entre compositions de verre.

3.5.2. Étain

Le XANES au seuil K de Sn présenté à la section 3.3 montre que Sn est très majoritairement oxydé dans la matrice NAS. Comme attendu par la basicité optique, Sn est plus réduit dans la matrice NMAS que dans la matrice NAS (voir *Figure 3.49* et **Tableau 3.14**).

La raie blanche des échantillons NMAS est décalée vers les basses énergies par rapport aux échantillons NAS. Ce décalage indique une proportion de Sn réduit plus important dans la matrice NMAS que dans la matrice NAS.

Comme discuté à la section 3.3.1.A, la teneur en SnO₂ impacte grandement le redox de Sn dans le verre. Cette observation est toujours vraie dans le cas des échantillons NMAS.

En combinant l'effet de la matrice ainsi que celui d'une faible concentration (NMASS0_1), la proportion de Sn²⁺ atteint 51 % sans changer la température ou l'atmosphère d'équilibre.

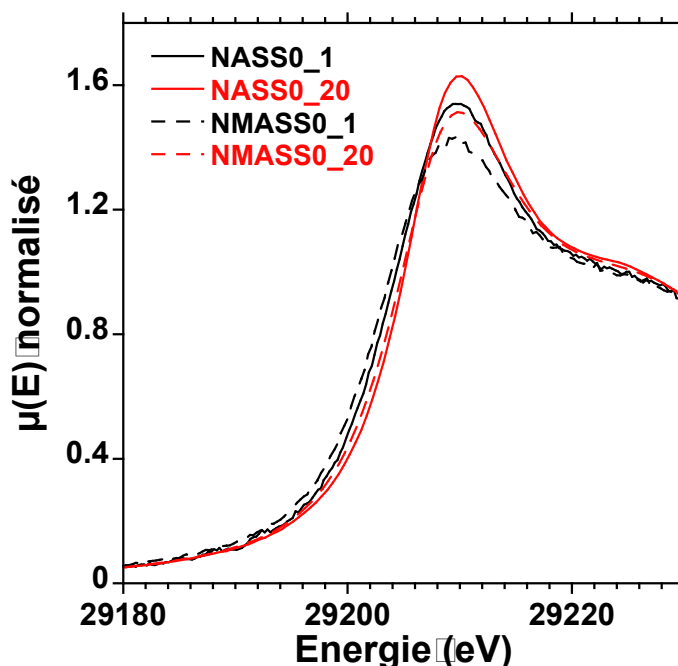


Figure 3.49 : Spectre XANES 'flattened' au seuil K de Sn acquis sur SAMBA à température ambiante

3.5. Applications à d'autres compositions

Tableau 3.14 État redox à température ambiante de Sn dans différentes compositions de verre.

Mol%SnO ₂	% (Sn(II))	
	NAS XANES half-step	NMAS XANES half-step
0,1	32±8	51±8
1	14±8	
2	7±8	25±8

Le spectre EXAFS de l'échantillon NMASS0_20 montre une coordinence de Sn plus faible que pour l'échantillon NASS0_20 (voir [Figure 3.50](#) ainsi que le [Tableau 3.15](#)). Cette coordinence plus faible est attribuée à l'état d'oxydation plus réduit dans la matrice NMAS.

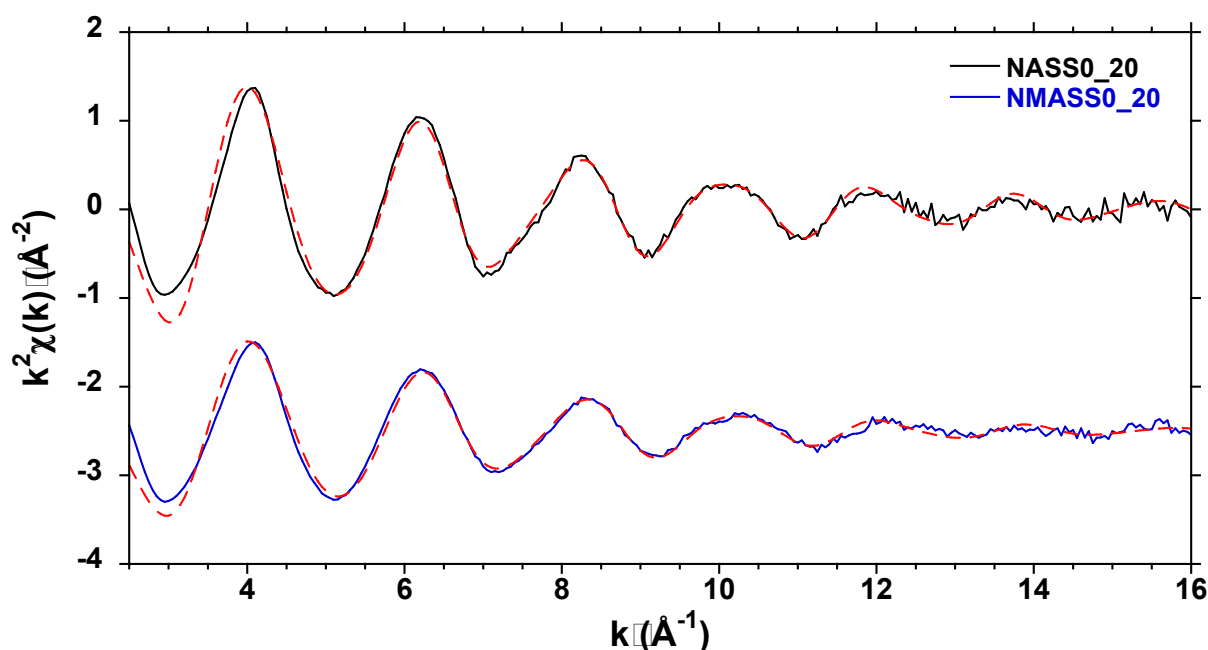


Figure 3.50 : Spectres EXAFS des échantillons NASS0_20 et NMASS0_20 ainsi que les ajustements correspondants.

Tableau 3.15 : Résultats du traitement EXAFS présenté sur la [Figure 3.50](#). Seule la première sphère de coordinence est présentée pour SnO et SnO₂

Échantillon	Voisin	N	R(Å)	σ^2 (Å ²)	χ^2 réduit	%Sn(II)
SnO	O	3,9 ± 0,4	2,20± 0,01	0,007±0,001	26,43	100
SnO ₂	O	5,7 ± 0,6	2,05± 0,01	0,002±0,0009	1,80	0
NASS0_20	O	5,8 ± 0,4	2,04± 0,01	0,003±0,0005	1,57	7
	Si	2,3 ± 0,9	3,32± 0,01	0,004±0,003		
NMASS0_20	O	5,0± 0,3	2,01± 0,01	0,006± 0,0006	0,24	25
	Si	0,7± 0,6	3,28± 0,02	0,003± 0,005		

Voir Table 3.8 pour le traitement EXAFS dans le cas NAS

Les mesures XAFS montre que Sn a un comportement similaire dans les matrices NAS et NMAS. La différence d'état d'oxydation peut être expliquée par la différence de basicité optique entre les deux matrices vitreuses.

3.6. Conclusion

Le but de ce chapitre était de comprendre le comportement des différents ions multivalents d'intérêt lorsque ce sont les seuls éléments multivalents présents dans le verre. Ce chapitre a permis de déterminer les évolutions en température de Ce, Fe et Sn pour pouvoir prédire leur redox à l'équilibre dans la matrice NAS.

Un résultat important de cette étude est que les redox à température ambiante de Ce, Fe et Sn sont liés au redox haute température, car ce dernier est figé lors de la trempe. En effet, lorsqu'un seul élément multivalent est présent dans le verre, le seul mécanisme à sa disposition pour se rééquilibrer est un mécanisme diffusif. Or la diffusion est un mécanisme trop lent par rapport aux vitesses de trempe réalisée dans cette étude. Cette observation permet d'obtenir des informations sur les processus hautes températures à partir de mesures *ex-situ* relativement simples, mais aussi de prédire l'état d'oxydation à température ambiante en connaissant les conditions de synthèse.

La détermination de l'état redox à température ambiante est possible par des techniques de paillasse comme la spectroscopie Raman ou d'absorption optique, plus accessible que les techniques XAS. Ces techniques permettent notamment de déterminer l'état d'oxydation de Ce, Fe et V dans la matrice étudiée. Toutefois, l'avantage des techniques XAS est qu'elles sont plus quantitatives si les phénomènes de photo-oxydation peuvent être évités.

En plus de renseigner sur l'état d'oxydation d'un élément, ces techniques mesurent d'autres propriétés de l'échantillon. Au cours de ce chapitre, l'influence du redox de Ce sur la polymérisation du réseau a été mise en évidence par spectroscopie Raman, tandis que la spectroscopie optique a permis d'expliquer les couleurs d'échantillons contenant du vanadium.

Maintenant que les comportements des espèces d'intérêt sont mieux compris, il est possible de s'intéresser aux interactions croisées entre éléments multivalents.

Chapitre 4 : Interaction entre éléments multivalents

4.0. Avant-propos

Dans le chapitre précédent nous nous sommes intéressés au comportement des éléments multivalents pris indépendamment. Les résultats ont permis d'établir des modèles thermodynamiques pour Ce, Fe et Sn. Maintenant que le comportement en température de ces éléments est mieux compris, il est intéressant d'étudier leur interaction. La stratégie expérimentale est de synthétiser des verres contenant deux éléments multivalents et de comparer les redox obtenus aux échantillons ne contenant qu'un seul élément.

Rappel de nomenclature :

- L'échantillon NAS5 contient 5‰ CeO₂ molaire, dans la matrice NAS0.
- L'échantillon NASF2_10 contient 2‰ CeO₂ molaire et 10‰ FeO molaire, dans la matrice NAS0.
- L'échantillon NASFS0_1_1 contient 1‰ FeO molaire et 1‰ SnO₂ molaire, dans la matrice NAS0.

4.1. Interaction Ce-Fe

Le **Tableau 4.1** résume les techniques utilisées et les échantillons présentés dans cette section. Le rapport CeO₂/FeO est introduit pour quantifier les proportions relatives des deux espèces. Ce rapport est calculé à partir des concentrations mesurées par microsonde électronique.

Tableau 4.1 Liste des échantillons du Tableau 2.2 étudiés dans la section 4.1.

Nom	CeO ₂ (mol‰)	FeO (mol‰)	XANES Ce	XANES Fe	Voie Humide	Optique	CeO ₂ /FeO
NAS2	0,2	0	P		P	P	5,5
NASF2_05	0,2	0,05	P	P	P	P	3,2
NASF2_2	0,2	0,2	P	P	P	P	0,9
NASF2_10	0,2	1	P	P	P	P	0,2
NAS10	1	0	P			P	>200
NASF10_2	1	0,2	P			P	4,0
NASF10_10	1	1	P			P	1,1
NASF10_30	1	3	P			P	0,3
NASF30_10	3	1				P	3,1
NASF0_1	0	0,1		P		P	<0,1
NASF0_10	0	1		P	P	P	<0,01

P : Mesures présentées dans la section.

4.1.1. Mesures à température ambiante

4.1.1.A. Spectroscopie d'absorption optique

La spectroscopie d'absorption optique a été utilisée avec succès pour déterminer, au moins qualitativement, le redox de Ce et de Fe (voir sections 3.1.1.B et 3.2.1.A).

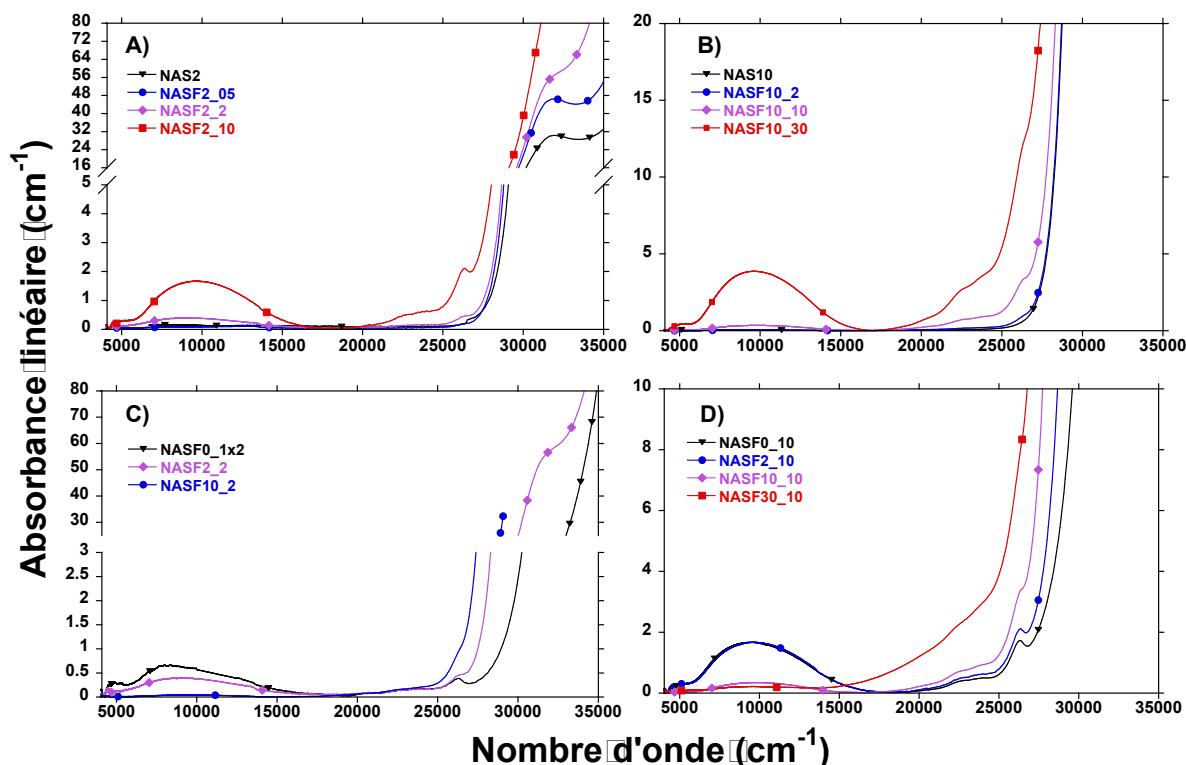


Figure 4.1 : Spectres d'absorption optique des échantillons contenant différentes concentrations de CeO_2 et de FeO . A) Série NASF2_X. B) Série NASF10_X. C) Série NASFX_2 avec l'absorption de NASF0_1 multipliée par deux par la rendre comparable à celle des autres échantillons. D) Série NASFX_10.

Le maximum d'absorption de Ce^{3+} à 31646 cm^{-1} est visible sur les échantillons faiblement concentrés (*Figure 4.1.A*), toutefois, le transfert de charge O-Fe^{3+} a lieu dans la même gamme d'énergie²³³. Dans le cas des échantillons ne contenant que du Ce étudiés à la section 3.1.1.A., leur faible taux de fer permet de s'affranchir de cette contribution et de déterminer le redox de Ce. Cependant, les échantillons étudiés ici possèdent trop de fer pour qu'une approche similaire fonctionne ici. Par conséquent, l'état redox de Ce ne sera pas estimé par cette méthode.

Le spectre d'absorption optique présente une bande intense autour de $10\,000 \text{ cm}^{-1}$ qui est attribuée à Fe^{2+} , les bandes à $22\,400$, $23\,700$ et $26\,200 \text{ cm}^{-1}$ sont attribuées à Fe^{3+} ^{116,183,234}. Le coefficient d'absorption de Fe^{2+} est plus important que celui de Fe^{3+} , il est donc plus pertinent de suivre les variations de l'absorption à $10\,000 \text{ cm}^{-1}$. Les spectres d'absorption optique de NASF0_10 et de NASF2_10 sont très proches autour de $10\,000 \text{ cm}^{-1}$, ainsi, l'ajout de Ce en défaut par rapport à Fe ne change pas le redox de ce dernier à température ambiante. En revanche, lorsque la concentration de Ce augmente, l'intensité de cette absorption diminue de manière importante, jusqu'à ne plus être visible pour NASF10_30. Ce changement implique que Fe est plus oxydé à température ambiante avec l'ajout de Ce. La même tendance est visible sur la *Figure 4.1.B* où le taux de Ce est maintenu constant avec

4.1. Interaction Ce-Fe

un taux de Fe variable. L'absorption autour de $10\,000\text{ cm}^{-1}$ devient visible dès que FeO est ajouté en concentration au moins égale à CeO_2 .

Ce changement de redox de Fe en présence de Ce se traduit par un changement de couleur de l'échantillon. L'échantillon NASF0_10 présente une couleur verte marquée due à la somme des absorptions de Fe^{2+} et de Fe^{3+} . En revanche, l'échantillon NASF10_10 est de couleur jaune puisque l'absorption de Fe^{2+} n'est plus présente. Le coefficient d'absorption des transitions dues à Fe^{2+} étant plus intense que celui des transitions dues à Fe^{3+} , une oxydation de Fe induit une augmentation de la transmittance de l'échantillon et donc une décoloration de celui-ci. Cette observation explique l'utilisation de CeO_2 en tant qu'agent décolorant dans le verre^{15,235}. La *Figure 4.1* montre que l'ajout de CeO_2 avec un rapport CeO_2/FeO de 3,2 (NASF2_05) permet d'oxyder entièrement Fe. Ainsi, l'ajout de CeO_2 permet de décolorer les impuretés de Fe issues des matières premières.

4.1.1.B. Photo-oxydation XANES au seuil L_3 de Ce

Il a été montré à la section 3.1.1.A. que les mesures effectuées à température ambiante sur les lignes ODE et LUCIA ne présentaient pas de trace de photo-oxydation pour les échantillons contenant uniquement Ce. Toutefois, les mesures réalisées sur des échantillons contenant à la fois Ce et Fe montrent que l'oxydation de Ce sous faisceau est plus importante en présence de Fe (*Figure 4.2*). Cette tendance est visible aussi bien sur les lignes ODE, LUCIA et FAME. Toutefois, du fait du flux surfacique important sur la ligne FAME, il n'est pas possible d'étudier la photo-oxydation.

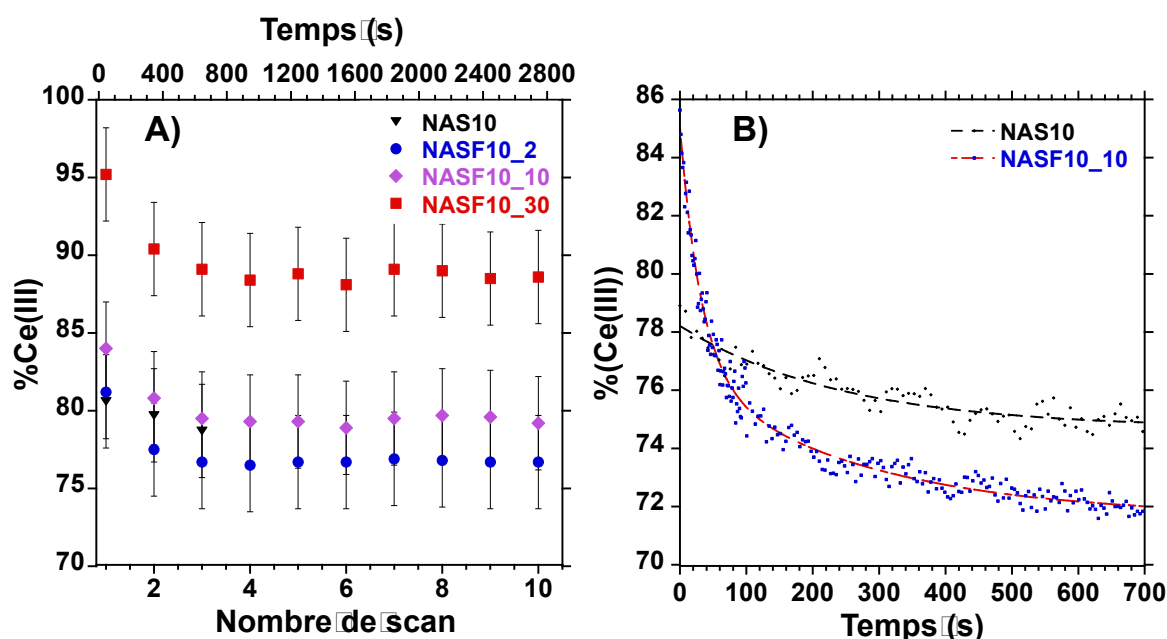


Figure 4.2 : A) Cinétique de photo-oxydation mesurée sur la ligne LUCIA pour la série NASF10_X. B) Cinétiques de photo-oxydation des échantillons NAS10 et NASF10_10 mesurée sur la ligne ODE. Un ajustement exponentiel a été réalisé sur les données de NAS10. Un ajustement biexponentiel a été réalisé sur les données de l'échantillon NASF10_10. Une version complète de cette figure, avec les paramètres d'ajustement et des exemples de spectres est disponible en annexe 5.

4.1. Interaction Ce-Fe

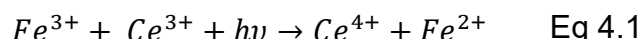
En l'absence de Fe, le redox de Ce ne change que de 2% au bout de trois scans sur la ligne LUCIA (~650s). Dans les mêmes conditions de mesures, il change de plus de 5% lorsque l'échantillon contient du fer en excès (*Figure 4.2.A.*). Le redox de Ce atteint rapidement un plateau où il reste stable pour le reste des mesures. La mesure du redox de Ce est possible sur la ligne LUCIA en ne considérant que le premier scan, et ce même en présence de Fe. S'il est envisageable que l'échantillon soit légèrement photo-oxydé dans ce laps de temps, la résolution temporelle de la ligne ne permet pas d'être plus précis (La partie XANES du spectre est acquise en environ 90 s).

Du fait de son mode de fonctionnement dispersif, la résolution temporelle d'ODE est très supérieure à celle de LUCIA (Un spectre total est acquis entre 1 et 2 secondes). Il est donc possible d'étudier la cinétique de photo-oxydation de Ce sur la ligne ODE. Du fait de la plus petite taille de faisceau que sur LUCIA (100*120 μ m contre 3*3mm), le flux surfacique est plus important sur ODE et donc la cinétique plus rapide.

Dans le cas de l'échantillon NAS10, qui ne contient que Ce, la cinétique de photo-oxydation est lente et de faible amplitude (*Figure 4.2.B.*). Ce comportement est correctement modélisé par un ajustement exponentiel, ce qui est cohérent avec une cinétique de photo-oxydation limitée par l'absorption de l'élément photosensible¹⁷⁵. L'ajustement exponentiel donne un temps caractéristique de 300 s, ce qui est très supérieur au temps nécessaire à l'acquisition d'un spectre sur la ligne ODE. Lorsque Fe est également présent dans l'échantillon, un ajustement biexponentiel est nécessaire pour modéliser le comportement de Ce. Cela implique la coexistence de deux mécanismes de photo-oxydation, chacun ayant son propre temps caractéristique.

L'une des deux exponentielles présente un temps caractéristique de 260 s, ce qui est semblable aux 300 s mesurées dans le cas de l'échantillon NAS10. Le mécanisme responsable de cette photo-oxydation est donc présent dans les deux échantillons ; on la nommera exponentielle lente. La seconde exponentielle possède un temps caractéristique d'environ 30 s soit un ordre de grandeur plus rapide que l'autre ; on la nommera exponentielle rapide. La présence de cette composante rapide est visible sur la *Figure 4.2.B.* où Ce dans NASF10_10 s'oxyde rapidement avant d'évoluer de manière similaire à Ce dans NAS10.

Puisque le temps caractéristique de cette seconde exponentielle est plus court que celui de la première, le mécanisme à l'origine possède une énergie d'activation plus faible. L'exponentielle lente est attribuée à la photo-oxydation de Ce associée à la création d'un défaut électronique. La formation d'un défaut électronique dans la structure est un processus coûteux en énergie ce qui explique le temps caractéristique important. L'exponentielle rapide est liée à un processus moins coûteux en énergie, l'attribution choisie ici est celle d'un échange électronique entre Ce et Fe. Ainsi, lors de la photo-oxydation de Ce, un ion Fe³⁺ à proximité capte l'électron et se réduit en Fe²⁺. Ce mécanisme ne formant pas de défaut électronique, il est moins coûteux en énergie.



Ce transfert d'électron à température ambiante implique une certaine proximité entre Ce et Fe. L'existence d'une liaison Ce-O-Fe a été mise en évidence par Schreiber²³⁶ grâce à des mesures effectuées en RPE. Des échanges électroniques similaires ont été mis en évidence entre Ce et Mn²³⁷ ou Ce et V²²².

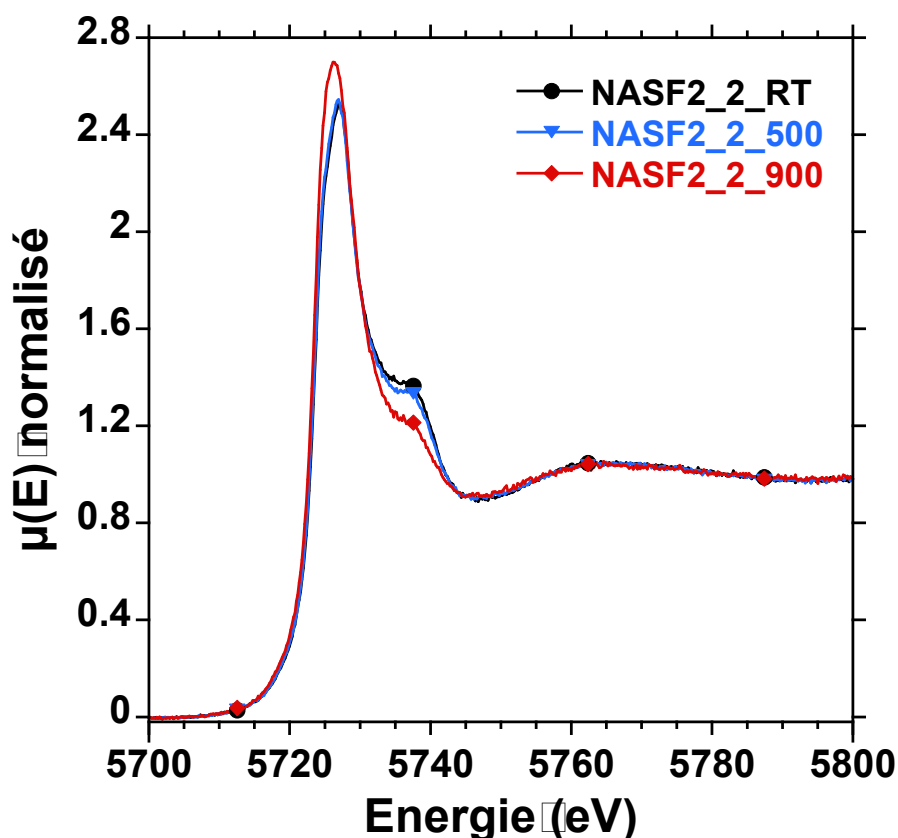


Figure 4.3 : Spectres XANES 'flattened' au seuil L_3 de Ce acquis sur FAME pour l'échantillon NASF2_2 à différentes températures. Les spectres sont acquis juste après le changement de température.

Les vitesses d'oxydation sur les lignes LUCIA et ODE sont suffisamment lentes par rapport à l'acquisition d'un spectre pour pouvoir mesurer le redox du cérium à température ambiante. Ce n'est en revanche pas le cas des mesures effectuées sur la ligne FAME où le flux surfacique et le temps d'acquisition sont plus grands que sur la ligne ODE. Il n'est donc pas possible de mesurer l'état d'oxydation de Ce à température ambiante à partir des spectres acquis FAME. Cependant, les phénomènes de photo-ionisations sous faisceau disparaissent lorsque la température est augmentée suffisamment²⁰ (voir section 3.2.1.B. pour un exemple dans le cas de Fe). Les spectres XANES obtenus sur FAME au seuil L_3 de Ce ne présentent aucune trace de photo-oxydation pour des températures supérieures à 600°C ($\sim T_g$) (Figure 4.3).

Il est possible de mesurer le redox de Ce par spectroscopie XANES sur la ligne FAME tant que la température est supérieure à 600°C. Néanmoins, les redox obtenus sur FAME sont systématiquement plus oxydés que ceux obtenus sur les lignes LUCIA et ODE (d'environ 5 à 6%). Cela semble être dû au choix du spectre de référence utilisé pour Ce(III). En effet, traiter les spectres XANES de FAME en utilisant la référence de la ligne LUCIA donne les mêmes valeurs de redox que LUCIA. À l'inverse, utiliser la référence de FAME pour la combinaison linéaire des spectres de LUCIA donne les mêmes valeurs de redox que sur LUCIA.

Afin de ne pas introduire de biais dans la détermination redox, les résultats de chaque ligne ont été traités avec les références correspondantes. Par conséquent, les valeurs de redox mesurées sur FAME ne sont pas comparables dans l'absolu. Seules les tendances et les évolutions seront comparées.

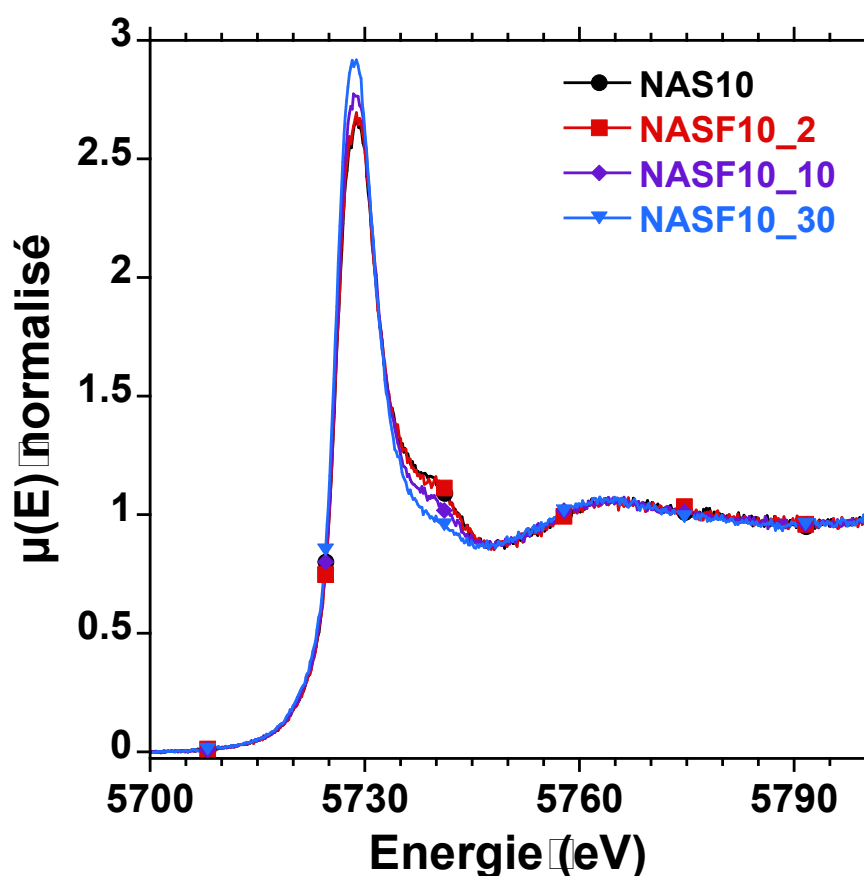
4.1.1.C. XANES au seuil L_3 de Ce à température ambiante.

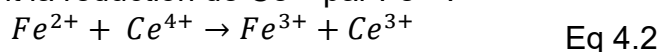
Figure 4.4 : Spectres XANES ‘flattened’ au seuil L_3 de Ce obtenus sur LUCIA à température ambiante avec différentes teneurs en fer.

Le redox du cérium obtenu par XANES est donné sur le premier spectre acquis aussi bien sur LUCIA que sur ODE pour éviter l’influence de la photo-oxydation. La *Figure 4.4* montre que, plus la teneur en fer est importante (rapport CeO_2/FeO faible), plus l’intensité du pic à 5729 eV est importante au détriment de celle de l’épaule vers 5740 eV. Ce changement de forme spectral informe sur une réduction du cérium lors de l’ajout de Fe. Les valeurs de redox déterminées par combinaison linéaire sont présentées dans le **Tableau 4.2**.

Tableau 4.2 Redox de Ce déterminés à température ambiante sur LUCIA et sur ODE.

Échantillon	%Ce(III)	
	LUCIA	ODE
NAS10	$80 \pm 3\%$	$80 \pm 3\%$
NASF10_2	$81 \pm 3\%$	$84 \pm 3\%$
NASF10_10	$87 \pm 3\%$	$86 \pm 3\%$
NASF10_30	$95 \pm 3\%$	$95 \pm 3\%$

La réduction de Ce induite par l’ajout de Fe atteint les 15% lorsque Fe est introduit en excès ($\text{CeO}_2/\text{FeO} = 0,3$). Cette observation est cohérente avec la réaction chimique suivante qui prévoit la réduction de Ce^{4+} par Fe^{2+} :



Eq 4.2

4.1. Interaction Ce-Fe

Cette réaction a lieu dans le sens direct du fait des potentiels standards des couples $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ et $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (**Tableau 1.2** et *Figure 1.9*). Ce^{4+} est l'oxydant le plus fort dans le système tandis que Fe^{2+} est le réducteur le plus fort, ces deux ions vont donc réagir.

De manière analogue aux résultats présentés dans la section 3.1, les redox déterminés avec les spectres XANES obtenus sur les lignes ODE et LUCIA sont identiques dans l'incertitude de mesure. Étant donné la meilleure qualité des spectres obtenus sur LUCIA, les valeurs utilisées par la suite pour le redox de Ce à température ambiante seront celles de cette ligne.

4.1.1.D. XANES au seuil K de Fe à 800°C, FAME.

Le flux surfacique est trop important sur la ligne FAME par rapport au temps d'acquisition des mesures pour s'affranchir de la photo-réduction de Fe par le faisceau. Par conséquent, il n'est pas possible de mesurer sur FAME le redox de Fe à température ambiante²⁰. Il a été montré à la section 3.2.1.B. que le redox de Fe mesuré à 800°C juste après le changement de température n'était pas significativement différent de celui à température ambiante.

La *Figure 4.5* présente un exemple de décomposition des pré-seuils des spectres XANES au seuil K de Fe. Lorsque le rapport CeO_2/FeO augmente, la contribution à basse énergie, attribuée à Fe^{2+} , diminue. Le redox de Fe à température ambiante dans les différents échantillons est présenté dans le **Tableau 4.3**.

Tableau 4.3 Redox de Fe déterminés à 800°C sur FAME

Échantillon	%Fe(II)
NASF0_10	$32 \pm 7\%$
NASF2_10	$33 \pm 7\%$
NASF2_2	$14 \pm 7\%$
NASF2_05	$0 \pm 7\%$

Lorsque le rapport CeO_2/FeO augmente, Fe est de plus en plus oxydé. En comparant les résultats obtenus à 800°C par spectroscopie XANES et ceux obtenus à température ambiante par spectroscopie d'absorption optique, on obtient les mêmes interprétations. En effet, le redox de Fe est identique à 800°C entre les échantillons NASF0_10 et NASF2_10. La *Figure 4.1.D.* montre que ces deux échantillons présentent les mêmes spectres d'absorption optique à température ambiante. Cela confirme que

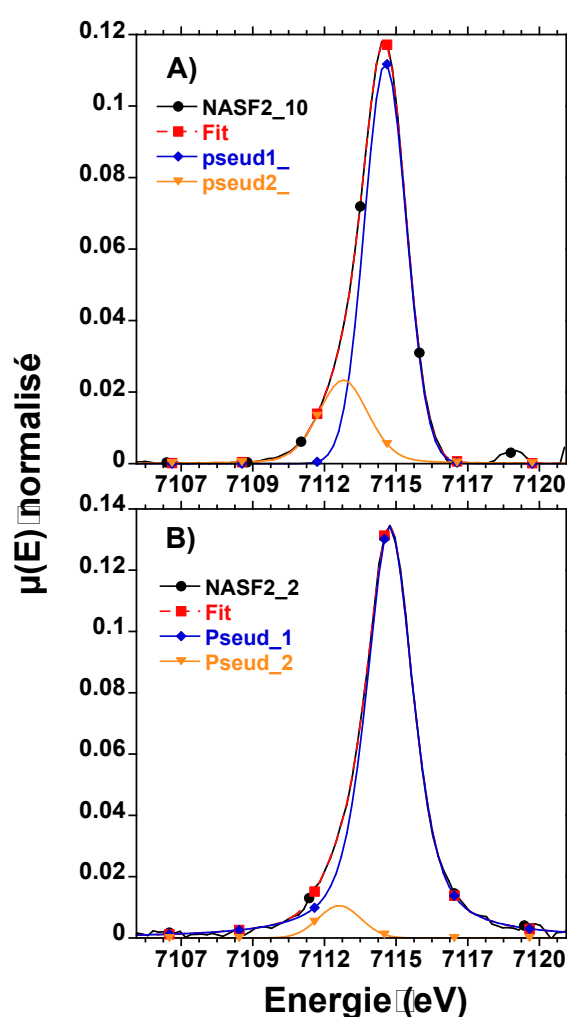


Figure 4.5 : Ajustement du préseuil des spectres XANES au seuil K de Fe après soustraction de la raie blanche. Les spectres présentés sont acquis à 800°C sur la ligne FAME.

4.1. Interaction Ce-Fe

le redox mesuré par XANES à 800°C est représentatif de l'état redox à température ambiante.

De même, lorsque la teneur en CeO_2 excède celle de FeO , le redox de Fe déterminé par spectroscopie XANES indique que Fe est entièrement oxydé. Cette observation corrobore les spectres d'absorption optique présentés à la [Figure 4.1](#). En effet, les spectres optiques des échantillons contenant plus de CeO_2 que de FeO ne présentent pas de bande d'absorption associés à Fe^{2+} ce qui indique bien que Fe est présent uniquement sous la forme de Fe^{3+} .

La contribution à basse énergie, que l'on peut associer à Fe^{2+} , a une aire plus importante dans l'échantillon NASF2_10 que dans l'échantillon NASF2_2.

Les redox de Fe et Ce obtenus à température ambiante sont en accord avec la réaction présentée à l'équation 4.2. L'interaction entre Ce et Fe dans les verres silicatés a déjà été observée à température ambiante^{236,238}. Toutefois, les résultats présentés dans le chapitre 3 montrent que les redox de Ce et de Fe sont figés lors de la trempe de l'échantillon. Il est donc pertinent de vérifier si l'interaction entre ces éléments a également lieu à haute température ou si elle provient d'un transfert de charge lors de la trempe.

Tableau 4.4 Redox de Ce et de Fe mesurés par voie humide

Échantillon	%Ce(III) Voie humide ($\pm 2\%$)	%Fe(II) Voie humide ($\pm 2\%$)
NAS10	79	
NASF0_10		12
NASF2_10	81	10
NASF2_2	83	6
NASF2_05	76	0

^a Redox obtenu à 800°C

Les redox de Fe obtenus en voie humide et en XANES suivent la même tendance lorsque le rapport CeO_2/FeO augmente (**Tableau 4.3**). Fe est progressivement plus oxydé lors de l'ajout de Ce jusqu'à devenir complètement oxydé lorsque Ce est ajouté en excès. Cette observation est cohérente avec les spectres d'absorption optique présentés à la [Figure 4.1](#)). Notons également que, quelle que soit la technique utilisée (XANES, optique, voie humide), le redox de Fe mesuré est identique pour les échantillons NASF0_10 et NASF2_10. Cela indique qu'un ajout de Ce en défaut ne modifie pas de manière significative le redox de Fe.

Les valeurs de redox de Ce obtenus en voie humide sont assez différentes de celles obtenues avec les spectres XANES acquis sur la ligne LUCIA (**Tableau 4.2**) et ne montrent pas d'influence notable de Fe sur le redox de Ce à température ambiante.

4.1.2. Équilibre redox à haute température

Lorsque le rapport CeO_2/FeO varie de 200 à 0,3 (de NAS10 à NASF10_30), la différence de redox observée à température ambiante est de 15%. Toutefois, lorsque l'on compare les équilibres redox à haute température, la teneur en Fe ne semble pas influencer l'état redox de Ce ([Figure 4.6](#)).

4.1. Interaction Ce-Fe

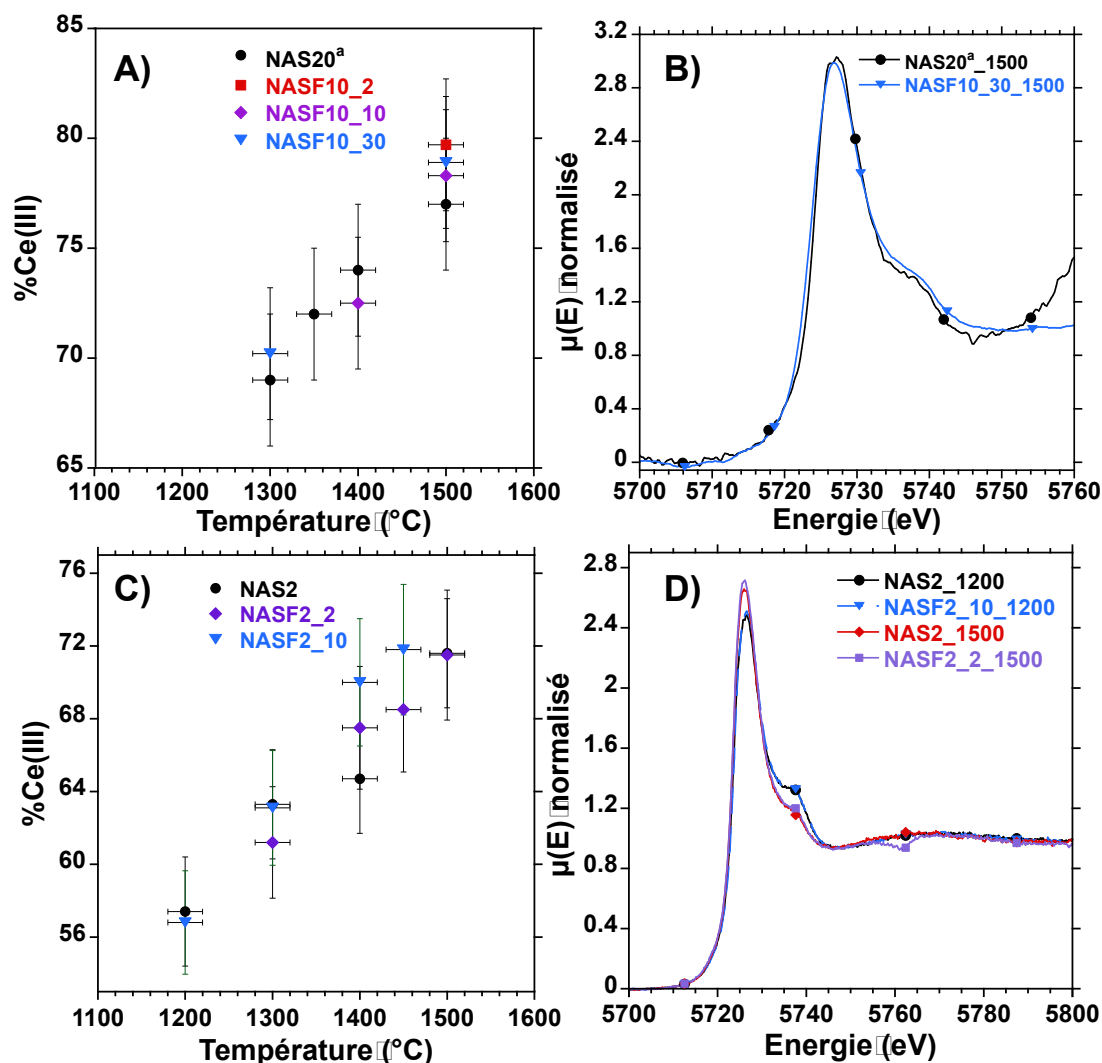


Figure 4.6 : A) Évolution de l'équilibre redox du cérium déterminée à l'aides des spectres XANES acquis *in situ* sur la ligne ODE en fonction de la température. B) Exemple de spectres. Les données pour NAS20 sont celles présentées dans le chapitre 3. C) Évolution de l'équilibre redox du cérium déterminée à l'aides des spectres XANES acquis *in situ* sur la ligne FAME en fonction de la température. D) Exemple de spectres.

Les redox d'équilibre obtenus pour différents rapports CeO_2/FeO sont identiques à l'incertitude de mesure près. Cette observation est particulièrement marquante sur la [Figure 4.6.D](#), où les spectres des échantillons NASF2_2 et NAS2 sont superposables à 1500°C. Il apparait donc que le changement de 15% du redox de Ce à température ambiante lors de l'ajout de Fe n'est pas présent à haute température.

La même observation peut être faite sur les spectres XANES obtenus sur les deux lignes utilisées. Ainsi, même si les valeurs de redox obtenus sur FAME et ODE sont différentes, les données montrent que l'équilibre redox de Ce est indépendant de la présence de Fe.

L'évolution avec la température de l'état redox de Fe déterminée à l'aide des spectres XANES mesurés sur FAME est présentée sur la [Figure 4.7](#).

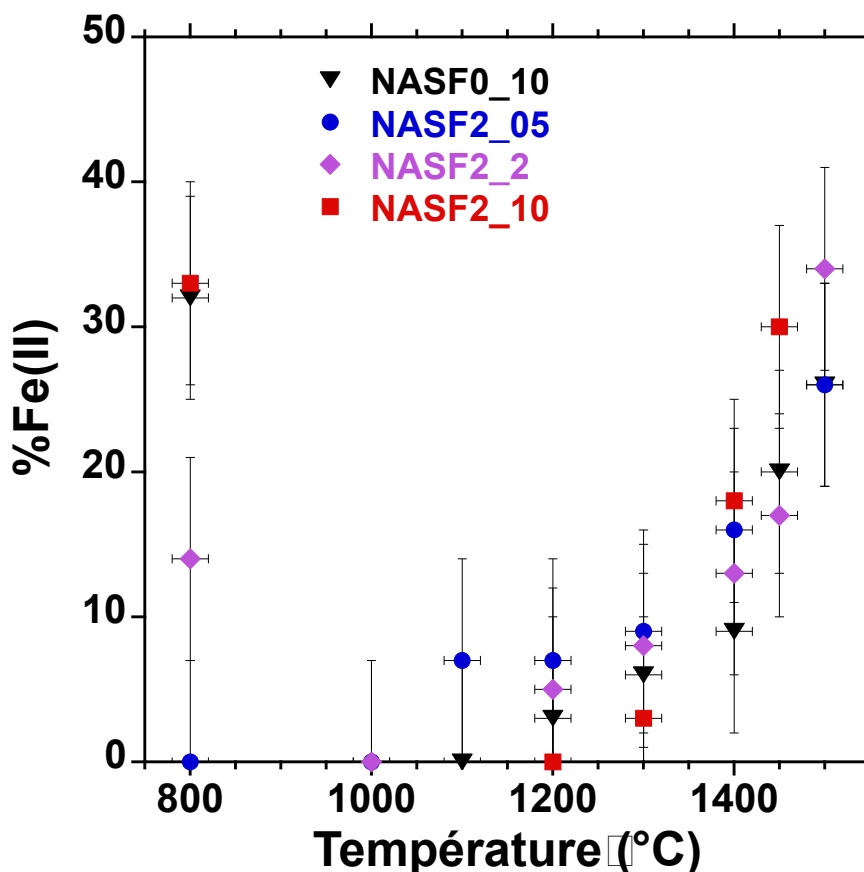


Figure 4.7 : Évolution de l'état redox de Fe déterminée à l'aide des spectres XANES acquis sur FAME en fonction de la température. Tous les points à l'exception de ceux à 800°C sont considérés comme étant à l'équilibre thermodynamique (voir section 3.2.1.B.)

Les redox d'équilibre de Fe semblent indépendants de la teneur en Ce. En effet, à 1500°C, les échantillons NASF2_05 et NASF0_10 présentent le même état redox. Cette observation est très différente de celle faite à 800°C et présentée dans le **Tableau 4.3**.

Les mesures d'équilibre *in situ* au seuil L_3 de Ce et au seuil K de Fe montrent que les équilibres redox des éléments sont indépendants. Cette conclusion est cohérente avec les travaux de Paul¹⁰⁰ et de Cooper⁹⁶ puisque le système est en équilibre avec l'atmosphère (section 1.3.3.). En revanche, les états redox mesurés à température ambiante sont différents de ceux depuis lesquels ils sont trempés. Cette observation diffère de celles faites dans le chapitre 3 dans des verres ne contenant qu'un seul élément multivalent. En effet, lorsqu'un seul élément multivalent est présent dans le verre, l'état redox haute température est figé lors de la trempe. Cette observation peut d'ailleurs être faite sur la *Figure 4.7* pour les échantillons NASF0_10 et NASF2_10 pour lesquels les redox à 800°C sont représentatifs des équilibres à haute température.

Il apparaît alors que l'introduction de Fe (ou de Ce) ne change pas l'équilibre haute température de l'autre élément. L'état à température ambiante est en revanche affecté par une interaction entre les deux ions. Il est nécessaire de s'intéresser à

l'évolution du redox lors d'un refroidissement d'un échantillon afin de comprendre la source de la différence de redox entre haute et basse température.

4.1.3. Mécanisme diffusif lors du refroidissement de l'échantillon

L'une des difficultés de l'étude des mécanismes ayant lieu lors de la trempe est qu'il n'est pas possible de refroidir l'échantillon jusqu'à température ambiante à cause de l'effet photo-ionisant du faisceau. En effet, la cinétique de photo-oxydation du cérium (ou de photo-réduction du fer) s'ajouterait aux cinétiques de changement redox liées à la trempe.

L'expérience réalisée ici consiste à refroidir un échantillon équilibré à 1500°C jusqu'à 900°C et à suivre l'évolution des spectres XANES au seuil L_3 de Ce. La température de 900°C étant très supérieure à celle de transition vitreuse des échantillons (~600°C), aucun phénomène de photo-oxydation n'est attendu.

Comme montré sur la *Figure 4.8*, le cérium s'oxyde au cours du temps lorsque la température est diminuée. La cinétique d'oxydation suit une loi linéaire en fonction de la racine carrée du temps, ce qui implique que le mécanisme responsable de cette oxydation est d'origine diffusive^{84,239} (section 1.3.2).

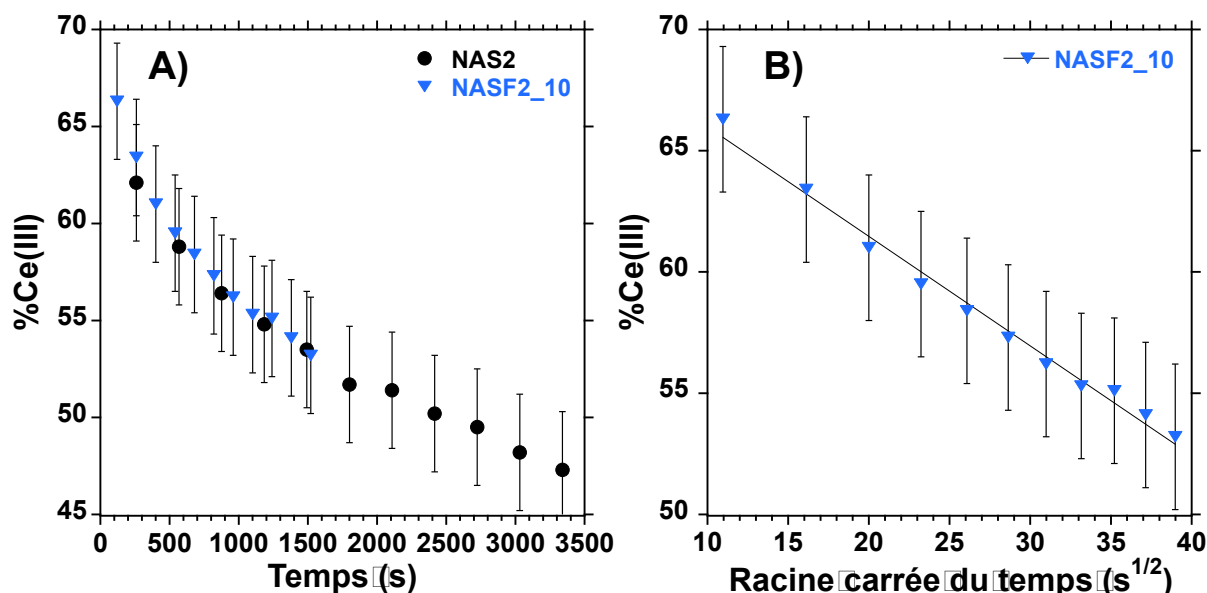


Figure 4.8 : A) Évolution du redox de Ce déterminée à l'aide des spectres XANES acquis sur FAME en fonction du temps à la suite d'un refroidissement de 1500°C à 900°C. B) L'évolution est représentée en fonction de la racine carrée du temps. La droite est un ajustement linéaire des données.

Les cinétiques d'oxydation de Ce des échantillons NAS2 et NASF2_10 sont très similaires, ce qui implique que les mécanismes sont identiques. Ainsi, l'ajout de FeO, même en excès, ne modifie pas le mécanisme diffusif de réoxydation du cérium. Il est important de noter que cette observation est valable uniquement lorsque les teneurs en éléments multivalents sont faibles, une teneur plus importante en FeO modifierait la viscosité du verre fondu et donc la diffusivité⁹¹.

Puisque le mécanisme diffusif d'oxydation de Ce est le même en présence de FeO, la diffusion ne peut pas être responsable de l'interaction observée à température ambiante entre Ce et Fe.

4.1.4. Transfert de charge Ce-Fe

Lorsque la température est diminuée jusqu'à 900°C, le phénomène de diffusion est assez rapide pour équilibrer l'état redox de Ce au cours du temps. Cette observation indique que le système à 900°C peut être considéré comme un système ouvert au sens de Cooper⁹⁶. La transition du système ouvert au système fermé actif s'effectue en diminuant davantage la température. La *Figure 4.9* montre l'évolution de l'état redox lorsque la température est diminuée jusqu'à 600°C ou 700°C.

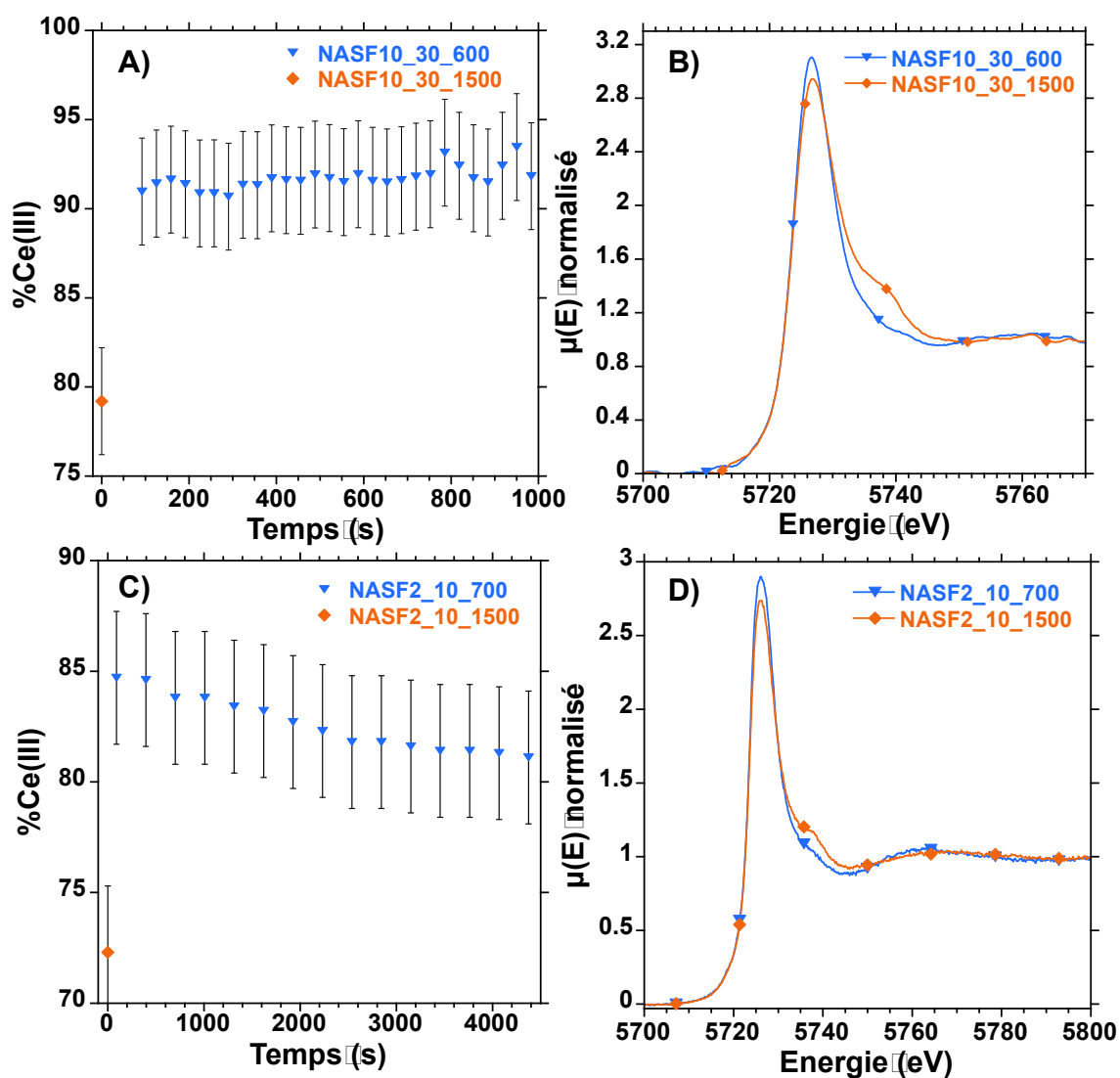


Figure 4.9 : A) Évolution de l'état d'oxydation de Ce déterminée à l'aide des spectres XANES acquis sur ODE pour l'échantillon NASF10_30 après un changement de température de 1500°C à 600°C. Chaque point correspond à une moyenne de 4 spectres. B) Spectres XANES correspondants. Le spectre à 600°C présenté est le premier acquis après le changement de température. C) Évolution de l'état d'oxydation de Ce déterminée à l'aide des spectres XANES acquis sur FAME pour l'échantillon NASF2_10 après un changement de température de 1500°C à 700°C. D) Spectres XANES correspondants. Le spectre à 700°C présenté est le premier acquis après le changement de température.

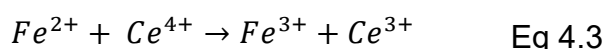
4.1. Interaction Ce-Fe

Deux phénomènes différents sont visibles sur la *Figure 4.9.C*. D'une part, une réduction brusque et importante qui coïncide avec le changement de température et d'autre part, une réoxydation lente. La cinétique de réoxydation lente est attribuée à un mécanisme diffusif. La cinétique diffusive à 700°C est responsable d'une réduction de moins de 4% en une heure, tandis que la cinétique à 900°C est responsable d'une réduction de 15% dans le même temps (*Figure 4.8*).

La réduction brusque observée lors du changement de température est trop rapide pour être attribuée à un mécanisme diffusif. Il apparaît alors que, lorsque la température est suffisamment diminuée, Ce et Fe interagissent via un transfert de charge. Une observation similaire a déjà été faite pour le couple Fe-Cr¹⁷. L'amplitude de ce transfert de charge est en accord avec les mesures réalisées à température ambiante sur la ligne LUCIA (**Tableau 4.2**). En effet, l'état d'oxydation de l'échantillon NAS10 est de 80% réduit ce qui correspond au redox à 1500°C pour NAS10 et NASF10_30. Lors de la trempe, le redox de NAS10 est figé tandis que celui de NASF10_30 est réduit par le transfert de charge. L'amplitude de cette réduction est de 13% ce qui est très similaire à l'écart observé à température ambiante entre les redox de Ce dans les échantillons NAS10 et NASF10_30.

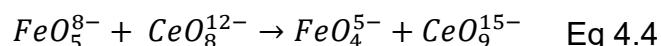
Le mécanisme de transfert de charge est également indirectement observé dans le cas de Fe. En effet, il a été montré à la section 4.1.2. que l'équilibre à haute température de Fe était indépendant de la teneur en Ce. Toutefois, ce n'est pas le cas de l'état d'oxydation à température ambiante (*Figure 4.7*). Cette différence entre les redox à haute et basse température indique qu'un mécanisme supplémentaire intervient lors de la trempe avec l'ajout de Ce. Le transfert de charge entre Fe²⁺ et Ce⁴⁺ est supposé dans plusieurs études sur le fractionnement magmatique de Ce^{48,105,107}. En effet, le fractionnement magmatique de Ce dans le zircon (qui sera détaillé dans la section 5.3) est un phénomène observé expérimentalement qui implique l'indépendance de Ce et de Fe à haute température et l'existence d'un transfert de charge. C'est également dans ce contexte que Berry et al.¹⁷ ont mis en évidence le transfert de charge entre Fe³⁺ et Cr²⁺ lors de la trempe de l'échantillon. Ce transfert de charge est tout à fait analogue à celui présenté ici entre Fe²⁺ et Ce⁴⁺.

Le transfert de charge peut être modélisé par la réaction suivante :



Il s'agit de la même réaction que celle observée à température ambiante. Le résultat important n'est donc pas la nature de la réaction en jeu, mais que cette réaction a lieu lors de la trempe et non pas à haute température.

Une autre réaction possible est la suivante :



On considère ici un échange d'oxygène plutôt qu'un échange électronique. Une telle réaction implique qu'un changement de coordinence a lieu lors du transfert de charge. Les résultats présentés ici ne permettent pas aisément de différencier les deux mécanismes, en effet, les mesures effectuées en spectroscopie XANES ne donnent pas assez d'informations pour statuer sur l'état de coordinence.

Les deux mécanismes ont des implications physico-chimiques différentes, en effet, un échange électronique ne peut avoir lieu que sur une courte distance (transfert d'une orbitale de Fe à une orbitale de Ce). En revanche, un transfert d'oxygène peut se produire sur une distance plus longue. Une autre implication

majeure du mécanisme présenté à l'équation 4.3 est que le transfert d'oxygène nécessite une mobilité locale. Cette mobilité locale peut disparaître lorsque la température est suffisamment diminuée, entraînant une diminution de la diffusivité. Un mécanisme impliquant un transfert d'oxygène possède donc une température limite en dessous de laquelle la mobilité de l'oxygène est trop faible pour assurer la réaction entre Fe^{2+} et Ce^{4+} . Dans le modèle de Cooper⁹⁶ décrit à la section 1.3.3., cette température correspond à la transition entre le régime fermé actif, où les éléments interagissent, et le régime fermé inactif où les éléments ne peuvent pas interagir. Ainsi, si le transfert de charge est assuré par un transfert d'oxygène, une trempe suffisamment rapide pourrait, théoriquement, figer un système contenant deux éléments multivalents en passant directement au régime fermé inactif.

Si le transfert de charge se produit via un transfert électronique (équation 4.2), le transfert d'électron est instantané et indépendant de la diffusivité du milieu. Il n'existe alors pas de régime fermé inactif.

Le mécanisme de transfert électronique n'est envisageable que si les deux ions sont proches au point d'avoir un recouvrement orbitalaire pour permettre l'échange d'électron. De même, le mécanisme de transfert d'oxygène n'est envisageable que si l'oxygène peut diffuser sur une distance supérieure à la distance Ce-Fe lors de la trempe. Quel que soit le mécanisme considéré, la distance Ce-Fe est un paramètre important. Cette distance est, statistiquement parlant, plus grande lorsque leurs concentrations sont faibles. Ainsi, il est plus pertinent de réaliser le calcul de la distance Ce-Fe sur un échantillon peu concentré présentant le phénomène de transfert de charge. C'est le cas de l'échantillon NASF2_2 pour lequel le **Tableau 4.2** et le **Tableau 4.3** montrent la présence d'un transfert de charge.

4.1.5. Mécanisme de transfert de charge

4.1.5.A. Calcul de la distance Ce-Fe

L'objectif de cette section est d'estimer la distance moyenne théorique entre Ce et Fe en considérant une répartition aléatoire des ions dans le verre. L'échantillon utilisé dans cette section est l'échantillon NASF2_2.

Il existe plusieurs manières de calculer la distance entre deux ions dans un verre. Les deux méthodes utilisées ici nécessitent de calculer la concentration non pas en pourcentage d'oxyde, mais en mol.cm^{-3} . Pour obtenir cette valeur, il est d'abord nécessaire de calculer le nombre de moles de verre dans un litre ce qui est calculable à partir de la masse volumique de l'échantillon et de sa masse molaire.

$$C_{\text{verre}} = \frac{\rho}{M_{\text{verre}}} = 3.69 * 10^{-2} \pm 3 * 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3} \quad \text{Eq 4.5}$$

La valeur de masse volumique utilisée ici est celle de NAS2 qui vaut $2,435 \text{ g.cm}^{-3}$. La valeur pour la masse molaire est celle calculée à partir de la composition déterminée par la microsonde électronique. Puisque le pourcentage molaire de CeO_2 dans NASF2_2 est de 0,20%, la concentration en CeO_2 est de $7,38 * 10^{-5} \text{ mol.cm}^{-3}$. Toutefois, il est plus approprié de raisonner en concentration d'ions Ce plutôt qu'en concentration d'oxyde. Le pourcentage atomique de Ce dans NASF2_2 étant de 0,065 at%, la concentration en ions Ce peut être calculée avec la formule suivante :

$$C_{\text{verre}} * x_{\text{atomique}} * N_A \quad \text{Eq 4.6}$$

4.1. Interaction Ce-Fe

La concentration en ions Ce obtenues est de $1,44 * 10^{19} \text{ at. cm}^{-3}$. Un calcul analogue donne une concentration atomique de Fe de $1,52 * 10^{19} \text{ at. cm}^{-3}$.

Modèle sphérique simple :

À partir de ces concentrations ioniques, il est possible de calculer le volume moyen contenant un seul ion cérium (ce qui correspond à l'inverse des concentrations déterminées plus tôt). Dans le cas du cérium, ce volume est égal à $7,5 * 10^4 \text{ Å}^3$. En faisant l'hypothèse que ce volume exclusif a la forme d'une sphère centrée sur l'ion, le rayon de cette sphère est la distance moyenne entre deux ions cérium.

La distance obtenue est $r = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} * 7,5 * 10^4} = 26 \text{ Å}$ dans le cas de la distance Ce-Ce. Un calcul analogue donne une distance de 26 Å pour la distance Fe-Fe.

En additionnant les concentrations de Ce et de Fe, il est possible de calculer la distance moyenne entre deux éléments multivalents. Cette distance sous-estime la distance Ce-Fe puisqu'elle prend aussi en compte les proximités Fe-Fe et Ce-Ce. En utilisant les mêmes formules que précédemment, mais avec une concentration en ions de $2,96 * 10^{19} \text{ at. cm}^{-3}$, on obtient une distance de 21 Å .

En considérant la répartition des ions comme étant aléatoire, la distance moyenne entre les ions Ce et Fe est comprise entre 21 et 26 Å .

Formule de Chandrashekhar :

L'approche précédente est assez simpliste et une estimation plus réaliste de la distance moyenne entre les deux ions peut être obtenue grâce à la formule 676 de Chandrashekhar²⁴⁰. Cette formule fait également l'hypothèse que les ions sont répartis aléatoirement dans le verre.

$$D = 0.55396 * n^{-\frac{1}{3}} \quad \text{Eq 4.7}$$

avec D , la distance entre les deux ions, et n , la concentration entre les ions.

En utilisant cette formule et les concentrations ioniques obtenues précédemment, on obtient les distances suivantes :

Ce-Ce distance = 23 Å

Fe-Fe distance = 23 Å

Il est possible d'additionner les concentrations ioniques en Ce et Fe pour calculer la distance entre deux éléments multivalents, indépendamment de leur nature. Ce calcul est analogue à celui réalisé avec le modèle sphérique simple et donne une distance de 18 Å . Ainsi, la distance moyenne entre les ions Ce et Fe dans l'échantillon NASF2_2, en considérant une répartition aléatoire, est comprise entre 18 et 26 Å . Ces distances sont trop grandes pour que des ions Ce et Fe répartis aléatoirement échangent un électron par recouvrement orbitalaire.

4.1.5.B. Calcul de la distance parcourue par O²⁻

Afin de déterminer si le transfert de charge est dû à un mécanisme de transfert d'électron ou de transfert d'oxygène, il est intéressant de déterminer si l'oxygène a le temps de diffuser de Fe à Ce lors du refroidissement de l'échantillon.

La distance parcourue par diffusion durant un temps donné est reliée au coefficient de diffusion par la formule suivante :

$$r = 2 * \sqrt{D * t} \quad \text{Eq 4.8}$$

Pour les mesures réalisées en microfour, la quantité d'échantillons utilisée est très faible. Par conséquent, le refroidissement de 1500°C à 600°C a lieu en moins de 10 s. L'évolution de la température au cours de temps est modélisée par la même fonction que dans la [Figure 3.7](#).

Les coefficients de diffusion utilisés dans ce modèle sont ceux mesurés par Cochain pour le verre NAF67_10_0⁹¹. La composition molaire de ce verre est 67SiO₂-10Al₂O₃-23Na₂O ce qui est très proche de la composition NAS0. Le coefficient de diffusion de l'oxygène y a été déterminé à l'aide de l'ajustement TVF des mesures de viscosité et de la formule d'Eyring (section 1.3.2.B.). L'équation mathématique de la courbe utilisée pour modéliser le coefficient de diffusion est la suivante :

$$D = \frac{1,30 * 10^{-23} * T}{2,8 * 10^{-10} * 10^{-2,91 + \frac{5738}{T-454,7}}} \quad \text{Eq 4.9}$$

Notons que nous utilisons des coefficients de diffusion macroscopiques pour représenter un déplacement à l'échelle de quelques dizaines d'Ångströms, ce qui est une approximation. De même, le déplacement de l'oxygène n'est pas dû à un gradient de concentration ce qui est le cas dans un processus diffusif. Toutefois, cette approche permet d'estimer la distance que les ions oxygènes peuvent parcourir lors de la trempe.

En utilisant les valeurs de coefficient de diffusion données par l'équation 4.9 ainsi que la relation 4.8, il est possible de déterminer la distance parcourue par l'oxygène lors de la trempe. Les résultats de ce modèle sont présentés sur la [Figure 4.10](#). La distance parcourue par l'oxygène lors de la trempe est de l'ordre de la quinzaine de microns. Cette distance est supérieure de quatre ordres de grandeur à la distance Ce-Fe calculée plus haut (22 Å). Par conséquent, un ion oxygène a le temps d'être échangé entre Ce et Fe pour assurer le transfert de charge. La vitesse de trempe devrait être au moins 10000 fois supérieure pour espérer figer le transfert d'oxygène.

Ce résultat implique que, lors de la trempe d'un échantillon, une épaisseur de 15 µm sera affectée par la diffusion. Cet ordre de grandeur d'épaisseur a été observé expérimentalement par spectroscopie Raman dans le cas de l'échantillon NASF0_10 ([Figure 3.26](#)).

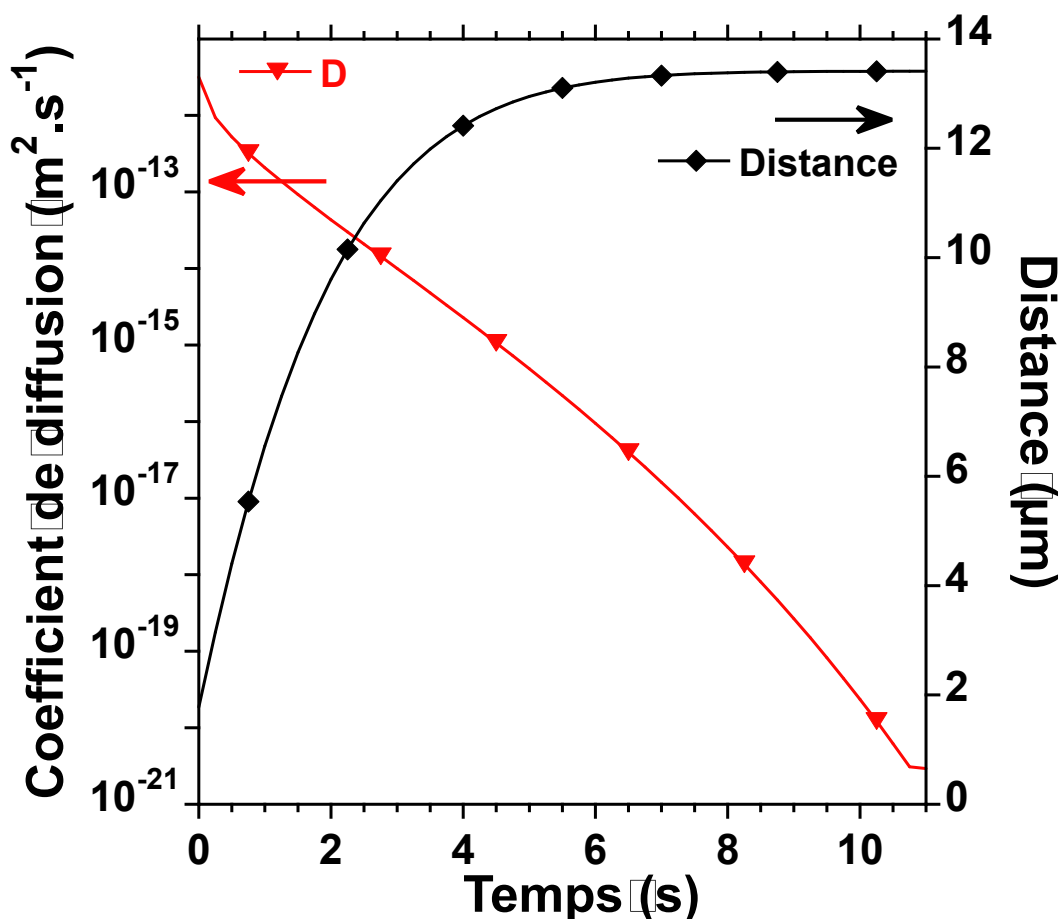


Figure 4.10 : Évolution du coefficient de diffusion de O^{2-} lors de la trempe de l'échantillon NAF67_10_0 de 1500°C à 600°C en échelle logarithmique (courbe noire). Distance parcourue par l'oxygène par diffusion lors d'une trempe de 1500°C à 600°C (courbe rouge).

4.1.5.C. Apport des mesures à température ambiante :

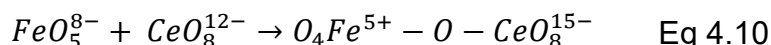
Les calculs de distance Ce-Fe réalisés à la section 4.1.5.A. ainsi que le modèle de diffusion présenté à la section 4.1.5.B. laissent entendre que le mécanisme le plus probable lors de la trempe est celui d'un transfert d'oxygène. Toutefois, les mesures de cinétiques de photo-oxydation à température ambiante montrent que Ce et Fe peuvent échanger un électron à température ambiante. Cela implique que les ions Ce^{3+} et Fe^{3+} sont à proximité à température ambiante. Une conclusion similaire a été obtenue par Schreiber²³⁶ à l'aide de mesures de RPE. Les ions Ce sont connus pour se trouver à proximité d'ions de métaux de transition dans les verres silicatés^{222,237}.

Or, la proximité entre les ions Ce et Fe à température ambiante ne peut pas être expliquée par le mécanisme de transfert d'oxygène. Deux options sont envisageables :

- Les ions Ce et Fe ne sont pas répartis aléatoirement à haute température. La proximité Ce-Fe s'établirait déjà avant la trempe qui figerait cette proximité. Par conséquent, si un transfert électronique est possible à température ambiante (section 4.1.1.B.) il doit être possible lors de la trempe.

4.1. Interaction Ce-Fe

- Les ions Ce et Fe sont répartis aléatoirement à haute température, mais, lors de la trempe, on observe la diffusion de Fe^{2+} vers Ce^{4+} (ou de Ce^{4+} vers Fe^{2+}) :



Le coefficient de diffusion de Fe^{2+} à basse température (<1100°C) est supérieur à celui de l'oxygène²³⁹. Par conséquent, si le mécanisme de diffusion de l'oxygène est possible, il en va de même pour la diffusion de Fe^{2+} vers Ce^{4+} .

Les mesures présentées ici ne permettent pas de distinguer les deux hypothèses puisque, même si Ce et Fe sont répartis aléatoirement dans le verre à haute température, la trempe est suffisamment lente pour permettre de se rapprocher (par mouvement Brownien) et d'interagir via à transfert de charge. Effectuer les mesures avec des vitesses de trempes 10000 fois supérieures pourrait permettre de distinguer les deux mécanismes (voir section 4.1.5.B). Si le transfert de charge est observé pour de telles vitesses de trempe, seul le mécanisme de transfert électronique est possible ce qui implique que Ce et Fe sont à proximité l'un de l'autre à haute température.

Il est important de noter que le modèle de diffusion présenté sur la *Figure 4.10* est indépendant du couple d'éléments étudié. Par conséquent, si le transfert d'oxygène peut avoir lieu dans la matrice NAS pour le couple Ce-Fe, il peut avoir lieu pour n'importe quel couple d'éléments multivalents.

4.1.6. Impact du rapport CeO_2/FeO sur le transfert de charge

Quel que soit le mécanisme considéré, le transfert de charge entre Ce et Fe est une réaction stœchiométrique. Par conséquent, le rapport CeO_2/FeO doit grandement influencer la possibilité du transfert de charge. En effet, l'élément présent en défaut verra son redox beaucoup plus affecté que l'élément présent en excès. Cette observation est en accord avec les valeurs présentées dans le **Tableau 4.2** et le **Tableau 4.3**. Pour déterminer le changement redox lors de la trempe, il est nécessaire de faire la différence entre le redox avant et après le refroidissement de l'échantillon. Dans l'idéal, le calcul de cette différence doit être identique pour le redox de Ce et celui de Fe. Toutefois, les mesures n'ont pas été acquises dans les mêmes conditions pour les deux éléments, l'approche présentée ici est donc améliorable en refaisant les mesures dans les mêmes conditions pour Ce et Fe.

Dans le cas de Ce, la différence sera prise entre le redox à l'équilibre à 1500°C et le redox après le refroidissement à 600 ou 700°C. Dans le cas de Fe, la différence sera prise entre le redox à l'équilibre de NASF0_10 et le redox à 800°C. Puisque le redox haute température de Fe n'a pas été mesuré pour tous les échantillons, le redox de NASF0_10 sera utilisé comme référence. Ce choix est justifié par le fait que le redox de Fe à haute température est indépendant de la présence de Ce (*Figure 4.7*).

La *Figure 4.1* et le **Tableau 4.5** présentent les évolutions de redox lors de la trempe pour Ce et Fe. Lorsque le rapport CeO_2/FeO augmente, la variation redox de Ce lors du transfert de charge diminue. Pour des valeurs de $\text{CeO}_2/\text{FeO} > 3$, le redox de Ce n'est pas affecté par le transfert de charge. En revanche, le redox de Fe tend vers un état complètement oxydé. De même, lorsque le rapport CeO_2/FeO est inférieur à 0,3, le redox de Fe n'est pas affecté par le transfert de charge. En

4.1. Interaction Ce-Fe

revanche, le redox de Ce tend vers un état complètement réduit. Cette observation implique que, lorsque l'un des deux éléments est présent en excès par rapport à l'autre (ici d'au moins un facteur 3), son redox n'est pas affecté par le transfert de charge. Cela est cohérent avec plusieurs observations faites plus tôt sur les similitudes des redox de Fe dans NASF0_10 et NASF2_10 ou entre les redox de Ce entre NAS10 et NASF10_2.

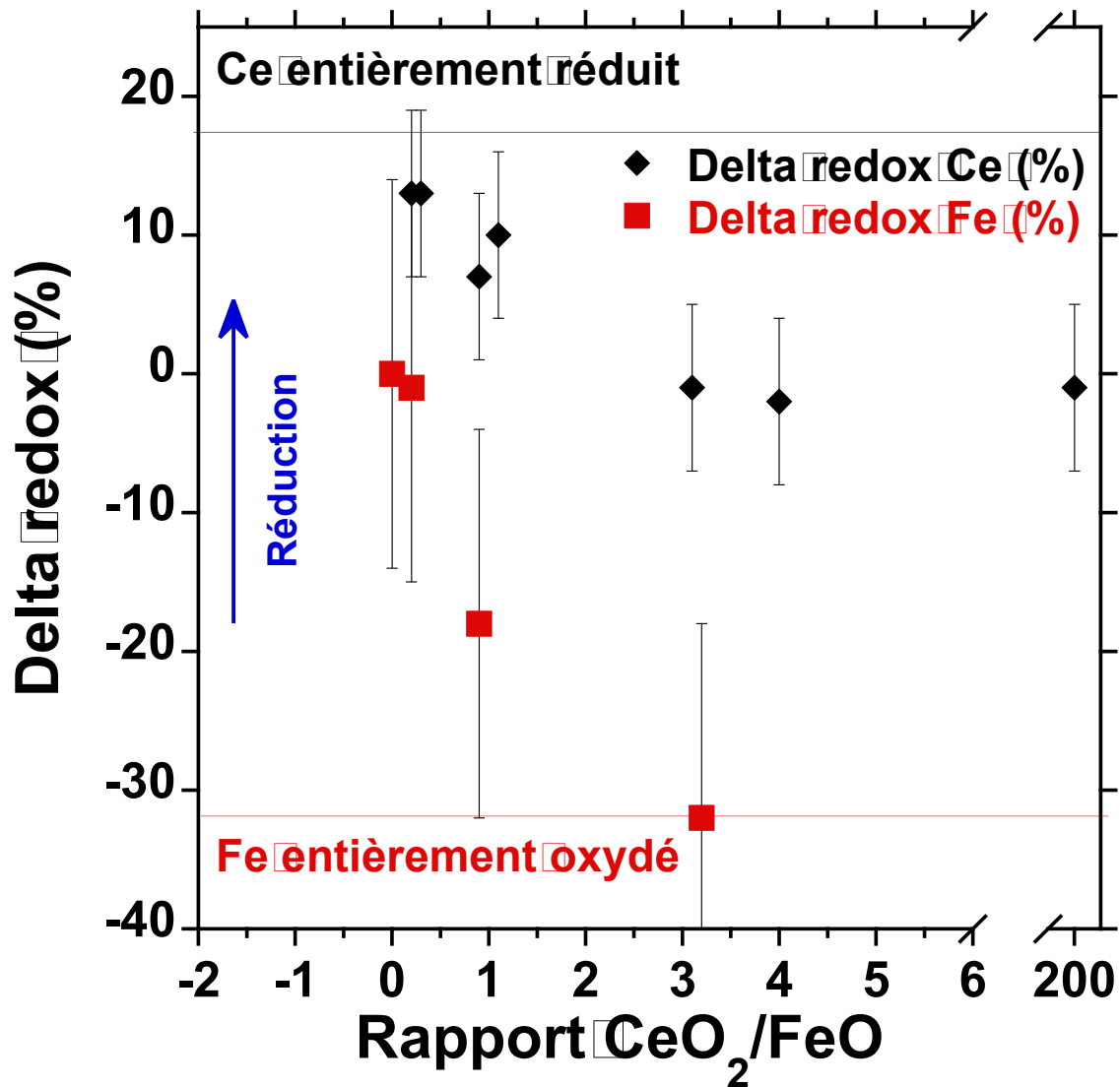


Figure 4.11 : Évolution des redox du cérium (losanges noirs) et du fer (carrés rouges) lors de la trempe en fonction du rapport CeO_2/FeO mesuré à la microsonde.

Tableau 4.5 Évolution de l'état d'oxydation de Ce et de Fe dut au processus de transfert de charge en fonction du rapport CeO_2/FeO mesuré.

Échantillon	CeO_2/FeO mesuré	Delta redox Ce (%) ^a $\pm 6\%$	Delta redox Fe (%) ^b $\pm 14\%$
NAS10	>200	-1	
NASF10_2	4.0	-2	
NASF2_05	3.2		-32
NASF30_10	3.1	-1	
NASF10_10	1.1	10	
NASF2_2	0.9	7	-18
NASF10_30	0.3	13	
NASF2_10	0.2	13	1
NASF0_10	<0.01		0

^a La différence de redox est calculée à partir de l'état d'équilibre à 1500°C et de l'état d'oxydation juste après le changement de température à 600 ou 700°C (figure 4.9)

^b La différence de redox est calculée à partir de l'état d'équilibre à 1500°C pour l'échantillon NASF0_10 et de l'état d'oxydation mesuré à 800°C (figure 4.7). Voir texte pour les détails.

Lorsque la valeur du rapport CeO_2/FeO est moins extrême (comprise entre 0,3 et 3), les redox de Ce et de Fe sont affectés par la présence de l'autre élément. C'est particulièrement vrai lorsque les deux éléments sont ajoutés en quantités égales ($\text{CeO}_2/\text{FeO}=1$). Dans ce cas, on observe une réduction partielle de cérium et une oxydation partielle du fer lors du refroidissement de l'échantillon.

En mettant en commun ces résultats et ceux présentés lors du chapitre 3, il est possible de tirer la conclusion générale suivante :

Le redox de Ce observé à température ambiante est représentatif de l'état haute température depuis lequel il est trempé modulé par le phénomène de transfert de charge. Lorsque Ce est le seul élément multivalent présent, ou s'il est présent en excès par rapport à Fe, le redox à température ambiante sera identique au redox à haute température.

Lors de la section 3.1.1.C., le redox de Ce dans l'échantillon NAS400 a été déterminé comme plus réduit que dans les échantillons plus concentrés en Ce (93% Ce(III) par rapport au 80% Ce(III) attendu). L'une des hypothèses évoquées alors était l'interaction entre Ce et les impuretés de Fe. Maintenant que l'interaction Ce-Fe a été étudiée, il est possible de discuter cette hypothèse.

Le rapport CeO_2/FeO mesuré par microsonde électronique pour l'échantillon NAS400 est de 2,8. Malgré la faible teneur en CeO_2 ajouté, CeO_2 reste en large excès par rapport à l'impureté de fer. La valeur du rapport CeO_2/FeO est telle que le redox de Ce ne doit pas être affecté lors de la trempe (*Figure 4.11*). Or, la différence de redox entre NAS400 et NAS2 à température ambiante est de 13%. Cette différence est du même ordre de grandeur que celle observée lors du transfert de charge pour des échantillons avec des rapports $\text{CeO}_2/\text{FeO} < 0,3$. Ainsi, la concentration de FeO dans l'échantillon NAS400 est trop faible pour expliquer le décalage d'état redox à température ambiante. Une autre hypothèse serait l'influence de la concentration totale en Ce sur son état redox. Il a été montré à la section 3.3.1.A. que le redox de Sn était fonction de la concentration totale en SnO_2 . De même, le redox de Fe est fonction de sa concentration totale²⁰. Ainsi, si le redox de Ce est indépendant de sa concentration sur la gamme 2‰-20‰, il ne l'est peut-être pas lorsque la concentration est diminuée davantage.

4.1.7. Seuil de température pour l'observation du transfert de charge Ce-Fe

Si le phénomène de transfert de charge apparaît clairement lorsque l'échantillon est refroidi à 700°C, il ne l'est pas lorsque la température est diminuée à seulement 900°C (*Figure 4.8*). Il apparaît alors que le phénomène de transfert de charge ne se produit que si la température est suffisamment diminuée¹⁰⁰.

Il est intéressant de comparer ce phénomène au modèle de Cooper⁹⁶ présenté à la section 1.3.3. Lorsque la température est supérieure à 900°C, la mobilité des ions dans le verre NAS est suffisamment importante pour que l'échantillon échange avec l'atmosphère. Le système est alors dans le régime ouvert où les ions multivalents interagissent avec l'oxygène de l'atmosphère. Dans ce régime, les éléments multivalents s'équilibrent avec l'atmosphère et agissent de manière indépendante. En effet, le couple O(-II)/O(0) est présent en concentration bien plus importante que Ce ou Fe. Par conséquent, c'est ce couple qui impose l'équilibre redox du système. Les résultats de XANES *in situ* présentés dans la section 4.1.2 confirment que Fe et Ce sont indépendants à haute température. L'expérience présentée sur la *Figure 4.8* montre bien que le mécanisme d'oxydation est de nature diffusive ce qui implique une interaction avec l'atmosphère.

Lorsque la température est diminuée suffisamment, la mobilité des ions chute drastiquement. Le système est alors virtuellement coupé de son environnement et devient un système fermé. Sans l'atmosphère pour agir comme un tampon redox, les deux éléments multivalents vont interagir via un transfert de charge. La transition entre le système ouvert, où les éléments sont indépendants, et le système fermé actif, où le transfert de charge a lieu, dépend de la mobilité des ions dans le système. Intrinsèquement, cette transition dépend aussi de la taille du système considéré. En effet, un échantillon plus volumineux sera plus facile à isoler de l'atmosphère à la suite d'un refroidissement. Un exemple est présenté sur la *Figure 4.10* qui montre qu'une épaisseur de 25 µm sera affectée par la diffusion lors de la trempe de l'échantillon. Dans le cas des expériences réalisées dans le microfour, cette épaisseur de 15 µm n'est pas négligeable. En revanche, dans un contexte industriel où l'échelle des échantillons est plutôt de l'ordre du mètre, ces 15 µm sont négligeables.

La transition entre le régime ouvert et le régime fermé actif est fonction de la mobilité ionique et se traduit dans nos expériences par une température seuil en dessous de laquelle le transfert de charge se produit. D'après la *Figure 4.8* et la *Figure 4.9*, le transfert de charge se produit entre 700 et 900°C. Cette température seuil (et donc cette mobilité seuil) est dépendante de la composition du verre. En effet, on peut s'attendre à ce qu'un verre plus polymérisé présente une mobilité ionique plus faible et donc une température de seuil plus importante. Toutefois, le modèle de Cooper implique que la transition entre les régimes ouvert et fermé actif est due à la mobilité de la matrice et pas au couple d'éléments multivalents. Par conséquent, la température seuil pour le transfert de charge dans NAS est la même quelle que soit le couple d'éléments considéré tant que leur concentration est suffisamment faible pour ne pas changer la structure du verre. L'indépendance de la température seuil vis-à-vis du couple étudié sera discutée à la section 4.2 à la lumière des résultats sur le couple Ce-Sn.

Conclusions

- Le redox de Ce observé à température ambiante est plus réduit dans les échantillons contenant Fe. De même, Fe est plus oxydé à température ambiante lorsque Ce est aussi présent dans l'échantillon.
- À température ambiante, les ions Ce^{3+} et Fe^{3+} sont suffisamment proches pour échanger un électron.
- Les équilibres hautes températures de Ce et de Fe sont indépendants de la présence de l'autre élément multivalent, même lorsque ce dernier est en excès.
- Lors d'un refroidissement de l'échantillon de 1500 à 900°C, la cinétique d'oxydation de Ce est de nature diffusive. Cette cinétique est indépendante de la présence de Fe.
- Lors d'un refroidissement de l'échantillon de 1500 à 700 ou 600°C, un transfert de charge a lieu entre Ce^{4+} et Fe^{2+} . L'amplitude de ce transfert de charge dépend du rapport CeO_2/FeO et est plus importante pour l'élément présent en défaut.
- Lorsque l'un des deux éléments multivalents est présent en large excès par rapport à l'autre (concentration 3 fois supérieure), son redox n'est pas affecté par le transfert de charge. Par conséquent, son redox à température ambiante est le même que le redox depuis lequel il est trempé.

4.2. Interaction Ce-Sn

Le **Tableau 4.6** résume les techniques utilisées et les échantillons présentés dans cette section. Puisque cette section étudie l'interaction entre Ce et Sn, le rapport $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$ est introduit pour quantifier les proportions relatives des deux espèces. Ce rapport est calculé à partir des concentrations mesurées par microsonde électronique.

Tableau 4.6 Liste des échantillons du Tableau 2.2 étudiés dans la section 4.2.

Nom	CeO_2 (mol%)	SnO_2 (mol%)	XANES Ce	XANES Sn	Voie Humide	$\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$
NASS2_2	0,2	0,2	P			1,7
NASS2_10	0,2	1	P		P	0,3
NASS10	1	0	P			>200
NASS10_2	1	0,2	P		P	6,6
NASS10_10	1	1	P	P		1,1
NASS10_30	1	3	P	P		0,5
NASS0_20	0	2		P		0

P : Mesures présentées dans la section.

4.2.1. Mesures à température ambiante

4.2.1.A. Photo-oxydation au seuil L_3 de Ce

La section 4.1.1.B étudie la cinétique de photo-oxydation de Ce en présence de Fe. Un travail similaire a été réalisé ici dans le cas du couple Ce-Sn. La *Figure 4.12.A.* montre qu'un ajustement biexponentiel est nécessaire pour modéliser la cinétique de photo-oxydation. L'une des deux exponentielles a un temps caractéristique de l'ordre de 280 s, ce qui est très similaire à celui observé pour NAS10. La seconde exponentielle est plus rapide d'environ un ordre de grandeur. Cette observation est identique à celle faite pour la cinétique dans l'échantillon NASF10_10. La *Figure 4.12.B.* montre d'ailleurs que les cinétiques de photo-oxydation de Ce dans les échantillons NASS10_10 et NASF10_10 sont similaires, débutant par une oxydation rapide avant de suivre un régime plus lent.

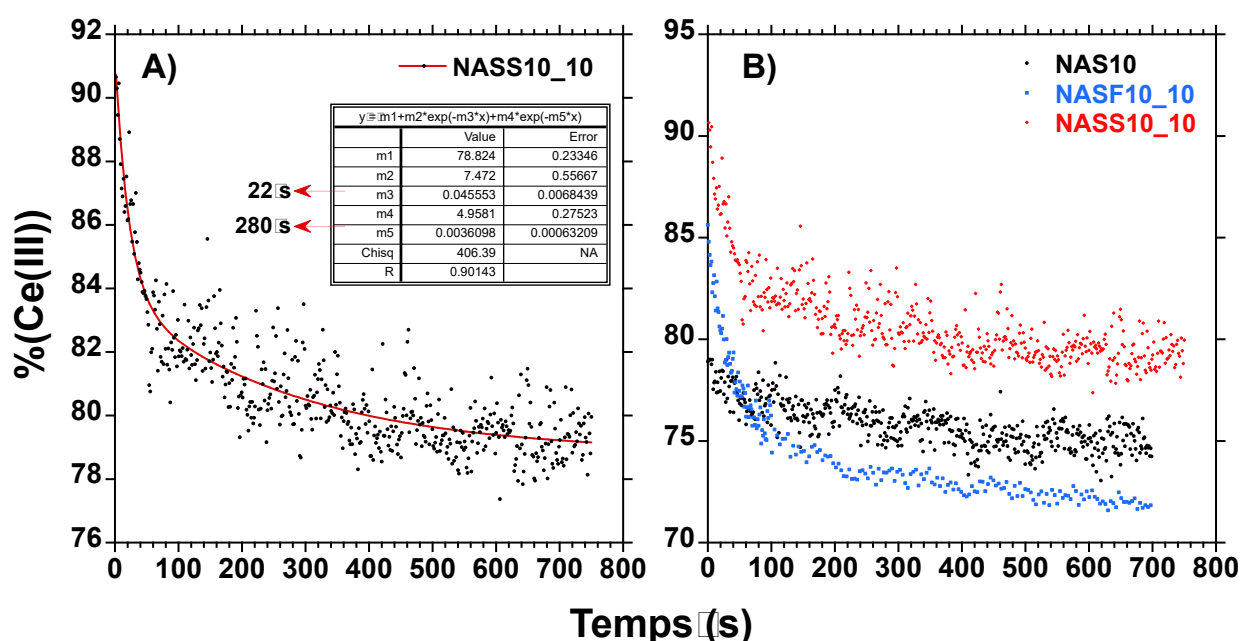
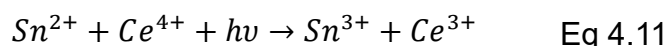


Figure 4.12 : A) Cinétique de photo-oxydation de Ce dans l'échantillon NASS10_10, les mesures sont effectuées sur la ligne ODE. La courbe rouge est un ajustement bi exponentiel. B) Comparaison des cinétiques de photo-oxydation de Ce dans NAS10, NASS10_10 et NASF10_10

Par analogie avec l'Eq. 4.1, le mécanisme expliquant l'exponentielle rapide dans l'oxydation de Ce dans NASS10_10 est :



La forme trivalente de Sn est une forme métastable qui a déjà été observée dans d'autres matériaux à la suite d'une irradiation^{241,242}. Les ions Sn^{3+} peuvent ensuite réagir avec le reste du verre pour retrouver une valence habituelle (II ou IV), ou peuvent perdurer en tant que défaut. La présence d'ions Sn^{3+} pourrait être vérifiée par spectroscopie RPE notamment.

L'étude des cinétiques de photo-oxydation permet d'arriver aux deux conclusions suivantes :

4.2. Interaction Ce-Sn

Sn^{4+} et Ce^{3+} peuvent échanger un électron à température ambiante et cela implique que les deux ions sont suffisamment proches.

Puisque la cinétique de photo-oxydation de Ce est identique pour les échantillons NASF et NASS, il est possible de déterminer le redox de Ce à température ambiante pour les échantillons NASS (voir section 4.1.1.B.)

4.2.1.B. Mesures au seuil L_3 de Ce à température ambiante

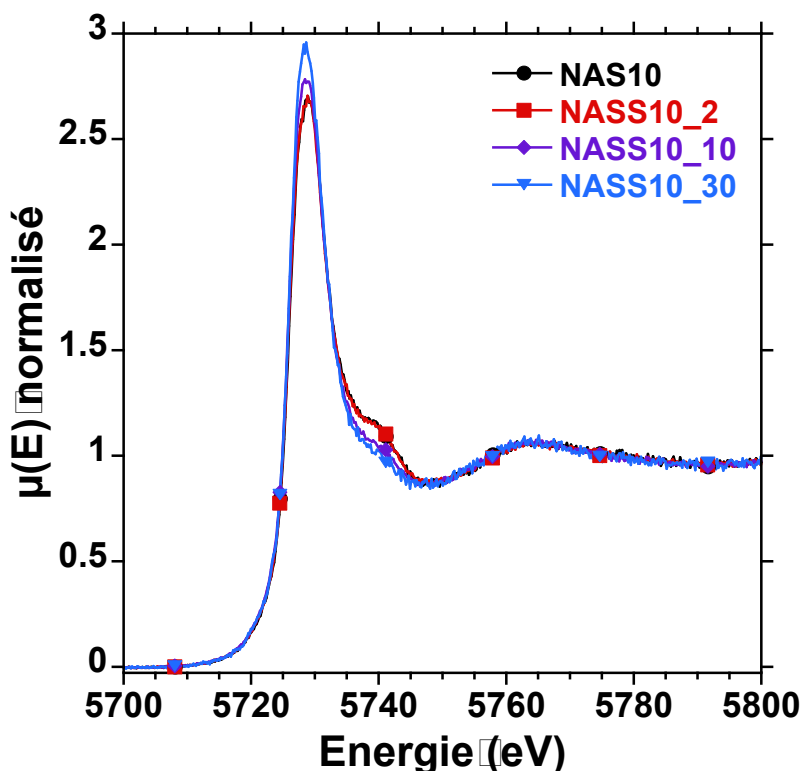


Figure 4.13 : Spectres XANES 'flattened' au seuil L_3 de Ce mesurés à température ambiante sur LUCIA

Le spectre utilisé pour la détermination du redox de Ce à température ambiante est le premier spectre acquis, cela est vrai aussi bien pour les mesures effectuées sur la ligne LUCIA que sur la ligne ODE.

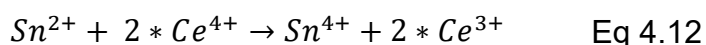
Lorsque le rapport $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$ diminue, l'intensité du pic à 5729 eV dû à Ce^{3+} augmente. Les valeurs de redox mesurées sont reportées dans le **Tableau 4.7**.

Tableau 4.7 Redox de Ce mesuré par XANES à température ambiante.

Échantillon	%Ce(III)	
	LUCIA	ODE
NAS10	$80 \pm 3\%$	$80 \pm 3\%$
NASS10_2	$81 \pm 3\%$	
NASS10_10	$88 \pm 3\%$	$91 \pm 3\%$
NASS10_30	$93 \pm 3\%$	

La réduction de Ce lors de l'ajout de Sn est très similaire à celle observée dans les cas des échantillons contenant Ce et Fe (**Tableau 4.2**). La réduction de Ce induite par l'ajout de Sn en excès ($\text{CeO}_2/\text{SnO}_2=0,5$) atteint 13%. La réaction qui a lieu entre Ce et Sn est la suivante :

4.2. Interaction Ce-Sn



Lorsque la teneur en SnO₂ est inférieure à celle de CeO₂, comme dans le cas de l'échantillon NASS10_2, le redox de Ce est identique à celui de l'échantillon NAS10. Les mesures réalisées sur LUCIA et ODE donnent des résultats identiques dans la barre d'erreur. Du fait de la meilleure qualité des spectres obtenus sur la ligne LUCIA, ce sont ces valeurs qui ont été retenues pour le redox à température ambiante.

4.2.1.C. Mesures XANES au seuil K de Sn à température ambiante

Puisque la spectroscopie XANES au seuil L₃ de Ce montre une réduction de Ce en présence de Sn, il est logique de s'attendre à une oxydation de Sn en présence de Ce. C'est ce que le **Tableau 4.8** met en avant.

Tableau 4.8 Redox de Sn à température ambiante déterminé par différentes méthodes de traitement des spectres XANES au seuil K de Sn.

Échantillon	%(Sn(II))		
	Half-step (±8%)	Combinaison linéaire SnO ₂ (±5%)	Combinaison linéaire NASS10_2 (±5%)
NASS0_1	32	18	24
NASS0_10	14	13	17
NASS0_20	7	6	13
NASS10_2	-4	0	0
NASS10_10	0	0	0
NASS10_30	-4	0	3

La référence utilisée pour Sn(II) est SnO pour les deux combinaisons linéaires.

Sn est entièrement oxydé dès lors que CeO₂ est ajouté au système. Cette conclusion est vraie quelle que soit la méthode de détermination redox utilisée. Par ailleurs, le spectre XANES de l'échantillon NASS10_2 a été utilisé dans le chapitre 3 comme échantillon entièrement oxydé pour la combinaison linéaire (*Figure 4.14*).

La raie blanche du spectre de NASS10_2 est à plus haute énergie que pour l'échantillon NASS0_1. Cela indique que Sn est plus oxydé dans l'échantillon NASS10_2 que dans NASS0_1.

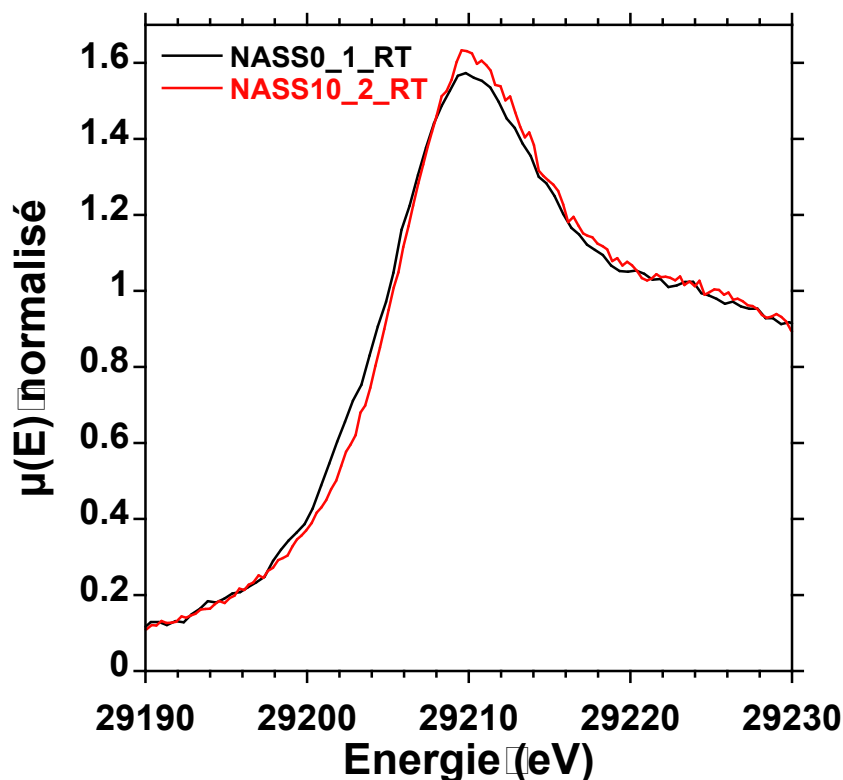


Figure 4.14 : Spectres XANES ‘flattened’ au seuil K de Sn acquis à température ambiante sur la ligne SAMBA.

Ainsi, les mesures effectuées au seuil K de Sn confirment que la réaction qui a lieu est de la forme de l’équation 4.12. Cette interaction entre Ce et Sn est cohérente avec la classification des potentiels des couples redox donnée dans le chapitre 1. En effet, le potentiel standard du couple $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ est supérieur à celui du couple $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ ce qui explique que Ce^{4+} réagisse avec Sn^{2+} .

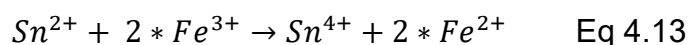
Les redox de Sn et de Ce obtenus par voie humide et en XANES suivent la même tendance lorsque le rapport $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$ augmente. Ce est réduit lors de l’ajout de Sn tandis que Sn est entièrement oxydé dès que l’échantillon contient CeO_2 , même en défaut. Les différences de redox de Ce lors de l’ajout de SnO_2 sont moins marquées en voie humide qu’en spectroscopie XANES. Une observation identique a été faite dans le **Tableau 4.4** pour les échantillons contenant Ce et Fe.

Tableau 4.9 Redox de Ce et de Fe mesurés par voie humide et par XANES à température ambiante.

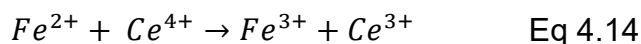
Échantillon	%Ce(III) Voie humide ($\pm 2\%$)	%Sn(II) Voie humide ($\pm 2\%$)	%Ce(III) LUCIA ($\pm 3\%$)	%Sn(II) SAMBA ($\pm 8\%$)
NAS10	79		80	
NASS10_2	89	0	81	0
NASS10_10			88	0
NASS10_30			93	3
NASS2_10	94	0		

4.2. Interaction Ce-Sn

Il est important de noter que, de par la méthode utilisée pour la détermination redox de Ce et de Sn, les mesures en voie humide surestiment la teneur en Sn(IV) et Ce(IV) pour les échantillons contenant à la fois Ce et Sn. En effet, le dosage de Sn(II) s'effectue par dosage en retour d'ions Fe^{2+} suite à l'ajout d'ions Fe^{3+} .



Cependant, les ions Fe^{2+} ainsi créés peuvent réagir en solution aqueuse avec des ions Ce^{4+} via la réaction suivante :



Ainsi, le dosage des ions Fe^{2+} sous-estimera la concentration d'ion Sn(II). Un raisonnement similaire permet d'arriver à la conclusion que la teneur en ions Ce(IV) sera surestimée. Cela n'explique cependant pas pourquoi la teneur en Ce(III) mesurée dans l'échantillon NASS2_10 est différente en fonction de la technique utilisée. Il est possible que les éléments multivalents réagissent entre eux lors de la dissolution de l'échantillon. Cela n'a pas été observé dans le chapitre 3 où le cérium était le seul élément multivalent présent dans le système. Cette hypothèse pourrait également expliquer les différences de redox observées entre voie humide et XANES pour les échantillons NASF (**Tableau 4.4**).

4.2.2. Équilibre redox de Ce à haute température

L'interaction entre Ce et Sn peut soit avoir lieu à haute température, soit lors d'un transfert de charge lors de la trempe de l'échantillon. Pour infirmer ou confirmer la première hypothèse, l'équilibre redox a été mesuré à différentes températures. Les spectres XANES à haute température présentés sur la Figure 4.15 des échantillons NAS2 et NASS2_10 sont superposables. Cette observation indique que le redox à l'équilibre de Ce est indépendant de la présence de Sn, même lorsque ce dernier est présent en excès ($CeO_2/SnO_2=0,3$).

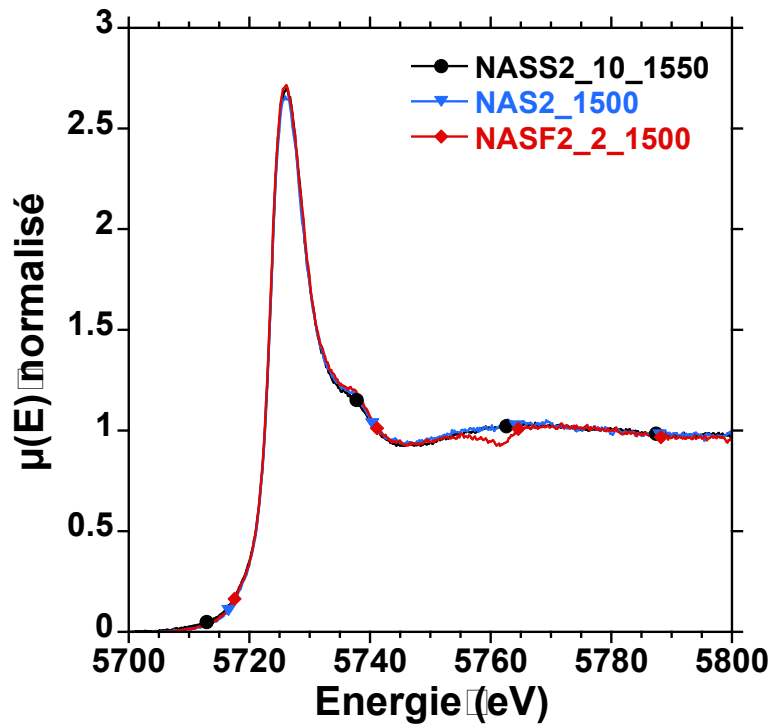


Figure 4.15: Spectres XANES 'flattened' au seuil L_3 de Ce pour différents échantillons équilibrés à haute température. Les spectres ont été acquis sur la ligne FAME.

Les différences de redox de Ce observées à température ambiante ne sont pas notables à haute température. Cette conclusion est vraie aussi bien pour les données acquises sur la ligne ODE que pour celles acquises sur la ligne FAME (Figure 4.16). Il est important de rappeler que les redox de Ce obtenus sur ODE sont plus oxydés que ceux obtenus sur FAME. Cela est dû au choix de spectre de référence réduite pour la combinaison linéaire (voir section 4.1.1.D.). La conclusion est que l'équilibre haute température de Ce est indépendant de la présence de Sn, tout comme il l'était de la présence de Fe.

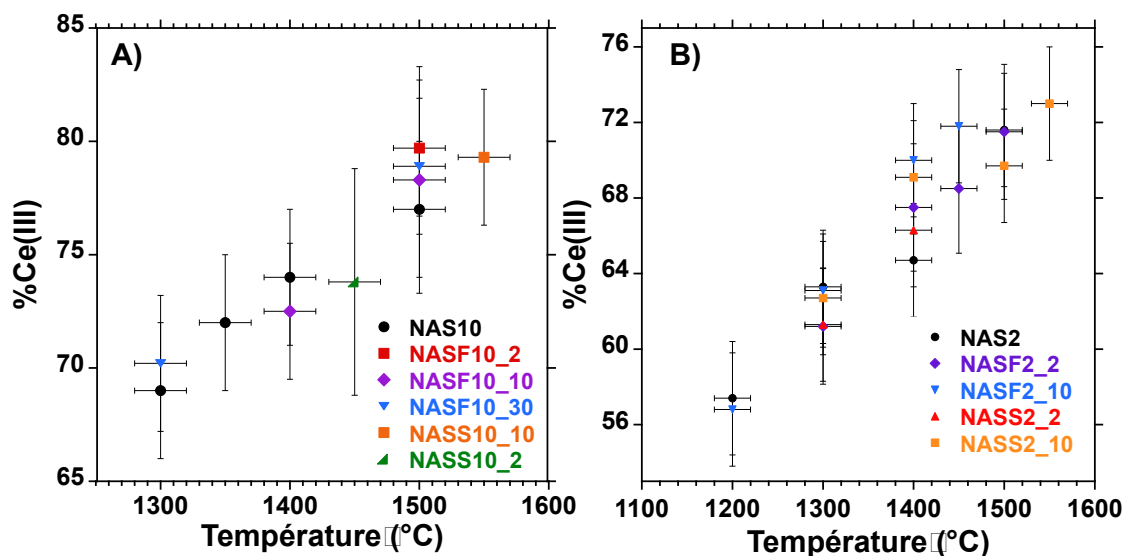


Figure 4.16: Évolution de l'équilibre redox du cérium déterminée par l'analyse des spectres XANES acquis *in situ* sur la ligne ODE (A) et FAME (B) en fonction de la température.

Étant donné les barres d'erreurs très importantes liées à la détermination redox de Sn en température, il n'est pas pertinent de comparer les redox à l'équilibre de Sn entre les échantillons NASS0_1 et NASS10_2. Cependant, d'après le modèle de Cooper⁹⁶ et les résultats obtenus dans le cas du couple Ce-Fe, l'équilibre haute température s'effectue avec le couple oxygène. Cela est vrai quel que soit l'élément multivalent considéré. L'hypothèse selon laquelle l'équilibre redox de Sn à haute température est indépendant de la présence de Ce est justifiée et sera faite ici.

4.2.3. Transfert de charge lors du refroidissement de l'échantillon

Afin d'observer le phénomène de transfert de charge, il est nécessaire de diminuer suffisamment la température d'un échantillon pour passer du régime ouvert au régime fermé actif. Dans le cas du couple Ce-Fe, un refroidissement de 1500 à 700°C était suffisant pour effectuer cette transition. La *Figure 4.17* montre la différence de comportement redox de Ce entre les échantillons NASF2_10 et NASS2_10. Lors du refroidissement de NASF2_10, l'épaule de Ce^{4+} devient beaucoup moins marqué ce qui indique une réduction. En revanche, aucune différence notable n'est visible lors du refroidissement de NASS2_10. Les différences de post-seuils peuvent être attribuées à un phénomène de *dampening* qui est l'atténuation des oscillations EXAFS avec la température.

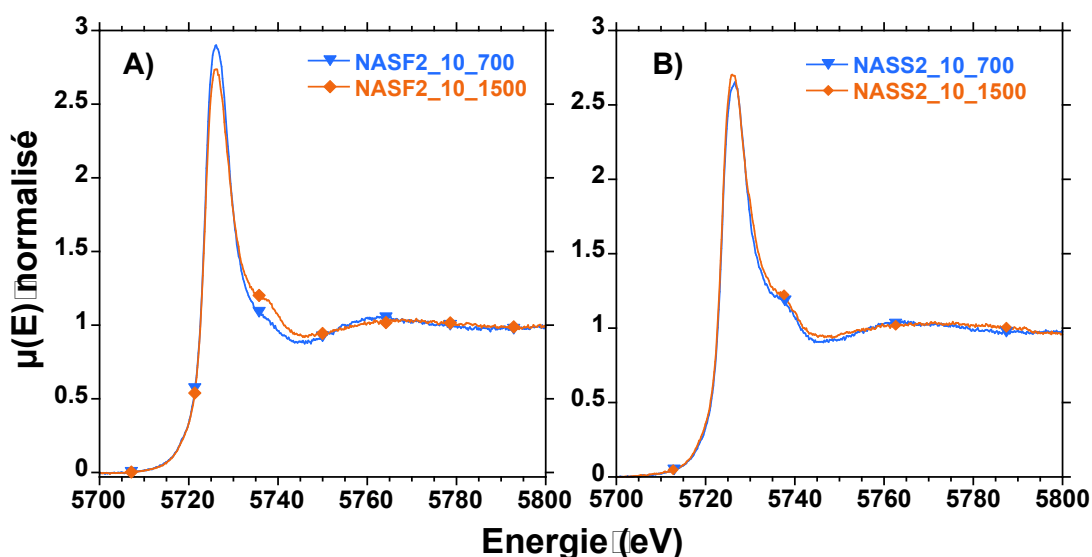


Figure 4.17 : Spectres XANES 'flattened' au seuil L_3 de Ce acquis sur la ligne FAME. Les spectres nommés 700 sont acquis juste après le refroidissement à 700°C.

En comparant les évolutions du redox de Ce suite à un refroidissement dans les échantillons NASF2_10 et NASS2_10, il apparaît que le comportement est différent dans les deux cas. La *Figure 4.18* montre plusieurs choses, elle rappelle notamment qu'à 1500°C, le redox de Ce est identique dans NASF2_10 et dans NASS2_10. Après le refroidissement, Ce se réduit via un transfert de charge dans le cas de NASF2_10 avant d'être lentement réoxydé par la diffusion. En suivant le même protocole pour l'échantillon NASS2_10, aucune réduction liée à un transfert de charge n'est observable. Au cours des expériences synchrotron réalisées, aucun transfert de charge entre Ce et Sn n'a été observé lors de refroidissements de 1500°C à 700 ou 600°C.

Les mesures effectuées à température ambiante, que ce soit en spectroscopie XANES ou en voie humide, montrent que Ce et Sn ont interagi. Puisque cette interaction n'a pas lieu à 1500°C, elle doit se produire durant la trempe de

l'échantillon. L'hypothèse avancée ici est que la température n'a pas été suffisamment diminuée pour entrer dans le régime fermé actif. Ainsi, le transfert de charge se produirait pour une température comprise entre l'ambiante et 600°C. Cette observation n'est pas sans rappeler celle faite dans le cas du couple Ce-Fe où un refroidissement jusque 900°C ne suffisait pas à provoquer un transfert de charge. Le fait qu'aucun transfert de charge ne soit observé lors d'un refroidissement à 600°C est particulièrement intrigant puisqu'il va à l'encontre du modèle développé par Cooper⁹⁶ et qui était en accord avec les résultats précédents. La transition entre le régime ouvert et le système fermé actif dépend de la mobilité à longue distance des ions oxygènes. En effet, le régime ouvert s'arrête lorsque la température est trop basse pour permettre la diffusion depuis l'extérieur. Cette diffusivité à longue distance dépend de la composition du verre et non de la nature des éléments multivalents présents, du moins, aux faibles concentrations étudiées ici. Il apparaît donc que la température est le paramètre le plus important au-delà de son influence sur la diffusivité.

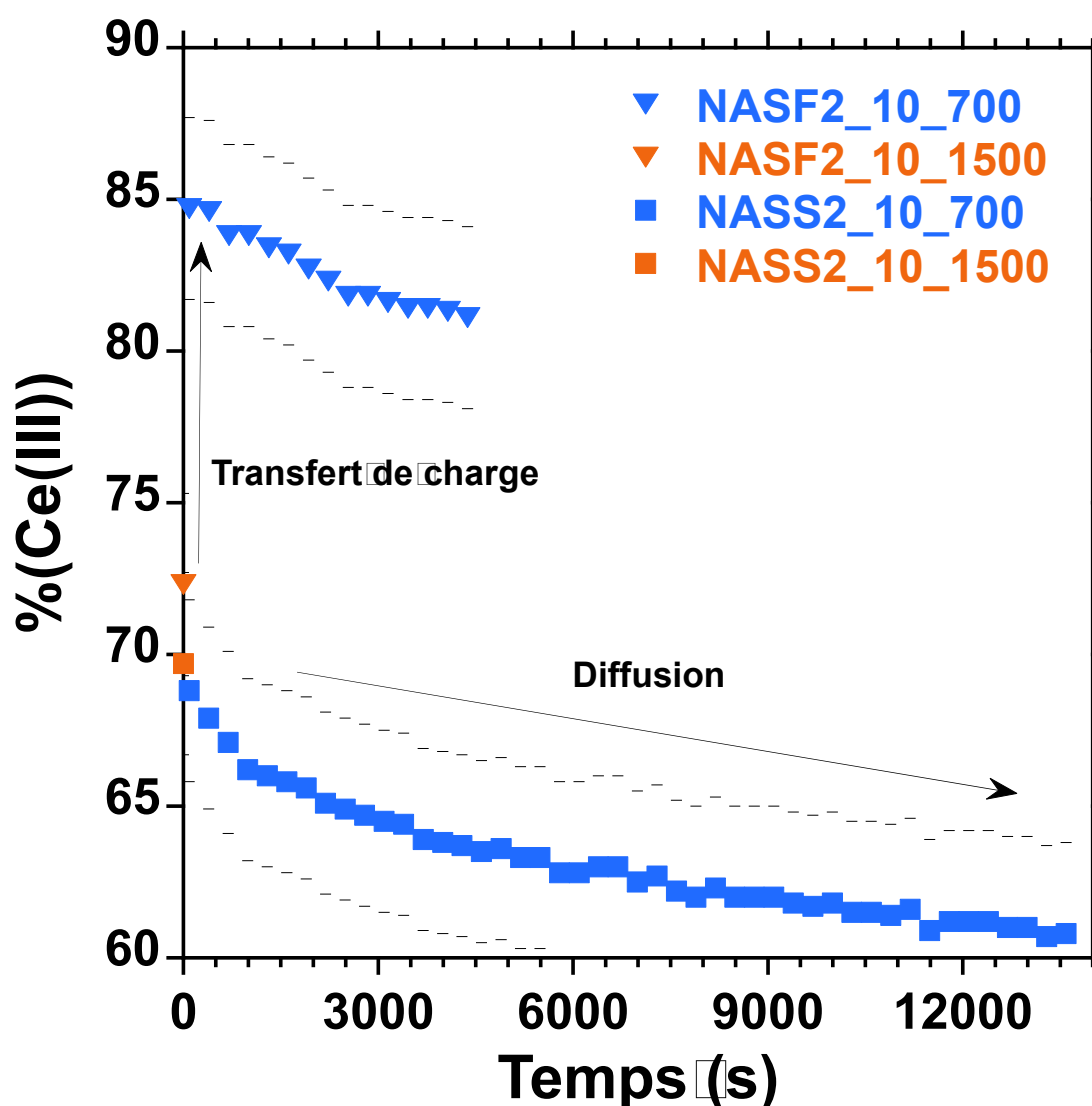


Figure 4.18 : Évolution du redox de Ce à la suite d'un refroidissement de 1500°C à 700°C dans les échantillons NASS2_10 et NASF2_10. Les valeurs sont celles issues de l'analyse des données ont été acquises sur la ligne FAME.

Si cette différence de température critique entre les couples Ce-Fe et Ce-Sn n'est pas très importante pour des études à température ambiante, elle peut l'être lors de la recuisson d'un échantillon. Il serait intéressant de poursuivre l'étude en trempant à des températures plus basses. Néanmoins, à cause du phénomène de photo-oxydation, la spectroscopie XANES ne permet pas de telles mesures sur les échantillons étudiés. En effet, la cinétique de photo-oxydation s'ajouterait à l'éventuel transfert de charge et il serait difficile de correctement séparer les deux processus.

L'étude des cinétiques de photo-oxydation de Ce sous faisceau de rayons-X (section 4.2.1.A.) montre qu'il existe une proximité Ce-Sn puisqu'ils peuvent échanger un électron à température ambiante. Il est raisonnable de considérer que les interactions entre Ce et Fe et Ce et Sn suivent le même mécanisme, mais que la température critique à partir de laquelle ce mécanisme débute est différente.

4.2.4. XANES au seuil K de Sn

Comme présenté à la section 3.3.2., le redox de Sn dans NASS0_1 n'est pas figé lors de la trempe en fil chauffant. En effet, lors de la trempe, Sn se réoxyde entièrement. Il n'est donc pas surprenant d'observer le même phénomène dans le cas de l'échantillon NASS10_10 par exemple (*Figure 4.19*). Si un tel comportement pourrait être attribué à un transfert de charge entre Ce et Sn, il est aussi observé dans un échantillon ne contenant que SnO_2 . L'impureté de Fe présente dans l'échantillon NASS0_1 semble également insuffisante pour être responsable du changement redox lors de la trempe ($\text{SnO}_2/\text{FeO} > 6$).

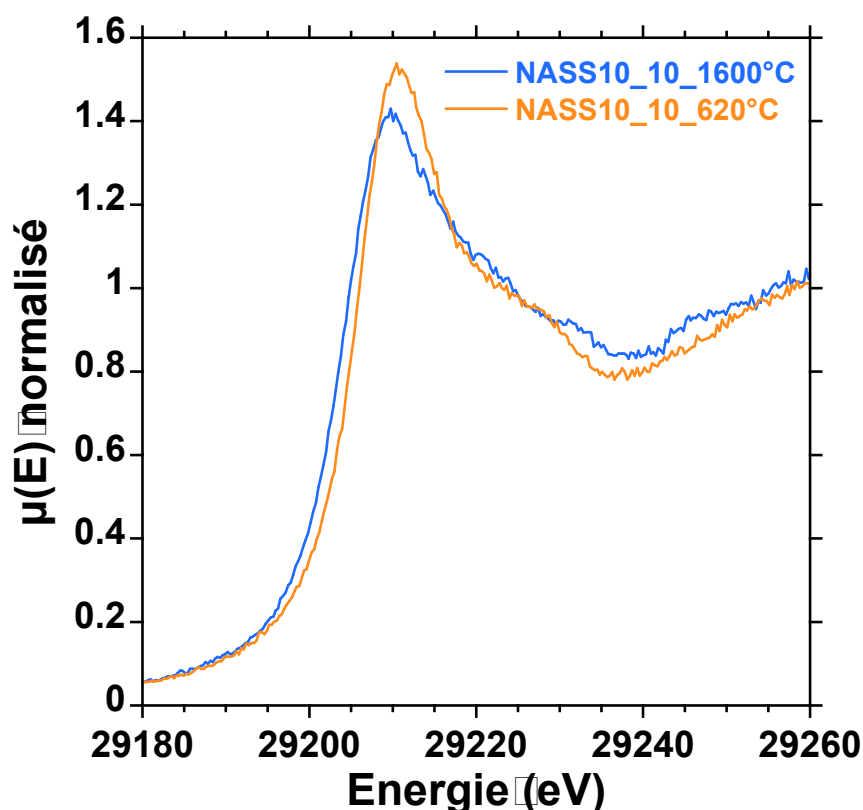


Figure 4.19 : Spectres XANES 'flattened' au seuil K de Sn pour l'échantillon NASS10_10 avant et après un refroidissement jusque 620°C. Les spectres ont été acquis sur la ligne SAMBA.

Conclusions

- À température ambiante, Ce est réduit avec l'ajout de Sn tandis que Sn est oxydé par l'ajout de Ce. Sn est entièrement oxydé par l'ajout de Ce même lorsque le rapport $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2=0,3$.
- À température ambiante, les ions Ce^{3+} et Sn^{4+} sont suffisamment proches pour échanger un électron.
- L'équilibre à haute température de Ce est indépendant de la présence de Sn, même lorsque Sn est ajouté en excès.
- Lors d'un refroidissement de l'échantillon de 1500 à 700 ou 600°C, aucun transfert de charge n'est observé entre Sn^{2+} et Ce^{4+} .
- Puisque les redox à température ambiante sont sensibles à la présence de l'autre élément, le transfert de charge doit se produire pour une température inférieure à 600°C.
- Le mécanisme derrière l'interaction Ce-Sn est très similaire à celui derrière l'interaction Ce-Fe. Toutefois, la température critique en dessous de laquelle le phénomène intervient est différente.

4.3. Interaction Fe-Sn

Le couple Fe-Sn est le moins étudié des trois couples dans ce projet. Toutefois, quelques mesures ont été réalisées et permettent de comparer le comportement de ce couple d'éléments avec celui de Ce-Fe et Ce-Sn.

4.3.1. Redox à température ambiante

4.3.1.A. Spectroscopie d'absorption optique

La mesure du redox de Fe à température ambiante par spectroscopie XANES est compromise par sa photoréduction sous faisceau. La spectroscopie d'absorption optique permet de qualifier les différences de redox de Fe à température ambiante lors de l'ajout de Sn. En comparant les spectres d'absorption optique des échantillons NASF0_10 et NASFS10_10, il apparaît que l'absorption autour de 10 000 cm^{-1} est plus intense dans le cas de NASFS0_10_10 que pour NASF0_10.

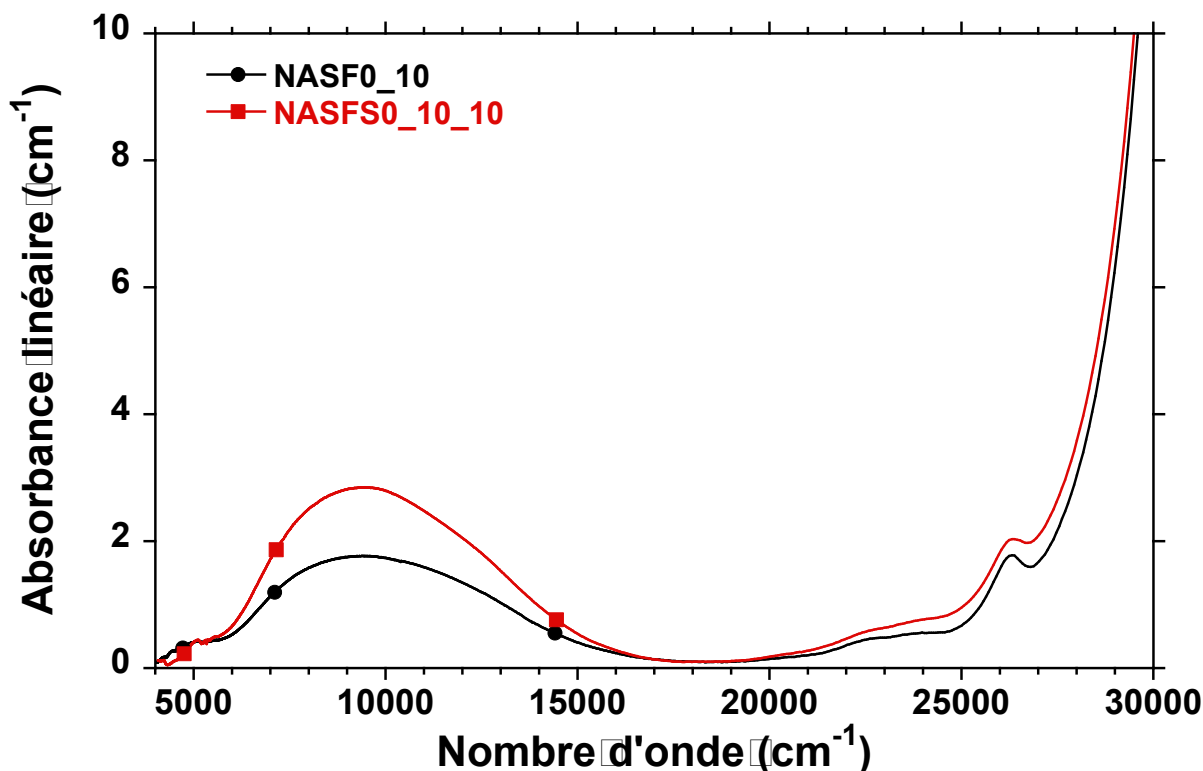
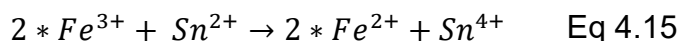


Figure 4.20 : Spectres d'absorption optique normalisés à l'épaisseur pour les échantillons NASF0_10 et NASFS0_10_10.

Des différences sont aussi visibles dans la région $>25\,000\text{ cm}^{-1}$, associée aux absorptions de l'ion Fe^{3+} . Néanmoins, ces différences semblent davantage liées au front UV qu'aux absorptions $d-d$ de Fe^{3+} . Le front UV étant dû aux transferts de charge oxygène-métal de Fe^{3+} , Fe^{2+} ainsi qu'aux différentes valences de Sn, il est difficile de l'attribuer à un état d'oxydation particulier. De plus, l'absorption $d-d$ de Fe^{3+} à $26\,000\text{ cm}^{-1}$ se détache moins de l'absorption du front UV dans le spectre de NASFS0_10_10 que dans celui de NASF0_10. Cela peut être interprété comme une diminution de la concentration de Fe^{3+} lors de l'ajout de Sn, ce qui est en accord avec l'augmentation d'intensité de la bande de Fe^{2+} autour de $10\,000\text{ cm}^{-1}$.

Ces résultats obtenus en spectroscopie d'absorption optique sont en accord avec l'échelle des potentiels standards. En effet, le potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ est supérieur à celui de $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$. Par conséquent, la réaction attendue est :



4.3.1.B. Mesures XANES au seuil K de Sn à température ambiante

La spectroscopie XANES au seuil K de Sn permet de confirmer que la réaction qui a lieu suit une équation de la forme 4.15. La raie blanche du spectre de NASFS0_10_10 est décalée vers les hautes énergies par rapport à celle de NASF0_10. Cette observation indique que Sn est plus oxydé en présence de Fe (Tableau 4.10).

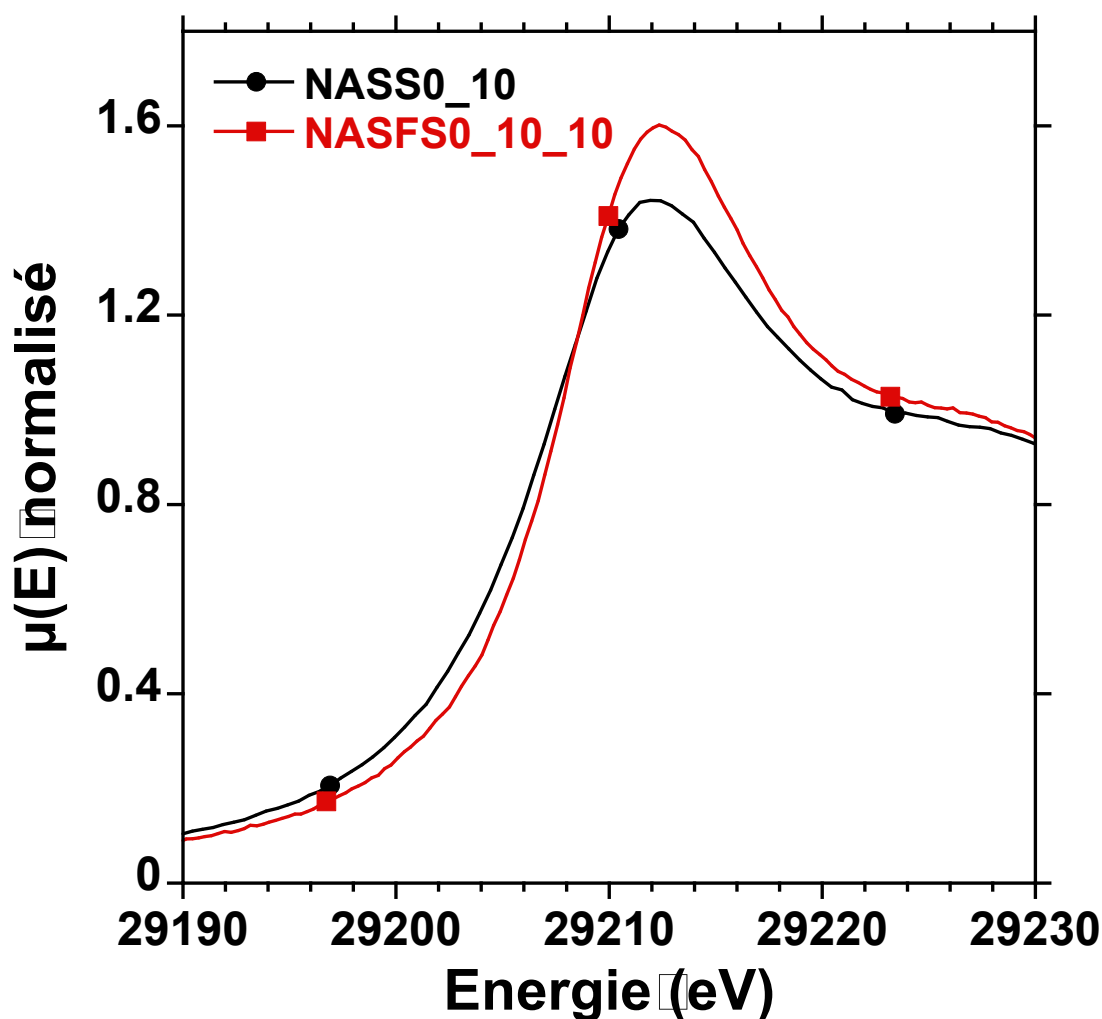


Figure 4.21 : Spectres XANES 'flattened' au seuil K de Sn mesuré sur SAMBA à température ambiante.

Tableau 4.10 Redox de Sn à température ambiante déterminé par différentes méthodes de traitement des spectres XANES au seuil K de Sn.

Échantillon	% (Sn(II))		
	Half-step ($\pm 8\%$)	Combinaison linéaire SnO_2 ($\pm 5\%$)	Combinaison linéaire NASS10_2 ($\pm 5\%$)
NASS0_1	32	18	24
NASS0_10	14	13	17
NASS0_20	7	6	13
NASFS0_10_2	0	0	2
NASFS0_10_10	0	0	2
NASFS0_10_30	4	0	6

La référence utilisée pour Sn(II) est SnO pour les deux combinaisons linéaires.

Lorsque la teneur en SnO_2 devient supérieure à celle en FeO (NASFS0_10_30), une fraction, faible, de Sn est présente sous forme de Sn(II). Les mesures de XANES à température ambiante sont cohérentes avec la réaction présentée à l'équation 4.15.

4.3.2. Mesures à haute température

De manière analogue au travail présenté pour le couple Ce-Sn à la section 4.2., la spectroscopie XANES au seuil K de Sn n'est pas assez précise pour comparer les redox à haute température des échantillons du couple Fe-Sn. En revanche, la spectroscopie XANES au seuil K de Fe permet de vérifier si le redox de Fe à haute température dépend de la présence de Sn ou pas.

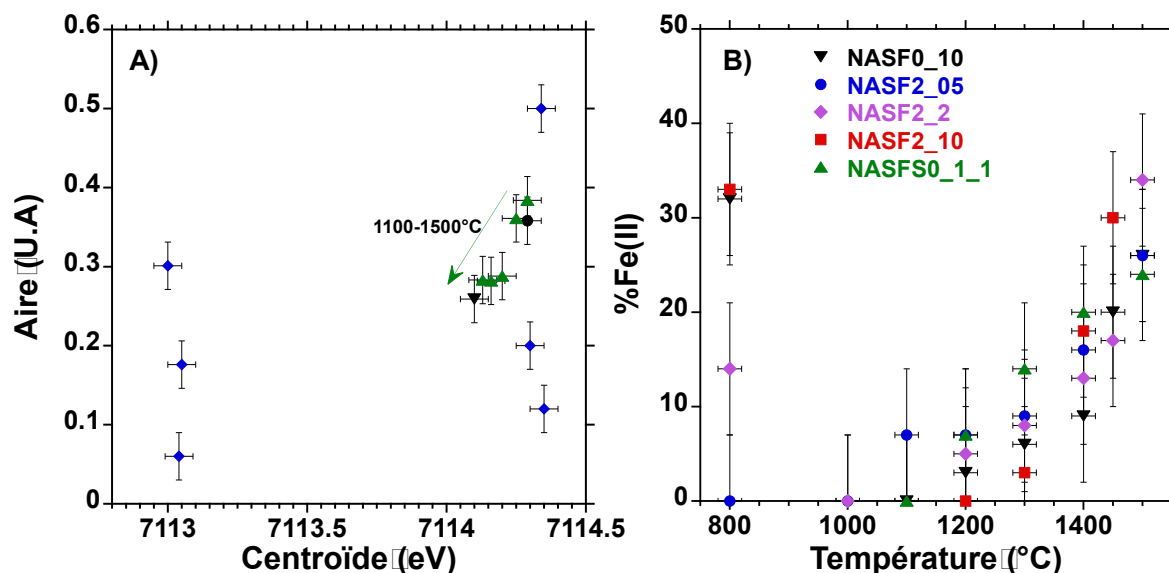


Figure 4.22 : A) Évolution en fonction de la température du centroïde et de l'aire du pic de préseuil de Fe dans NASFS0_1_1 (triangles verts). Les points des références minérales sont indiqués (losanges bleus). Les points de NASF0_10 à 1200 et 1500°C sont aussi représentés en noir (rond et triangle respectivement). B) Évolution du redox de Fe en fonction de la température. Tous les points pour des températures supérieures à 800°C sont considérés comme étant à l'équilibre.

La représentation dans le diagramme Aire-Centroïde de la [Figure 4.22.A](#). permet de constater que, non seulement le redox de Fe est similaire dans NASFS0_1_1 et NASF0_10, mais en plus, la coordinence de Fe n'est pas différente entre les deux échantillons. En comparant les redox de Fe obtenus à haute température pour l'échantillon NASFS0_1_1 et ceux obtenus dans le cas du couple Fe-Ce, il apparaît que Fe s'équilibre indépendamment de Sn à haute température.

La différence de redox de Fe observée qualitativement à température ambiante entre NASF0_10 et NASFS0_10_10 ([Figure 4.20](#)) ne peut donc pas être attribuée à une différence d'équilibre haute température. Par manque de temps, aucune expérience n'a été réalisée pour vérifier la présence d'un transfert de charge lors de la trempe d'échantillons contenant la paire Fe-Sn. Toutefois, du fait des différences de redox à haute et basse température, et, par analogie aux résultats pour les couples Ce-Fe et Ce-Sn, la présence d'un transfert de charge semble très probable.

4.3.3. Mesure de redox ternaire Ce-Fe-Sn

Si aucun échantillon n'a été synthétisé en rajoutant les trois éléments multivalents, Fe est toujours présent en tant qu'impureté provenant des matières premières. Ainsi, dans les échantillons contenant la paire Ce-Sn, Fe est présent en

4.4. Conclusions

faibles quantités. Du fait de ces faibles concentrations, seule l'analyse en voie humide permet la détermination du redox de Fe dans ce cas à température ambiante.

Tableau 4.11 Redox de Fe à température ambiante déterminé par analyse en voie humide

Échantillon	Éléments présents	%(Fe(II)) Voie Humide
NASF0_10	Fe	14
NASF2_10	Fe-Ce	13
NASF2_2	Fe-Ce	7
NASF2_05	Fe-Ce	0
NASS2_10	Fe-Ce-Sn	33

L'échantillon NASS2_10 contient environ 170 ppm molaires de FeO d'après la mesure effectuée en voie humide. Dans l'échantillon NASS2_10 le rapport $\text{SnO}_2/(\text{FeO}+\text{CeO}_2)$ est de 2,7 et donc en excès. Les résultats obtenus dans le cas des couples Ce-Fe et Fe-Sn ont montré que Ce oxydait Fe tandis que Sn le réduisait. Les mesures de voie humide dans l'échantillon NASS2_10 montrent que Sn réduit Fe même lorsque Ce est présent. Le redox de Ce dans NASS2_10 est par ailleurs de 94 % Ce(III) par rapport aux 80% observé dans un échantillon ne contenant que Ce (**Tableau 4.9**). Sn est présent en quantité suffisamment importante pour réduire à la fois Ce et Fe dans cet échantillon. Ce résultat est particulièrement intéressant dans un contexte industriel puisque Fe est toujours présent en tant qu'impureté dans les matières premières.

Conclusions

- À température ambiante, Sn est oxydé par l'ajout de Fe. L'oxydation est totale lorsque Fe est ajouté en excès ou en quantité similaire à Sn. Cependant, Sn est partiellement réduit lorsque Fe est ajouté en défaut.
- À température ambiante, Fe est réduit par l'ajout de Sn bien que cette réduction ne soit pas totale.
- L'équilibre redox à haute température de Fe est indépendant de la présence de Sn. La coordinence de Fe à haute température est également indépendante de la présence de Sn.
- Lorsque Ce, Fe et Sn sont présents dans le verre avec Sn en excès, Sn réduit aussi bien Ce et Fe.

4.4. Conclusions

Le but de ce chapitre était de comprendre les interactions entre éléments multivalents aussi bien à température ambiante qu'à haute température et lors de la trempe. Ce chapitre permet notamment de comparer les comportements de Ce, Fe et Sn pris indépendamment et par paires.

Un résultat important de cette étude est que les redox à température ambiante sont sensibles à l'ajout d'un autre élément multivalent. Les tendances obtenues sont en accord avec les séries électrochimiques établies dans la littérature, à savoir $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+} < \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} < \text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ en termes de pouvoir oxydant. Toutefois, cette interaction redox n'est pas observée à haute température où les éléments multivalents s'équilibrent indépendamment. Ce résultat est toujours vrai pour l'élément introduit en défaut dans la paire. De même, la présence d'un second élément multivalent ne modifie pas la cinétique diffusive qui assure l'équilibre à haute température.

L'interaction entre éléments multivalents se produit via un mécanisme de transfert de charge lors de la trempe. L'amplitude de ce transfert de charge est fonction du rapport des concentrations des éléments multivalents présents. L'état redox de l'élément en excès sera moins affecté que celui de l'élément en défaut. Le redox à température ambiante est alors le redox à haute température modulé par un éventuel transfert de charge. Le mécanisme précis du transfert de charge (transfert d'électron ou transfert d'oxygène) n'est pas clair. Toutefois, l'existence d'une proximité Ce-Fe et Ce-Sn à température ambiante laisse penser qu'il s'agit soit d'un transfert d'électron soit d'un transfert d'un des deux ions multivalents (section 4.1.5.C.). Le phénomène de transfert de charge est observé entre 700 et 900°C dans le cas du couple Ce-Fe tandis qu'il est attendu à moins de 600°C dans le cas du couple Ce-Sn. Si l'indépendance des éléments à haute température et l'existence d'un transfert de charge sont prédites par la littérature, la différence de température critique n'est pas anticipée par les modèles thermodynamiques.

Puisque les comportements redox à haute température sont indépendants de la présence des autres éléments, il est possible d'utiliser les résultats du chapitre 3 pour prédire les redox à haute température et les propriétés associées dans des verres contenant plusieurs éléments multivalents. De plus, le lien entre redox à haute et basse température est mieux compris même pour des échantillons contenant deux éléments multivalents.

Chapitre 5 : Implications et limitations

Au cours des chapitres 3 et 4, plusieurs résultats ont été mis en évidence sur le comportement des éléments multivalents dans les aluminosilicates vitreux et fondus. Toutefois, ces résultats ont été obtenus sur des verres de composition simplifiée et à l'échelle du laboratoire (plusieurs dizaines de grammes). Il est donc essentiel de s'interroger sur la pertinence de ces résultats dans des contextes plus complexes, comme dans le cas d'applications industrielles ou en sciences de la terre.

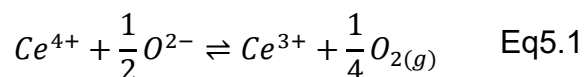
5.1. Implications industrielles

5.1.1. Affinage des aluminosilicates

5.1.1.A. Contexte

Les trois éléments multivalents principaux de cette étude (Ce, Fe et Sn) ont tous un intérêt industriel. Dans cette section, nous nous limiterons à l'utilisation de Ce et Sn en tant que potentiels agents d'affinage^{15,78}. L'affinage est la partie du processus verrier permettant d'éliminer les bulles de gaz du liquide, il est décrit à la section 1.2.4.D, toutefois, il convient de rappeler quelques points importants du processus d'affinage par les oxydes multivalents²⁴³. Bien qu'il puisse exister des différences d'élaboration entre deux verres distincts, il est possible de distinguer trois parties différentes. Tout d'abord la fusion des matières premières lors de laquelle les fondants, comme Na_2CO_3 , vont se décomposer en libérant du CO_2 . Ensuite, l'affinage, qui permet notamment aux bulles de CO_2 et d'air piégées de s'échapper du liquide visqueux. Enfin, le formage qui consiste à mettre en forme le matériau.

L'affinage se produit en deux étapes distinctes bien que la seconde se confonde généralement avec la suite du processus verrier⁷⁸. L'affinage primaire se produit à haute température (T_{A1}). A ces températures, les éléments multivalents se réduisent et libèrent de l'oxygène au travers de la réaction suivante par exemple :



Ces bulles d'oxygènes coalescent avec les bulles de gaz déjà présentes (CO_2 , Air...) pour donner des bulles de taille plus importante, qui ont alors plus de facilité à s'échapper du verre fondu visqueux^{12,79}. Toutefois, quelques bulles d'oxygène de petite taille peuvent subsister après l'affinage primaire. L'affinage secondaire consiste à diminuer la température de travail (T_{A2}) pour déplacer l'équilibre dans le sens indirect, ainsi l'oxygène résiduel sera utilisé pour l'oxydation des éléments multivalents¹⁰³. L'écart de température entre T_{A1} et T_{A2} est au moins de 50°C pour changer le redox des couples multivalents présents²⁴⁴.

Pour qu'un oxyde d'élément multivalent soit efficace, il faut donc qu'il libère une quantité importante d'oxygène lors de la montée en température jusque T_{A1} , puis qu'il absorbe une quantité importante d'oxygène lors de la descente en température de T_{A1} à T_{A2} .

5.1.1.B. Comparaison des oxydes multivalents étudiés

5.1. Implications industrielles

Les données thermodynamiques obtenues expérimentalement dans le cas des couples $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ et $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ (*Figure 3.5*, *Figure 3.22* et *Figure 3.31*) permettent de prédire l'évolution en température des différents couples à l'aide notamment de l'équation 1.17. Les équations utilisées pour construire la *Figure 5.1* sont les suivantes :

$$\% \text{Ce(III)} = 100 * \frac{10^{\left(\frac{2336}{T} + 1,8\right)}}{1 + 10^{\left(\frac{2336}{T} + 1,8\right)}} \quad \text{Eq5.2}$$

$$\% \text{Sn(II)} = 100 * \frac{10^{\left(\frac{17062}{T} + 8,5\right)}}{1 + 10^{\left(\frac{17062}{T} + 8,5\right)}} \quad \text{Eq5.3}$$

$$\% \text{Fe(II)} = 100 * \frac{10^{\left(\frac{9047}{T} + 4,6\right)}}{1 + 10^{\left(\frac{9047}{T} + 4,6\right)}} \quad \text{Eq5.4}$$

Les barres d'erreurs sont propagées à partir des erreurs sur l'ajustement des données expérimentales dans le chapitre 3.

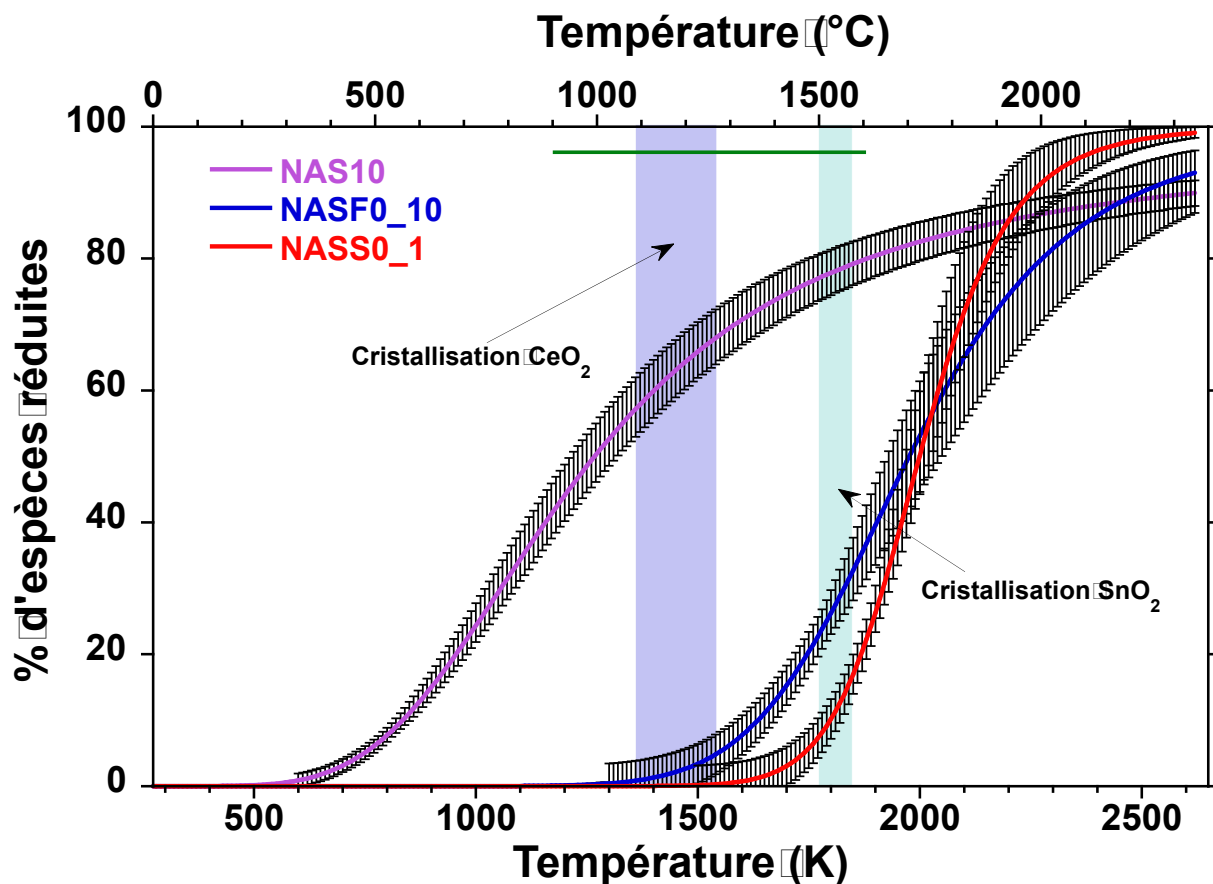


Figure 5.1 : Évolutions théoriques du redox à l'équilibre de 1 mol% de CeO_2 , de 1 mol% de FeO et de 0,1 mol% de SnO_2 dans NAS sous air. Les domaines de cristallisation de CeO_2 et de SnO_2 sont représentés en violet et bleu respectivement. La ligne verte horizontale représente la gamme de température où les mesures ont été effectuées.

5.1. Implications industrielles

Le couple $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ est le premier à se réduire lors d'une montée en température, suivi du couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ et enfin du couple $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$. Cette évolution est cohérente avec la classification des couples présentée à la [Figure 1.9](#). La pente de la sigmoïde de Ce est plus faible que celle des deux autres éléments, lié à l'enthalpie de réduction plus faible pour Ce (45 kJ.mol^{-1}) par rapport à celle de Fe (170 kJ.mol^{-1}) et celle de Sn (160 kJ.mol^{-1}).

Toutes les mesures XANES effectuées *in situ* sont réalisées sur un verre homogène dans lequel les éléments multivalents sont déjà présent. Dans le cas du processus d'affinage, des oxydes cristallins sont ajoutés en tant que matières premières dans le mélange vitrifiable. Les oxydes ajoutés sont toujours la forme oxydée de l'élément multivalent qui, lors de sa réduction, libérera de l'oxygène via une équation de la forme 5.1. Ces oxydes doivent d'abord se dissoudre dans le verre avant de pouvoir se réduire, c'est pourquoi les domaines de cristallisation de Ce(IV)O_2 et Sn(IV)O_2 observés expérimentalement sont reportés sur la [Figure 5.1](#). Il est plus juste de considérer le Ce comme complètement oxydé pour des températures inférieures à 1250°C et le redox de Sn comme complètement oxydé pour des températures inférieures à 1550°C . Il est important de noter que ces valeurs sont données dans le cas de la matrice NAS.

Lorsque la température de l'échantillon NAS10 est augmentée au-dessus de 1250°C , les cristaux de CeO_2 fondent et Ce^{4+} est partiellement réduit en Ce^{3+} . L'équilibre redox du couple $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ attendu à 1250°C est de 67 % réduit. Ainsi, l'ajout d'une mole de CeO_2 dans le mélange vitrifiable va libérer $0,67 \times 0,25$ mole d' $\text{O}_{2(\text{g})}$ à 1250°C (Eq 5.1). À cette même température de 1250°C , l'ajout de Fe_2O_3 ou de SnO_2 n'entraînera pas de dégagement d'oxygène.

En revanche, si la température de l'affinage primaire est de 1600°C , les cristaux de SnO_2 fondront et l'étain sera partiellement réduit. L'équilibre redox attendu à 1600°C pour le couple $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ est de 21 % réduit. Ainsi, l'ajout d'une mole de SnO_2 va libérer $0,21 \times 0,5$ mol d' $\text{O}_{2(\text{g})}$ à 1600°C . Cependant le redox de Sn est sensible à la concentration totale en SnO_2 , une augmentation de celle-ci se traduira notamment par un équilibre redox plus oxydé. Ainsi, multiplier par dix la concentration de SnO_2 n'entraînera pas une multiplication par dix du dégagement gazeux du fait de la dépendance en concentration de l'équilibre redox.

Au vu des chiffres avancés dans les deux paragraphes précédents, il semblerait que CeO_2 soit un meilleur agent affinant que SnO_2 . Toutefois, il est nécessaire de prendre en compte la viscosité du verre fondu lors du processus d'affinage. La courbe de viscosité du verre NAS0 pour la gamme de température d'intérêt est présentée sur la [Figure 5.2](#). Grâce au modèle TVF appliqué, il est possible d'exprimer la température de l'axe des abscisses de la [Figure 5.1](#) en tant que viscosité. Les résultats présentés sur la [Figure 5.3](#) supposent que les viscosités des verres NAS0, NAS10, NASF0_10 et NASS0_1 sont égales à haute température, il faut vérifier cette hypothèse. En effet, dans le cas du verre NAS10, il a été montré dans la section 3.1.5 que la viscosité à 1200°C d'un verre silico-sodocalcique contenant 2,6 mol% de CeO_2 était identique à celle du même verre non dopé.

De même, l'ajout de 0,5 mol% de Fe_2O_3 est trop faible pour entraîner une variation significative de viscosité à haute température (voir par exemple Cochain⁹¹).

5.1. Implications industrielles

L'influence de l'ajout de SnO_2 sur la viscosité des alumino-silicates n'a pas été étudiée. Toutefois, du fait de la faible teneur en SnO_2 du verre NASS0_1 (0,1 mol%) il semble peu probable que la viscosité à haute température du verre NASS0_1 soit très différente de

Figure 5.2 : Évolution de la viscosité en fonction de l'inverse de la température. Les mesures ont été effectuées entre 1065 et 1610°C. Les paramètres du fit TVF sont également représentés.
celle de NAS0.

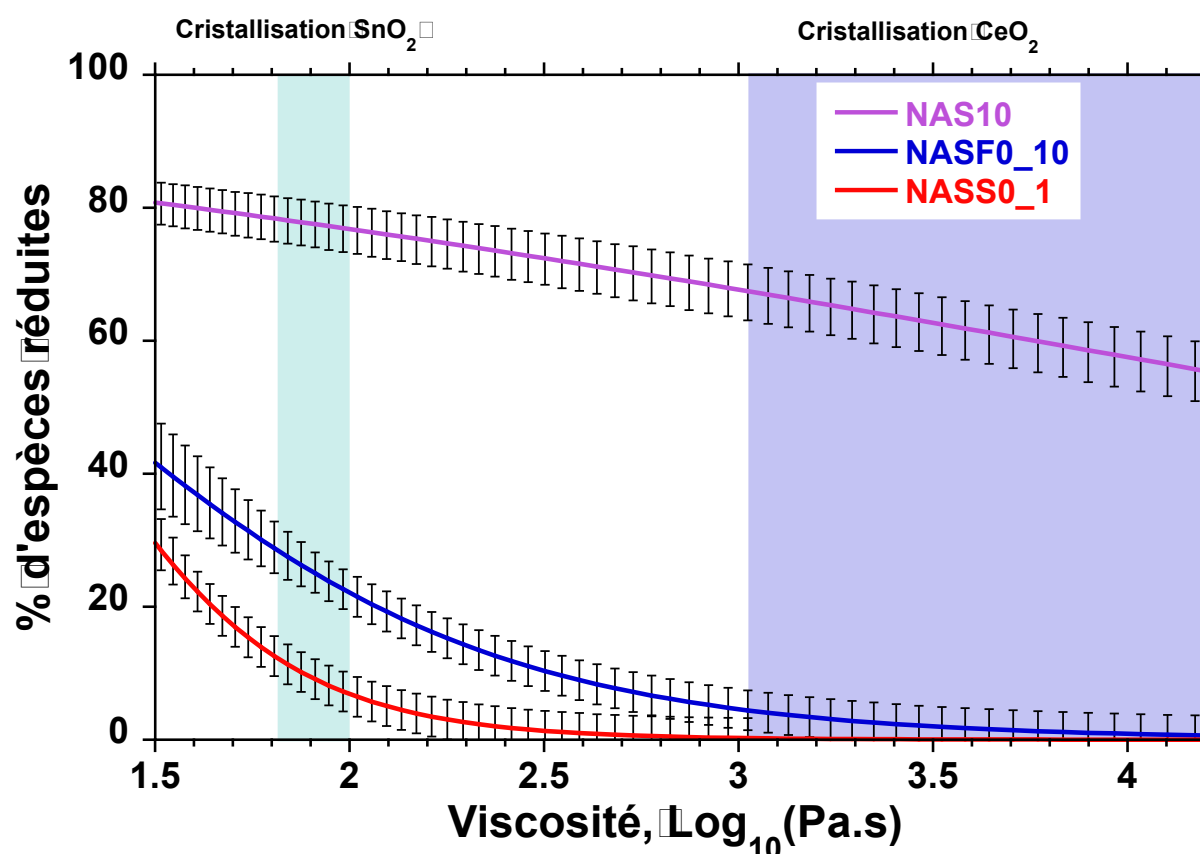
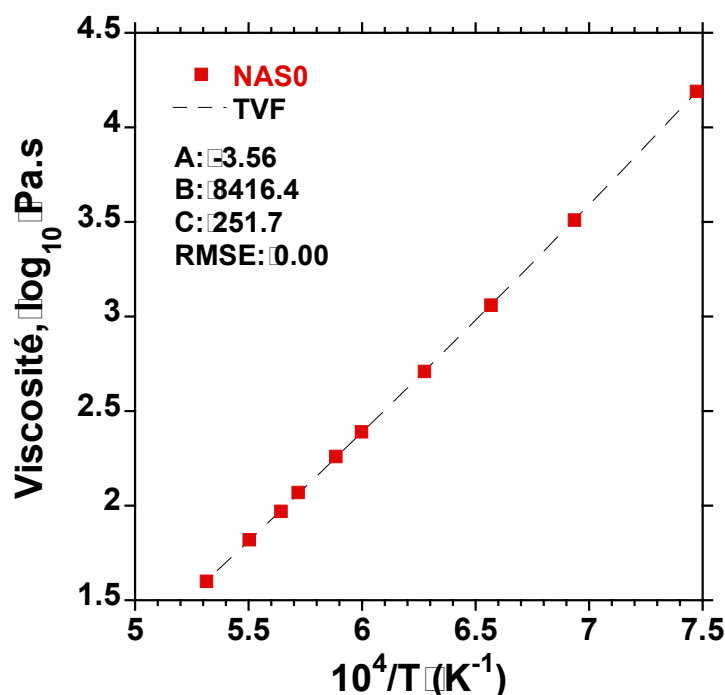


Figure 5.3 : Équilibres redox des couples d'intérêts dans la matrice NAS présentés à la *Figure 5.1* exprimés en fonction des mesures de viscosité présentées sur la *Figure 5.2*. La figure se limite à la gamme de viscosité mesurée. Les domaines de cristallisation de CeO_2 et SnO_2 sont également indiqués.

5.1. Implications industrielles

La gamme de viscosité recherchée pour l'affinage primaire est de 10^1 à $10^{1,3} Pa.s$ car une telle viscosité permet l'évacuation des bulles de gaz piégées dans le verre fondu¹². Dans le cas du verre NAS0, cette gamme de viscosité n'est pas atteinte même pour une température de $1610^\circ C$. À défaut de pouvoir atteindre les viscosités adéquates, nous considérerons la température de l'affinage primaire égale à $1610^\circ C$ ($\eta = 10^{1,5} Pa.s$) et la température d'affinage secondaire comme étant $100^\circ C$ plus basse soit $1510^\circ C$ ($\eta = 10^2 Pa.s$). La variation d'état d'oxydation associé à ce changement de température est de 3% pour le couple Ce^{3+}/Ce^{4+} et de 14% pour le couple Sn^{2+}/Sn^{4+} . De plus, SnO_2 libère deux fois plus d'oxygène par mole réduite que CeO_2 .

La réduction de CeO_2 s'effectue à des viscosités supérieures à $10^3 Pa.s$. A ces viscosités, les bulles ne peuvent pas s'échapper du verre fondu et on observe un phénomène de moussage (*foaming*)^{81,82}. La formation d'une couche de mousse isolante à la surface du bain de verre diminue l'efficacité du transfert thermique et donc du processus de fusion.

CeO_2 n'est pas un agent affinant adapté pour des compositions requérant une température d'affinage supérieure à $1400^\circ C$. En revanche, CeO_2 peut être une option pour des compositions ayant des viscosités de l'ordre de 10^1 à $10^{1,3} Pa.s$ à des températures de $1200-1300^\circ C$.

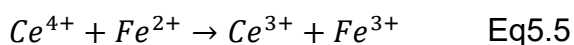
En revanche, SnO_2 est un agent affinant efficace dans le cas des aluminosilicates étudiés. En effet, il se réduit dans la bonne gamme de température ($>1500^\circ C$) et un petit changement de température entraîne un changement redox important. SnO_2 est un affinant utilisé pour remplacer As_2O_3 et Sb_2O_5 qui étaient les agents affiants historiques des écrans LCD¹². Toutefois, le SnO_2 a une faible limite de solubilité dans les verres et son ajout est donc limité à de faibles teneurs ($<0,2 wt\%$).¹³

5.1.2. Mesure du redox à température ambiante

L'objectif de cette section est de déterminer s'il est possible de prédire le redox à température ambiante d'un verre contenant deux éléments multivalents à partir des paramètres de fusion. Il a été montré dans le chapitre 4 que le redox à température ambiante est représentatif d'un état haute température modulé par le phénomène de transfert de charge.

L'équilibre haute température s'établit en interaction avec l'atmosphère tandis que le transfert de charge a lieu en système fermé. Par conservation de la charge, il apparaît que la quantité d'espèces réduites doit être conservée lors du transfert de charge. On peut alors introduire les notions de concentration totale réduite, dans le cas de Ce et Fe, $C_{red} = Ce^{3+} + Fe^{2+}$ ainsi que la grandeur $\frac{Ce^{3+}}{C_{red}}$. La concentration totale réduite est uniquement dépendante de l'équilibre tandis que la répartition en espèce réduite est dépendante du transfert de charge. Ces deux notions seront utilisées dans les exemples suivants.

Le transfert de charge du couple Ce-Fe suit l'équation 5.5 qui implique une réaction stœchiométrique entre Ce et Fe.



En utilisant les courbes d'équilibre redox présentées sur la *Figure 5.1*, il est possible de prédire les concentrations de Ce^{4+} et de Fe^{2+} à haute température. Dans

5.1. Implications industrielles

un premier modèle, considérons que la réaction entre Ce^{4+} et Fe^{2+} est totale. La quantité de Ce^{4+} à température ambiante est alors celle présente à haute température, moins celle consommée par le transfert de charge. La quantité consommée par le transfert de charge est égale à la quantité de matière du réactif limitant entre Ce^{4+} et Fe^{2+} . On peut alors écrire l'équation suivante :

$$Ce_{amb}^{4+} = Ce_{HT}^{4+} - \text{Min}(Ce_{HT}^{4+}; Fe_{HT}^{2+}) \quad \text{Eq5.6}$$

avec Ce_{HT}^{4+} et Fe_{HT}^{2+} les quantités de matière à l'équilibre à haute température des ions correspondants. De manière analogue, la quantité de Fe^{2+} à température ambiante est donnée par la formule suivante :

$$Fe_{amb}^{2+} = Fe_{HT}^{2+} - \text{Min}(Ce_{HT}^{4+}; Fe_{HT}^{2+}) \quad \text{Eq5.7}$$

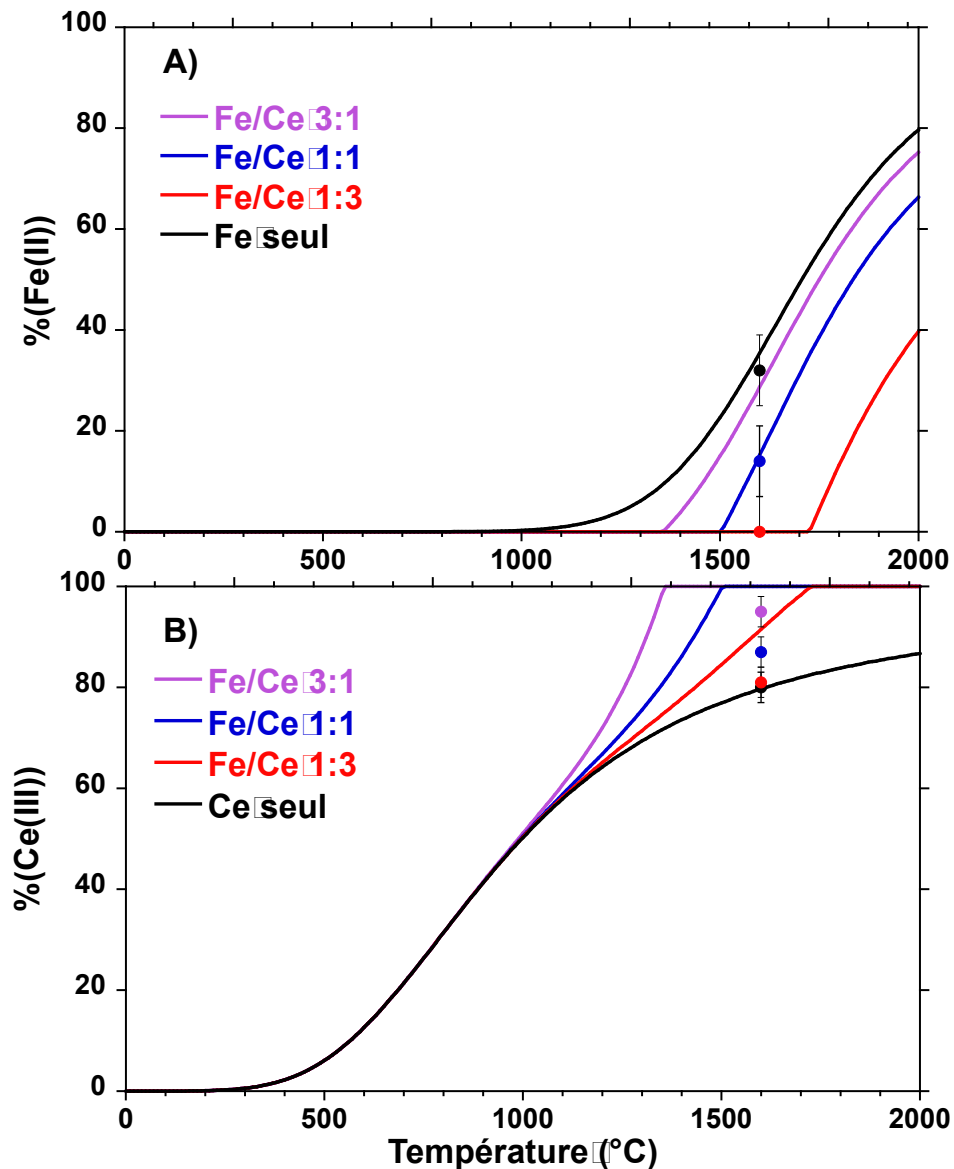


Figure 5.4 : Évolutions du redox de Fe A) et de Ce B) à température ambiante en fonction de la température d'équilibre dans le verre NAS. Les points correspondent aux valeurs mesurées par XANES à température ambiante (à 800°C pour Fe).

5.1. Implications industrielles

La *Figure 5.4* présente les redox observés à température ambiante, dans le cas des échantillons ne contenant que Fe ou que Ce, le redox à température ambiante est identique au redox haute température depuis lequel il est trempé. De plus, il a été montré que le redox à l'équilibre d'un élément à haute température était indépendant de la présence du deuxième. Par conséquent, le redox à l'équilibre haute température de Fe suit la courbe 'Fe seul' de la *Figure 5.4.A* quel que soit le rapport Fe/Ce. De même, le redox à l'équilibre haute température de Ce suit la courbe 'Ce seul' quel que soit le rapport Fe/Ce.

Pour des températures d'équilibre inférieures à 1200°C, le redox de Ce à température ambiante n'est pas affecté par le transfert de charge puisqu'il n'y a pas de Fe²⁺ à ces températures. Lorsque la température augmente, l'interaction Ce-Fe s'ajoute à l'effet réducteur de la hausse de température. Le redox de Ce à température ambiante ne suit alors plus une loi sigmoïdale en fonction de l'inverse de la température d'équilibre (*Figure 5.4.B*). Il existe une gamme de température, fonction du rapport Fe/Ce, sur laquelle Fe²⁺ existe à haute température, mais pas à température ambiante. Cette gamme de température peut être déterminée pour le ratio Fe/Ce = 1 en comparant les courbes 'Fe seul' et Fe/Ce : 1 sur la *Figure 5.4.A*. on trouve dans ce cas que cette gamme est de 1200 à 1500°C environ. Plus le rapport Fe/Ce est important, plus cette gamme de température est restreinte.

Enfin, lorsque la température est suffisamment élevée (<1500°C pour Fe/Ce =1) Ce est entièrement réduit à température ambiante et la concentration de Fe²⁺ augmente. Dans ce modèle, Fe se réduit à partir du moment où la concentration réduite totale (Ce³⁺+Fe²⁺) excède celle de Ce, sinon, tout Fe²⁺ sera oxydé par le Ce⁴⁺ restant. À cause de l'hypothèse d'une réaction totale entre Ce⁴⁺ et Fe²⁺, il n'y a aucun domaine de coexistence de Fe²⁺ et de Ce⁴⁺. Notons que les mesures XANES de redox de Fe sont en accord avec les valeurs prédites par ce modèle (points sur la *Figure 5.4*). En revanche, les valeurs mesurées à température ambiante pour Ce sont plus oxydées que celle prédite.

L'hypothèse, selon laquelle la réaction entre Ce⁴⁺ et Fe²⁺ est forte, elle peut être vérifiée à l'aide d'un second modèle plus complexe (voir section 1.3.3 et les travaux de Paul¹⁰⁰ ou de Cooper⁹⁶). En connaissant les valeurs d'enthalpie et d'entropie de réduction pour les couples Ce³⁺/Ce⁴⁺ et Fe²⁺/Fe³⁺, il est possible de déterminer le changement d'enthalpie libre de réaction de chacun des couples lors d'une baisse de température depuis 1500°C avant un changement d'état d'oxydation. L'enthalpie de réduction est reliée au rapport redox via l'équation générique suivante :

$$\Delta_r G_{red} = \Delta H_0 - \Delta S_0 * T + RT * \ln\left(\frac{Red}{Ox}\right) + \frac{nT}{4} * \ln(f_{O_2}) + \frac{n}{2} * \ln(a_{O^{2-}}) \quad \text{Eq5.8}$$

Les valeurs d'enthalpie de réduction présentées au chapitre 3 sont des valeurs d'enthalpies de réduction 'apparentes' puisqu'elles tiennent aussi compte de l'activité des ions oxygènes.

On obtient les équations de droite suivantes :

$$\Delta_r G_{red(Ce)} = 45000 - 39 * T + 8,314 * T * \ln\left(\frac{[Ce^{3+}]_{1773}}{[Ce^{4+}]_{1773}}\right) + \frac{1}{4} * T * \ln(0,21) \quad \text{Eq5.9}$$

5.1. Implications industrielles

$$\Delta_r G_{ox(Fe)} = -170000 + 97 * T + 8,314 * T * \ln\left(\frac{[Fe^{2+}]_{1773}}{[Fe^{3+}]_{1773}}\right) - \frac{1}{4} * T * \ln(0,21) \quad \text{Eq5.10}$$

On considère la réduction de Ce et l'oxydation de Fe d'où les changements de signes.

Ces droites représentent l'évolution d'enthalpie libre de chacun des couples redox à la suite d'un changement de température. Il est important de noter qu'aucun changement redox n'accompagne ces changements de température théoriques. Ces droites représentent donc l'instant après le refroidissement mais avant le transfert de charge. La *Figure 5.5* montre que, si les deux couples sont à l'équilibre à haute température, ils ne sont plus à l'équilibre après un refroidissement. Le transfert de charge est le phénomène que le système utilise pour palier la divergence des droites. Les deux couples vont donc interagir jusqu'à ce que les enthalpies libres des deux réactions soient égales. Lorsque les rapports redox Ce^{3+}/Ce^{4+} et Fe^{2+}/Fe^{3+} changent, les pentes des droites changent également jusqu'à ce que les droites se croisent à la température après le refroidissement.

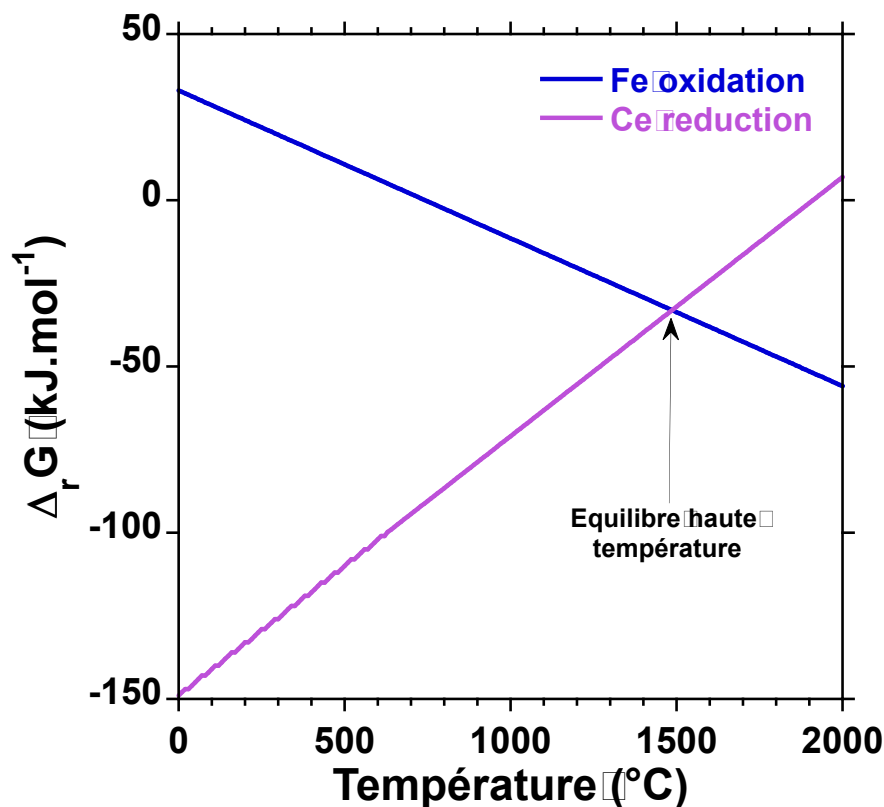


Figure 5.5 : Évolutions des enthalpies libres de réaction pour la réduction de Ce et l'oxydation de Fe en fonction de la température.

Considérons l'exemple suivant : Un verre contenant autant de Fe et de Ce est équilibré à 1500°C avant d'être refroidi à 700°C. On cherche donc les valeurs de $\frac{Fe^{2+}}{Fe^{tot}}$ et de $\frac{Ce^{3+}}{Ce^{tot}}$ vérifiant les deux équations suivantes à 700°C :

$$\Delta_r G_{red(Ce)} = \Delta_r G_{ox(Fe)} \quad \text{Eq5.11}$$

5.2. Limitations industrielles : Influence des matières premières

$$Fe^{2+} + Ce^{3+} = Constante \quad \text{Eq5.12}$$

En effet, le transfert de charge ayant lieu en système fermé, la concentration réduite totale est constante. À l'équilibre à 1500°C, la fraction de Ce^{3+} est de 0,74 et celle de Fe^{2+} est de 0,13, la concentration réduite totale sera égale à 0,87. Il est important de noter que, puisque les concentrations de Ce et de Fe sont égales dans cet exemple, il est possible d'utiliser les quantités de matière, concentrations et fractions d'espèce réduite de manière interchangeable.

En résolvant le système d'équation 5.11, 5.12, on trouve que la fraction de Ce^{3+} après le transfert de charge est de 0,869995 et celle de Fe^{2+} de 0,000005. On peut alors calculer la répartition d'espèce réduite entre les couples Ce^{3+}/Ce^{4+} et Fe^{2+}/Fe^{3+} . On trouve alors :

$$\frac{Ce^{3+}}{C_{red}} = 99,9994\%$$

$$\frac{Fe^{2+}}{C_{red}} = 0,0006\%$$

La réaction entre Ce^{4+} et Fe^{2+} peut donc être considérée comme totale, ce qui est en accord avec la différence de potentiel standard entre les couples Ce^{3+}/Ce^{4+} et Fe^{2+}/Fe^{3+} (voir section 1.2.3). Deux couples ayant des potentiels standards plus proches pourraient interagir lors de la trempe sans pour autant donner lieu à une réaction totale ou quasi totale.

Il est possible de prévoir, à l'aide de la [Figure 5.4](#), les redox à température ambiante en connaissant les paramètres de fusion. Les évolutions théoriques approximent bien les valeurs de redox pour le couple Fe^{2+}/Fe^{3+} bien qu'elles aient tendance à surestimer la proportion de Ce^{3+} par rapport aux mesures. Cette déviation peut avoir deux origines, la première est un léger rééquilibre diffusif lors de la trempe en creuset qui est moins rapide que celle en fil chauffant. La seconde est la photo-oxydation de Ce sous le faisceau de rayons-X. Les valeurs mesurées de redox de Ce présentée sur la [Figure 5.4](#) sont les premiers points mesurés sur LUCIA (voir section 4.1.1.B.). Il est possible que l'échantillon soit partiellement photo-oxydé malgré toutes les précautions prises.

5.2. Limitations industrielles : Influence des matières premières

Dans le premier chapitre, les différents paramètres influençant l'équilibre redox des éléments multivalents ont été listés. Toutefois, il existe plusieurs manières d'influencer l'état redox de manière transitoire, notamment via l'ajout de différentes matières premières. Une façon empirique d'estimer le pouvoir oxydant d'une composition en matières première d'un verre est d'utiliser le « nombre redox du batch » aussi appelé nombre redox de Simpson^{103,245}. Cette méthode consiste à attribuer un coefficient à chaque matière première et à faire une moyenne pondérée par la composition massique rapporté à 2000 kg de sable. Il est possible de synthétiser un verre NS2 ($67SiO_2-33Na_2O$), en pesant 2000 kg de sable et 1730 kg de Na_2CO_3 . Les coefficients associés au sable et à Na_2CO_3 sont nuls donc le nombre

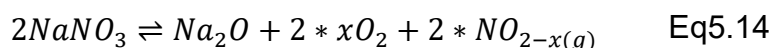
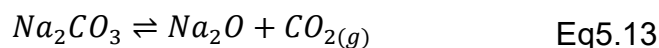
5.2. Limitations industrielles : Influence des matières premières

redox du batch et de 0. Il est possible de synthétiser le même verre avec 2000 kg de sable 50 kg de NaNO_3 et 1710 kg de Na_2CO_3 , le nombre redox du batch sera alors de $50 \cdot 0,67$ soit 33,5.

Par rapport au concept de basicité optique utilisée précédemment, le nombre redox de Simpson n'utilise pas la composition en oxyde, mais en matière première. Il différencie donc l'ajout de carbonates de celui de nitrates comme dans l'exemple. Plus le nombre redox de Simpson est grand, plus le batch sera oxydant.

Cette méthode est très répandue dans le cas des verres contenant le chromophore Fe-S où un redox particulier doit être atteint pour obtenir la couleur ambre (voir section 1.2.4.A.). Empiriquement, la couleur ambre est obtenue pour un nombre de Simpson inférieur à -18^{67} . L'ajout de carbone, quelle que soit sa forme, diminue le nombre redox de Simpson. Il en va de même pour des matières premières réduites comme la pyrite (FeS_2) qui vont diminuer le nombre redox par rapport à l'utilisation de Fe_2O_3 .

Il est important de noter que l'ajout de FeS_2 par rapport à Fe_2O_3 ne change pas le redox du verre à l'équilibre, mais uniquement transitoirement. Cela est plus flagrant dans le cas de l'utilisation de nitrates par rapport aux carbonates. En effet, NaNO_3 peut remplacer totalement ou en partie Na_2CO_3 . Lors de la montée en température, les deux sels vont se décomposer de la manière suivante :



La décomposition d'un sel de nitrate (ou de sulfate) libère davantage d'oxygène dans le verre fondu que celle d'un carbonate. Le mélange fondu sera donc plus oxydé transitoirement jusqu'à atteindre l'équilibre thermodynamique qui est indépendant des matières premières utilisées. Cependant le temps requis pour atteindre cet équilibre est très important. On peut prendre pour référence les 4h15 requises à 1450°C pour équilibrer 3 mm du verre NASV0_10 (voir section 3.4.2.). Il n'est donc pas étonnant que l'équilibre ne soit pas atteint dans un contexte industriel où les dimensions des fours sont de l'ordre de la dizaine de mètres, et ce malgré le transport convectif qui apparaît à ces échelles. C'est pourquoi l'utilisation de carbonates ou de nitrates, bien que n'ayant pas d'influence sur l'équilibre thermodynamique, a un impact sur l'état d'oxydation du verre final. La différence entre la suroxydation transitoire due à l'ajout de nitrates et l'état d'équilibre thermodynamique dépend du processus de fusion, notamment de sa durée et de la température. Simpson et Myers²⁴⁵ insistent sur le fait que le nombre redox idéal doit être optimisé pour chaque processus et chaque ligne de production. Augmenter la durée de fusion permet au système de s'approcher de son redox d'équilibre ce qui diminue le caractère oxydant des nitrates par rapport aux carbonates.

Les résultats présentés au cours des chapitres 3 et 4 ainsi que les calculs de prédiction du redox s'appuient sur l'équilibre thermodynamique. En l'absence d'équilibre thermodynamique, la concentration totale réduite n'est pas prédictible, ce qui rend les méthodes présentées à la section 5.1.2 inappropriées.

5.3. Implications en sciences de la terre : Fractionnement magmatique

5.3. Implications en sciences de la terre : Fractionnement magmatique

Les échantillons naturels ont des compositions bien plus complexes que celles étudiées ici. Ils contiennent notamment plusieurs éléments multivalents, à l'état de trace ou non, qui peuvent interagir lors de la trempe comme montré au chapitre 4. Il est donc difficile de faire le lien entre le redox observé à température ambiante et les conditions d'équilibre magmatiques.

Pour déterminer les conditions redox (fugacité d'oxygène et température) dans lesquels un magma s'est équilibré, il est nécessaire d'utiliser d'autres méthodes que la détermination redox à température ambiante. Cette détermination peut être réalisée de manière plus fiable via ce qui est appelé des oxybaromètres^{246,247} qui sont dus au fractionnement magmatique.

Le fractionnement magmatique est un phénomène géologique observé dans un système biphasé contenant une phase fondue (magma) et une phase cristalline. Des éléments du magma, à l'état de traces ou non, peuvent alors quitter le magma et entrer dans la structure cristalline en tant qu'impureté. Il est alors possible de mesurer le coefficient de partage (D) d'un élément en comparant sa teneur dans un cristal par rapport à son abondance dans le magma environnant²⁴⁸.

$$D_M = \frac{[M_{cristal}]}{[M_{magma}]} \quad \text{Eq5.15}$$

Le coefficient de partage dépend du cristal étudié et de l'élément trace d'intérêt. Parmi les couples cristal/trace notables, on note les terres rares dans le zircon^{105,249}, le chrome dans l'olivine²⁵⁰ ou le vanadium dans des spinelles²⁵¹.

Le coefficient de partage traduit la capacité de l'ion trace à substituer un site de la structure du cristal. Cette substitution est d'autant plus simple que l'ion trace possède la même charge et un rayon ionique proche de l'ion qu'il substitue. Expérimentalement, le coefficient de partage des ions de même charge suit une loi parabolique en fonction de leur rayon ionique. Cette observation a donné lieu à la théorie des contraintes de réseau (*lattice strain theory*)²⁵² qui permet de prédire le coefficient de partage d'un ion dans un cristal. Si l'exactitude de cette théorie est débattue dans la communauté²⁵³, elle est très répandue et amplement suffisante pour la présente discussion. La *Figure 5.6* illustre bien le lien entre la taille de l'ion trace et sa capacité à entrer dans la matrice.

5.3. Implications en sciences de la terre : Fractionnement magmatique

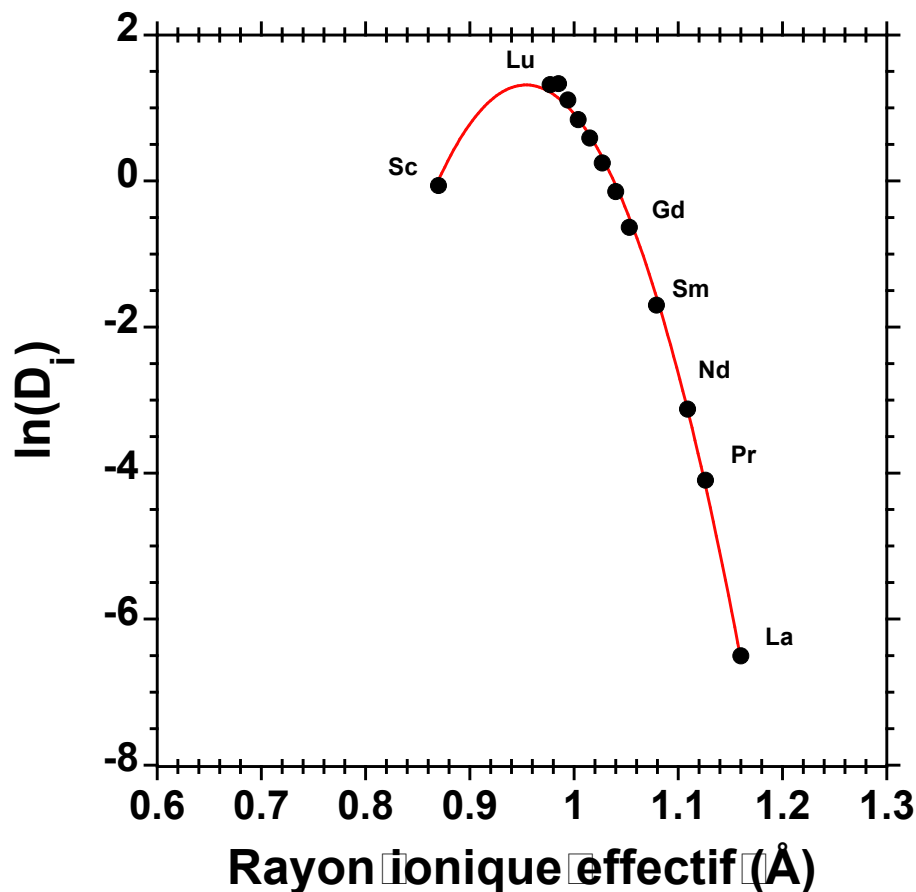


Figure 5.6 : Évolution du coefficient de partage des ions de terre rare (et Sc) dans du zircon en fonction de leur rayon ionique effectif. La courbe rouge est un fit polynomial d'ordre 2 des points. La figure est reproduite de Burnham et Berry¹⁰⁵.

L'exemple précédent ne considère que des ions trivalents. En effet, le coefficient de partage est spécifique d'une valence et non d'un élément. Par conséquent, les coefficients de partage de Ce et Eu, qui peuvent être présent sous des formes autres que trivalentes, ne sont pas présentés sur la *Figure 5.6*. Le coefficient de partage de Ce^{4+} dans le zircon est très supérieur à celui de Ce^{3+} puisqu'il a la même charge que Zr^{4+} ($D_{\text{Ce(III)}} < 1$ et $D_{\text{Ce(IV)}} \sim 1000$)²⁵⁴ (équation 5.15). Par conséquent la partage de Ce dans le zircon est dicté par Ce^{4+} et on observe une « anomalie positive »^{105,255}. À l'inverse, le coefficient de partage d' Eu^{2+} est inférieur à celui d' Eu^{3+} puisque la différence de charge avec Zr^{4+} est plus importante, on observe alors une « anomalie négative »^{105,106}. Ces comportements anormaux par rapport à ceux des autres éléments de terre rare sont sensibles à la fugacité d'oxygène (*Figure 5.7*). Plus la fugacité d'oxygène d'équilibre du magma est importante, plus le couple $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ sera oxydé. L'augmentation de la proportion de Ce^{4+} se traduit par un fractionnement dans le zircon plus important pour Ce que pour les autres éléments de terre rare.

5.3. Implications en sciences de la terre : Fractionnement magmatique

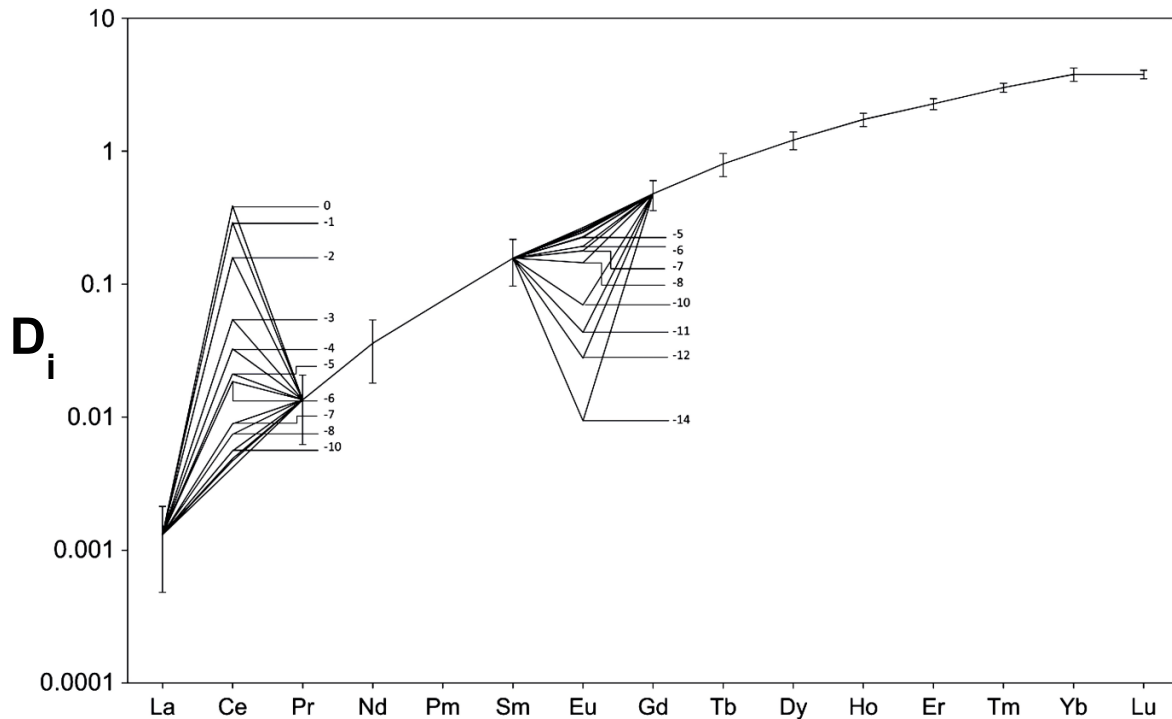


Figure 5.7 : Coefficients de partage des terres rares déterminés par LA-ICP-MS montrant les anomalies de Ce et d'Eu normalisées aux éléments voisins¹⁰⁵ en fonction de la valeur de $\log(fO_2)$.

En étudiant la quantité de Ce dans les zircons par rapport aux autres éléments de terre rare, il est possible de déterminer les conditions redox, notamment la fugacité d'oxygène, à laquelle se fractionnement s'est produit, d'où le terme oxybaromètre.

Comme présenté sur la **Figure 5.7**, le coefficient de partage de Ce varie d'un ordre de grandeur lorsque la fugacité d'oxygène d'équilibre varie de 10^{-2} à 10^{-5} atm. La variation est en revanche bien plus faible lorsque la fugacité d'oxygène varie de 10^{-7} à 10^{-10} atm. Cette observation est expliquée par le fait que la fraction de Ce(III) suit une loi sigmoïdale en fonction de la fugacité d'oxygène (section 1.2.2.C.). Le redox du couple Ce^{3+}/Ce^{4+} varie peu entre 10^{-7} et 10^{-10} atm puisque ces conditions se situent sur un plateau de la sigmoïde. En revanche, des fugacités d'oxygène de l'ordre de 10^{-3} atm se situent dans le domaine où le rapport Ce^{3+}/Ce^{4+} dépend de la fugacité d'oxygène¹⁰⁵. L'oxybaromètre Ce/zircon sera donc bien plus sensible à des variations de fO_2 dans la gamme 10^{-2} - 10^{-5} atm que dans la gamme 10^{-7} - 10^{-10} atm. Cette gamme de sensibilité, qui correspond à la partie centrale de la sigmoïde, est différente pour chaque élément multivalent. Cette gamme de sensibilité est notamment observée à des fugacités d'oxygène plus basses ($<10^{-7}$ atm) du fait du potentiel de réduction plus faible du couple Eu^{2+}/Eu^{3+} .

En somme, l'étude du fractionnement de Ce est adapté pour des fugacités d'oxygènes supérieures à 10^{-6} tandis que le fractionnement d'Eu est pertinent pour des fugacités d'oxygène inférieures à 10^{-7} . Il est important de noter que le choix d'oxybaromètre dépend également de la composition du magma, indépendamment de la gamme de fugacité d'oxygène d'intérêt. Mallman et al. ont récemment publié un article synthétisant les différents oxybaromètres utilisés¹⁰⁶.

5.3. Implications en sciences de la terre : Fractionnement magmatique

La conclusion principale du chapitre 4 est que les éléments multivalents s'équilibrent de manière indépendante à haute température. Ce résultat est essentiel à la construction d'oxybaromètres comme celui Ce/zircon qui se base sur un fractionnement à haute température. Puisque d'autres éléments multivalents, notamment Fe, sont présents dans le magma, le redox observé après la trempe est affecté par le transfert de charge, mais pas le redox à haute température. L'indépendance des redox à haute température de Ce et Fe est d'ailleurs supposée par plusieurs études de l'oxybaromètre Ce/zircon^{105,48,107}.

Comme présentées à la *Figure 5.4*, le transfert de charge entre Ce et Fe peut-être considéré total. Or, dans les magmas, Fe est présent en proportion très supérieure à Ce ou aux autres éléments multivalents. Par conséquent, le redox de Fe ne sera pas affecté lors du refroidissement de l'échantillon puisqu'il est présent en excès. En revanche, les éléments traces comme Ce ou Cr auront des redox différents après la trempe à cause du transfert de charge avec Fe¹⁷.

Il est aussi important de noter que les systèmes en géosciences sont beaucoup plus complexes que ceux étudiés ici, notamment à cause de la présence d'éléments volatiles comme l'eau, le dioxyde de carbone ou le soufre. Ces deux composés possèdent des couples redox pouvant réagir eux aussi durant la trempe. L'étude de Smythe et Brennan¹⁰⁷ prend notamment en compte la teneur en eau dans son modèle de prédiction du redox de Ce à haute température. Lorsque la teneur en eau augmente, Ce se réduit, Smythe et Brennan attribuent cette évolution à une diminution de la polymérisation du verre lors de l'ajout d'H₂O. Ils représentent l'effet de composition par le rapport NBO/T (nombre d'oxygène non pontants par tétraèdre) et non via la basicité optique du milieu. Il est possible d'interpréter l'influence de l'eau en termes de basicité optique puisque l'ajout d'eau diminue la basicité optique du milieu ($\Lambda_{H_2O} < \Lambda_{formateur} < \Lambda_{modificateur}$).

Bien que les oxybaromètres aient leurs propres limitations comme la cristallisation simultanée de zircon et de plagioclase²⁵⁶, ils permettent de déterminer le redox haute température, car ils s'affranchissent des phénomènes de transfert de charge. Les résultats présentés dans le chapitre 4 confortent les hypothèses nécessaires à la viabilité des oxybaromètres. Toutefois, l'utilisation des grandeurs thermodynamiques établies dans le chapitre 3 pour la prédiction du redox n'est pas possible dans des milieux aussi complexes. La *Figure 5.8* montre que le modèle présenté dans le chapitre 3, qui était en accord avec celui de Pinet, ne corrobore pas avec celui de Smythe et Brennan développé dans le cas des sciences de la Terre. En effet, les valeurs prédites divergent pour des températures supérieures à 1300°C ce qui correspond à la gamme d'intérêt dans notre étude. Même si les valeurs prédites par les deux modèles coïncident dans la gamme 1050 à 1220°C, CeO₂ cristalline dans notre système à ces températures (section 3.1.2.A.).

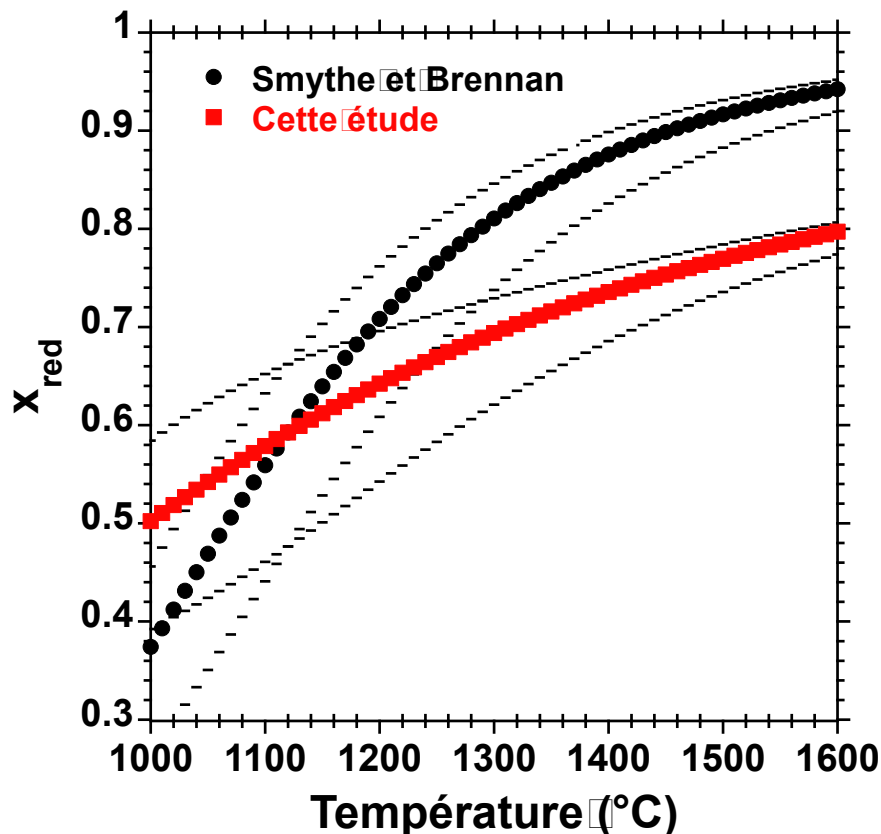


Figure 5.8 : Comparaison des redox de Ce prédits dans la matrice NAS sous air par le modèle de Smythe et Brennan¹⁰⁷ et celui développé dans le chapitre 3. La teneur en eau est prise nulle dans notre cas. Les barres d'erreurs du modèle de Smythe sont calculées à partir des incertitudes sur leur ajustement.

La méthodologie suivie dans cette étude permet de confirmer des phénomènes essentiels au fractionnement magmatique. Il est cependant nécessaire de l'appliquer à des systèmes géologiques, ce qui a été réalisé par Berry et al.¹⁷ dans le cas de l'interaction Fe-Cr.

5.4. Conclusion

L'objectif de ce chapitre est d'inscrire l'étude dans un contexte plus large, pour notamment faire ressortir les implications et les limitations des résultats présentés dans les chapitres 3 et 4.

Même si le système étudié est un modèle simplifié de compositions industrielles, les conclusions sont tout de même applicables à la fusion de compositions industrielles. Les brevets récents indiquent une substitution des oxydes affinants traditionnels que sont Sb_2O_5 et As_2O_5 au profit de SnO_2 par exemple. Les résultats de cette étude permettent d'expliquer l'efficacité de Sn en tant qu'agent affinant par rapport à d'autres oxydes d'éléments multivalents.

De même, la relation entre le redox haute température et basse température présentée au chapitre 4 est très importante dans des contextes industriels ou géologiques où des mesures *in situ* ne sont pas envisageables.

Toutefois, cette étude simplifie grandement les problématiques en étudiant une trempe depuis un système à l'équilibre thermodynamique. L'équilibre n'est pas forcément atteignable dans des fours industriels du fait de leur taille. Or, les

5.4. Conclusion

équations développées au cours du chapitre 3 et comparées dans la *Figure 5.1* ne sont valables qu'à l'équilibre thermodynamique.

Une autre limitation des résultats présentés ici est la faible gamme de compositions étudiées. Les mesures réalisées sur la matrice NMAS et dans un verre sodo-calcique indiquent que les phénomènes qui ont lieu lors de la trempe sont les mêmes que dans le verre NAS. Toutefois, les gammes de compositions industrielles et géologiques sont bien plus diversifiées et, comme présentés à la *Figure 5.8*, les modèles développés ici ne sont pas adaptés à l'étude de systèmes magmatiques.

Conclusions et suggestions pour des études complémentaires

Conclusions

L'objectif de cette étude était d'améliorer la compréhension des phénomènes d'oxydoréduction à haute température et lors du refroidissement d'aluminosilicates. Pour ce faire, des mesures de redox par XANES *in situ* ont été comparées à des mesures à température ambiante réalisées par différentes techniques spectroscopiques (XANES, Raman, spectroscopie d'absorption optique).

La première étape de ce travail consistait à déterminer le comportement des éléments multivalents d'intérêt (Ce, Fe, Sn, V) pris indépendamment. Les évolutions en température de Ce, Fe et Sn ont été déterminées par spectroscopie XANES *in situ*. Ces mesures ont été utilisées pour extraire les paramètres thermodynamiques de réduction (enthalpie et entropie). Ces paramètres peuvent être utilisés pour prédire le comportement redox de ces éléments en fonction de la température et de l'atmosphère de fusion. Une fois le comportement haute température déterminé, l'évolution du redox a été suivie lors d'un refroidissement de l'échantillon. Les cinétiques obtenues montrent que les redox observés à température ambiante sont représentatifs de l'état depuis lequel l'échantillon est trempé. En comparant la vitesse de trempé de l'échantillon et les cinétiques de diffusion attendue, il apparaît que la diffusion est un phénomène trop lent pour permettre au système de changer son redox lors de la trempé. Ainsi, lorsqu'un aluminosilicate est trempé, l'état d'oxydation haute température est figé. Si l'état avant la trempé était à l'équilibre thermodynamique, alors les constantes thermodynamiques permettent la prédiction de l'état redox du verre final. Ce lien entre redox haute et basse température a été vérifié par spectroscopie Raman *ex situ*. La spectroscopie Raman a permis de faire le lien entre redox, structure et propriétés. Notamment dans le cas de verres dopés Ce où l'influence du redox sur la viscosité est discutée. C'est aussi le cas des verres dopés V, où le lien entre redox et couleur de l'échantillon est étudié.

La seconde partie de ce travail consistait à étudier les interactions entre éléments multivalents. À température ambiante, la présence d'un second élément multivalent impacte grandement le redox de l'élément déjà présent. Les mesures effectuées confirment la série de potentiels électrochimiques de la littérature : $\text{Sn(II)/Sn(IV)} < \text{Fe(II)/Fe(III)} < \text{Ce(III)/Ce(IV)}$. En comparant les mesures redox *in situ* pour des échantillons contenant un ou deux éléments multivalents, il apparaît que l'équilibre haute température d'un élément multivalent est indépendant de la présence d'un second. Les résultats présentés ici confirment l'hypothèse que l'équilibre haute température est dicté par le couple $\text{O}(-\text{II})/\text{O}(0)$, présent en excès. L'indépendance des redox haute température a été directement observée pour Ce dans le cas des paires Ce-Fe et Ce-Sn et pour Fe dans le cas des paires Ce-Fe et Fe-Sn. Les mesures de XANES *in situ* lors d'un refroidissement révèlent l'existence d'un transfert de charge entre Ce et Fe. Ce transfert de charge a lieu entre 700 et 900°C et est terminé en moins d'une minute. Ce transfert de charge est responsable de la différence de redox observé à température ambiante entre les échantillons contenant un seul ou deux éléments multivalents. L'amplitude du transfert de charge dépend grandement du rapport entre les concentrations des deux éléments multivalents présents. Le redox de l'élément en excès variera peu lors du refroidissement tandis que celui de l'élément en défaut variera de manière très

Perspectives pour des études supplémentaires

importante. Lorsque l'un des deux éléments est présent en large excès (rapport des concentrations >3), son redox ne sera pas affecté lors de la trempe. Le comportement redox d'un élément en large excès est alors similaire à celui d'un élément seul.

Perspectives pour des études supplémentaires

Détermination de la température critique précise du transfert de charge

Le phénomène de transfert de charge ne se produit que lorsque la température de l'échantillon est suffisamment diminuée. Toutefois, la température à laquelle ce transfert a lieu n'a pas été déterminée avec précision : elle est comprise entre 700 et 900°C pour le couple Ce-Fe et elle est inférieure à 600°C pour le couple Ce-Sn. Le fait que la température critique soit dépendante du couple redox étudié n'est pas en accord avec la description classique du transfert de charge que l'on trouve dans la littérature. Il serait intéressant de mieux définir la température critique dans le cas des couples Ce-Fe et Ce-Sn en refroidissant l'échantillon depuis 1500°C jusqu'à différentes températures. Les modèles présentés dans la littérature impliquent l'existence d'une diffusivité critique plutôt que d'une température critique. Des mesures de diffusivité, notamment par conductivité *in situ*, pourraient relier ces températures critiques à des diffusivités critiques. Ces mesures pourraient permettre de trancher sur la nature de la transition qui rend possible le transfert de charge.

Transfert de charge lors de la chauffe d'un échantillon

Si, pour des raisons pratiques, l'étude du transfert de charge n'a été effectuée que lors de la trempe de l'échantillon, ce phénomène est également attendu lors de la montée en température. Des expériences réalisées en augmentant la température permettraient de vérifier si ce phénomène est réversible et s'il peut se produire au début d'un cycle de céramisation. La difficulté de ces mesures réside dans la cinétique diffusive qui devient plus rapide à mesure que la température augmente, un changement redox lors de la chauffe sera dû à l'éventuel transfert de charge en plus de la diffusion. Il peut être complexe de correctement attribuer le changement redox lié au transfert de charge. Les effets de photo-ionisation sous faisceau X sont également un obstacle pour une éventuelle mesure du transfert de charge lors d'une montée en température à partir de l'ambiante. La montée en température doit s'effectuer depuis une température suffisamment élevée pour éviter la photo-ionisation et jusqu'à une température suffisamment basse pour éviter des phénomènes de diffusion trop rapides. Cela restreint grandement la gamme de température sur laquelle il est possible de chercher un transfert de charge lors d'une chauffe.

Étude de l'amplitude de transfert de charge pour des couples aux potentiels standard proches

Dans la section 5.1.2 du chapitre 5, il a été montré que la réaction entre Ce^{4+} et Fe^{2+} est totale. Toutefois, ce résultat est propre à ce couple et est dû à la différence de potentiel standard entre $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ et $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. L'étude de l'interaction entre deux couples ayant des potentiels standards proches donnerait lieu à une étude plus intéressante sur l'amplitude du transfert de charge. On peut citer les couples $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ et $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ou encore $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$, $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ et $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$. La détermination des enthalpies et entropies de réduction de ces couples permettrait de

Perspectives pour des études supplémentaires

prédire l'amplitude du transfert de charge entre les éléments multivalents. Cette amplitude théorique pourrait être comparée à des mesures *in situ* pour confirmer la théorie.

Étude de la proximité entre éléments multivalents

L'étude de la photo-oxydation de Ce sous faisceau de rayons X a mis en avant une proximité entre les ions Ce^{3+} et Fe^{3+} dans le verre, de même entre les ions Ce^{3+} et Sn^{4+} . Ces proximités à température ambiante ont été reliées au phénomène de transfert de charge qui se produit lors de la trempe. Une meilleure compréhension de la proximité entre éléments multivalents à température ambiante peut permettre de mieux comprendre comment ces éléments interagissent lors du refroidissement. Des mesures en spectroscopie RPE ou de fluorescence optique pourraient permettre d'obtenir des informations sur l'interaction électronique entre éléments multivalents dans les verres. Ce travail est important pour mieux définir le mécanisme de transfert de charge et notamment pour déterminer s'il implique un changement de coordinence d'un ou des deux ions mis en jeu. De plus, cette proximité à température ambiante n'a été observée que dans le cas des ions Ce^{3+} . Il est donc important de vérifier s'il s'agit d'une spécificité de Ce ou si une proximité électronique est observée à température ambiante dès qu'un transfert de charge a lieu lors de la trempe.

Transfert de charge à trois couples multivalents

Les résultats présentés dans le chapitre 4 se limitent à des échantillons contenant deux couples d'éléments multivalents. Toutefois, il s'agit toujours d'une simplification par rapport aux compositions industrielles. Des mesures sur des échantillons contenant les trois couples $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ et $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ permettraient de s'approcher davantage de compositions réelles. En théorie, Ce oxyde Fe mais Sn réduit Fe, cette série électrochimique a été confirmée dans cette étude. Il a été montré dans le chapitre 4 qu'un excès de Sn entraîne une réduction de Fe, même en présence de Ce. Il serait intéressant d'étudier l'évolution du redox de Fe à température ambiante en fonction du rapport $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$. Ces mesures s'inscrivent dans une démarche générale de complexifier la composition d'étude.

Étude de l'affinage d'aluminosilicates

L'une des applications directes de ce travail est l'affinage d'aluminosilicates par des éléments multivalents et notamment par Sn ou Ce. Toutefois, le processus d'affinage est un phénomène complexe qui ne peut pas être adéquatement reproduit dans le microfour utilisé pour les mesures *in situ*. Les résultats du chapitre 3, repris dans la [Figure 5.1](#), permettent de prédire la quantité d' $\text{O}_{2(g)}$ libérée par l'ajout d'un oxyde multivalent. Il serait pertinent de comparer ces quantités d' $\text{O}_{2(g)}$ théoriques et celles observées expérimentalement dans un four à l'échelle pilote. En effet, la [Figure 5.1](#) suppose l'équilibre thermodynamique, ce qui est rarement atteint dans un contexte industriel. Les paramètres optimaux d'affinage (température, temps, nature et concentration en élément multivalent) peuvent être obtenus en comparant la qualité des verres obtenus après la trempe. Ces paramètres pourront ensuite être comparés aux modèles thermodynamiques développés ici pour évaluer leur pertinence dans un contexte industriel.

Bibliographie

- (1) James, F. A. J. L. Michael Faraday's Work on Optical Glass. *Phys. Educ.* **1991**, 26 (5), 296–300. <https://doi.org/10.1088/0031-9120/26/5/007>.
- (2) Faraday, M. The Bakerian Lecture--On the Manufacture of Glass for Optical Purposes. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1830**, 120, 1–57.
- (3) Caroff, T. Une histoire de couleur: étude spectroscopique et chimique d'un vitrail du XIIème siècle. Rôle du manganèse dans la coloration, 2024.
- (4) Duffy, J. A. Optical Basicity: A Practical Acid-Base Theory for Oxides and Oxyanions. *J. Chem. Educ.* **1996**, 73 (12), 1138. <https://doi.org/10.1021/ed073p1138>.
- (5) Faber, A. J. Optical Properties and Redox State of Silicate Glass Melts. *Comptes Rendus. Chimie* **2002**, 5 (11), 705–712. [https://doi.org/10.1016/S1631-0748\(02\)01439-X](https://doi.org/10.1016/S1631-0748(02)01439-X).
- (6) Hubert, M.; Faber, A. J.; Sesigur, H.; Akmaz, F.; Kahl, S.-R.; Alejandro, E.; Maehara, T. Impact of Redox in Industrial Glass Melting and Importance of Redox Control. In *77th Conference on Glass Problems*; John Wiley & Sons, Ltd, 2017; pp 113–128. <https://doi.org/10.1002/9781119417507.ch11>.
- (7) Paul, A. Effect of Thermal Stabilization on Redox Equilibria and Colour of Glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1985**, 71 (1–3), 269–278. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(85\)90296-0](https://doi.org/10.1016/0022-3093(85)90296-0).
- (8) Calas, G.; Galois, L.; Cormier, L. The Color of Glass. In *Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture*; Richet, P., Conradt, R., Takada, A., Dyon, J., Eds.; Wiley, 2021; pp 677–691. <https://doi.org/10.1002/9781118801017.ch6.2>.
- (9) Dingwell, D. Redox Viscometry of Some Fe-Bearing Silicate Melts. *American Mineralogist* **1991**, 76, 1560–1562.
- (10) Pajean, G. L'élaboration Du Verre. *Verre* **2007**, 13 (5), 14–17.
- (11) Conradt, R. Fusion of Glass. In *Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture*; Richet, P., Conradt, R., Takada, A., Dyon, J., Eds.; Wiley, 2021; pp 53–66. <https://doi.org/10.1002/9781118801017.ch1.3>.
- (12) Kim, K. Fining Behavior in Alkaline Earth Aluminoborosilicate Melts Doped with As₂O₅ and SnO₂. *Journal of the American Ceramic Society* **2013**, 96 (3), 781–786. <https://doi.org/10.1111/jace.12188>.
- (13) Bookbinder, A. W.; Ellison, A. J. G.; Lineman, D. M. Method of Fining Glass. WO 2006/115997 A2.
- (14) Lecomte, E. Recyclage-Vitrocéramique-LAS-E.-Lecomte-Eurokera_USTV-22.09.21, 2021.
- (15) Vargin, V. V.; Osadchaya, G. A. Cerium Dioxide as a Fining Agent and Decolorizer for Glass. *Glass Ceram* **1960**, 17 (2), 78–82. <https://doi.org/10.1007/BF00692388>.
- (16) Neuville, D. R.; Cicconi, M. R.; Le Losq, C. How to Measure the Oxidation State of Multivalent Elements in Minerals, Glasses, and Melts? In *Magma Redox Geochemistry*; American Geophysical Union (AGU), 2021; pp 255–281. <https://doi.org/10.1002/9781119473206.ch13>.
- (17) Berry, A. J.; Shelley, J. M. G.; Foran, G. J.; O'Neill, H. St. C.; Scott, D. R. A Furnace Design for XANES Spectroscopy of Silicate Melts under Controlled Oxygen Fugacities and Temperatures to 1773 K. *J Synchrotron Rad* **2003**, 10 (4), 332–336. <https://doi.org/10.1107/S0909049503007556>.
- (18) Rüssel, C.; von der Gönna, G. The Electrochemical Series of Elements in the Na₂O Á 2SiO₂ Glass Melt. *JNCS* **1999**, No. 260, 147–154. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00563-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00563-3).
- (19) Johnston, W. D. Optical Spectra of the Various Valence States of Vanadium in Na₂ O.2SiO₂ Glass. *Journal of the American Ceramic Society* **1965**, 48 (12), 608–611. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1965.tb14688.x>.

- (20) Gonçalves Ferreira, P.; De Ligny, D.; Lazzari, O.; Jean, A.; Cíntora-González, O.; Neuville, D. R. Photoreduction of Iron by a Synchrotron X-Ray Beam in Low Iron Content Soda-Lime Silicate Glasses. *Chemical Geology* **2013**, *346*, 106–112. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.10.029>.
- (21) Zarzycki, J. *Les Verres et l'état Vitreux*, Masson.; 1982.
- (22) Saito, S.; Nakajima, T. Glass Transition in Polymers. *J of Applied Polymer Sci* **1959**, *2* (4), 93–99. <https://doi.org/10.1002/app.1959.070020414>.
- (23) Moynihan, C. T.; Easteal, A. J.; Wilder, J.; Tucker, J. Dependence of the Glass Transition Temperature on Heating and Cooling Rate. *J. Phys. Chem.* **1974**, *78* (26), 2673–2677. <https://doi.org/10.1021/j100619a008>.
- (24) Richet, P.; Bottinga, Y. Thermochemical Properties of Silicate Glasses and Liquids: A Review. *Reviews of Geophysics* **1986**, *24* (1), 1–25. <https://doi.org/10.1029/RG024i001p00001>.
- (25) Webb, S. Silicate Melts: Relaxation, Rheology, and the Glass Transition. *Reviews of Geophysics* **1997**, *35* (2), 191–218. <https://doi.org/10.1029/96RG03263>.
- (26) Cormier, L. Glasses: Aluminosilicates. In *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*; Pomeroy, M., Ed.; Elsevier: Oxford, 2021; pp 496–518. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818542-1.00076-X>.
- (27) Warren, B. E. X-Ray Diffraction of Vitreous Silica. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **1933**, *86* (1–6), 349–358. <https://doi.org/10.1524/zkri.1933.86.1.349>.
- (28) Charpentier, T.; Kroll, P.; Mauri, F. First-Principles Nuclear Magnetic Resonance Structural Analysis of Vitreous Silica. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (18), 7917–7929. <https://doi.org/10.1021/jp900297r>.
- (29) Yuan, X.; Cormack, A. N. Si–O–Si Bond Angle and Torsion Angle Distribution in Vitreous Silica and Sodium Silicate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2003**, *319* (1–2), 31–43. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01960-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01960-9).
- (30) Dietzel, A. Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silicaten. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* **1942**, *48* (1), 9–23. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19420480104>.
- (31) Scholze, H. *Le Verre Nature, Structure et Propriétés*; Institut du verre de paris, 1980.
- (32) Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A* **1976**, *32* (5), 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- (33) Neuville, D. R. Structure and Properties in (Sr, Na) Silicate Glasses and Melts. **2005**, *46* (2).
- (34) Neuville, D. R. Viscosity, Structure and Mixing in (Ca, Na) Silicate Melts. *Chemical Geology* **2006**, *229* (1–3), 28–41. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.01.008>.
- (35) Neuville, D. R.; Cormier, L.; Massiot, D. Al Environment in Tectosilicate and Peraluminous Glasses: A ²⁷Al MQ-MAS NMR, Raman, and XANES Investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2004**, *68* (24), 5071–5079. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.05.048>.
- (36) Neuville, D. R.; Cormier, L.; Massiot, D. Al Coordination and Speciation in Calcium Aluminosilicate Glasses: Effects of Composition Determined by ²⁷Al MQ-MAS NMR and Raman Spectroscopy. *Chemical Geology* **2006**, *229* (1), 173–185. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.01.019>.
- (37) Greaves, G. N.; Ngai, K. L. Reconciling Ionic-Transport Properties with Atomic Structure in Oxide Glasses. *Phys. Rev. B* **1995**, *52* (9), 6358–6380. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.6358>.
- (38) Greaves, G. N. Local Structure, Microstructure and Properties. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1997**, No. 222, 13–24.
- (39) Greaves, G. N. EXAFS and the Structure of Glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*

- 1985**, 71 (1–3), 203–217. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(85\)90289-3](https://doi.org/10.1016/0022-3093(85)90289-3).
- (40) Le Losq, C.; Neuville, D. R.; Chen, W.; Florian, P.; Massiot, D.; Zhou, Z.; Greaves, G. N. Percolation Channels: A Universal Idea to Describe the Atomic Structure and Dynamics of Glasses and Melts. *Sci Rep* **2017**, 7 (1), 16490. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-16741-3>.
- (41) Moretti, R.; Ottonello, G. 8 Silicate Melt Thermochemistry and the Redox State of Magmas. In *Geological Melts*; Neuville, D. R., Henderson, G. S., Dingwell, D. B., Eds.; De Gruyter, 2022; pp 339–404. <https://doi.org/10.1515/9781501510939-009>.
- (42) Moretti, R.; Neuville, D. R. Redox Equilibria. In *Magma Redox Geochemistry*; American Geophysical Union (AGU), 2021; pp 1–17. <https://doi.org/10.1002/9781119473206.ch1>.
- (43) Ottonello, G.; Moretti, R.; Marini, L.; Vetuschi Zuccolini, M. Oxidation State of Iron in Silicate Glasses and Melts: A Thermochemical Model. *Chemical Geology* **2001**, 174 (1–3), 157–179. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00314-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00314-4).
- (44) Moretti, R. Polymerisation, Basicity, Oxidation State and Their Role in Ionic Modelling of Silicate Melts. *Annals of Geophysics* **2005**, 48 (4–5). <https://doi.org/10.4401/ag-3221>.
- (45) Johnston, W. D. Oxidation-Reduction Equilibria in Molten Na₂O·2SiO₂ Glass. *Journal of the American Ceramic Society* **1965**, 48 (4), 184–190. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1965.tb14709.x>.
- (46) Rüssel, C.; von der Gönna, G. The Electrochemical Series of Elements in the Na₂O Á 2SiO₂ Glass Melt. *C. R* **1999**.
- (47) Berry, A. J.; Doyle, P. M.; Schofield, P. F.; Miller, L. A.; Losq, C. L.; Burnham, A. D.; Mosselmans, J. F. W. The Oxidation State of Titanium in Silicate Melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2024**, 366, 210–220. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2023.11.014>.
- (48) Burnham, A. D.; Berry, A. J. The Effect of Oxygen Fugacity, Melt Composition, Temperature and Pressure on the Oxidation State of Cerium in Silicate Melts. *Chemical Geology* **2014**, 366, 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.12.015>.
- (49) Sutton, S. R.; Karner, J.; Papike, J.; Delaney, J. S.; Shearer, C.; Newville, M.; Eng, P.; Rivers, M.; Dyar, M. D. Vanadium K Edge XANES of Synthetic and Natural Basaltic Glasses and Application to Microscale Oxygen Barometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2005**, 69 (9), 2333–2348. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.10.013>.
- (50) Hunault, M.; Bauchau, F.; Loisel, C.; Hérold, M.; Galois, L.; Newville, M.; Calas, G. Spectroscopic Investigation of the Coloration and Fabrication Conditions of Medieval Blue Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **2016**, 99 (1), 89–97. <https://doi.org/10.1111/jace.13783>.
- (51) Rossano, S.; Khomenko, V.; Bedidi, A.; Muller, C.; Loisel, C.; Ferrand, J.; Sarrasin, L.; Bertin, A. Glass Colourations Caused by Mn-Fe Redox Pair : Application to Ancient Glass Technology. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2022**, 594, 121710. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121710>.
- (52) Noirot, C.; Cormier, L.; Schibille, N.; Menguy, N.; Trcera, N.; Fonda, E. Comparative Investigation of Red and Orange Roman Tesserae: Role of Cu and Pb in Colour Formation. *Heritage* **2022**, 5 (3), 2628–2645. <https://doi.org/10.3390/heritage5030137>.
- (53) Duffy, J. A.; Ingram, M. D. Solvent Properties of Glass Melts: Resemblance to Aqueous Solutions. *Comptes Rendus Chimie* **2002**, 5 (11), 797–804. [https://doi.org/10.1016/S1631-0748\(02\)01448-0](https://doi.org/10.1016/S1631-0748(02)01448-0).
- (54) Duffy, J. A.; Ingram, M. D. An Interpretation of Glass Chemistry in Terms of the Optical Basicity Concept. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1976**, 21 (3), 373–410. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(76\)90027-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(76)90027-2).
- (55) Pinet, O.; Phalippou, J.; Di Nardo, C. Modeling the Redox Equilibrium of the Ce⁴⁺/Ce³⁺ Couple in Silicate Glass by Voltammetry. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2006**, 352 (50–51), 5382–5390. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.08.034>.
- (56) Pinet, O.; Hugon, I.; Mure, S. Redox Control of Nuclear Glass. *Procedia Materials Science* **2014**, 7, 124–130. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.10.017>.

- (57) Borisov, A.; Behrens, H.; Holtz, F. Ferric/Ferrous Ratio in Silicate Melts: A New Model for 1 Atm Data with Special Emphasis on the Effects of Melt Composition. *Contrib Mineral Petrol* **2018**, *173* (12), 98. <https://doi.org/10.1007/s00410-018-1524-8>.
- (58) Kress, V. C.; Carmichael, I. S. E. The Compressibility of Silicate Liquids Containing Fe²⁺ and the Effect of Composition, Temperature, Oxygen Fugacity and Pressure on Their Redox States. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **108**, 82–92.
- (59) Borisov, A.; Behrens, H.; Holtz, F. Effects of Melt Composition on Fe³⁺/Fe²⁺ in Silicate Melts: A Step to Model Ferric/Ferrous Ratio in Multicomponent Systems. *Contrib Mineral Petrol* **2015**, *169* (2), 24. <https://doi.org/10.1007/s00410-015-1119-6>.
- (60) Kress, V. C.; Carmichael, I. S. E. Stoichiometry of the Iron Oxidation Reaction in Silicate Melts. *American Mineralogist* **1988**, *73* (11–12), 1267–1274.
- (61) Arai, K.; Namikawa, H.; Ishii, Y.; Imai, H.; Hosono, H.; Abe, Y. Nature of Doping into Pure Silica Glass by Plasma Torch CVD. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1987**, *95–96*, 609–616. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(87\)80164-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(87)80164-3).
- (62) Cachia, J.-N.; Deschanel, X.; Den Auwer, C.; Pinet, O.; Phalippou, J.; Hennig, C.; Scheinost, A. Enhancing Cerium and Plutonium Solubility by Reduction in Borosilicate Glass. *Journal of Nuclear Materials* **2006**, *352* (1–3), 182–189. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.02.052>.
- (63) Rüssel, C. Redox Behavior and Electrochemical Behavior of Glass Melts. In *Properties of Glass-Forming Melts*; Pye, D., Joseph, I., Montenero, A., Eds.; CRC Press, 2005.
- (64) Schreiber, H. D. An Electrochemical Series of Redox Couples in Silicate Melts: A Review and Applications to Geochemistry. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **1987**, *92* (B9), 9225–9232. <https://doi.org/10.1029/JB092iB09p09225>.
- (65) Pinet, O.; Di Nardo, C. *Les phénomènes d'oxydoréduction dans les verres d'oxyde*; FR0400986; 1999.
- (66) Thiemsorn, W.; Keowkamnerd, K.; Suwannathada, P.; Hessenkemper, H.; Phanichaphant, S. Redox Ratio and Optical Absorption of Polyvalent Ions in Industrial Glasses. *Bull Mater Sci* **2007**, *30* (5), 487–495. <https://doi.org/10.1007/s12034-007-0077-7>.
- (67) Bingham, P. A.; Connelly, A. J.; Hand, R. J.; Hyatt, N. C.; Northrup, P. A.; Mori, R. A.; Glatzel, P.; Kavčič, M.; Žitnik, M.; Bučar, K.; Edge, R. A Multi-Spectroscopic Investigation of Sulphur Speciation in Silicate Glasses and Slags. *Glass Technology* **2010**, *51* (2).
- (68) Müller, M.; Rüssel, C.; Claußen, O.; Jena, F.-S.-U. UV-VIS Spectroscopic Investigations of Amber Glass at High Temperatures[^].
- (69) Douglas, R. W.; Zaman, M. S. The Chromophore in Iron-Sulphur Amber Glasses. *Physics and Chemistry of Glasses* **1969**, No. 10, 125–132.
- (70) Wallace, P. J.; Carmichael, I. S. E. S Speciation in Submarine Basaltic Glasses as Determined by Measurements of S K α X-Ray Wavelength Shifts. *American Mineralogist* **1994**, *79*, 161–167.
- (71) Müller, D.; Dingwell, D. B. Calcium–Magnesium–Aluminum–Silicate Melt Viscosities Influenced by Lanthanides, Yttrium, and Zirconium. *Journal of the American Ceramic Society* **2024**, *107* (5), 2785–2792. <https://doi.org/10.1111/jace.19646>.
- (72) Müller, D.; Pereira, L.; Hess, K.-U.; Dingwell, D. B. Influence of Lanthanides on the Melt Viscosity and Glass Density of Sodium Disilicate. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2023**, *619*, 122565. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122565>.
- (73) Burnham, A. D.; Berry, A. J.; Halse, H. R.; Schofield, P. F.; Cibin, G.; Mosselmans, J. F. W. The Oxidation State of Europium in Silicate Melts as a Function of Oxygen Fugacity, Composition and Temperature. *Chemical Geology* **2015**, *411*, 248–259. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.07.002>.
- (74) Cicconi, M. R.; Giuli, G.; Paris, E.; Ertel-Ingrisch, W.; Ulmer, P.; Dingwell, D. B. Europium Oxidation State and Local Structure in Silicate Glasses. *American Mineralogist*

- 2012**, 97 (5–6), 918–929. <https://doi.org/10.2138/am.2012.4041>.
- (75) Khedim, H.; Podor, R.; Rapin, C.; Vilasi, M. Redox-Control Solubility of Chromium Oxide in Soda-Silicate Melts. *Journal of the American Ceramic Society* **2008**, 91 (11), 3571–3579. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02692.x>.
- (76) Farges, F.; Linnen, R. L.; Brown, G. E. Redox and Speciation of Tin in Hydrous Silicate Glasses: A Comparison with Nb, Ta, Mo and W. *The Canadian Mineralogist* **2006**, 44 (3), 795–810. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.44.3.795>.
- (77) Hujova, M. INFLUENCE OF FINING AGENTS ON GLASS MELTING: A REVIEW, PART 1. *Ceramics - Silikaty* **2017**, 119–126. <https://doi.org/10.13168/cs.2017.0006>.
- (78) Dejkena, M., John; Gomez, S. Fining Agents for Silicate Glasses. EP 2 535 320 A2, December 19, 2012.
- (79) Pereira, L.; Kloužek, J.; Vernerová, M.; Laplace, A.; Pigeonneau, F. Experimental and Numerical Investigations of an Oxygen Single-bubble Shrinkage in a Borosilicate Glass-forming Liquid Doped with Cerium Oxide. *J Am Ceram Soc* **2020**, 103 (12), 6736–6745. <https://doi.org/10.1111/jace.17398>.
- (80) Pereira, L.; Podda, O.; Fayard, B.; Laplace, A.; Pigeonneau, F. Experimental Study of Bubble Formation in a Glass-Forming Liquid Doped with Cerium Oxide. *Journal of the American Ceramic Society* **2020**, 103 (4), 2453–2462. <https://doi.org/10.1111/jace.16950>.
- (81) Kim, D.-S.; Dutton, B. C.; Hirma, P. R.; Pilon, L. Effect of Furnace Atmosphere on E-Glass Foaming. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2006**, 352 (50–51), 5287–5295. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.08.035>.
- (82) Beerkens, R.; Laimböck, P. Foaming of Glass Melts. In *Ceramic Engineering and Science Proceedings*; Kieffer, J., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2008; pp 41–58. <https://doi.org/10.1002/9780470294598.ch4>.
- (83) Dewals, B.; Geuzaine, C. Lecture 6, Diffusion Equation, 2022. https://people.montefiore.uliege.be/geuzaine/MATH0504/06_Green.pdf.
- (84) Cooper, R. F. The Mechanism of Oxidation of a Basaltic Glass: Chemical Diffusion of Network-Modifying Cations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1996**, 60 (17), 3253–3265.
- (85) Gin, S.; Taron, M.; Arena, H.; Delaye, J.-M. Effect of Structural Disorder Induced by External Irradiation with Heavy Ions on the Alteration of a Four Oxide Borosilicate Glass. *npj Mater Degrad* **2024**, 8 (1), 64. <https://doi.org/10.1038/s41529-024-00483-5>.
- (86) Behrens, H.; Stelling, J. Diffusion and Redox Reactions of Sulfur in Silicate Melts. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **2011**, 73 (1), 79–111. <https://doi.org/10.2138/rmg.2011.73.4>.
- (87) Claireaux, C.; Chopinet, M.-H.; Burov, E.; Montigaud, H.; Roskosz, M.; Toplis, M. J.; Gouillart, E. Influence of Temperature on Multicomponent Diffusion in Calcium and Sodium Aluminosilicate Melts. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2019**, 505, 170–180. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.09.046>.
- (88) Tomozawa, M.; Davis, K. M. Time Dependent Diffusion Coefficient of Water into Silica Glass at Low Temperatures. *Materials Science and Engineering: A* **1999**, 272 (1), 114–119. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00463-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00463-3).
- (89) Chave, T.; Frugier, P.; Ayrat, A.; Gin, S. Solid State Diffusion during Nuclear Glass Residual Alteration in Solution. *Journal of Nuclear Materials* **2007**, 362 (2–3), 466–473. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.01.095>.
- (90) Gin, S.; Guittonneau, C.; Godon, N.; Neff, D.; Rebiscoul, D.; Cabié, M.; Mostefaoui, S. Nuclear Glass Durability: New Insight into Alteration Layer Properties. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115 (38), 18696–18706. <https://doi.org/10.1021/jp205477q>.
- (91) Cochain, B. Cinétique et mécanismes d'oxydoréduction dans les silicates fondus Études expérimentales de verres nucléaires simplifiés et d'échantillons naturels.
- (92) Magnien, V.; Neuville, D. R.; Cormier, L.; Roux, J.; Hazemann, J.-L.; De Ligny, D.; Pascarelli, S.; Pinet, O.; Richet, P.; Vickridge, I. Kinetics and Mechanisms of Iron Redox

- Reactions in Silicate Melts: The Effects of Temperature and Alkali Cations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2008**, 72, 2157–2168. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.02.007>.
- (93) Magnien, V. ÉTUDE CINÉTIQUE DES RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION DANS LES SILICATES.
- (94) Claußen, O.; Gerlach, S.; Ru, C. Self-Diffusivity of Polyvalent Ions in Silicate Liquids. *Journal of Non Crystalline Solids* **1999**, 253, 76–83.
- (95) Oishi, Y.; Terai, R.; Ueda, H. OXYGEN DIFFUSION IN LIQUID SILICATES AND RELATION TO THEIR VISCOSITY.
- (96) Cooper, R. F. Redox Thermodynamics and Kinetics in Silicate Melts and Glasses. In *Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture*; Richet, P., Conradt, R., Takada, A., Dyon, J., Eds.; Wiley, 2021; pp 581–596. <https://doi.org/10.1002/9781118801017.ch5.6>.
- (97) Cook, G. B.; Cooper, R. F. Iron Concentration and the Physical Processes of Dynamic Oxidation in an Alkaline Earth Aluminosilicate Glass. *American Mineralogist* **2000**, 85 (3–4), 397–406. <https://doi.org/10.2138/am-2000-0401>.
- (98) Gruener, G.; Odier, P.; De Sousa Meneses, D.; Florian, P.; Richet, P. Bulk and Local Dynamics in Glass-Forming Liquids: A Viscosity, Electrical Conductivity, and NMR Study of Aluminosilicate Melts. *Phys. Rev. B* **2001**, 64 (2), 024206. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.024206>.
- (99) Magnien, V.; Neuville, D. R.; Cormier, L.; Roux, J.; Hazemann, J.-L.; Pinet, O.; Richet, P. Kinetics of Iron Redox Reactions in Silicate Liquids: A High-Temperature X-Ray Absorption and Raman Spectroscopy Study. *Journal of Nuclear Materials* **2006**, 352 (1), 190–195. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.02.053>.
- (100) Paul, A. Oxidation-Reduction Equilibrium in Glass. *Journal of Non Crystalline Solids* **1990**, 123, 354–362.
- (101) Le Losq, C.; Moretti, R.; Oppenheimer, C.; Baudet, F.; Neuville, D. R. In Situ XANES Study of the Influence of Varying Temperature and Oxygen Fugacity on Iron Oxidation State and Coordination in a Phonolitic Melt. *Contrib Mineral Petrol* **2020**, 175 (7), 64. <https://doi.org/10.1007/s00410-020-01701-4>.
- (102) Schreiber, H. D.; Lauer, H. V.; Thanyasiri, T. The Redox State of Cerium in Basaltic Magmas: An Experimental Study of Iron-Cerium Interactions in Silicate Melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1980**, 44 (10), 1599–1612. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90120-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90120-9).
- (103) Hubert, M.; Faber, A. J.; Sesigur, H.; Akmaz, F.; Kahl, S.-R.; Alejandro, E.; Maehara, T. Impact of Redox in Industrial Glass Melting and Importance of Redox Control. In *Ceramic Engineering and Science Proceedings*; Sundaram, S. K., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2017; pp 113–128. <https://doi.org/10.1002/9781119417507.ch11>.
- (104) Herrmann, A.; Othman, H. A.; Assadi, A. A.; Tiegel, M.; Kuhn, S.; Rüssel, C. Spectroscopic Properties of Cerium-Doped Aluminosilicate Glasses. *Opt. Mater. Express, OME* **2015**, 5 (4), 720–732. <https://doi.org/10.1364/OME.5.000720>.
- (105) Burnham, A. D.; Berry, A. J. An Experimental Study of Trace Element Partitioning between Zircon and Melt as a Function of Oxygen Fugacity. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2012**, 95, 196–212. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.07.034>.
- (106) Mallmann, G.; Burnham, A. D.; Fonseca, R. O. C. Mineral-Melt Partitioning of Redox-Sensitive Elements. In *Magma Redox Geochemistry*; American Geophysical Union (AGU), 2021; pp 345–367. <https://doi.org/10.1002/9781119473206.ch17>.
- (107) Smythe, D. J.; Brennan, J. M. Cerium Oxidation State in Silicate Melts: Combined f O₂, Temperature and Compositional Effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2015**, 170, 173–187. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.07.016>.
- (108) Duffy, J. A. *Optical Basicity: A Practical Acid-Base Theory for Oxides and Oxyanions*. ACS Publications. <https://doi.org/10.1021/ed073p1138>.
- (109) Liang, Z. H.; Cooper, A. R. Ruby Glass Produced in a Pt-Au Crucible. *Journal of the*

- American Ceramic Society* **1985**, 68 (9), C-221-C-221. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb15789.x>.
- (110) Pellerin, N.; Blondeau, J.-P.; Noui, S.; Allix, M.; Ory, S.; Veron, O.; De Sousa Meneses, D.; Massiot, D. Control of Selective Silicate Glass Coloration by Gold Metallic Nanoparticles: Structural Investigation, Growth Mechanisms, and Plasmon Resonance Modelization. *Gold Bull* **2013**, 46 (4), 243–255. <https://doi.org/10.1007/s13404-013-0121-x>.
- (111) Donatini, A.; Georges, P.; Fevre, T.; Cormier, L.; Neuville, D. R. Investigating Cerium Redox Changes between Aluminosilicate Glass and Melt: A Multispectroscopic Approach. *The Journal of Chemical Physics* **2024**, 160, 124503.
- (112) Le Losq, C.; Tarrago, M.; Blanc, W.; Georges, P.; Hennet, L.; Zanghi, D.; Lelong, G.; Pannefieu, S.; Neuville, D. R. Méthodes d'analyse des verres. *Matériaux & Techniques* **2022**, 110 (4), 403. <https://doi.org/10.1051/mattech/2022041>.
- (113) Costa, A. Viscosity of High Crystal Content Melts: Dependence on Solid Fraction. *Geophysical Research Letters* **2005**, 32 (22). <https://doi.org/10.1029/2005GL024303>.
- (114) Lejeune, A.; Richet, P. Rheology of Crystal-bearing Silicate Melts: An Experimental Study at High Viscosities. *J. Geophys. Res.* **1995**, 100 (B3), 4215–4229. <https://doi.org/10.1029/94JB02985>.
- (115) Corumluoglu, O.; Guadagnino, E. Determination of Ferrous Iron and Total Iron in Glass by a Colorimetric Method. Report of ICG/TC2, 'Chemical Durability and Analysis.' *Glass Technology* **1999**, 40 (1), 24–28.
- (116) Vercamer, V.; Lelong, G.; Hijiya, H.; Kondo, Y.; Galois, L.; Calas, G. Diluted Fe 3+ in Silicate Glasses: Structural Effects of Fe-Redox State and Matrix Composition. An Optical Absorption and X-Band/Q-Band EPR Study. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2015**, 428, 138–145. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.08.010>.
- (117) *Optical Absorption Microspectroscopy (μ -OAS) Based on Schwarzschild-Type Cassegrain Optics - Mathieu Chassé, Gérald Lelong, Peter van Nijnatten, Ivo Schoofs, Jürgen de Wolf, Laurence Galois, Georges Calas, 2015.* <https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1366/14-07628> (accessed 2024-09-19).
- (118) Aramendia, J.; Poblacion, I.; Huidobro, J.; Coloma, L.; Garcia-Florentino, C.; Arana, G.; Castro, K.; Madariaga, J. M. Can Raman Spectroscopy Determine the Presence of Ionic Compounds? The Use of Water Molecules as a Indirect Identification Parameter; EPSC2022-1046; Copernicus Meetings, 2022. <https://doi.org/10.5194/epsc2022-1046>.
- (119) Czernuszewicz, R. S.; Spiro, T. G. IR, Raman, and Resonance Raman Spectroscopy. In *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy, Volume I*; Solomon, E. I., Lever, A. B. P., Eds.; Wiley, 2006; pp 368–379.
- (120) González-Jiménez, M.; Barnard, T.; Russell, B. A.; Tukachev, N. V.; Javornik, U.; Hayes, L.-A.; Farrell, A. J.; Guinane, S.; Senn, H. M.; Smith, A. J.; Wilding, M.; Mali, G.; Nakano, M.; Miyazaki, Y.; McMillan, P.; Sossio, G. C.; Wynne, K. Understanding the Emergence of the Boson Peak in Molecular Glasses. *Nat Commun* **2023**, 14 (1), 215. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-35878-6>.
- (121) Kabeya, M.; Mori, T.; Fujii, Y.; Koreeda, A.; Lee, B. W.; Ko, J.-H.; Kojima, S. Boson Peak Dynamics of Glassy Glucose Studied by Integrated Terahertz-Band Spectroscopy. *Phys. Rev. B* **2016**, 94 (22), 224204. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.224204>.
- (122) Terao, W.; Mori, T.; Fujii, Y.; Koreeda, A.; Kabeya, M.; Kojima, S. Boson Peak Dynamics of Natural Polymer Starch Investigated by Terahertz Time-Domain Spectroscopy and Low-Frequency Raman Scattering. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2018**, 192, 446–450. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.11.051>.
- (123) Simon, G.; Hehlen, B.; Vacher, R.; Courtens, E. Nature of the Hyper-Raman Active Vibrations of Lithium Borate Glasses. *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, 20 (15), 155103. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/15/155103>.
- (124) Rufflé, B.; Foret, M.; Hehlen, B. Low-Frequency Vibrational Spectroscopy of Glasses. arXiv January 11, 2021. <http://arxiv.org/abs/2101.03782> (accessed 2024-04-30).

- (125) Hehlen, B.; Courtens, E.; Vacher, R.; Yamanaka, A.; Kataoka, M.; Inoue, K. Hyper-Raman Scattering Observation of the Boson Peak in Vitreous Silica. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84* (23), 5355–5358. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.5355>.
- (126) Farrell, A. J.; González-Jiménez, M.; Tukachev, N. V.; Turton, D. A.; Russell, B. A.; Senn, H. M.; Wynne, K. Characterisation of the Boson Peak from the Glass into the Liquid.
- (127) Galeener, F. L. Planar Rings in Glasses. *Solid State Communications* **1982**, *44* (7), 1037–1040. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(82\)90329-5](https://doi.org/10.1016/0038-1098(82)90329-5).
- (128) McMillan, P. Structural Studies of Silicate Glasses and Melts-Applications and Limitations of Raman Spectroscopy. *American Mineralogist* **1984**, *69*, 622–644.
- (129) Le Losq, C.; Neuville, D. R.; Florian, P.; Henderson, G. S.; Massiot, D. The Role of Al³⁺ on Rheology and Structural Changes in Sodium Silicate and Aluminosilicate Glasses and Melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2014**, *126*, 495–517. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.11.010>.
- (130) Kalampounias, A. G.; Yannopoulos, S. N.; Papatheodorou, G. N. Temperature-Induced Structural Changes in Glassy, Supercooled, and Molten Silica from 77 to 2150 K. *The Journal of Chemical Physics* **2006**, *124* (1), 014504. <https://doi.org/10.1063/1.2136878>.
- (131) Spiekermann, G.; Steele-MacInnis, M.; Schmidt, C.; Jahn, S. Vibrational Mode Frequencies of Silica Species in SiO₂-H₂O Liquids and Glasses from *Ab Initio* Molecular Dynamics. *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *136* (15), 154501. <https://doi.org/10.1063/1.3703667>.
- (132) Sen, P. N.; Thorpe, M. F. Phonons in A X 2 Glasses: From Molecular to Band-like Modes. *Phys. Rev. B* **1977**, *15* (8), 4030–4038. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.15.4030>.
- (133) Seifert, F.; Mysen, B. O.; Virgo, D. Three-Dimensional Network Structure of Quenched Melts (Glass) in the Systems SiO₂-NaAlO₂, SiO₂-CaAl₂O₃ and SiO₂-MgAl₂O₃. *American Mineralogist* **1982**, *67*, 696–717.
- (134) Mysen, B. O.; Virgo, D. Structure and Properties of Silicate Glasses and Melts; Theories and Experiment. In *Advanced Mineralogy: Volume 1 Composition, Structure, and Properties of Mineral Matter: Concepts, Results, and Problems*; Marfunin, A. S., Ed.; Springer: Berlin, Heidelberg, 1994; pp 238–254. https://doi.org/10.1007/978-3-642-78523-8_14.
- (135) Clark, T. M.; Grandinetti, P. J.; Florian, P.; Stebbins, J. F. Correlated Structural Distributions in Silica Glass. *Phys. Rev. B* **2004**, *70* (6), 064202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.064202>.
- (136) Le Losq, C.; Neuville, D. R. Effect of the Na/K Mixing on the Structure and the Rheology of Tectosilicate Silica-Rich Melts. *Chemical Geology* **2013**, *346*, 57–71. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.09.009>.
- (137) Sreenivasan, H.; Kinnunen, P.; Adesanya, E.; Patanen, M.; Kantola, A. M.; Telkki, V.-V.; Huttula, M.; Cao, W.; Provis, J. L.; Illikainen, M. Field Strength of Network-Modifying Cation Dictates the Structure of (Na-Mg) Aluminosilicate Glasses. *Frontiers in Materials* **2020**, *7*, 267. <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00267>.
- (138) Pannefieu, S.; Le Losq, C.; Florian, P.; Moretti, R. Effect of the Na/Mg Mixing on the Structure and Properties of Aluminosilicate Melts. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2024**, *637*, 123056. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2024.123056>.
- (139) Wojdyr, M. Fityk: A General-Purpose Peak Fitting Program. *J Appl Cryst* **2010**, *43* (5), 1126–1128. <https://doi.org/10.1107/S0021889810030499>.
- (140) Cicconi, M. R.; Lu, Z.; Uesbeck, T.; van Wüllen, L.; Brauer, D. S.; de Ligny, D. Influence of Vanadium on Optical and Mechanical Properties of Aluminosilicate Glasses. *Front. Mater.* **2020**, *7*, 161. <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00161>.
- (141) Clark, R. J. H.; Dines, T. J. Resonance Raman Spectroscopy, and Its Application to Inorganic Chemistry. New Analytical Methods (27). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25* (2), 131–158. <https://doi.org/10.1002/anie.198601311>.
- (142) Czernuszewicz, R. S.; Zaczek, M. B. Resonance Raman Spectroscopy. In

- Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*; Scott, R. A., Ed.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2011; p eibc0303.
<https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc0303>.
- (143) Long, D. A. *Raman Spectroscopy*; McGraw-Hill: New York, 1977.
- (144) Mysen, B. O.; Virgo, D.; Seifert, F. A. The Structure of Silicate Melts: Implications for Chemical and Physical Properties of Natural Magma. *Rev. Geophys.* **1982**, *20* (3), 353.
<https://doi.org/10.1029/RG020i003p00353>.
- (145) Cochain, B.; Neuville, D. R.; Henderson, G. S.; Pinet, O.; Richet, P. Determination of Iron Redox Ratio in Borosilicate Glasses and Melts from Raman Spectra; France, 2008.
- (146) Newville, M. Larch: An Analysis Package for XAFS and Related Spectroscopies. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2013**, *430*, 012007. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/430/1/012007>.
- (147) Newville, M. Fundamentals of XAFS. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **2014**, *78* (1), 33–74. <https://doi.org/10.2138/rmg.2014.78.2>.
- (148) Baudelet, F.; Kong, Q.; Nataf, L.; Cafun, J. D.; Congeduti, A.; Monza, A.; Chagnot, S.; Itié, J. P. ODE: A New Beam Line for High-Pressure XAS and XMCD Studies at SOLEIL. *High Pressure Research* **2011**, *31* (1), 136–139.
<https://doi.org/10.1080/08957959.2010.532794>.
- (149) Vantelon, D.; Trcera, N.; Roy, D.; Moreno, T.; Mailly, D.; Guilet, S.; Metchalkov, E.; Delmotte, F.; Lassalle, B.; Lagarde, P.; Flank, A.-M. The LUCIA Beamline at SOLEIL. *J Synchrotron Rad* **2016**, *23* (2), 635–640. <https://doi.org/10.1107/S1600577516000746>.
- (150) La Fontaine, C.; Belin, S.; Barthe, L.; Roudenko, O.; Briois, V. ROCK: A Beamline Tailored for Catalysis and Energy-Related Materials from Ms Time Resolution to Mm Spatial Resolution. *Synchrotron Radiation News* **2020**, *33* (1), 20–25.
<https://doi.org/10.1080/08940886.2020.1701372>.
- (151) Fonda, E.; Rochet, A.; Ribbens, M.; Barthe, L.; Belin, S.; Briois, V. The SAMBA Quick-EXAFS Monochromator: XAS with Edge Jumping. *J Synchrotron Rad* **2012**, *19* (3), 417–424. <https://doi.org/10.1107/S0909049512009703>.
- (152) Briois, V.; Fonda, E.; Belin, S.; Barthe, L.; La Fontaine, C.; Langlois, F.; Ribbens, M.; Villain, F. SAMBA: The 4–40 keV X-Ray Absorption Spectroscopy Beamline at SOLEIL. In *UVX 2010 - 10e Colloque sur les Sources Cohérentes et Incohérentes UV, VUV et X; Applications et Développements Récents*; EDP Sciences: Ile de Porquerolles, France, 2011; pp 41–47. <https://doi.org/10.1051/uvx/2011006>.
- (153) *DIFFABS | French national synchrotron facility*. <https://www.synchrotron-soleil.fr/en/beamlines/diffabs> (accessed 2024-05-17).
- (154) Hazemann, J.-L.; Proux, O.; Nassif, V.; Palancher, H.; Lahera, E.; Da Silva, C.; Braillard, A.; Testemale, D.; Diot, M.-A.; Alliot, I.; Del Net, W.; Manceau, A.; Gélébart, F.; Morand, M.; Dermigny, Q.; Shukla, A. High-Resolution Spectroscopy on an X-Ray Absorption Beamline. *J Synchrotron Rad* **2009**, *16* (2), 283–292.
<https://doi.org/10.1107/S0909049508043768>.
- (155) Thompson, A. C.; Atwood, D.; Gullikson, E.; Howells, M.; Kwang-Je, K.; Kirz, J.; Kortright, J.; Lindau, I.; Yanwei, L.; Pianetta, P.; Robinson, A.; Scofield, J.; Underwood, J.; Gwyn, W.; Winick, H. *X-Ray Data Booklet*; Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, 2001.
- (156) Bianconi, A.; Marcelli, A.; Dexpert, H.; Karnatak, R.; Kotani, A.; Jo, T.; Petiau, J. Specific Intermediate-Valence State of Insulating 4f Compounds Detected by L 3 x-Ray Absorption. *Phys. Rev. B* **1987**, *35* (2), 806–812. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.35.806>.
- (157) Dey, S.; Dhal, G. C. Cerium Catalysts Applications in Carbon Monoxide Oxidations. *Materials Science for Energy Technologies* **2020**, *3*, 6–24.
<https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.09.003>.
- (158) Kuzmin, A.; Purans, J.; Dalba, G.; Fornasini, P.; Rocca, F. A High-Temperature x-Ray Absorption Spectroscopy Study Of. *J. Phys.: Condens. Matter* **1996**, *8* (46), 9083–9102.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/8/46/013>.

- (159) Wilke, M.; Farges, F.; Petit, P.-E.; Brown, G. E.; Martin, F. Oxidation State and Coordination of Fe in Minerals: An Fe K-XANES Spectroscopic Study. *American Mineralogist* **2001**, *86* (5–6), 714–730. <https://doi.org/10.2138/am-2001-5-612>.
- (160) Alderman, O. L. G.; Wilding, M. C.; Tamalonis, A.; Sendelbach, S.; Heald, S. M.; Benmore, C. J.; Johnson, C. E.; Johnson, J. A.; Hah, H.-Y.; Weber, J. K. R. Iron K-Edge X-Ray Absorption near-Edge Structure Spectroscopy of Aerodynamically Levitated Silicate Melts and Glasses. *Chemical Geology* **2017**, *453* (C). <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.01.020>.
- (161) Giuli, G.; Paris, E.; Hess, K.-U.; Dingwell, D. B.; Cicconi, M. R.; Eeckhout, S. G.; Fehr, K. T.; Valenti, P. XAS Determination of the Fe Local Environment and Oxidation State in Phonolite Glasses. *American Mineralogist* **2011**, *96* (4), 631–636. <https://doi.org/10.2138/am.2011.3464>.
- (162) Giuli, G.; Paris, E.; Pratesi, G.; Koeberl, C.; Cipriani, C. Iron Oxidation State in the Fe-rich Layer and Silica Matrix of Libyan Desert Glass: A High-resolution XANES Study. *Meteorit & Planetary Scien* **2003**, *38* (8), 1181–1186. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2003.tb00306.x>.
- (163) Farges, F.; Lefrère, Y.; Rossano, S.; Berthereau, A.; Calas, G.; Brown, G. E. The Effect of Redox State on the Local Structural Environment of Iron in Silicate Glasses: A Combined XAFS Spectroscopy, Molecular Dynamics, and Bond Valence Study. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2004**, *344* (3), 176–188. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.07.050>.
- (164) Berry, A. J.; O'Neill, H. St. C.; Jayasuriya, K. D.; Campbell, S. J.; Foran, G. J. XANES Calibrations for the Oxidation State of Iron in a Silicate Glass. *American Mineralogist* **2003**, *88* (7), 967–977. <https://doi.org/10.2138/am-2003-0704>.
- (165) Berry, A. J.; Stewart, G. A.; O'Neill, H. St. C.; Mallmann, G.; Mosselmans, J. F. W. A Re-Assessment of the Oxidation State of Iron in MORB Glasses. *Earth and Planetary Science Letters* **2018**, *483*, 114–123. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.11.032>.
- (166) Cicconi, M. R.; Giuli, G.; Ertel-Ingrisch, W.; Paris, E.; Dingwell, D. B. The Effect of the [Na/(Na+K)] Ratio on Fe Speciation in Phonolitic Glasses. *American Mineralogist* **2015**, *100* (7), 1610–1619. <https://doi.org/10.2138/am-2015-5155>.
- (167) Giuli, G.; Paris, E.; Mungall, J.; Romano, C.; Dingwell, D. V Oxidation State and Coordination Number in Silicate Glasses by XAS. *American Mineralogist* **2004**, *89* (11–12), 1640–1646. <https://doi.org/10.2138/am-2004-11-1208>.
- (168) Chaurand, P.; Rose, J.; Briois, V.; Salome, M.; Proux, O.; Nassif, V.; Olivi, L.; Susini, J.; Hazemann, J.-L.; Bottero, J.-Y. New Methodological Approach for the Vanadium K-Edge X-Ray Absorption Near-Edge Structure Interpretation: Application to the Speciation of Vanadium in Oxide Phases from Steel Slag. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111* (19), 5101–5110. <https://doi.org/10.1021/jp063186i>.
- (169) McKeown, D. A.; Muller, I. S.; Matlack, K. S.; Pegg, I. L. X-Ray Absorption Studies of Vanadium Valence and Local Environment in Borosilicate Waste Glasses Using Vanadium Sulfide, Silicate, and Oxide Standards. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2002**, *298* (2–3), 160–175. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)00945-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)00945-6).
- (170) Benzi, F.; Paris, E.; Della Longa, S.; Mugoni, C.; Siligardi, C.; Giuli, G. V K-Edge XANES Full Multiple Scattering Study of V-Bearing Phosphate Glasses. In *Synchrotron Radiation Science and Applications*; Di Cicco, A., Giuli, G., Trapananti, A., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2021; pp 219–231. https://doi.org/10.1007/978-3-030-72005-6_17.
- (171) Kavner, A.; Walker, D.; Sutton, S.; Newville, M. Externally-Driven Charge Transfer in Silicates at High Pressure and Temperature: A XANES Study. *Earth and Planetary Science Letters* **2007**, *256* (3–4), 314–327. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.12.020>.
- (172) Lerner, A. H.; Muth, M. J.; Wallace, P. J.; Lanzirrotti, A.; Newville, M.; Gaetani, G. A.; Chowdhury, P.; Dasgupta, R. Improving the Reliability of Fe- and S-XANES

- Measurements in Silicate Glasses: Correcting Beam Damage and Identifying Fe-Oxide Nanolites in Hydrous and Anhydrous Melt Inclusions. *Chemical Geology* **2021**, 586, 120610. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120610>.
- (173) Gueriau, P.; Mocuta, C.; Bertrand, L. Cerium Anomaly at Microscale in Fossils. *Anal. Chem.* **2015**, 87 (17), 8827–8836. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b01820>.
- (174) Zabilska, A.; Clark, A. H.; Ferri, D.; Nachtegaal, M.; Kröcher, O.; Safonova, O. V. Beware of Beam Damage under Reaction Conditions: X-Ray Induced Photochemical Reduction of Supported VO_x Catalysts during *in Situ* XAS Experiments. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, 24 (36), 21916–21926. <https://doi.org/10.1039/D2CP02721F>.
- (175) Logan, S. R. Does a Photochemical Reaction Have a Reaction Order? *J. Chem. Educ.* **1997**, 74 (11), 1303. <https://doi.org/10.1021/ed074p1303>.
- (176) Neuville, D. R.; Mysen, B. O. Role of Aluminium in the Silicate Network: In Situ, High-Temperature Study of Glasses and Melts on the Join SiO₂-NaAlO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1996**, 60 (10), 1727–1737.
- (177) Donatini, A.; Pereira, L.; Dingwell, D. B.; Hess, K.; Müller, D.; Cormier, L.; Neuville, D. R. Influence of Cerium Addition and Redox State on Silicate Structure and Viscosity. *J Am Ceram Soc.* **2024**, jace.20113. <https://doi.org/10.1111/jace.20113>.
- (178) Rygel, J. L.; Chen, Y.; Pantano, C. G.; Shibata, T.; Du, J.; Kokou, L.; Woodman, R.; Belcher, J. Local Structure of Cerium in Aluminophosphate and Silicophosphate Glasses. *Journal of the American Ceramic Society* **2011**, 94 (8), 2442–2451. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04596.x>.
- (179) Zaman, M. M.; Antao, S. M. Crystal Structure Refinements of Four Monazite Samples from Different Localities. *Minerals* **2020**, 10 (11), 1028. <https://doi.org/10.3390/min10111028>.
- (180) Schreiber, H. D. Redox Processes in Glass-Forming Melts. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1986**, 84 (1–3), 129–141. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(86\)90770-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(86)90770-2).
- (181) Teng, L.; Jiang, Y.; Zhang, W.; Wei, R.; Guo, H. Highly Transparent Cerium Doped Glasses with Full-band UV-shielding Capacity. *J Am Ceram Soc* **2020**, 103 (5), 3249–3256. <https://doi.org/10.1111/jace.17020>.
- (182) Jiang, Y.; Wang, L.; Zhang, W.; Teng, L.; Hu, F.; Guo, H. Dual-Valence Ce Doped UV-Shielding Glasses with High Transparency and Stability. *Ceramics International* **2020**, 46 (10), 16032–16037. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.153>.
- (183) Vercamer, V. Spectroscopic and Structural Properties of Iron in Silicate Glasses. *Thesis* **2016**, 100.
- (184) Brandily-Anne, M.-L.; Lumeau, J.; Glebova, L.; Glebov, L. B. Specific Absorption Spectra of Cerium in Multicomponent Silicate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2010**, 356 (44), 2337–2343. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.02.020>.
- (185) Jetschke, S.; Unger, S.; Schwuchow, A.; Leich, M.; Jäger, M. Role of Ce in Yb/Al Laser Fibers: Prevention of Photodarkening and Thermal Effects. *Opt. Express* **2016**, 24 (12), 13009. <https://doi.org/10.1364/OE.24.013009>.
- (186) Engholm, M.; Jelger, P.; Laurell, F.; Norin, L. Improved Photodarkening Resistivity in Ytterbium-Doped Fiber Lasers by Cerium Codoping. *Opt. Lett.* **2009**, 34 (8), 1285. <https://doi.org/10.1364/OL.34.001285>.
- (187) Liu, X.; Liu, C.; Chen, G.; Li, H. Influence of Cerium Ions on Thermal Bleaching of Photo-Darkened Ytterbium-Doped Fibers. *Front. Optoelectron.* **2018**, 11 (4), 394–399. <https://doi.org/10.1007/s12200-018-0832-y>.
- (188) Cook, G. B.; Cooper, R. F.; Wu, T. Chemical Diffusion and Crystalline Nucleation during Oxidation of Ferrous Iron-Bearing Magnesium Aluminosilicate Glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1990**, 120 (1), 207–222. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)90205-Z](https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90205-Z).
- (189) Trcera, N.; Rossano, S.; Tarrida, M. Structural Study of Mg-Bearing Sodosilicate Glasses by Raman Spectroscopy: Structure of Mg-Bearing Glasses. *J. Raman Spectrosc.* **2011**, 42 (4), 765–772. <https://doi.org/10.1002/jrs.2763>.

- (190) Ellison, A. J. G.; Hess, P. C. Vibrational Spectra of High-Silica Glasses of the System K₂O-SiO₂-La₂O₃. *Journal of Non Crystalline Solids* **1991**, *127*, 247–258.
- (191) Schaller, T.; Stebbins, J. F.; Wilding, M. C. Cation Clustering and Formation of Free Oxide Ions in Sodium and Potassium Lanthanum Silicate Glasses: Nuclear Magnetic Resonance and Raman Spectroscopic Findings. *Journal of Non Crystalline Solids* **1999**, *243*, 146–157.
- (192) Ellison, A. J. G.; Hess, P. C. Lanthanides in Silicate Glasses: A Vibrational Spectroscopic Study. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **1990**, *95* (B10), 15717–15726. <https://doi.org/10.1029/JB095iB10p15717>.
- (193) Ishii, Y.; Arai, K.; Namikawa, H.; Tanaka, M.; Negishi, A.; Handa, T. Preparation of Cerium-Activated Silica Glasses: Phosphorus and Aluminum Codoping Effects on Absorption and Fluorescence Properties. *J American Ceramic Society* **1987**, *70* (2), 72–77. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb04932.x>.
- (194) Arai, K.; Namikawa, H.; Kumata, K.; Honda, T.; Ishii, Y.; Handa, T. Aluminum or Phosphorus Co-doping Effects on the Fluorescence and Structural Properties of Neodymium-doped Silica Glass. *Journal of Applied Physics* **1986**, *59* (10), 3430–3436. <https://doi.org/10.1063/1.336810>.
- (195) Kiritchenko, N. V.; Kotov, L. V.; Melkumov, M. A.; Likhachev, M. E.; Bubnov, M. M.; Yashkov, M. V.; Laptev, A. Y.; Guryanov, A. N. Effect of Ytterbium Co-Doping on Erbium Clustering in Silica-Doped Glass. *Laser Phys.* **2015**, *25* (2), 025102. <https://doi.org/10.1088/1054-660X/25/2/025102>.
- (196) Qi, J.; Liu, C.; Zhang, C.; Jiang, M. Effect of Ce₂O₃ on Structure, Viscosity, and Crystalline Phase of CaO-Al₂O₃-Li₂O-Ce₂O₃ Slags. *Metall Mater Trans B* **2017**, *48* (1), 11–16. <https://doi.org/10.1007/s11663-016-0850-3>.
- (197) Shimizu, F.; Tokunaga, H.; Saito, N.; Nakashima, K. Viscosity and Surface Tension Measurements of RE₂O₃-MgO-SiO₂ (RE=Y, Gd, Nd and La) Melts. *ISIJ International* **2006**, *46* (3), 388–393. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.46.388>.
- (198) Aboelwafa, M. A.; Meikhaïl, M. S.; Oraby, A. H.; Abdelghany, A. M. Influence of Cerium Oxide on the Structural Aspects of Soda-Lime Aluminosilicate Glasses Synthesized by Sol-Gel Route. *Materials Chemistry and Physics* **2023**, *305*, 127930. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127930>.
- (199) Chevrel, M. O.; Giordano, D.; Potuzak, M.; Courtial, P.; Dingwell, D. B. Physical Properties of CaAl₂Si₂O₈-CaMgSi₂O₆-FeO-Fe₂O₃ Melts: Analogues for Extra-Terrestrial Basalt. *Chemical Geology* **2013**, *346*, 93–105. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.09.004>.
- (200) Dingwell, B.; Virgo, D. Viscosities of Melts in the Na₂O-FeO-Felton-SiO₂ System and Factors ~on~oiling Relative Viscosities of Fully Polymerized Silicate Melts.
- (201) Dingwell, D.; Virgo, D. The Effect of Oxidation State on the Viscosity of Melts in the System Na₂O-FeO-Fe₂O₃-SiO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1987**, *51*, 195–205.
- (202) Scherer, G. W. Use of the Adam-Gibbs Equation in the Analysis of Structural Relaxation. *Journal of the American Ceramic Society* **1984**, *67* (7), 504–511. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1984.tb19643.x>.
- (203) Gottsmann, J.; Giordano, D.; Dingwell, D. B. Predicting Shear Viscosity during Volcanic Processes at the Glass Transition: A Calorimetric Calibration. *Earth and Planetary Science Letters* **2002**, *198* (3–4), 417–427. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(02\)00522-8](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(02)00522-8).
- (204) Le Losq, C.; Cicconi, M. R.; Neuville, D. R. Iron in Silicate Glasses and Melts. In *Magma Redox Geochemistry*; American Geophysical Union (AGU), 2021; pp 233–253. <https://doi.org/10.1002/9781119473206.ch12>.
- (205) Cicconi, M. R.; Veber, A.; Neuville, D.; Baudalet, F.; De Ligny, D. Cerium Speciation in Silicate Glasses: Structure-Property Relationships. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2021**, *563*, 120785. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120785>.
- (206) Taran, M.; Rossman, G. Optical Spectroscopic Study of Tuhualite and a Re-

- Examination of the Beryl, Cordierite, and Osumilite Spectra. *American Mineralogist* **2001**, 86, 973–980. <https://doi.org/10.2138/am-2001-8-903>.
- (207) Weigel, C.; Cormier, L.; Calas, G.; Galois, L.; Bowron, D. T. Nature and Distribution of Iron Sites in a Sodium Silicate Glass Investigated by Neutron Diffraction and EPSR Simulation. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2008**, 354 (52–54), 5378–5385. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.09.030>.
- (208) Galois, L.; Calas, G. The Unique Speciation of Iron in Calc-Alkaline Obsidians. *Chemical Geology* **2021**, 559, 119925. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119925>.
- (209) Sack, R. O.; Carmichael, I. S. E.; Rivers, M.; Ghiorso, M. S. Ferric-Ferrous Equilibria in Natural Silicate Liquids at 1 Bar. *Contr. Mineral. and Petrol.* **1981**, 75 (4), 369–376. <https://doi.org/10.1007/BF00374720>.
- (210) Wang, Z.; Cooney, T. F.; Sharma, S. K. In Situ Structural Investigation of Iron-Containing Silicate Liquids and Glasses. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1995**, 59 (8), 1571–1577. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00063-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00063-6).
- (211) Cabaret, D.; Brouder, C. Origin of the Pre-Edge Structure at the Al K -Edge: The Role of Atomic Vibrations. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2009**, 190, 012003. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/190/1/012003>.
- (212) Nemausat, R.; Gervais, C.; Brouder, C.; Trcera, N.; Bordage, A.; Coelho-Diogo, C.; Florian, P.; Rakhmatullin, A.; Errea, I.; Paulatto, L.; Lazzeri, M.; Cabaret, D. Temperature Dependence of X-Ray Absorption and Nuclear Magnetic Resonance Spectra: Probing Quantum Vibrations of Light Elements in Oxides. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19 (8), 6246–6256. <https://doi.org/10.1039/C6CP08393E>.
- (213) Wilke, M.; Farges, F.; Partzsch, G. M.; Schmidt, C.; Behrens, H. Speciation of Fe in Silicate Glasses and Melts by In-Situ XANES Spectroscopy. *American Mineralogist* **2007**, 92 (1), 44–56. <https://doi.org/10.2138/am.2007.1976>.
- (214) Farges, F.; Brown, G. E.; Calas, G.; Galois, L.; Waychunas, G. A. Structural Transformation in Ni-bearing Na₂Si₂O₅ Glass and Melt. *Geophysical Research Letters* **1994**, 21 (18), 1931–1934. <https://doi.org/10.1029/94GL01079>.
- (215) Uchida, H.; Downs, R. T.; Thompson, R. M. Reinvestigation of Eakerite, Ca₂SnAl₂Si₆O₁₈(OH)₂·2H₂O: H-Atom Positions by Single-Crystal X-Ray Diffraction and Correlation with Raman Spectroscopic Data. *Acta Cryst E* **2007**, 63 (2), i47–i49. <https://doi.org/10.1107/S1600536807002000>.
- (216) Kossiakoff, A. A.; Leavens, P. B. AM61_956.Pdf. *American Mineralogist* **1976**, 61, 956–962.
- (217) Lanzirotti, A.; Sutton, S.; Newville, M.; Head, E. Radiation-Induced Changes in Vanadium Speciation in Basaltic Glasses: Implications for Oxybarometry Measurements Using Vanadium K -Edge X-Ray Absorption Spectroscopy. *American Mineralogist* **2022**, 107 (4), 729–738. <https://doi.org/10.2138/am-2021-7933>.
- (218) McKeown, D. A.; Muller, I. S.; Gan, H.; Feng, Z.; Viragh, C.; Pegg, I. L. Vanadium and Chromium Redox Behavior in Borosilicate Nuclear Waste Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2011**, 357 (14), 2735–2743. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.12.063>.
- (219) *Synchrotron Radiation Science and Applications: Proceedings of the 2019 Meeting of the Italian Synchrotron Radiation Society—Dedicated to Carlo Lamberti*; Di Cicco, A., Giuli, G., Trapananti, A., Eds.; Springer Proceedings in Physics; Springer International Publishing: Cham, 2021; Vol. 220. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-72005-6>.
- (220) Leister, M.; Ehrt, D. Redox States and Coordination of Vanadium in Sodium Silicates Melted at High Temperatures. **1999**, 40 (6).
- (221) Ehrt, D.; Leister, M.; Matthai, A.; Rüssel, C.; Breitbarth, F. *Determination of the Redox States of Vanadium Glasses and Melts by Different Methods*; Fundamentals of glass science and technology; 1997.
- (222) Weyl, W. A.; Pincus, A. G.; Badger, A. E. Vanadium as a Glass Colorant. *J American*

- Ceramic Society* **1939**, 22 (1–12), 374–377. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1939.tb19483.x>.
- (223) Vijayakumar, M.; Burton, S. D.; Huang, C.; Li, L.; Yang, Z.; Graff, G. L.; Liu, J.; Hu, J.; Skyllas-Kazacos, M. Nuclear Magnetic Resonance Studies on Vanadium(IV) Electrolyte Solutions for Vanadium Redox Flow Battery. *Journal of Power Sources* **2010**, 195 (22), 7709–7717. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.05.008>.
- (224) Shvets, P.; Dikaya, O.; Maksimova, K.; Goikhman, A. A Review of Raman Spectroscopy of Vanadium Oxides. *J Raman Spectroscopy* **2019**, 50 (8), 1226–1244. <https://doi.org/10.1002/jrs.5616>.
- (225) Moisii, C.; Curran, M. D.; van de Burgt, L. J.; Stiegman, A. E. Raman Spectroscopy of Discrete Silica Supported Vanadium Oxide: Assignment of Fundamental Stretching Modes. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15 (34), 3519. <https://doi.org/10.1039/b505661f>.
- (226) Attos, O.; Massot, M.; Balkanski, M.; Haro-Poniatowski, E.; Asomoza, M. Structure of Borovandate Glasses Studied by Raman Spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1997**, 210 (2–3), 163–170. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(96\)00596-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(96)00596-0).
- (227) Saini, R.; Neuville, D. R.; Youngman, R. E.; Goel, A. Deciphering the Structural Origins of High Sulfur Solubility in Vanadium-Containing Borosilicate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2023**, 619, 122554. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122554>.
- (228) Manara, D.; Grandjean, A.; Pinet, O.; Dussossoy, J. L.; Neuville, D. R. Sulfur Behavior in Silicate Glasses and Melts: Implications for Sulfate Incorporation in Nuclear Waste Glasses as a Function of Alkali Cation and V₂O₅ Content. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2007**, 353 (1), 12–23. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.09.041>.
- (229) Frost, R. L.; Xi, Y. Vibrational Spectroscopic Study of the Minerals Cavansite and Pentagonite Ca(V⁴⁺O)Si₄O₁₀·4H₂O. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2012**, 95, 263–269. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.04.021>.
- (230) Frost, R. L.; Erickson, K. L.; Weier, M. L.; Carmody, O. Raman and Infrared Spectroscopy of Selected Vanadates. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2005**, 61 (5), 829–834. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2004.06.006>.
- (231) Farah, H. V⁴⁺ in Quenched Calcium Silicates: An Electron Spin Resonance Spectroscopic Investigation. *Journal of Materials Science* **2003**, 38, 727–737.
- (232) Corning. Corning Valor Vial Technical Data, 2019. https://www.corning.com/media/worldwide/global/documents/CPT_Valor_GlassVialTechnicalData_2019.pdf (accessed 2024-08-27).
- (233) Bingham, P. A.; Hannant, O. M.; Reeves-McLaren, N.; Stennett, M. C.; Hand, R. J. Selective Behaviour of Dilute Fe³⁺ Ions in Silicate Glasses: An Fe K-Edge EXAFS and XANES Study. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2014**, 387, 47–56. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.12.034>.
- (234) Volotinen, T. T.; Parker, J. M.; Bingham, P. A. Concentrations and Site Partitioning of Fe²⁺ and Fe³⁺ Ions in a Soda–Lime–Silica Glass Obtained by Optical Absorbance Spectroscopy. *Physics and Chemistry of Glasses* **2008**, 49 (5).
- (235) Cid-Aguilar, J. G.; Cabrera-Ilanos, Marcos Cabrera; Kiyama-Rodriguez. Colorless Glass Composition. US 2010/0297415 A1, November 25, 2010.
- (236) Schreiber, H. D.; Lauer, H. V.; Thanyasiri, T. Oxidation-Reduction Equilibria of Iron and Cerium in Silicate Glasses: Individual Redox Potentials and Mutual Interactions. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1980**, 38–39, 785–790. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(80\)90532-3](https://doi.org/10.1016/0022-3093(80)90532-3).
- (237) Gómez-Salces, S.; Barreda-Argüeso, J. A.; Valiente, R.; Rodríguez, F. Solarization-Induced Redox Reactions in Doubly Ce³⁺/Mn²⁺-Doped Highly Transmission Glasses Studied by Optical Absorption and Photoluminescence. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2016**, 157, 42–47. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.05.010>.
- (238) Volotinen, T. T.; Bayrak Pehlivan, I. Optical Studies of Mutual Redox and Partitioning of Coordination Sites between Ce³⁺/Ce⁴⁺ and Fe²⁺/Fe³⁺ Ions in Na₂O–CaO–

- SiO₂ Glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2022**, 593, 121749.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121749>.
- (239) Magnien, V.; Neuville, D. R.; Cormier, L.; Roux, J.; Hazemann, J.-L.; de Ligny, D.; Pascarelli, S.; Vickridge, I.; Pinet, O.; Richet, P. Kinetics and Mechanisms of Iron Redox Reactions in Silicate Melts: The Effects of Temperature and Alkali Cations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2008**, 72 (8), 2157–2168. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.02.007>.
- (240) Chandrasekhar, S. Stochastic Problems in Physics and Astronomy. *Reviews of Modern Physics* **1943**, 15 (1), 1–89.
- (241) Egemberdiev, Zh.; Realo, K.; Zazubovich, S.; Haldre, Ü.; Lehto, T.; Reifman, S.; Seeman, V. Polarized Luminescence and EPR Study of Sn³⁺ Centres in KCl:SnCl₂ Crystals. *physica status solidi (b)* **1979**, 96 (2), 867–875. <https://doi.org/10.1002/pssb.2220960243>.
- (242) Ghemid, M.; Bourzami, R.; Gueddaoui, H.; Maouche, N.; Khelladi, M. R.; Ouksel, L.; Redjili, S. Study of Spin-Coated Undoped, Sn³⁺ Doped and Sn³⁺/Zn²⁺-Codoped In₂O₃ Films and Their Photocatalytic Activity Performance. *J Mater Sci: Mater Electron* **2023**, 34 (36), 2296. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-11696-w>.
- (243) Chopinet, M.-H.; Lizarazu, D.; Rocanière, C. L'importance des phénomènes d'oxydo-réduction dans le verre. *Comptes Rendus. Chimie* **2002**, 5 (12), 939–949.
[https://doi.org/10.1016/S1631-0748\(02\)01455-8](https://doi.org/10.1016/S1631-0748(02)01455-8).
- (244) Leonard House, K.; Mazumder, P.; M Peterson, I.; Lee Schiefelbein, S. Method of Increasing the Effectiveness of a Fining Agent in a Glass Melt. USOO7584632B2.
- (245) Simpson, W.; Myers, D. D. The Redox Number Concept and Its Use by the Glass Technologist. *Glass Technol* **1978**, 19 (4), 82–85.
- (246) Sun, Z.; Xiong, X. A New Oxybarometer for Basalts Based on Olivine-Melt Mn-Fe²⁺ Exchange Coefficient and FeT/Mn Ratios in Olivine and Melt. *Journal of Geophysical Research* **2022**, 127.
- (247) Loucks, R. R.; Fiorentini, M. L.; Henriquez, G. J. New Magmatic Oxybarometer Using Trace Elements in Zircon. *Journal of Petrology* **2020**, 61 (3).
- (248) Blundy, J.; Wood, B. Partitioning of Trace Elements between Crystals and Melts. *Earth and Planetary Science Letters* **2003**, 210, 383–397.
- (249) Loader, M. A. Controls on the Magnitude of Ce Anomalies in Zircon. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2022**.
- (250) Poustovetov, A. A.; Roeder, P. L. The Distribution of Cr between Basaltic Melt and Chromian Spinel as an Oxygen Geobarometer. *THE CANADIAN MINERALOGIST* **2000**, 39, 309–317.
- (251) Mallmann, G.; O'Neill, H. S. C. The Crystal/Melt Partitioning of V during Mantle Melting as a Function of Oxygen Fugacity Compared with Some Other Elements (Al, P, Ca, Sc, Ti, Cr, Fe, Ga, Y, Zr and Nb). **2009**, 50 (9).
- (252) Blundy, J.; Wood, B. Prediction of Crystal-Melt Partition Coefficients from Elastic Moduli. **1994**, 372.
- (253) Dubacq, B.; Plunder, A. Controls on Trace Element Distribution in Oxides and Silicates. *Journal of Petrology* **2018**, 59 (2), 233–256.
<https://doi.org/10.1093/petrology/egy027>.
- (254) Trail, D.; Bruce Watson, E.; Tailby, N. D. Ce and Eu Anomalies in Zircon as Proxies for the Oxidation State of Magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2012**, 97, 70–87.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.08.032>.
- (255) Hoskin, P. W. O.; Schaltegger, U. The Composition of Zircon and Igneous and Metamorphic Petrogenesis. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **2003**, 53, 27–62.
- (256) Hoskin, P. W. O.; Kinny, P. D.; Wyborn, D.; Chappell, B. W. Identifying Accessory Mineral Saturation during Differentiation in Granitoid Magmas: An Integrated Approach. *Journal of Petrology* **2000**, 41 (9), 1365–1396. <https://doi.org/10.1093/petrology/41.9.1365>.
- (257) Long, D. A. *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*, 1st ed.; Wiley, 2002. <https://doi.org/10.1002/0470845767>.

Chapitre 6 : Annexes

Annexe 1 : Mesure de la pO₂ en creuset de graphite



Figure A.1 : Image du dispositif de mesure de la fugacité d'oxygène. 1 : prise d'air dans le four. 2 : Appareil de mesure ZR800 de systech instruments

La mesure de fugacité d'oxygène repose sur le principe de l'électrode de zircon. Lorsque la température est suffisamment augmentée (au-dessus de 500°C) des lacunes d'oxygène se créent dans la structure de ZrO₂. Ces lacunes permettent une migration d'ions oxygènes au travers de la structure. Cette migration d'espèces chargées est associée à une force électromotrice qui peut être mesurées par deux électrodes, généralement en platine. La force électromotrice induite est directement liée à la quantité d'ions oxygène traversant ZrO₂ et donc à la pression partielle en oxygène. La sonde est placée dans le four de manière à ce que son extrémité soit située dans le creuset de graphite. Une pompe permet d'acheminer l'atmosphère de synthèse jusqu'à l'électrode de zircon pour mesurer la fugacité d'oxygène.

Puisque l'utilisation d'une pompe peut perturber le flux d'air lors de la synthèse d'un échantillon. Les mesures sont donc effectuées dans un creuset à vide pour ne pas perturber l'équilibre d'un échantillon.

Annexe 1 : Mesure de la pO₂ en creuset de graphite

Tableau A.1 : Concentration d'oxygène dans le creuset de graphite à différentes températures en fonction de la hauteur par rapport au fond du creuset.

Hauteur (cm)	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C	1400°C	1500°C
0,5	0	0	0	0	0	0
1	6000 ppm	0	0	0	0	0
2	4,50%	3,20%	2,05%	1300 ppm	0	0

La fugacité d'oxygène est fonction de la température puisque le rapport CO/CO₂ change avec la température de combustion du graphite. Une température plus haute favorise la formation de CO qui est plus réducteur. Les conditions de synthèse d'un échantillon en creuset de graphite s'approchent de la ligne de 0,5 cm de hauteur.

Annexe 2 : Compositions mesurées en EPMA : wt%

Annexe 2 : Compositions mesurées en EPMA : wt%

Nom	Composition mesurée (wt%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	CeO ₂	SnO ₂	FeO	V ₂ O ₃	Total
NAS0	61,9 (8)	19,2 (3)	18,1 (3)				<0,005		99,2
NAS400	60,9 (9)	19,5 (2)	17,7 (3)		0,106 (4)		0,016 (2)		98,2
NAS2	61,6 (9)	19,7 (4)	17,1 (4)		0,50 (1)		0,038 (3)		98,9
NAS5	61,5 (9)	19,3 (4)	17,1 (4)		1,25 (2)		<0,005		99,2
NAS10	60,0 (8)	19,1 (4)	16,9 (4)		2,29 (2)		<0,005		98,3
NAS13	59,8 (9)	19,0 (4)	17,3 (2)		3,10 (1)		0,018 (5)		99,2
NAS20	59,3 (9)	18,6 (3)	16,4 (2)		5,02 (4)		<0,005		99,3
NASS2_05	61,8 (7)	19,8 (2)	17,6 (3)		0,506 (4)	0,054 (2)	0,021 (2)		99,7
NASS2_2	61,0 (8)	20,0 (2)	17,9 (3)		0,482 (6)	0,253 (6)	0,023 (2)		99,5
NASS2_10	59,9 (9)	19,8 (3)	17,2 (3)		0,548 (5)	1,38 (8)	0,023 (2)		98,1
NASS10_2	59,2 (8)	19,1 (2)	17,9 (3)		2,53 (2)	0,34 (2)	0,009 (1)		99,1
NASS10_10	58,3 (6)	18,7 (2)	17,4 (2)		2,48 (1)	1,96 (1)	0,018 (2)		98,9
NASS10_30	55,5 (9)	18,2 (2)	16,7 (2)		2,39 (3)	4,55 (2)	0,015 (3)		97,9
NASF2_05	60,8 (8)	19,7 (2)	18,3 (1)		0,510 (2)		0,067 (1)		99,4
NASF2_2	60,8 (9)	19,9 (2)	17,9 (3)		0,51 (1)		0,225 (4)		99,3
NASF2_10	61,4 (9)	18,6 (3)	17,4 (1)		0,513 (7)		1,07 (2)		99,0
NASF10_2	58,8 (7)	19,5 (2)	17,9 (3)		2,22 (1)		0,225 (4)		98,7
NASF10_10	58,8 (7)	19,1 (2)	17,4 (2)		2,75 (3)	0,045 (5)	1,06 (2)		99,2
NASF10_30	56,9 (9)	18,9 (2)	16,8 (2)		2,17 (2)	0,096 (4)	3,19 (5)		98,2
NASF30_10	56,8 (6)	17,3 (3)	15,9 (3)		6,77 (7)		0,92 (2)		97,7
NASV10_10	58,3 (9)	19,4 (2)	17,2 (2)		2,29 (2)		<0,005	0,99 (2)	98,1
NASF0_1	62,0 (9)	18,9 (2)	17,8 (2)				0,119 (3)		98,8
NASF0_10	61,8 (8)	18,9 (2)	17,5 (2)				1,02 (2)		99,2
NASF0_20	61,2 (8)	18,7 (2)	17,5 (3)				2,02 (2)		99,4
NASFS0_05_05	61,9 (6)	19,2 (3)	18,1 (3)			0,071 (3)	0,052 (2)		99,4
NASFS0_1_1	60,9 (8)	18,2 (2)	17,3 (2)			0,133 (4)	0,097 (4)		99,3
NASFS0_10_10	58,3 (6)	18,7 (2)	17,4 (2)			1,69 (1)	1,07 (1)		98,9
NASS0_1	62,4 (6)	18,8 (2)	18,0 (2)			0,18 (1)	0,012 (3)		99,4
NASS0_10	60,3 (7)	18,6 (2)	17,3 (2)			2,22 (9)	0,008 (3)		98,4
NASS0_20	59,6 (9)	19,5 (3)	17,6 (2)			2,60 (4)	0,042 (3)		99,0
NASV0_1	60,6 (9)	20,1 (4)	18,1 (2)				0,018 (3)	0,116 (3)	98,9
NASV0_10	61,4 (9)	18,6 (1)	18,1 (2)				<0,005	1,02 (1)	99,1
NMAS0	63,5 (9)	20,9 (3)	9,7 (2)	5,8 (2)			<0,005		99,6
NMAS2	62,7 (8)	20,1 (2)	9,4 (2)	6,1 (3)	0,565 (3)		0,019 (2)		99,3
NMAS5	61,5 (7)	20,1 (2)	9,3 (2)	6,5 (3)	1,400 (4)	0,021 (4)	0,028 (3)		98,8
NMAS10	60,2 (9)	19,9 (4)	9,3 (2)	6,1 (2)	2,800 (8)		0,017 (1)		98,3
NMAS20	60,1 (9)	19,5 (1)	9,0 (1)	5,1 (1)	5,37 (1)		0,016 (2)		99,1
NMASF0_1	63,8 (7)	19,5 (2)	9,4 (2)	6,1 (2)		0,024 (5)	0,120 (4)		98,9

Annexe 2 : Compositions mesurées en EPMA : wt%

NMASF0_20	62,8 (9)	19,1 (2)	9,3 (2)	5,4 (1)		0,019 (4)	2,13 (5)		98,7
NMASS0_1	63,2 (9)	20,5 (3)	9,6 (2)	5,8 (1)		0,144 (4)	0,018 (3)		99,4
NMASS0_20	61,3 (9)	19,6 (2)	9,2 (1)	5,2 (2)		2,98 (9)	0,022 (2)		98,3
NMASV0_1	63,5 (8)	20,3 (3)	9,5 (2)	6,7 (2)			0,022 (2)	0,110 (4)	100,1
NMASV0_10	63,4 (8)	19,2 (2)	9,1 (3)	5,8 (2)			0,021 (3)	1,10 (2)	98,6
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	CeO ₂	SnO ₂	FeO	V ₂ O ₃	Total

Voir **Tableau 2.4** pour les compositions molaires équivalentes

Annexe 3 : Approche classique de l'effet Raman

La spectroscopie Raman peut être étudiée à l'aide d'une approche classique ou d'une approche quantique. Dans le cadre de cette étude, l'approche classique est suffisante pour expliquer les phénomènes observés²⁵⁷.

Lorsqu'une molécule est soumise à l'action d'un champ électrique \vec{E} , le nuage électronique de la molécule se déforme ce qui donne un dipôle induit. La relation entre le moment dipolaire induit \vec{p} et le champ électrique incident est donné, au premier ordre, par l'équation suivante :

$$\vec{p} = [\alpha] \cdot \vec{E} \quad \text{EqA3.1}$$

Avec $[\alpha]$ le tenseur de polarisabilité de la molécule.

En remplaçant le champ électrique \vec{E} par son expression complète, on obtient :

$$\vec{p} = [\alpha] \cdot \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad \text{EqA3.2}$$

Considérons à présent cette même molécule vibrant à une fréquence ν_k . La coordonnée normale Q_k de vibration peut être écrite de la manière suivante :

$$Q_k = Q_m \cos(2\pi\nu_k t) \quad \text{EqA3.3}$$

Avec Q_m , l'amplitude de la vibration de la coordonnée normale Q_k . Le tenseur de polarisabilité $[\alpha]$ varie au cours de cette vibration. Au voisinage de la position d'équilibre, le tenseur de polarisabilité peut être exprimé à l'aide d'un développement de Taylor que nous limiterons à l'ordre 1.

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 * Q_k \quad \text{EqA3.4}$$

Avec les α_{ij} , les composantes du tenseur de polarisabilité et les $(\alpha_{ij})_0$, les composantes du tenseur de polarisabilité à la position d'équilibre.

On peut alors écrire :

$$[\alpha]_k = [\alpha]_0 + [\alpha']_k * Q_k \quad \text{EqA3.5}$$

Avec $[\alpha']_k$ le tenseur de polarisabilité dérivé vis-à-vis de la coordonnée normale de vibration Q_k . Cette équation implique que le tenseur de polarisabilité peut être séparé en deux parties, une partie constante et une partie variable lors de la vibration de la molécule. Si la molécule vibre à une fréquence ν_k , on peut utiliser l'expression Eq A3.3 et Eq A3.5 pour obtenir :

$$[\alpha]_k = [\alpha]_0 + [\alpha']_k * Q_m \cos(2\pi\nu_k t) \quad \text{EqA3.6}$$

qui représente la variation temporelle du tenseur de polarisabilité pour une molécule vibrant à une fréquence ν_k .

Annexe 3 : Approche classique de l'effet Raman

En remplaçant $[\alpha]$ par l'expression de l'Eq A3.6 dans l'Eq A3.1, on obtient la formule suivante pour le moment dipolaire induit :

$$\vec{p} = [\alpha]_0 * \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + [\alpha']_k * \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) * Q_m \cos(2\pi\nu_k t) \quad \text{EqA3.7}$$

Soit, d'après les formules trigonométriques :

$$\vec{p} = [\alpha]_0 * \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} [\alpha']_k \vec{E}_0 Q_m [\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_k)t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_k)t)] \quad \text{EqA3.8}$$

On voit apparaitre trois termes dans l'équation précédente :

$[\alpha]_0 * \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$, qui est indépendant de la vibration de la molécule et qui correspond à la diffusion élastique.

$\frac{1}{2} [\alpha']_k \vec{E}_0 Q_m [\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_k)t)]$, qui a une fréquence de $\nu_0 + \nu_k$ ce qui correspond à la vibration anti-Stokes.

$\frac{1}{2} [\alpha']_k \vec{E}_0 Q_m [\cos(2\pi(\nu_0 - \nu_k)t)]$, qui a une fréquence $\nu_0 - \nu_k$ ce qui correspond à la vibration Stokes.

L'amplitude des signaux Stokes et anti-Stokes dépend, entre autres, du tenseur $[\alpha']_k$, à savoir la sensibilité de la polarisabilité de la molécule à de petites déformations. Un mode de vibration est actif en spectroscopie Raman si, et seulement si, $[\alpha']_k$ est non nul, soit, en utilisant l'expression A3.4, on retrouve la règle de sélection :

$$\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \quad \text{EqA3.9}$$

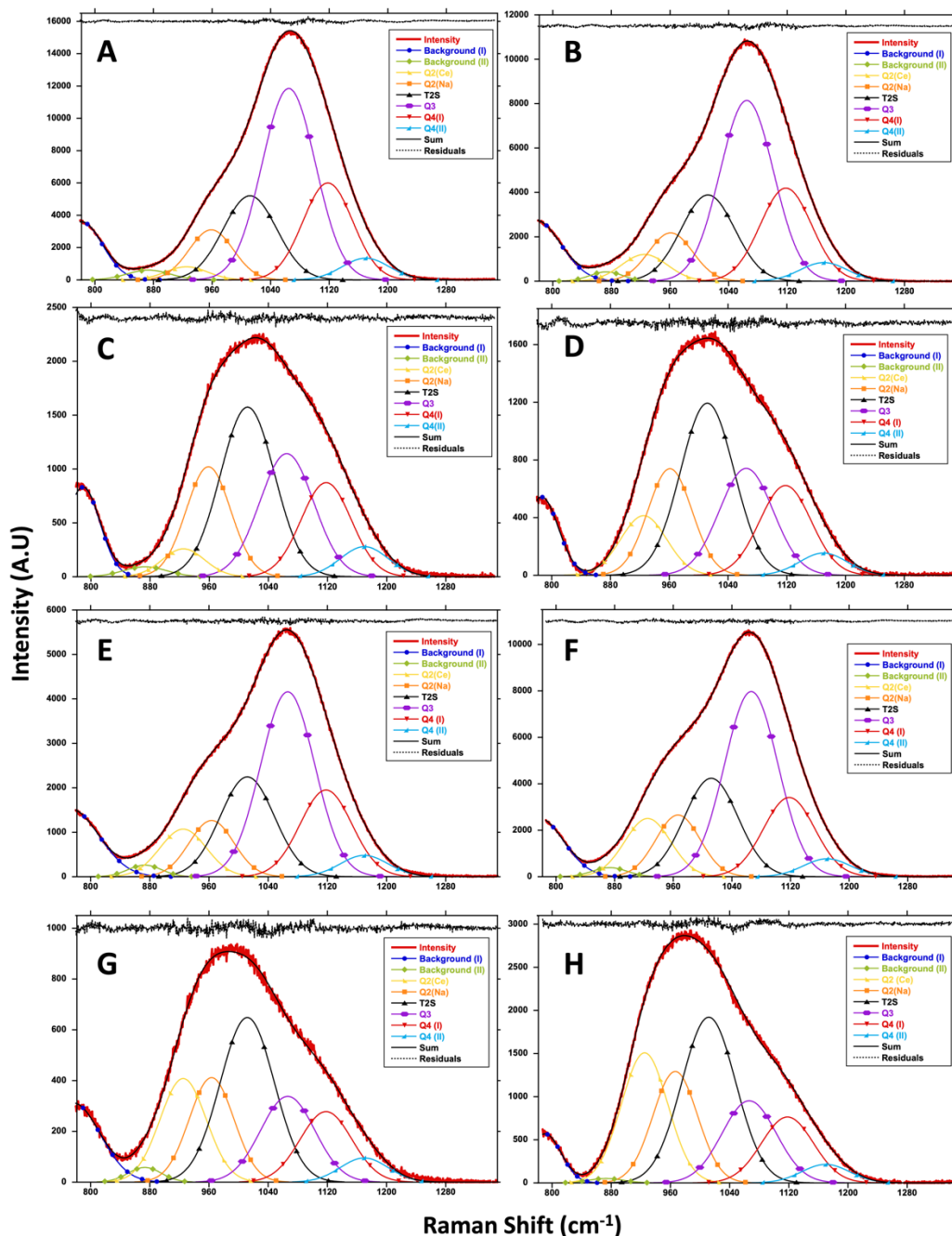
De même, plus $[\alpha']_k$ est grand, plus le signal Raman associé à la vibration sera intense. Dans le cadre d'une liaison ionique, les électrons sont fortement localisés sur l'anion, la polarisabilité est alors peu sensible à une déformation de la liaison. C'est pourquoi l'étude des composés ioniques par spectroscopie Raman est complexe¹¹⁸.

En revanche, dans le cadre d'une liaison covalente, les électrons sont délocalisés, la polarisabilité est alors très sensible à une déformation de la liaison. Ainsi, la spectroscopie Raman est particulièrement adaptée à l'étude de composés organiques.

Dans les verres aluminosilicatés, dont la structure a été décrite à la section 1.1.2, les liaisons Si-O et Al-O sont iono-covalentes. Les vibrations liées à ces liaisons seront plus intenses en spectroscopie Raman que celles liées aux liaisons Na-O ou Mg-O.

Annexe 4 : Décomposition des spectres Raman des verres NASx.

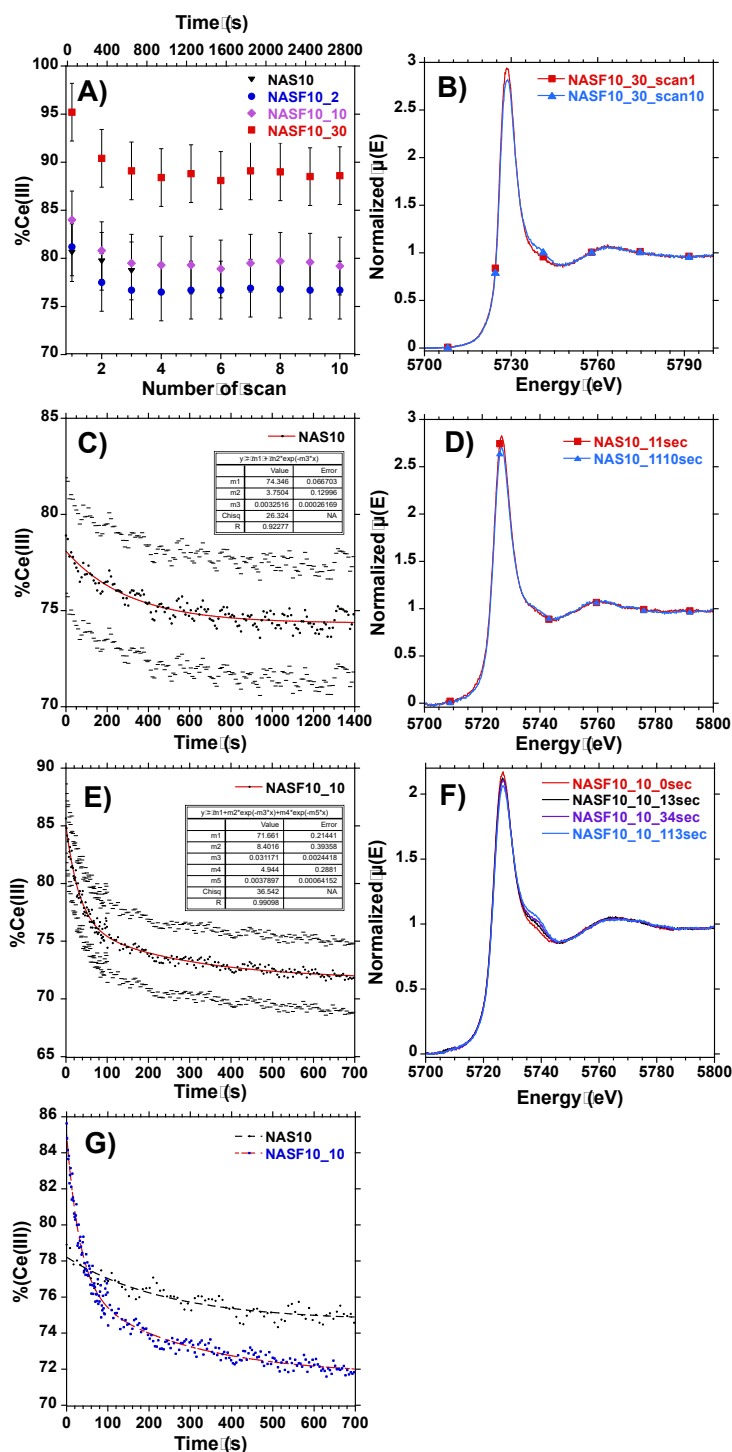
Annexe 4 : Décomposition des spectres Raman des verres NASx.



Décomposition des spectres Raman de l'échantillon NAS2 en polarisation VV et VH A) and C) respectivement. Décomposition des spectres Raman de l'échantillon NAS5 en polarisation VV et VH B) and D) respectivement. Décomposition des spectres Raman de l'échantillon NAS13 en polarisation VV et VH E) and G) respectivement. Décomposition des spectres Raman de l'échantillon NAS20 en polarisation VV et VH F) and H) respectivement. Une ligne de base linéaire a été ajustée sur la gamme 1300-1500cm⁻¹. Les spectres ne sont pas normalisés.

Annexe 5 : Étude de la photo-oxydation des échantillons NASFX_Y

Annexe 5 : Étude de la photo-oxydation des échantillons NASFX_Y



A) Cinétique de photo-oxydation mesurée sur la ligne LUCIA pour la série NASF10_X. B) Exemple de spectre. C) Cinétique de photo-oxydation d'un échantillon contenant uniquement Ce mesuré sur la ligne ODE. La courbe rouge est un ajustement exponentiel des données. D) Exemple de spectre. E) Cinétique de photo-oxydation d'un échantillon contenant à la fois Ce et Fe mesuré sur la ligne ODE. La courbe rouge est un ajustement bi-exponentiel des données. F) Exemple de spectre. G) Comparaison des cinétiques présentées sur les figures C et E.

Résumé : Cette étude s'intéresse aux phénomènes d'oxydoréduction ayant lieu entre éléments multivalents dans les aluminosilicates fondus et vitreux. Les états redox de Ce, Fe, Sn et V sont suivis par différentes techniques comme les spectroscopies XANES, Raman et d'absorption optique. En particulier, l'évolution de l'état redox lors d'un refroidissement d'un aluminosilicate de sodium est étudié.

Les mesures de XANES *in situ* ont permis de déterminer les équilibres redox de Ce, Fe et Sn et d'en extraire les paramètres thermodynamiques de réduction (enthalpies et entropies). Ces paramètres peuvent être utilisés pour prédire l'équilibre en température de ces éléments en fonction des conditions de fusion. Ces mesures *in situ* sont comparées avec des mesures à température ambiante pour lier l'état d'oxydation du verre à froid et celui du liquide à haute température (avant la trempe). Les résultats montrent que, lorsqu'un seul élément multivalent est présent, une trempe classique est suffisamment rapide pour figer l'état d'oxydation à haute température. Les mesures effectuées en spectroscopies Raman et EXAFS renseignent sur la structure locale autour des ions multivalents étudiés. L'influence du redox et de la structure locale des ions multivalents sur les propriétés du verre (viscosité, couleur) est discutée.

Lorsque deux éléments multivalents sont présents dans le verre, ils s'équilibrent indépendamment à haute température, même lorsque l'un est présent en excès. Les éléments multivalents interagissent via un transfert de charge lors du refroidissement de l'échantillon. Ce transfert de charge est observé par spectroscopie XANES *in situ* dans le cas du couple Ce-Fe. L'amplitude de ce transfert de charge est liée à proportion des deux éléments multivalents présents. L'élément présent en défaut verra son redox changer de manière très importante tandis que le redox de l'élément en excès ne changera pas.

Les mesures de redox *in situ* permettent de décrire le processus d'affinage dans les verres et liquides de composition aluminosilicatée. De même, l'étude de l'amplitude du transfert de charge permet de lier les redox à haute et basse températures pour des échantillons contenant à la fois Ce et Fe.

Mots-clés : Oxydo-réduction, Aluminosilicates, XANES, spectroscopie Raman, spectroscopie d'absorption optique.

Abstract: This study investigates oxidoreduction phenomena occurring between multivalent elements in molten and vitreous aluminosilicates. Ce, Fe, Sn and V redox states are monitored using multiple techniques such as XANES, Raman and optical absorption spectroscopies. In particular, the redox changes during the cooling of a sodium aluminosilicate is studied.

In situ XANES measurements allowed the determination of the redox equilibria of Ce, Fe and Sn from which thermodynamic reduction parameters (enthalpy and entropy) were extracted. These parameters can be used to predict the high temperature equilibrium as a function of the melting conditions. These *in situ* measurements are compared to room temperature measurements to link the redox state of the glass at ambient temperature and the one before quenching. Results show that, when a single multivalent element is present, a common quench technique is fast enough to freeze the high temperature redox state. The measurements performed using Raman and EXAFS spectroscopies provide information on the local structure on the multivalent ions studied. The influence of redox and local structure of multivalent element on glass properties (viscosity, colour) is discussed.

When two multivalent elements are present in the glass, their high temperature equilibria are independent, even when one is present in excess. Multivalent elements interact with one other through a charge transfer process that occurs during sample cooling. This charge transfer was evidenced by *in situ* XANES measurements in the case of samples bearing both Ce and Fe. The amplitude of this charge transfer process is tied to the relative proportion of the two multivalent elements. The element with the lower concentration will undergo an important redox change while the redox state of the element in excess will not be affected.

In situ redox measurements allowed to a better understanding of the fining of aluminosilicate melts. Similarly, the study of the charge transfer amplitude makes it possible to tie room temperature and high temperature redox states for samples bearing both Ce and Fe. **Keywords:** Oxidoreduction, Aluminosilicates, XANES, Raman spectroscopy, optical absorption spectroscopy.