

N° d'ordre : 2041

50376
1997
285
(b)

THESE

SYNTHESE ET CARACTERISATIONS DE CARBURES DE TUNGSTENE -
ELECTROCATALYSEURS DE L'OXYDATION DE L'HYDROGENE

Annexes

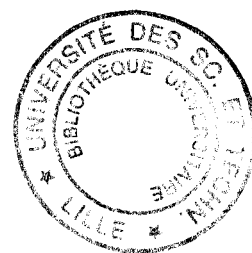
Pascale DEVASSINE

SCD LILLE 1



D 030 298973 0

ANNEXE I
FIGURES RELATIVES A LA TROISIEME PARTIE
LES CATALYSEURS MASSIQUES



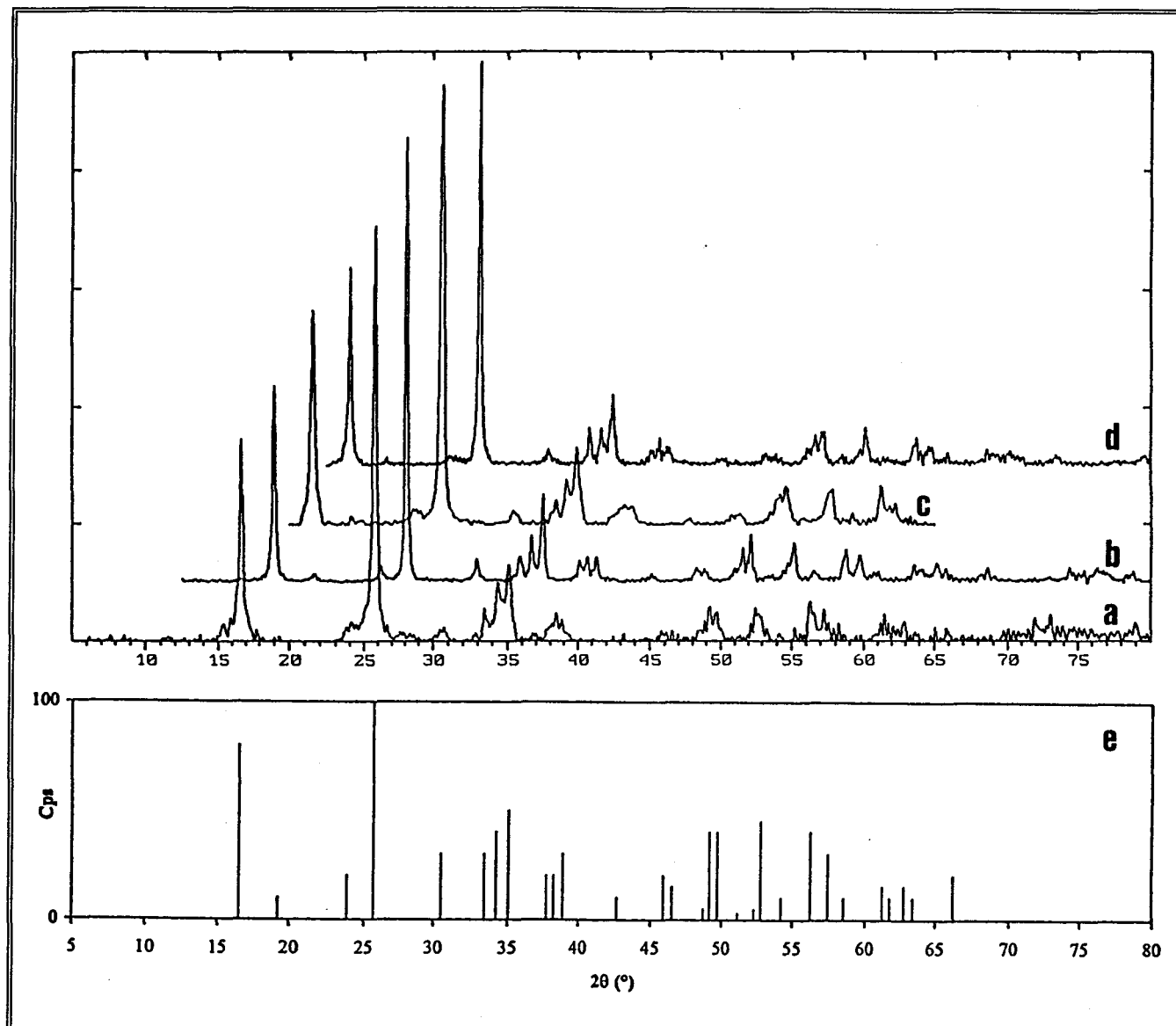


Figure III.39 :
Diagrammes de diffraction des rayons X des oxydes hydratés de type A
(a : A1 - b : A2 - c : A3 - d : A4)
e : Fiche JCPDS n°43-679 : WO₃, H₂O orthorhombique

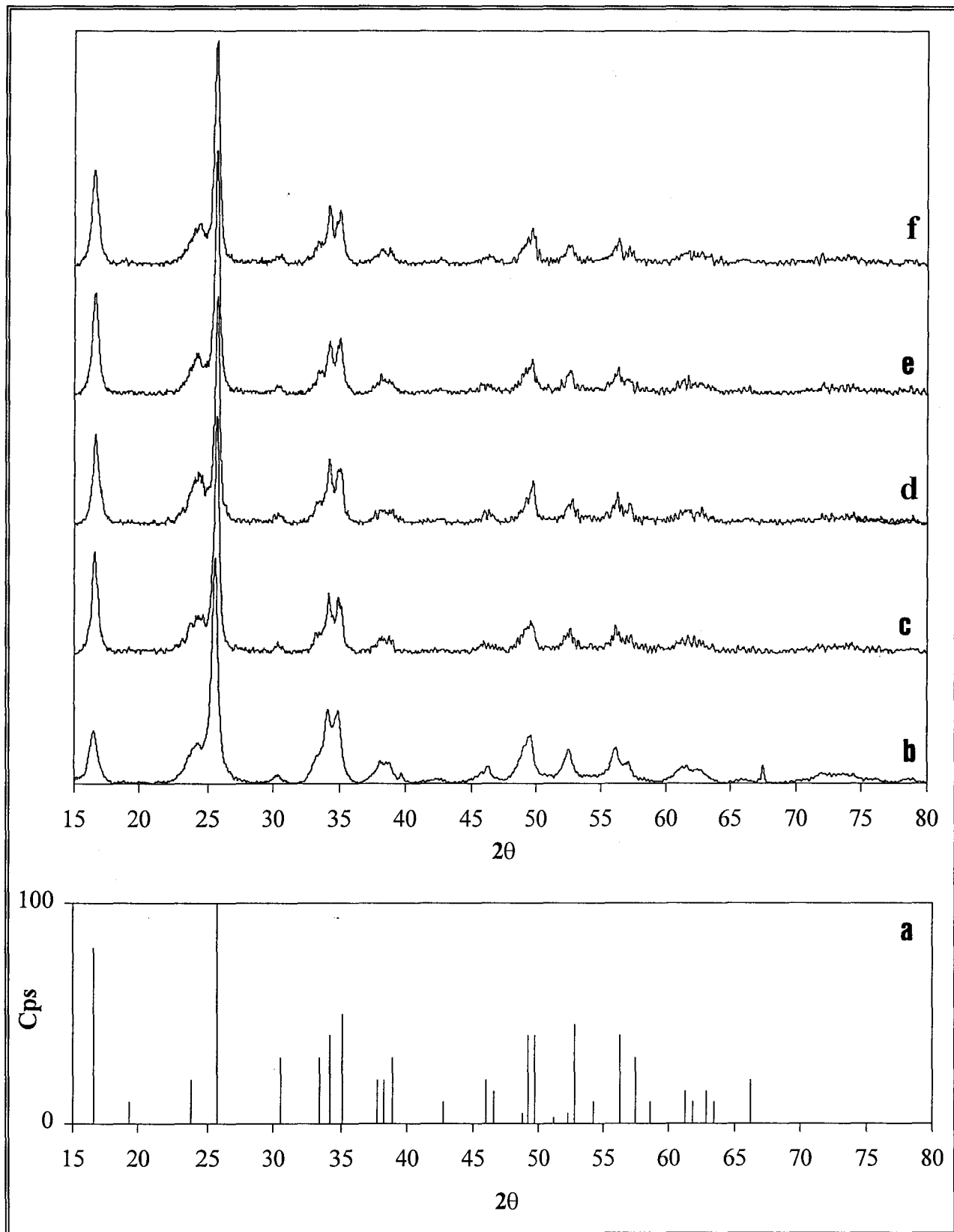


Figure III.41:

a - Diagramme JCPDS du $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ orthorhombique enregistré de 15 à 70° (fiche 43-679)
 b, c, d, e, f - Diagrammes expérimentaux des oxydes de tungstène hydratés de type B enregistrés de 15 à 80°
 (b - 3R1GL, c - 3R1GV, d - 3R1GE, e - 2R0,5GL, f - 2R0,5GV)

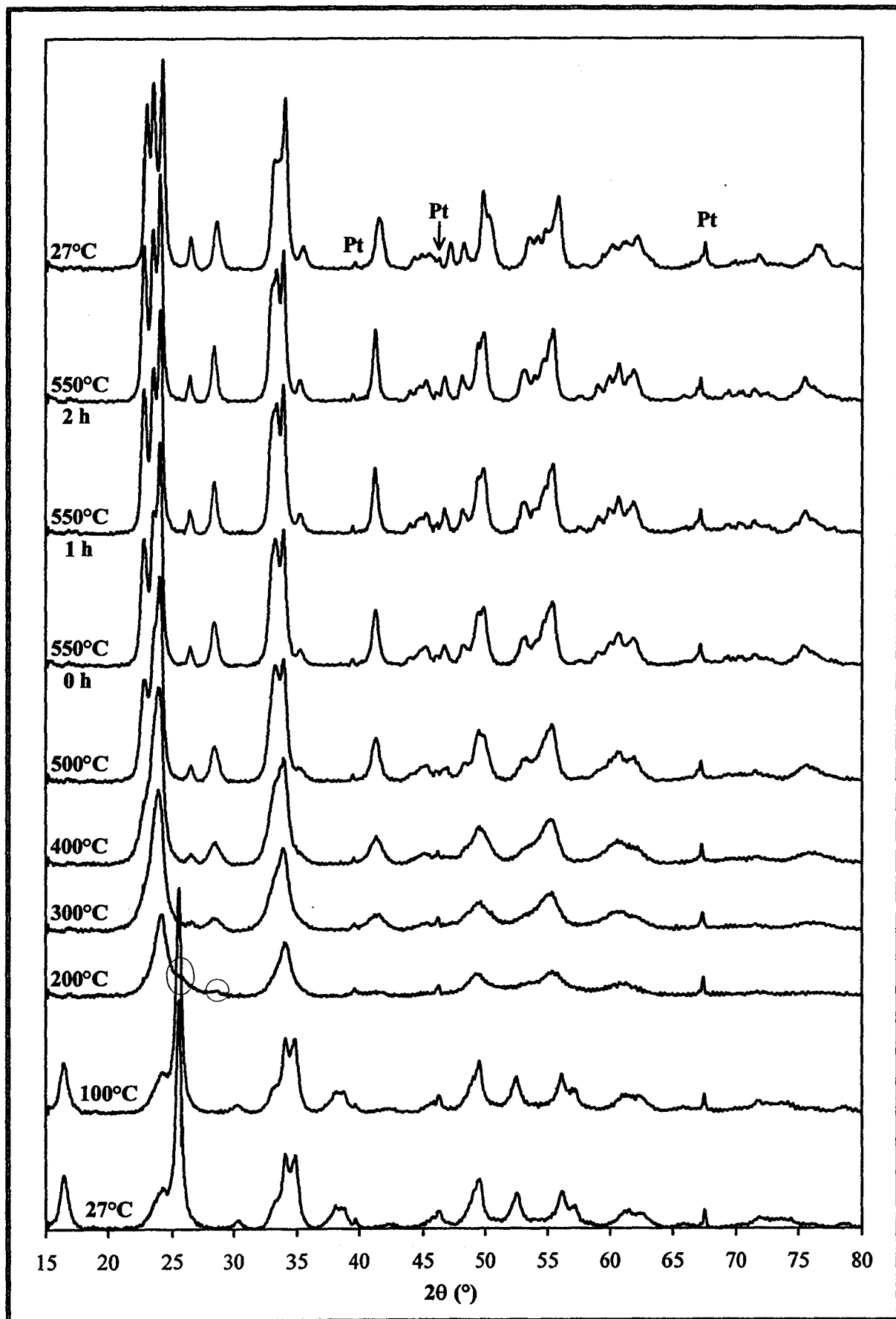


Figure III.44

Séchage sous N_2 d'un oxyde de tungstène hydraté de type B (3R1GL) suivi par diffraction des rayons X

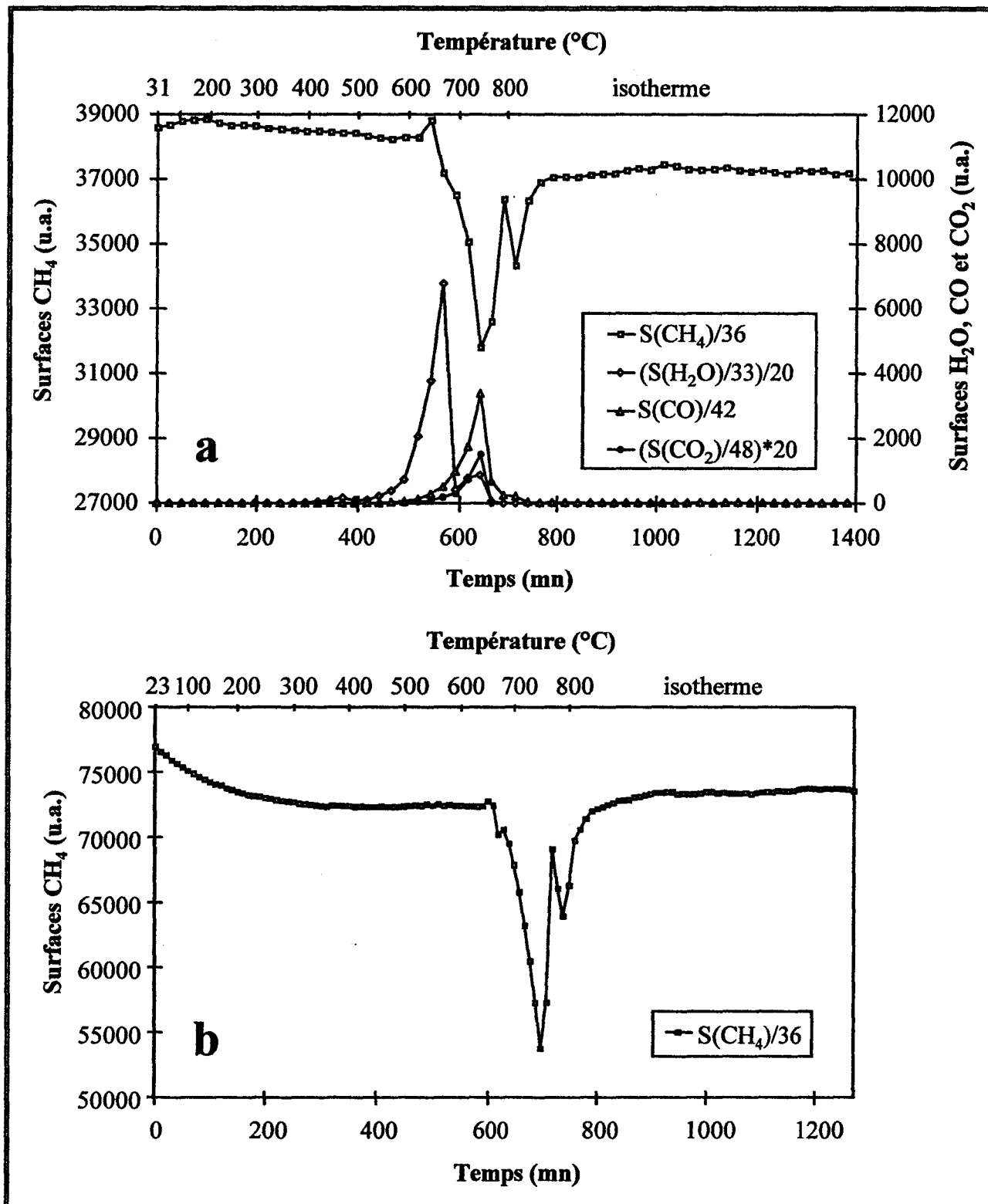


Figure III.45 :
 Evolution des surfaces de CH₄, H₂O, CO et CO₂
 durant les réduction et carburation de
 a : WC3R1GL - b : WC1R1GL

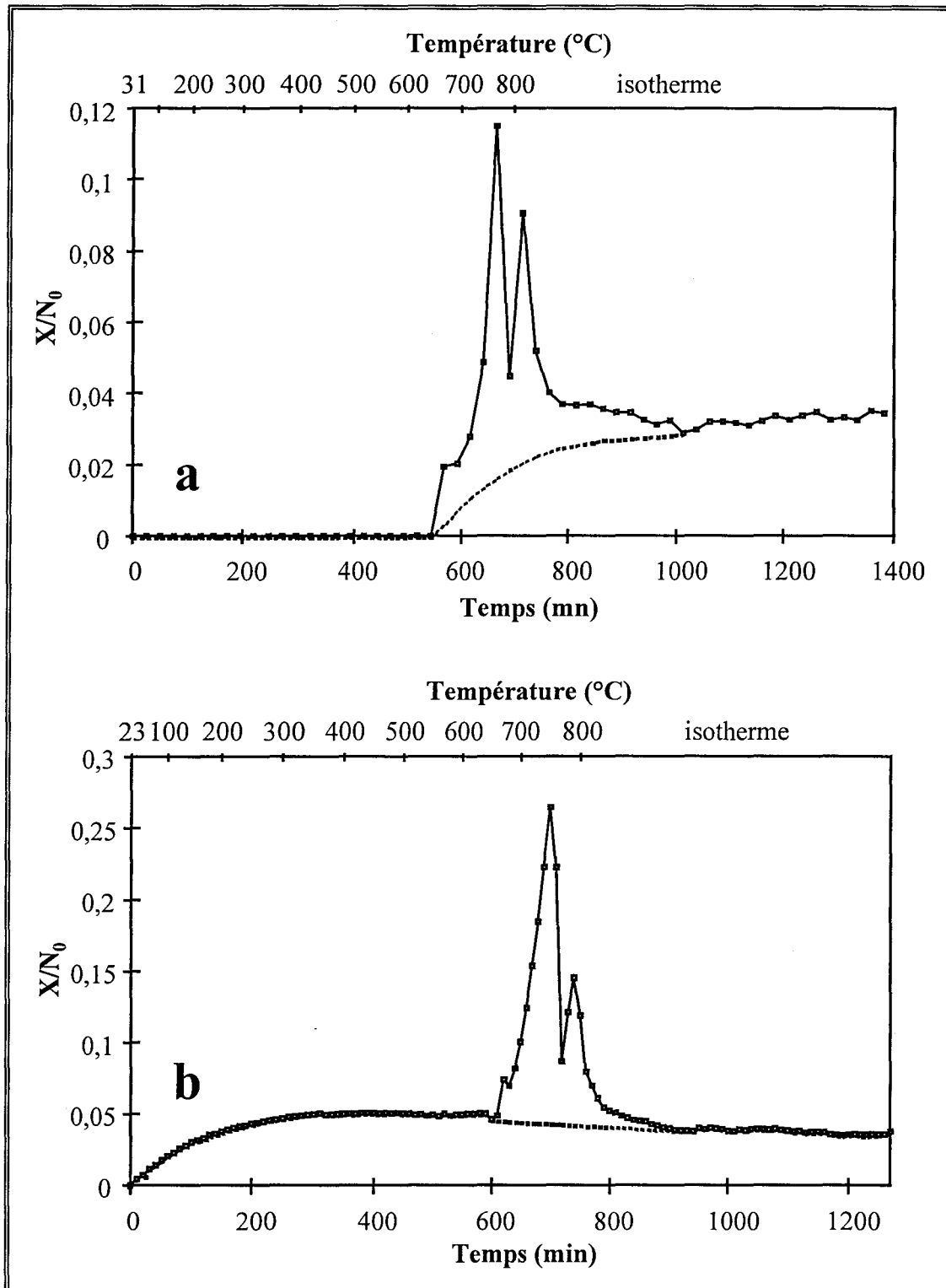


Figure III.46
Evolution du rapport X/N_0 au cours des réduction et carburation de
a : WC3R1GL - b : WC1R1GL

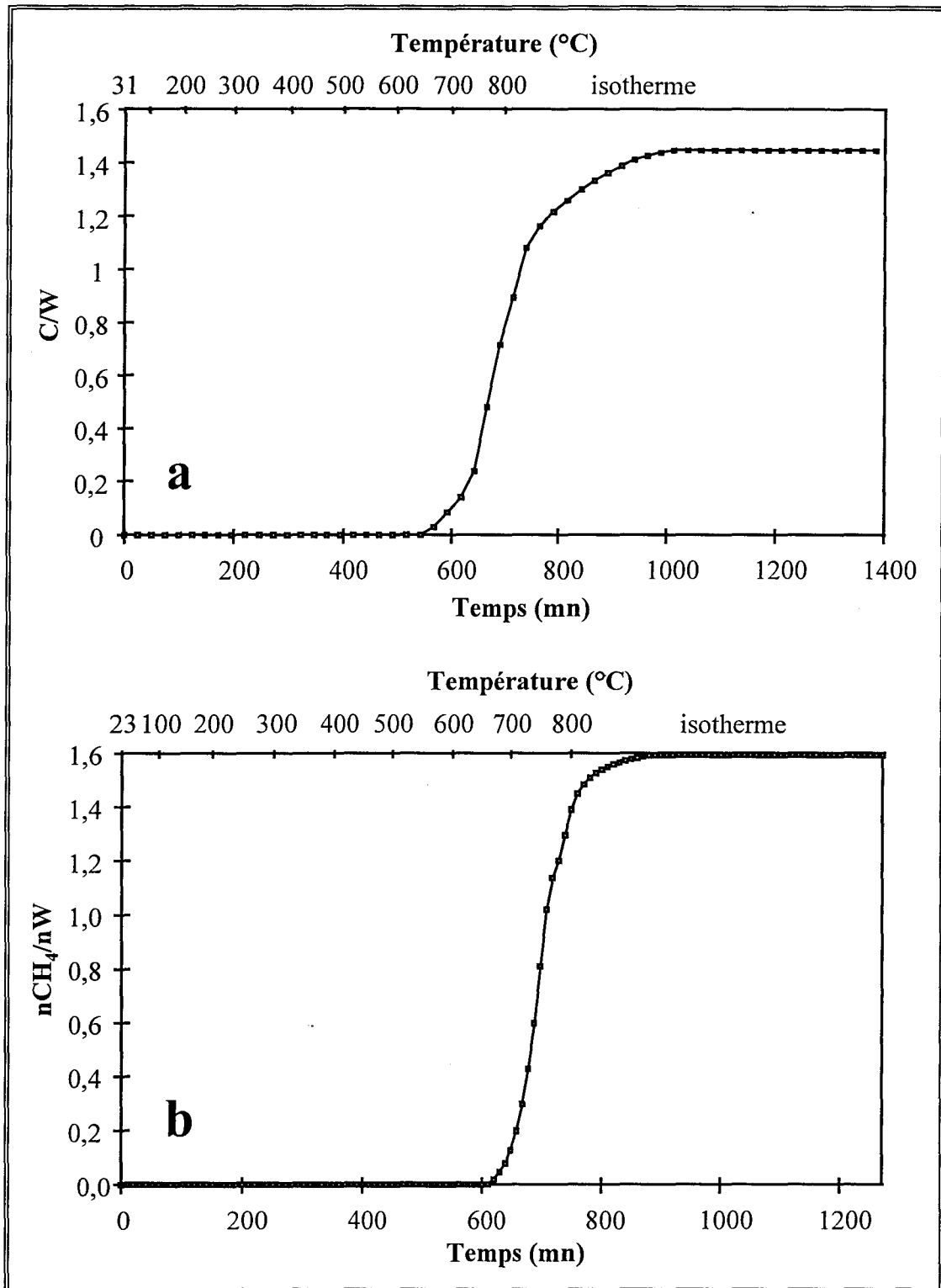


Figure III.47

a : Evolution du rapport C/W au cours de la carburation de WC3R1GL
 b : Evolution du rapport CH_4 consommé/W au cours de la carburation de WC1R1GL

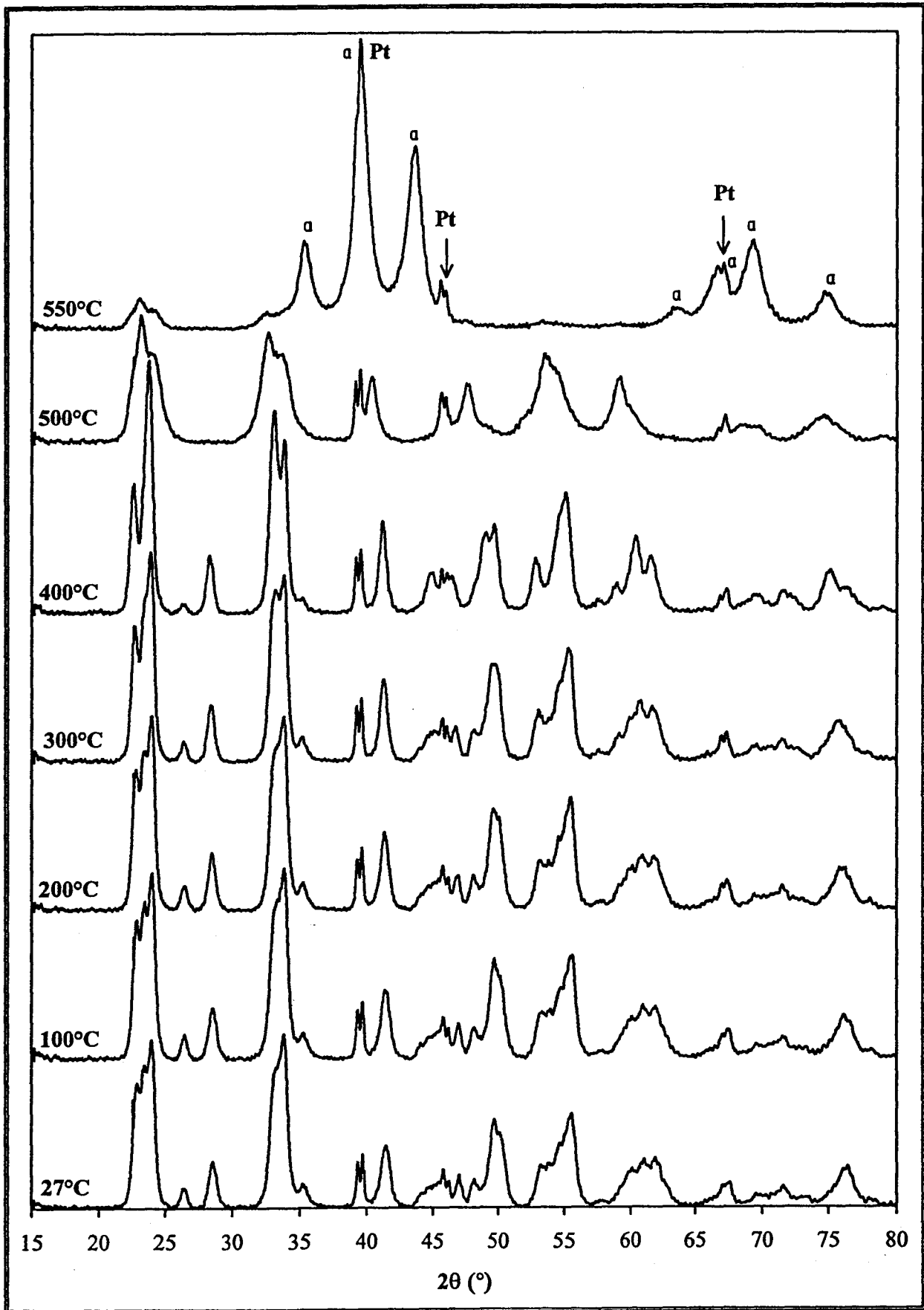


Figure III.48:
Réduction-carburation d'un oxyde de type B (4R1GL) sous $20\%CH_4/H_2$ suivies par diffraction des rayons X
a : W_3O

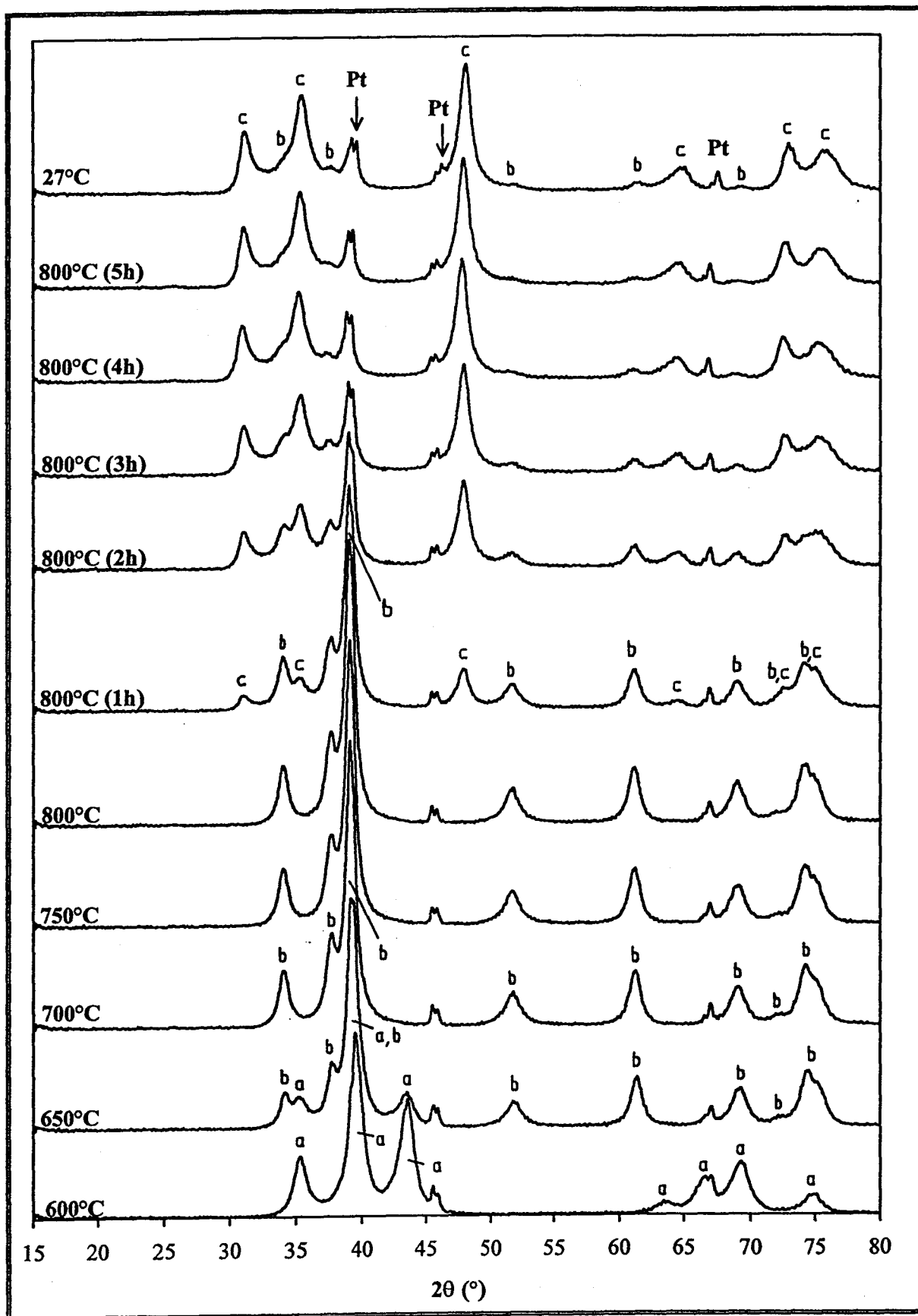


Figure III.49:

Réduction-carburation d'un oxyde hydraté de type B (4R1GL) sous 20%CH₄/H₂ suivies par diffraction des rayons X (suite)

a: W₃O b: W₂C c: WC

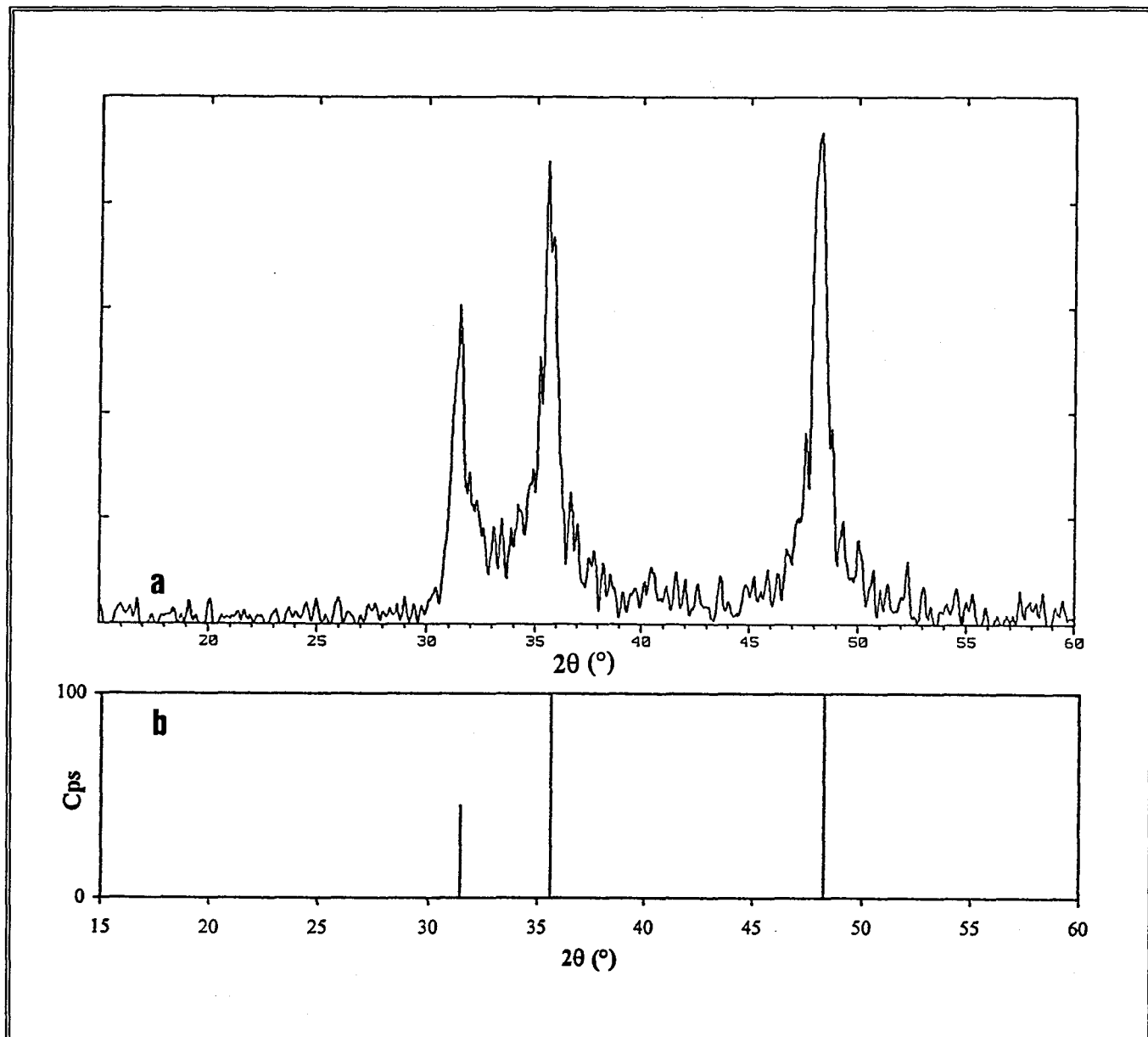


Figure III.51 :
a : Diagramme de diffraction des rayons X du tungstène métal
b : Fiche JCPDS n°4-806 : W cubique

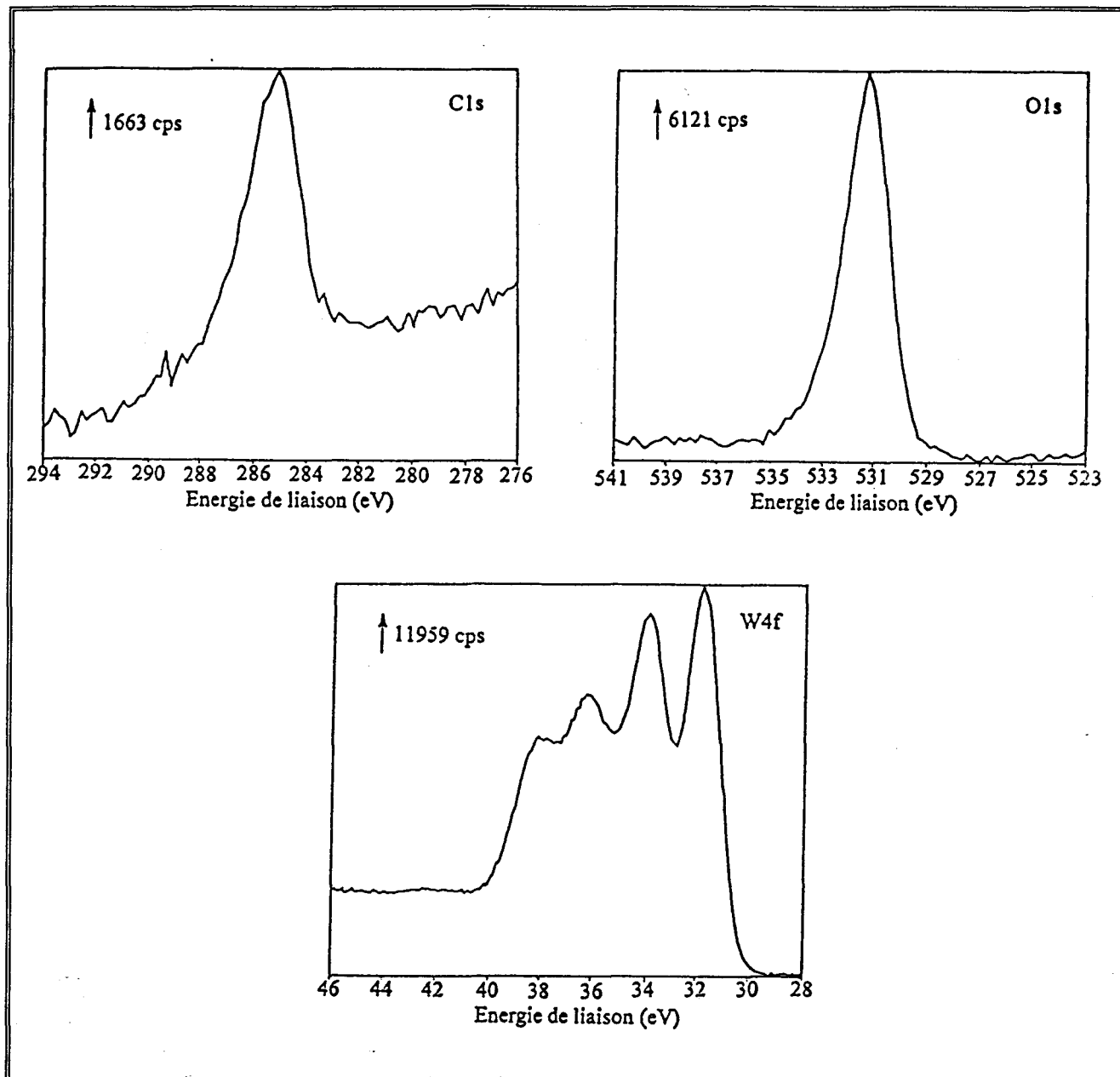


Figure III.52 :
Signaux SPX C1s, O1s et W4f du W métal

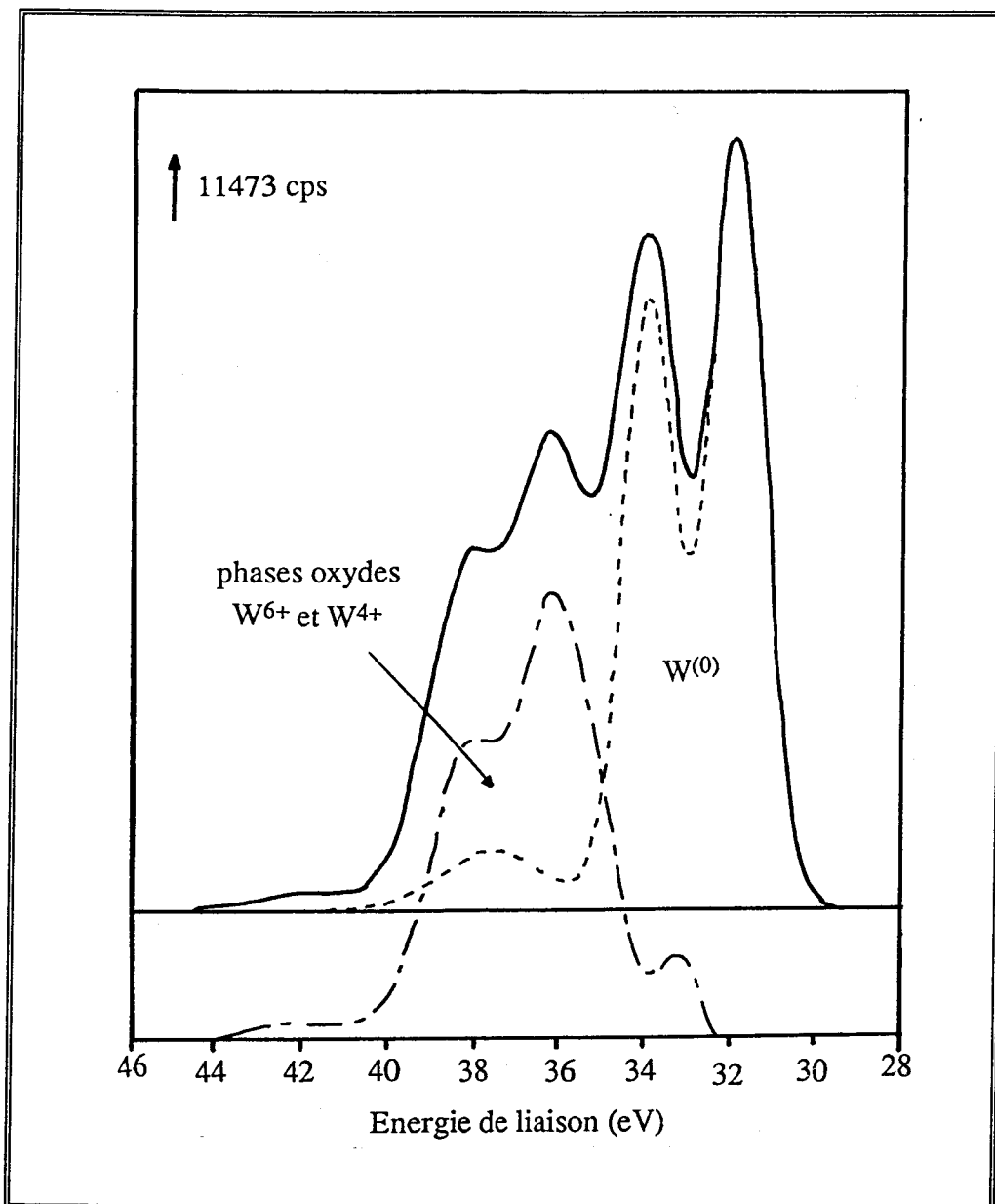


Figure III.53 :
Décomposition réalisée sur le signal W4f du W métal

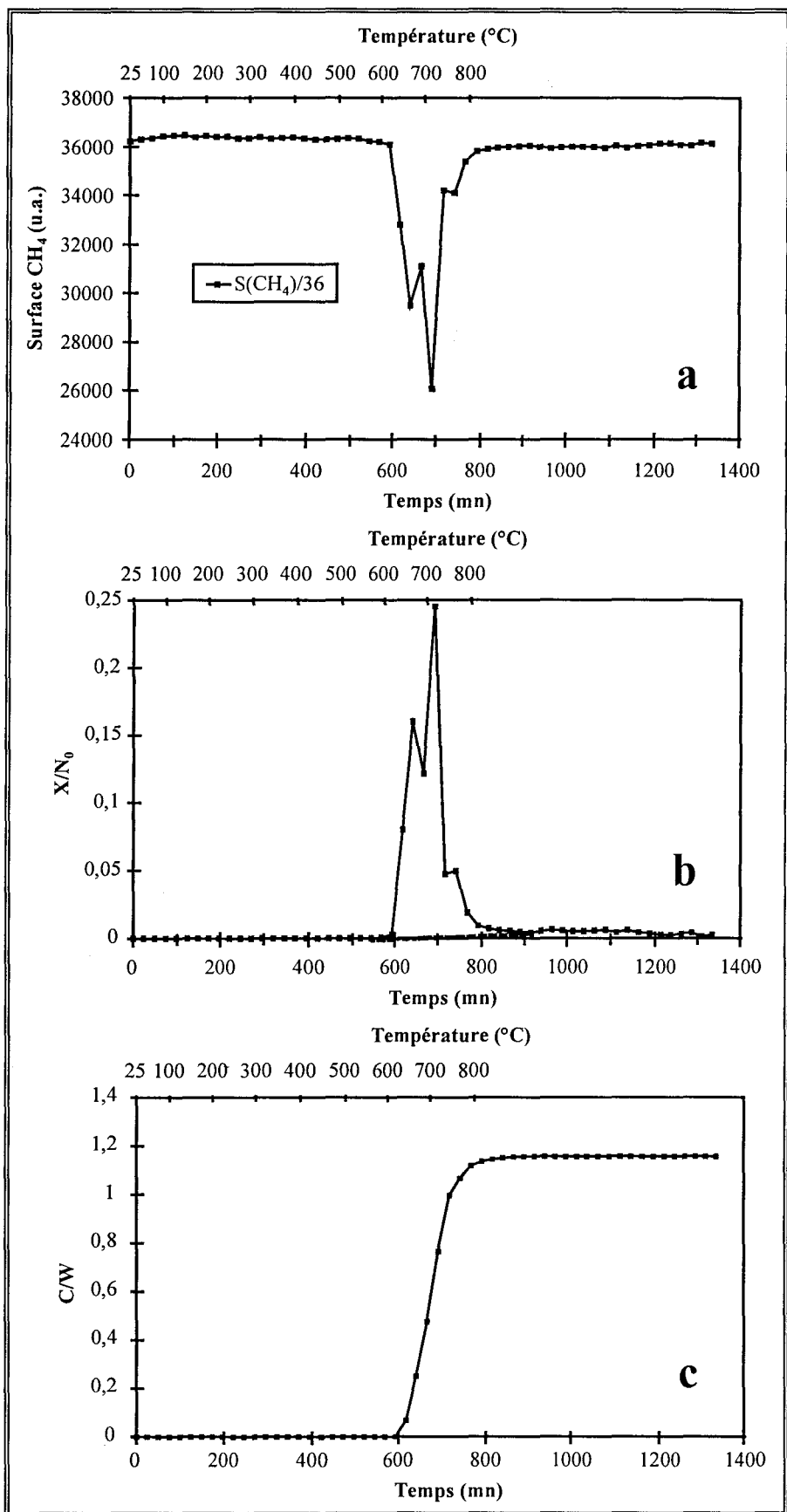


Figure III.54 :

a : Evolution des surfaces de CH_4 - b : Evolution du rapport X/N_0
 c : Evolution du rapport C/W en fonction du temps et de la température pour WCWO_3F_2

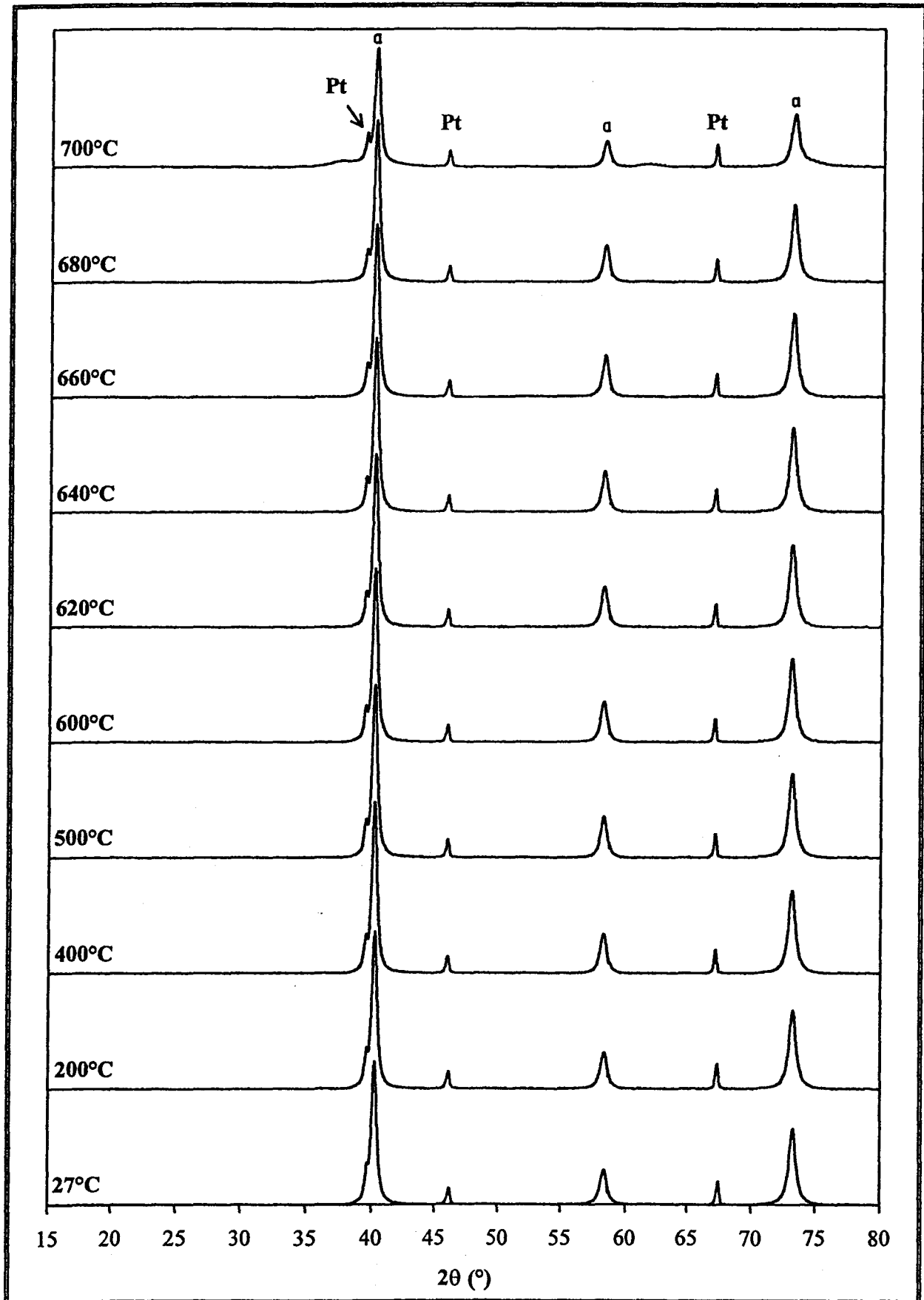


Figure III.55

Carburation d'un échantillon W métal sous 20%CH₄/H₂ suivies par diffraction des rayons X

a : W

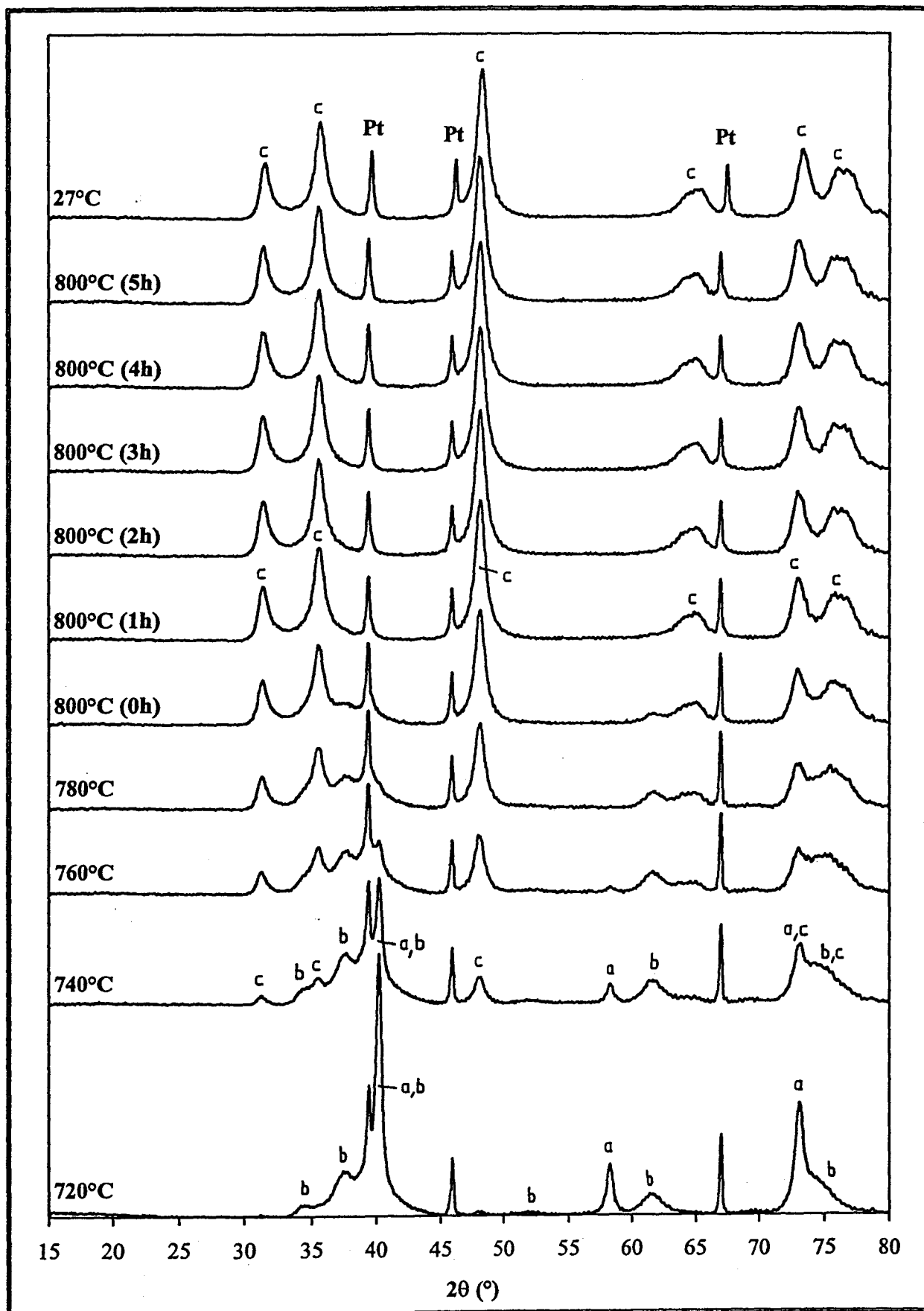


Figure III.56

Carburation d'un échantillon W métal sous 20%CH₄/H₂ suivies par diffraction des rayons X (suite)

a : W b : W₂C c : WC

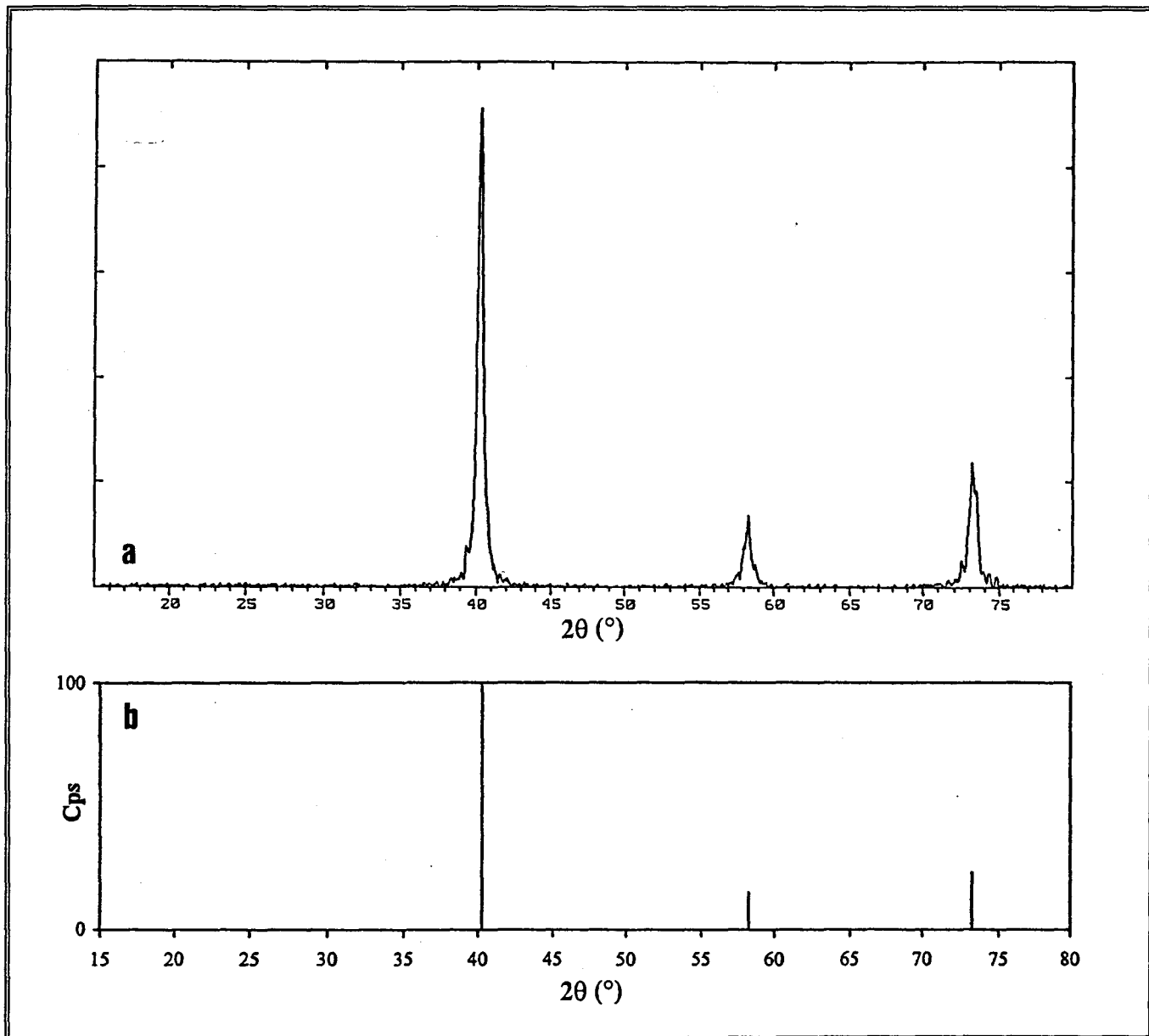


Figure III.58 :
 a : Diagramme de diffraction des rayons X de $WCWO_3F_2$
 b : Fiche JCPDS n°25-1047 : WC hexagonal

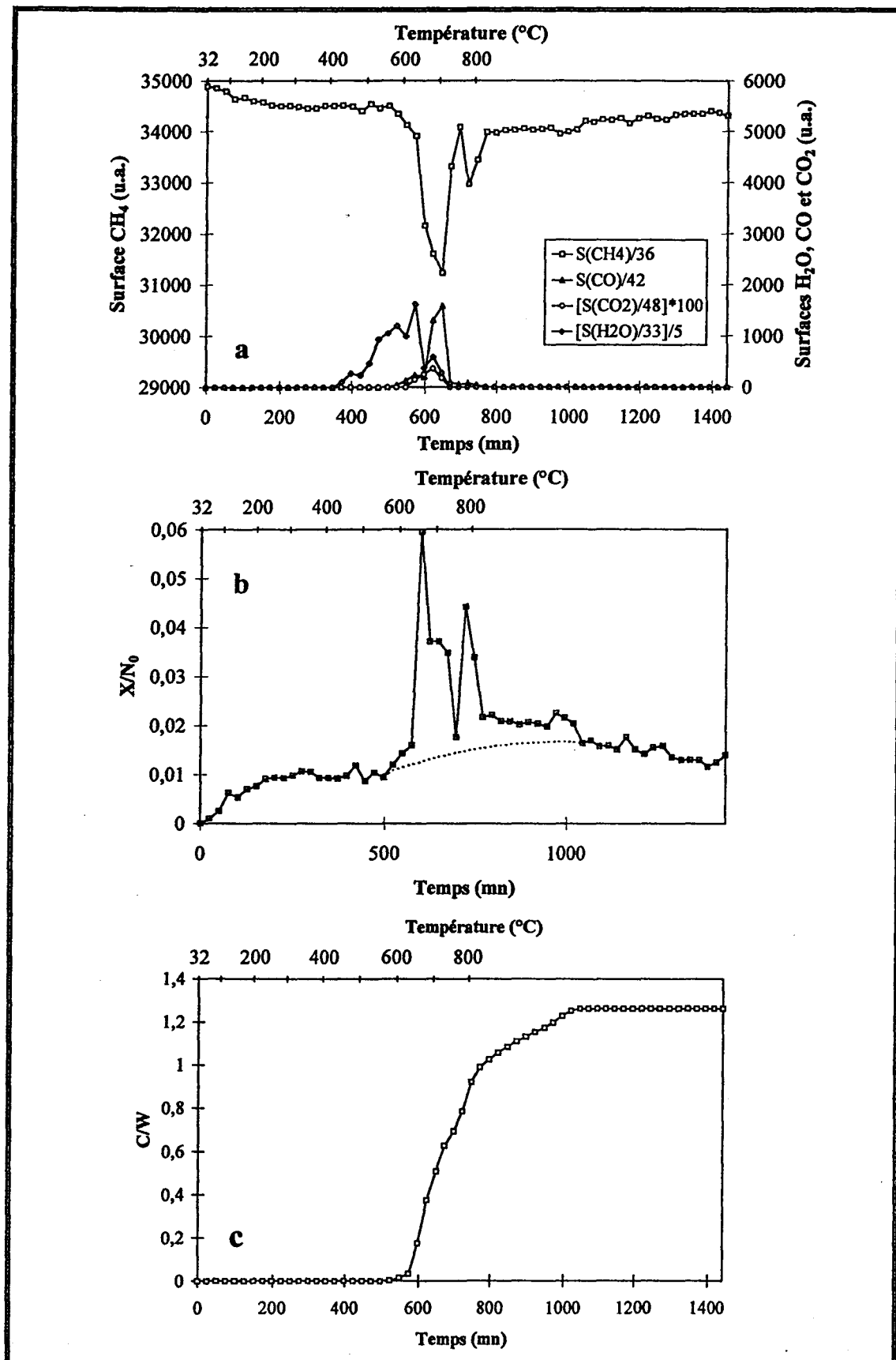


Figure III.59 :
 a : Evolution des surfaces chromatographiques de CH₄, CO, CO₂ et H₂O
 b : Evolution du rapport X/N_0 - c : Evolution du rapport C/W
 en fonction du temps et de la température pour WC2R0,5GL

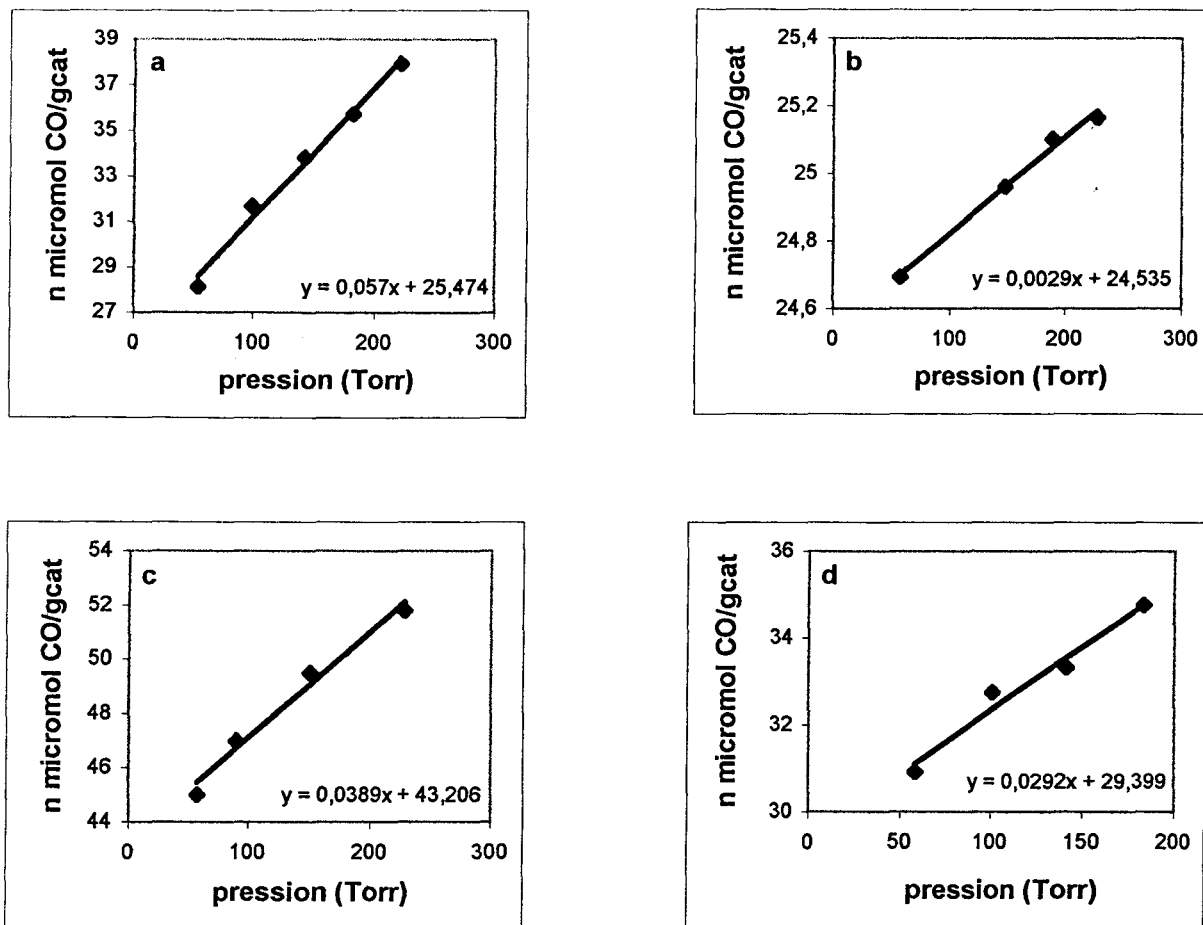


Figure III.60

Isothermes d'adsorption de CO sur

a : WC3R1GL - b : WC2R0,5GL - c : WC2R0,5GV - d : WC4R1GL

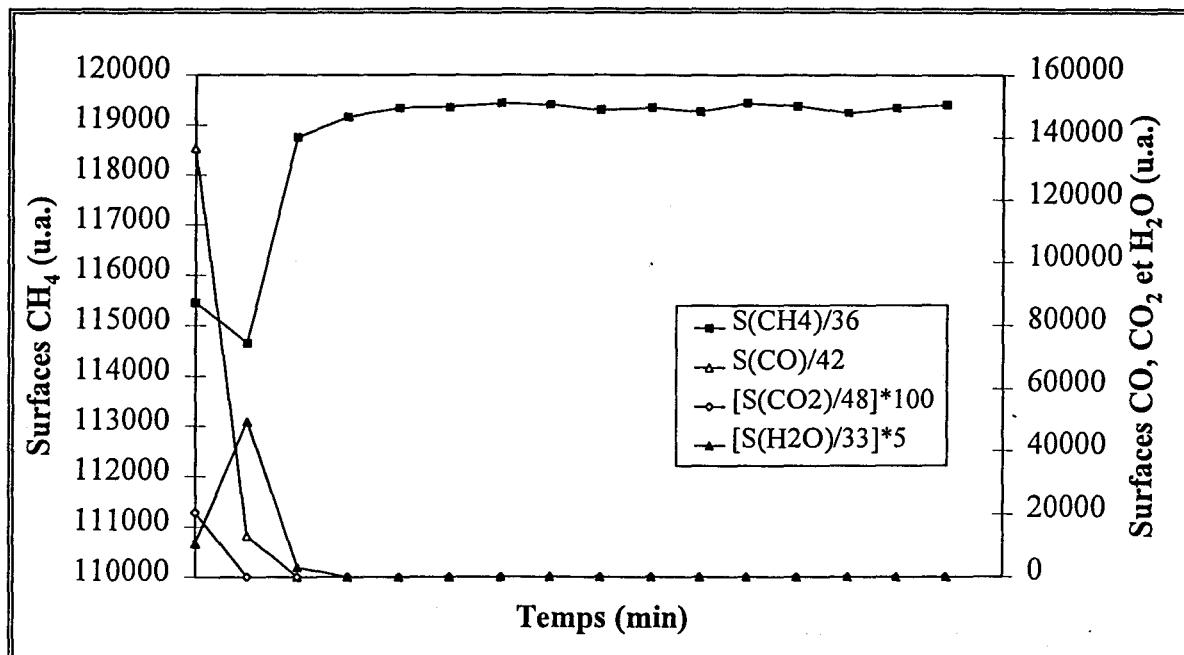


Figure III.61 :
Evolution des surfaces chromatographiques en fonction du temps
pour WC3'R1GL

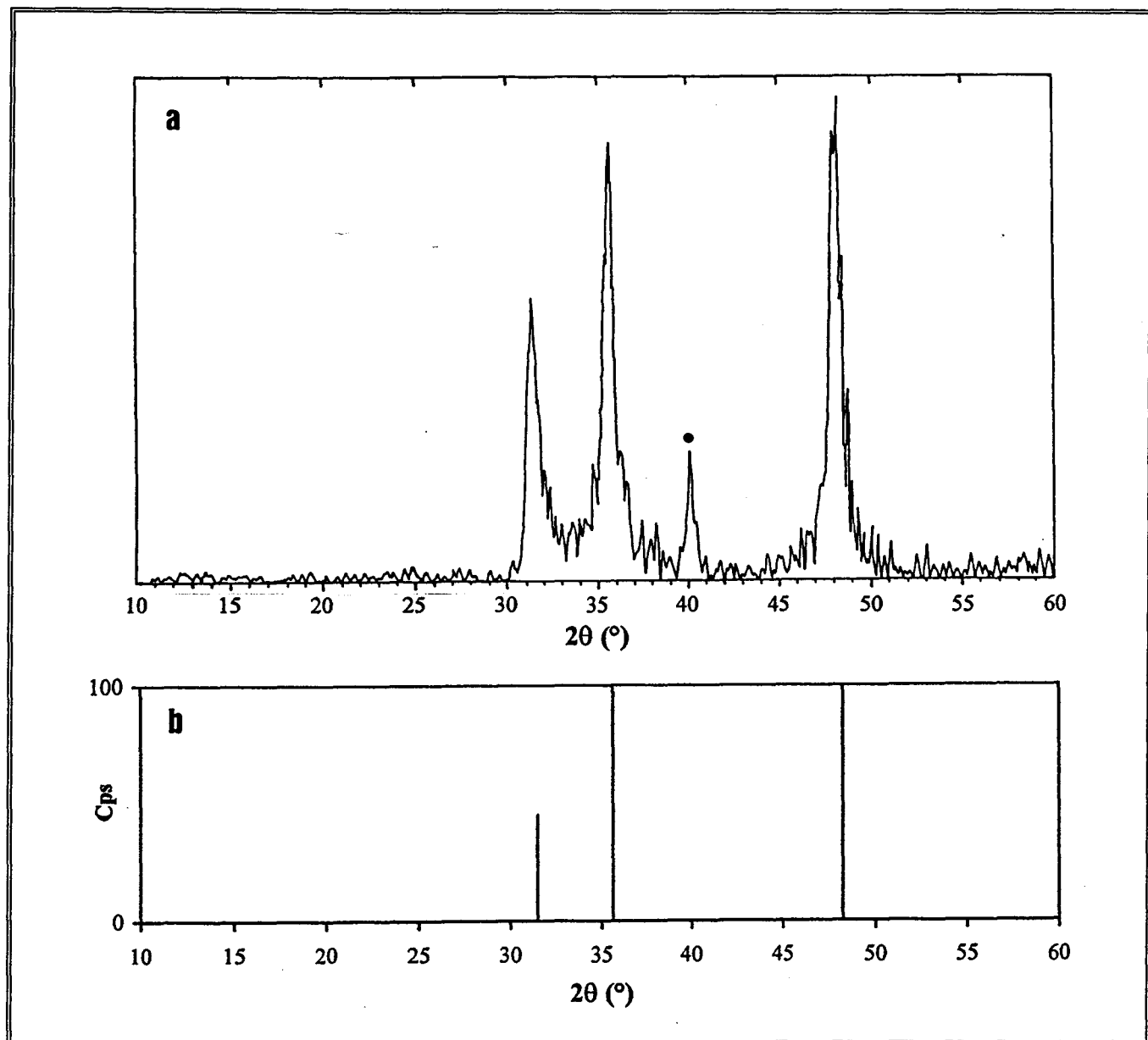


Figure III.62 :

a : Diagramme de diffraction des rayons X de WC3'R1GL

b : Fiche JCPDS n°25-1047 : WC hexagonal

● raie pointée à $2\theta \approx 40,2^\circ$

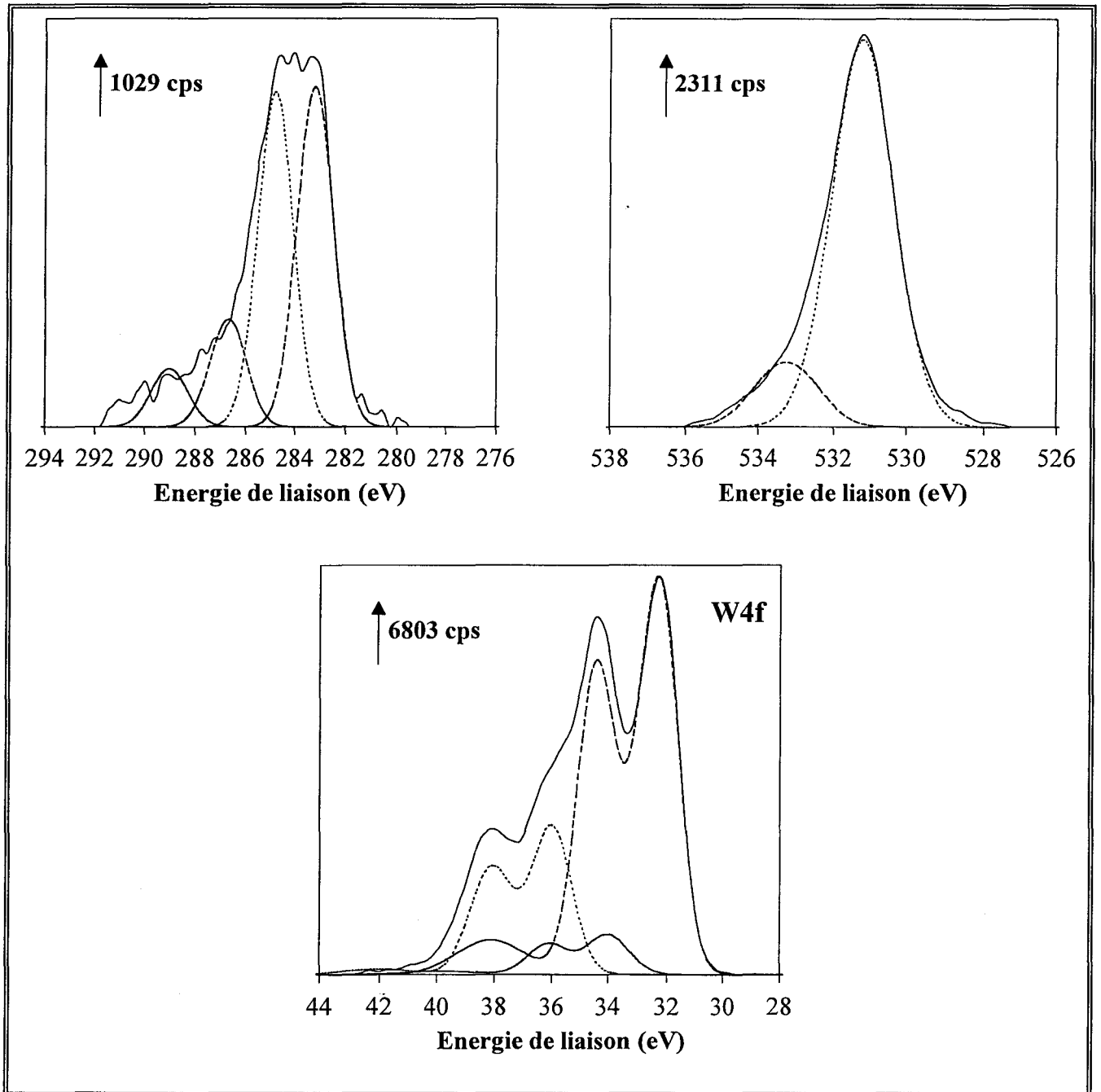


Figure III.63 :
Décompositions réalisées sur les signaux SPX C1s, O1s et W4f de l'échantillon WC3'R1GL

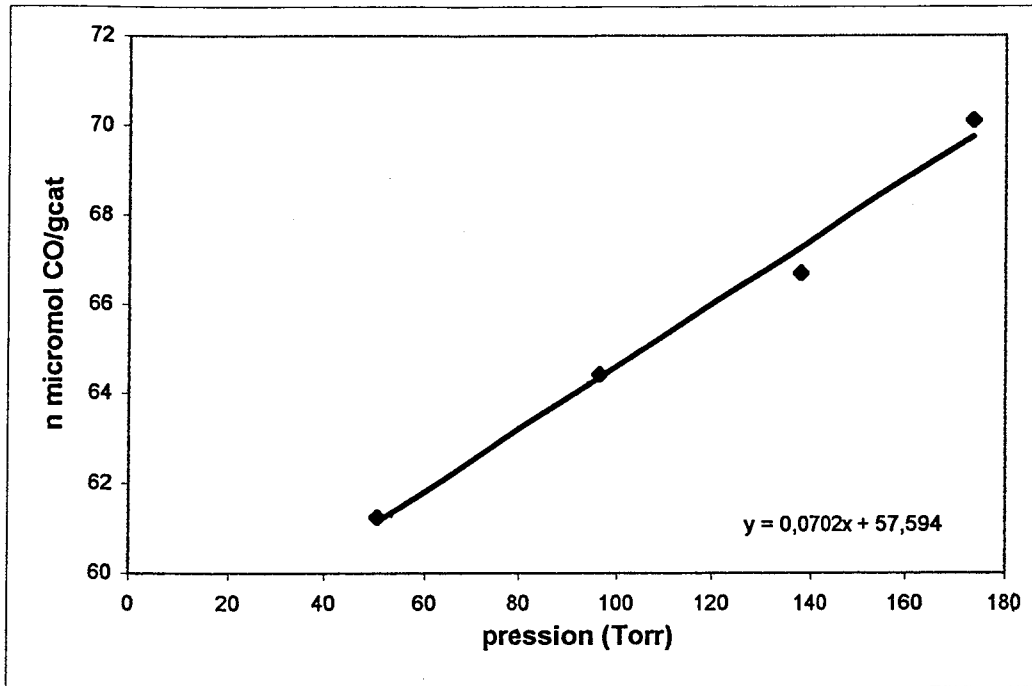


Figure III.64 :
Isothermes d'adsorption de CO sur WC3'R1GL

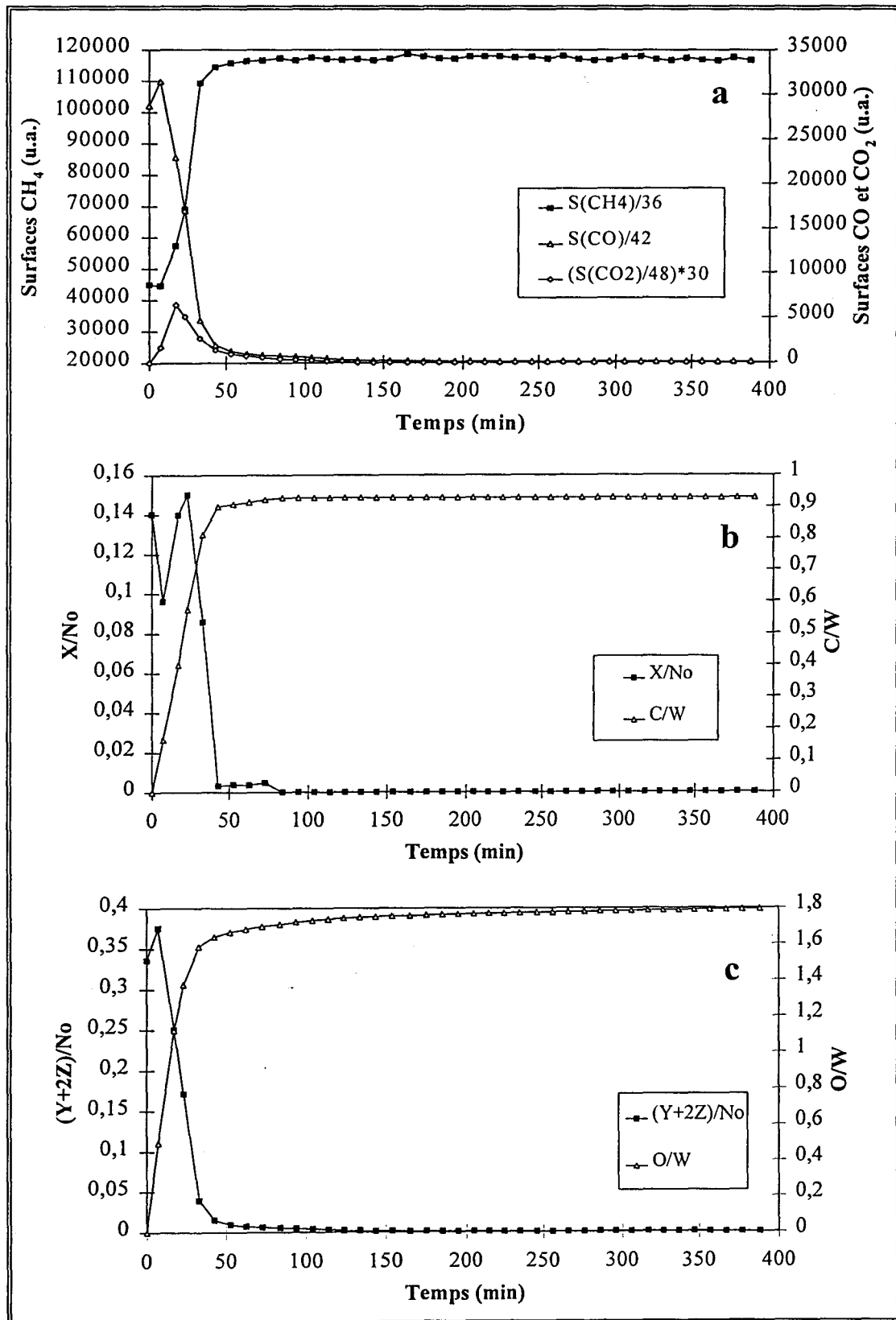


Figure III.65 :
 a : Evolution des surfaces chromatographiques en fonction du temps
 b : Evolution des rapports X/N_0 et C/W en fonction du temps
 c : Evolution des rapports $(Y+2Z)/N_0$ et O/W en fonction du temps
 pour WCWO3F4

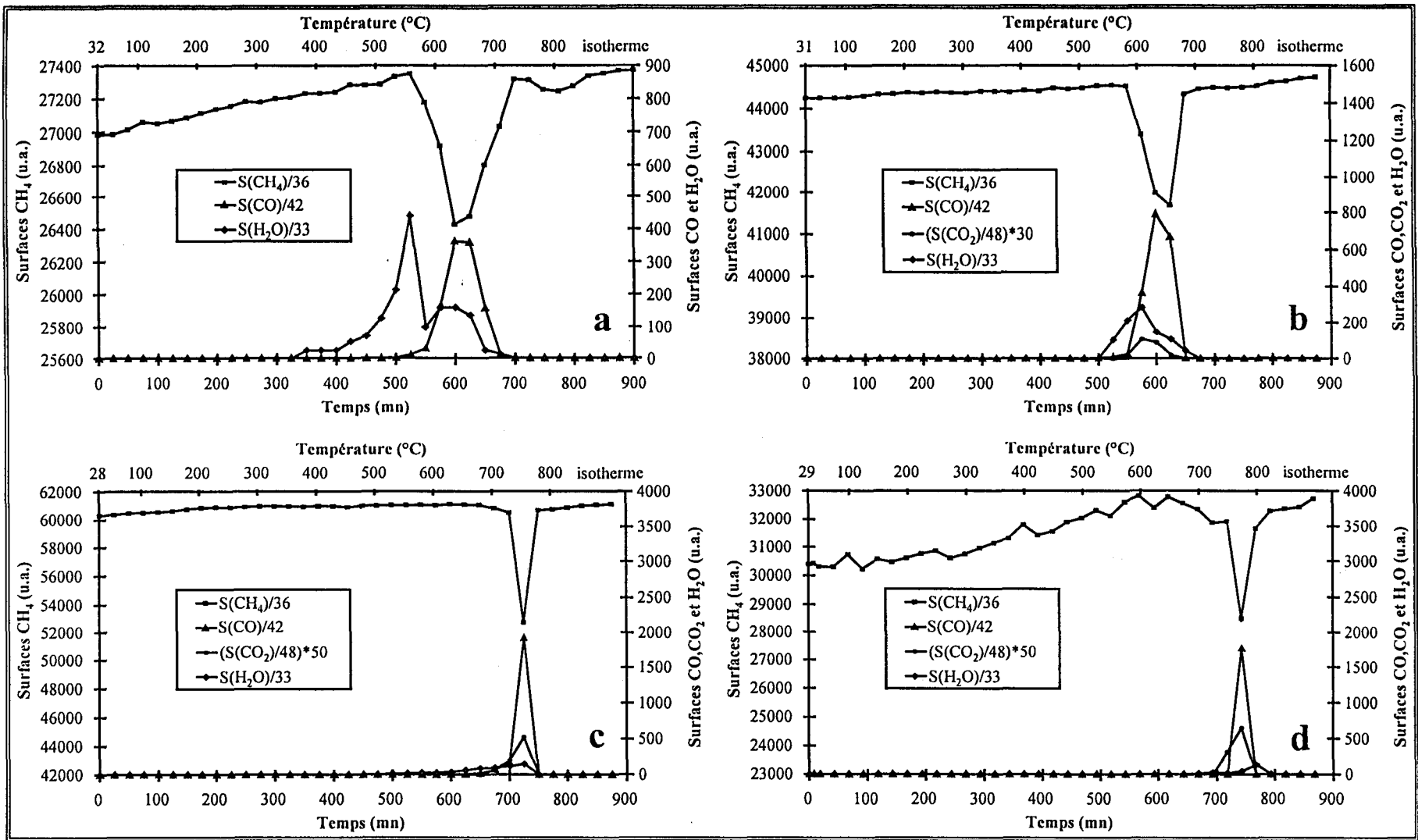


Figure III.66 :
 Evolution des surfaces chromatographiques de CH₄, CO, CO₂ et H₂O en fonction du temps et de la température
 a : JF50 - b : JF75 - c : JF100 - d : JF50N2

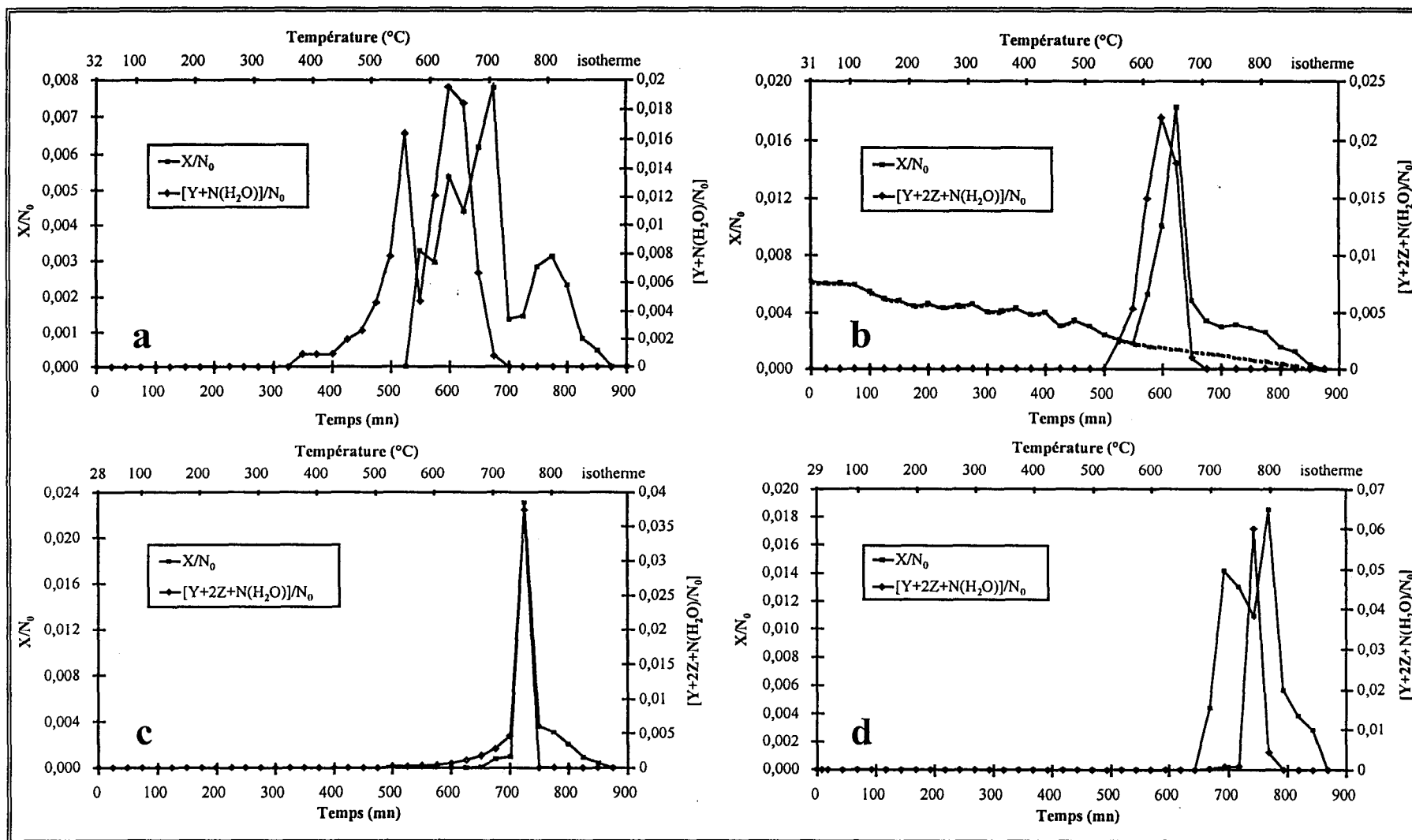


Figure III.67 :
 Evolution des rapports X/N_0 et $[Y+2Z+N(H_2O)]/N_0$ en fonction du temps et de la température
 a : JF50 - b : JF75 - c : JF100 - d : JF50N2

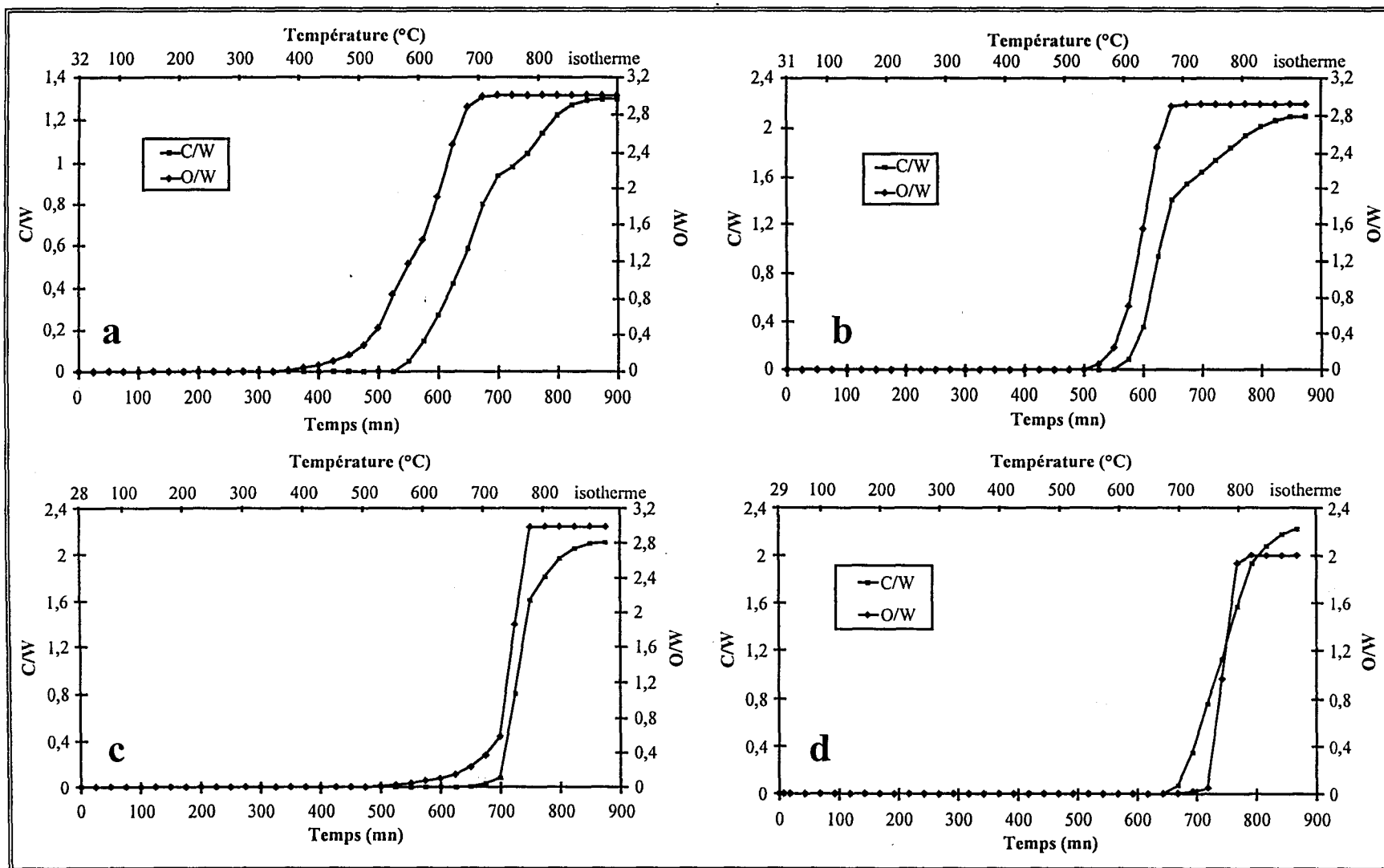


Figure III.68 :
Evolution des rapports C/W et O/W en fonction du temps et de la température
a : JF50 - b : JF75 - c : JF100 - d : JF50N2

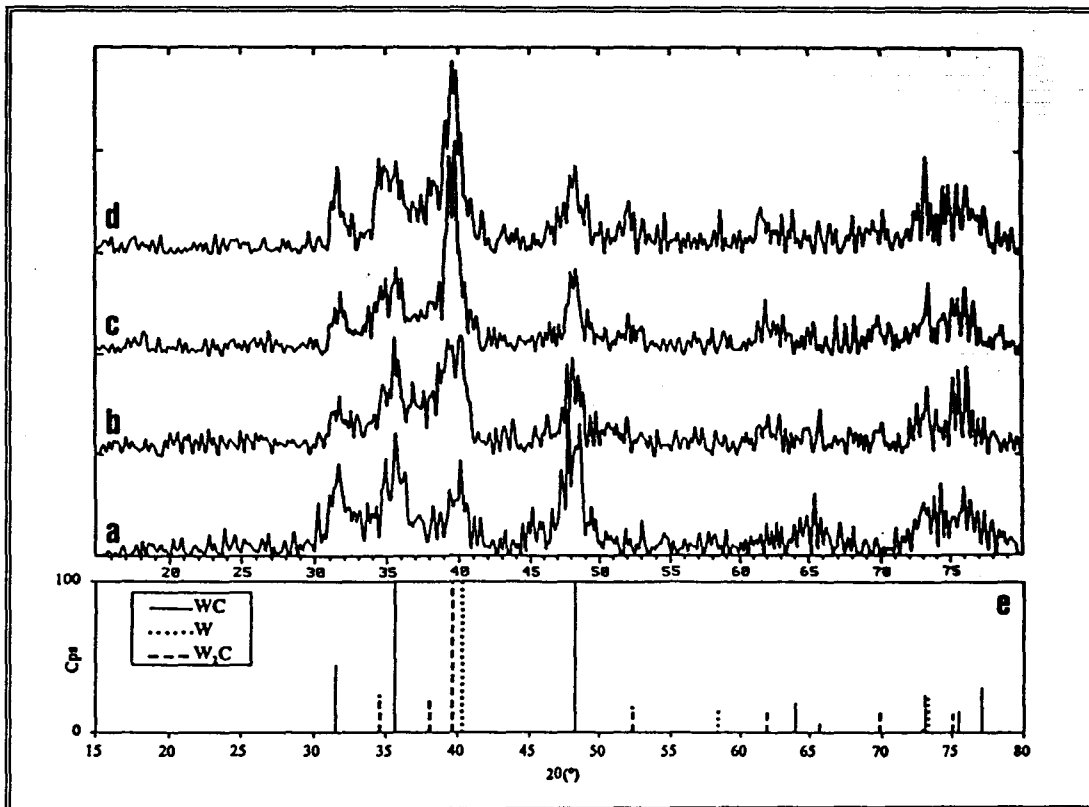


Figure III.69 :

Diagrammes de diffraction des rayons X (pas : $0,04^\circ$ - temps de comptage : 0,3s)
 a : JF50 - b : JF75 - c : JF100 - d : JF50N2 - e : Fiches JCPDS du W, W_2C et WC

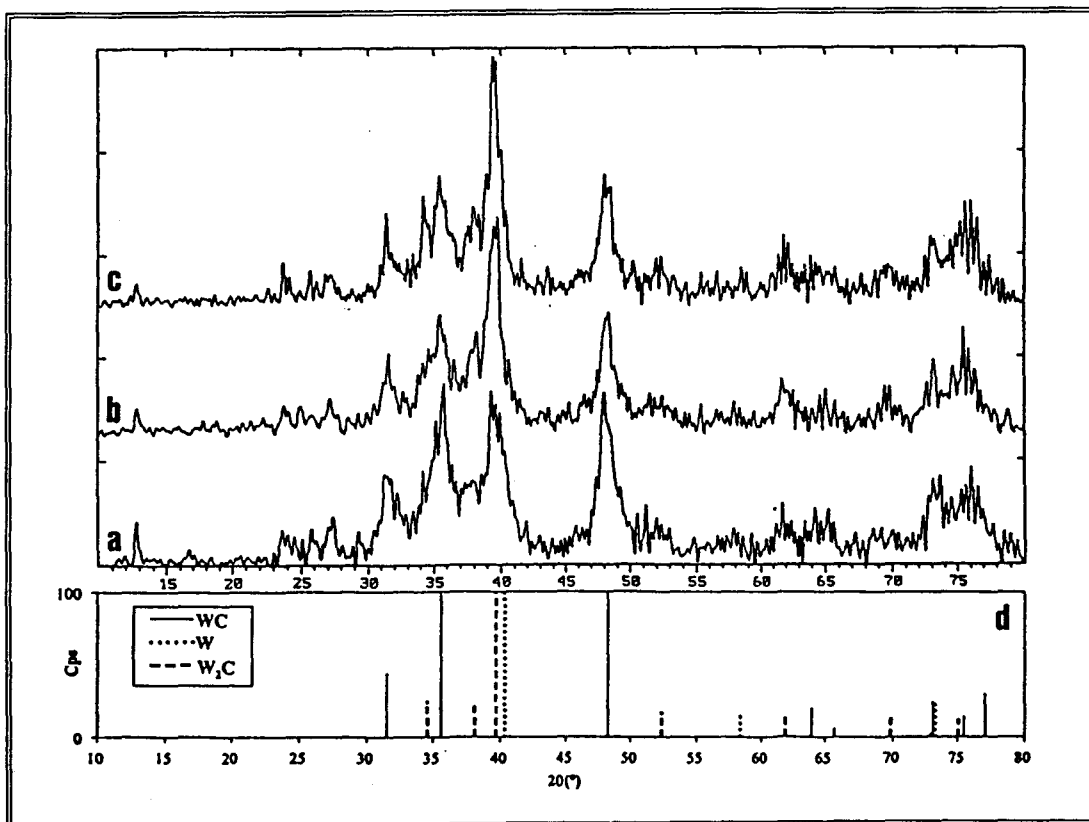


Figure III.70 :

Diagrammes de diffraction des rayons X (pas : $0,02$ - temps de comptage : 1s)
 a : JF75 - b : JF100 - c : JF50N2 - d : Fiches JCPDS du W, W_2C et WC

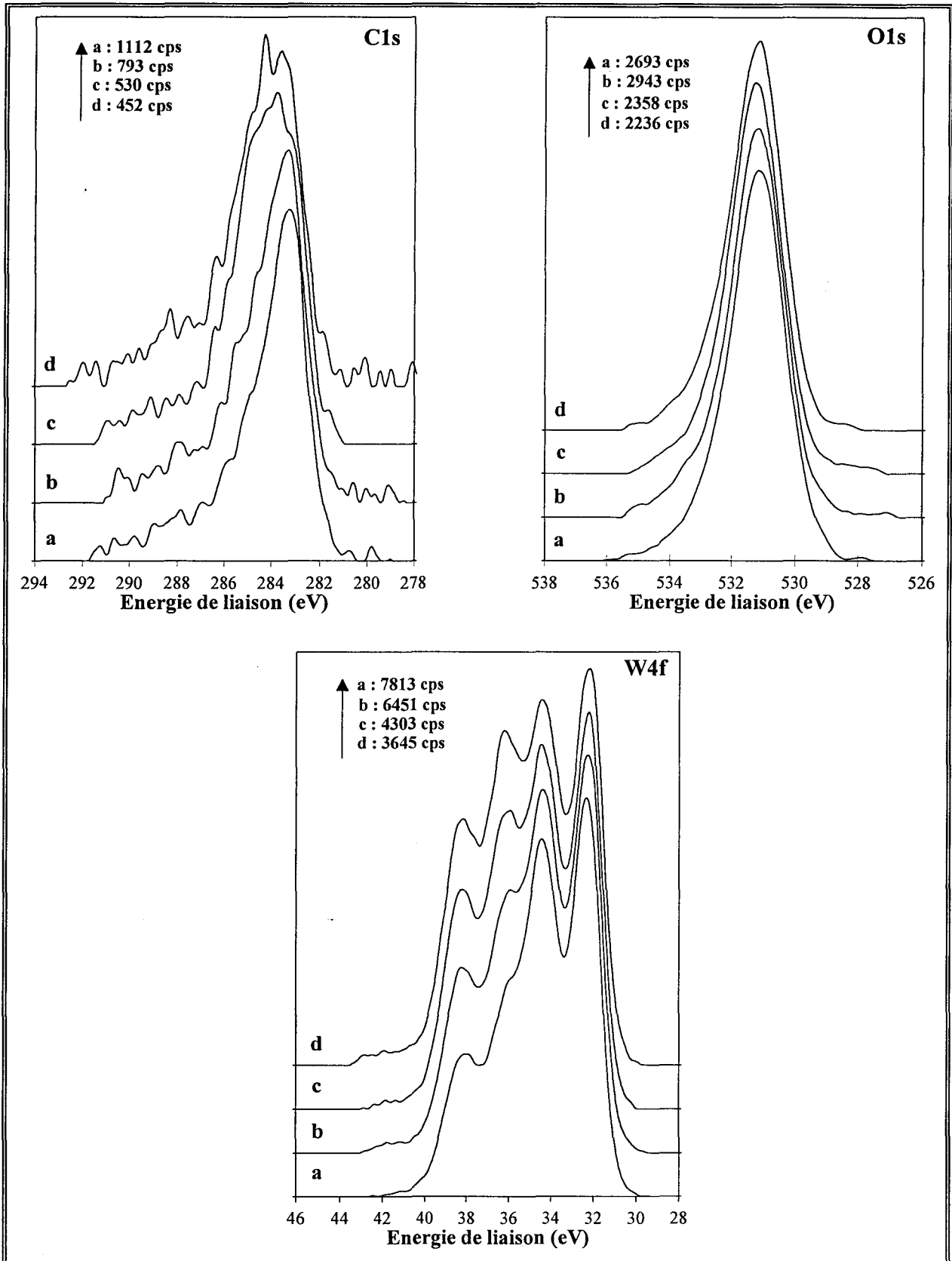


Figure III.71 :
 Signaux SPX C1s, O1s et W4f
 a : JF50 - b : JF75 - c : JF100 - d : JF50N2

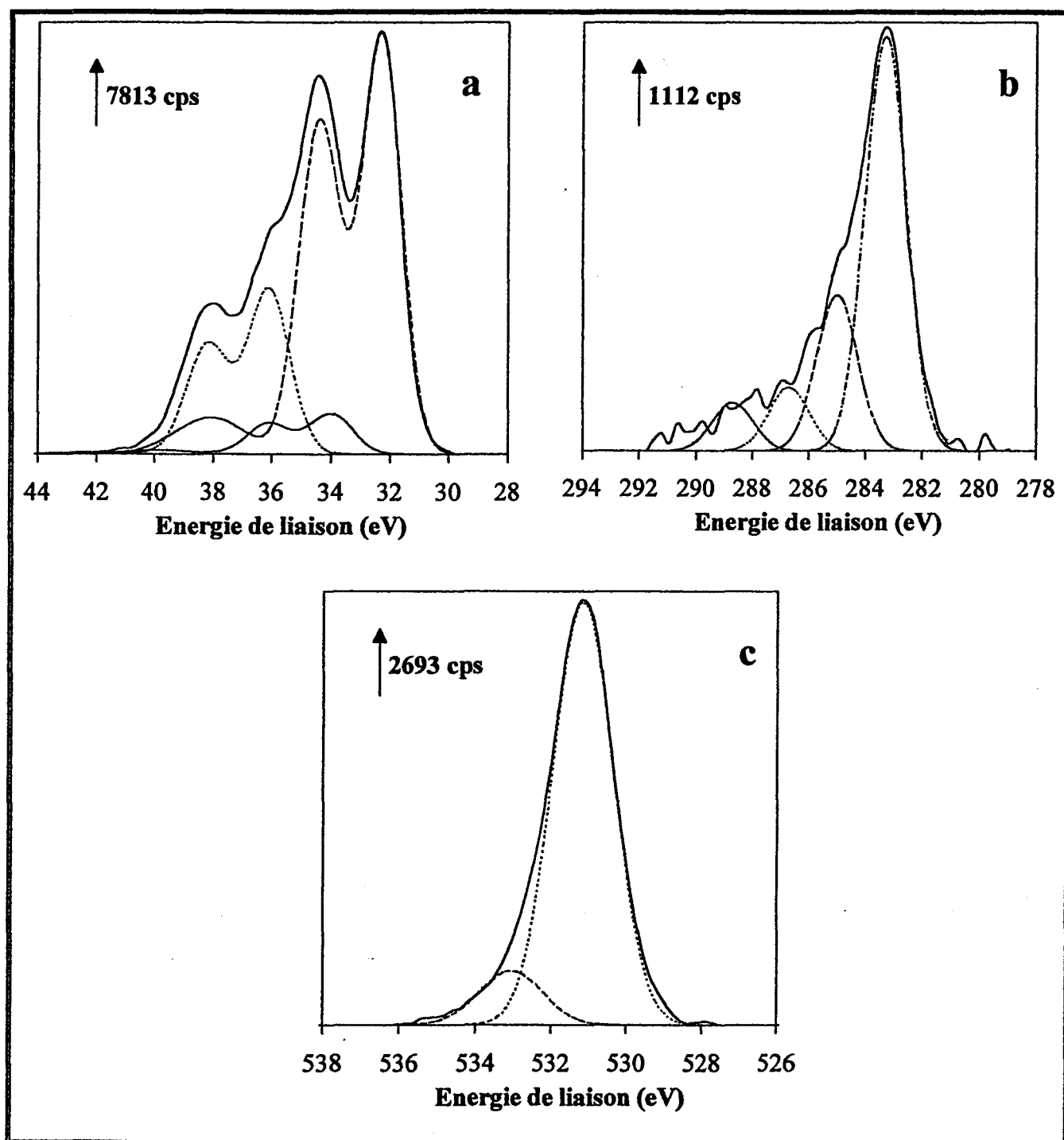


Figure III.72 :
Décompositions réalisées sur les signaux W4f (a), C1s (b) et O1s (c) de l'échantillon JF50

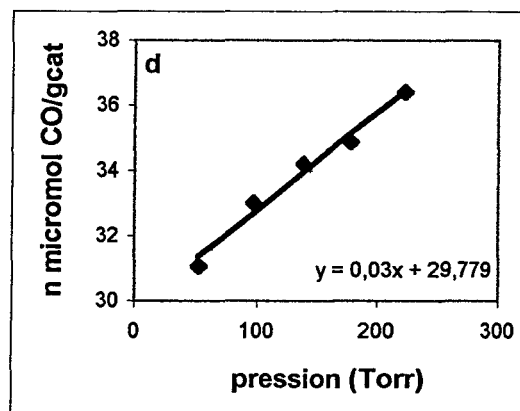
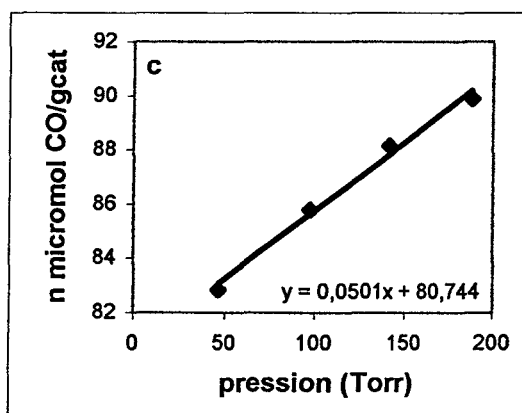
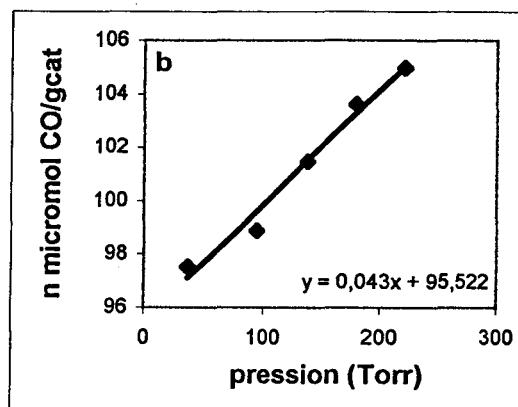
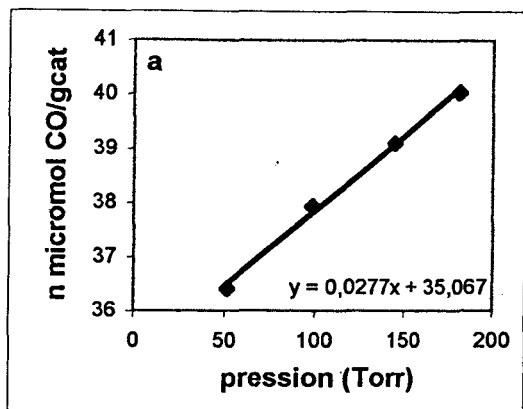


Figure III.73 :
 Isothermes d'adsorption de CO sur
 a: JF50N2 - b : JF50 - c : JF75 - d : JF100

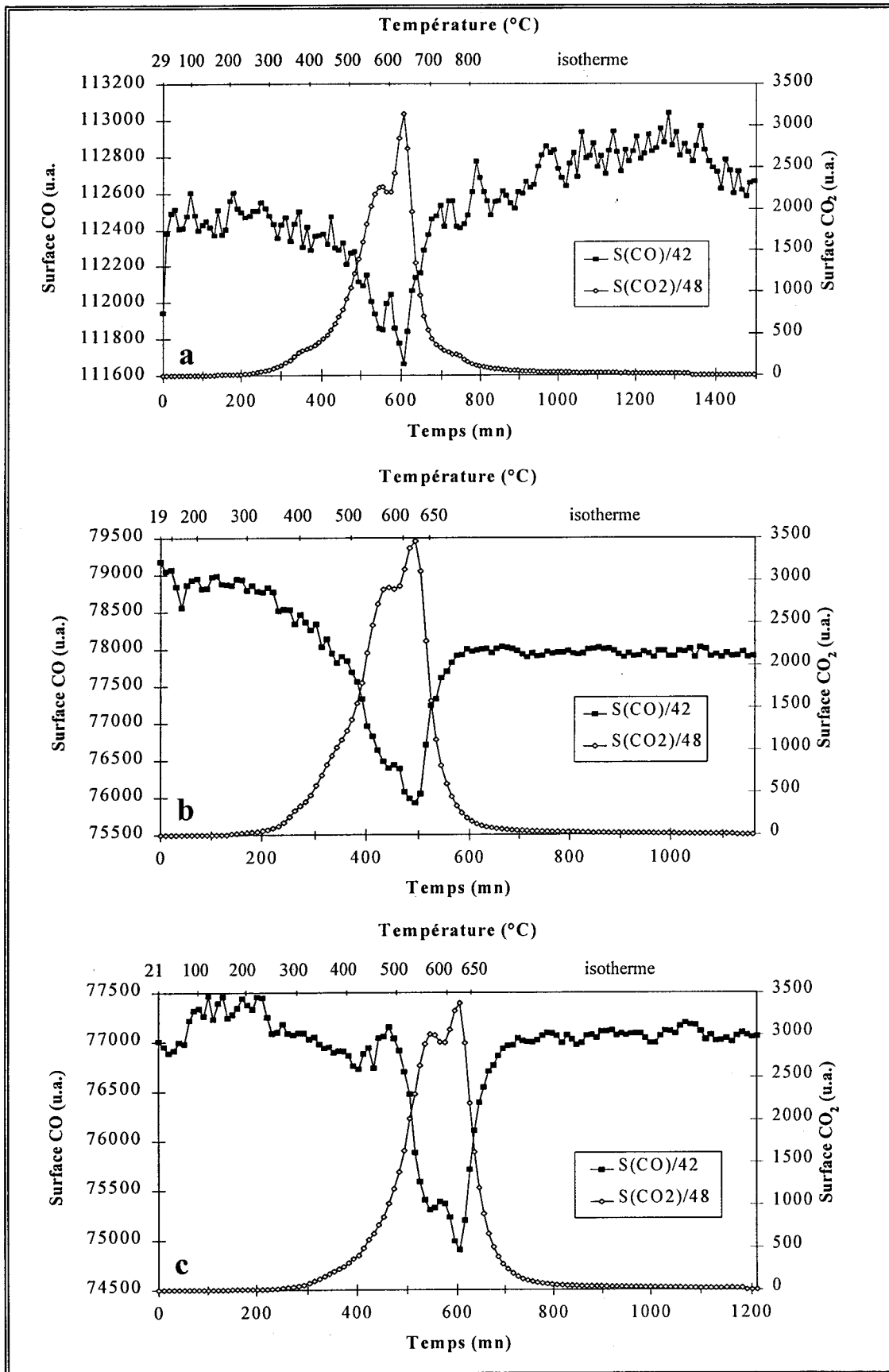


Figure III.74 :
 Evolution des surfaces de CO et CO₂ pour
 a - WCCO₂, c- WCCO₃, d - WCCO₄

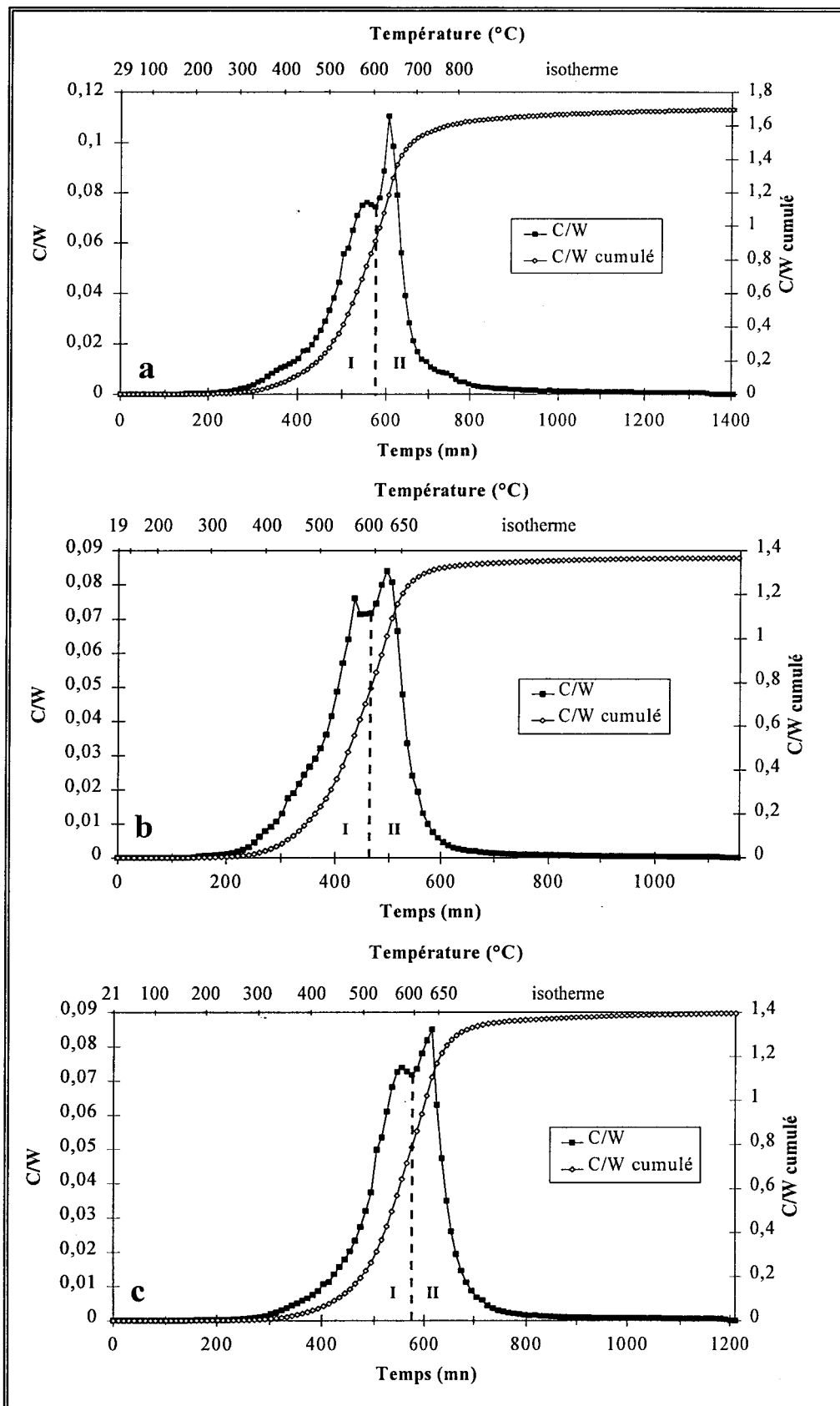


Figure III.75 :
 Evolution du rapport C/W en fonction du temps et de la température
 a - WCCO2, b - WCCO3, c - WCCO4

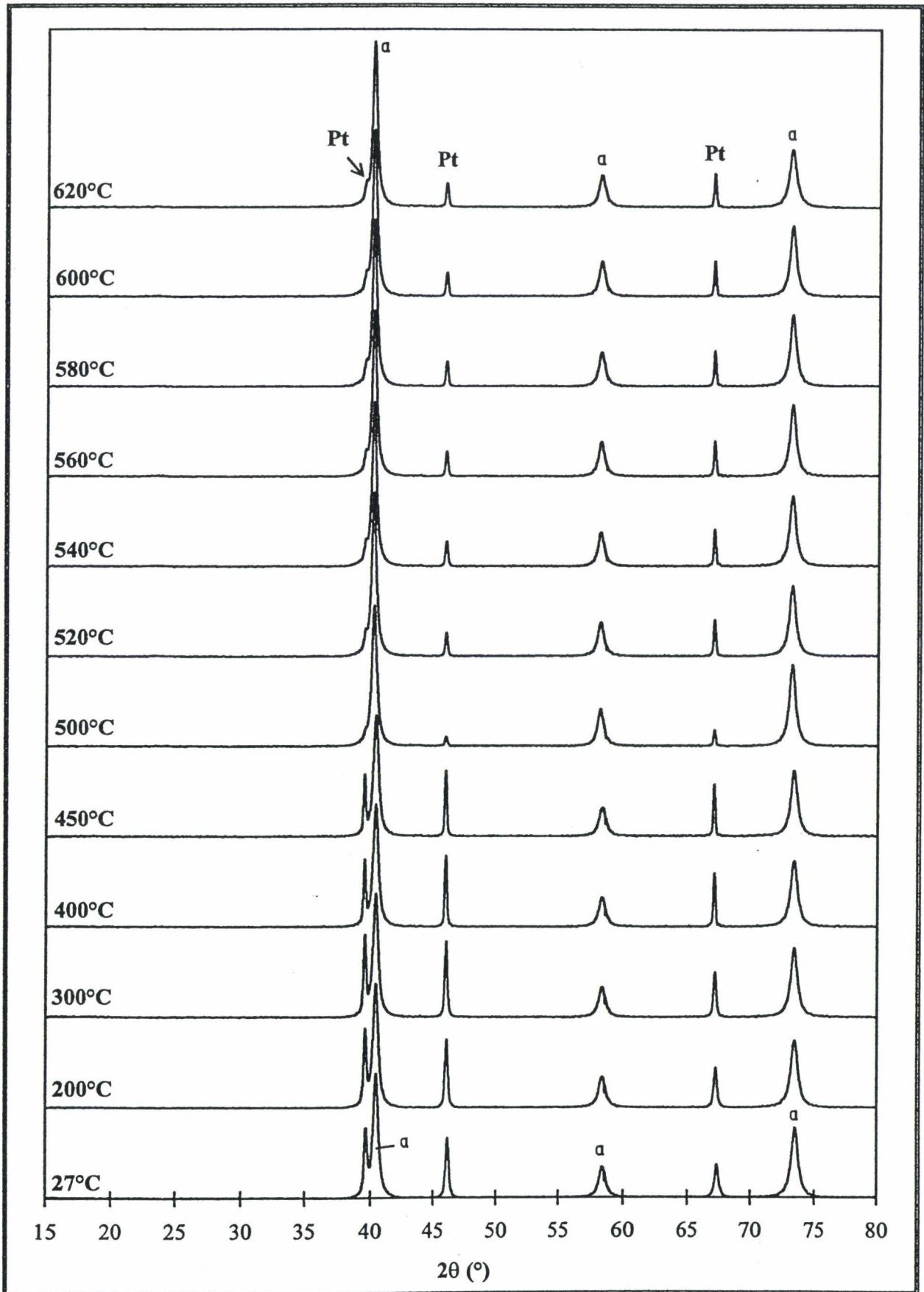


Figure III.76 :
Carburation du W métal par CO suivie par DRX
α : W

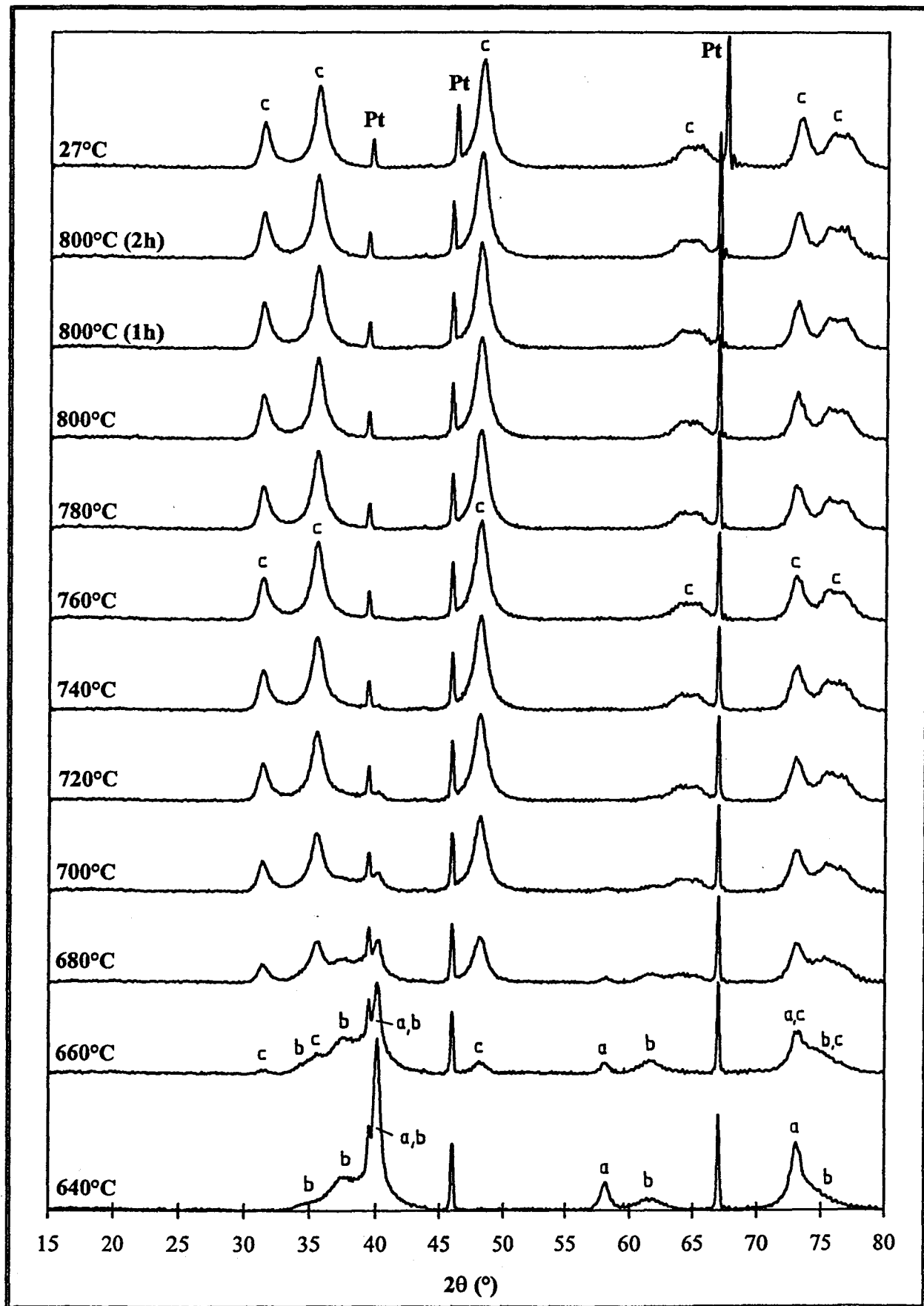


Figure III.77 :
 Carburation du W métal par CO suivie par DRX (suite)
 a : W b : W_2C c : WC

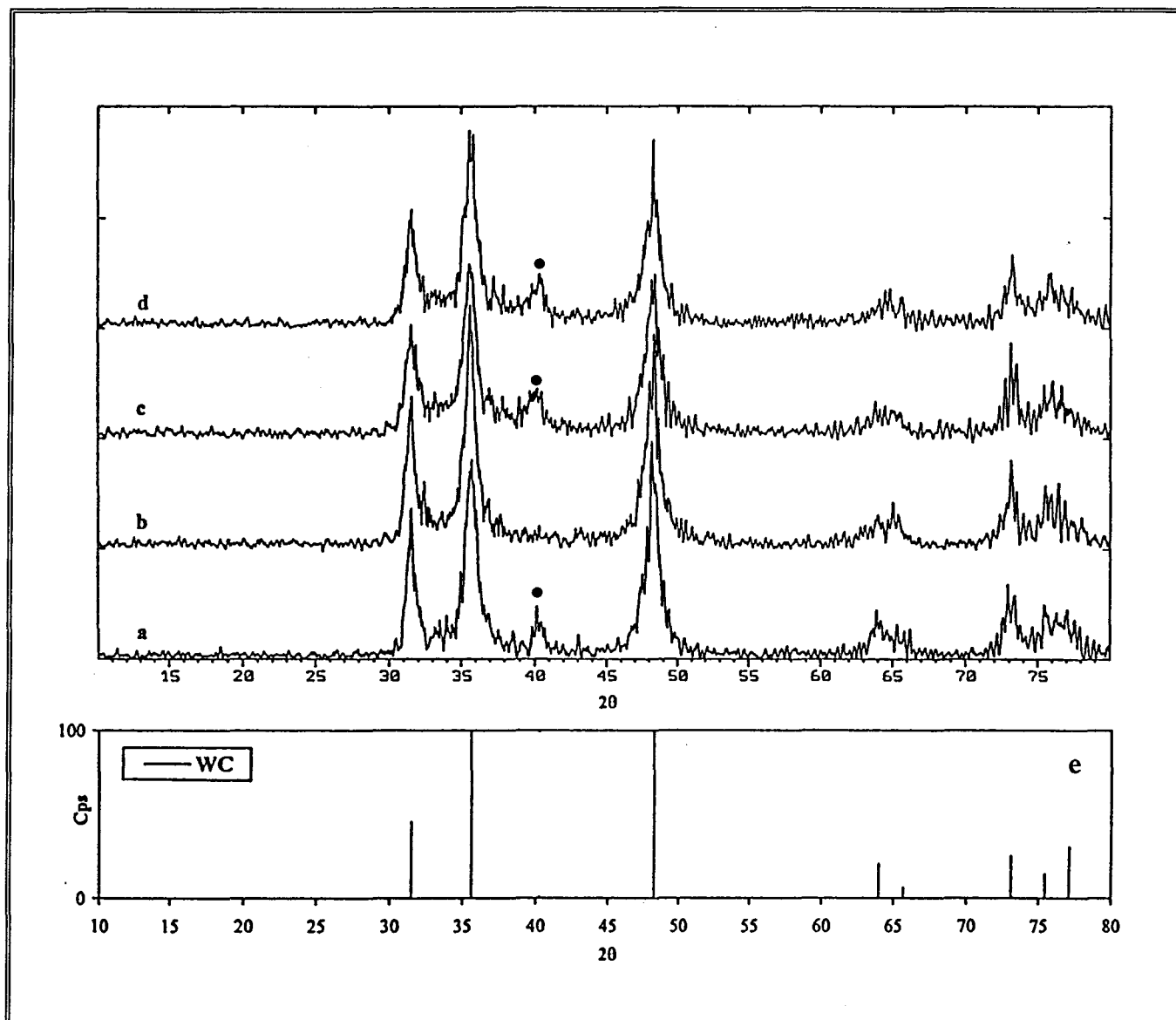


Figure III.79 :
 Diagrammes de diffraction des rayons X
 a : WCCO1 - b : WCCO2 - c : WCCO3 - d : WCCO4
 e : Fiche JCPDS n°25-1047 : WC hexagonal
 ● raie pointée en $2\theta \approx 40,2$

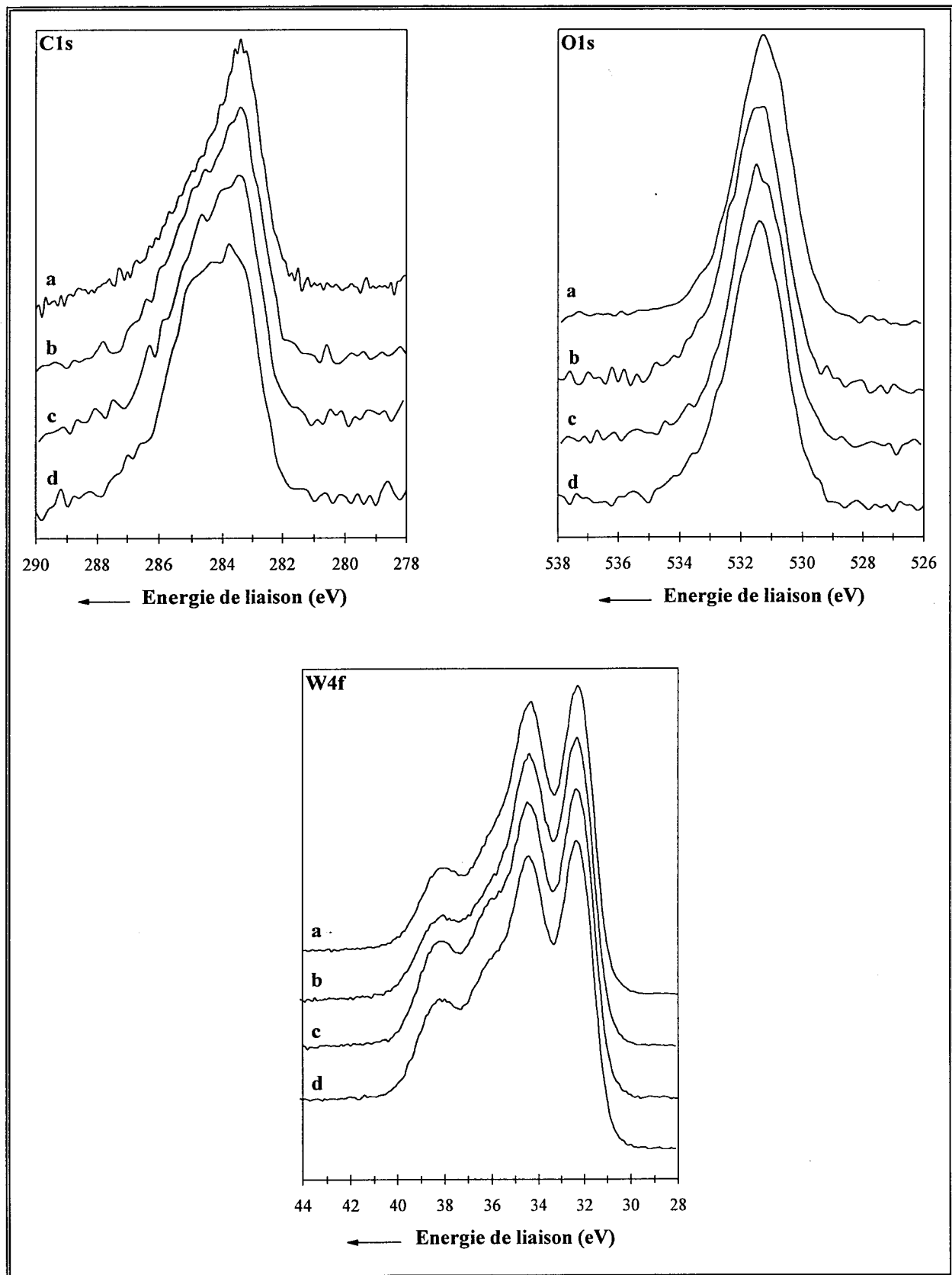


Figure III.80 :
 Spectres XPS des niveaux C1s, O1s et W4f
 a - WCCO1, b - WCCO2, c - WCCO3, d - WCCO4

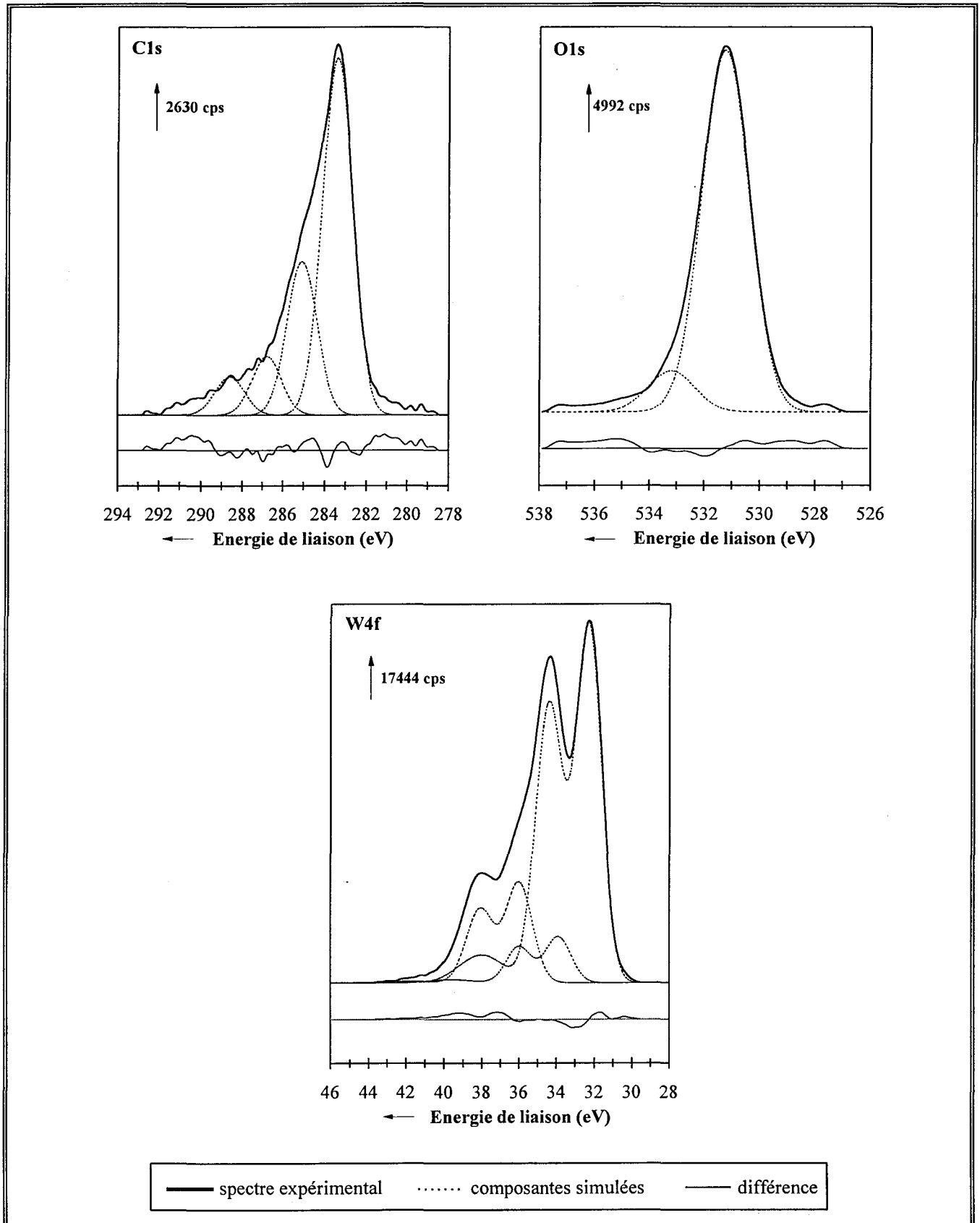


Figure III.81 :
 Décomposition des spectres XPS des niveaux C1s, O1s et W4f de WCCO1

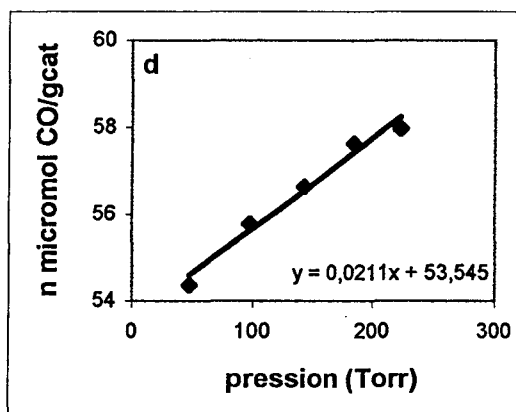
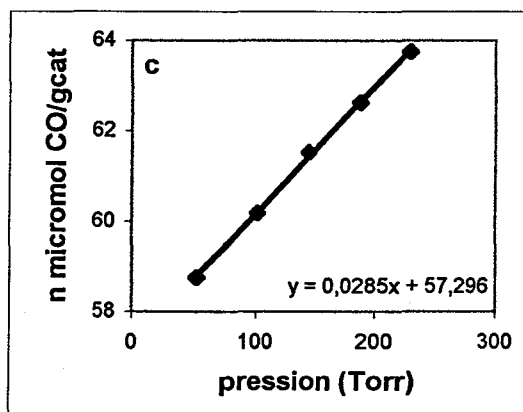
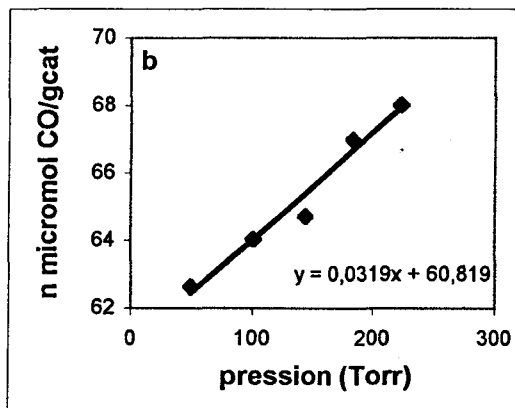
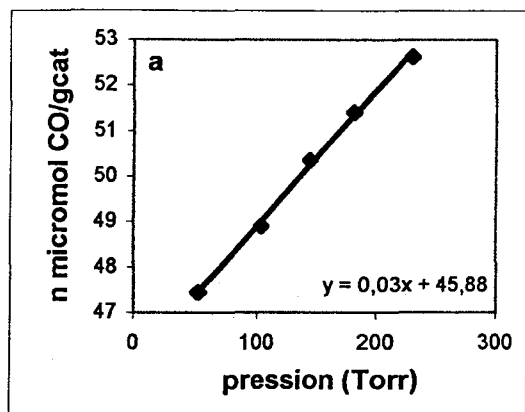


Figure III.82
 Isothermes d'adsorption de CO sur
 a : WCCO1 - b : WCCO2 - c : WCCO3 - d : WCCO4

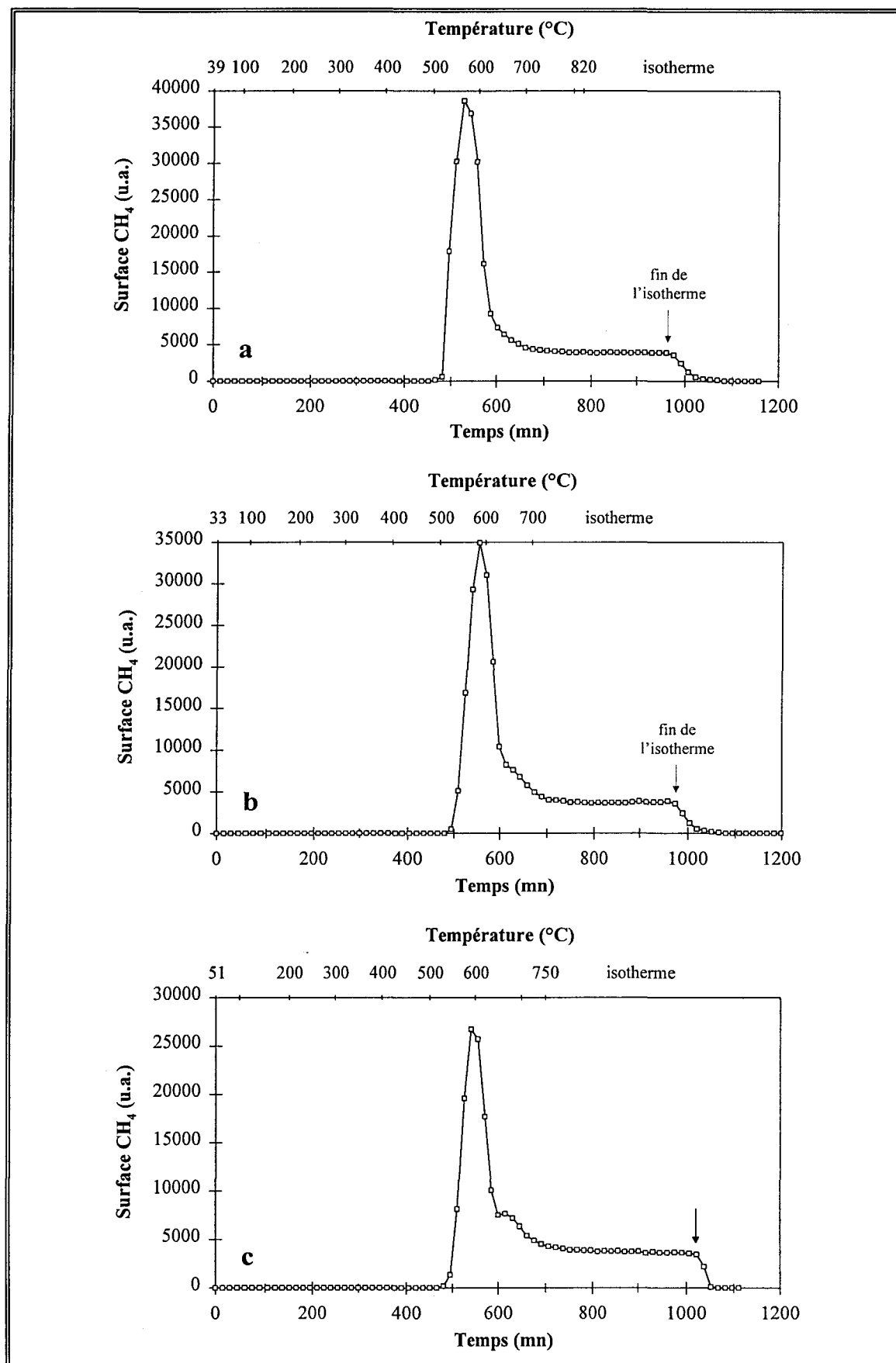


Figure III.85 :
 Evolution de la surface de CH₄ au cours du traitement sous H₂ de
 a : WC2R0,5GL - b : WC2R0,5GV - c : WC4R1GL

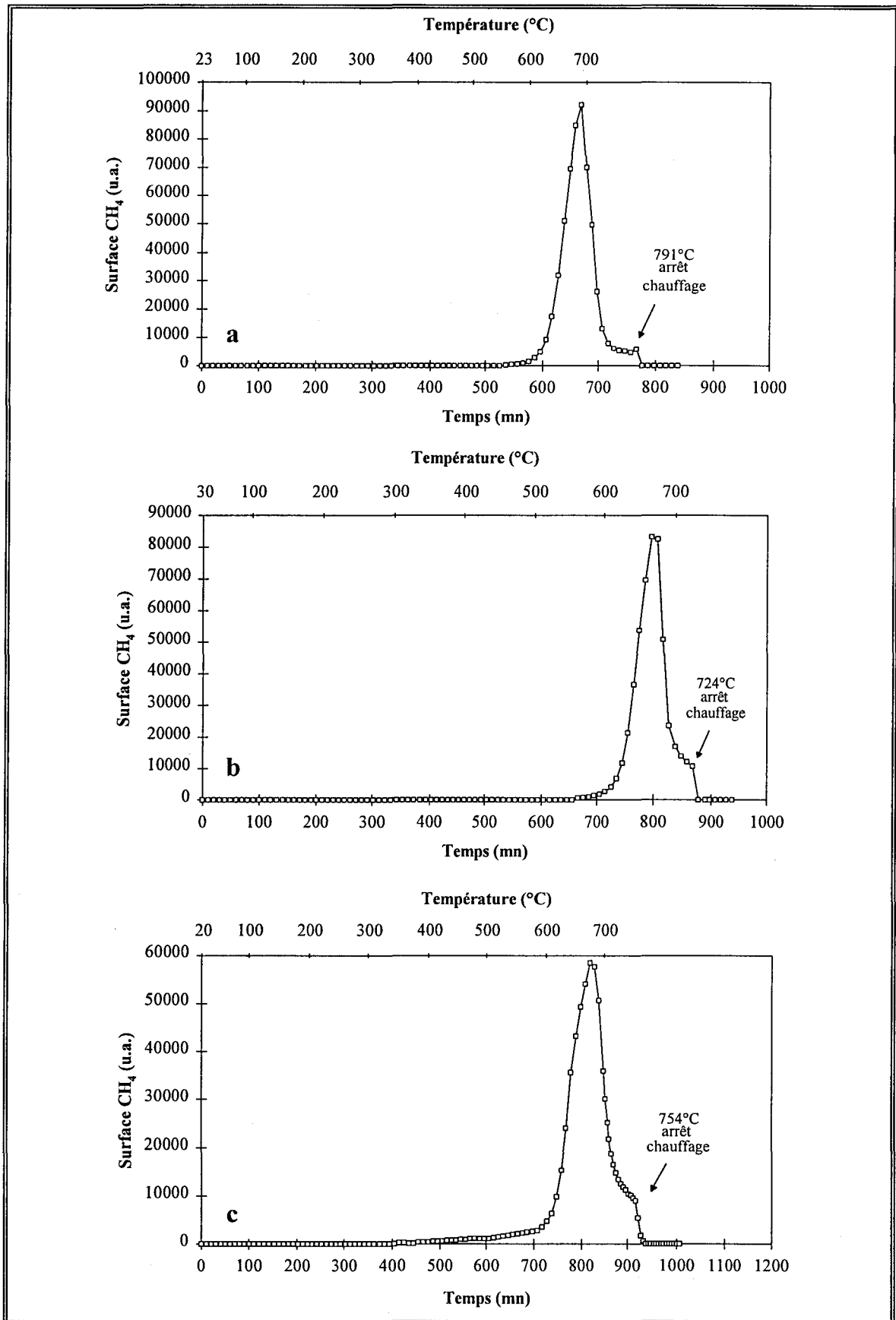


Figure III.86 :
Evolution de la surface de CH_4 au cours du nettoyage sous H_2 de
a : WCCO2 - b : WCCO3 - c : WCCO4

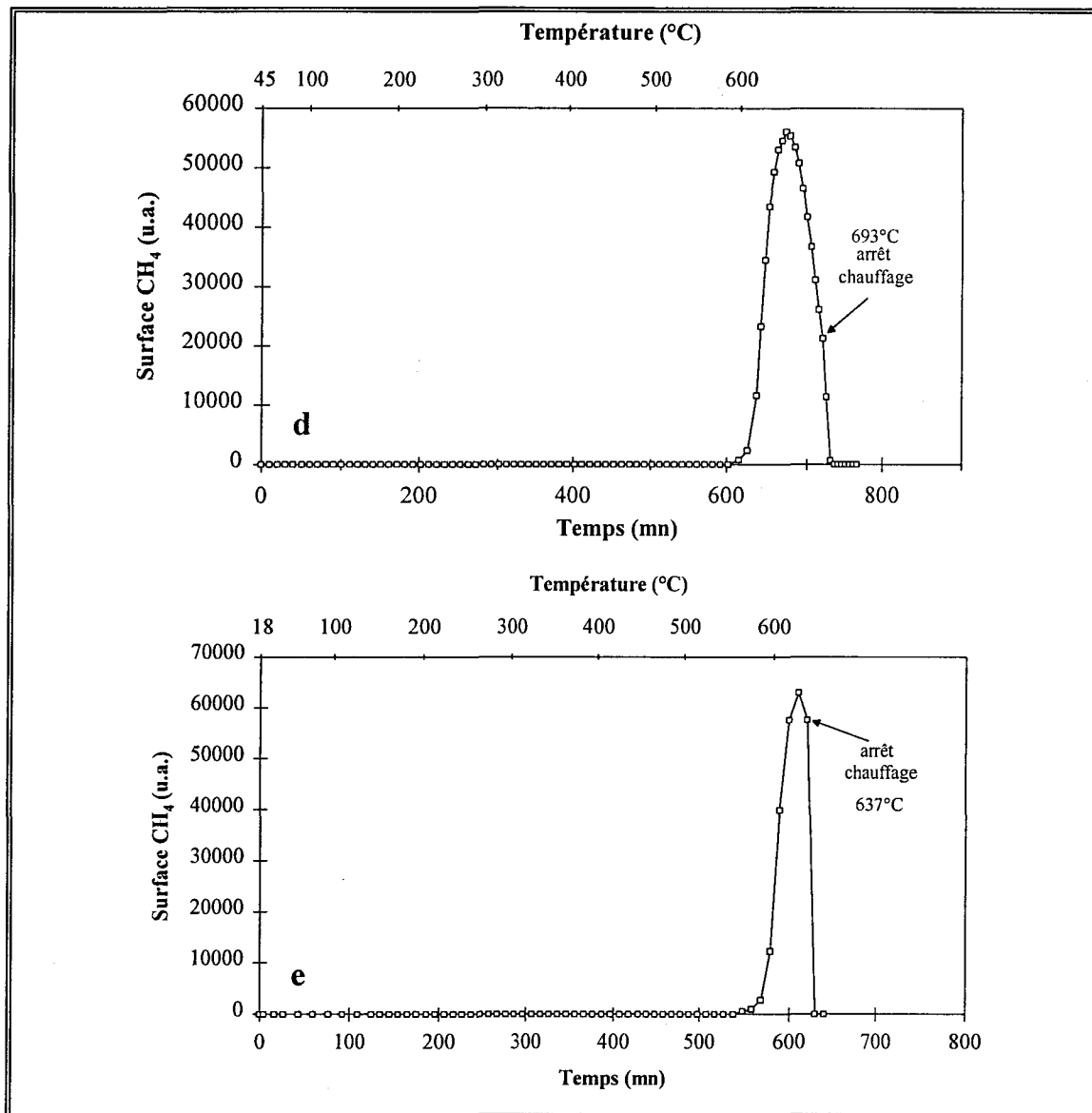


Figure III.87 :
 Evolution de la surface de CH_4 au cours du nettoyage sous H_2 de
 c : WCWO3F6 - d : WCPAS2

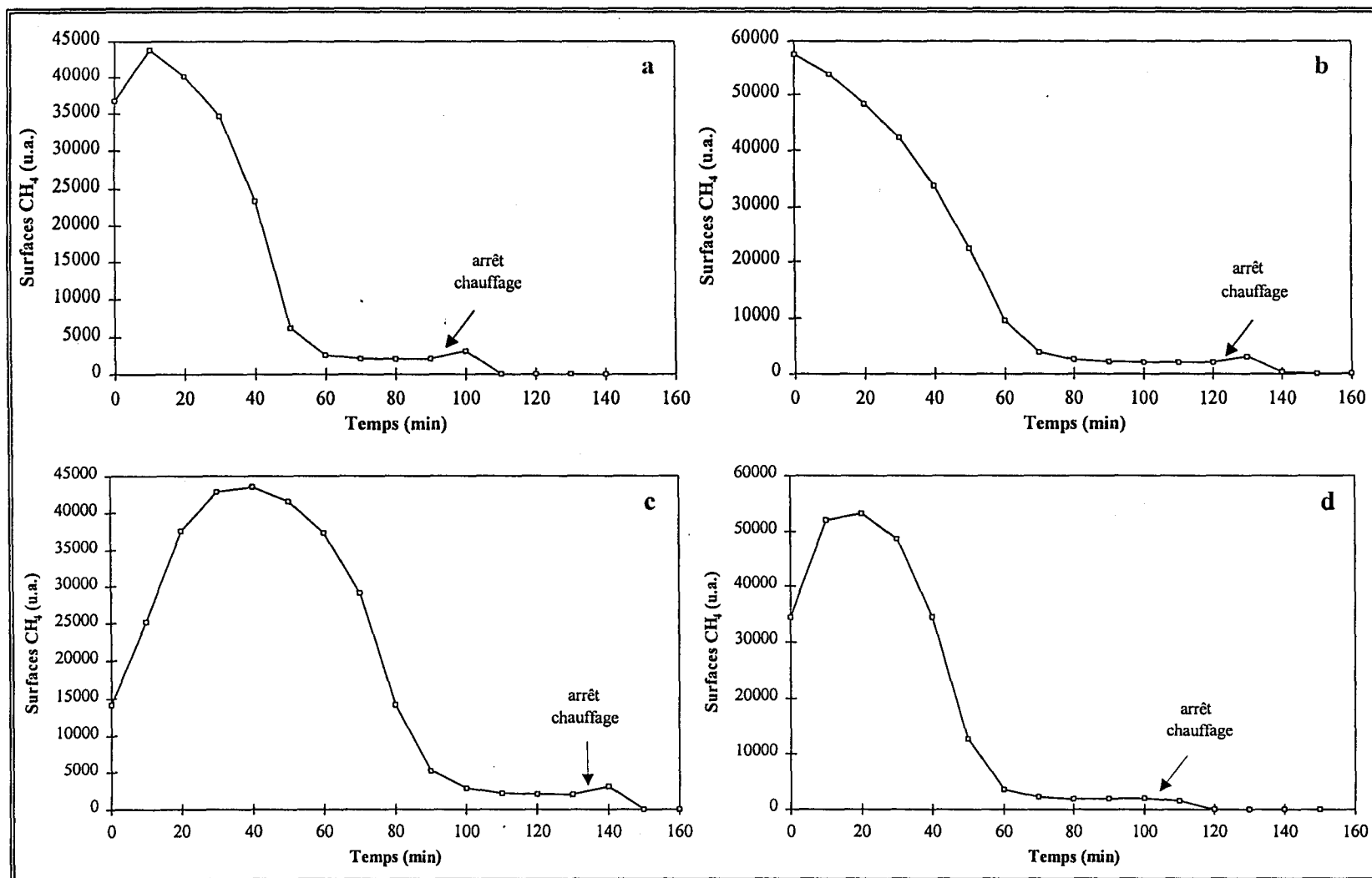


Figure III.88 :
Evolution de la surface de CH₄ au cours du nettoyage sous H₂ de
a : JF50 - b : JF75 - c : JF100 - d : JF50N2

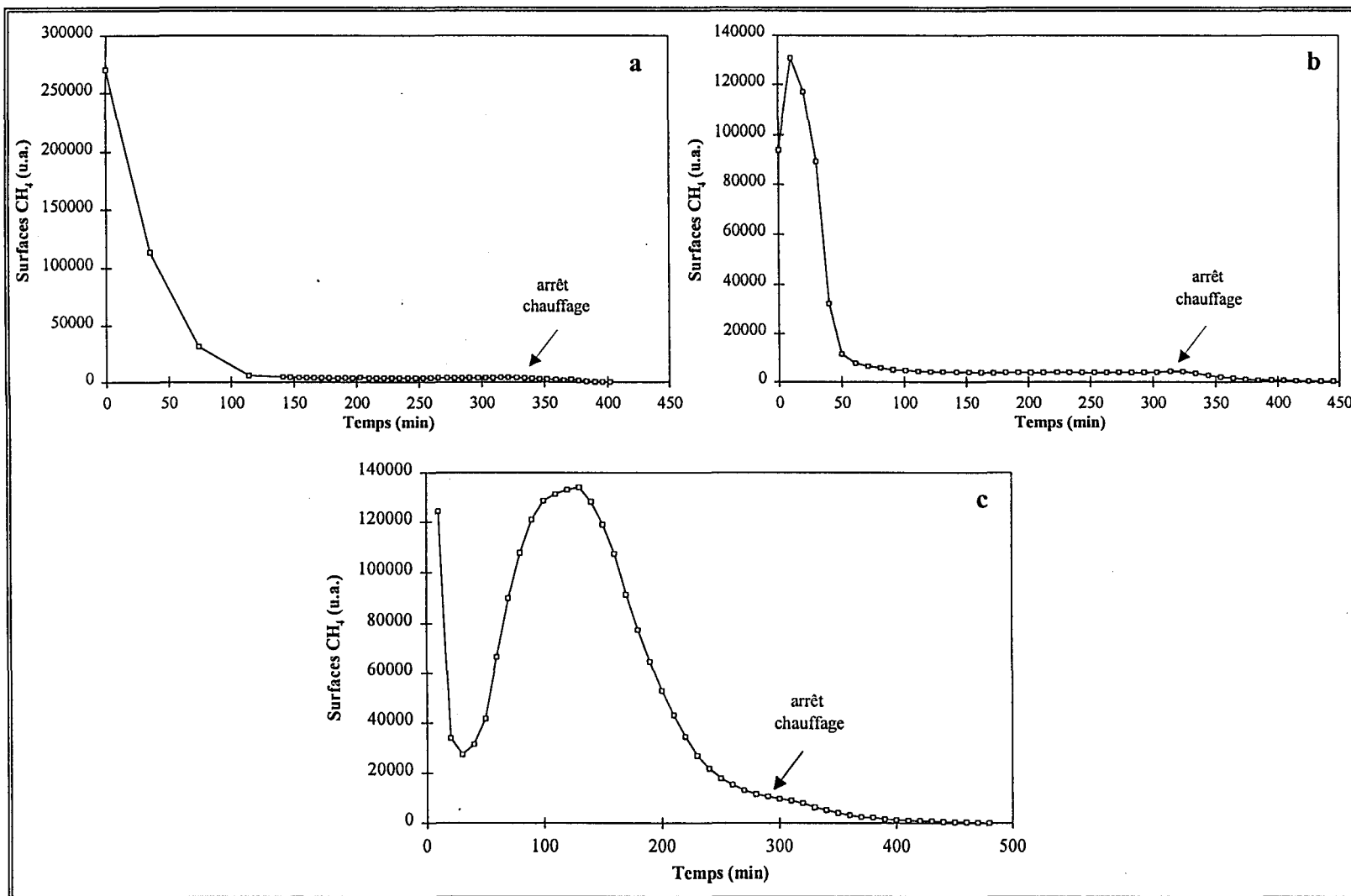


Figure III.89 :
 Evolution de la surface de CH₄ au cours du nettoyage sous H₂ de
 a : WCA4 - b : WC4'R1GL - c : WCWO3F4

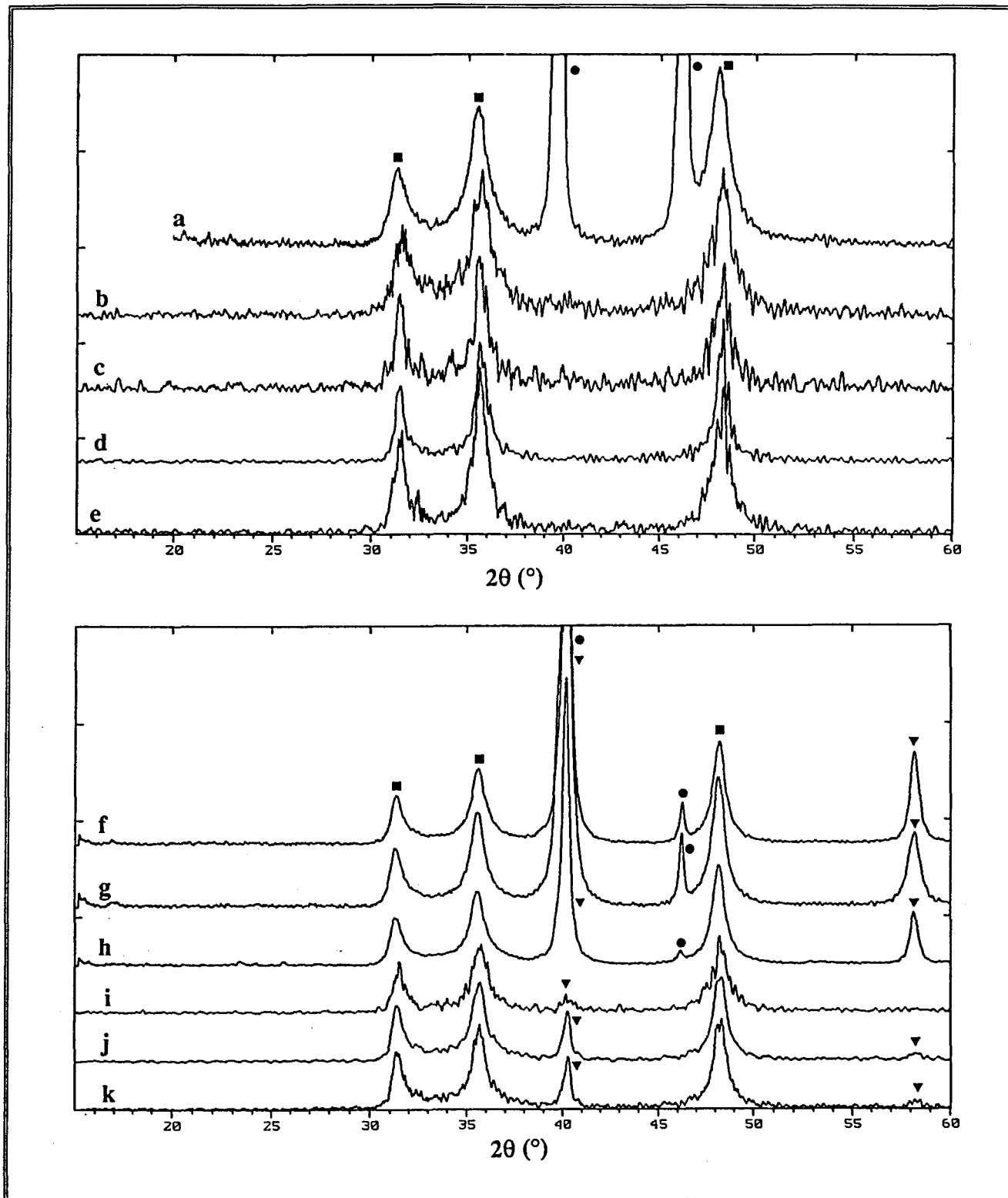


Figure III.90 :

Diagrammes de diffraction des rayons X

a : WCWO3F4 - b : WC4'RIGL - c : WCPAS2 - d : WCWO3F6 - e : WCCO2
 f : WC4R1GL - g : WC2R0,5GV - h : WC2R0,5GL - i : WCCO1 - j : WCA4 - k : WC3R1GV
 ■ WC ▼ W ● Pt dû au porte-échantillon

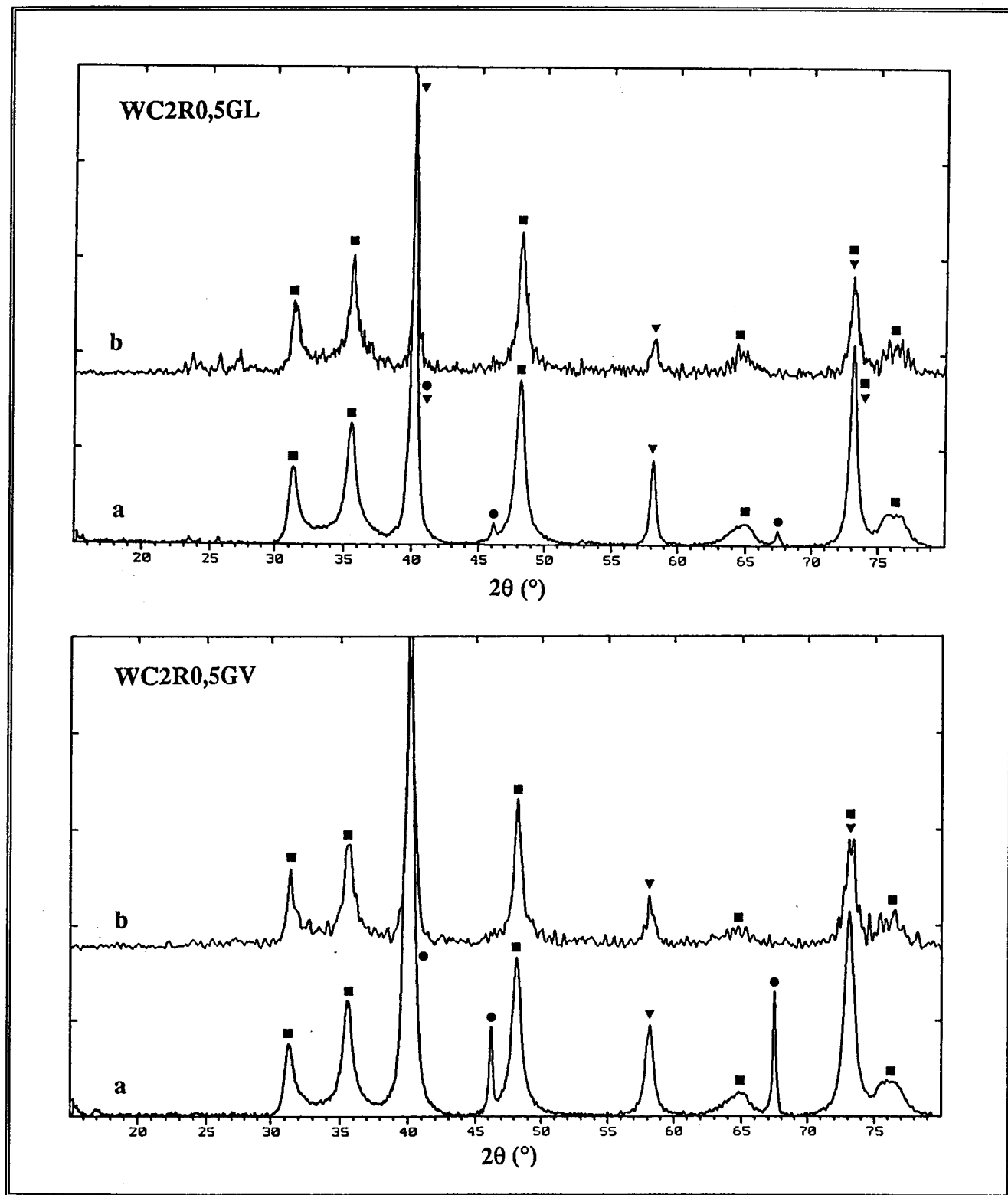


Figure III.100 :

Diagrammes de diffraction des rayons X

WC2R0,5GL, a : échantillon "frais" - b : échantillon "vieilli"

WC2R0,5GV, a : échantillon "frais" - b : échantillon "vieilli"

■ WC ▼ W ● Pt dû au porte-échantillon

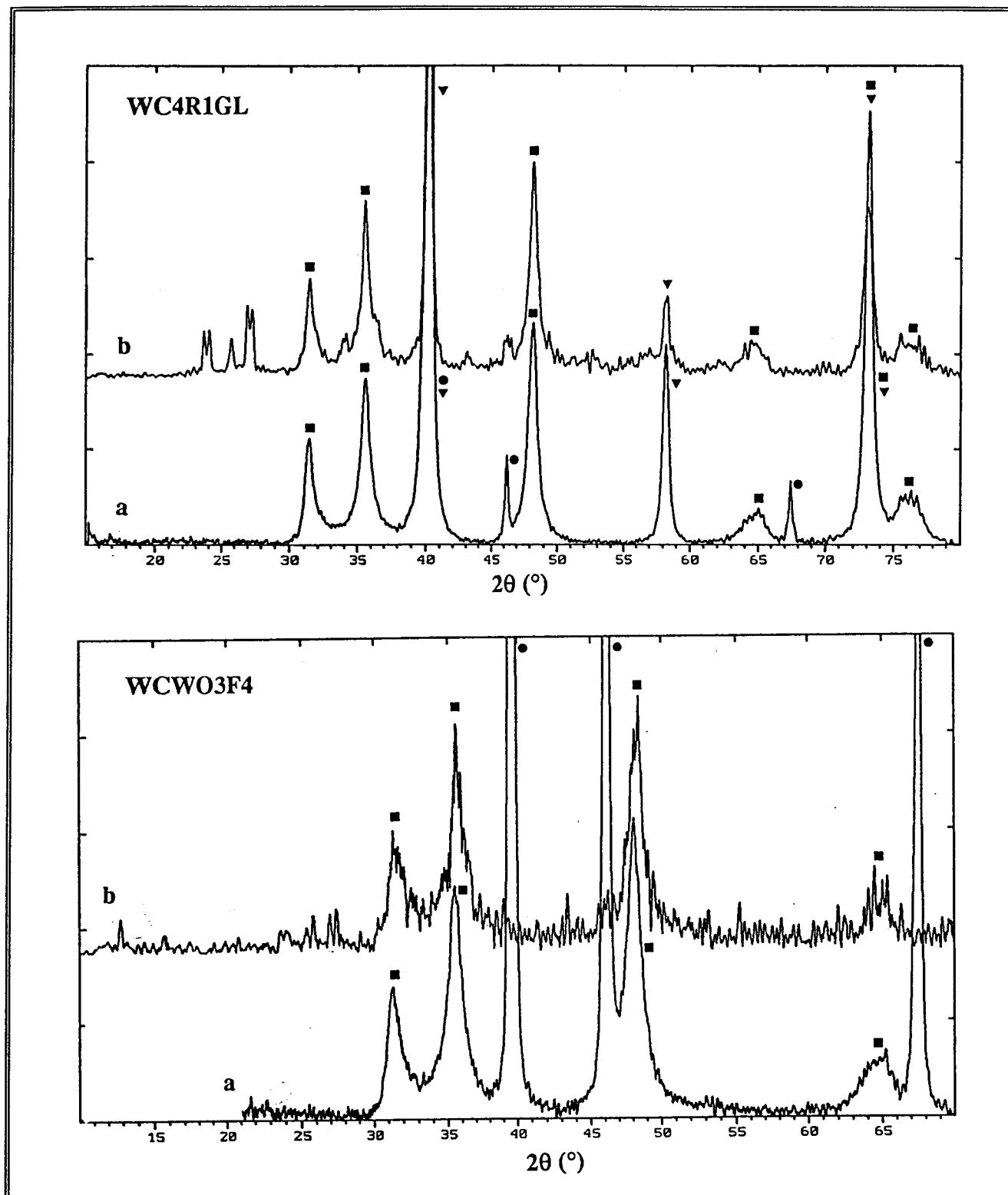


Figure III.101 :
 Diagrammes de diffraction des rayons X
 WC4R1GL, a : échantillon "frais" - b : échantillon "vieilli"
 WCWO3F4, a : échantillon "frais" - b : échantillon "vieilli"
 ■ WC ▼ W ● Pt dû au porte-échantillon

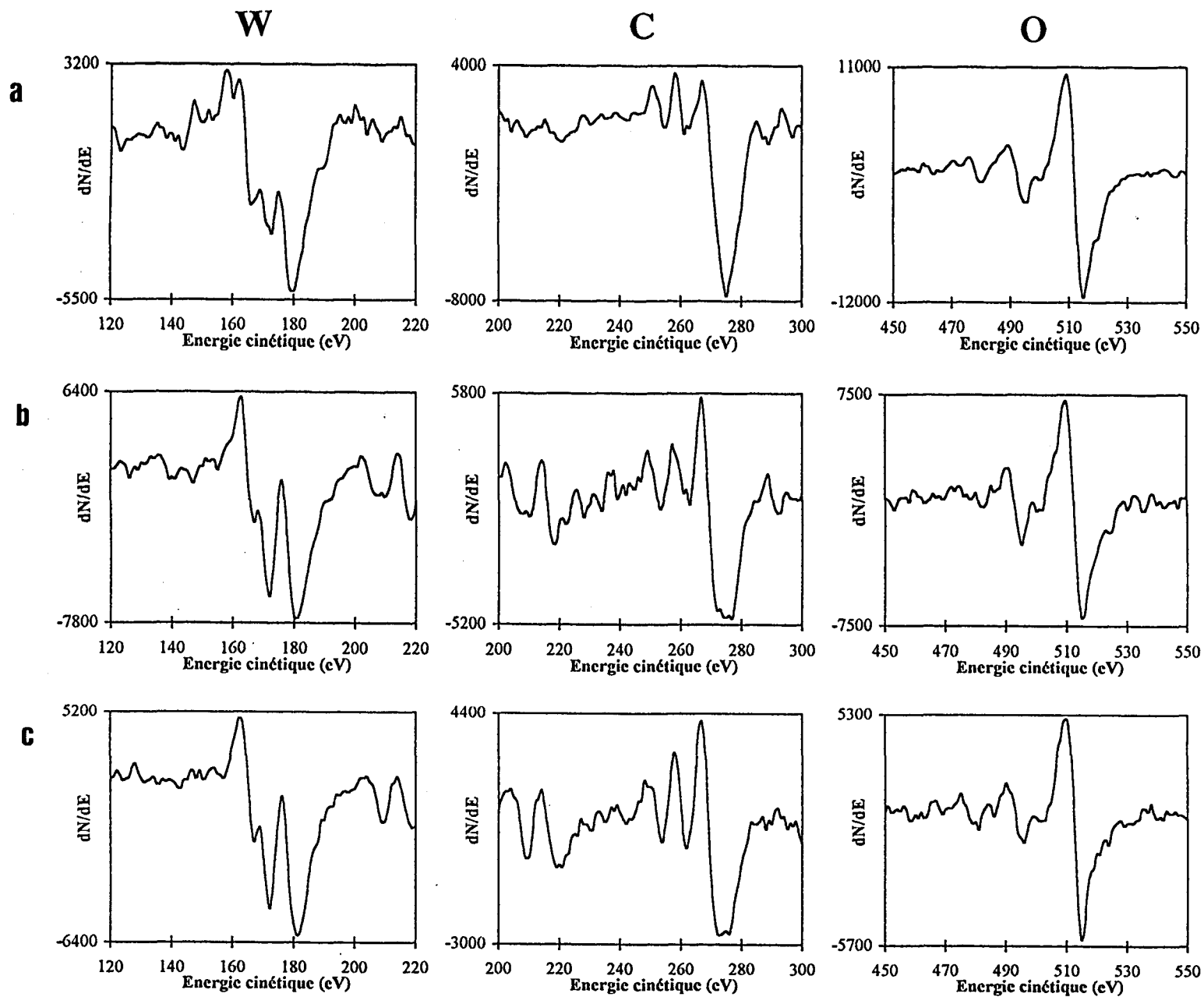


Figure III.105 :
 Signaux AES du WC1R1GL
 a : composé initial - b : après 30 min. de décapage
 c : après 120 min. de décapage

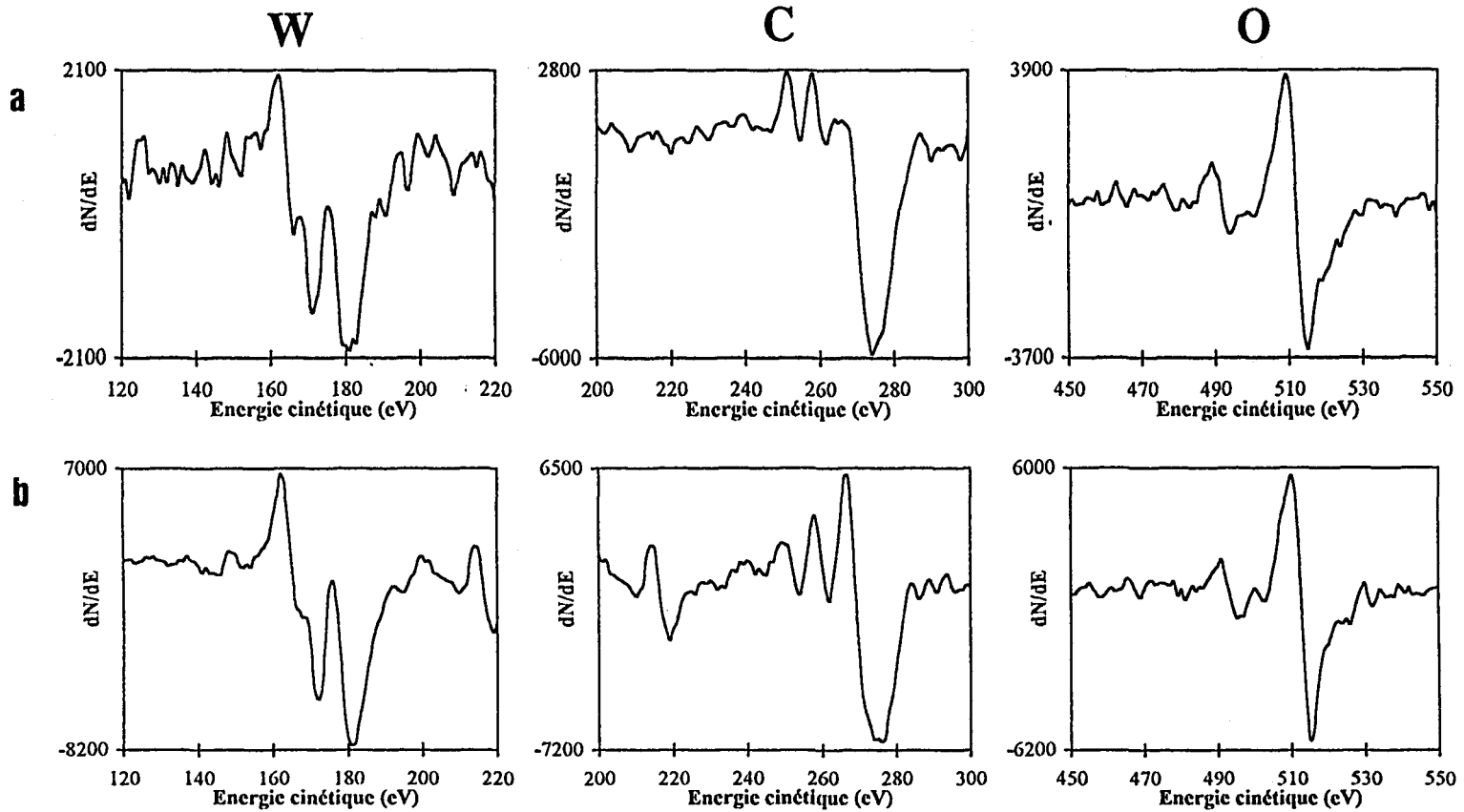


Figure III.107 :
Signaux AES du WCPAS2
a : composé initial - b : après 30 min. de décapage

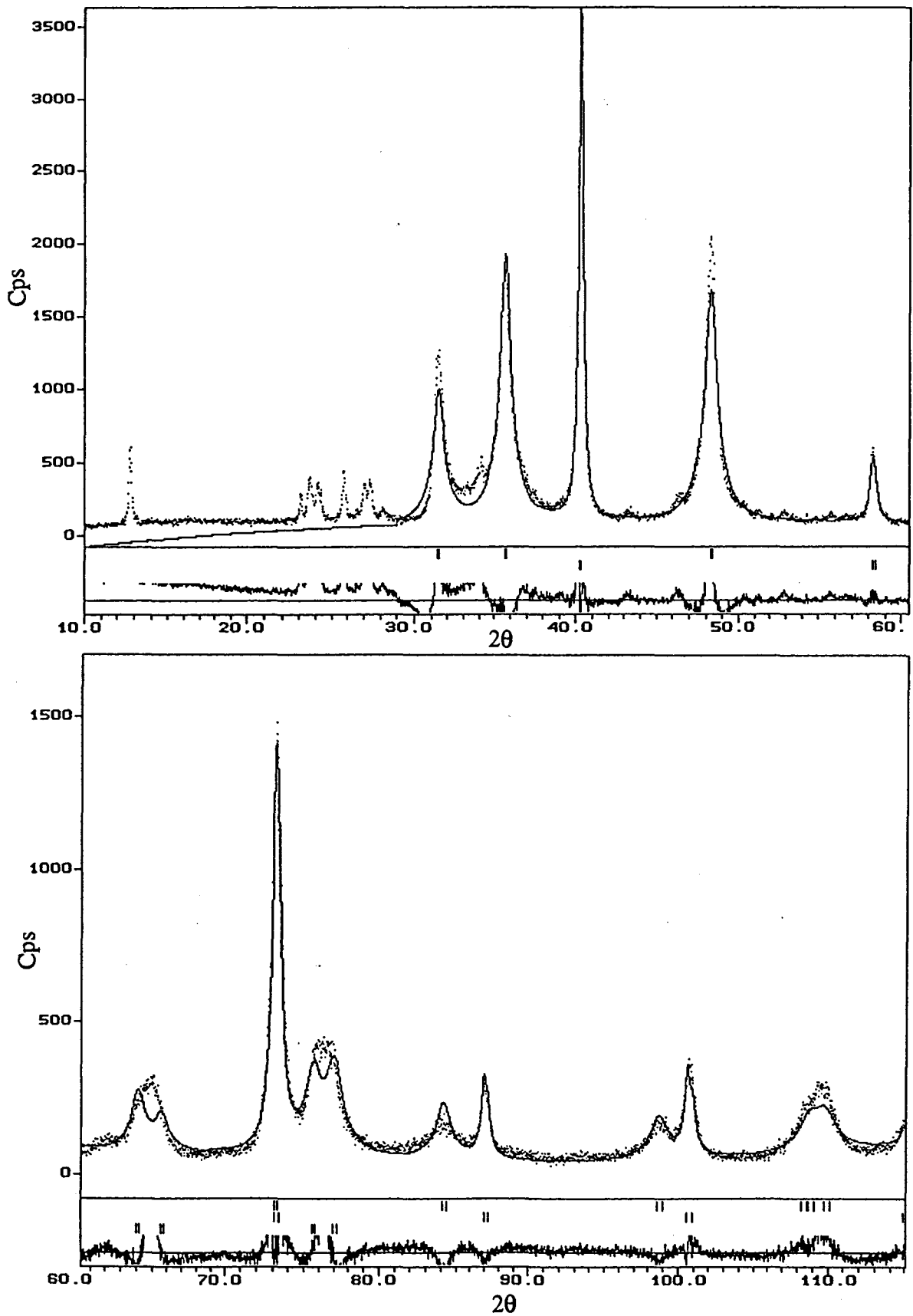


Figure III.108 :
Essai d'affinement du diagramme DRX de WC2R0,5GL
..... : diagramme expérimental
— : diagramme calculé

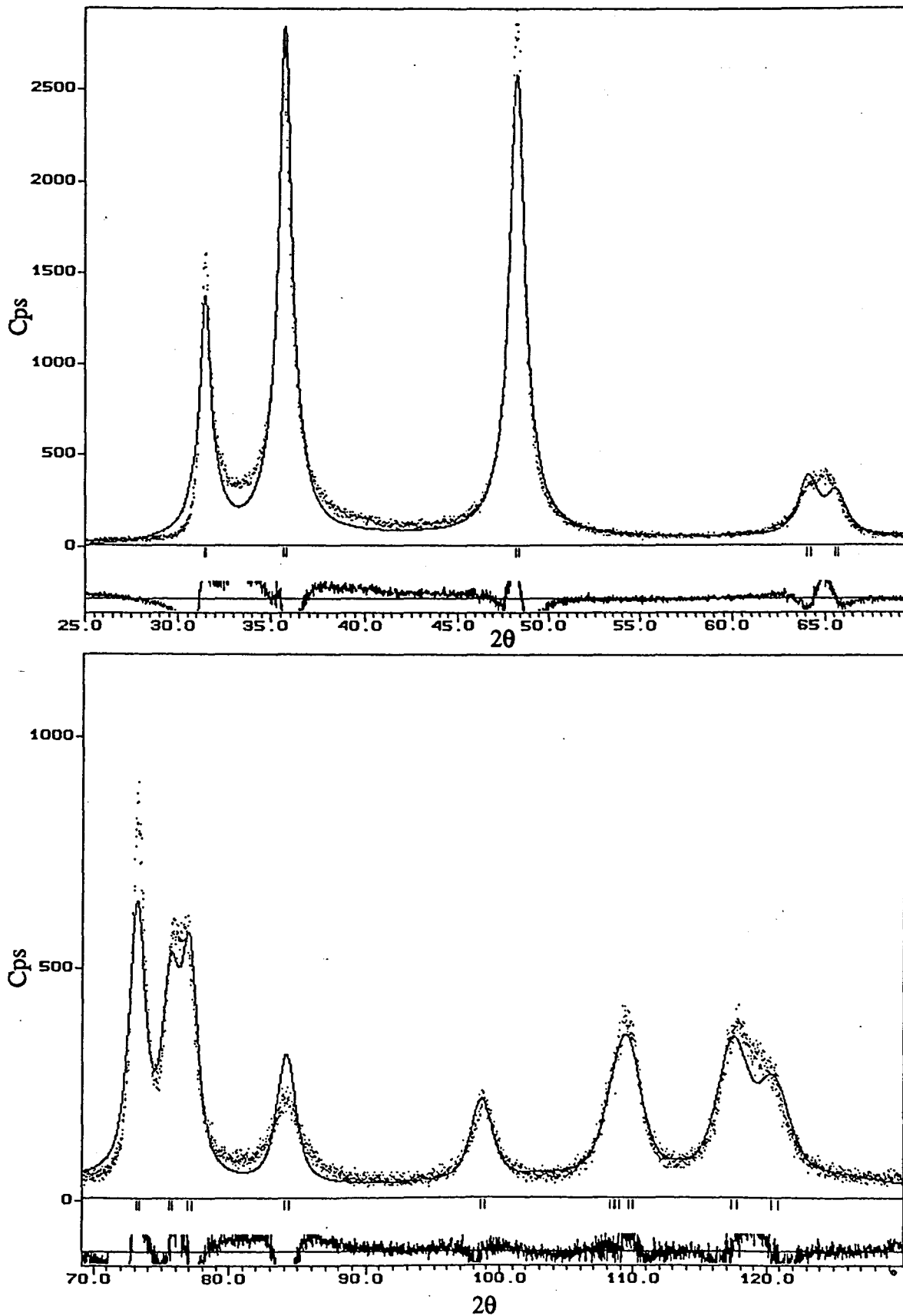


Figure III.109 :
Essai d'affinement du diagramme DRX de WCWO₃F₂

.... : diagramme expérimental
— : diagramme calculé

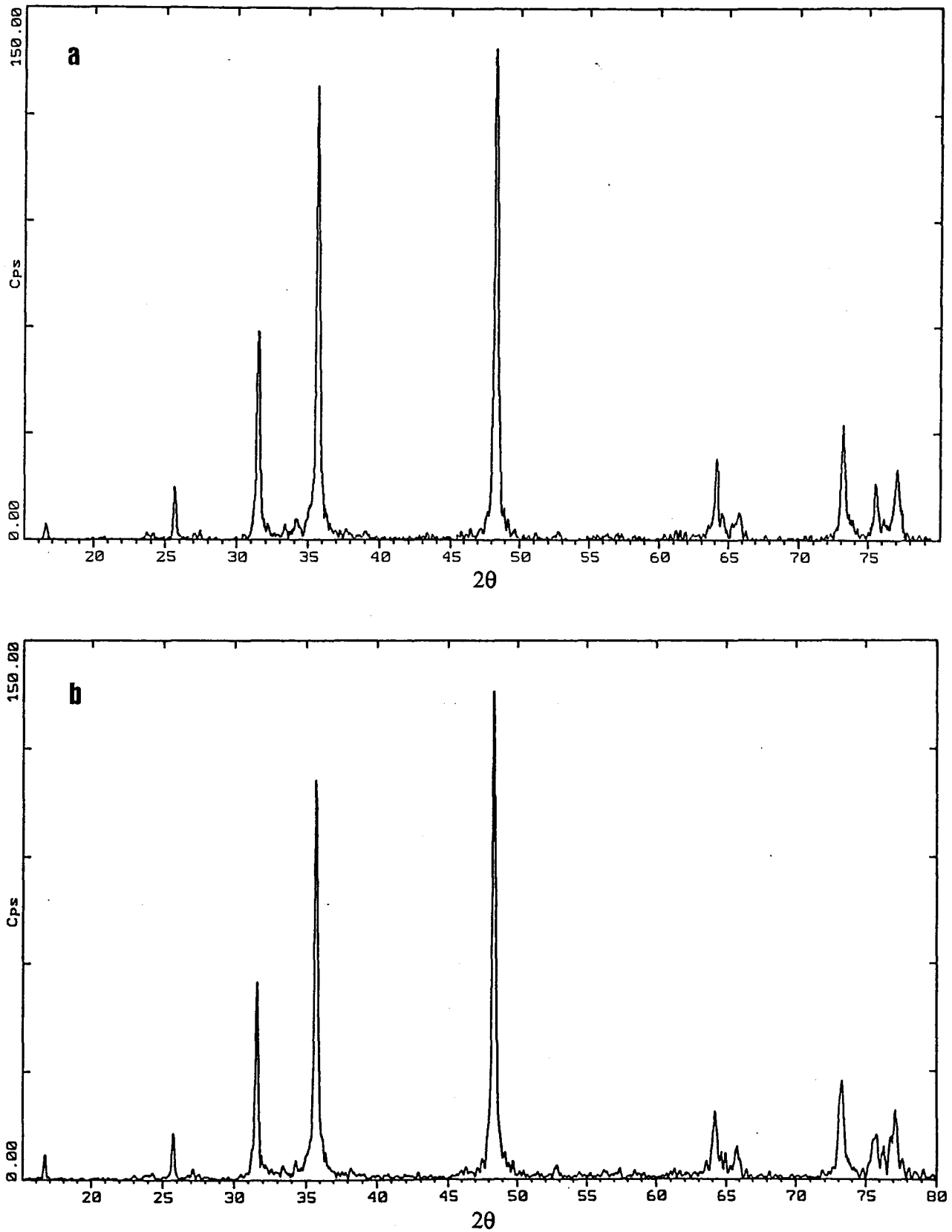


Figure III.110 :
Diagrammes DRX d'un WC commercial (Batelle)
a : particules supérieures à 40 μ
b : particules comprises entre 25 et 40 μ

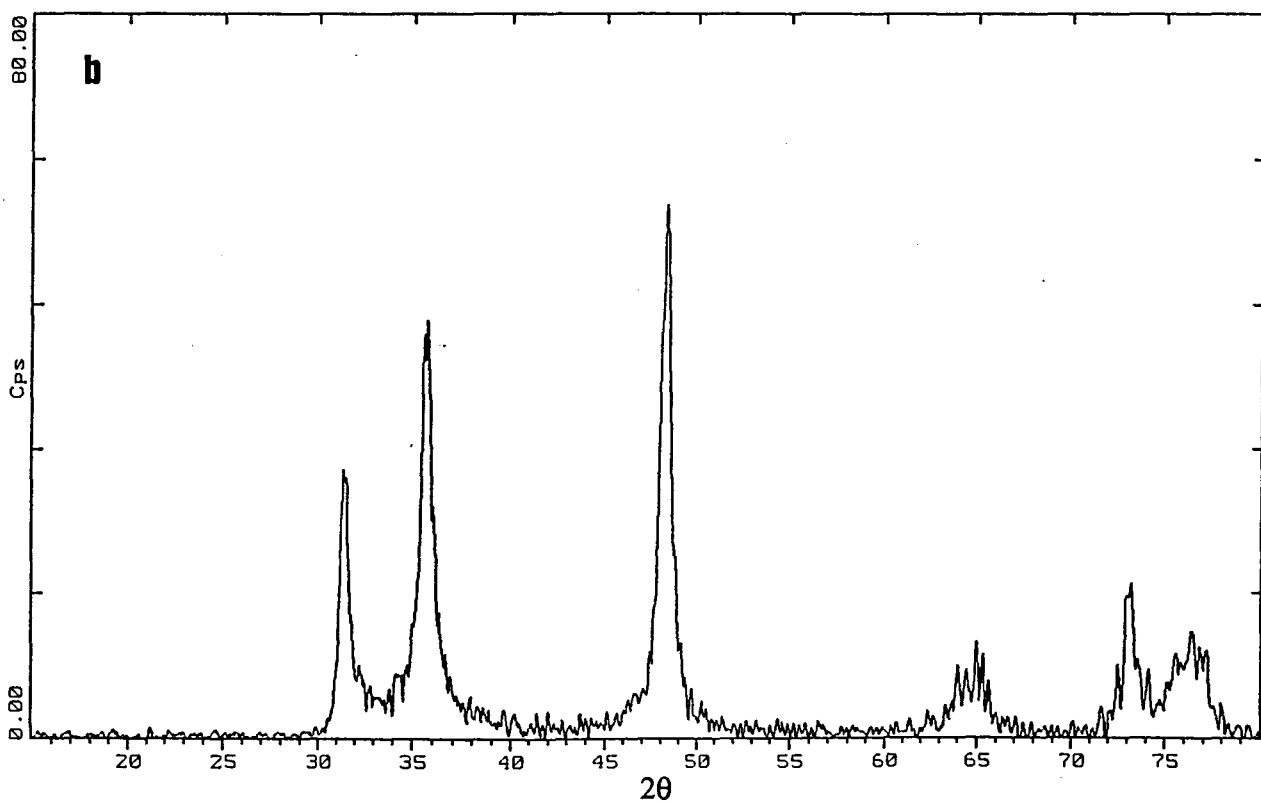
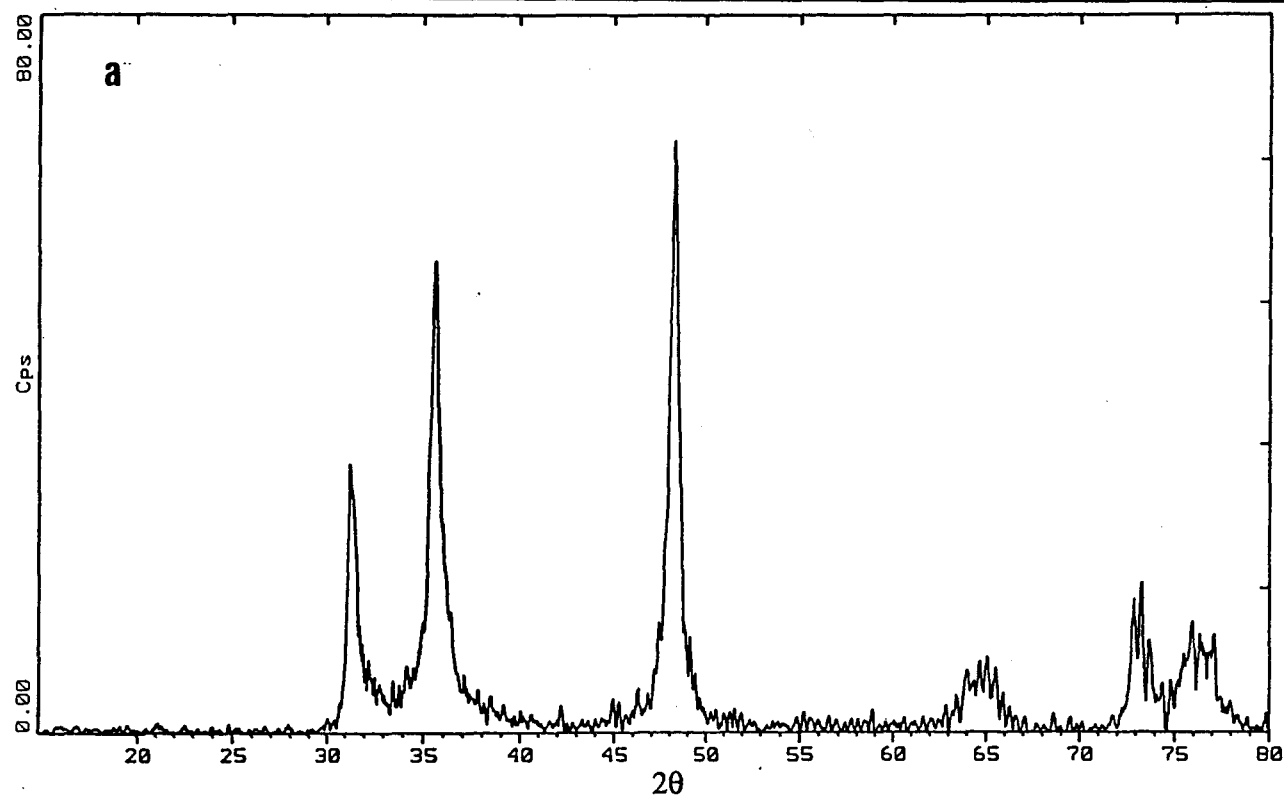


Figure III.111 :
Diagrammes DRX de WCPAS2
a : particules supérieures à 40 μ
b : particules comprises entre 25 et 40 μ



ANNEXE II
FIGURES RELATIVES A LA QUATRIEME PARTIE
LES CATALYSEURS SUPPORTES

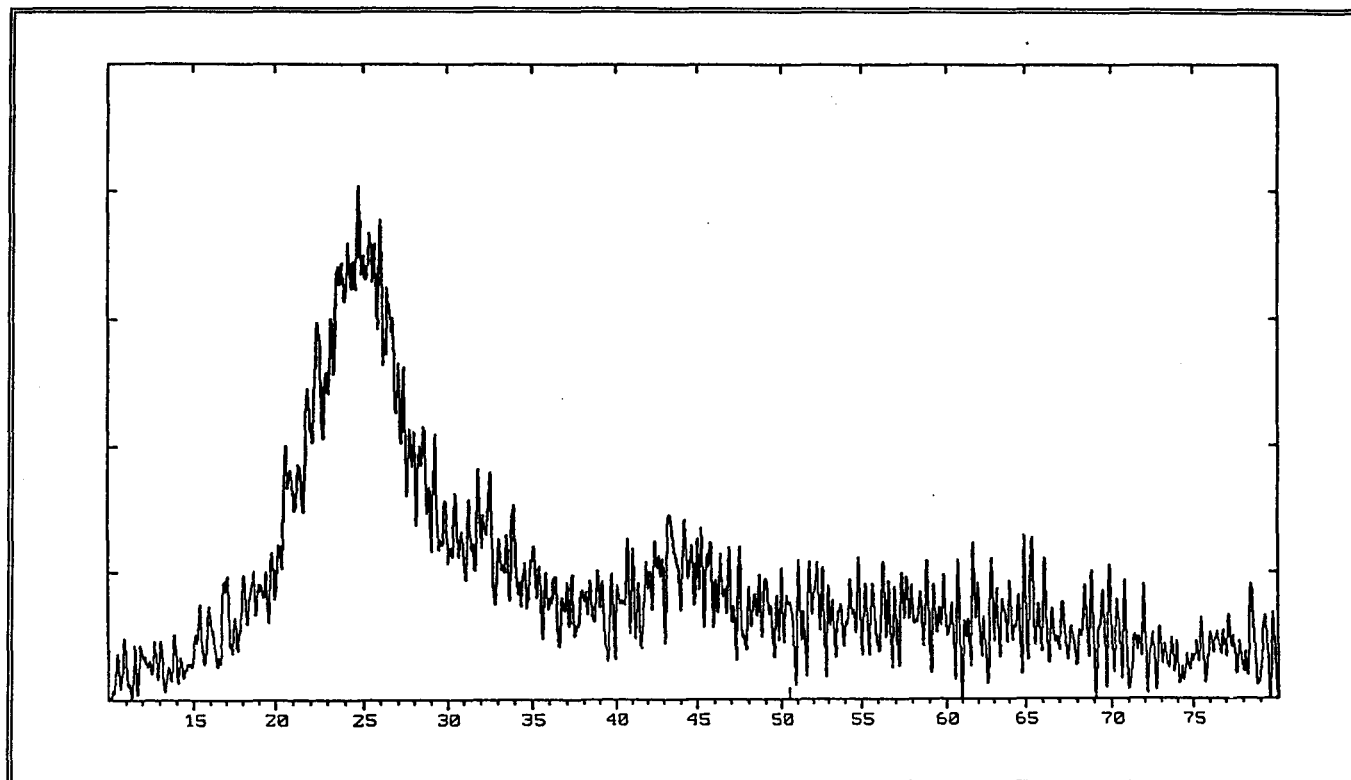


Figure IV.1 :
Diagramme de diffraction des rayons X du Vulcan XC72T

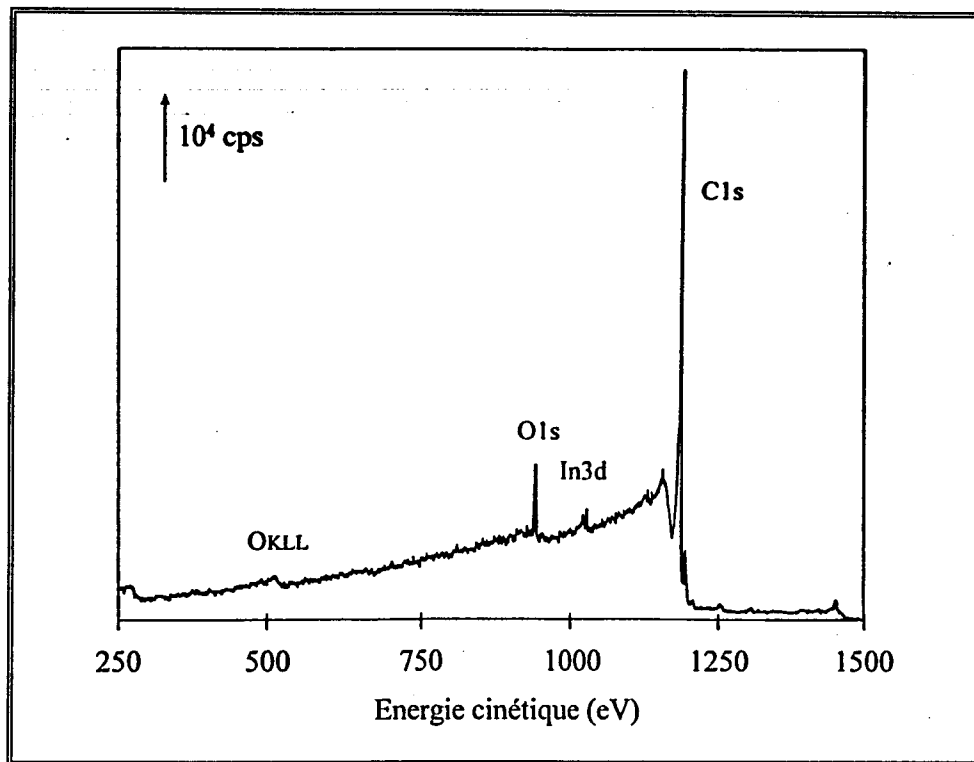


Figure IV.2 :
Spectre général (SPX) du Vulcan XC72T

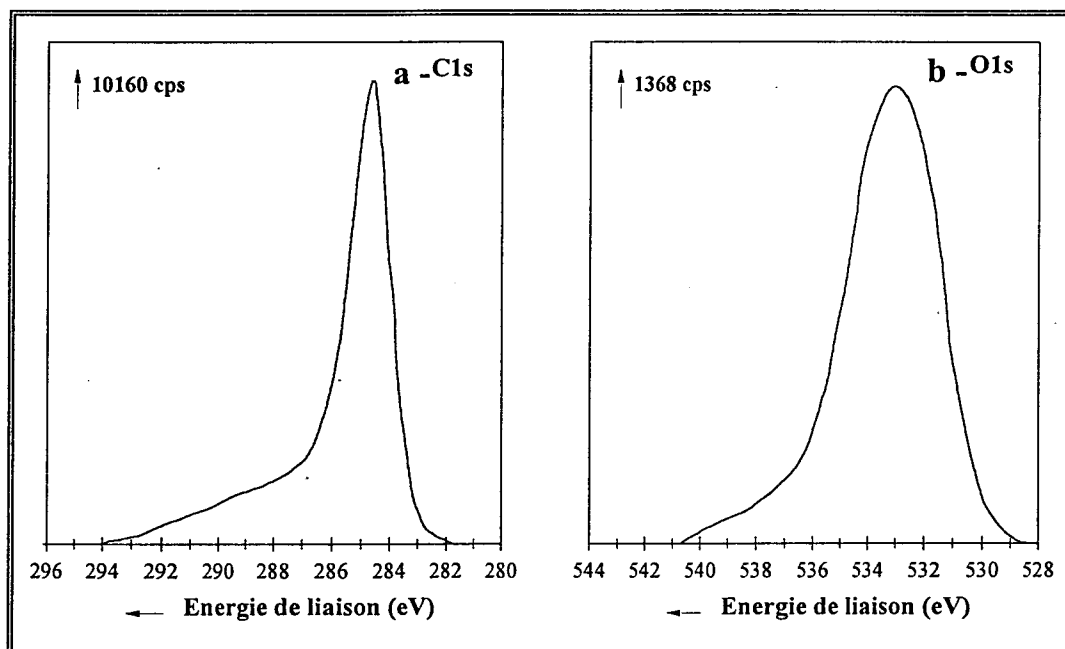


Figure IV.3 :
Signaux SPX du Vulcan XC72T
a : C1s - b : O1s

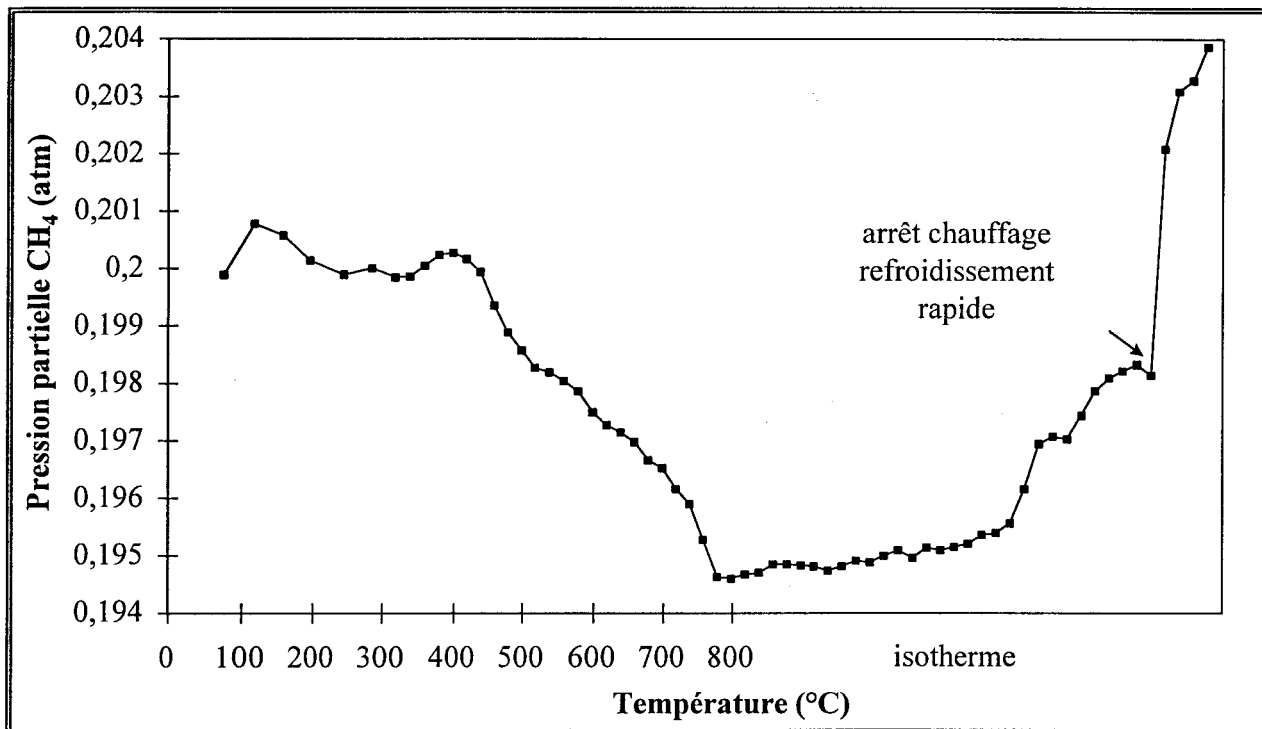


Figure IV. 5:
Evolution de la pression partielle de méthane en fonction de la température pour le support noir de carbone Vulcan XC72T seul

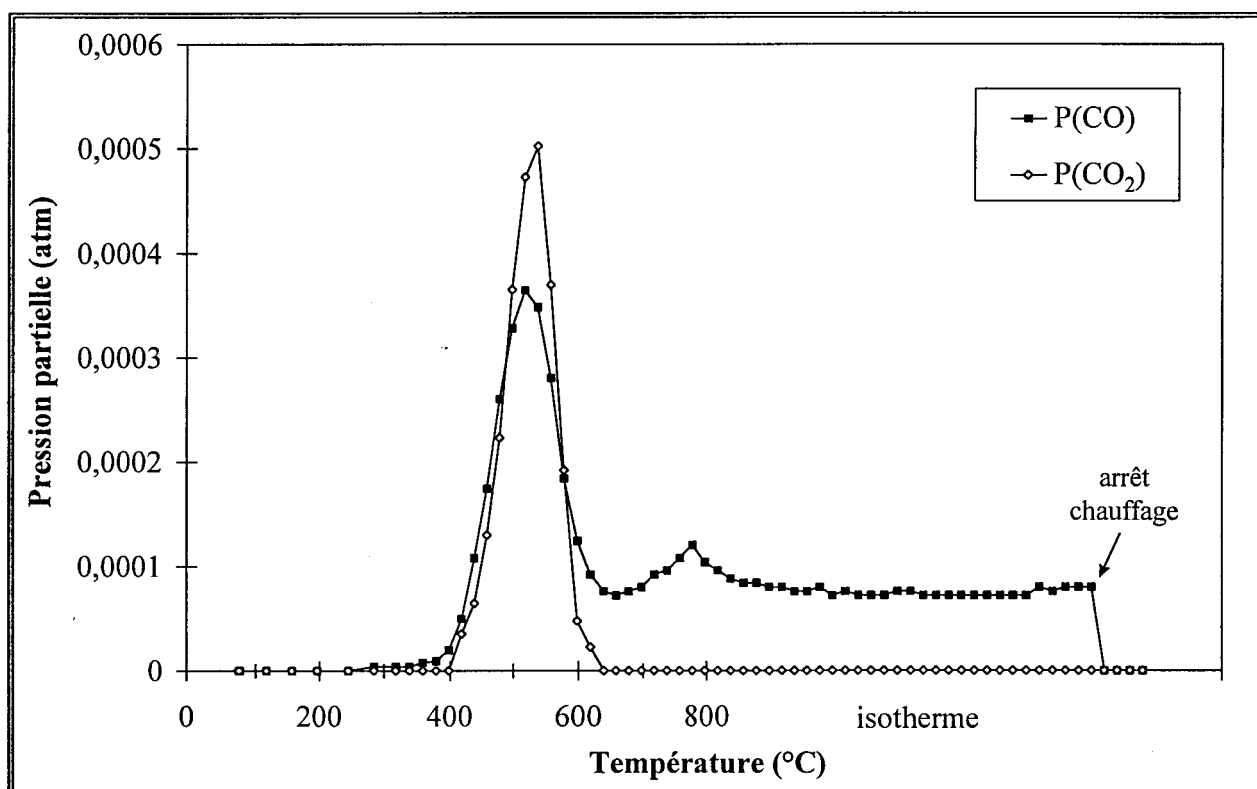


Figure IV. 6:
Evolution des pressions partielles de CO et CO_2 en fonction de la température pour le support noir de carbone Vulcan XC72T seul

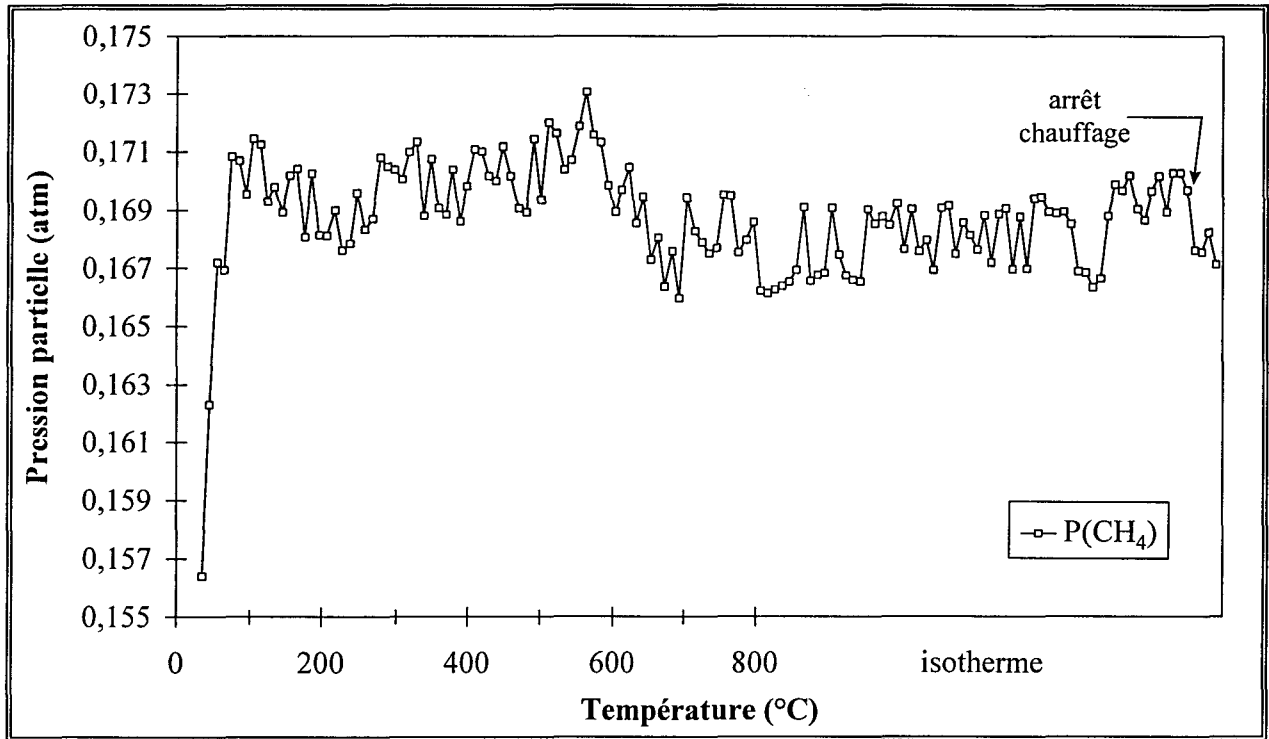


Figure IV. 7:
Evolution de la pression partielle de méthane en fonction de la température
WC1/C

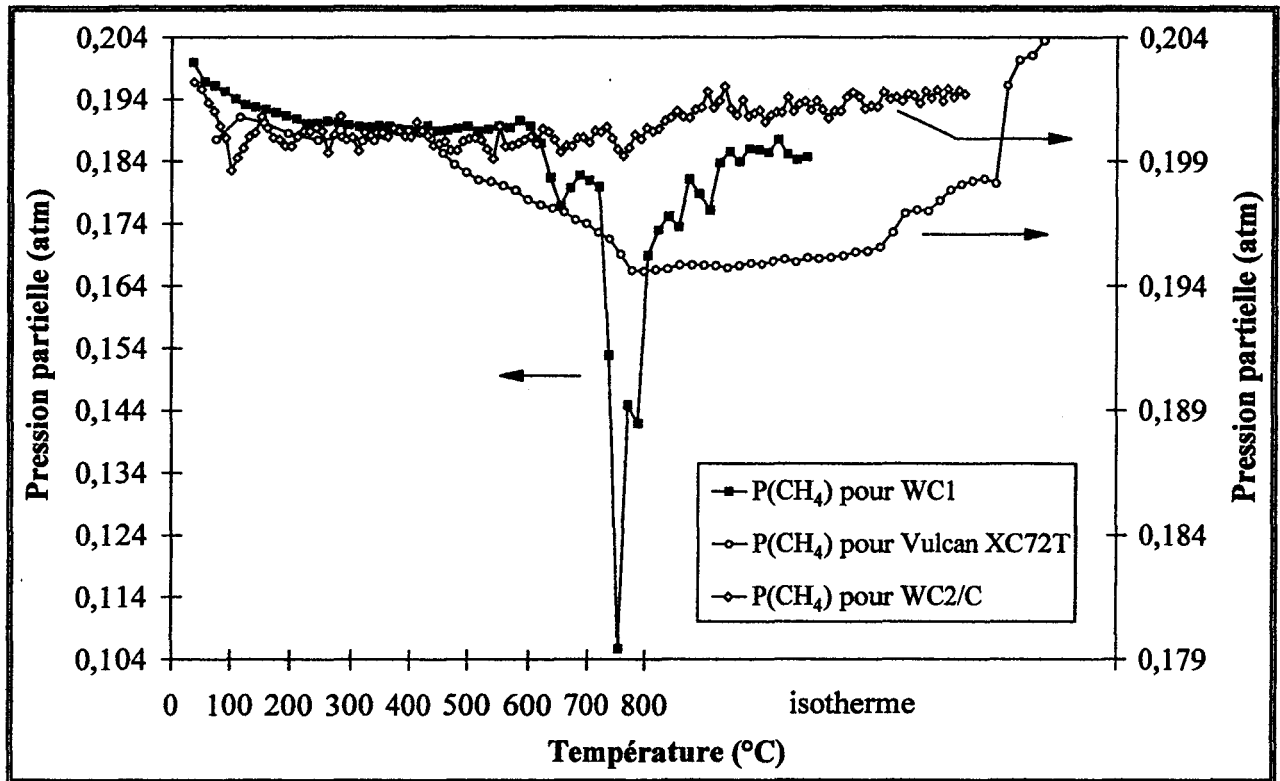


Figure IV. 8:
Evolution de la pression de méthane en fonction de la température
Vulcan XC72T, WC2/C et WC1

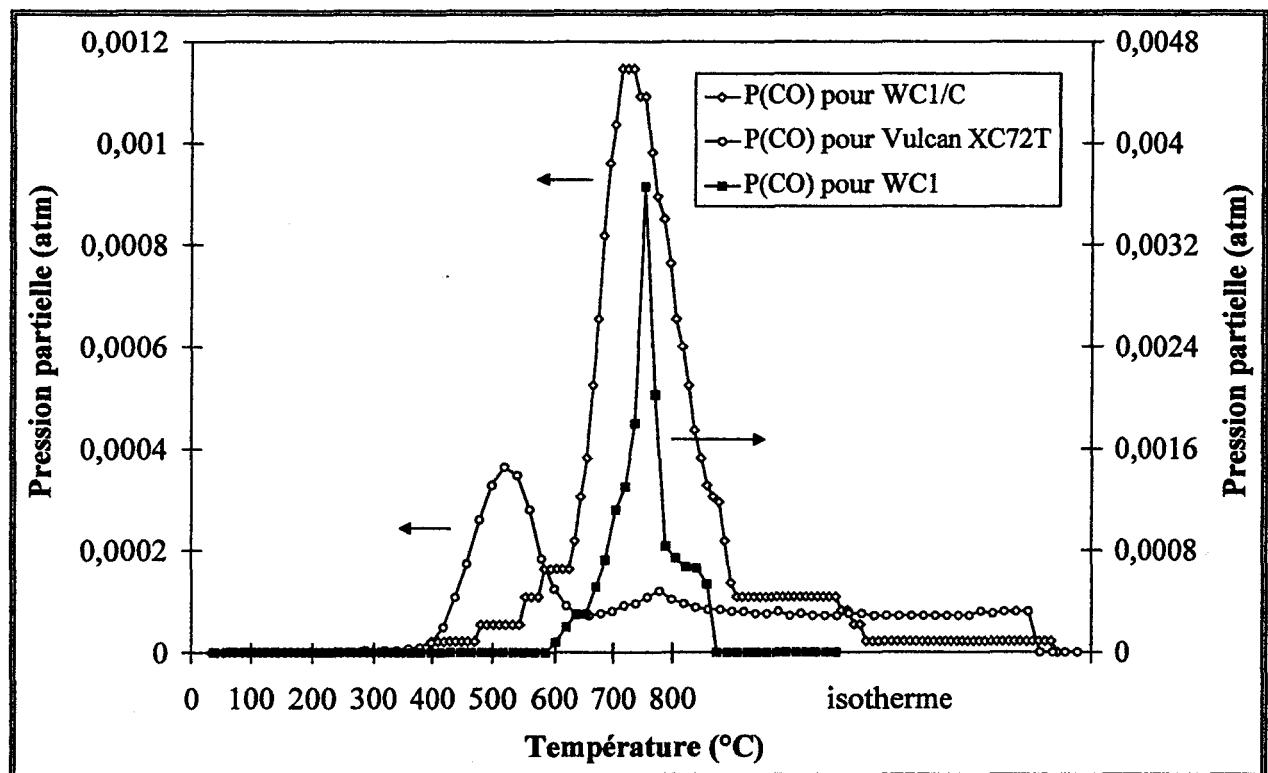


Figure IV. 9:
Evolution de la pression partielle de CO en fonction de la température
Vulcan XC72T, WC1/C, WC1

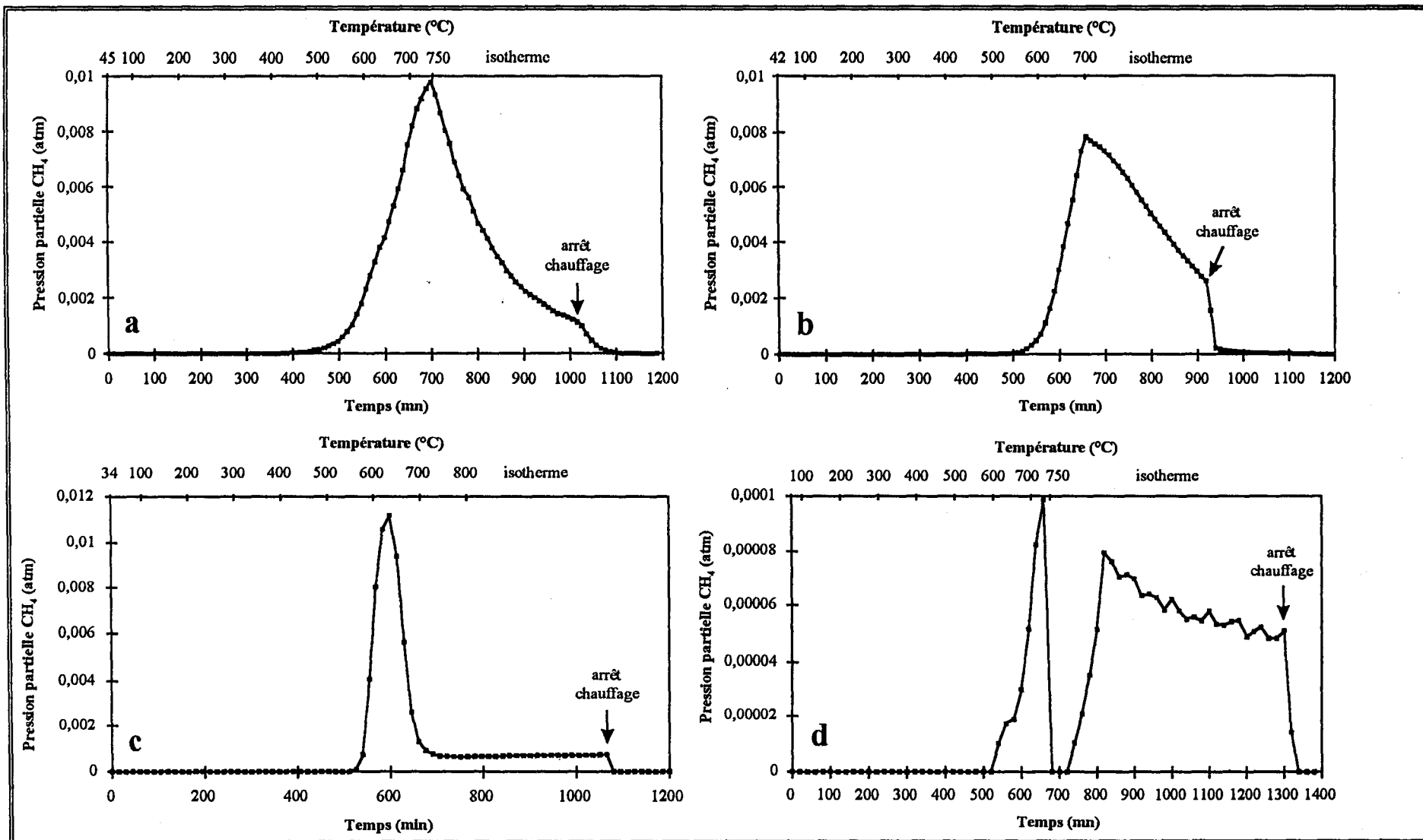


Figure IV.10 :

Evolution des pressions partielles de CH_4 au cours du nettoyage

a : WC1/C - b : WC2/C - c : WC3R1GV - d : Vulcan seul

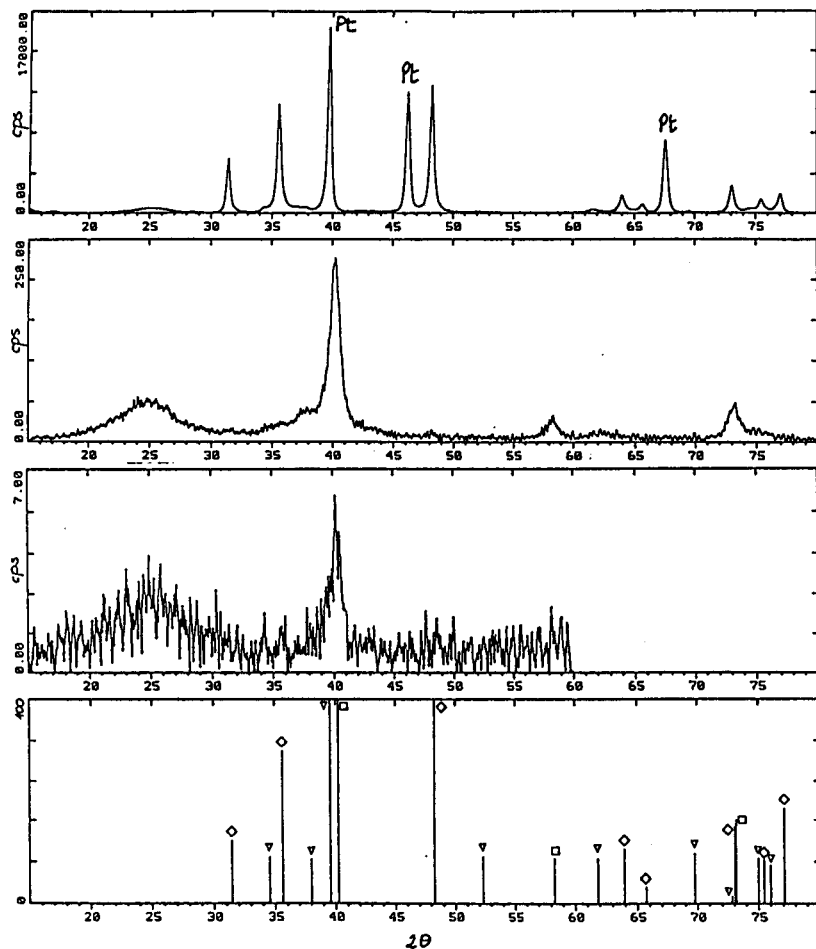


Figure IV.11 :
Diagrammes DRX

- a : WC1/C, pas : $0,04^\circ$, temps de comptage : 0,3s
 b : WC2/C, pas : $0,016^\circ$, temps de comptage : 10s
 c : WC3/C, pas : $0,015^\circ$, temps de comptage : 30s
 d : Fiches JCPDS ∇ W₂C \diamond WC \square W

Pt dû au porte-échantillon

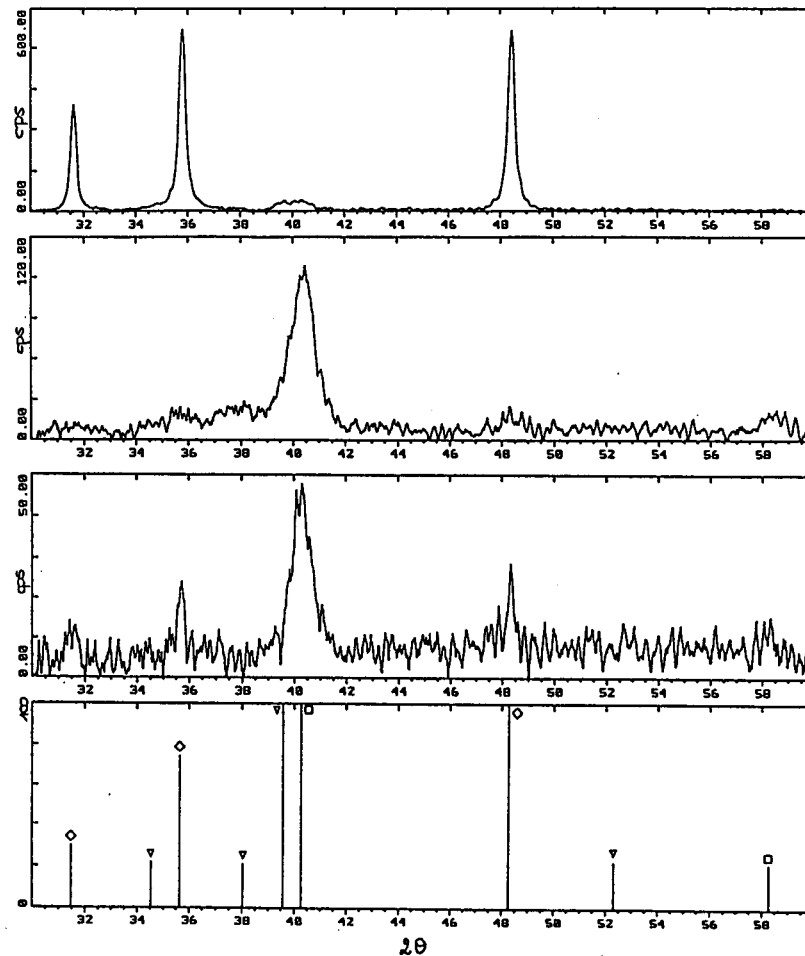


Figure IV.12 :
Diagrammes DRX

- a : WC1/C, pas : $0,02^\circ$, temps de comptage : 10s
 b : WC2/C, pas : $0,02^\circ$, temps de comptage : 10s
 c : WC3/C, pas : $0,02^\circ$, temps de comptage : 10s
 d : Fiches JCPDS ∇ W₂C \diamond WC \square W

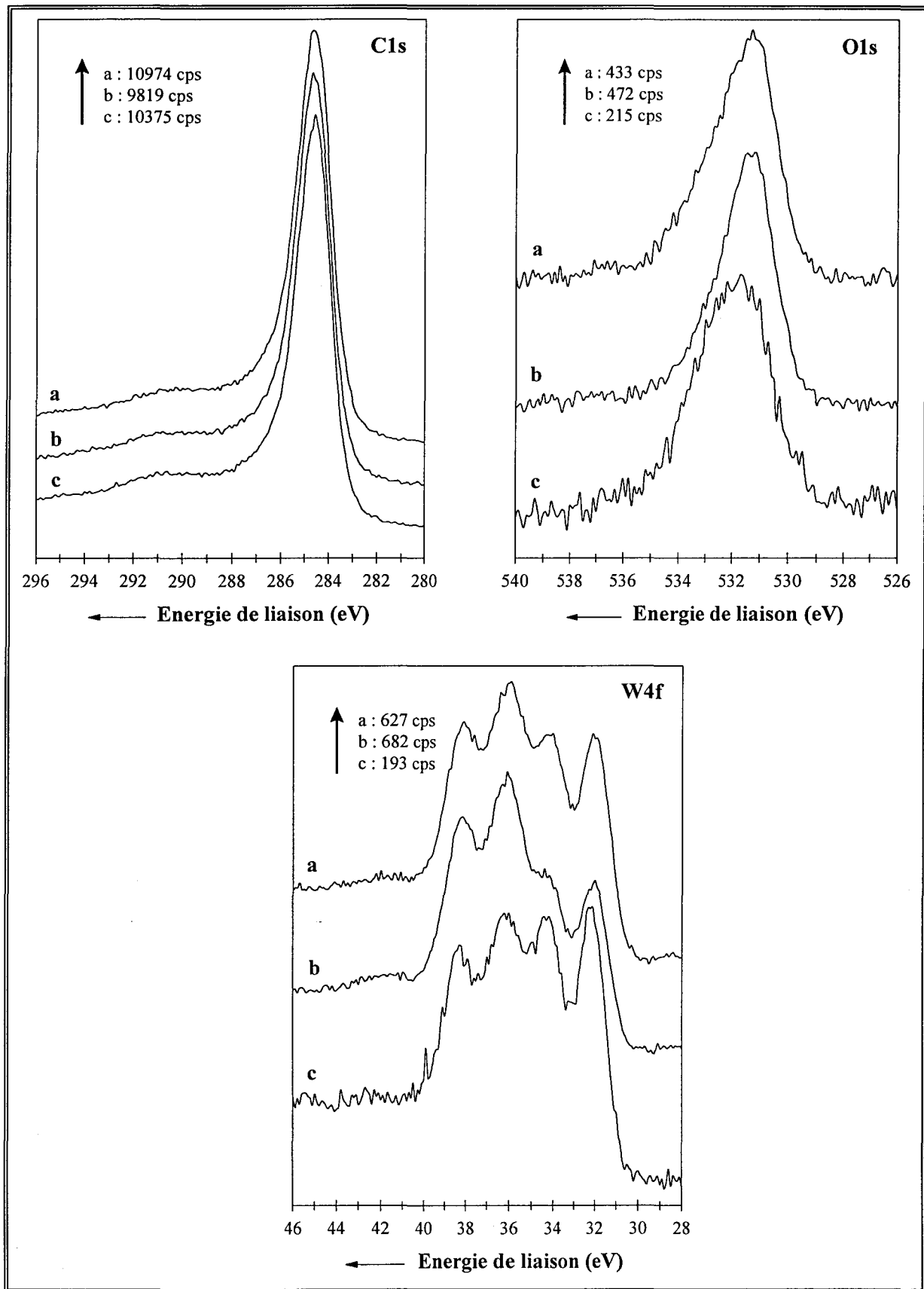


Figure IV. 13:
 Signaux SPX des niveaux C1s, O1s et W4f
 a : WC1/C - b : WC2/C - c : WC3/C

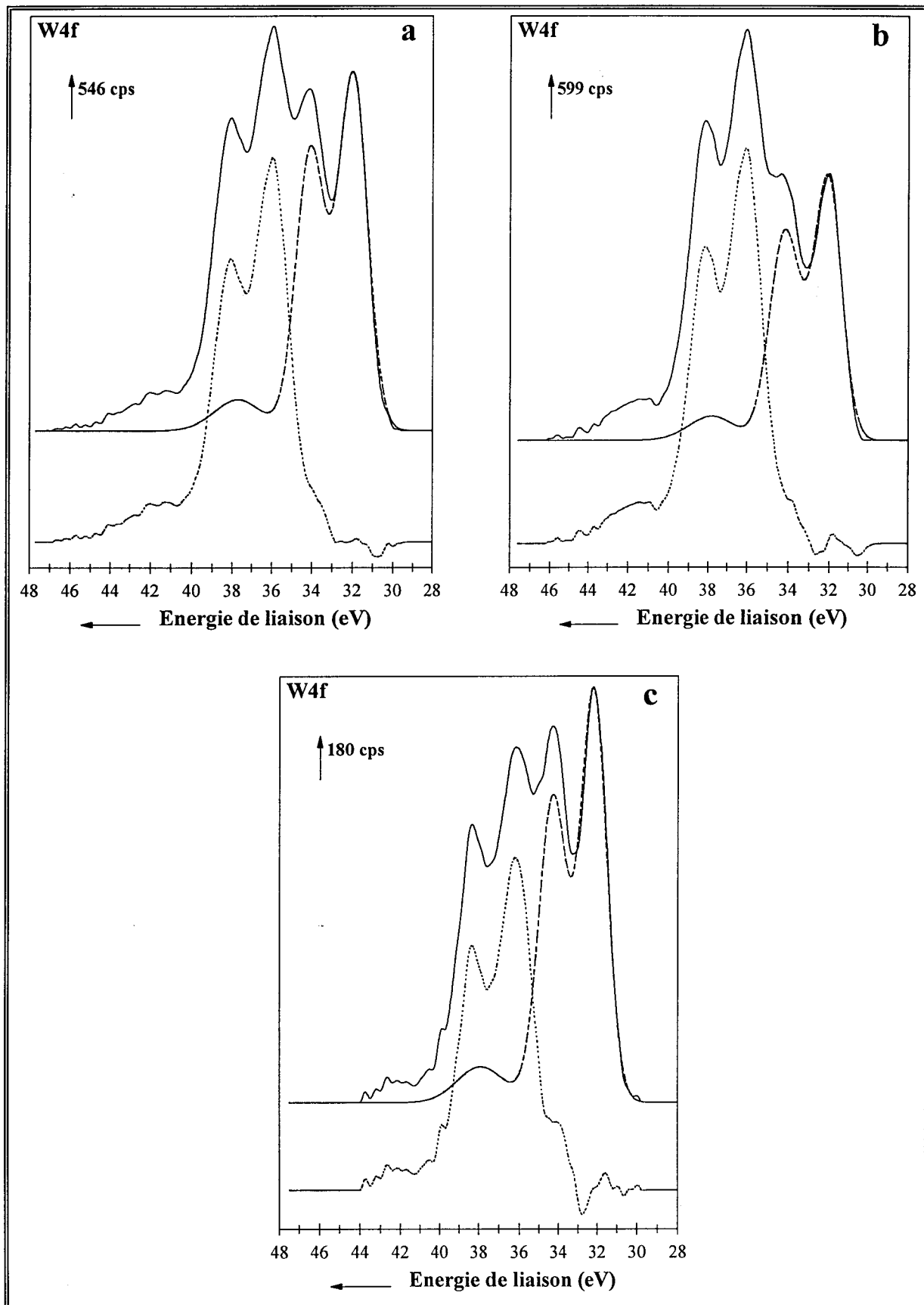


Figure IV. 14:
Décomposition du signal W4f
a : WC1/C - b : WC2/C - c : WC3/C

— spectre expérimental - - - - composante espèce réduite simulée spectre différence

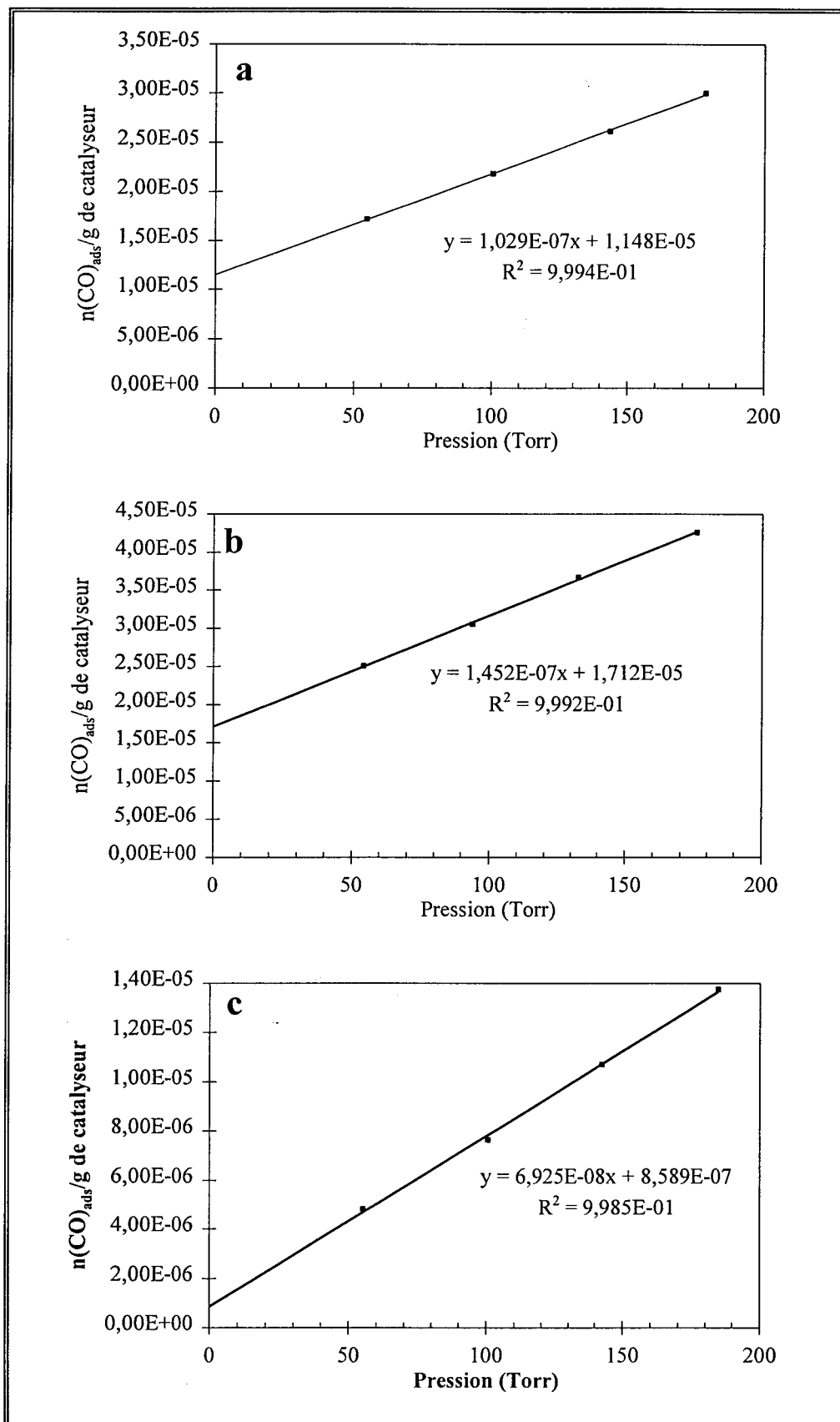


Figure IV. 15:
 Isothermes d'adsorption de CO
 a : WC1/C - b : WC2/C - c : WC3/C

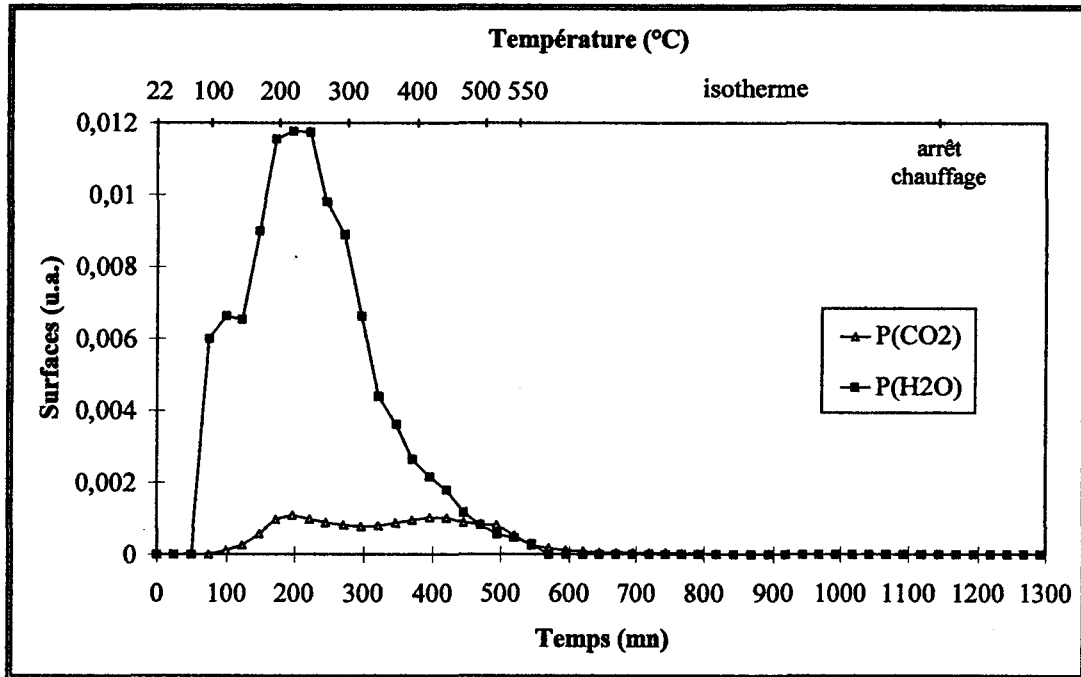


Figure IV. 17
Evolution des pressions partielles de CO₂ et H₂O pendant le séchage sous N₂

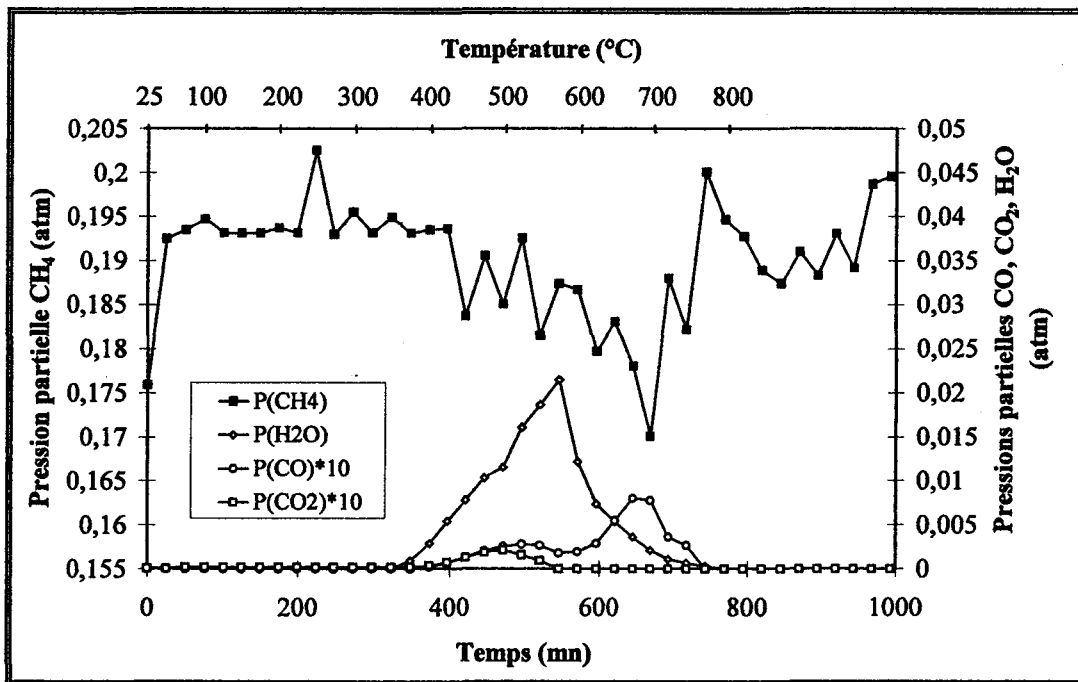


Figure IV. 18:
Evolution des pressions partielles de CH₄, CO, CO₂ et H₂O pendant le traitement sous 20%CH₄/H₂

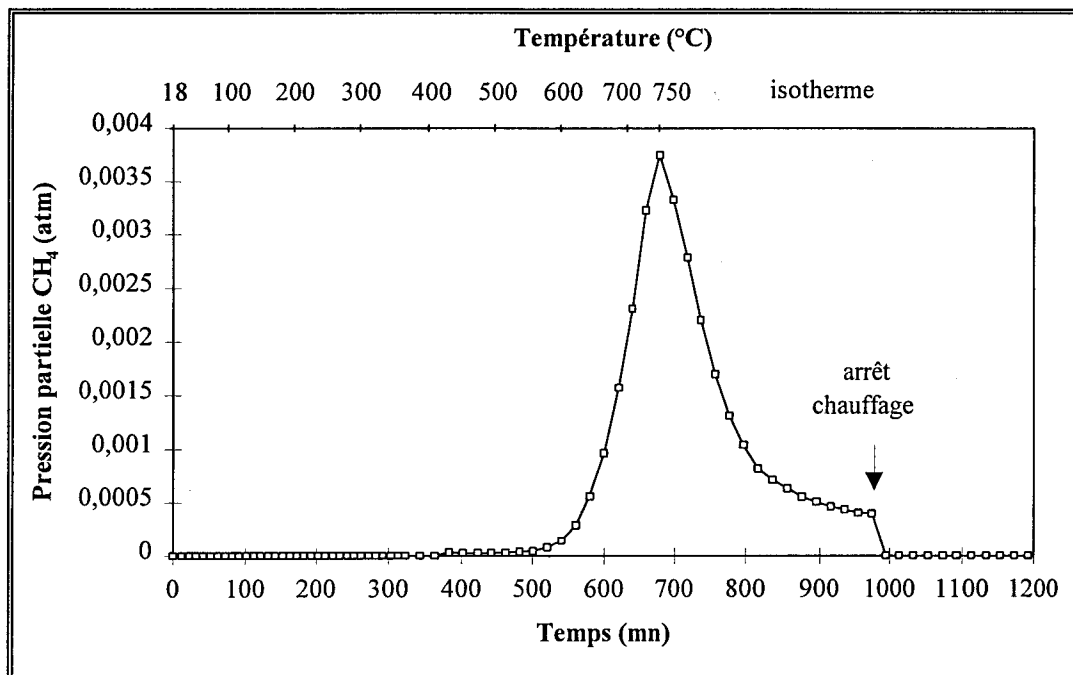


Figure IV. 19:
Evolution de la pression partielle de CH₄ pendant le nettoyage sous H₂ (COTCN/C)

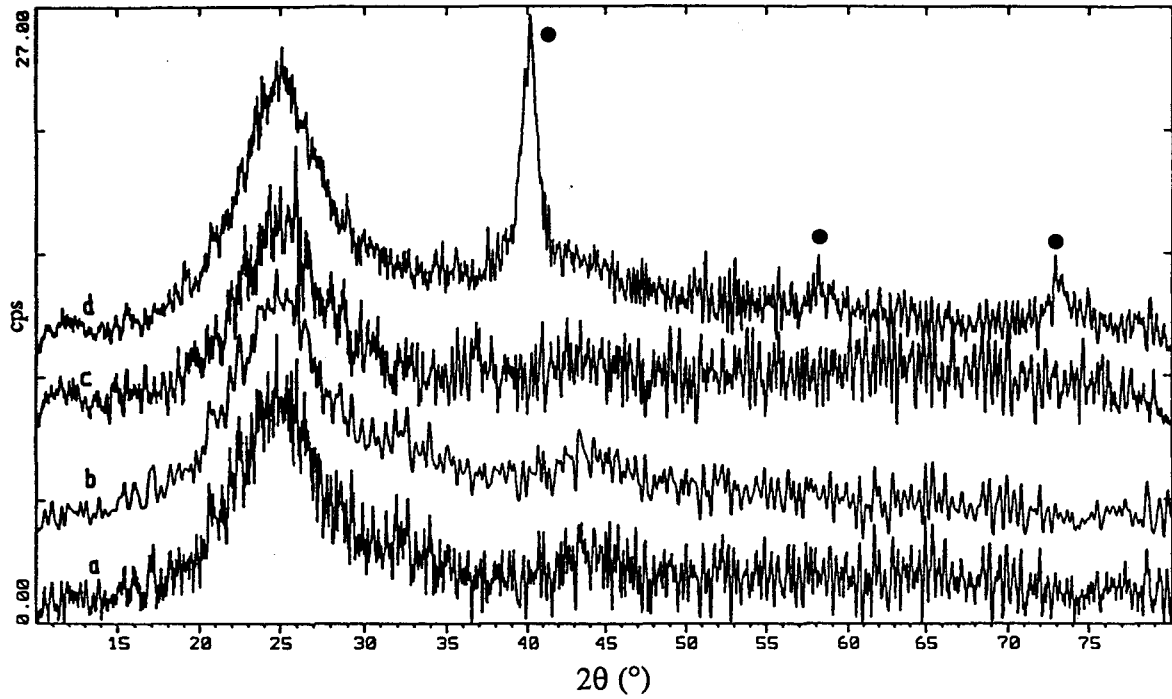


Figure IV.20 :
Diagrammes DRX
a : Vulcan seul - b : COT/C - c : COTC/C - d : COTCN/C
● W métal

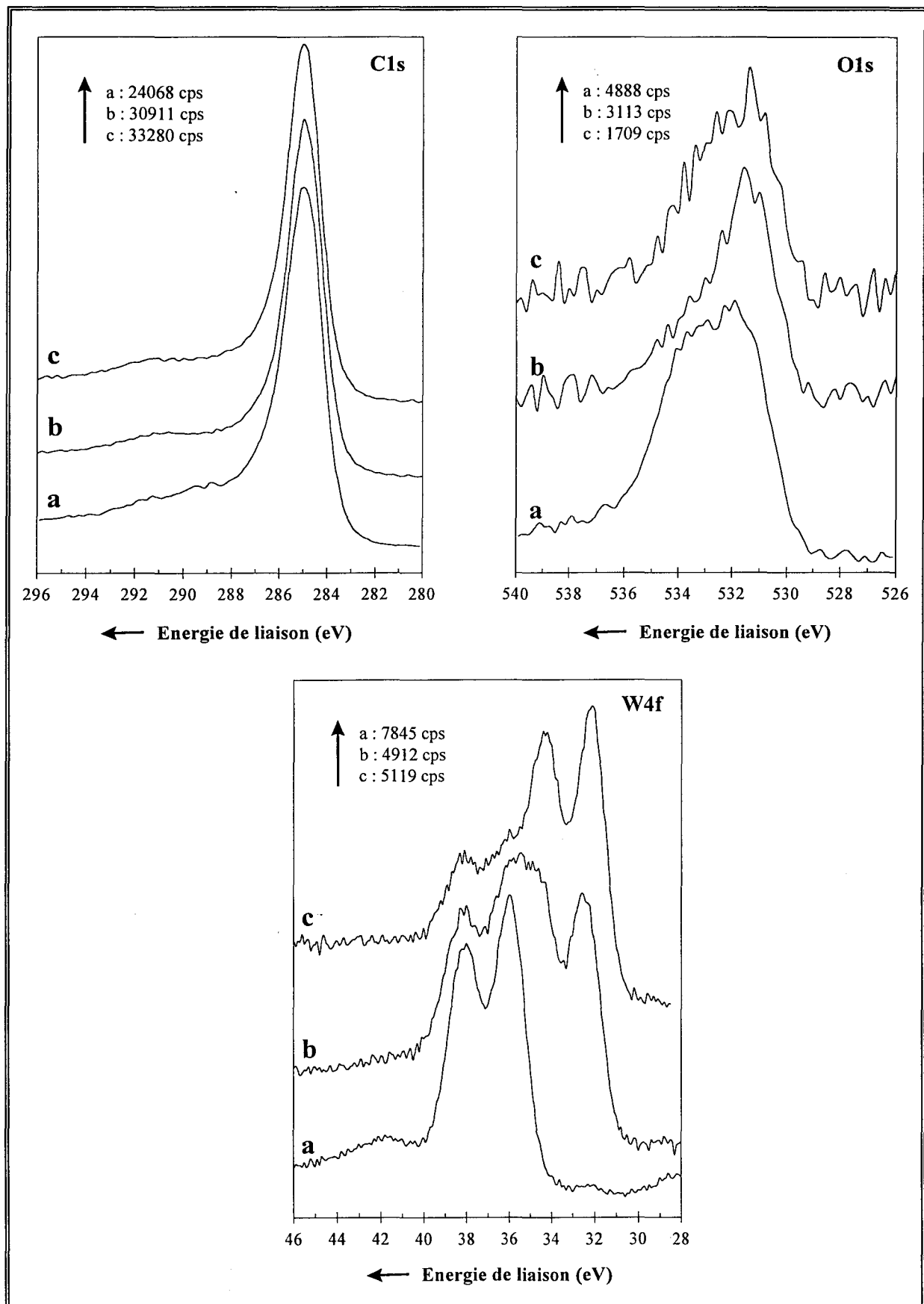


Figure IV. 21:
 Signaux SPX des niveaux C1s, O1s et W4f
 a : COT/C - b : COTC/C - c : COTCN/C

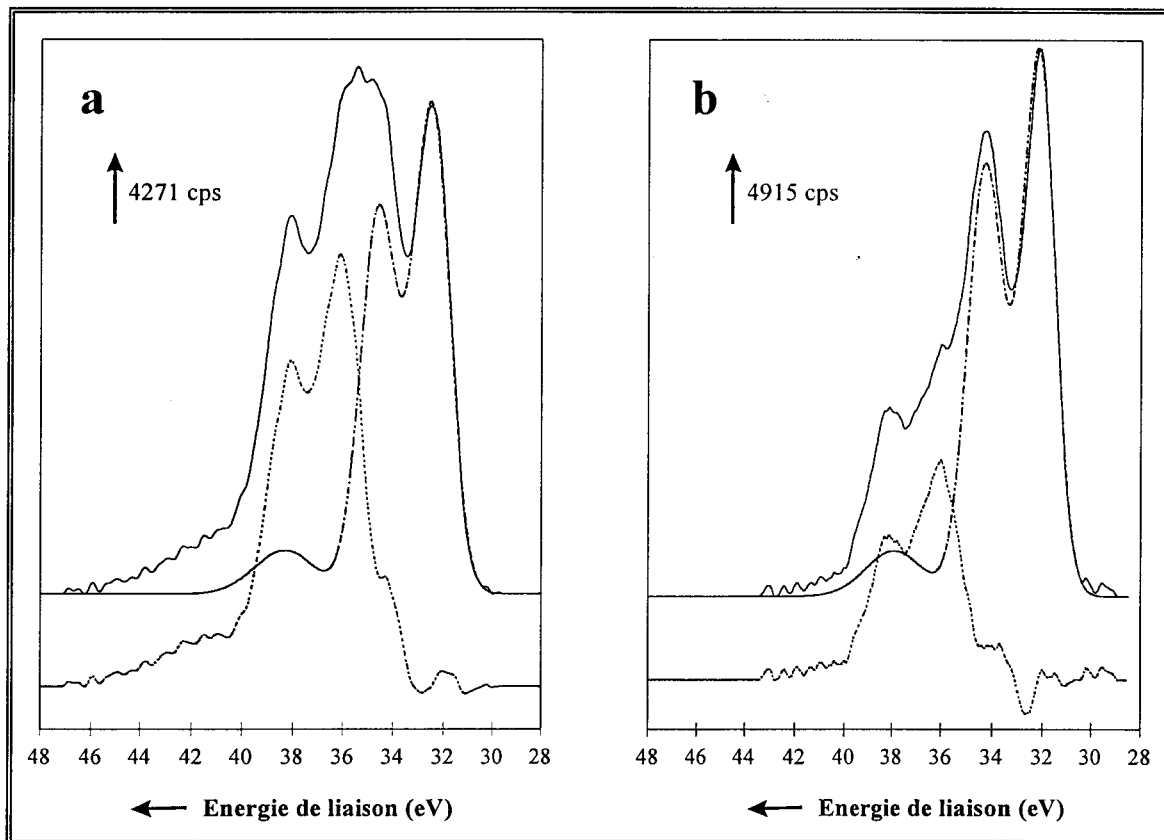


Figure IV. 22:

Décomposition du signal W4f

a : COTC/C - b : COTCN/C

— spectre expérimental - - - - composante espèce réduite simulée spectre différence

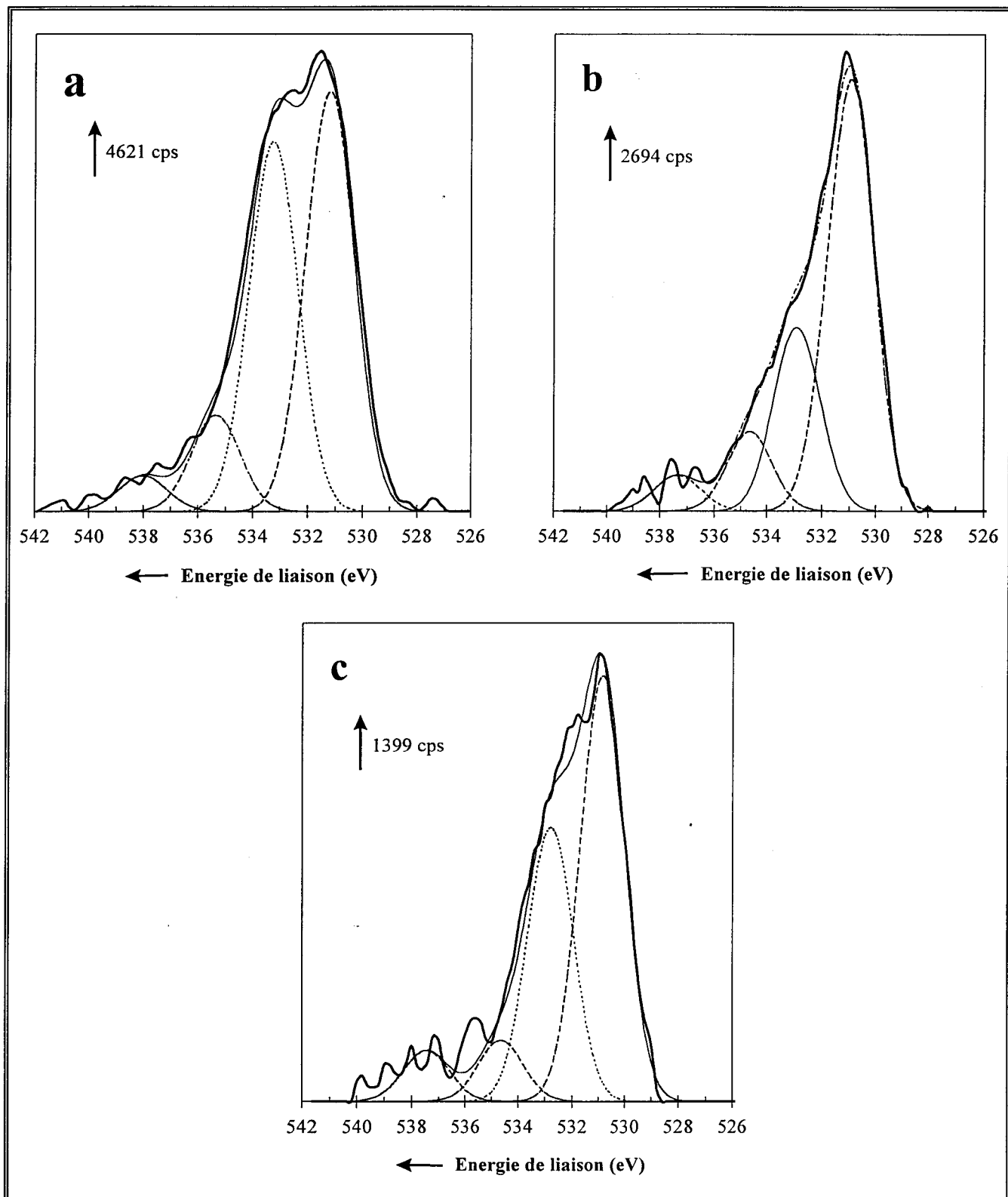


Figure IV. 23:

Décomposition du signal O1s

a : COT/C - b : COTC/C - c : COTCN/C

— spectre expérimental - - - - composantes simulées
 — somme des composantes simulées

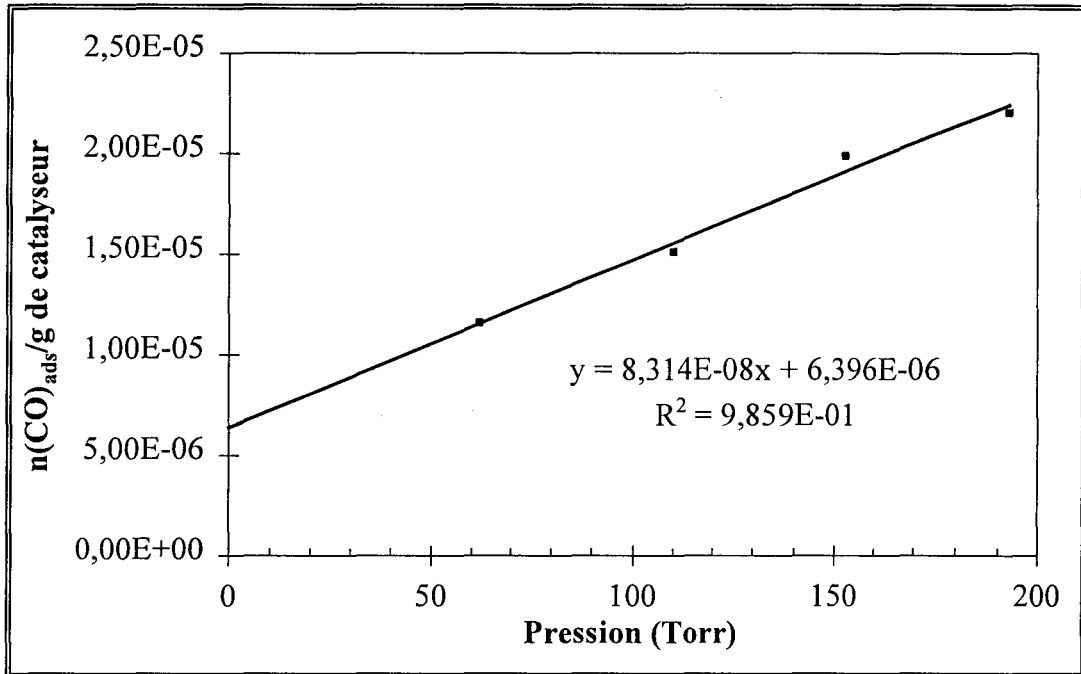


Figure IV. 24:
Isothermes d'adsorption de CO sur COTC/C

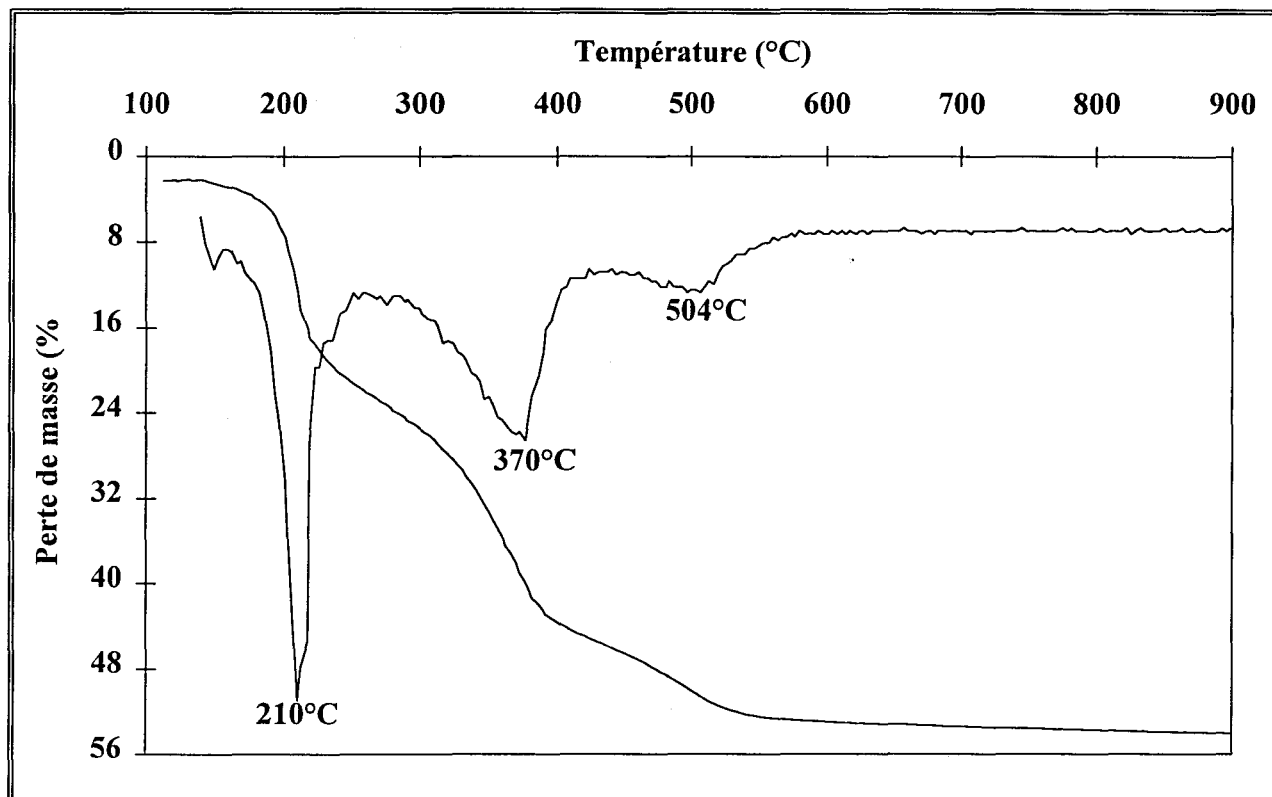


Figure IV.26 :
Suivi thermogravimétrique de la décomposition sous H₂ du complexe (I)

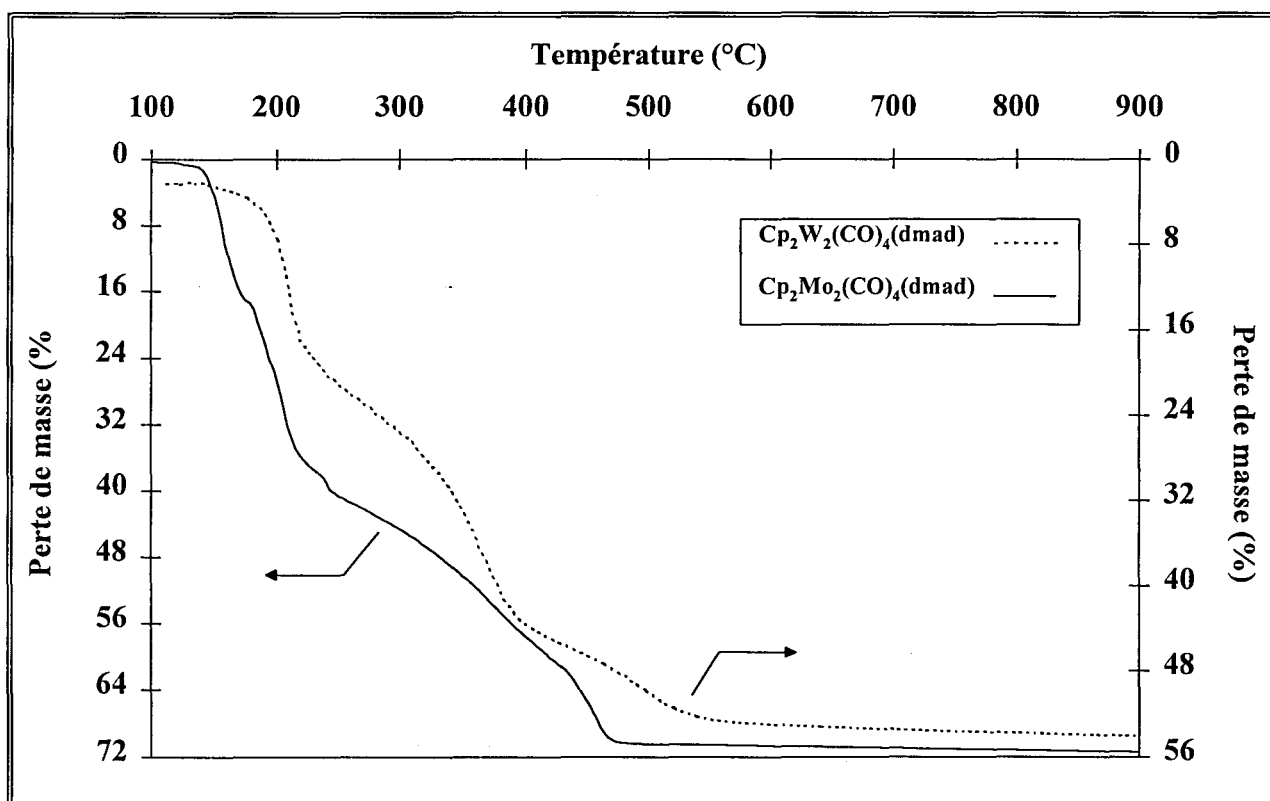


Figure IV.27 :
Comparaison des suivis thermogravimétriques des décompositions sous H₂ de Cp₂W₂(CO)₄(dmad) et Cp₂Mo₂(CO)₄(dmad)

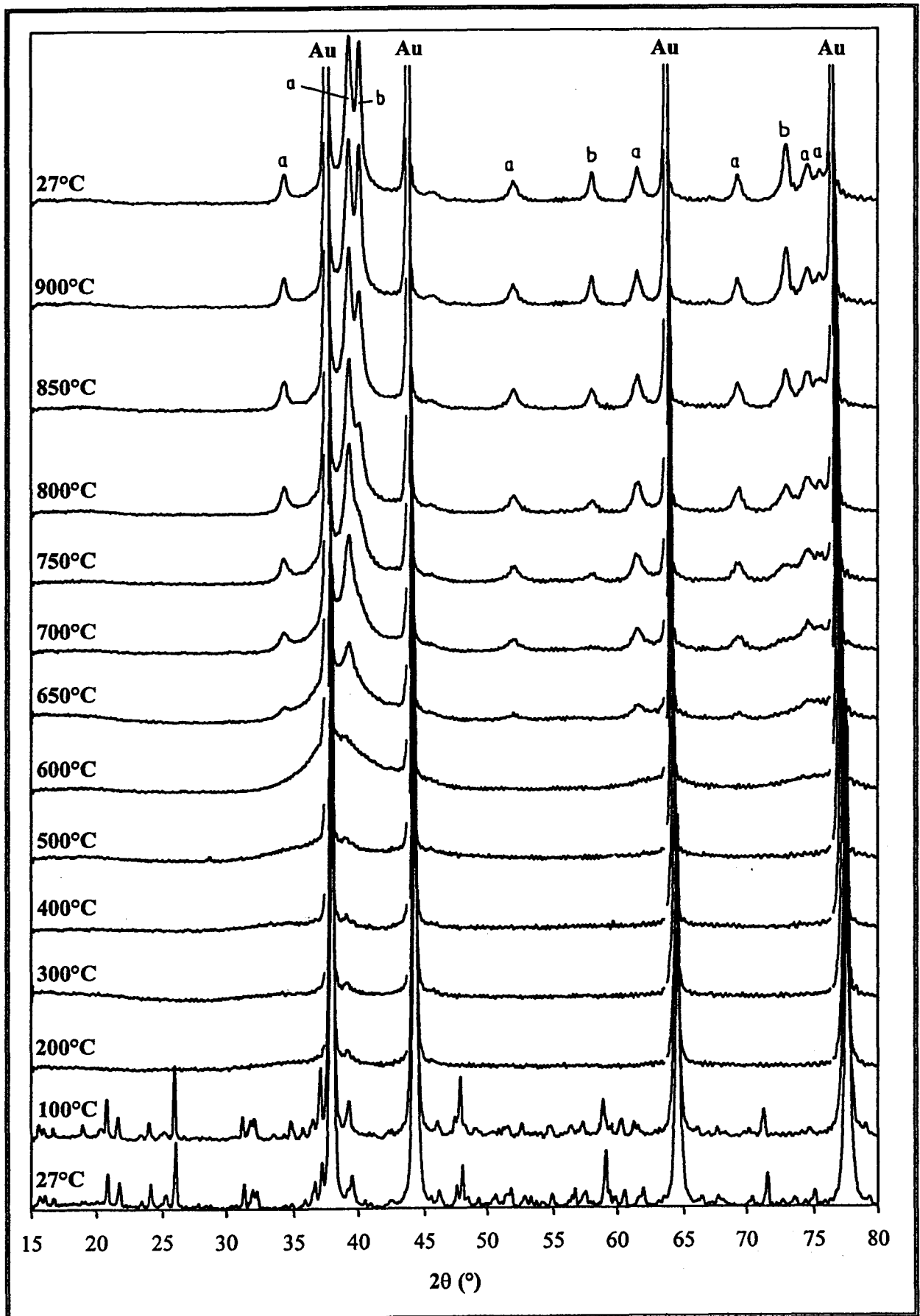


Figure IV.28 :
 Décomposition de (I) sous H₂ suivie par diffraction des rayons X
 a : W₂C b : W

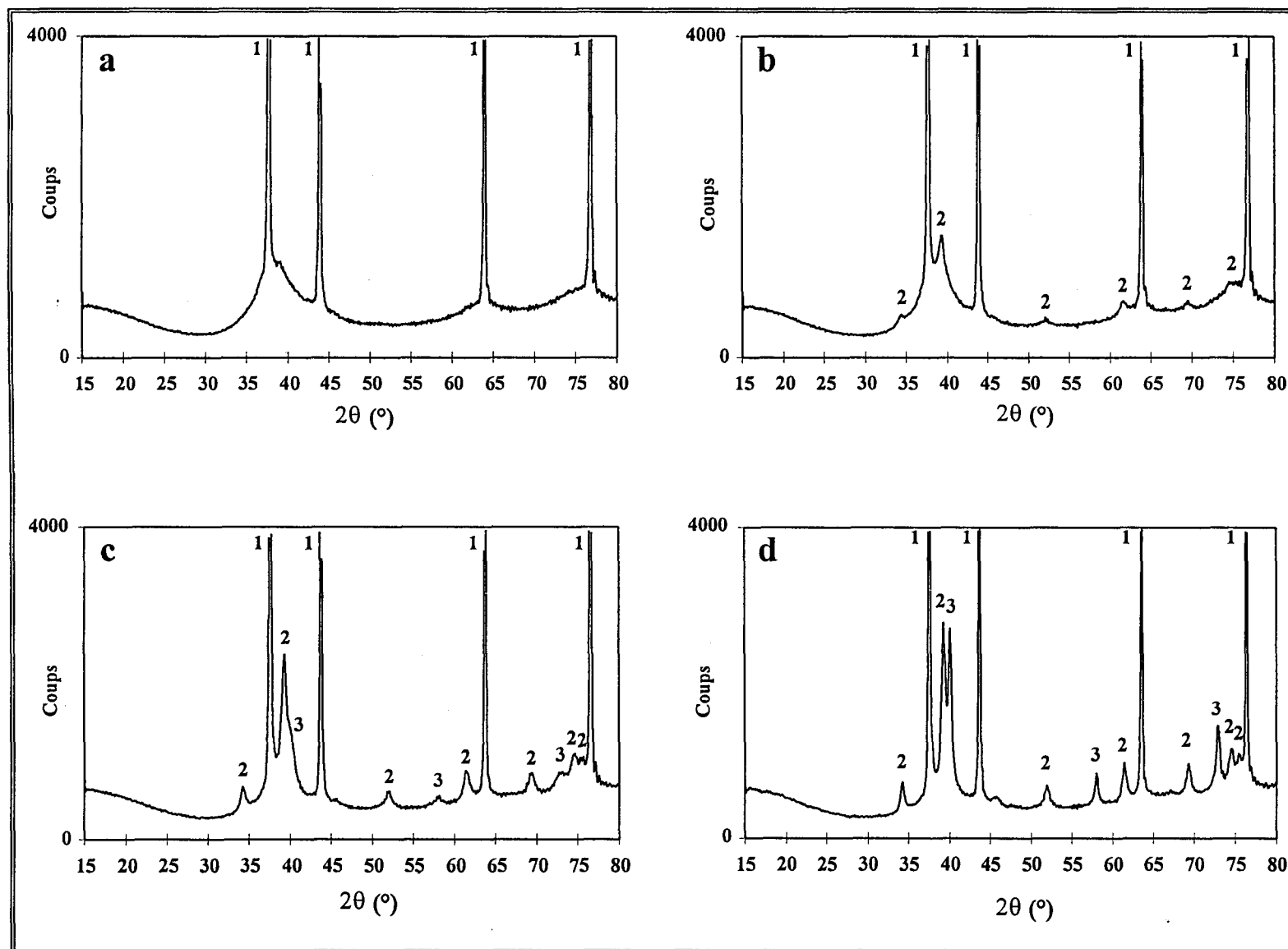


Figure IV.29 :

Diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés au cours de la décomposition de (I)

a : 600°C - b : 650°C - c : 800°C - d : 900°C

1 : or (support : feuille d'or) 2 : W_2C 3 : W

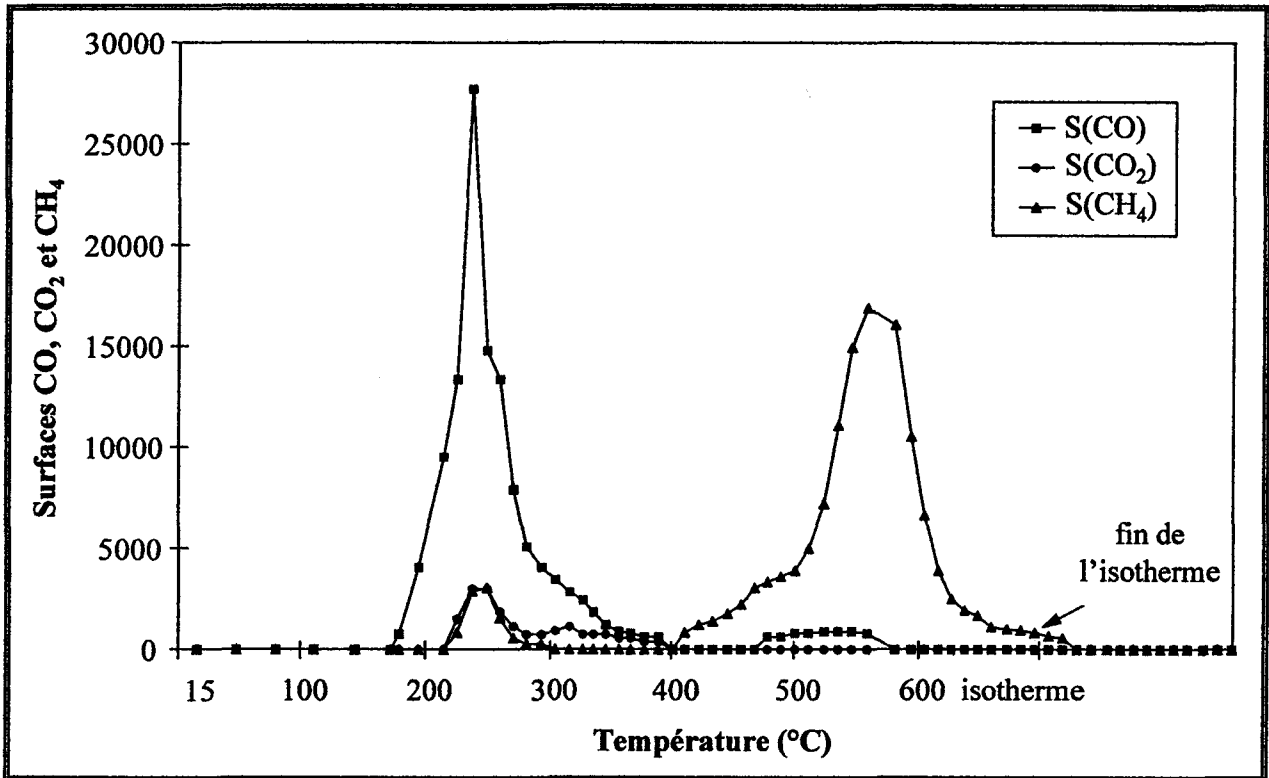


Figure IV.30 :
Evolution des surfaces chromatographiques de CO, CO₂ et CH₄ en fonction du temps

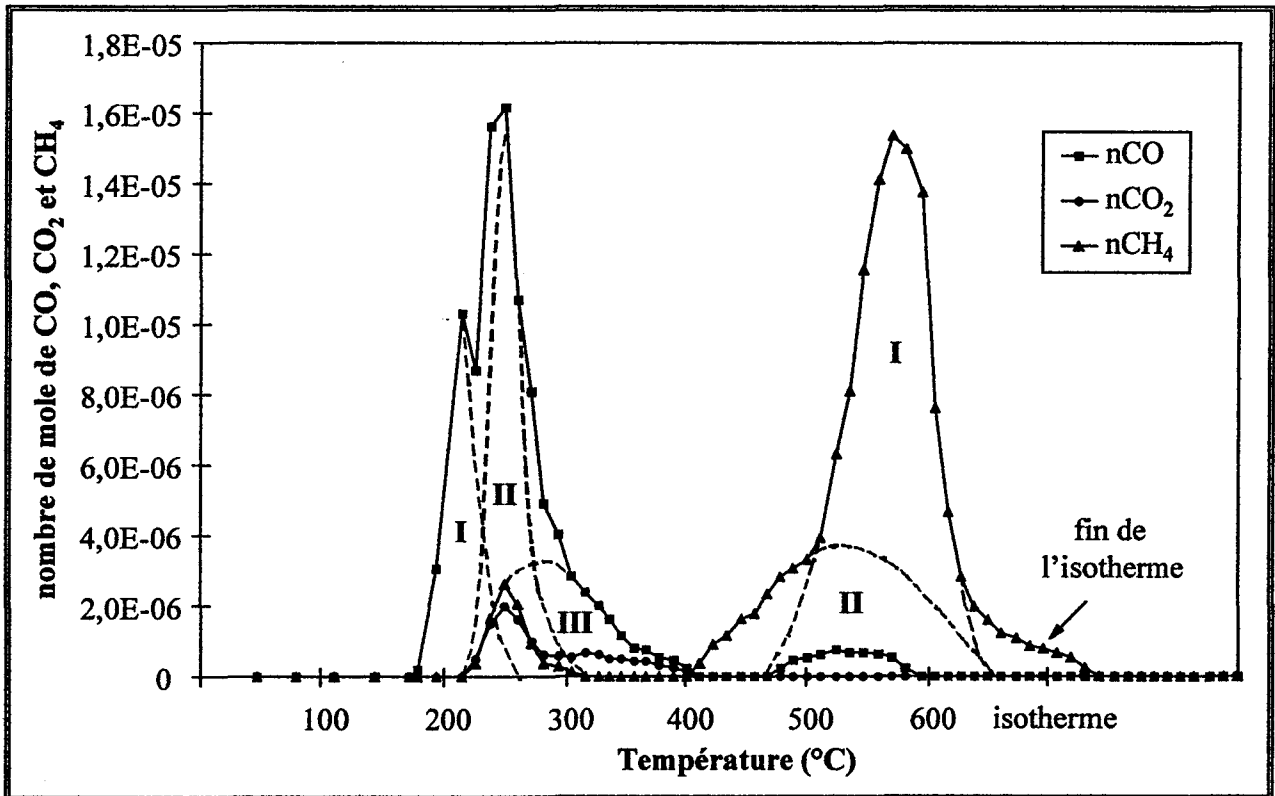


Figure IV.31 :
Evolution du nombre de moles de CO, CO₂ et CH₄ entre deux injections en fonction de la température

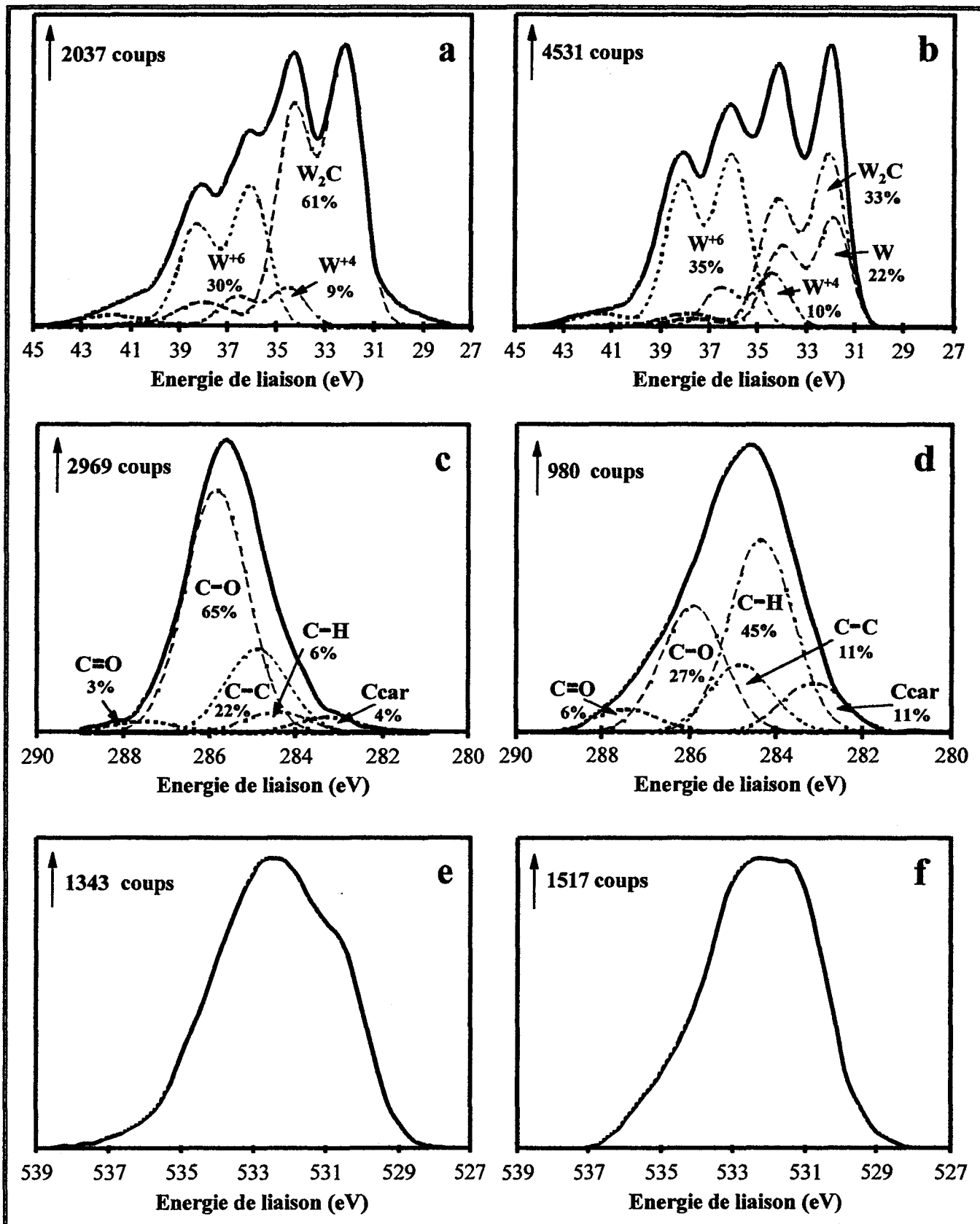


Figure IV.32 :

Spectres XPS des niveaux W4f, C1s et O1s de WC600 et WC830

a : W4f de WC600 - b : W4f de WC830 - c : C1s de WC600 - d : C1s de WC830 - e : O1s de WC600 - f : O1s de WC830

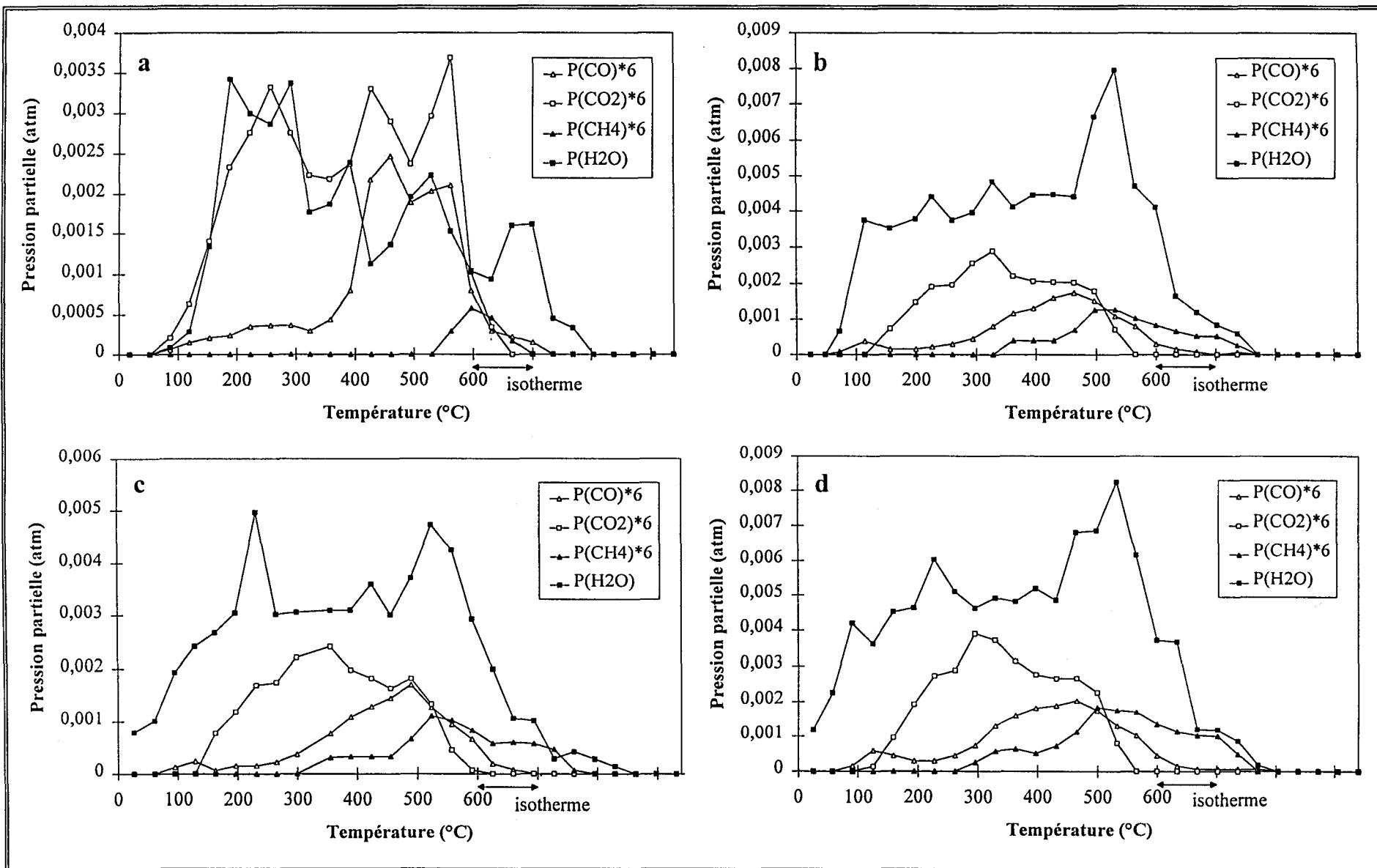


Figure IV.33 :
Evolution des pressions partielles de CO, CO₂, CH₄, H₂O au cours de la décomposition sous H₂
a : Vulcan seul - b : W2/C - c : W2CO2/C - d : W4/C

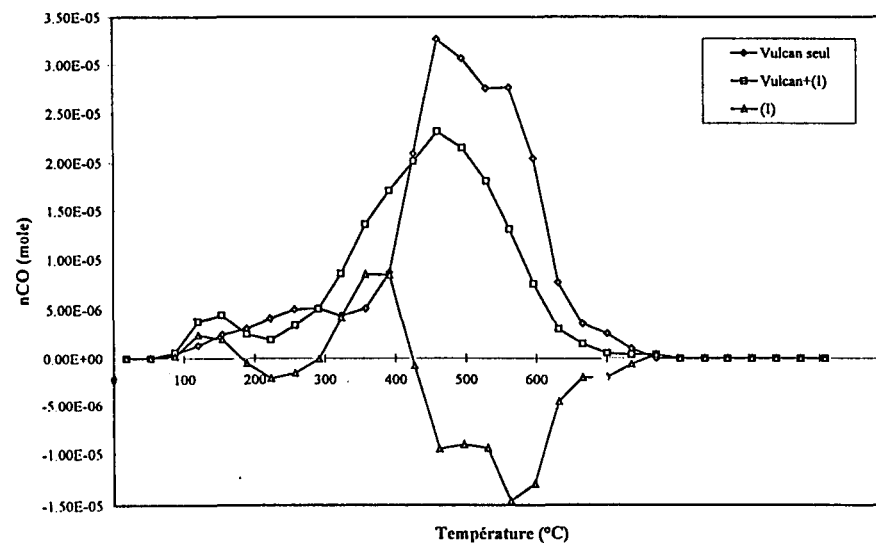
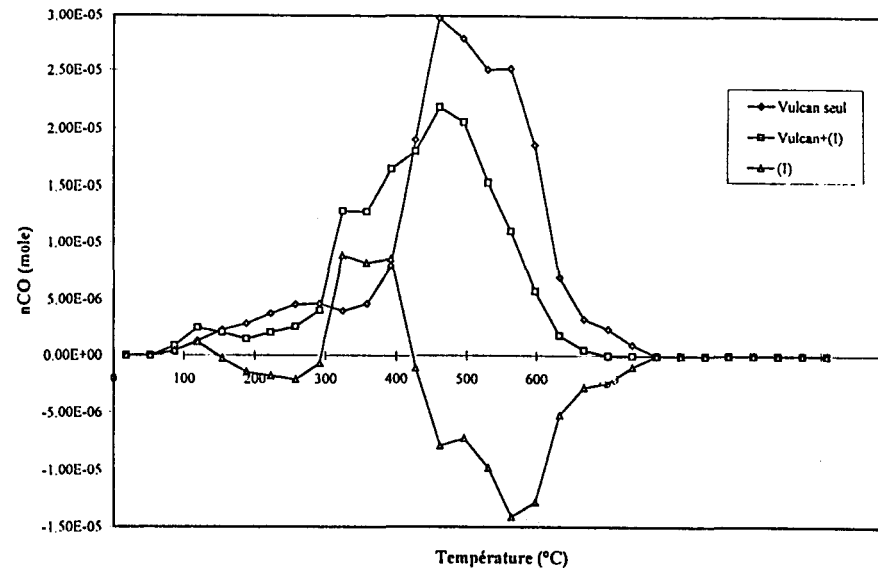
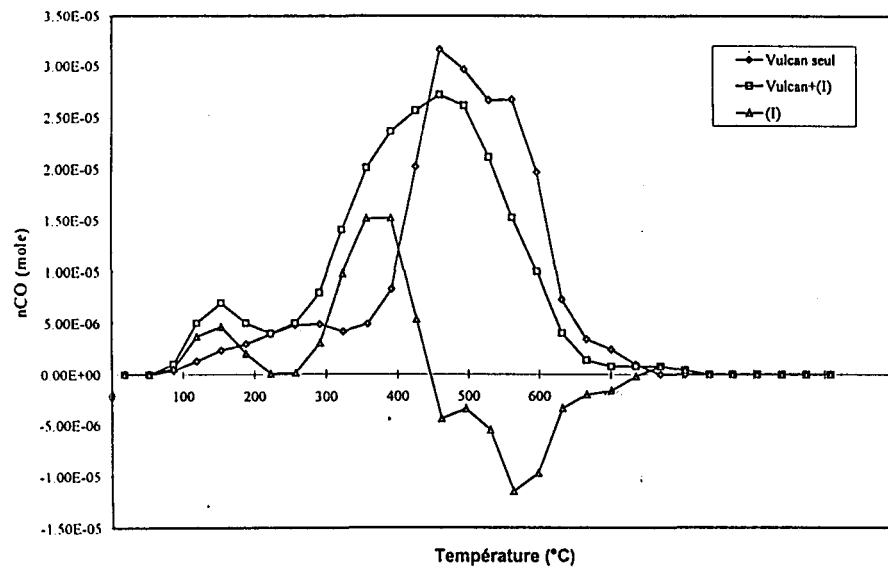


Figure IV.34 :
 Evolution du nombre de moles de CO produit au cours de la décomposition sous H₂
 a : W₂/C - b : W₂CO₂/C - c : W₄/C

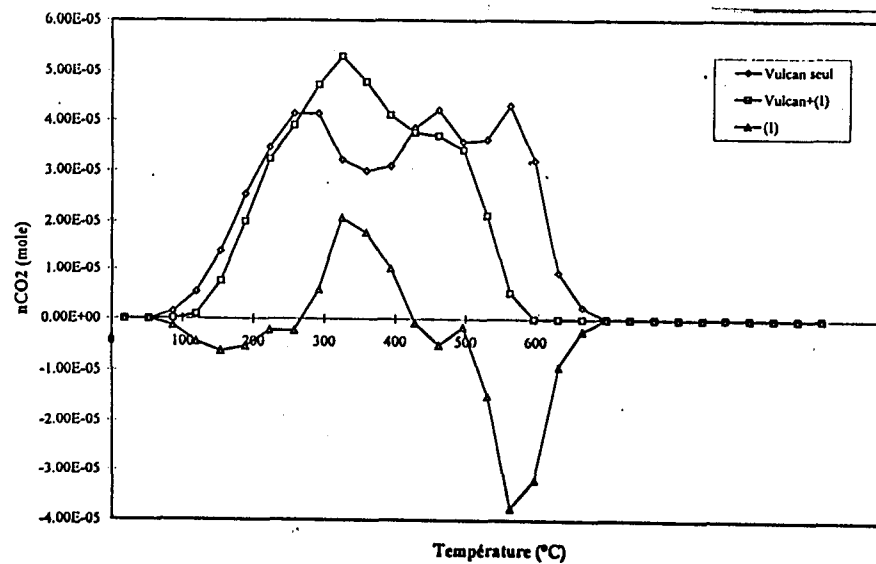
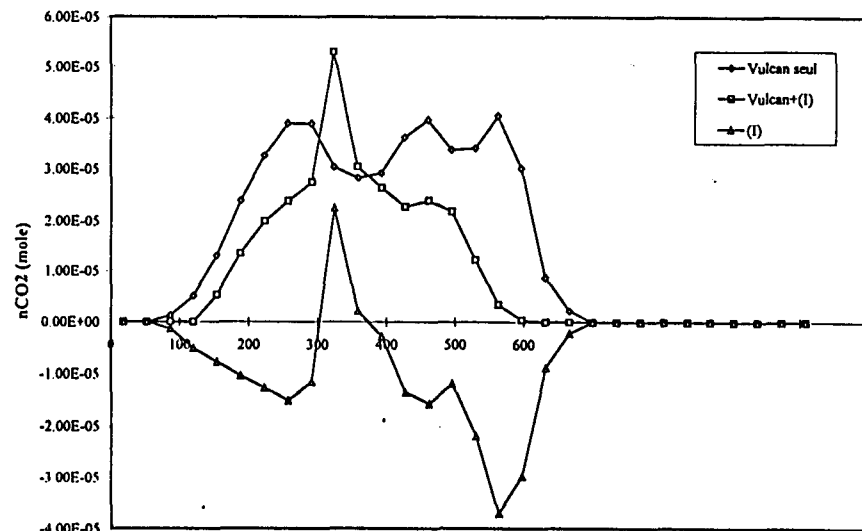
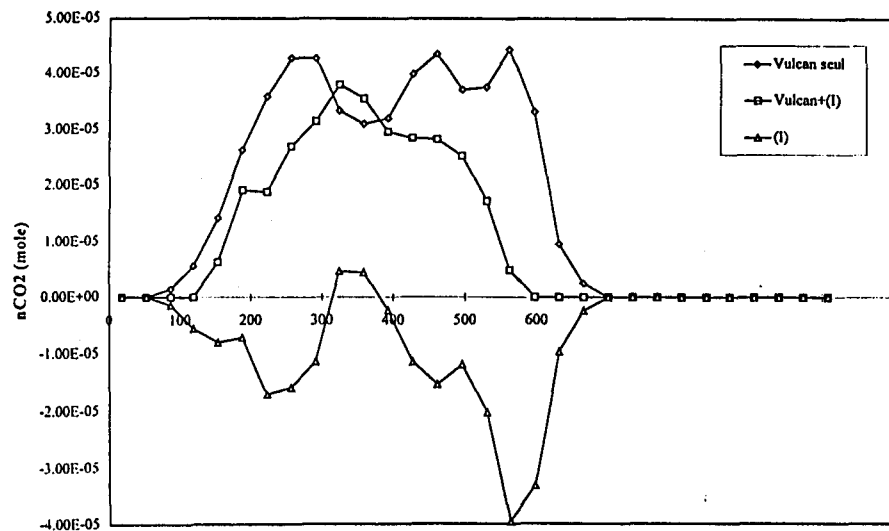


Figure IV.35 :
Evolution du nombre de moles de CO₂ produit au cours de la décomposition sous H₂
a : W₂/C - b : W₂CO₂/C - c : W₄/C

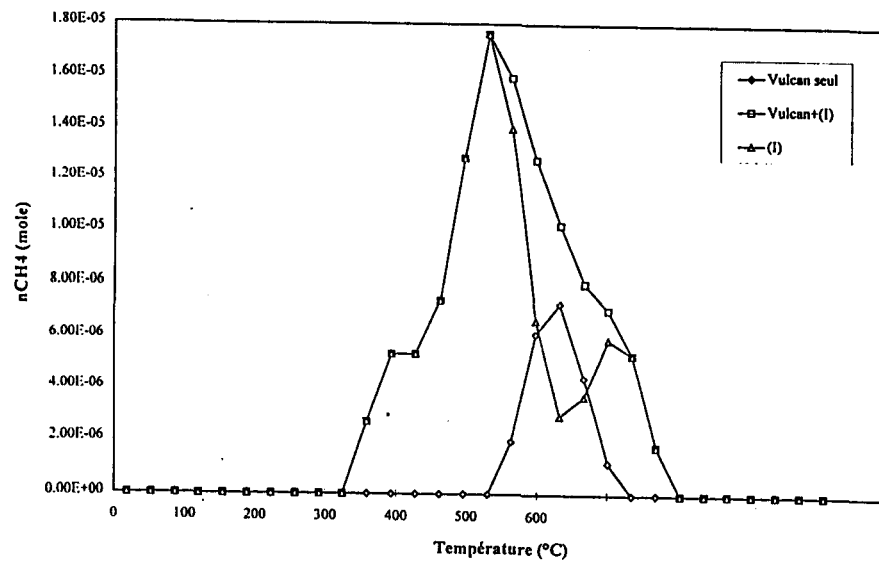
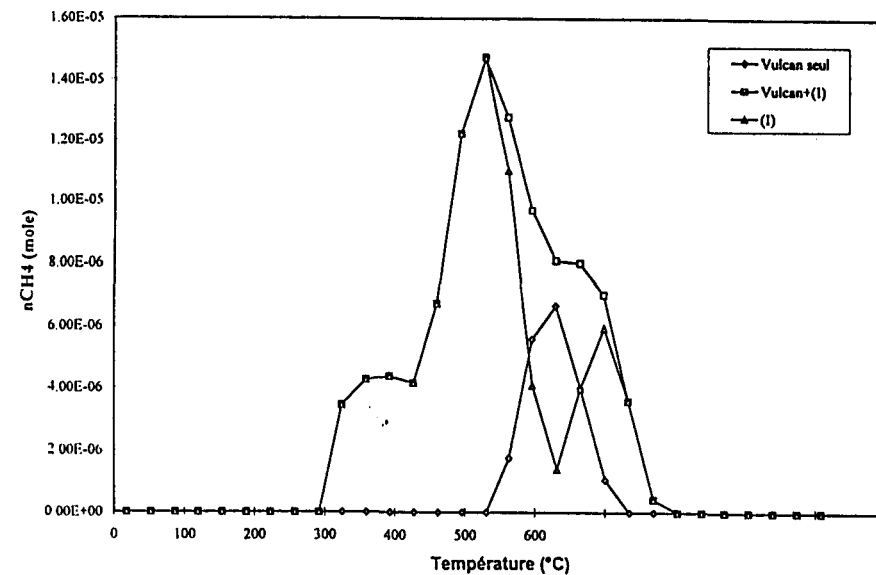
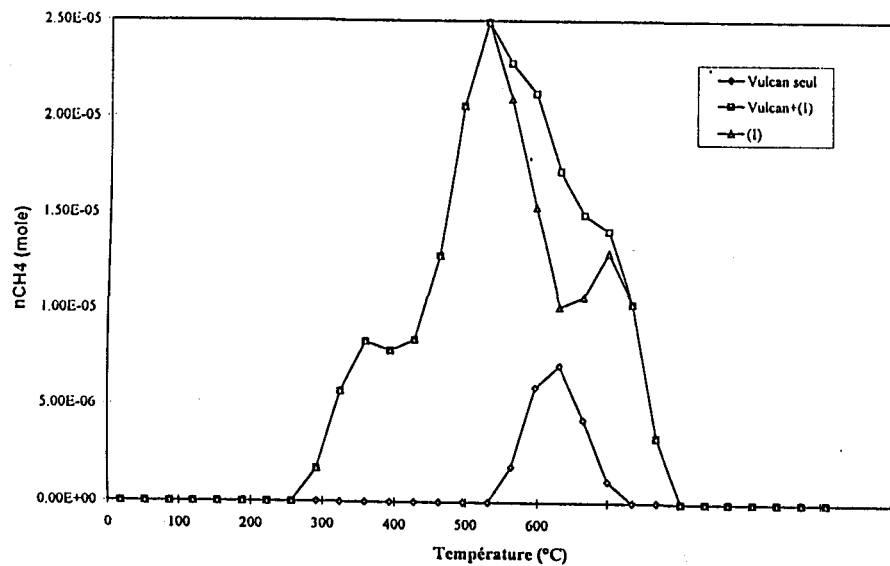


Figure IV.36 :
Evolution du nombre de moles de CH₄ produit au cours de la décomposition sous H₂
a : W2/C - b : W2CO2/C - c : W4/C

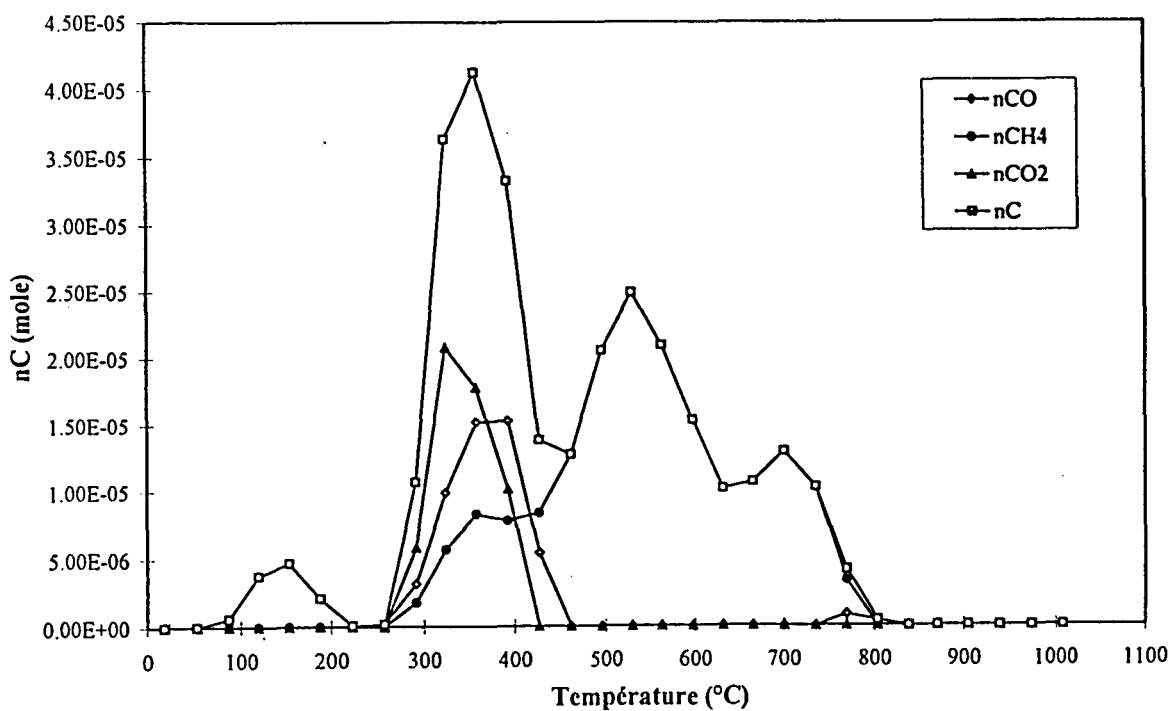


Figure IV.37 :
Evolution du nombre de moles de carbone produit au cours de la décomposition sous H₂ de W4/C (sous forme de CO, CO₂ et CH₄)

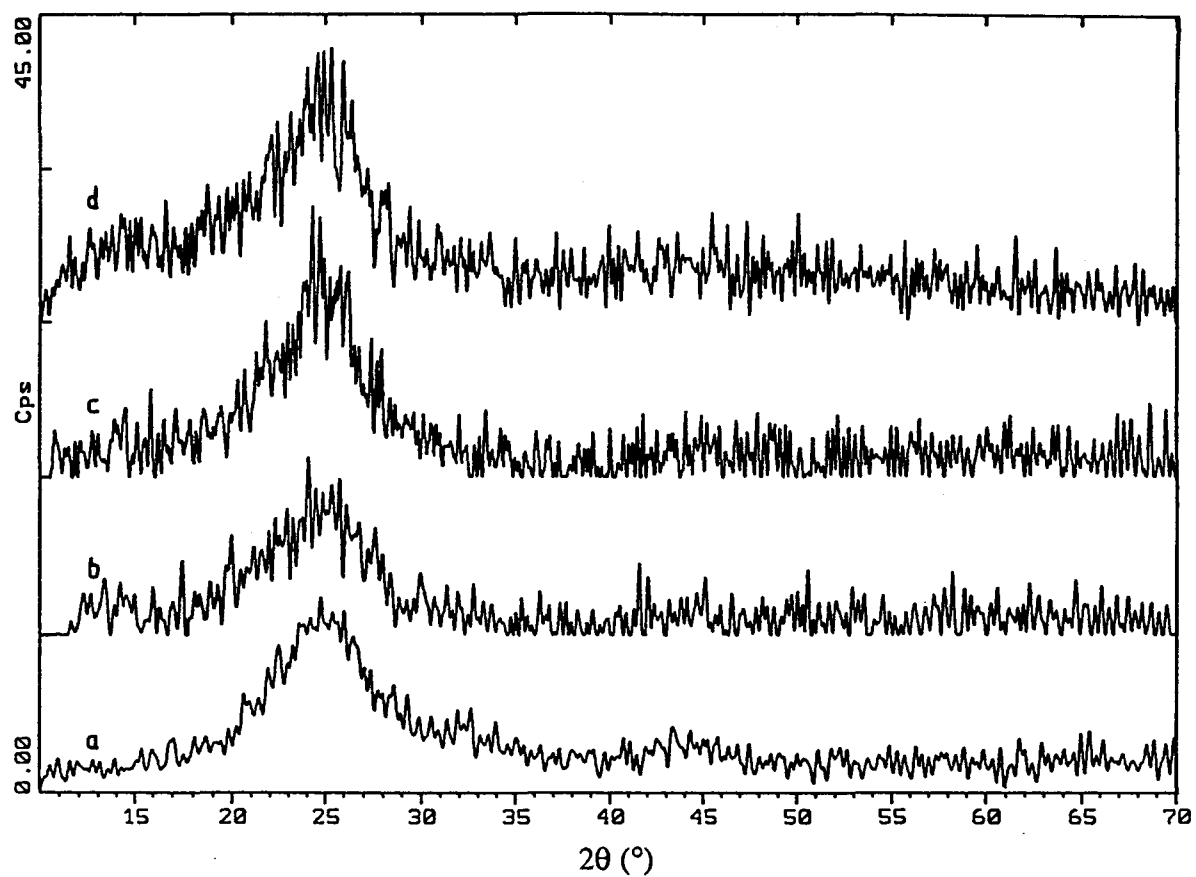


Figure IV.38 :
Diagrammes DRX
a : Vulcan seul - b : W2/C - c : W2CO2/C - d : W4/C

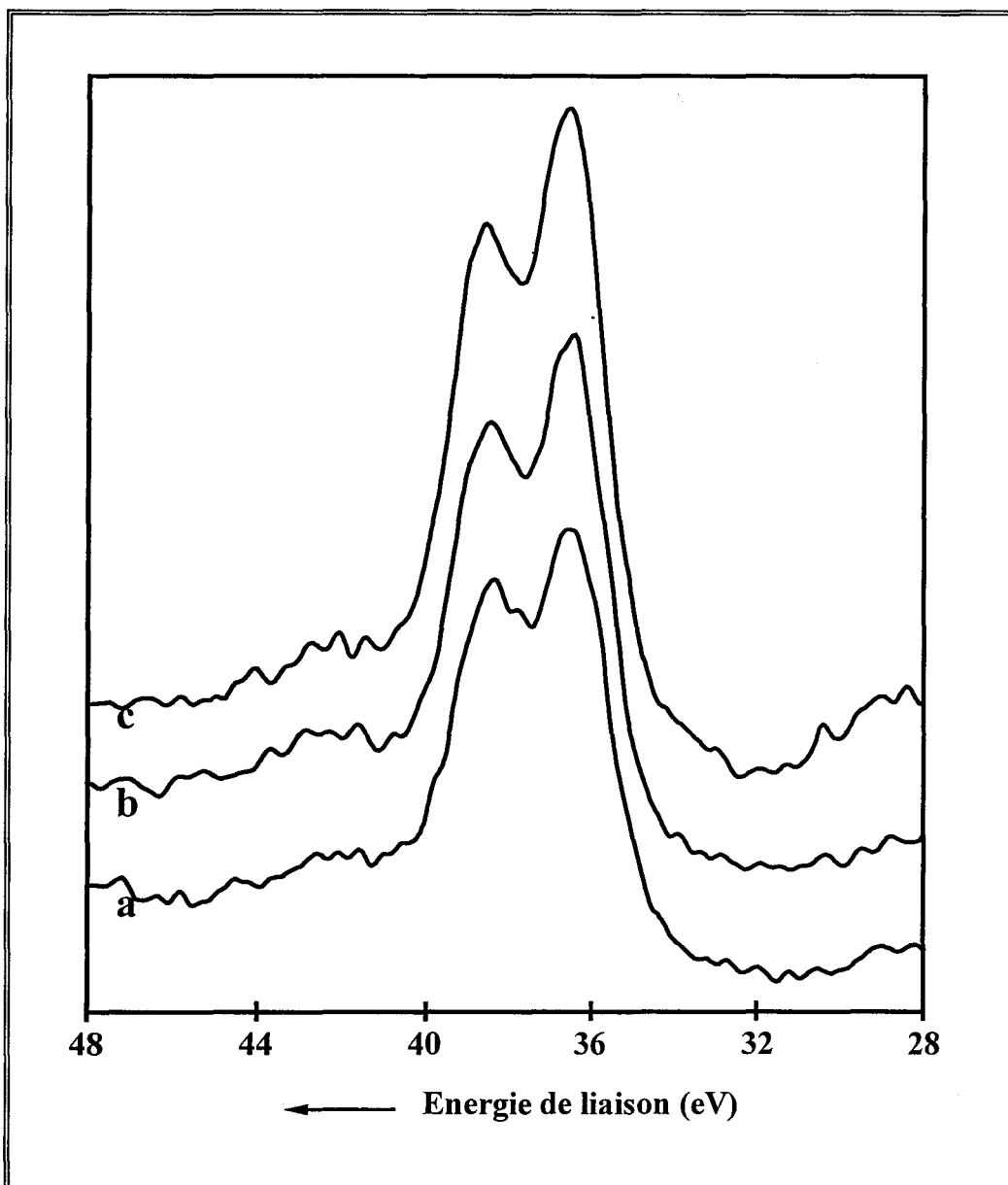


Figure IV.39 :
Signaux SPX du W4f
a : W2/C - b : W2CO2/C - c : W4/C

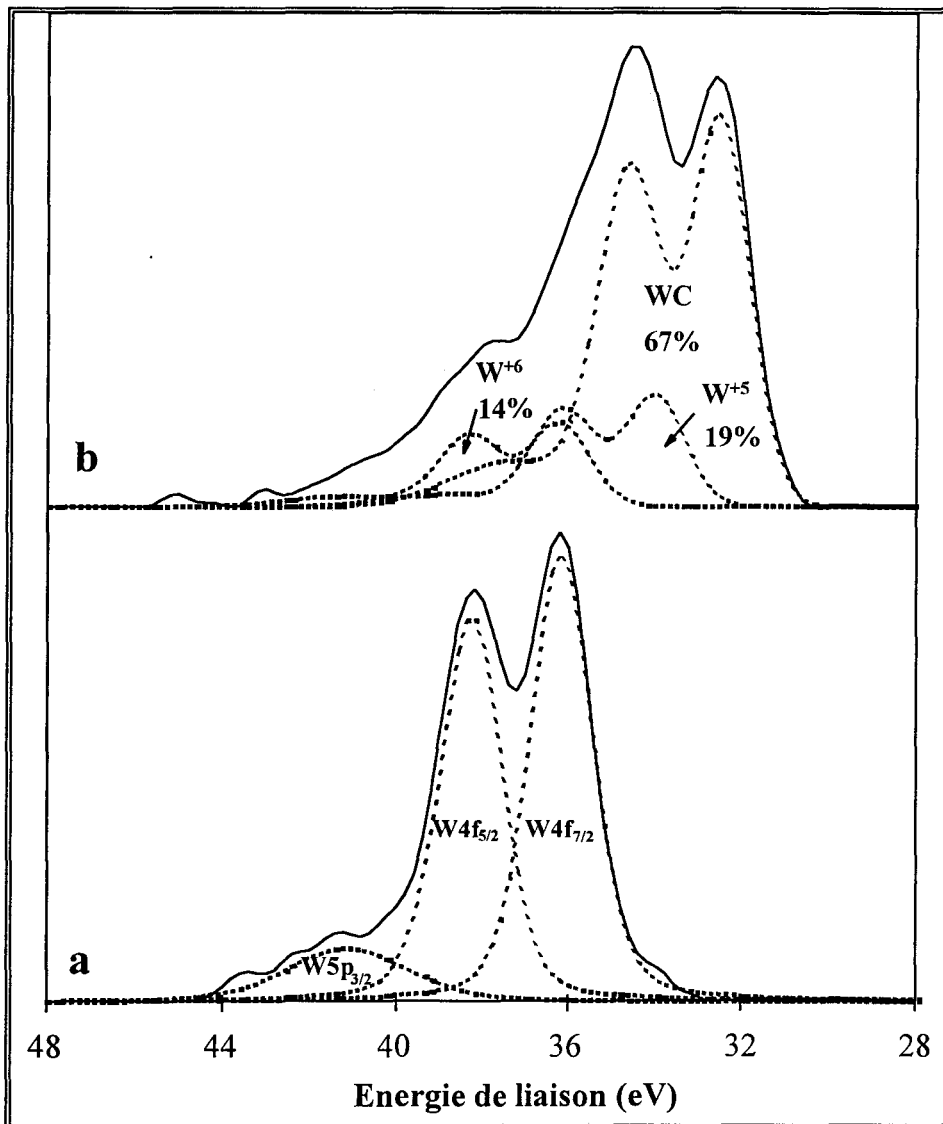


Figure IV.40 :
Décomposition du signal W4f de W4/C
a : avant décapage - b : après décapage

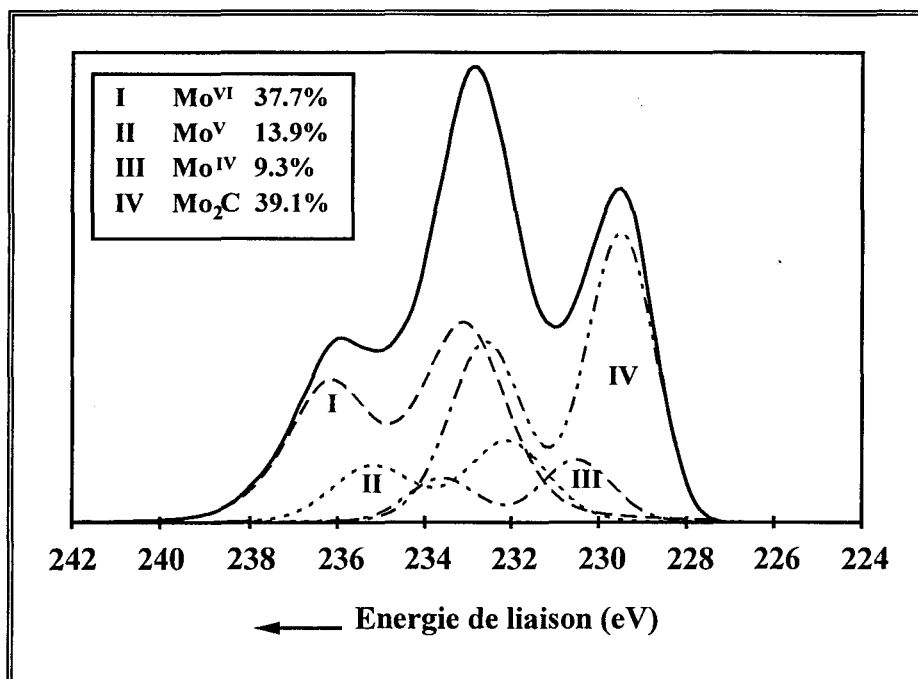


Figure IV.41 :
Signal SPX du Mo3d

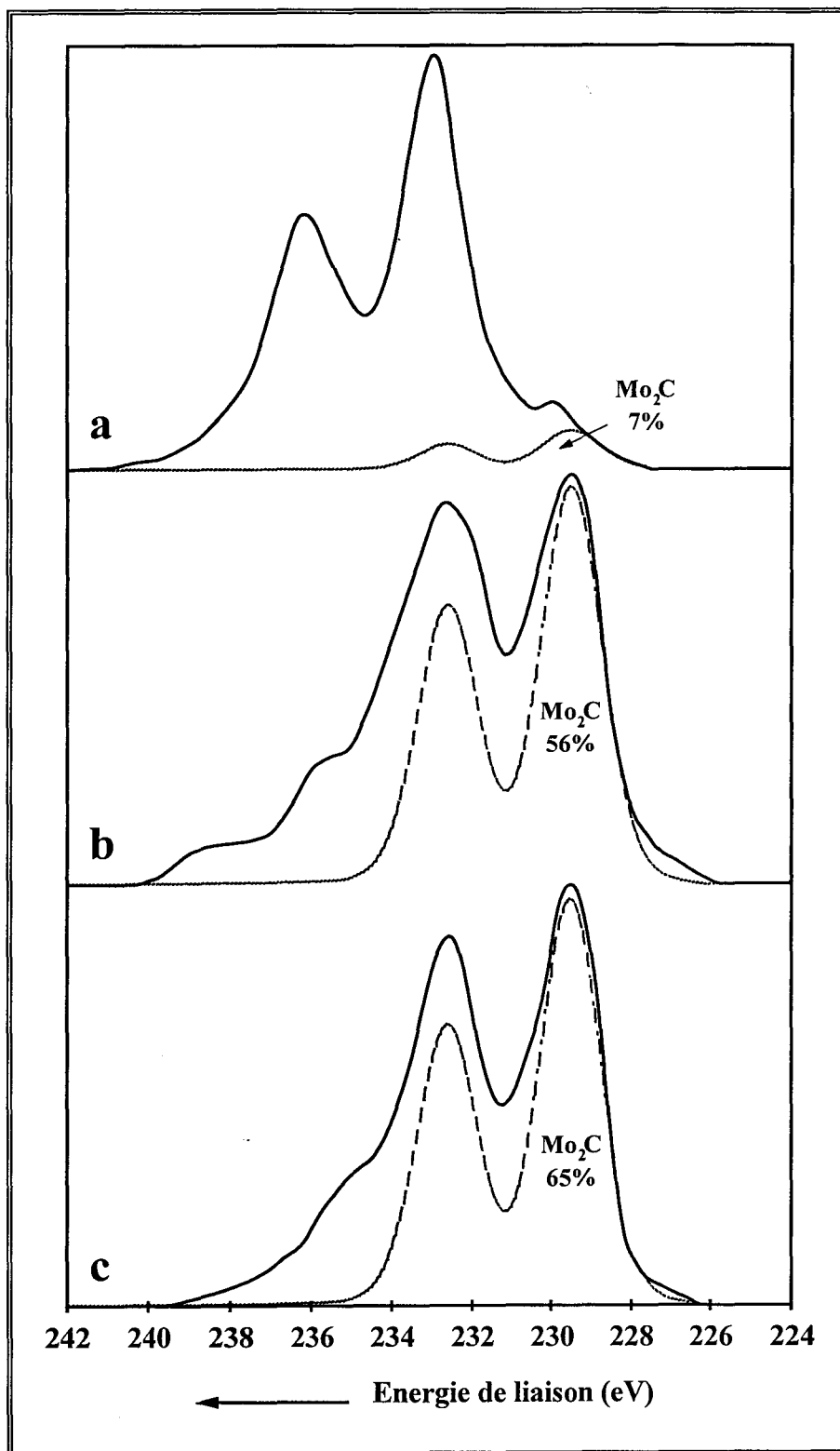


Figure IV.42

Signaux SPX du Mo_{3d}

a : après 1 mois de stockage à l'air - b : après 2 minutes de décapage - c : après 4 minutes de décapage
conditions du décapage : Ar⁺ (2 keV - 7 mA - 560 V)

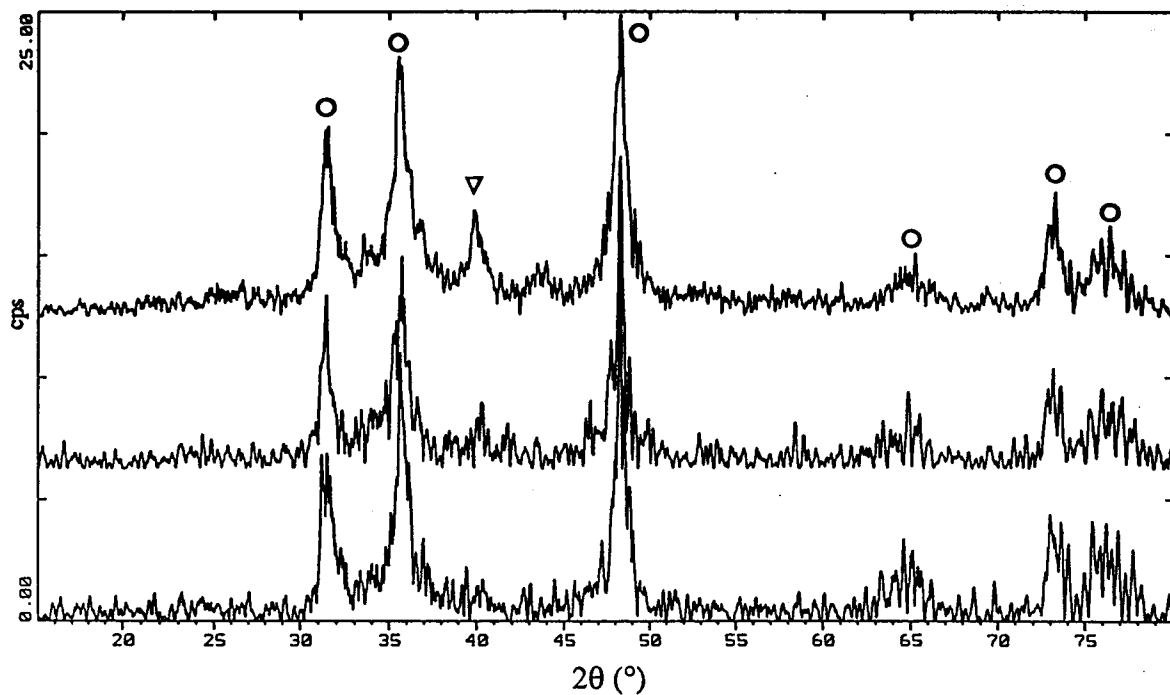


Figure IV.43 :
Diagrammes DRX des catalyseurs à 1% de platine
a : Pt/FB6B - b : Pt/WCA4 - c : Pt/WC1R1GL
O W ∇ W

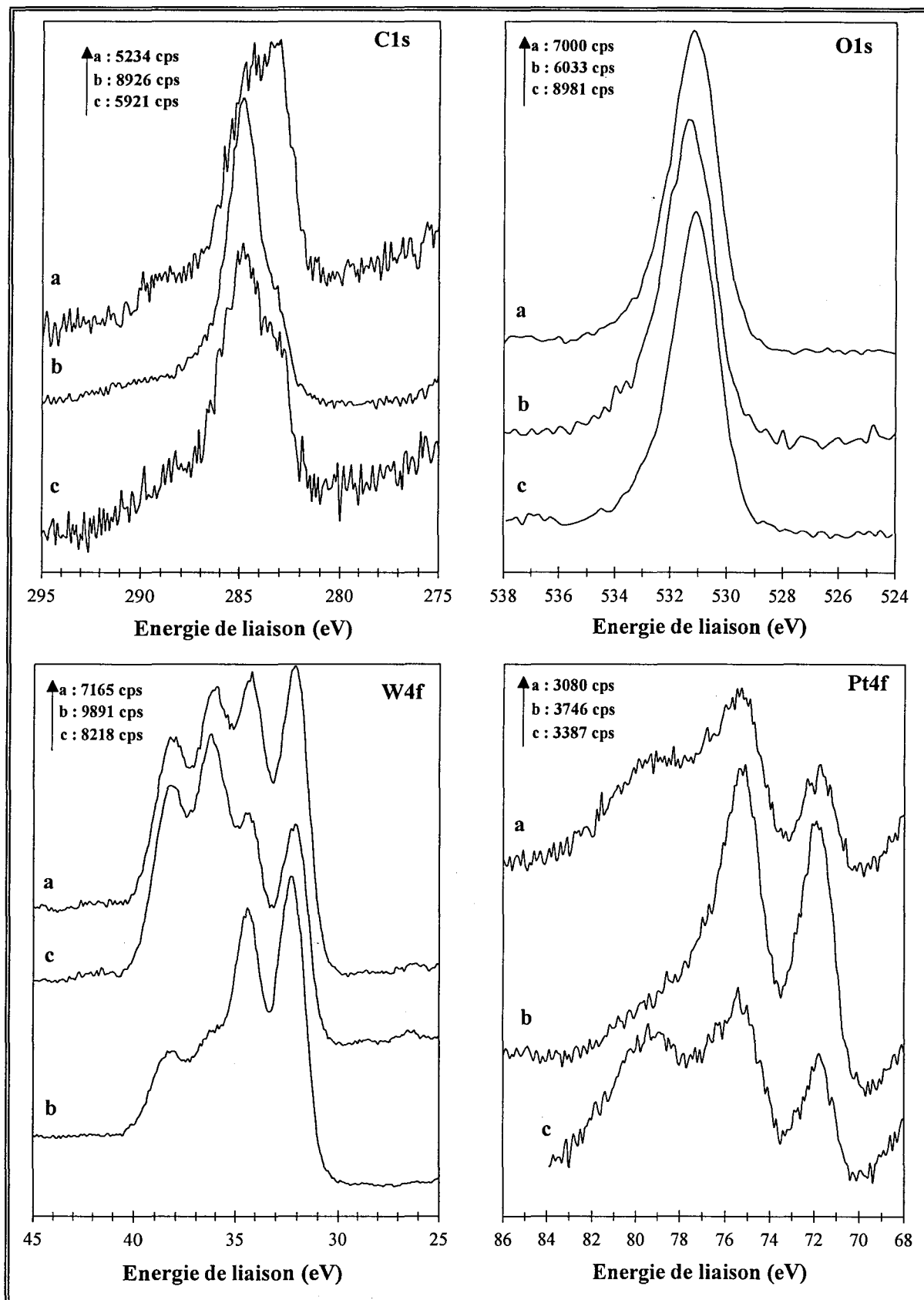


Figure IV.44 :
 Spectres SPX des niveaux C1s, O1s, W4f et Pt4f
 a : Pt/WCA4 - b : Pt/FB6B - c : Pt/WC1R1GL

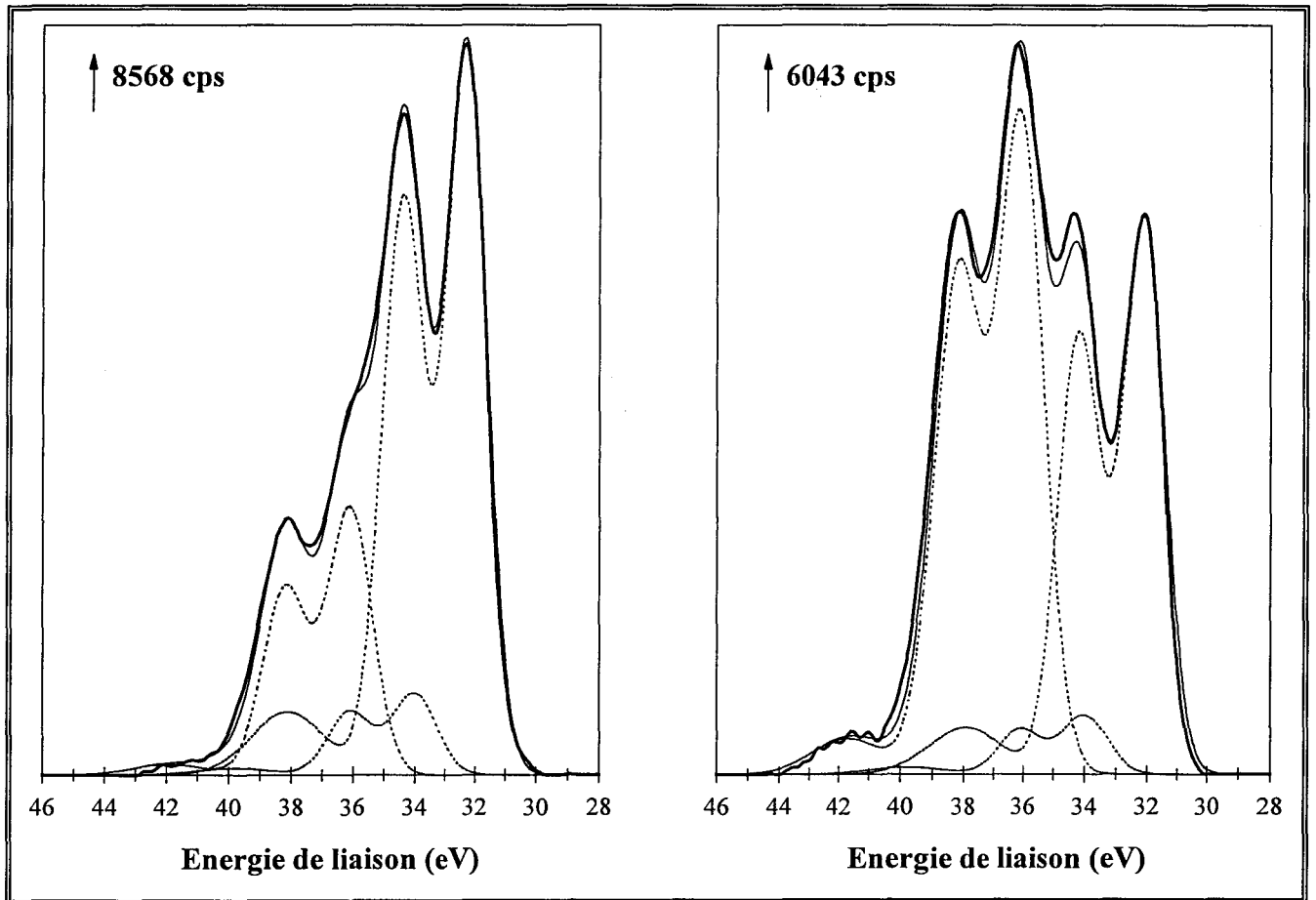


Figure IV.45 :
Décomposition du signal du niveau W4f
a : WC1R1GL - b : Pt/WC1R1GL

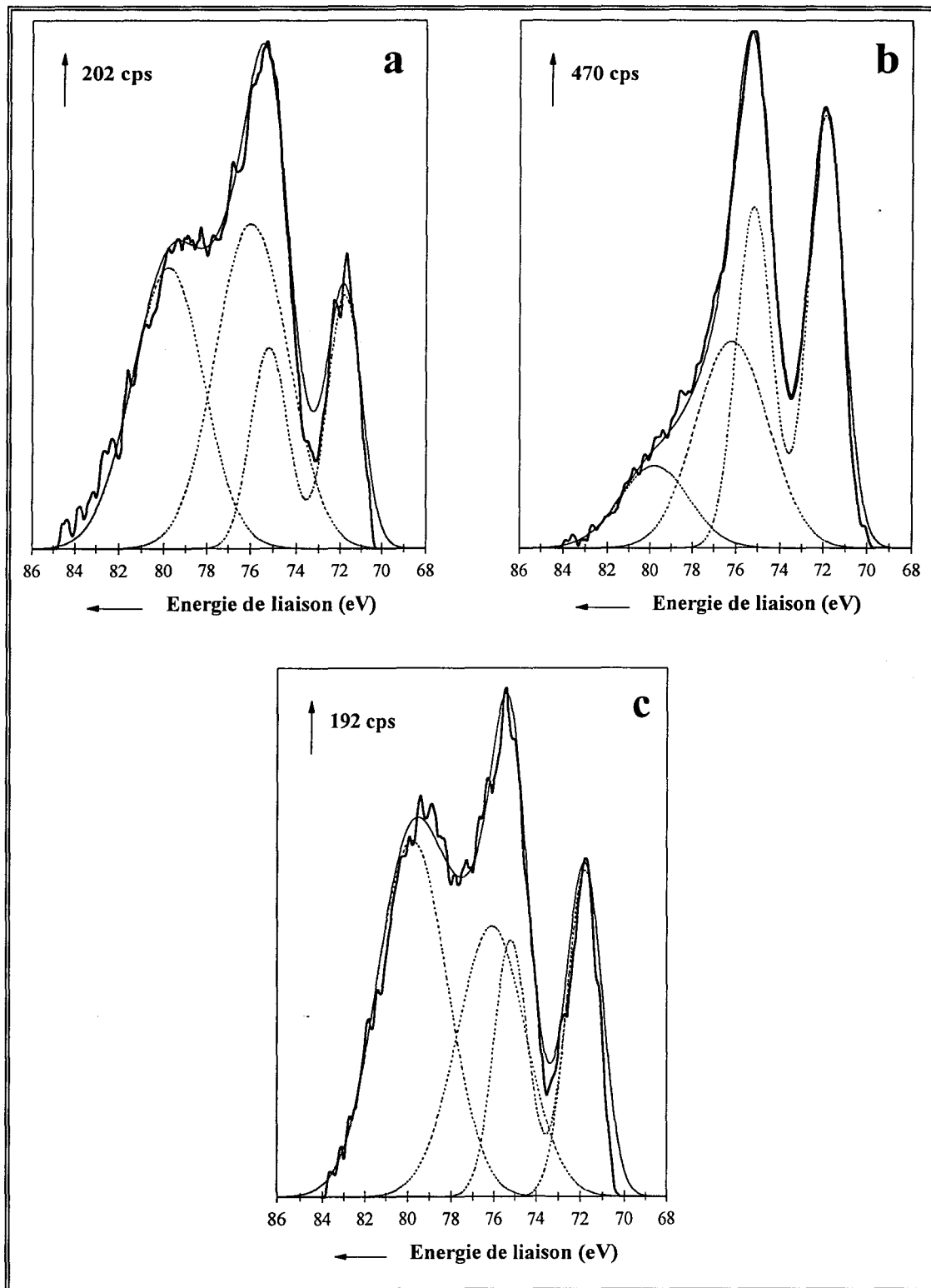


Figure IV.46 :
Décomposition des signaux Pt4f
a : Pt/WCA4 - b : Pt/FB6B - c : Pt/WC1R1GL

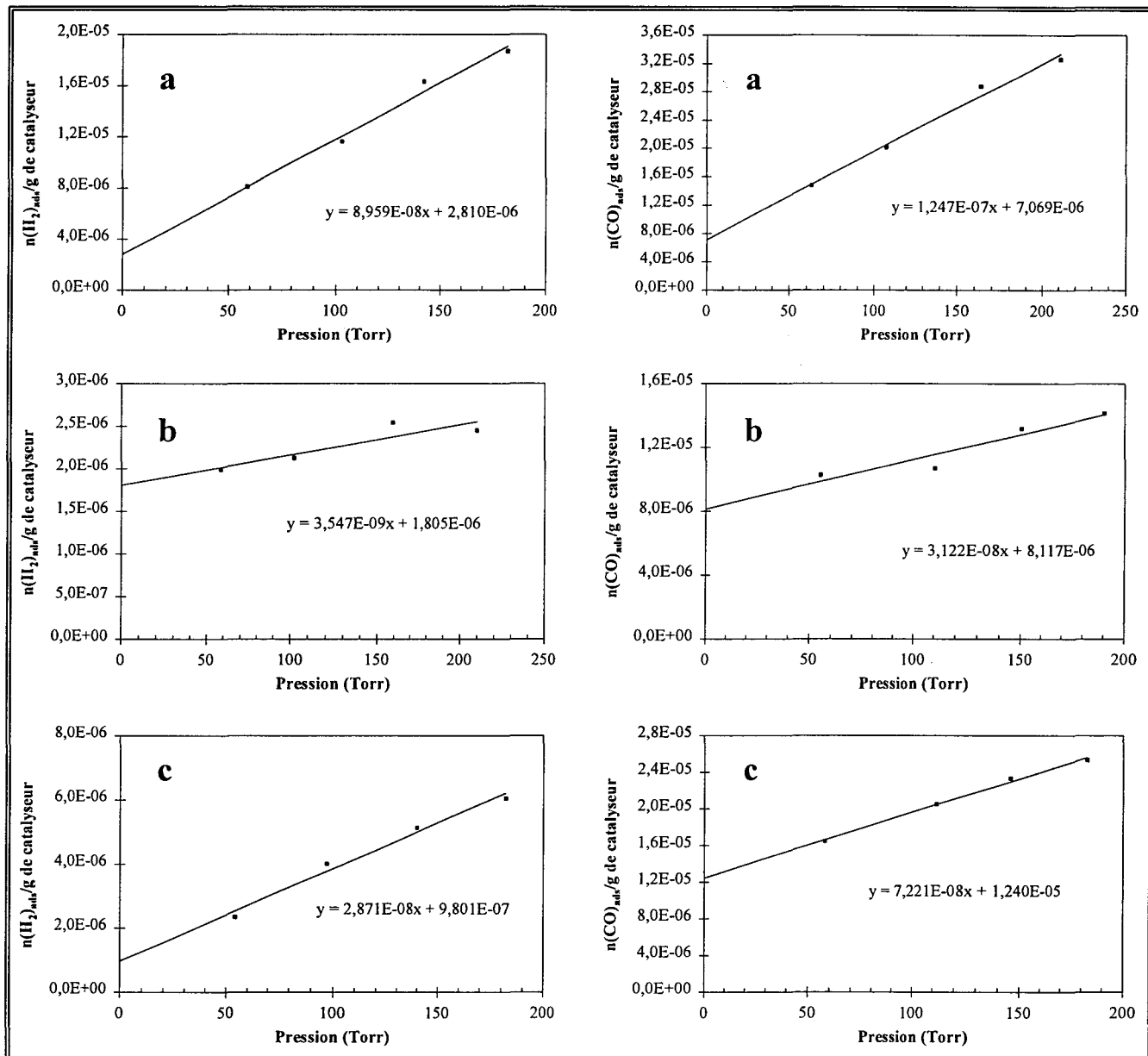


Figure IV.47 :
 Isothermes d'adsorption de H_2 et CO sur
 a : Pt/WCA4 - b : Pt/FB6B - c : Pt/WC1R1GL

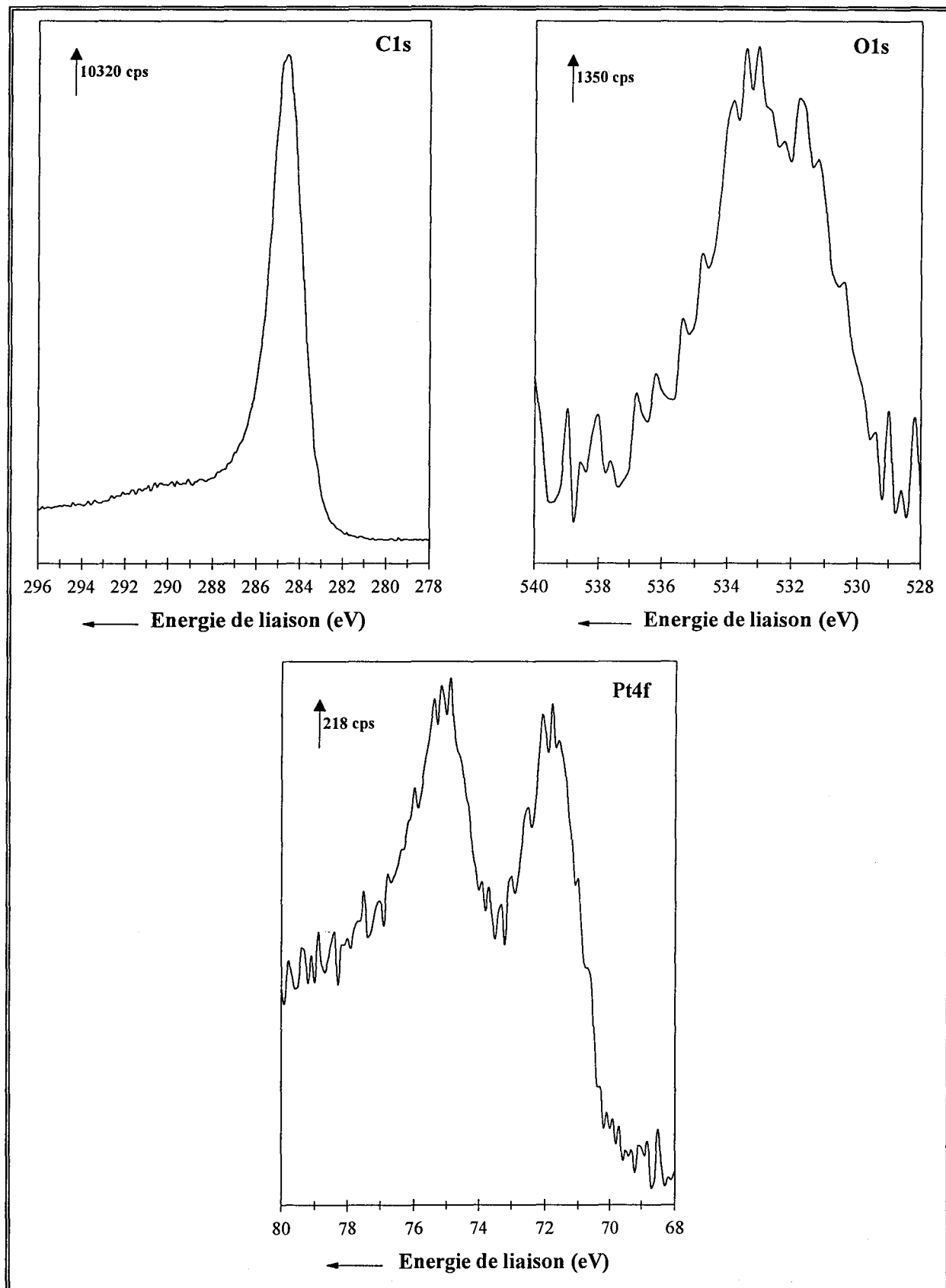


Figure IV.48 :
Signaux SPX C1s, O1s et Pt4f de PtAR

ANNEXE III
FIGURES RELATIVES A LA CINQUIEME PARTIE
TESTS ELECTROCHIMIQUES

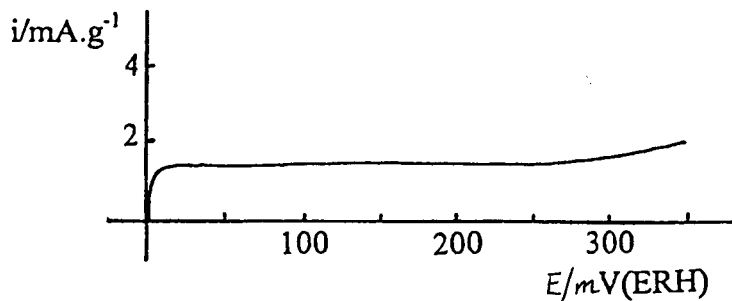


Figure V.1 :
Densité de courant d'oxydation (sous N_2)
Catégorie 1

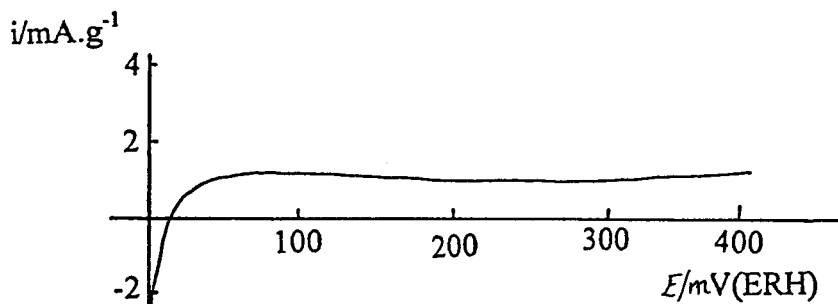


Figure V.2 :
Densité de courant d'oxydation (sous N_2)
Catégorie 2

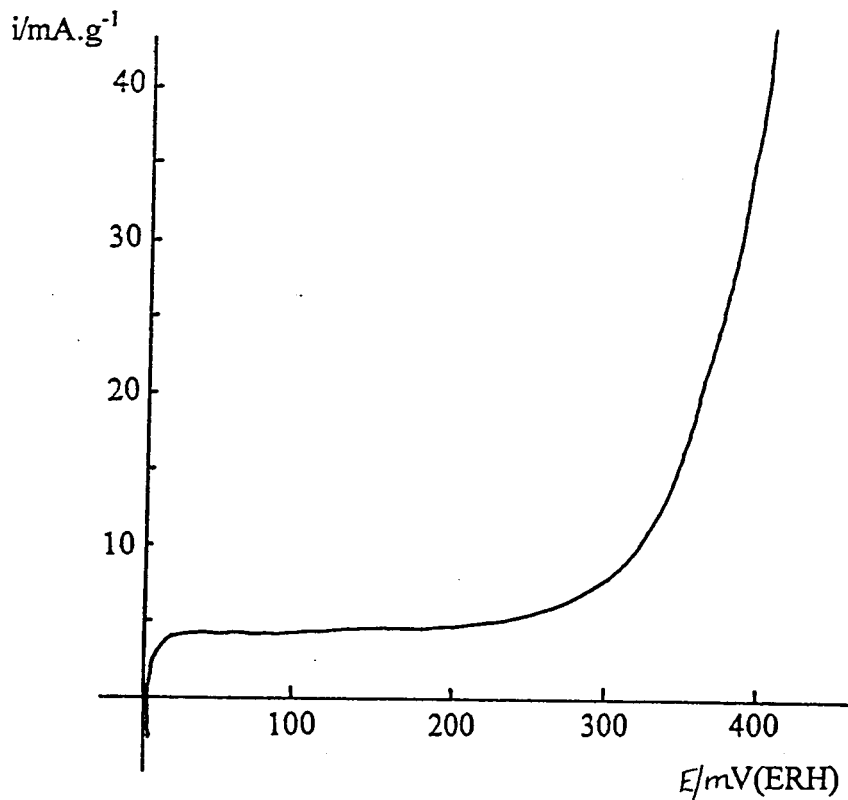


Figure V.3 :
Densité de courant d'oxydation (sous N_2)
Catégorie 3

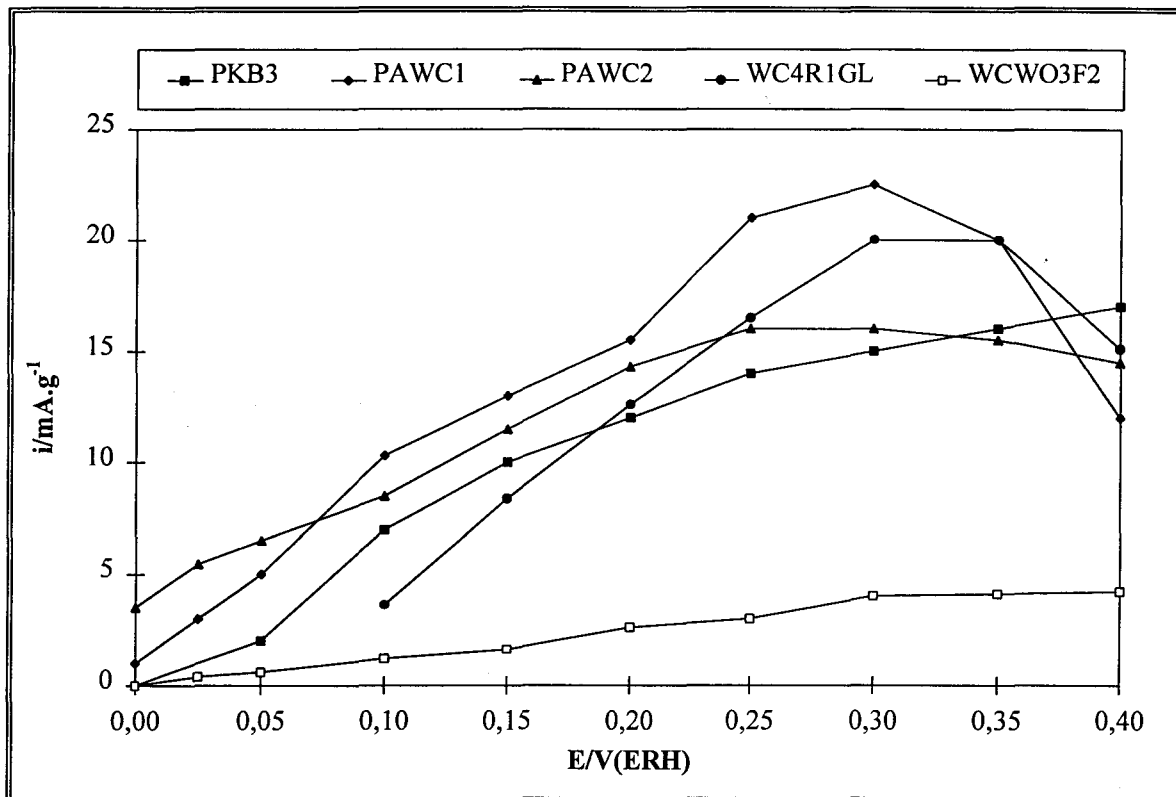


Figure V.4 :

Courbes intensité-potential d'oxydation de l'hydrogène sur les catalyseurs massiques de la 1^{ère} série enregistrées à 0,2 mV/s, dans H₂SO₄ 0,5M à 20°C entre 0 et 400 mV par rapport à ERH

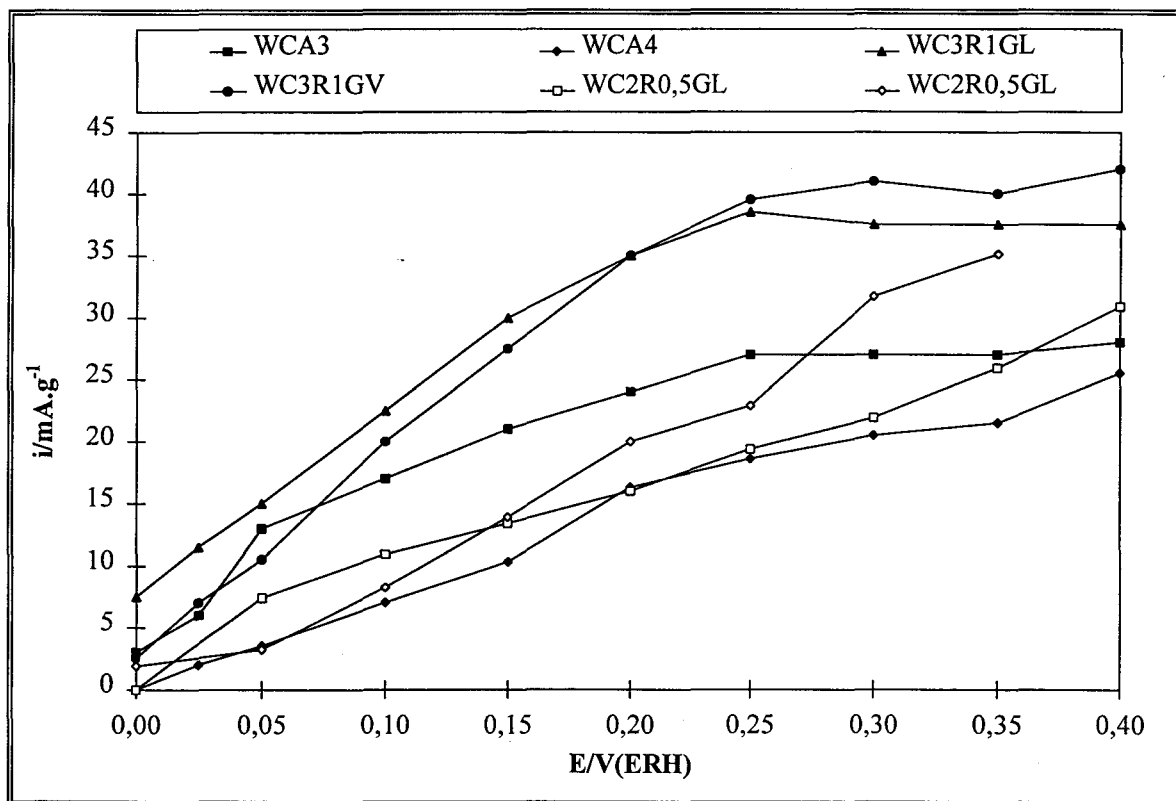


Figure V.5 :

Courbes intensité-potential d'oxydation de l'hydrogène sur les catalyseurs massiques de la 1^{ère} série enregistrées à 0,2 mV/s, dans H₂SO₄ 0,5M à 20°C entre 0 et 400 mV par rapport à ERH (suite)

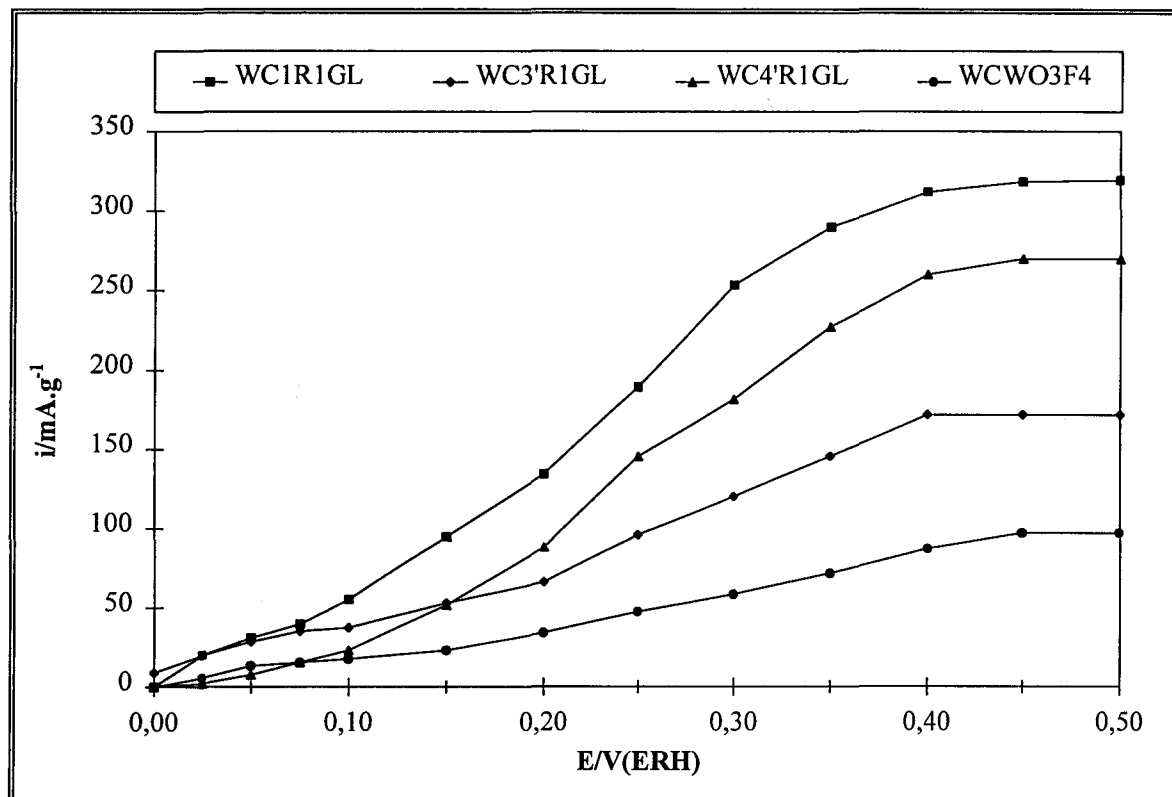


Figure V.6 :

Courbes intensité-potential d'oxydation de l'hydrogène sur les catalyseurs massiques de la 2^{ème} série enregistrées à 0,2 mV/s, dans H₂SO₄ 0,5M à 20°C entre 0 et 500 mV par rapport à ERH

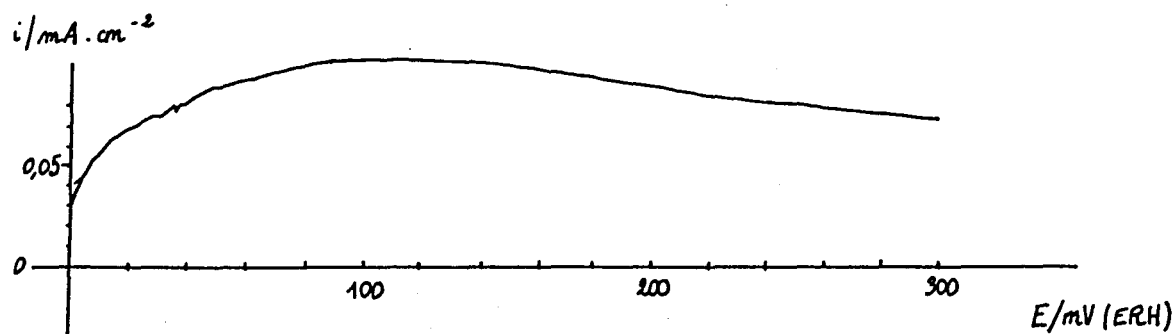


Figure V.7 :
Courant d'oxydation (sous N_2)
WCCO4

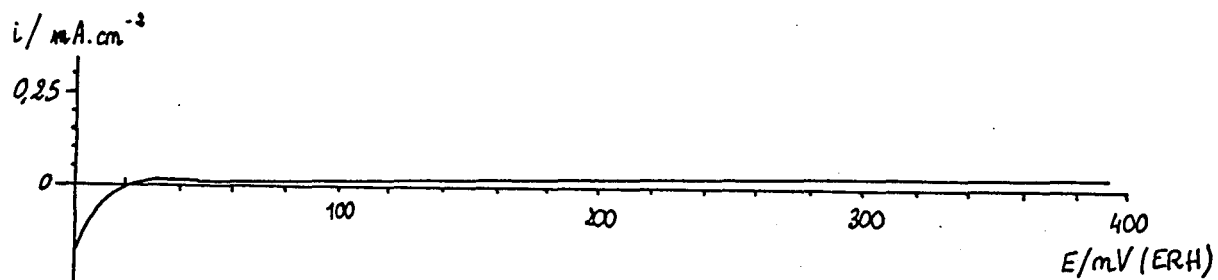


Figure V.8 :
Courant d'oxydation (sous N_2)
JF50

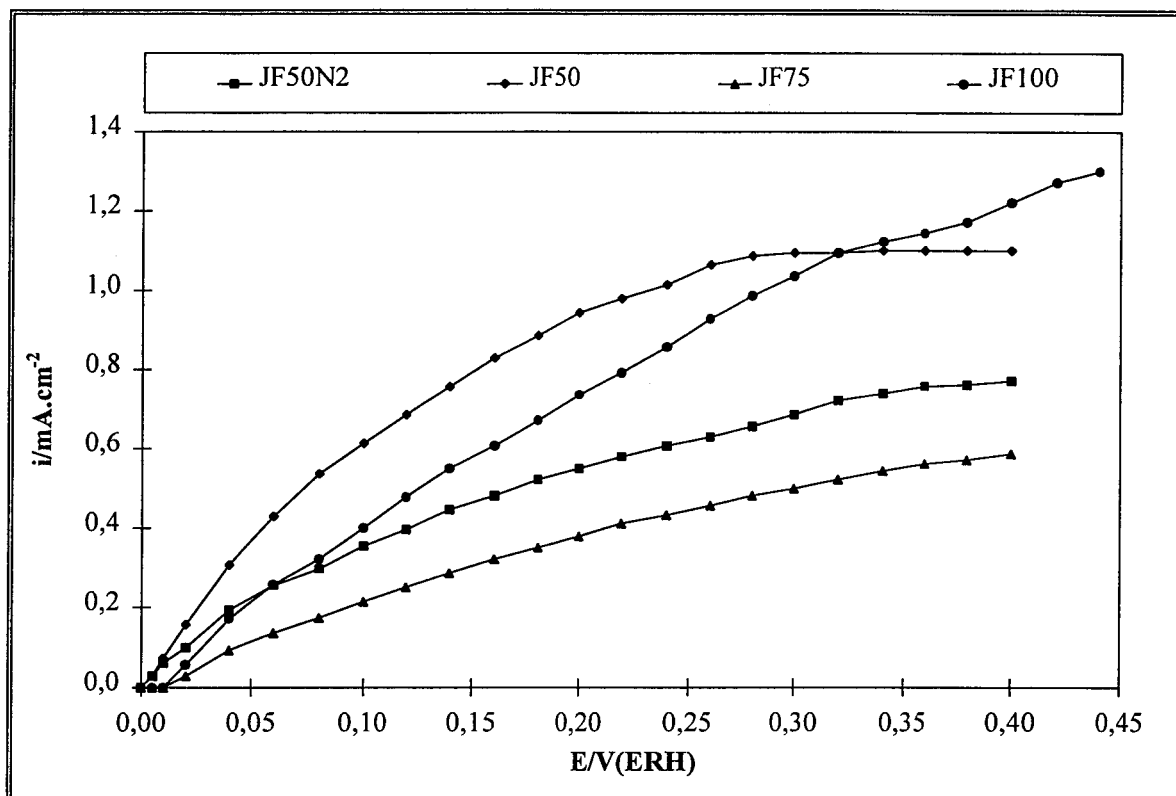


Figure V.9 :

Courbes intensité-potential d'oxydation de l'hydrogène sur les catalyseurs massiques de la 3^{ème} série enregistrées à 1 mV/s, dans H₂SO₄ 0,5M à 25°C entre 0 et 400 mV par rapport à ERH

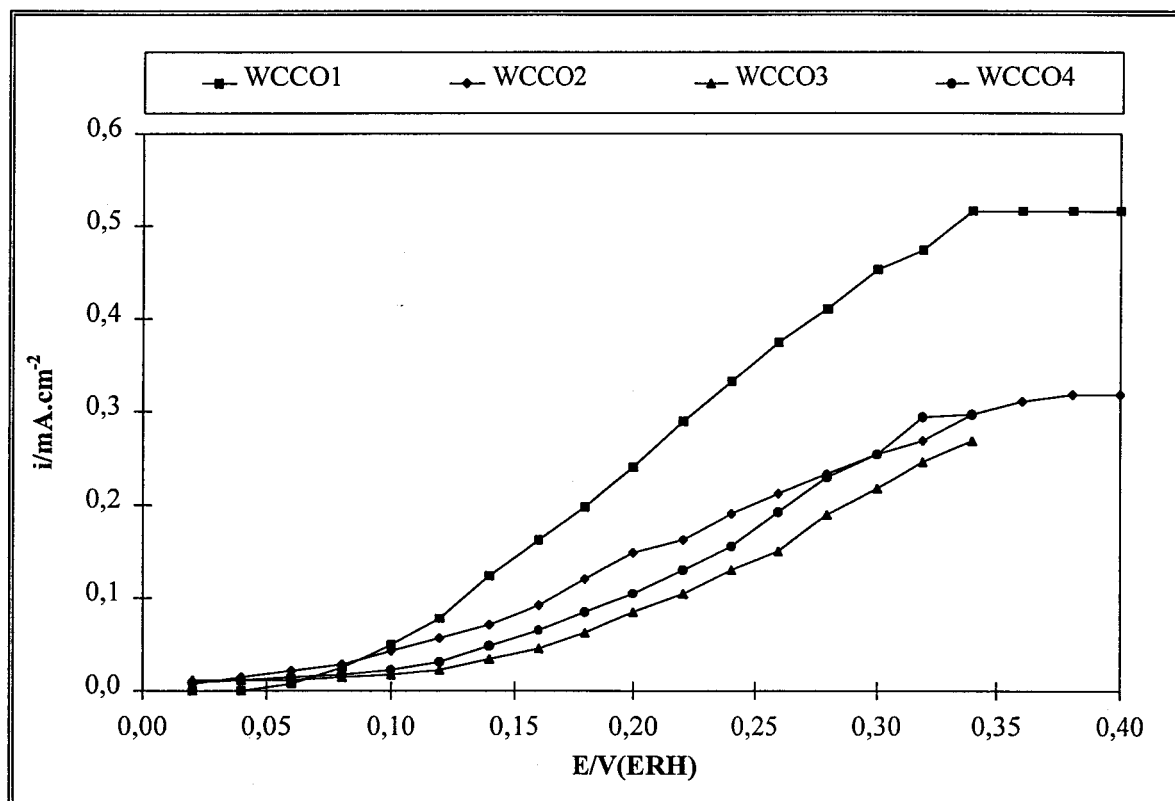


Figure V.10 :

Courbes intensité-potential d'oxydation de l'hydrogène sur les catalyseurs massiques de la 3^{ème} série enregistrées à 1 mV/s, dans H₂SO₄ 0,5M à 25°C entre 0 et 400 mV par rapport à ERH (suite)

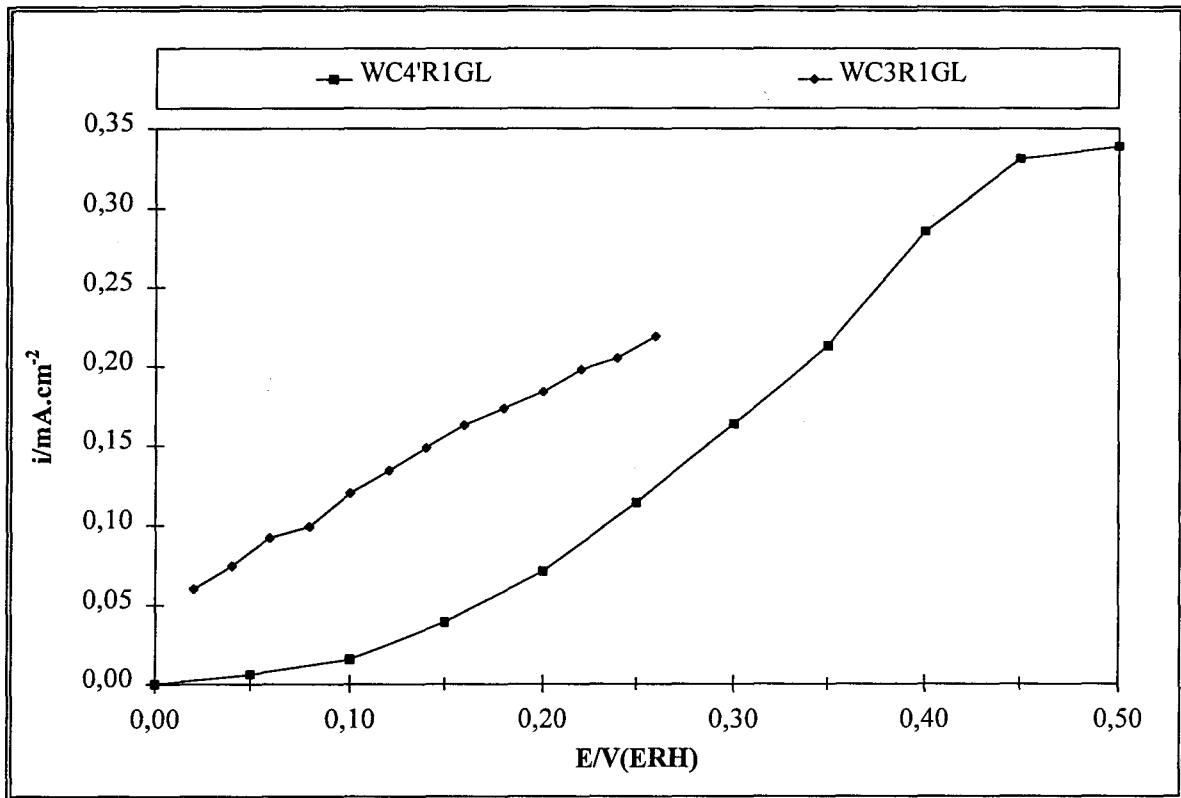


Figure V.11 :

Courbes intensité-potentiel d'oxydation de l'hydrogène sur les catalyseurs massiques de la 3^{ème} série (bis) enregistrées à 1 mV/s, dans H_2SO_4 0,5M à 25°C entre 0 et 400 mV par rapport à ERH

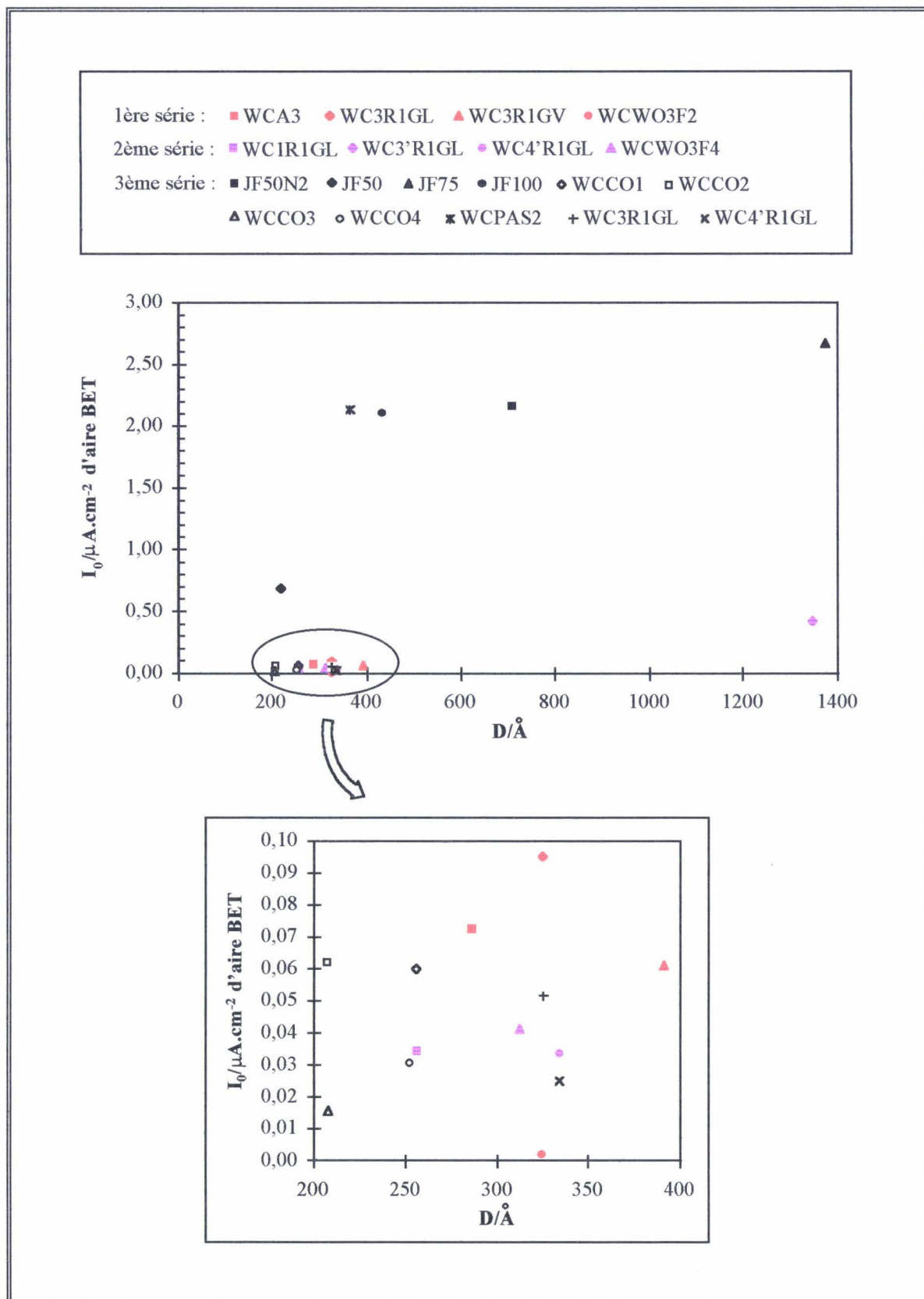


Figure V.12 :

Densité de courant d'échange i_0 en fonction de la taille des particules de carbure de tungstène

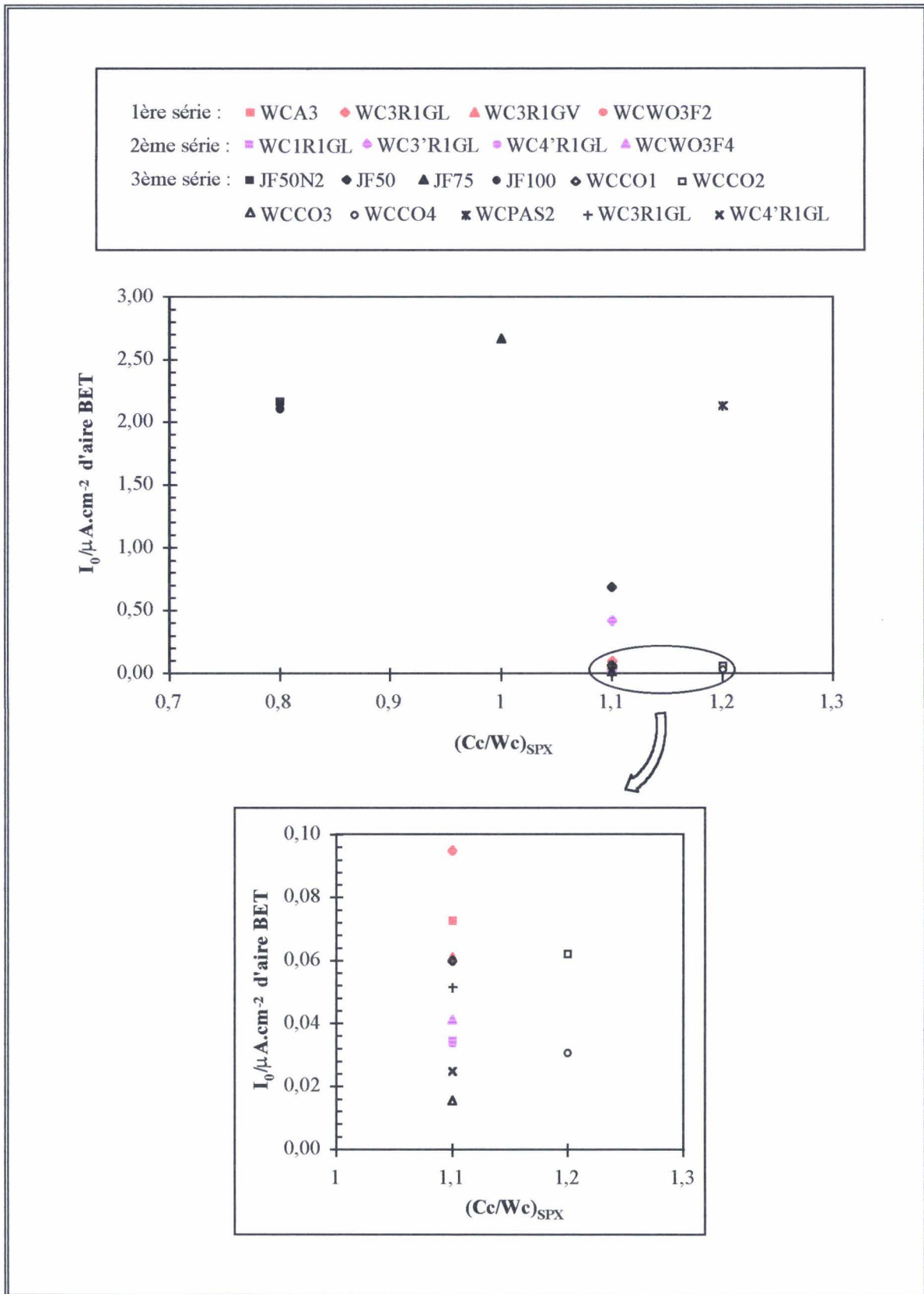


Figure V.13 :
 Densité de courant d'échange i_0 en fonction du rapport $(C_c/W_c)_{SPX}$

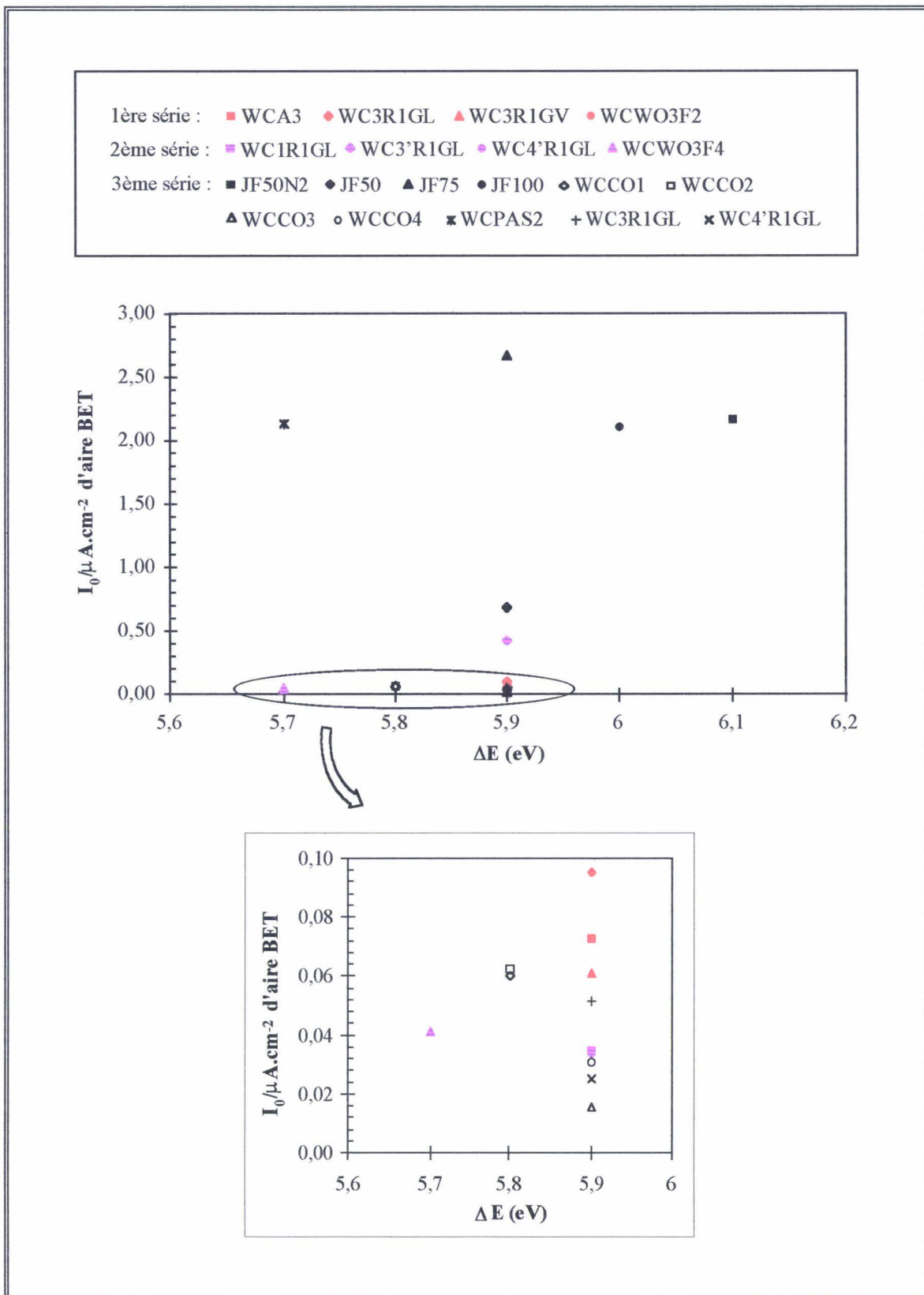


Figure V.14 :
 Densité de courant d'échange i_0 en fonction de ΔE

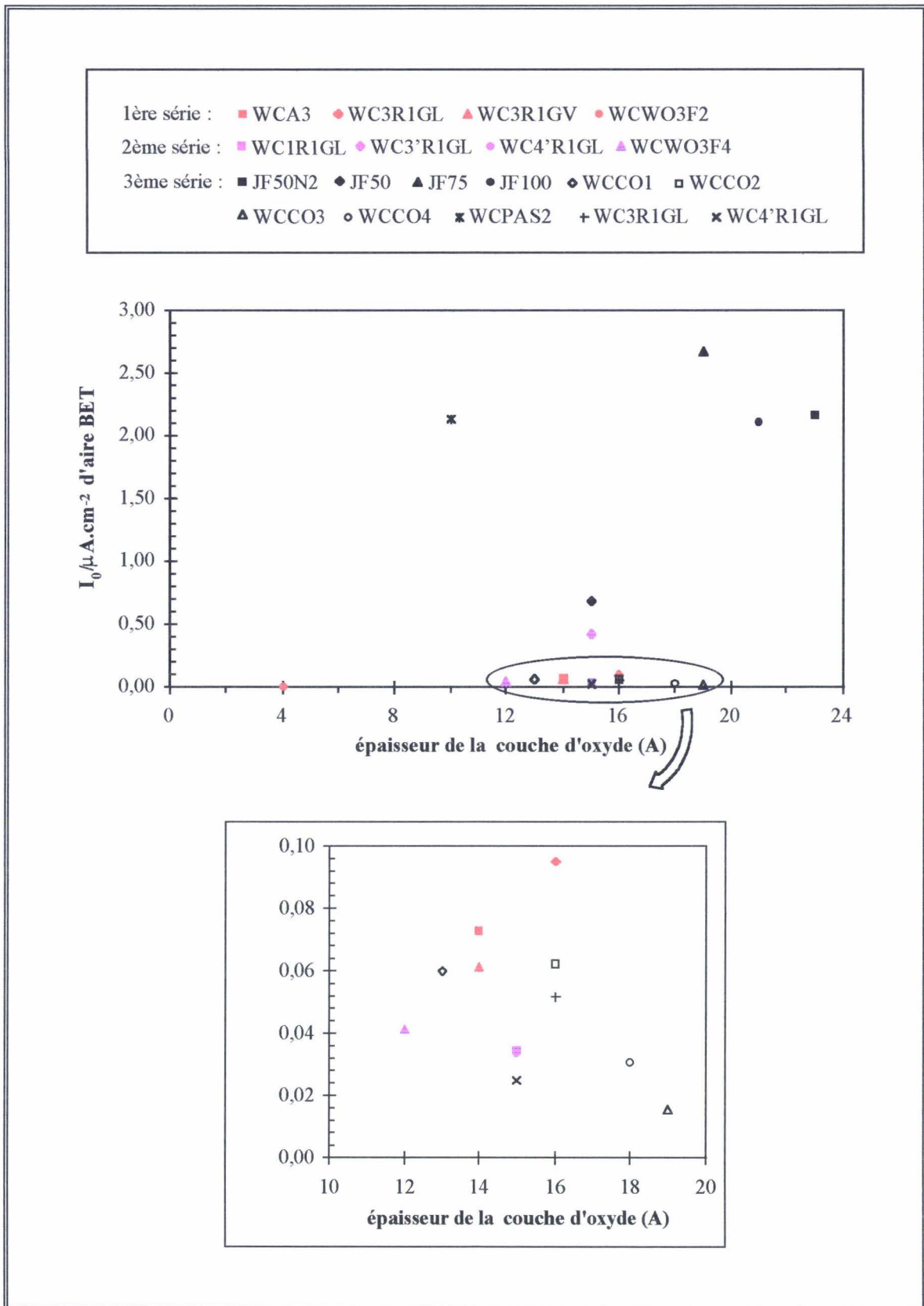


Figure V.15 :
 Densité de courant d'échange i_0 en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxydes

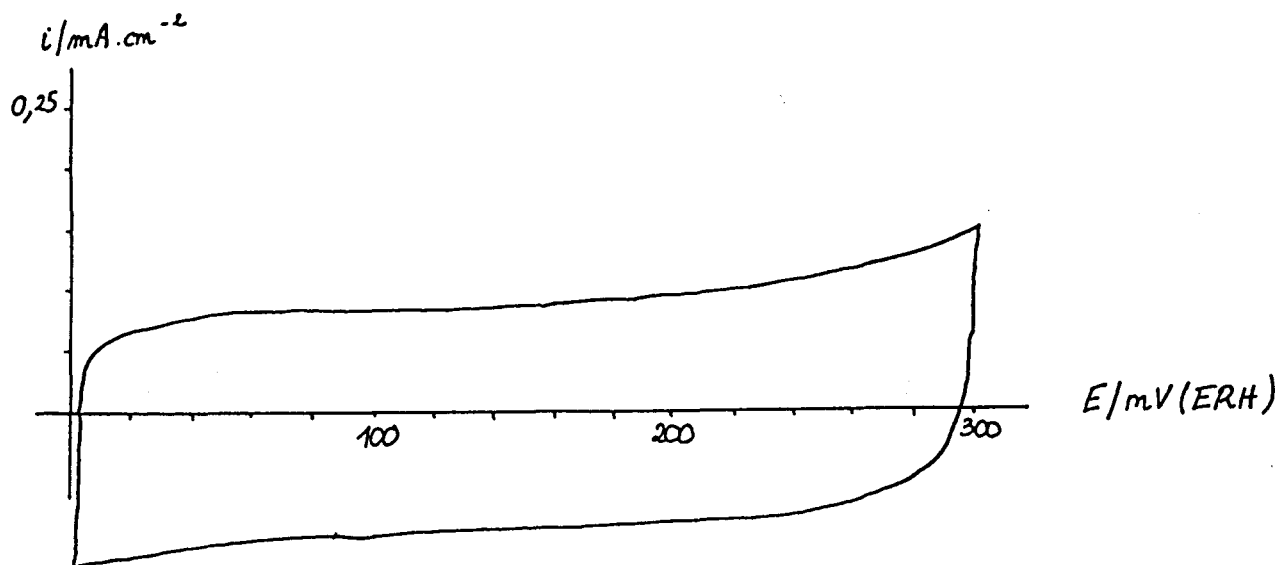


Figure V.16 :
Voltammogramme sous Ar de WCPAS2

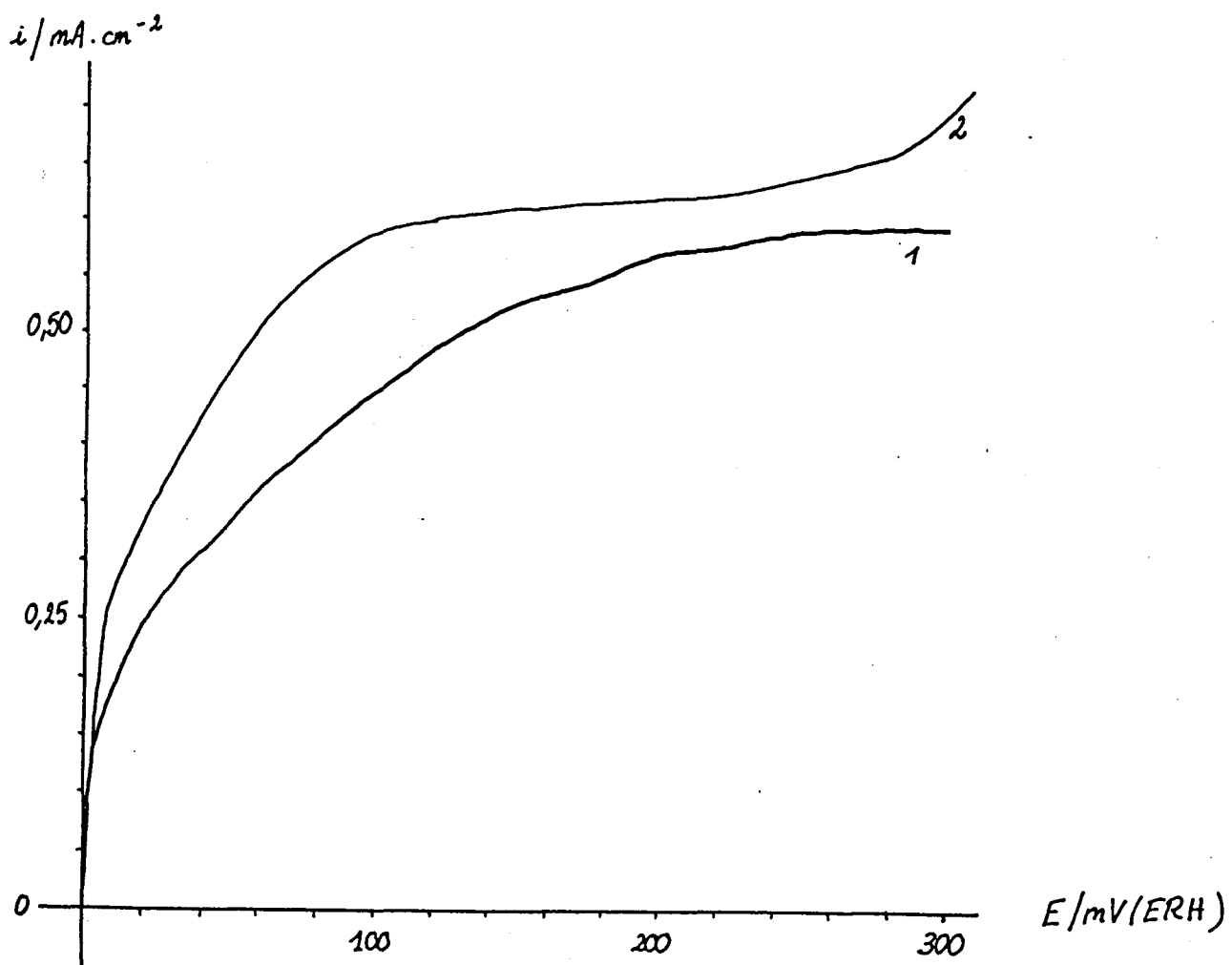


Figure V.17 :
Voltammogramme sous H₂ de WCPAS2
1 : premier balayage
2 : deuxième balayage

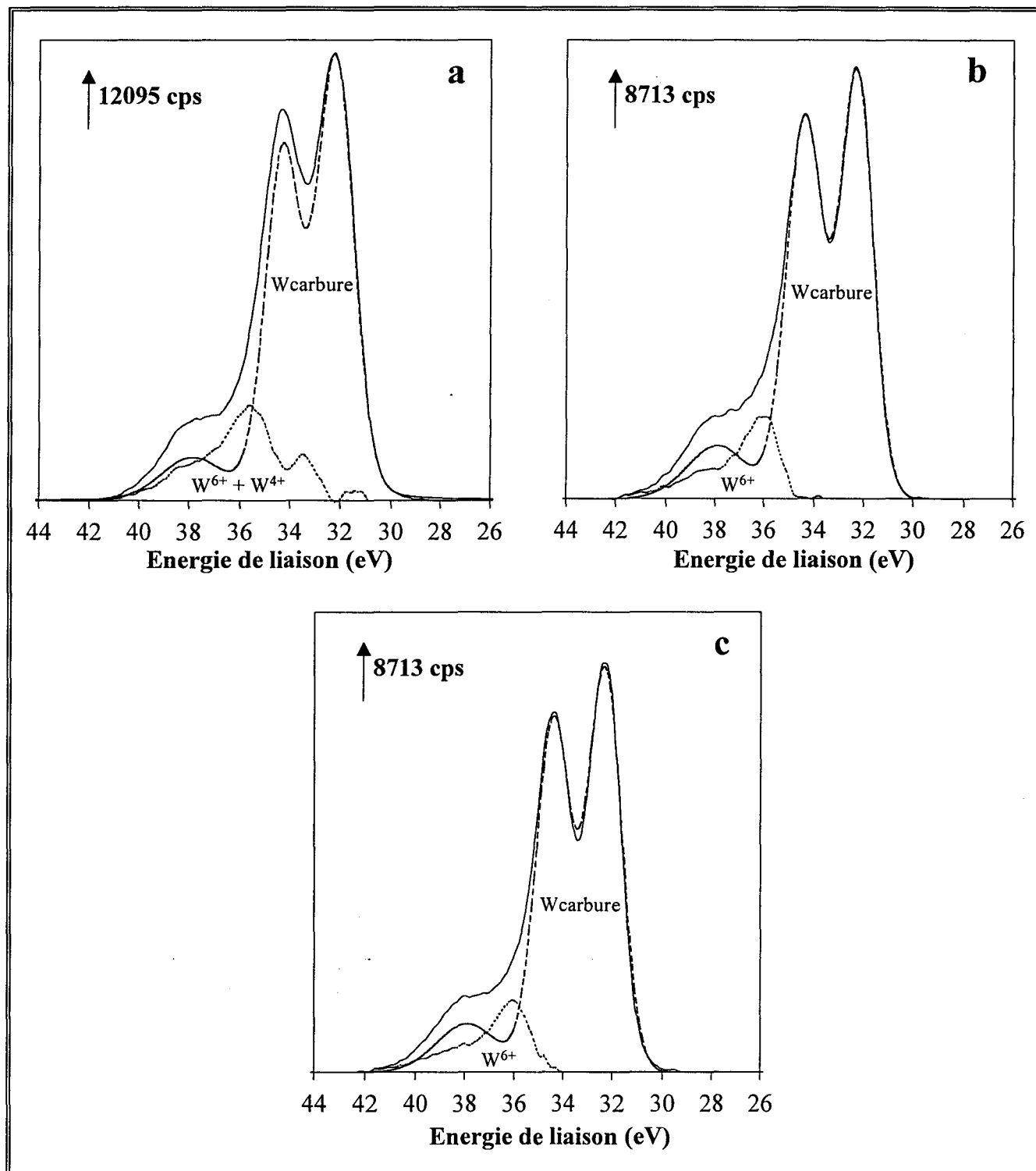


Figure V.18 :
 Signaux SPX du W4f
 a : WCPAS2 - b : WCPAS2bp - c : WCPAS2btp
 bp : balayage sous Ar; passivation. - btp : balayage sous Ar ; test ; passivation.

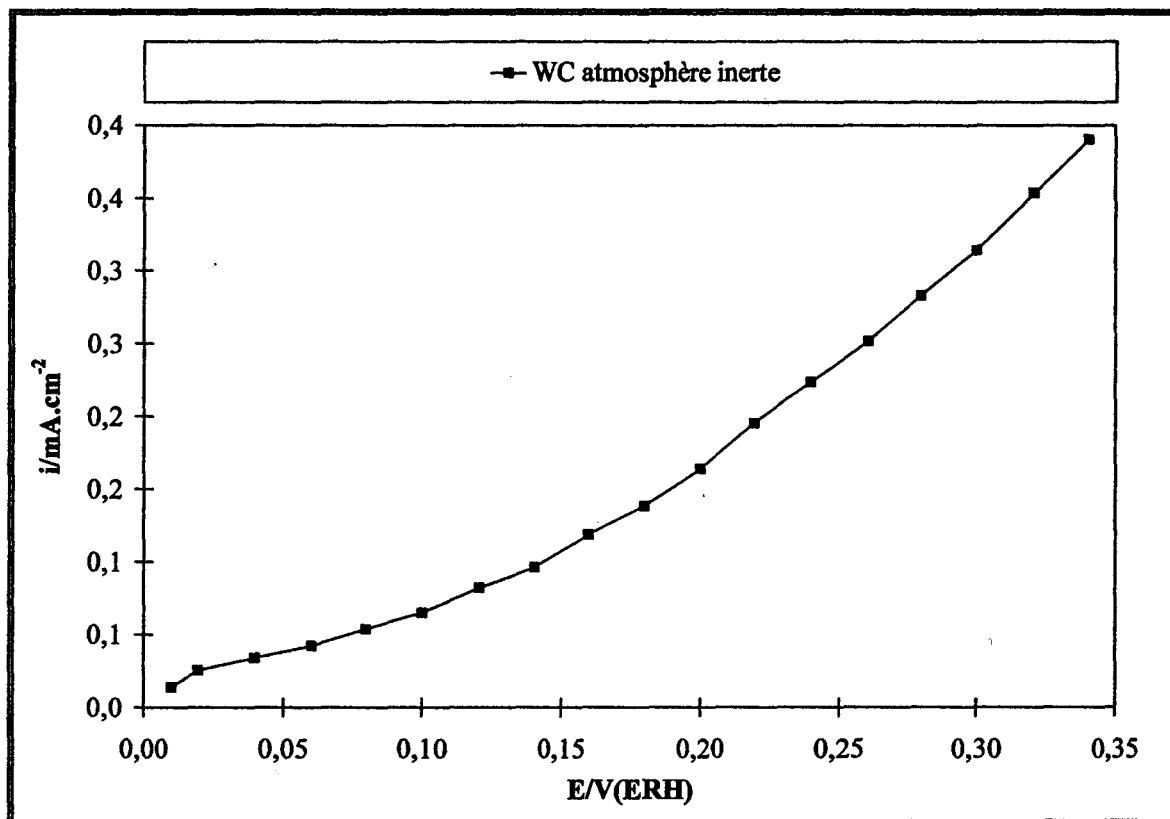


Figure V.19 :
Courbe intensité-potential d'oxydation de l'hydrogène sur l'échantillon WCGI

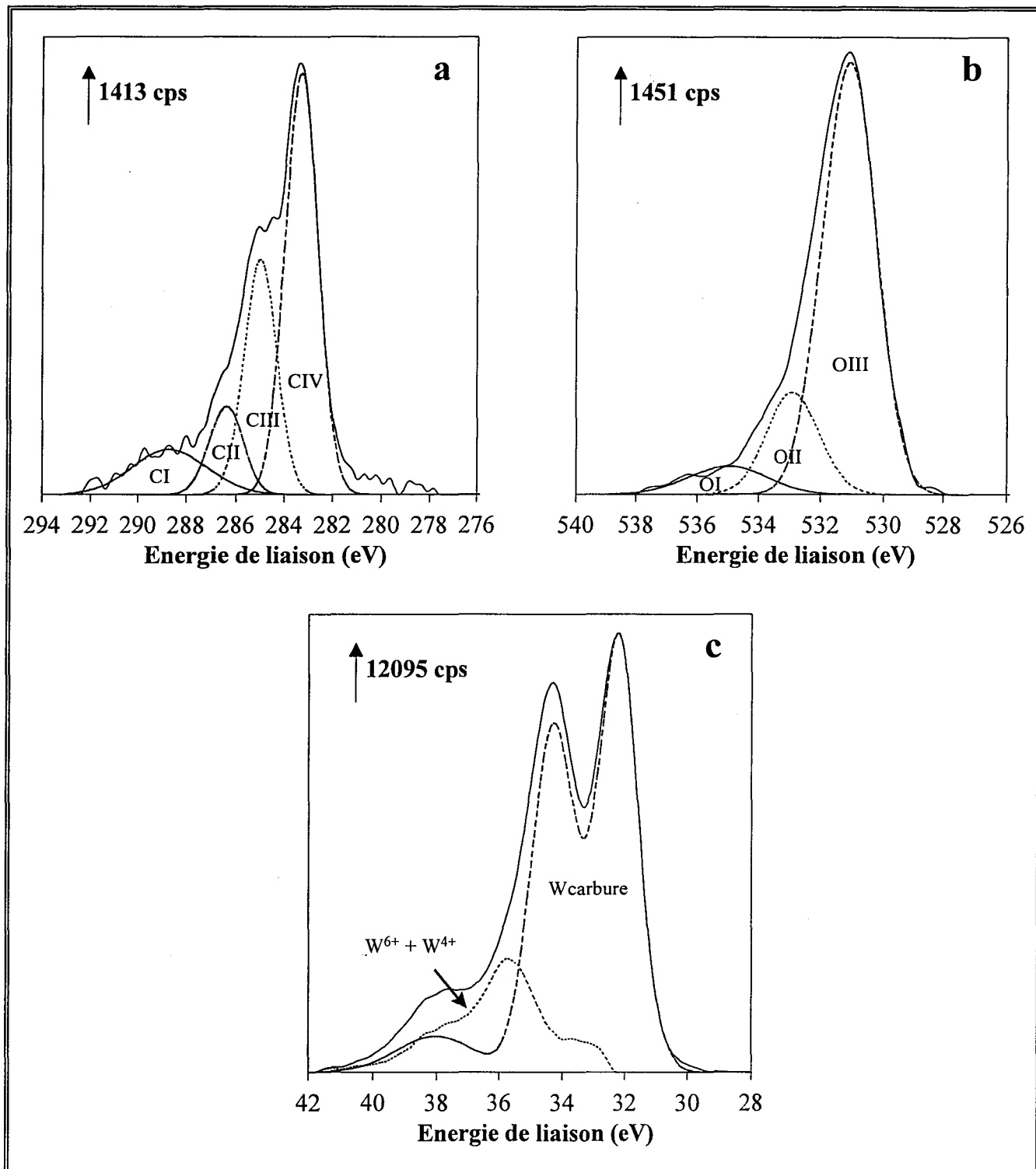


Figure V.20 :
Spectres SPX des niveaux a: C1s b : O1s et c : W4f pour l'échantillon traité sous atmosphère inerte.

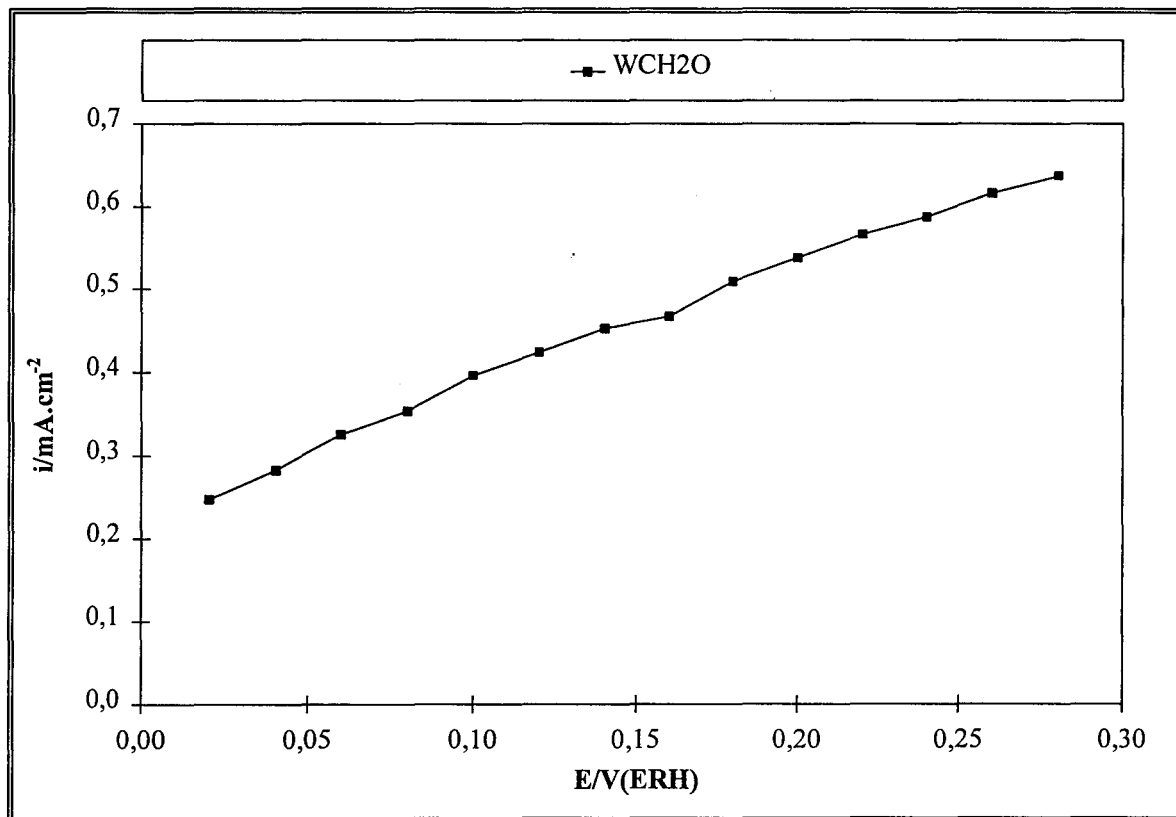


Figure IV.21 :
Courbe intensité-potential d'oxydation de l'hydrogène sur l'échantillon WCH₂O

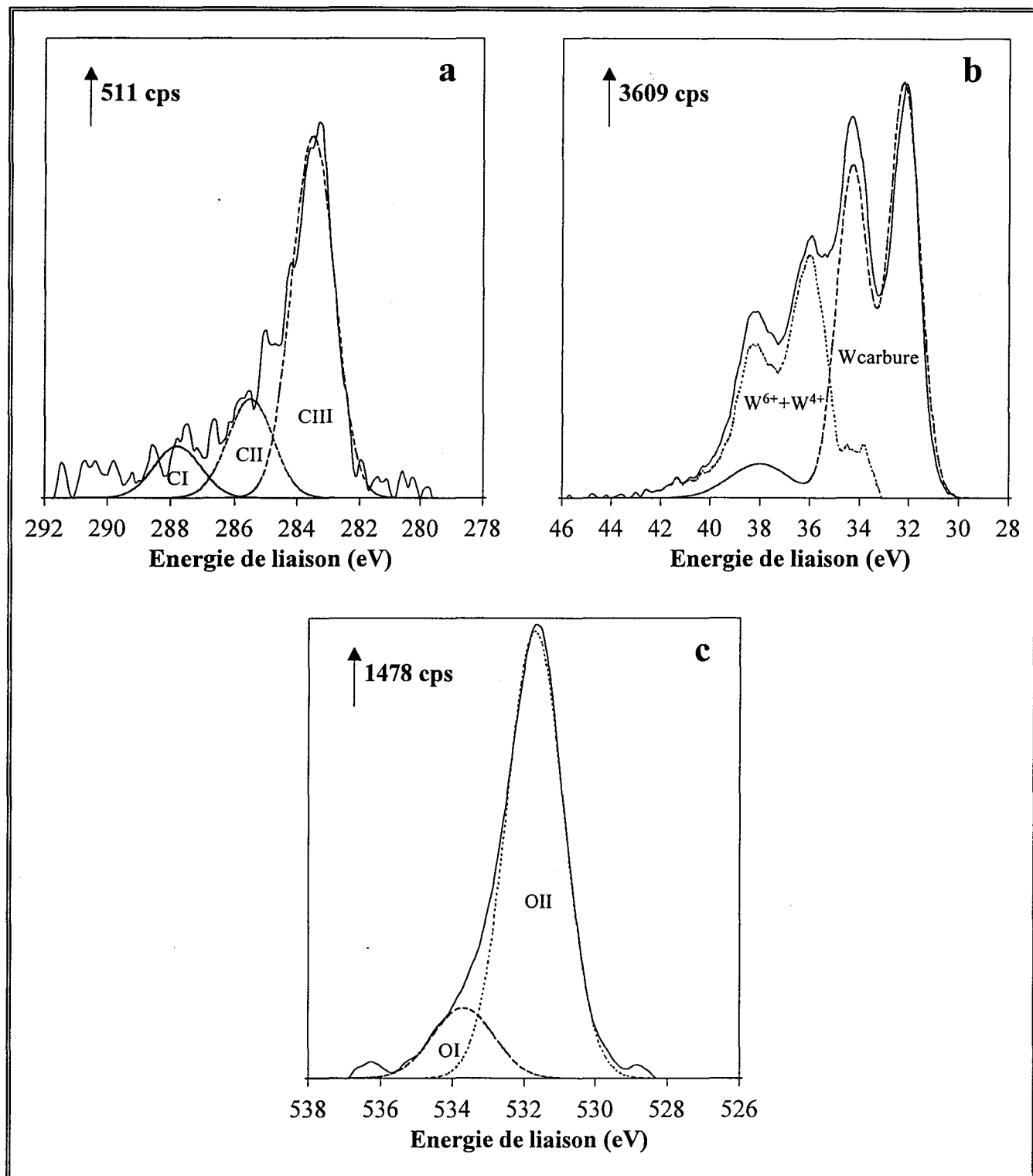


Figure V.22 :
Spectres SPX des niveaux a: C1s b: W4f et c: O1s pour l'échantillon WCH2O

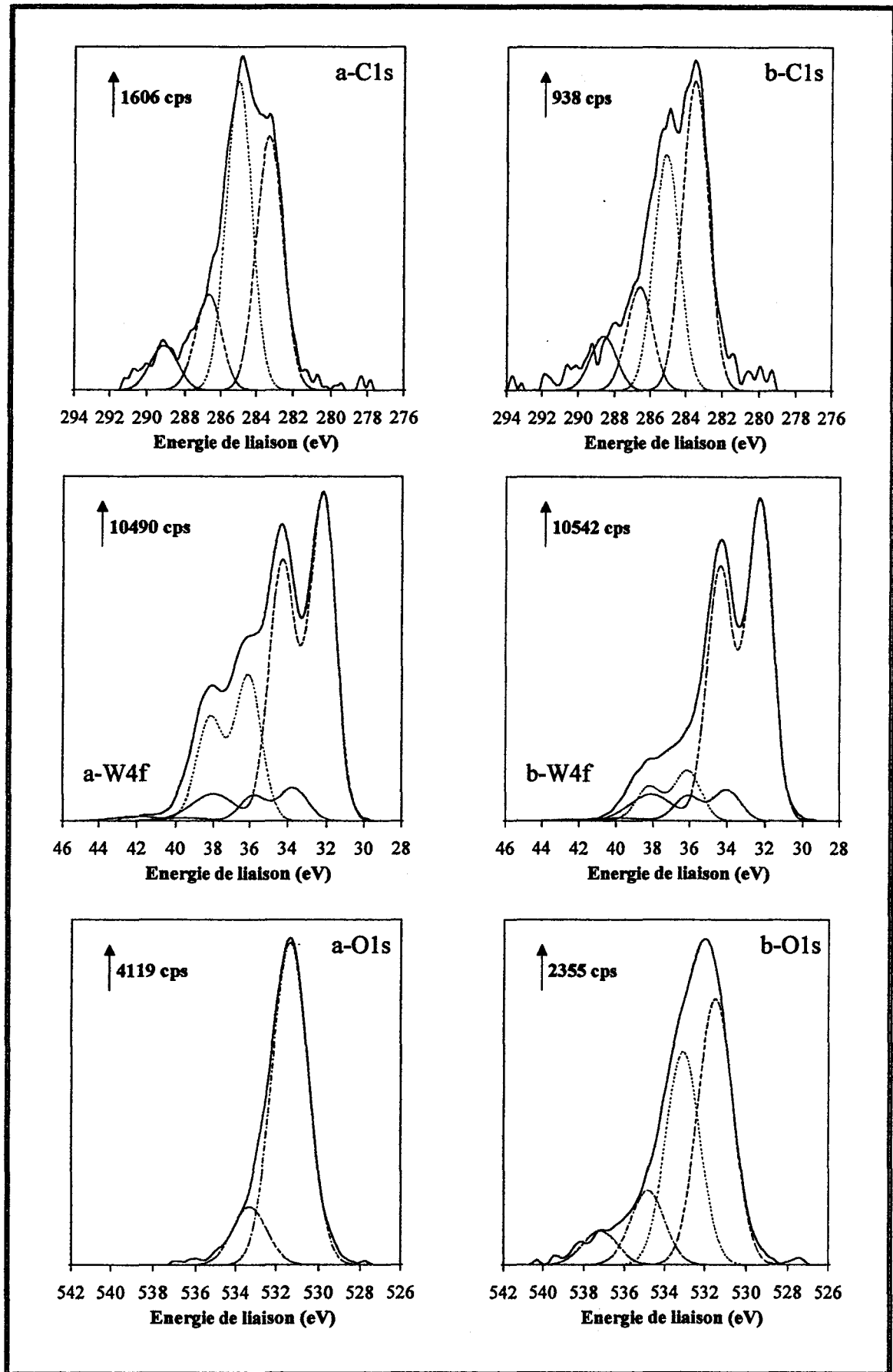


Figure IV.23 :
 Signaux SPX
 a : WC4R1GL - b : WC4R1GLAC

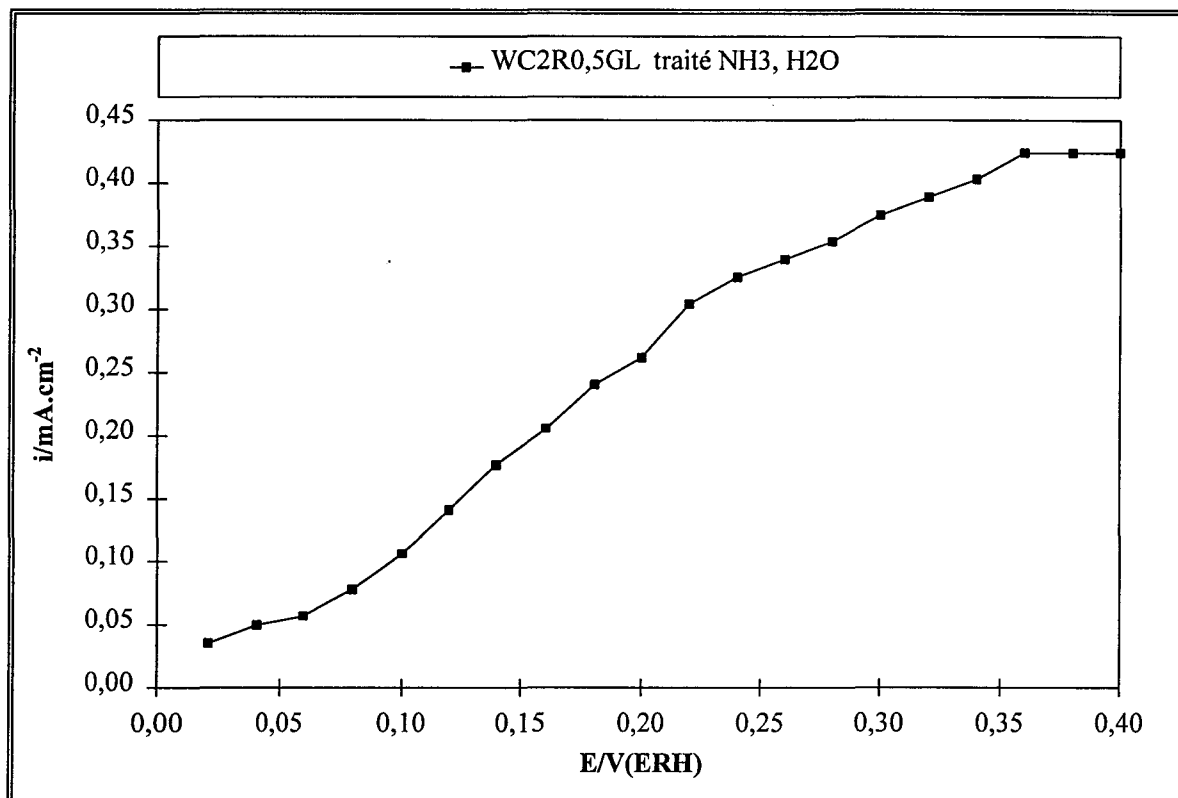


Figure IV.25 :
Courbe intensité-potential d'oxydation de l'hydrogène sur l'échantillon WC₂R_{0,5}GL traité dans NH₃, H₂O

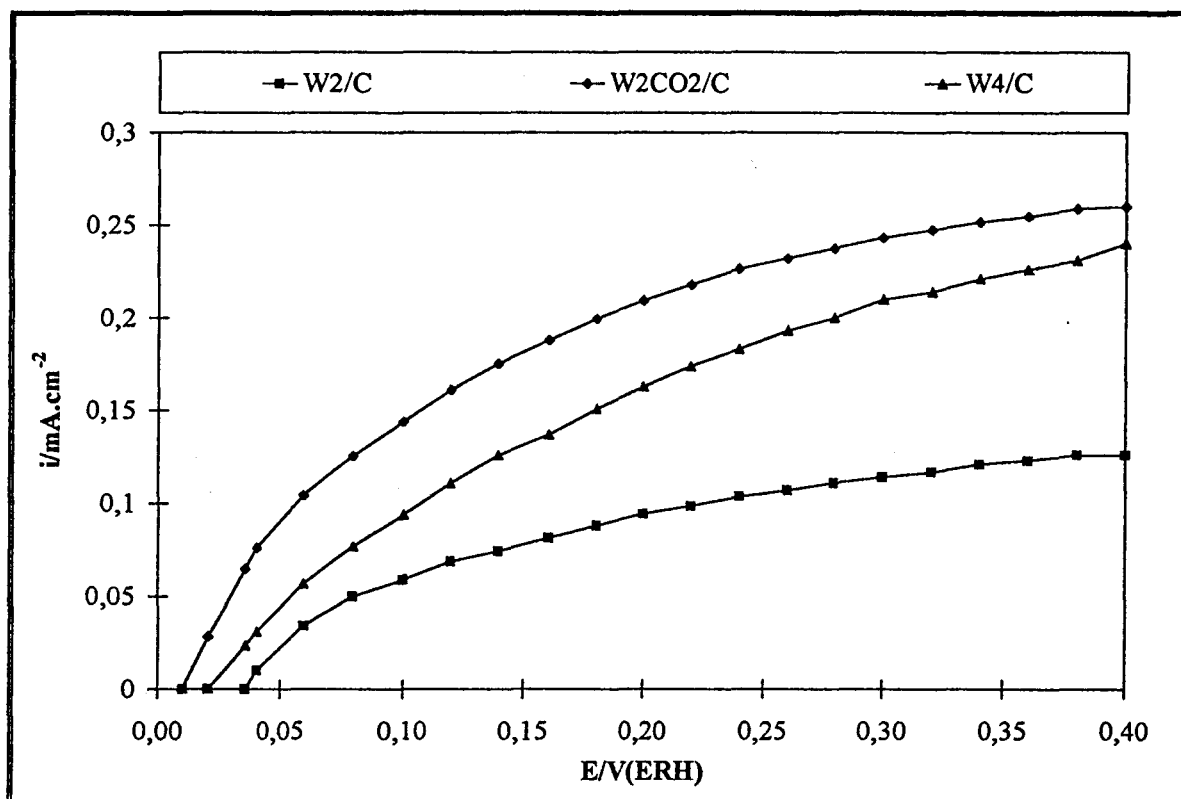


Figure V.26 :

Courbes intensité - potentiel d'oxydation de l'hydrogène sur les catalyseurs supportés du 1^{er} lot enregistrées à 1 mV/s, dans H_2SO_4 0,5M à 25°C entre 0 et 400 mV par rapport à ERH

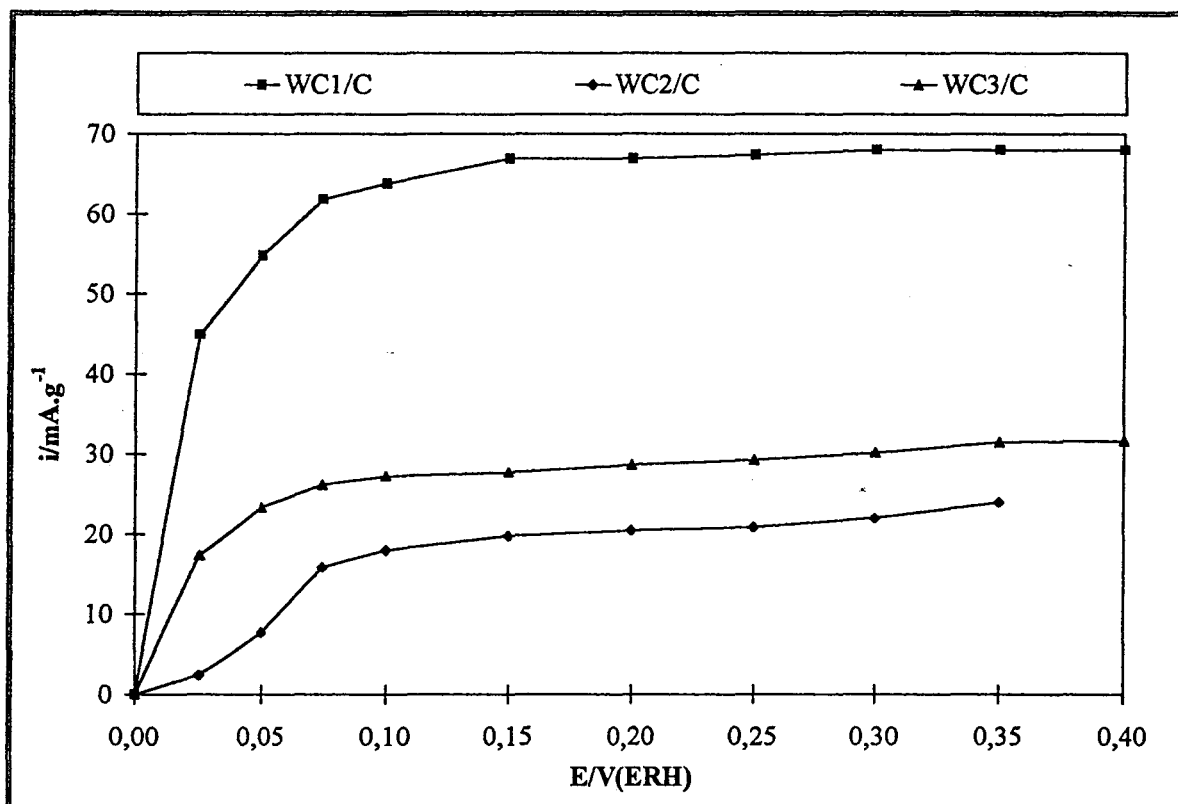


Figure V.28 :

Courbes intensité-potentiel d'oxydation de l'hydrogène sur les catalyseurs supportés du 2^{ème} lot enregistrées à 0,2 mV/s, dans H_2SO_4 0,5M à 25°C entre 0 et 400 mV par rapport à ERH

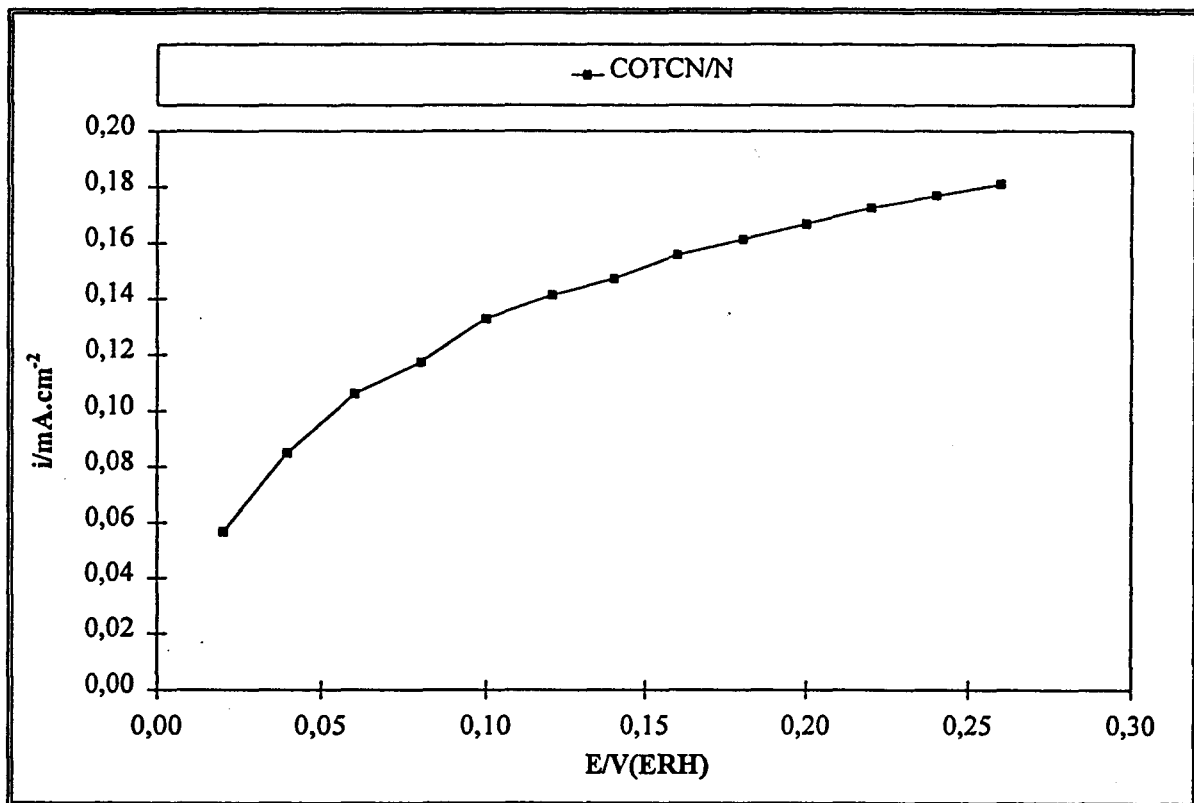


Figure V.29 :
Courbes intensité-potential sous N_2 et sous H_2 sur COTCN/C enregistrée à 1 mV/s, dans H_2SO_4 0,5M à 25°C entre 0 et 300 mV par rapport à ERH

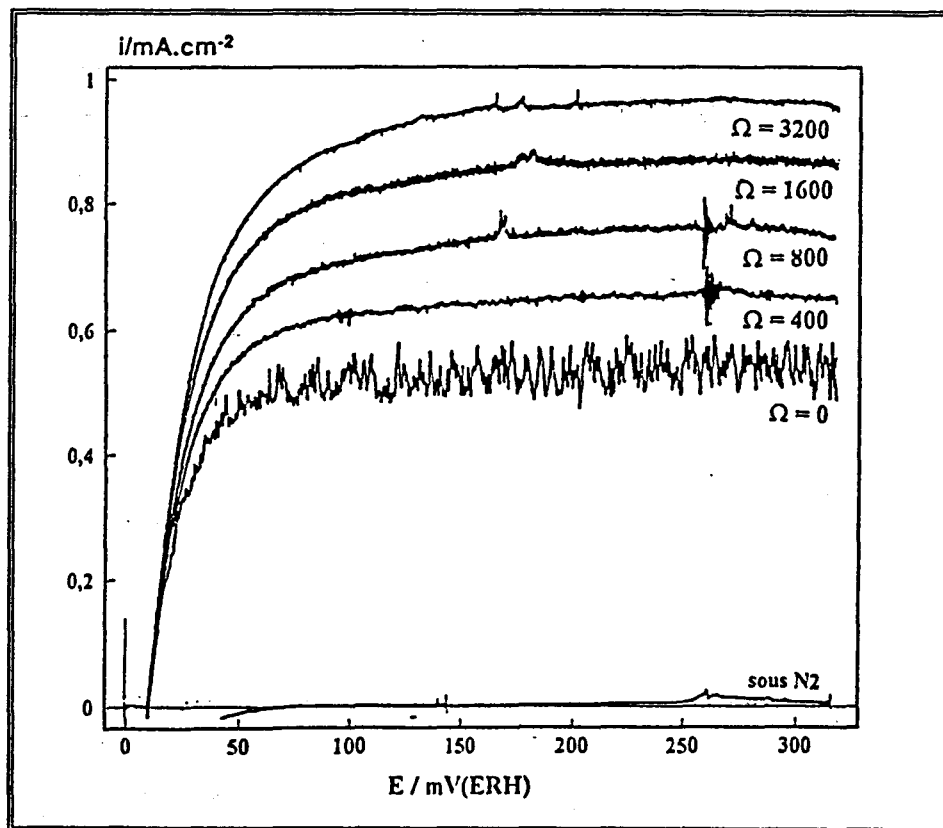


Figure V.30
Courbes intensité-potential d'oxydation de l'hydrogène sur le catalyseur COTC/C enregistrées avec l'électrode tournante ($\Omega = 0, 400, 800, 1600, 3200$ tours/min) à 1 mV/s, dans H_2SO_4 0,5M, à 25°C, entre 0 et 300 mV/ERH

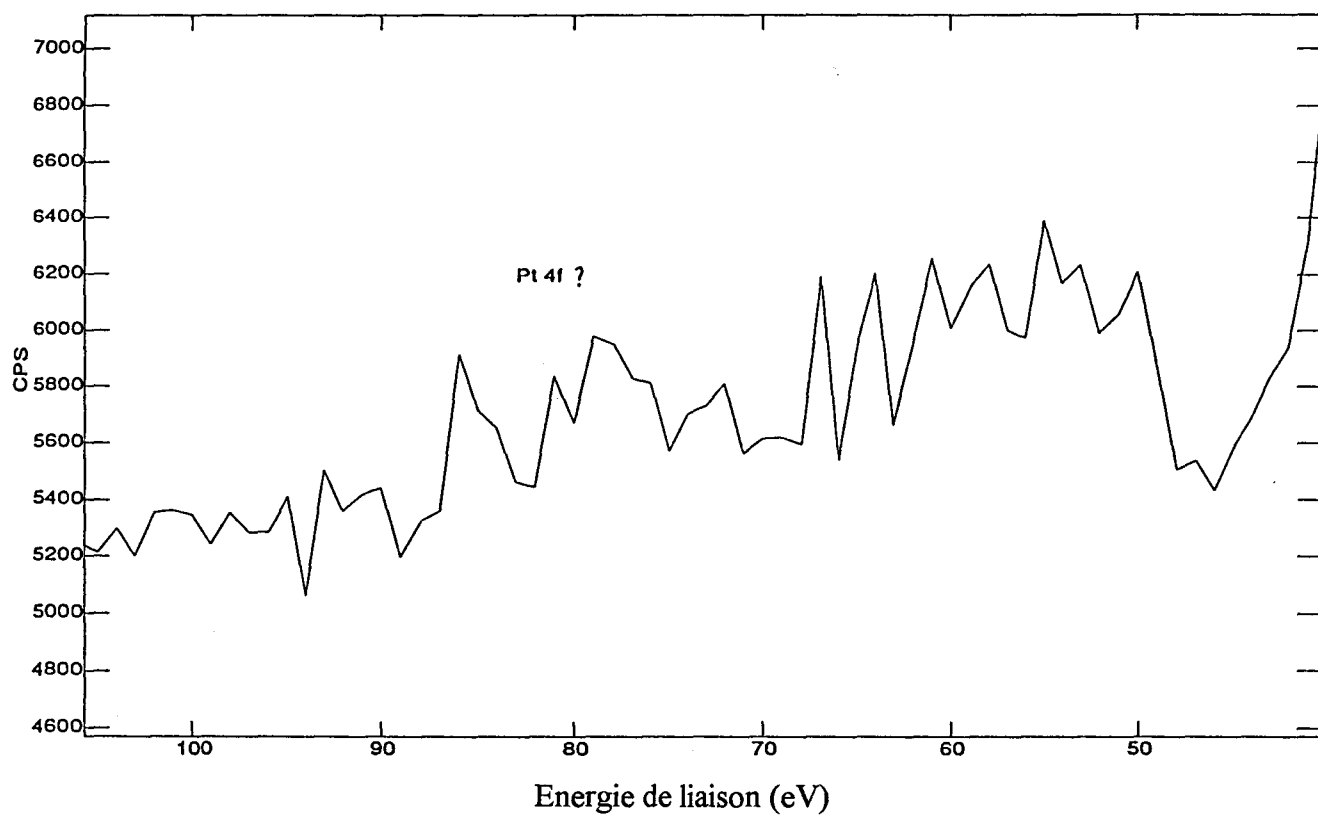


Figure V.31 :
Fenêtre spectrale 65-90 eV (SPX)
Zone du Pt

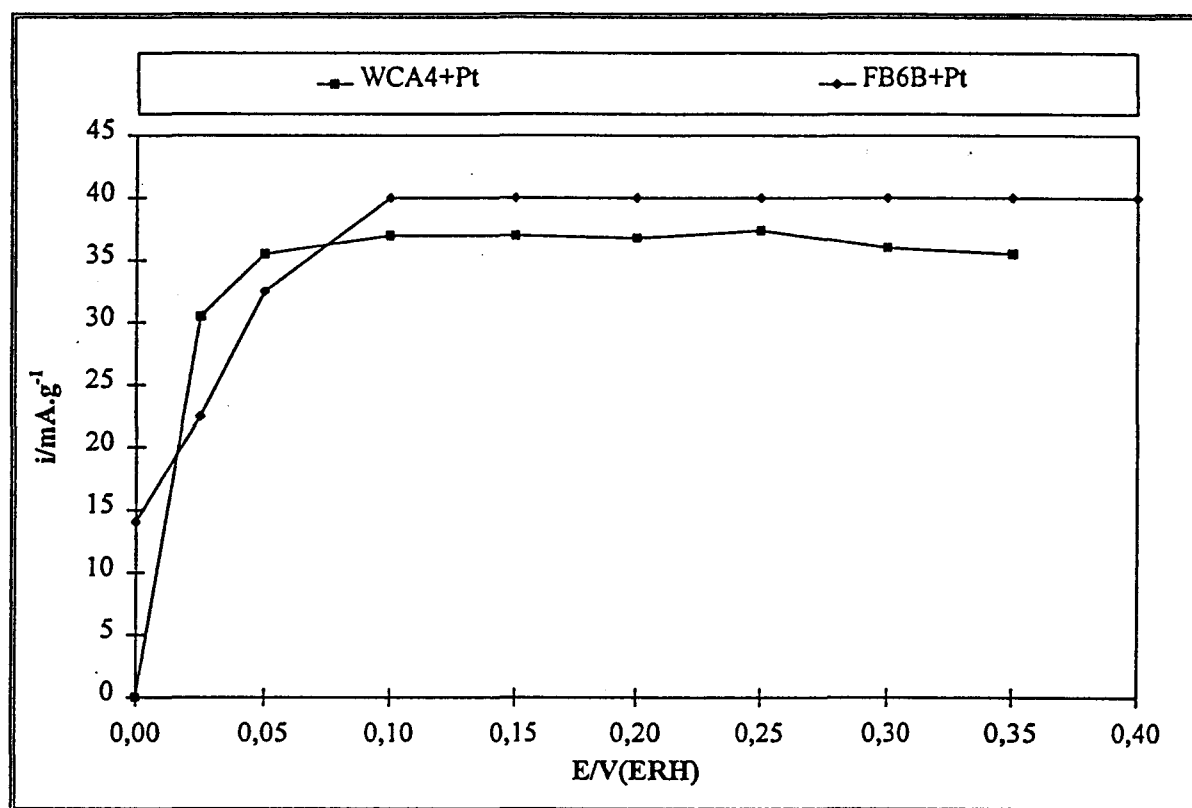


Figure V.32 :

Courbes intensité-potential d'oxydation de l'hydrogène sur les catalyseurs contenant 1% en poids de platine de la 1^{ère} série enregistrées à 0,2 mV/s, dans H₂SO₄ 0,5M à 20°C entre 0 et 400 mV par rapport à ERH

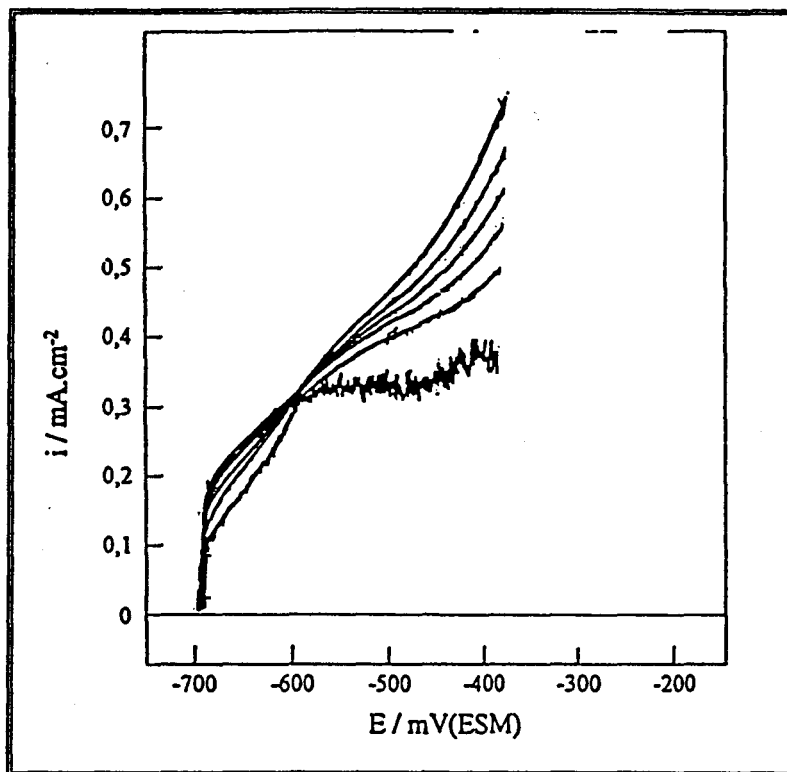


Figure V.33 :

Courbes intensité-potential d'oxydation de l'hydrogène sur le catalyseur Pt/WCA4 enregistrées avec l'électrode tournante ($\Omega = 0, 500, 750, 1000, 1500, 2000$ tours/min) à 1 mV/s , dans H_2SO_4 $0,5\text{M}$, à 20°C , entre -700 et -400 mV/ESM

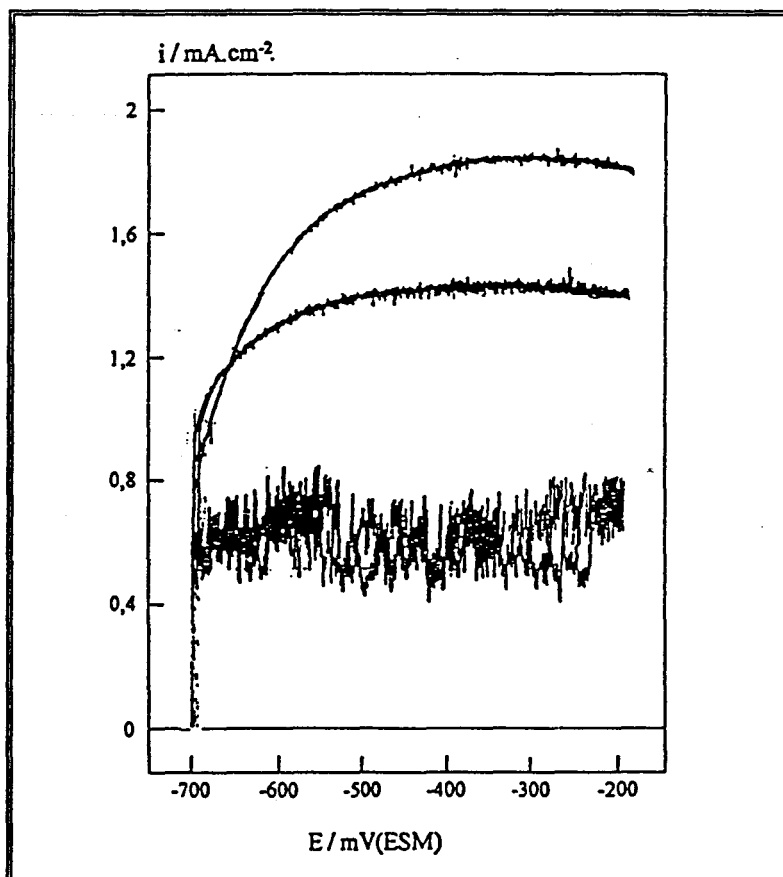


Figure V.34 :

Courbes intensité-potential d'oxydation de l'hydrogène sur le catalyseur Pt/FB6B enregistrées avec l'électrode tournante ($\Omega = 0, 500, 1000$ tours/min) à 1 mV/s , dans H_2SO_4 $0,5\text{M}$, à 20°C , entre -700 et -200 mV/ESM

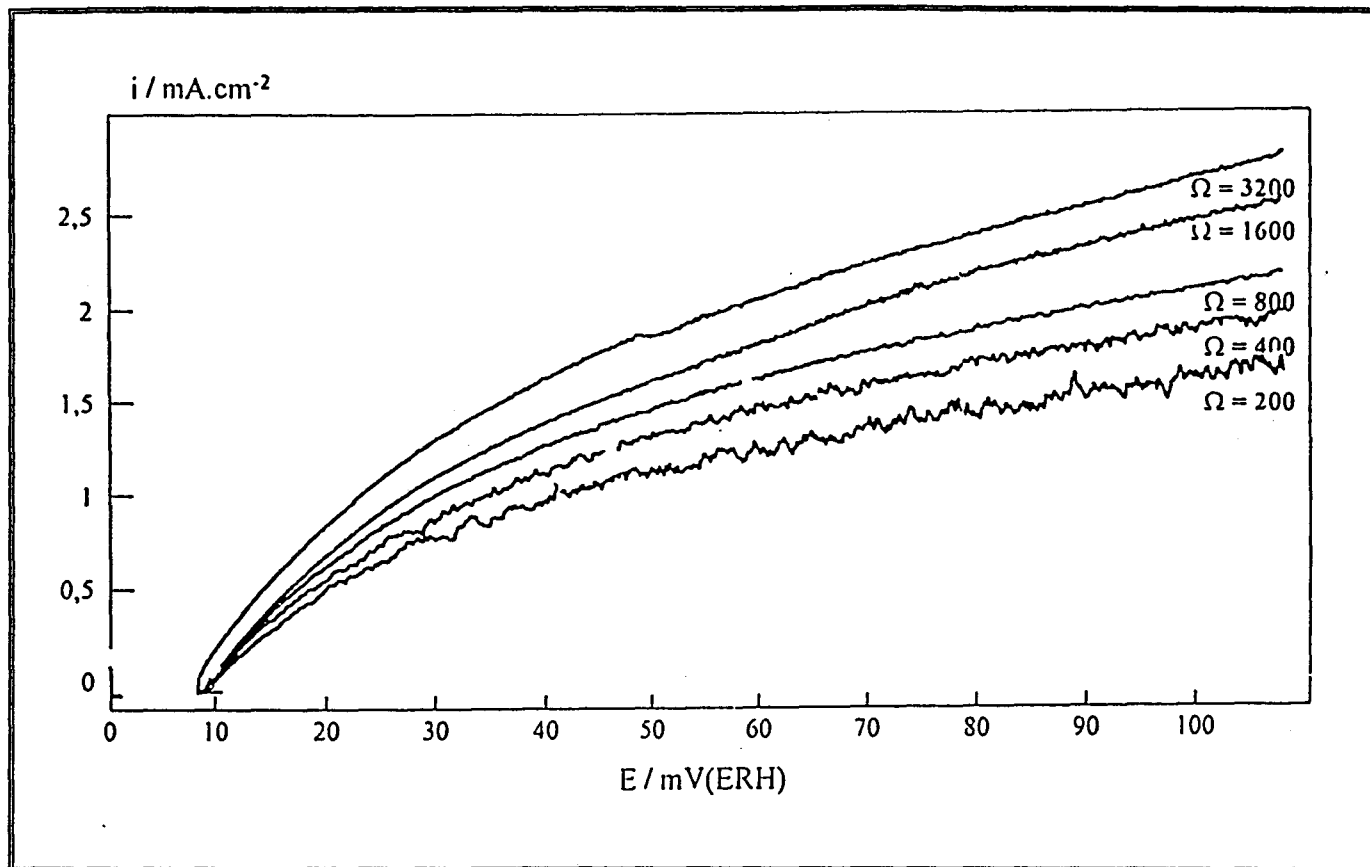


Figure V.35 :

Courbes intensité-potential d'oxydation de l'hydrogène sur le catalyseur Pt/WC1R1GL enregistrées avec l'électrode tournante ($\Omega = 200, 400, 800, 1600, 3200$ tours/min) à 1 mV/s , dans H_2SO_4 $0,5\text{M}$, à 25°C , entre 0 et 100 mV/ERH

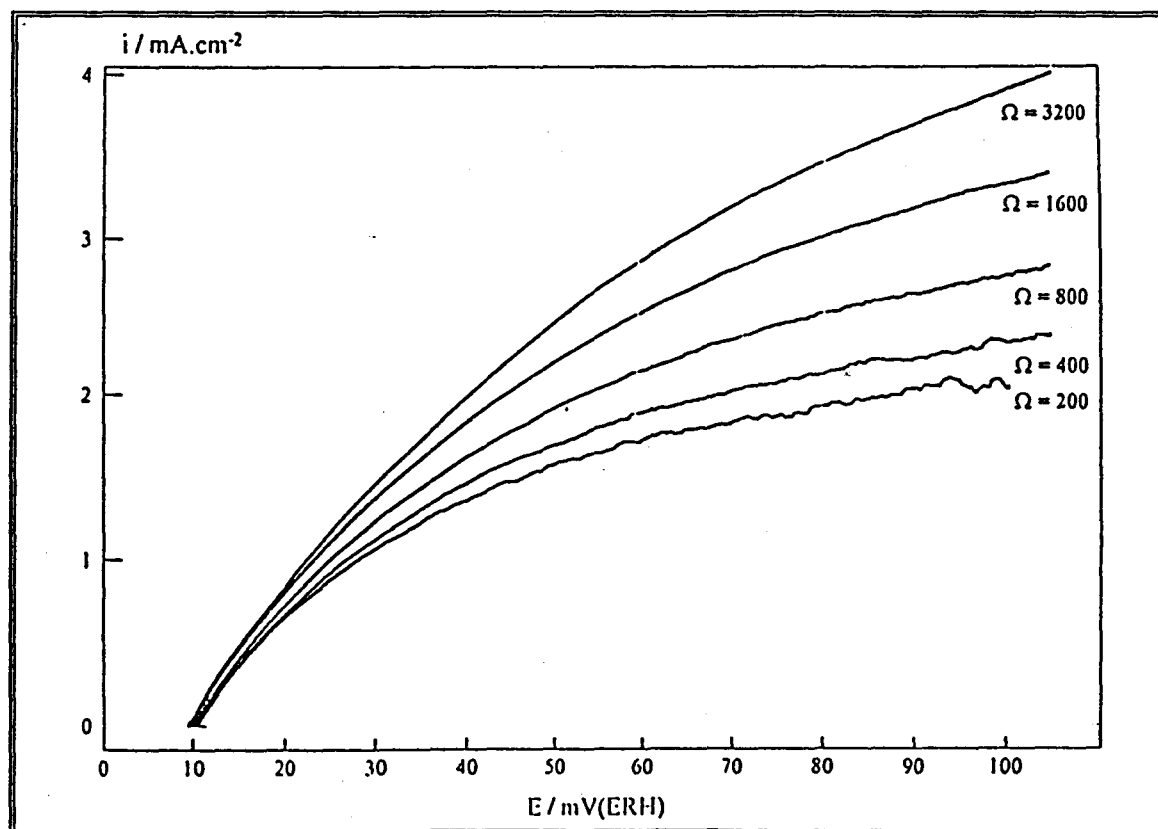


Figure V.36 :

Courbes intensité-potential d'oxydation de l'hydrogène sur le catalyseur PtAR enregistrées avec l'électrode tournante ($\Omega = 200, 400, 800, 1600, 3200$ tours/min) à 1 mV/s , dans H_2SO_4 $0,5\text{M}$, à 25°C , entre 0 et 100 mV/ERH

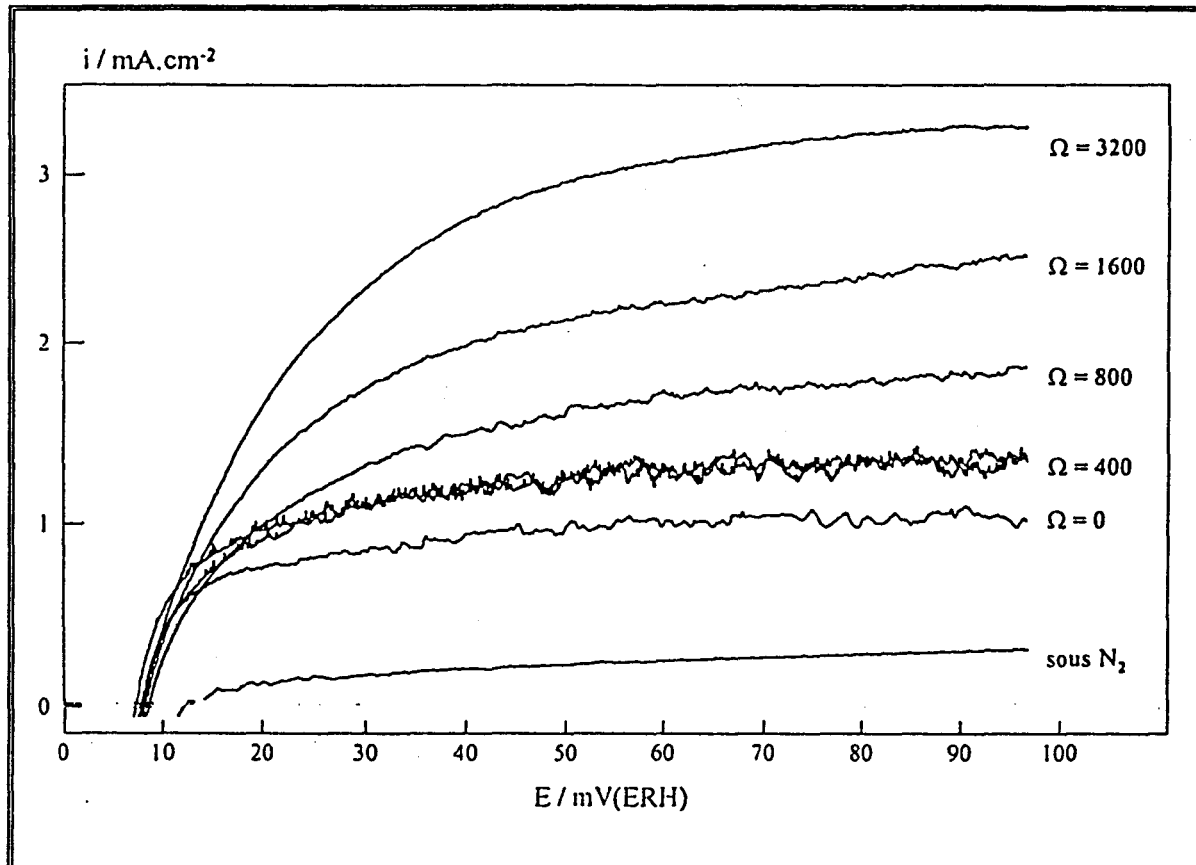


Figure V.37 :

Courbes intensité-potential d'oxydation de l'hydrogène sur le catalyseur 1%Pt/Degussa enregistrées avec l'électrode tournante ($\Omega = 0, 200, 400, 800, 1600, 3200$ tours/min) à 1 mV/s, dans H_2SO_4 0,5M, à 25°C, entre 0 et 100 mV/ERH

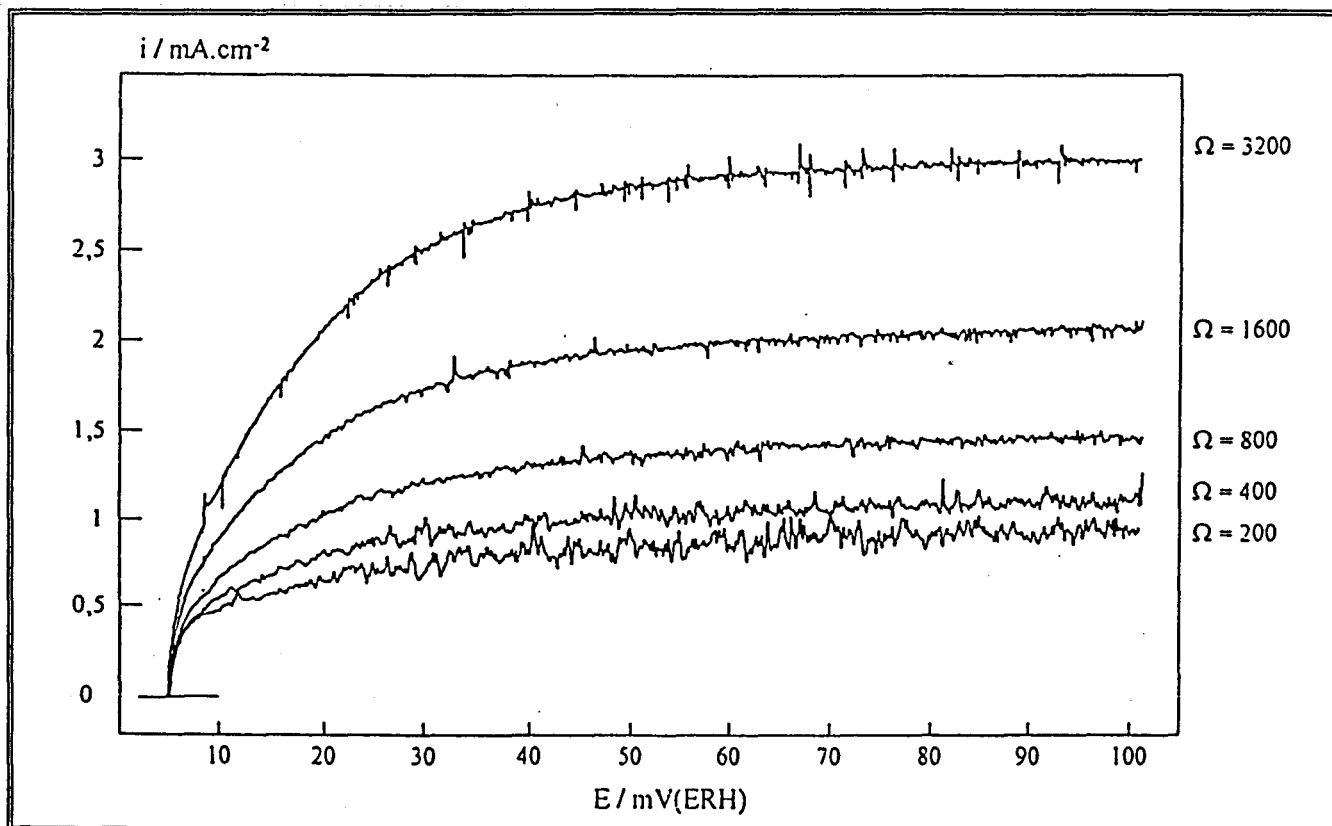


Figure V.38 :

Courbes intensité-potential d'oxydation de l'hydrogène sur le catalyseur 10%Pt/Vulcan enregistrées avec l'électrode tournante ($\Omega = 200, 400, 800, 1600, 3200$ tours/min) à 1 mV/s, dans H_2SO_4 0,5M, à 25°C, entre 0 et 100 mV/ERH

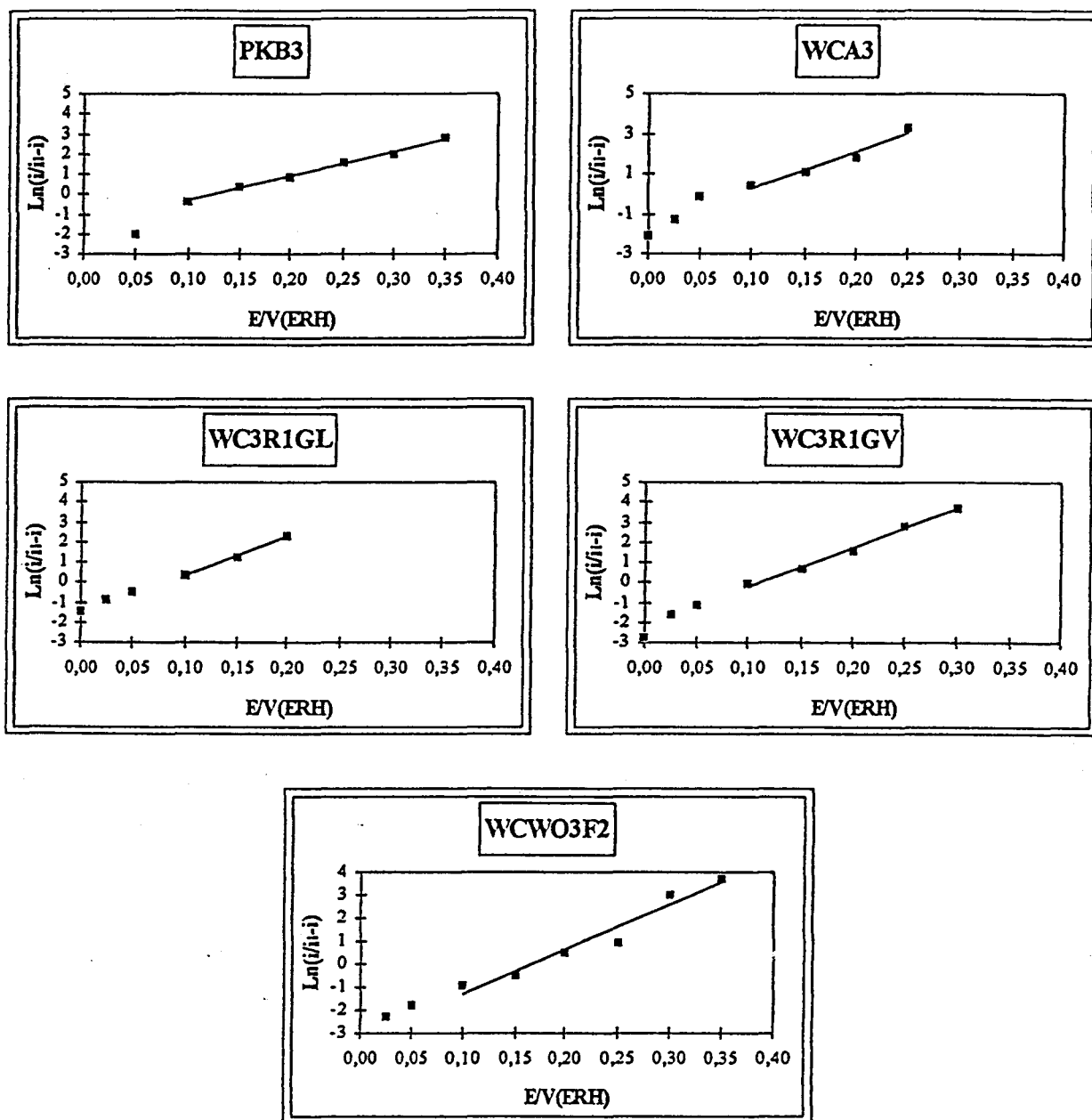


Figure V.39 :

$\text{Ln}\left(\frac{i}{i_1 - i}\right)$ en fonction du potentiel E pour les catalyseurs massiques (1^{ère} série)

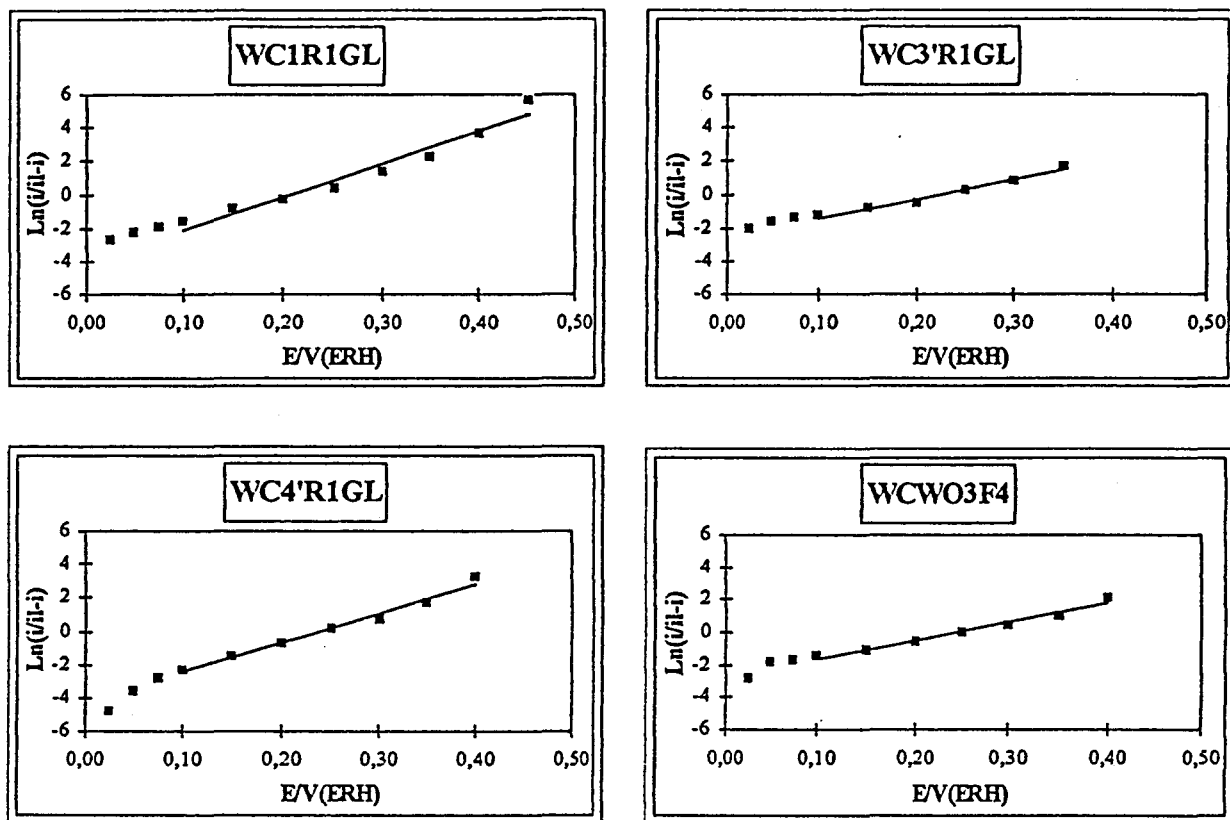


Figure V.40 :

$\ln\left(\frac{i}{i_1 - i}\right)$ en fonction du potentiel E pour les catalyseurs massiques (2^{ème} série)

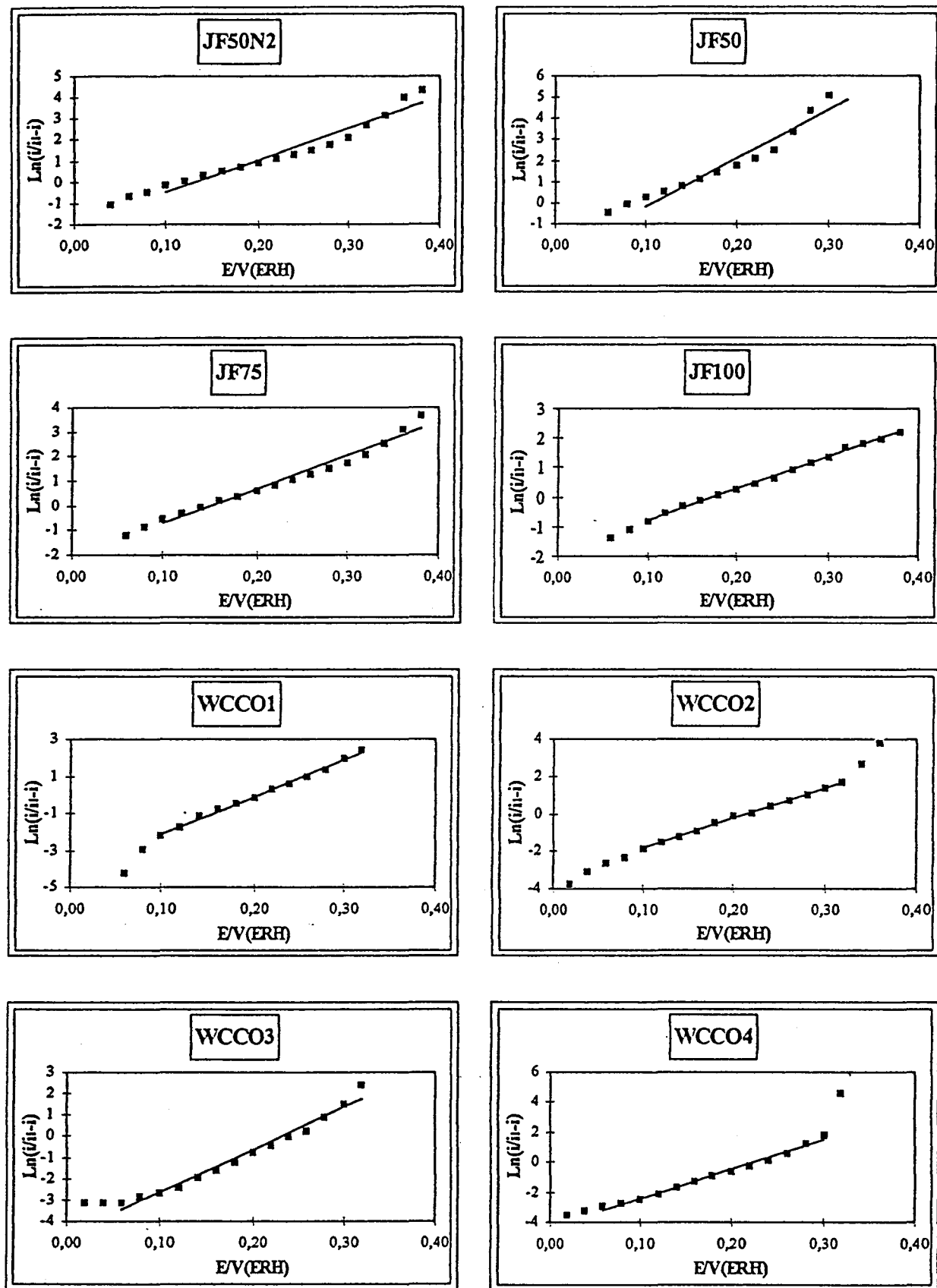


Figure V.41 :

$\ln\left(\frac{i}{i_1 - i}\right)$ en fonction du potentiel E pour les catalyseurs massiques (3^{ème} série)

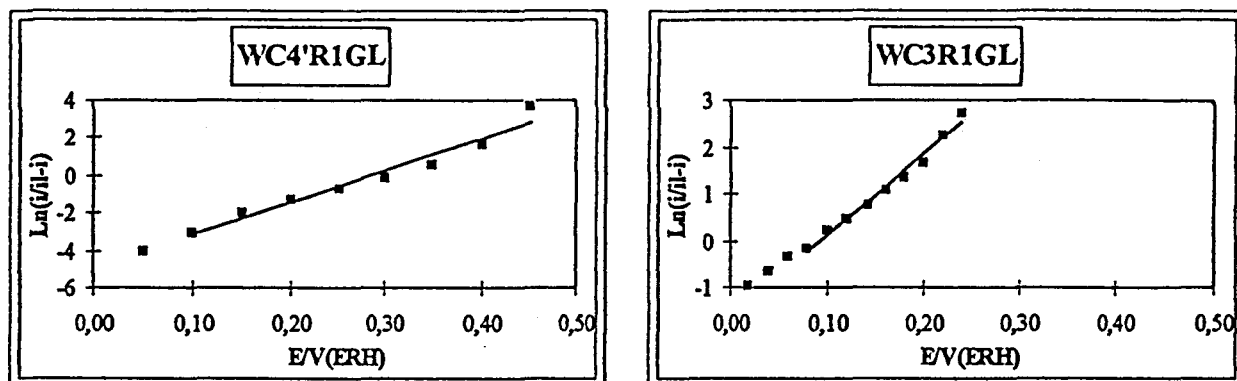


Figure V.42 :

$\text{Ln} \left(\frac{i}{i_l - i} \right)$ en fonction du potentiel E pour les catalyseurs massiques (3^{ème} série bis)

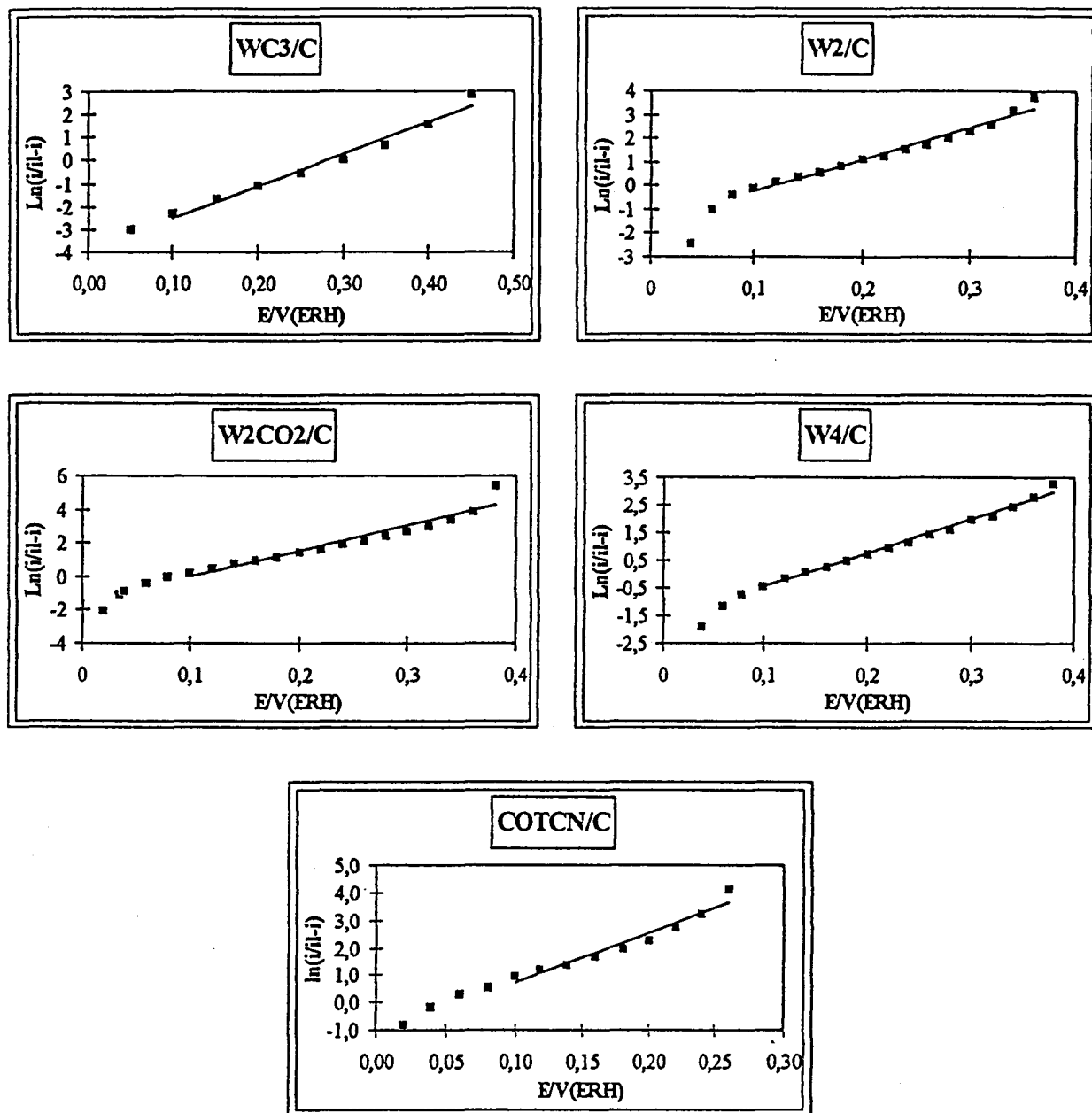


Figure V.43 :

$\ln\left(\frac{i}{i_1 - i}\right)$ en fonction du potentiel E pour les catalyseurs supportés (3^{ème} série)

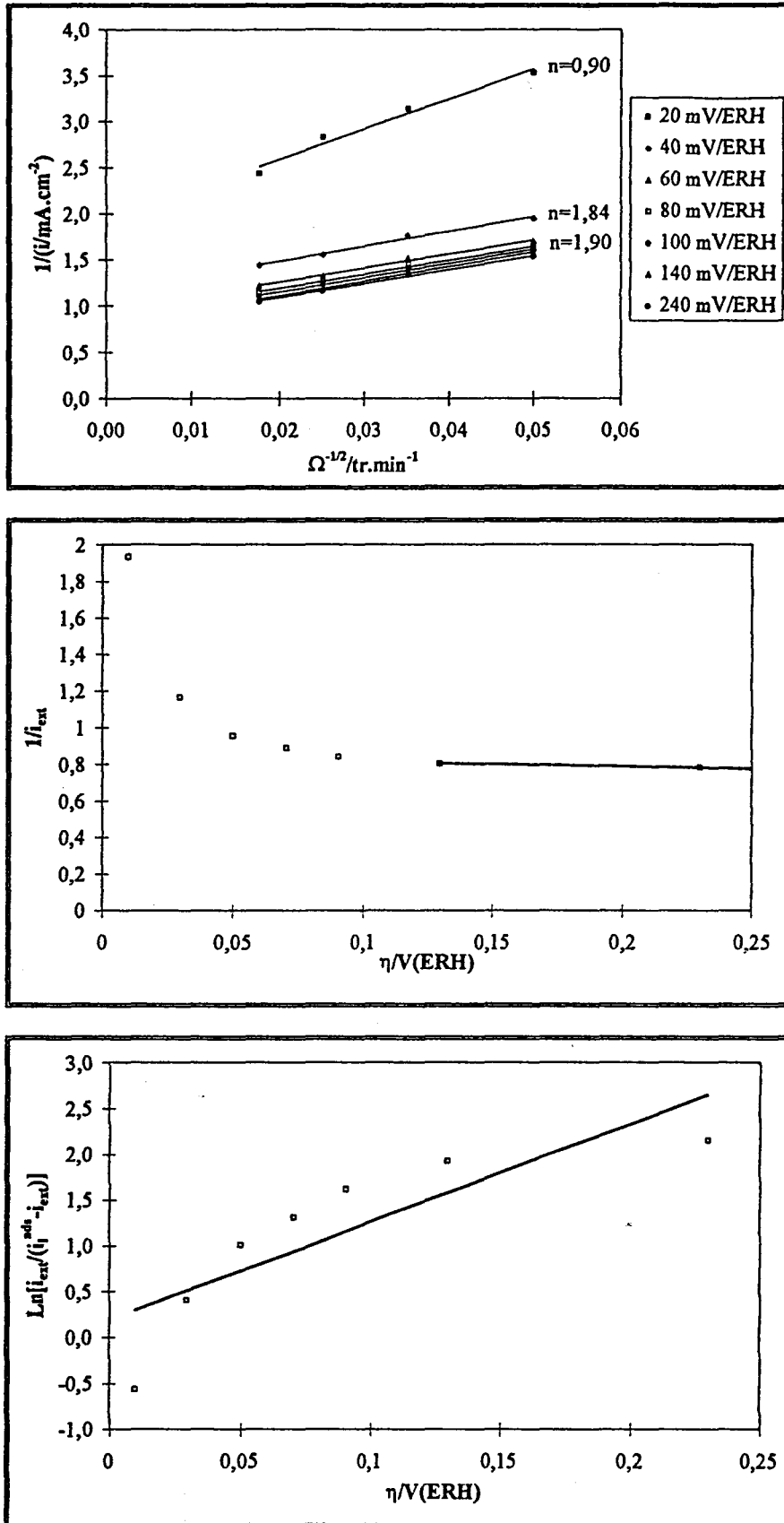


Figure V.44 : Echantillon COTCN/C

(a) Droites de Koutecky-Lévich $1/i = f(\Omega^{-1/2})$

(b) Courant cinétique $1/i_{ext}$ déduit de l'extrapolation des droites de Koutecky-Lévich en fonction de la surtension η

(c) $\ln \left(\frac{i_{ext}}{i_1^{ads} - i_{ext}} \right)$ en fonction de la surtension η

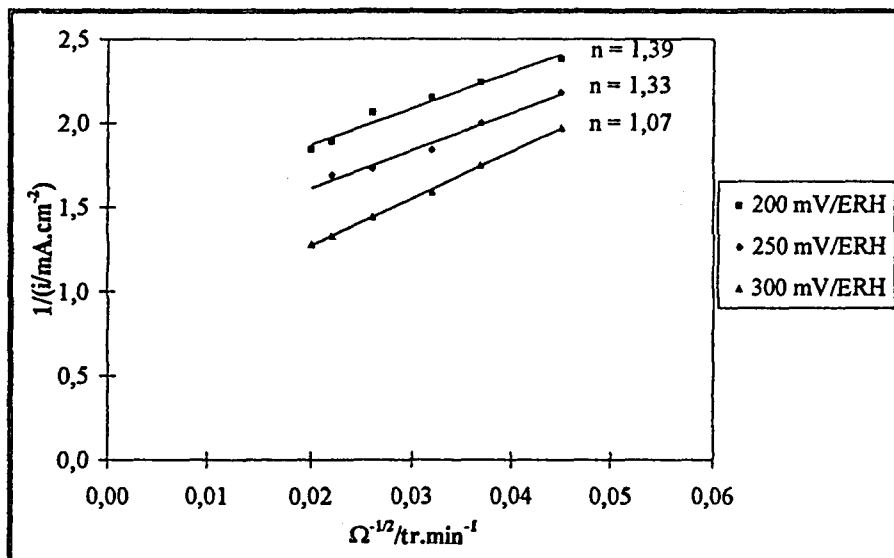


Figure V.45 : Echantillon Pt/WCA4
Droites de Koutecky-Lévich $1/i = f(\Omega^{-1/2})$

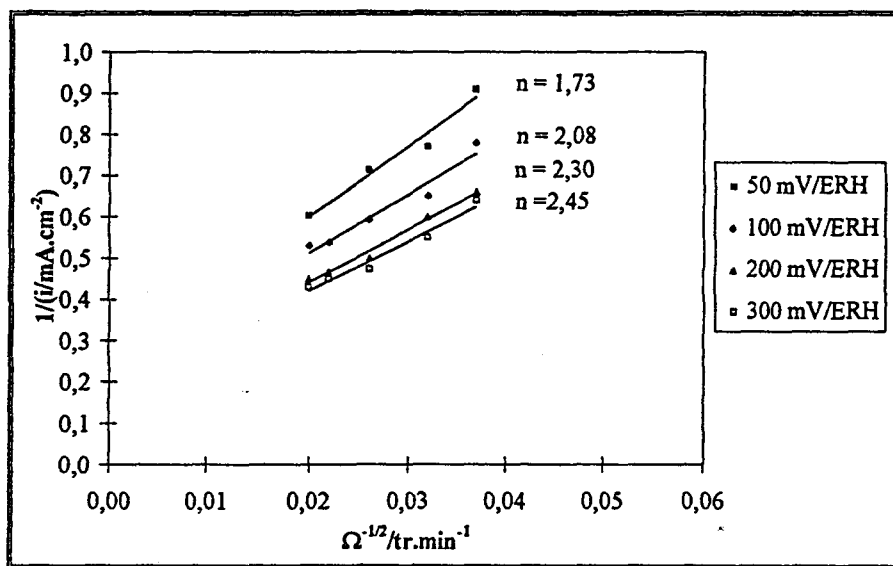


Figure V.46 : Echantillon Pt/FN6B
Droites de Koutecky-Lévich $1/i = f(\Omega^{-1/2})$

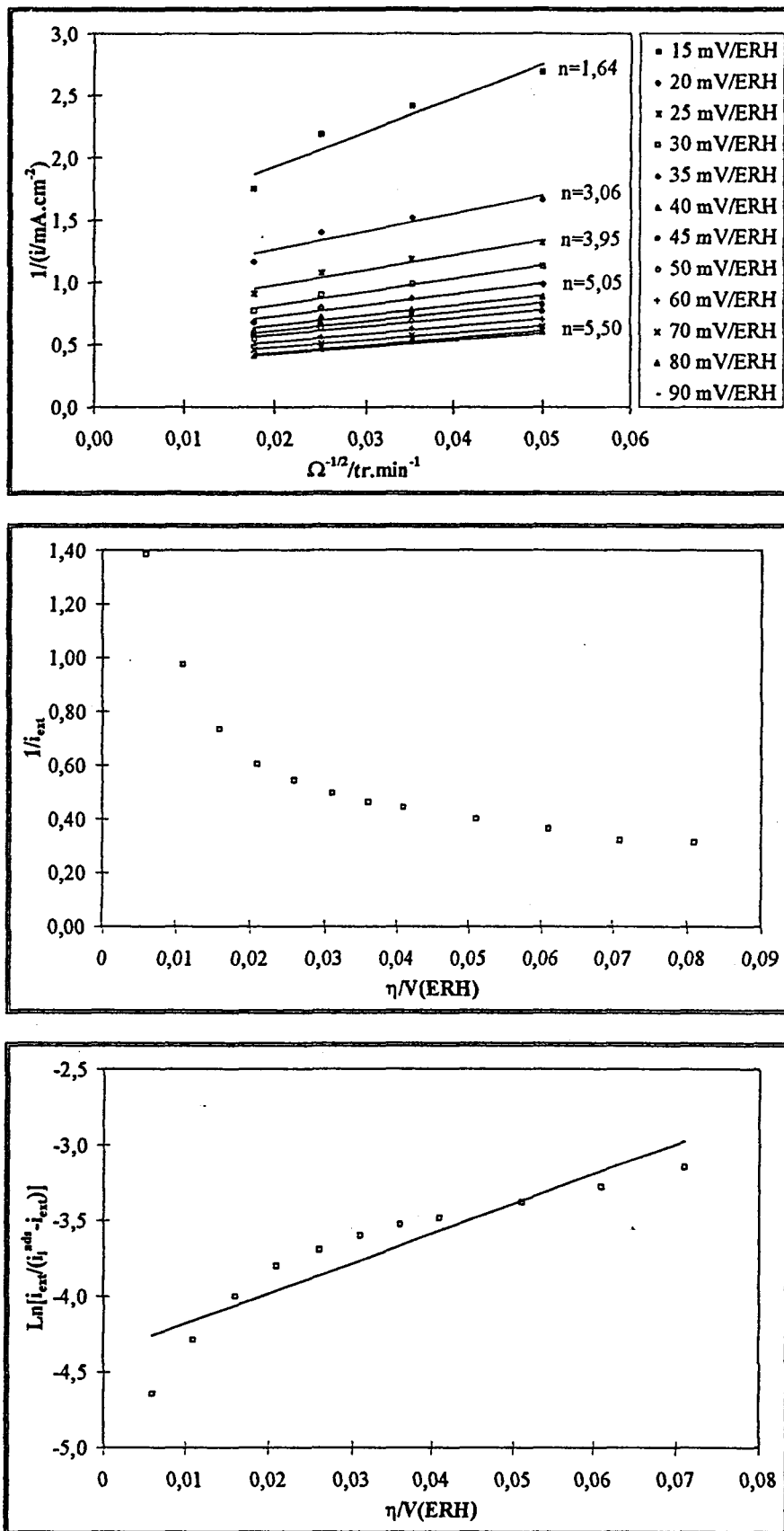


Figure V.47 : Echantillon t/WC1R1GL

(a) Droites de Koutecky-Lévich $1/i = f(\Omega^{-1/2})$

(b) Courant cinétique $1/i_{ext}$ déduit de l'extrapolation des droites de Koutecky-Lévich en fonction de la surtension η

(c) $\text{Ln} \left(\frac{i_{ext}}{i_{l,ads} - i_{ext}} \right)$ en fonction de la surtension η

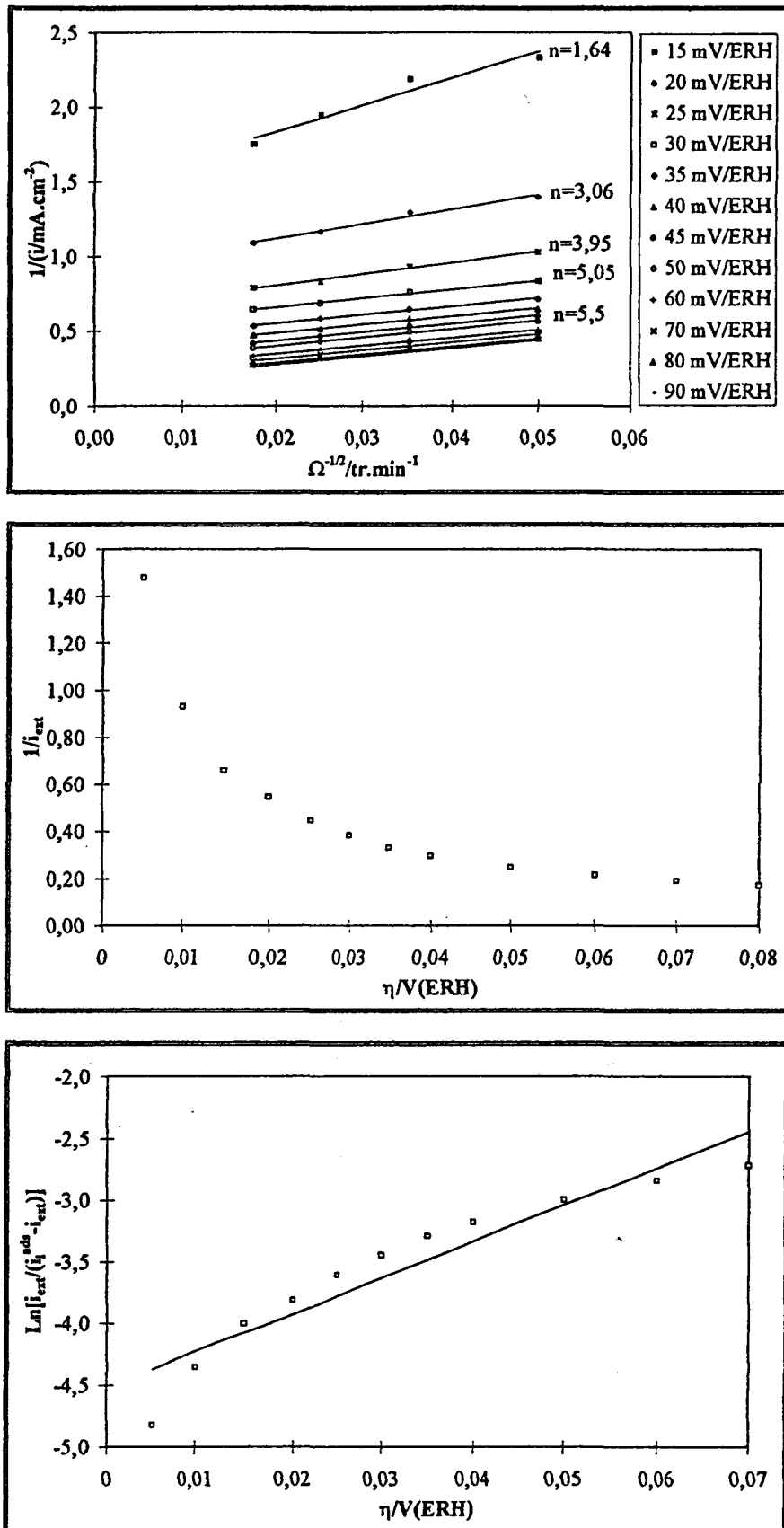


Figure V.48 : Echantillon PtAR

(a) Droites de Koutecky-Lévy $1/i = f(\Omega^{-1/2})$

(b) Courant cinétique $1/i_{\text{ext}}$ déduit de l'extrapolation des droites de Koutecky-Lévy en fonction de la surtension η

(c) $\text{Ln} \left(\frac{i_{\text{ext}}}{i_{\text{ads}} - i_{\text{ext}}} \right)$ en fonction de la surtension η

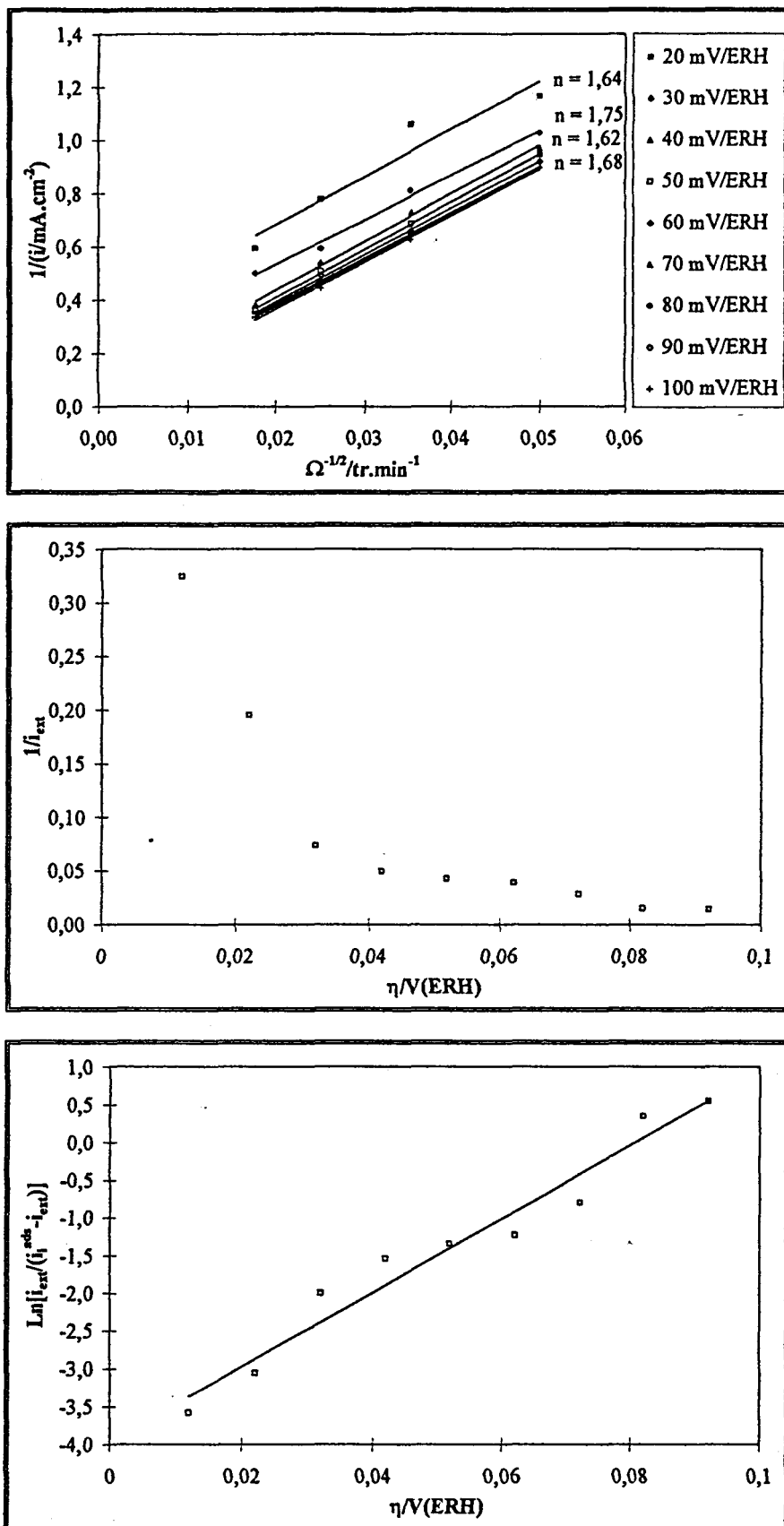


Figure V.49 : Echantillon 1%Pt/Degussa

(a) Droites de Koutecky-Lévy $1/i = f(\Omega^{-1/2})$

(b) Courant cinétique $1/i_{ext}$ déduit de l'extrapolation des droites de Koutecky-Lévy en fonction de la surtension η

(c) $\text{Ln} \left(\frac{i_{ext}}{i_{ads} - i_{ext}} \right)$ en fonction de la surtension η

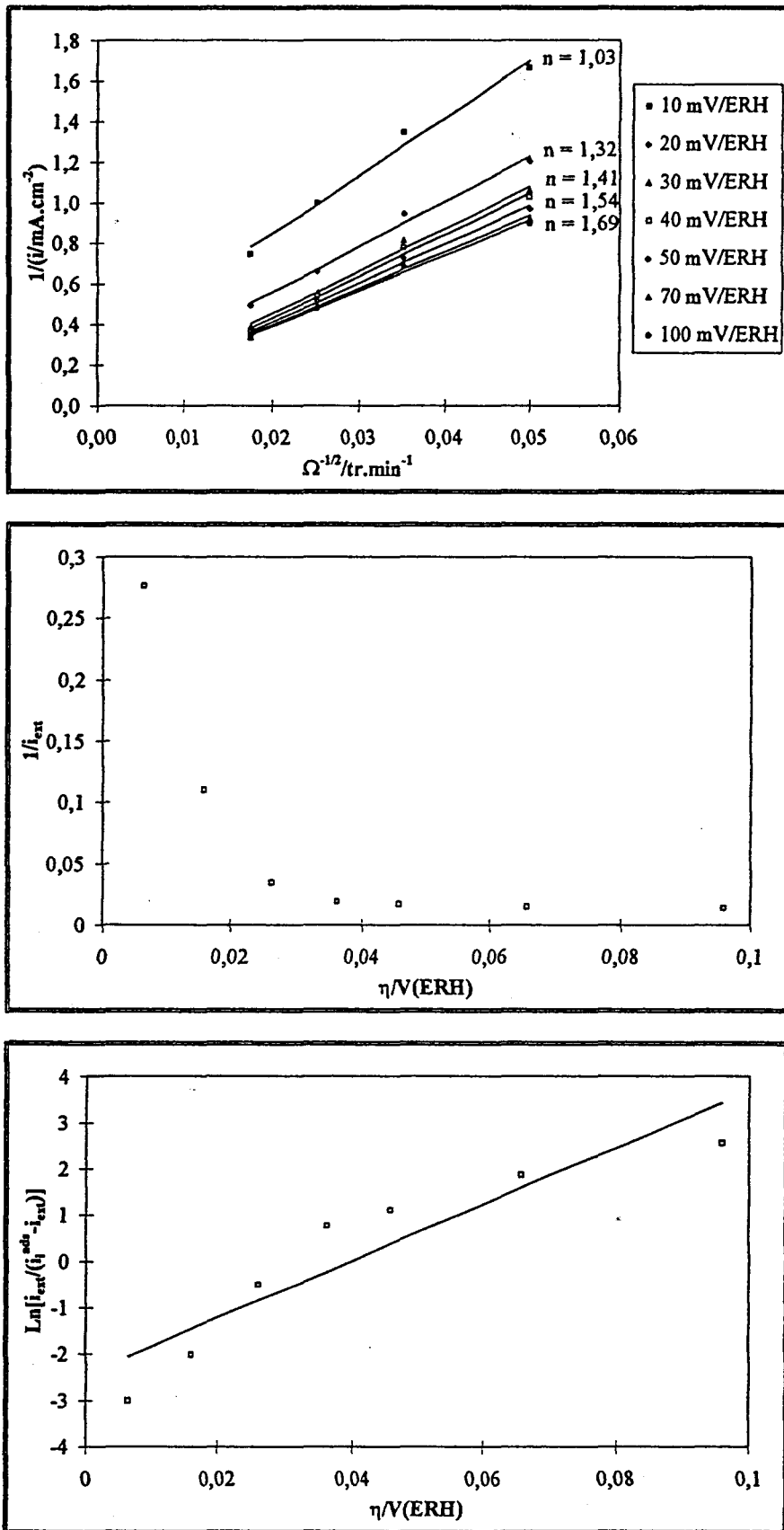


Figure V.50 : Echantillon 10%Pt/Vulcan

(a) Droites de Koutecky-Lévy $1/i = f(\Omega^{-1/2})$

(b) Courant cinétique $1/i_{ext}$ déduit de l'extrapolation des droites de Koutecky-Lévy en fonction de la surtension η

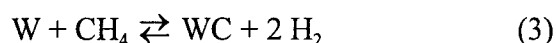
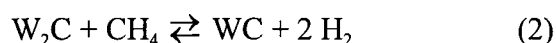
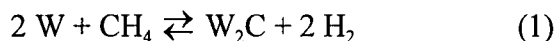
(c) $\text{Ln} \left(\frac{i_{ext}}{i_{l,ads} - i_{ext}} \right)$ en fonction de la surtension η

ANNEXE IV

**CARBURATION DU W METAL OU DE WO_3 PAR CH_4/H_2
DETERMINATION DES RAPPORTS X/N_0 , Y/N_0 , Z/N_0 et
 $N(H_2O)/N_0$**

I/ CARBURATION DU TUNGSTENE METAL

Les réactions qui peuvent avoir lieu sont les suivantes :



La disparition d'une molécule de CH₄ s'accompagne donc de la formation de deux molécules de H₂.

Soit N₀ le débit molaire de CH₄ dans le mélange carburant initial et X le nombre de moles de CH₄ transformées par unité de temps soit en carbone de type carbure, soit en carbone libre.

On définit a comme étant le rapport de la pression totale initiale à la pression partielle initiale du méthane. La pression totale étant constante, à chaque instant, on a :

$$P_T = a P_{0CH_4} \quad (5)$$

Les nombres de moles de CH₄ et H₂ à un instant donné sont respectivement :

$$N(CH_4) = N_0 - X \quad (6)$$

$$N(H_2) = (a-1) N_0 + 2 X \quad (7)$$

$$\text{soit } N_T = a N_0 + X \quad (8)$$

Les pressions partielles seront alors :

$$P_{CH_4} = \frac{N_0 - X}{aN_0 + X} P_T = \frac{N_0 - X}{aN_0 + X} a P_{0CH_4} \quad (9)$$

$$P_{H_2} = \frac{(a-1)N_0 + 2X}{aN_0 + X} P_T = \frac{(a-1)N_0 + 2X}{aN_0 + X} a P_{0CH_4} \quad (10)$$

On peut donc calculer le rapport X/N₀ :

$$\frac{X}{N_0} = \frac{a(P_{0CH_4} - P_{CH_4})}{a P_{0CH_4} + P_{CH_4}} \quad (11)$$

ou encore, puisque les surfaces des pics des analyses chromatographiques sont proportionnelles aux pressions partielles :

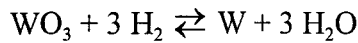
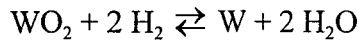
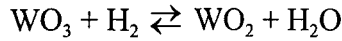
$$\frac{X}{N_0} = \frac{a (P_{0CH_4} - P_{CH_4})}{a P_{0CH_4} + P_{CH_4}} \quad (12)$$

où S_{0CH₄} représente la surface du pic de méthane correspondant au mélange initial.

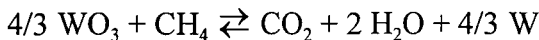
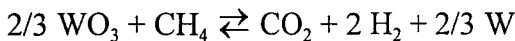
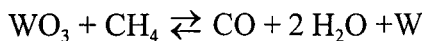
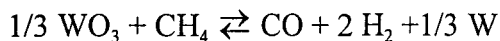
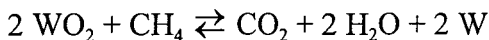
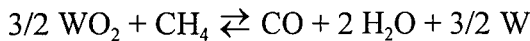
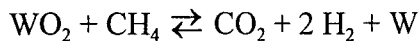
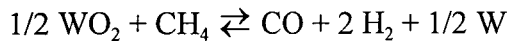
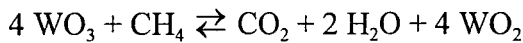
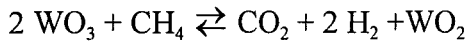
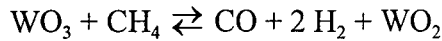
II/ REDUCTION/CARBURATION DE L'OXYDE DE TUNGSTENE WO₃

Les réactions susceptibles d'intervenir sont :

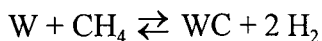
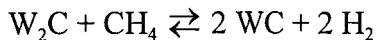
- les réactions de réduction de WO₃ par l'hydrogène :



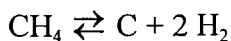
- celles utilisant le méthane comme agent réducteur :



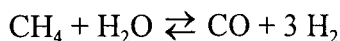
- les réaction de carburation proprement dites :

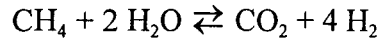


- la décomposition du méthane :

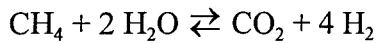
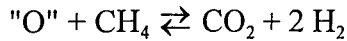
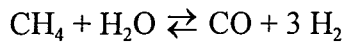
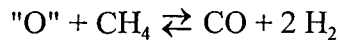
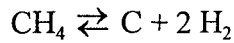
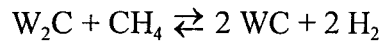
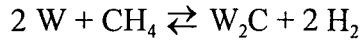


- les réactions de réformage du méthane par l'eau de réduction :





Le bilan des réactions est donc :



On appelle X, Y et Z les nombres de moles de CH_4 consommées respectivement par les réactions (14), (15) et (16) par unité de temps. N_0 sera le débit molaire de CH_4 dans le mélange CH_4/H_2 initial et N_T le nombre de moles totales. Notons que Y et Z représentent également les nombres de moles de CO et CO_2 formées.

On peut donc écrire l'expression des pressions partielles :

$$P_{CH_4} = \frac{N_0 - X - Y - Z}{N_T} P_T \quad (17)$$

$$P_{CO} = \frac{Y}{N_T} P_T \quad (18)$$

$$P_{CO_2} = \frac{Z}{N_T} P_T \quad (19)$$

$$P_{H_2O} = \frac{N(H_2O)}{N_T} P_T \quad (20)$$

On définit a comme le rapport de la pression totale initiale à la pression partielle initiale de méthane. La pression totale étant constante, on a donc à chaque instant:

$$P_T = a P_{0CH_4}. \quad (21)$$

Le nombre total de moles N_T est égal à

$$\begin{aligned} N_T &= aN_0 - X - Y - Z + 2X + 3Y + 4Z \\ &= N_0 + X + 2Y + 3Z \end{aligned} \quad (22)$$

Les équations (17), (18), (19) constituent un système de trois équations à trois inconnues X/N_0 , Y/N_0 et Z/N_0 dont la résolution nous donne :

$$\frac{X}{N_0} = \frac{a(P_{0CH_4} - P_{CH_4}) - (a+2)(P_{CO} + P_{CO_2})}{a P_{0CH_4} + P_{CH_4} - P_{CO} - P_{CO_2}} \quad (23)$$

$$\frac{Y}{N_0} = \frac{(a+1)P_{CO}}{a P_{0CH_4} + P_{CH_4} - P_{CO} - P_{CO_2}} \quad (24)$$

$$\frac{Z}{N_0} = \frac{(a+1)P_{CO_2}}{a P_{0CH_4} + P_{CH_4} - P_{CO} - P_{CO_2}} \quad (25)$$

$$\frac{N(H_2O)}{N_0} = \frac{(a+1)P_{H_2O}}{a P_{0CH_4} + P_{CH_4} - P_{CO} - P_{CO_2}} \quad (26)$$

Les pressions partielles P_{CH_4} , P_{CO} , P_{CO_2} et P_{H_2O} sont proportionnelles aux surfaces des pics correspondants divisés par le facteur de réponse du T.C.D.. Le gaz vecteur étant l'hélium, on a :

$$P_{CH_4} = k \frac{S(CH_4)}{36} \quad (27)$$

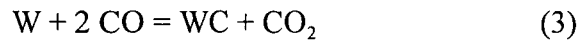
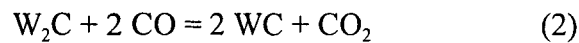
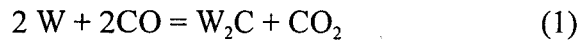
$$P_{CO} = k \frac{S(CO)}{42} \quad (28)$$

$$P_{CO_2} = k \frac{S(CO_2)}{48} \quad (29)$$

$$P_{H_2O} = k \frac{S(H_2O)}{33} \quad (30)$$

ANNEXE V
CARBURATION DU W METAL PAR CO
DETERMINATION DU RAPPORT X/N₀

Les différentes réactions pouvant avoir lieu sont les suivantes :



On remarque que la disparition de 2 moles de CO s'accompagne de la formation d'une mole de CO₂ et d'une mole de WC ou de carbone libre. Le nombre de moles de carbone retenues soit pour la carburation, soit lors du dépôt de carbone libre est donc égal au nombre de moles de CO₂ formées, nous l'appellerons X. Dans la suite, N₀ représentera le débit molaire de monoxyde de carbone dans le mélange carburant initial et 2X le nombre de moles de CO disparues par unité de temps.

a) Carburation sous CO

Les nombres de moles de CO et CO₂ à un instant donné sont respectivement :

$$\left. \begin{array}{l} N_{CO} = N_0 - 2X \\ N_{CO_2} = X \end{array} \right\} \Rightarrow \Sigma N = N_0 - X \quad (5)$$

Les pressions partielles s'écrivent donc:

$$P_{CO} = \frac{N_0 - 2X}{N_0 - X} P_T \quad (6)$$

$$P_{CO_2} = \frac{X}{N_0 - X} P_T \quad (7)$$

La pression totale P_T est constante et égale à la pression partielle initiale en CO :

$$P_T = P_{0CO} \quad (8)$$

il vient :

$$P_{CO} = \frac{N_0 - 2X}{N_0 - X} P_{0CO} \quad (9)$$

$$P_{CO_2} = \frac{X}{N_0 - X} P_{0CO} \quad (10)$$

On en déduit :

$$\frac{X}{N_0} = \frac{P_{0CO} - P_{CO}}{2P_{0CO} - P_{CO}} \quad (11)$$

$$\frac{X}{N_0} = \frac{P_{CO_2}}{P_{0CO} + P_{CO_2}} \quad (12)$$

b) Carburation sous mélange CO/He (1/1)

Les nombres de moles de CO et CO₂ à un instant donné sont respectivement :

$$\left. \begin{array}{l} N_{\text{CO}} = N_0 - 2X \\ N_{\text{CO}_2} = X \\ N_{\text{He}} = N_0 \end{array} \right\} \Rightarrow \Sigma N = 2N_0 - X \quad (13)$$

Les pressions partielles sont alors :

$$P_{\text{CO}} = \frac{N_0 - 2X}{2N_0 - X} P_T \quad (14)$$

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{X}{2N_0 - X} P_T \quad (15)$$

La pression totale P_T est constante et égale au double de la pression partielle initiale en CO

$$P_T = 2P_{0\text{CO}} \quad (16)$$

ainsi :

$$P_{\text{CO}} = \frac{2(N_0 - 2X)}{2N_0 - X} P_{0\text{CO}} \quad (17)$$

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{2X}{2N_0 - X} P_{0\text{CO}} \quad (18)$$

On peut donc calculer le rapport $\frac{X}{N_0}$:

$$\frac{X}{N_0} = \frac{2(P_{0\text{CO}} - P_{\text{CO}})}{4P_{0\text{CO}} - P_{\text{CO}}} \quad (19)$$

$$\text{ou } \frac{X}{N_0} = \frac{2P_{\text{CO}_2}}{2P_{0\text{CO}} + P_{\text{CO}_2}} \quad (20)$$

ANNEXE VI

**ESTIMATION DU POURCENTAGE DE LA PHASE W METAL
D'APRES L'ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X**

L'objectif était de déterminer les concentrations atomiques en tungstène métal et en carbure de tungstène pour les échantillons présentant un mélange des deux phases. Nous avons vérifié la validité de la relation suivante :

$$\% \text{ atomique en W} = \frac{I_W / I_{W_{\text{réf}}}}{I_W / I_{W_{\text{réf}}} + I_{WC} / I_{WC_{\text{réf}}}} \quad (1)$$

avec I_W : intensité de la raie la plus intense relative au W dans le mélange,

$I_{W_{\text{réf}}}$: intensité de cette même raie pour l'espèce pure,

I_{WC} : intensité de la raie la plus intense relative au WC dans le mélange,

$I_{WC_{\text{réf}}}$: intensité de cette même raie pour l'espèce WC pure.

I/ ECHANTILLONS NE PRESENTANT QU'UNE SEULE PHASE

Nous avons mesuré, dans un premier temps, pour chacun des échantillons que nous avons synthétisés et qui ne présentaient qu'une seule phase cristallographique, l'aire (proportionnelle à l'intensité I) de la raie la plus intense [101 pour WC, $2\theta \approx 48,27^\circ$ (fiche JCPDS 25-1047) et 110 pour W, $2\theta \approx 40,26^\circ$ (fiche JCPDS 4-806)]. L'aire est mesurée grâce à une fonction du logiciel DIFFRAC-AT. Ces intensités seront nos références, à savoir $I_{W_{\text{réf}}}$ et $I_{WC_{\text{réf}}}$. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le **tableau 1**.

Phase cristallographique	Echantillons	Raie (hkl)	Domaine 2θ (en $^\circ$)	Position pic (2θ en $^\circ$)	Aire
W	Wlabo	110	38,440-42,360	40,274	91,63
WC	PKB3	101	45,350-51,440	48,320	30,32
WC	WCWO3F2	101	45,520-51,520	48,218	41,93
WC	WC1R1GL	101	44,480-51,960	48,340	31,14
WC	WC4'R1GL	101	45,400-51,760	48,270	29,77
WC	WCWO3F4	101	45,120-51,720	48,391	28,14
WC	WCCO2	101	44,360-52,640	48,357	32,32

Tableau 1 :

Aire des raies les plus intenses de W ou WC pour les solides ne présentant qu'une seule phase

On remarque que l'intensité de la raie 101 relative au carbure de tungstène est sensiblement constante (cellules grisées, moyenne : 30,34) pour 5 des échantillons. On observe cependant une différence notable en ce qui concerne le solide WCWO3F2. Signalons que les textures, tailles de grains et orientations préférentielles peuvent induire des erreurs importantes dans la mesure des

intensités. De plus, il semble ici nécessaire de préciser un peu "l'historique" de cet échantillon : WCWO3F2, contrairement aux autres carbures de tungstène cités dans le tableau, n'a pas subi de post-traitement de nettoyage après carburation, ce qui implique qu'il est recouvert de carbone libre.

II/ ECHANTILLONS PRESENTANT UN MELANGE DES DEUX PHASES W ET WC

Afin de vérifier la validité de l'expression (1), nous avons étudié des composés présentant un mélange des deux phases dans des proportions connues. A cet égard, quatre échantillons présentant des pourcentages atomiques en tungstène métal de 8,62 - 31,71 - 53,71 - 74,92 ont été préparés. Les espèces "pures" utilisées sont un tungstène métal synthétisé au laboratoire et WCCO2. Les pesées sont réalisées directement dans un mortier, le mélange est effectué de façon mécanique (broyage au pilon).

Dans le **tableau 2** sont reportées les aires des raies correspondant aux plans 110 pour WC et 110 pour W pour chacun des quatre échantillons. Les données concernant aux références (Wlabo et WCCO2) sont rappelées. La dernière colonne présente d'une part le pourcentage atomique en tungstène métal calculé d'après les pesées et, en parallèle, le résultat du calcul effectué à partir de la relation (1).

Echantillon	W (raie 110)		WC (raie 101)		% atomique en W	
	Pic	Aire	Pic	Aire	Pesée	DRX relation (1)
Wlabo	40,274	91,63	-	-	100	100
WC-W(8,62)	40,246	9,40	48,439	49,32	8,62	5,94
WC-W(31,71)	40,264	40,13	48,263	34,05	31,71	29,36
WC-W(53,71)	40,337	59,92	48,46	23,84	53,71	46,99
WC-W(74,94)	40,259	100,41	48,339	9,99	74,94	78
WCCO2	-	-	48,357	32,32	100	100

Tableau 2 :
Aire des raies les plus intenses de W et WC pour les solides étalons

Nous avons tracé le pourcentage atomique en tungstène métallique déterminé par la formule (1) en fonction du pourcentage réel (**figure1**). Les différents points sont peu éloignés de la droite d'équation $y = x$. Aussi est-il possible d'estimer le pourcentage atomique en W métal dans nos échantillons à partir des données des diagrammes DRX.

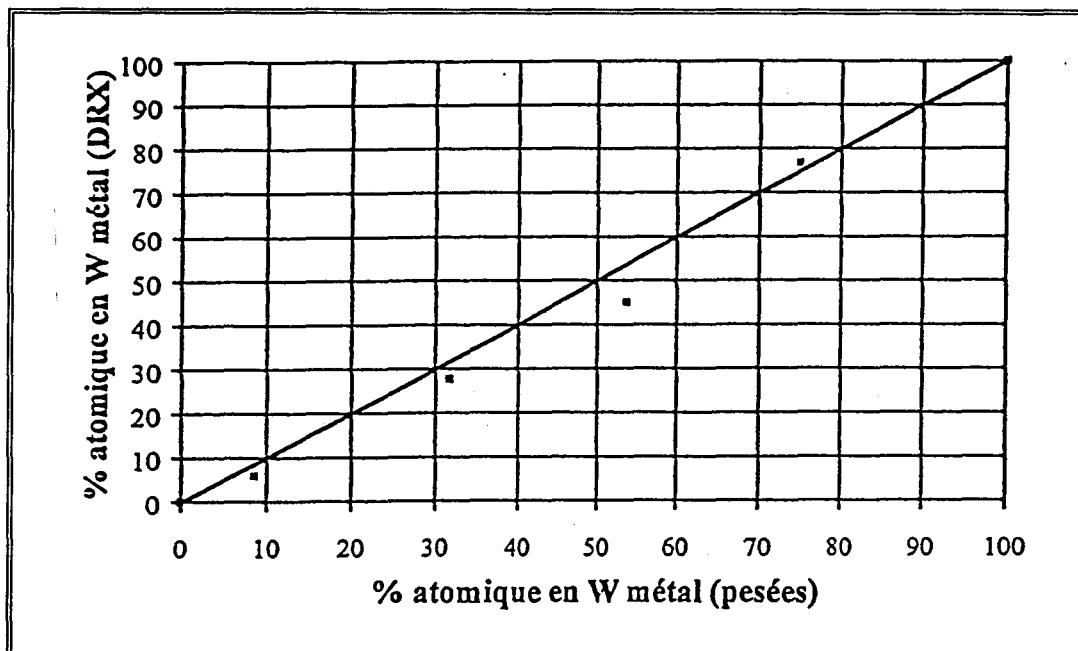
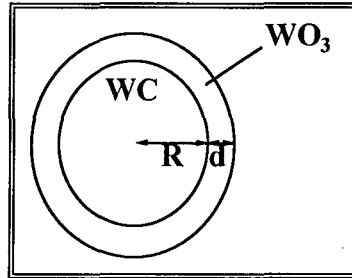


Figure 1 :
% atomique en W métal déterminé par DRX en fonction du pourcentage atomique réel déterminé d'après les pesées

ANNEXE VII

**DETERMINATION DE L'ÉPAISSEUR DE LA COUCHE
D'OXYDE(S) À L'AIDE DES DONNÉES DE L'ANALYSE
ÉLÉMENTAIRE**

I/ PREMIER CAS : COEUR DE LA PARTICULE = WC**I.1/ Hypothèse n°1 : Le coeur de WC est recouvert d'une couche d'oxyde WO₃ d'épaisseur d**

On considère que l'échantillon est constitué de n particules semblables à celle représentée ci-dessus. On a donc :

$$m_{WC} = n [4/3 \pi R^3 \rho_{WC}]$$

$$m_{WO_3} = n [(4/3 \pi (R+d)^3 - 4/3 \pi R^3) \rho_{WO_3}]$$

$$S = n [4 \pi (R+d)^2]$$

avec :

- m_{WC} et m_{WO_3} : masses (g) de WC et de WO₃ dans l'échantillon,
- ρ_{WC} et ρ_{WO_3} : masse volumique (g/cm³) de WC et WO₃,
- S : surface (cm²) des n particules.

Le système à résoudre est donc constitué de 3 équations à trois inconnues (n, R et d) :

$$\begin{cases} n R^3 = a_1 & \text{(I)} \\ n [(R+d)^3 - R^3] = a_2 & \text{(II)} \\ n (R+d)^2 = a_3 & \text{(III)} \end{cases}$$

$$\text{avec : } a_1 = \frac{m_{WC}}{4/3 \pi \rho_{WC}} ; a_2 = \frac{m_{WO_3}}{4/3 \pi \rho_{WO_3}} ; a_3 = \frac{S}{4 \pi}$$

La résolution du système conduit au résultat suivant :

$$\begin{aligned} n &= a_3^3 / (a_1 + a_2)^2 \\ R &= (a_1 / n)^{1/3} \\ d &= (a_1 + a_2) / a_3 - R \end{aligned}$$

Il reste à calculer m_{WO_3} et m_{WC} . La surface S par gramme d'échantillon étant connue (surface spécifique en m^2/g), on raisonne sur 1 g d'échantillon. Soit x , le pourcentage d'oxygène atomique déterminé par analyse élémentaire, dans un gramme d'échantillon, nous aurons donc $x/100$ g d'oxygène atomique. Si l'on fait l'hypothèse que tout l'oxygène est sous la forme de WO_3 , on a :

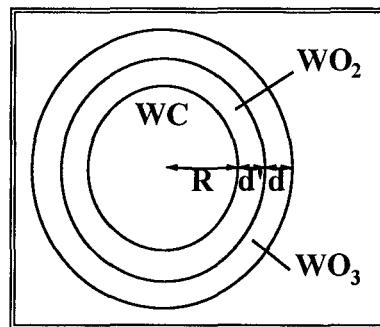
$$m_{\text{WO}_3/\text{g d'éch}} = \frac{(x/100)}{3 M_{\text{O}}} M_{\text{WO}_3} \quad (1) \quad \text{avec } M_{\text{O}} = \text{masse molaire de l'oxygène} = 16 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{WO}_3} = \text{masse molaire de } \text{WO}_3 = 231,85 \text{ g/mol}$$

La masse de WC contenue dans 1 g d'échantillon sera donc :

$$m_{\text{WC}/\text{g d'éch}} = 1 - \frac{(x/100)}{3 M_{\text{O}}} M_{\text{WO}_3} \quad (2)$$

I.2/ Hypothèse n°2 : Le coeur de la particule constitué de WC est recouvert d'une première couche de WO_2 d'épaisseur d' , elle-même recouverte d'une couche de WO_3 d'épaisseur d



On a :

$$m_{\text{WC}} = n \left[\frac{4}{3} \pi R^3 \rho_{\text{WC}} \right]$$

$$m_{\text{WO}_2} = n \left[\left[\frac{4}{3} \pi (R+d')^3 - \frac{4}{3} \pi R^3 \right] \rho_{\text{WO}_2} \right]$$

$$m_{\text{WO}_3} = n \left[\left[\frac{4}{3} \pi (R+d+d')^3 - \frac{4}{3} \pi (R+d')^3 \right] \rho_{\text{WO}_3} \right]$$

$$S = n \left[4 \pi (R+d+d')^2 \right]$$

avec : - m_{WC} , m_{WO_2} et m_{WO_3} : masses (g) de WC, WO_2 et de WO_3 ,

- n : nombre de particules,

- ρ_{WC} , ρ_{WO_2} et ρ_{WO_3} : masses volumiques (g/cm^3) de WC, WO_2 et WO_3 ,

- S : surface (cm^2) des n particules.

Le système à résoudre est ainsi constitué de 4 équations à 4 inconnues (n , R , d et d') :

$$\begin{cases} n R^3 = a_1 & \text{(I)} \\ n [(R + d')^3 - R^3] = a_2 & \text{(II)} \\ n [(R + d + d')^3 - (R + d')^3] = a_3 & \text{(III)} \\ n [(R + d + d')^2] = a_4 & \text{(IV)} \end{cases}$$

$$\text{avec : } a_1 = \frac{m_{WC}}{4/3 \pi \rho_{WC}} ; a_2 = \frac{m_{WO_2}}{4/3 \pi \rho_{WO_2}} ; a_3 = \frac{m_{WO_3}}{4/3 \pi \rho_{WO_3}} ; a_4 = \frac{S}{4 \pi}$$

La résolution du système mène à la solution suivante :

$$\begin{cases} n = a_4^3 / (a_1 + a_2 + a_3)^2 \\ R = (a_1 / n)^{1/3} \\ d = (a_1 + a_2 + a_3) / a_4 - R - d' \\ d' = [(a_1 + a_2) / n]^{1/3} - R \end{cases}$$

Il reste enfin à déterminer m_{WC} , m_{WO_3} et m_{WO_2} pour 1 g d'échantillon.

On a :

$$m_{WO_3/g \text{ d'éch}} = N_{WO_3/g \text{ d'éch}} M_{WO_3} \quad (3) ; m_{WO_2/g \text{ d'éch}} = N_{WO_2/g \text{ d'éch}} M_{WO_2} \quad (4) ;$$

$$m_{WC} = 1 - m_{WO_3/g \text{ d'éch}} - m_{WO_2/g \text{ d'éch}} \quad (5)$$

avec $N_{WO_3/g \text{ d'éch}}$ et $N_{WO_2/g \text{ d'éch}}$: nombres de moles de WO_3 et de WO_2 dans 1g d'échantillon et M_{WO_3} et M_{WO_2} : masses molaires de WO_3 et de WO_2 (respectivement 231,85 g/mol et 215,85 g/mol).

La décomposition du spectre XPS relatif au W4f en trois phases distinctes (la phase carbure et les deux phases oxydes) nous a permis d'évaluer les pourcentages de centres émetteurs W^{VI} (A%) et W^{IV} (B%) par rapport à l'ensemble des phases oxydes ($A+B = 100$).

Ainsi, $n_{W \rightarrow WO_3} = \frac{A}{100} n_{W \rightarrow W_{ox}}$ (6) et $n_{W \rightarrow WO_2} = \frac{B}{100} n_{W \rightarrow W_{ox}}$ (7) avec $n_{W \rightarrow W_{ox}}$, $n_{W \rightarrow WO_3}$ et $n_{W \rightarrow WO_2}$ représentant respectivement le nombre de centres émetteurs dans l'ensemble des phases oxydes (WO_3+WO_2), dans WO_3 (W^{VI}) et dans WO_2 (W^{IV}).

Si l'on suppose que l'oxygène présent dans l'échantillon est soit sous forme WO_3 , soit WO_2 , le nombre total de centres émetteurs oxygène est égal à :

$$n_{O_{total}} = n_{O \rightarrow WO_3} + n_{O \rightarrow WO_2} = 3 n_{W \rightarrow WO_3} + 2 n_{W \rightarrow WO_2} = \frac{3A}{100} n_{W \rightarrow W_{ox}} + \frac{2B}{100} n_{W \rightarrow W_{ox}} \quad (8)$$

avec $n_{O \rightarrow WO_3}$ et $n_{O \rightarrow WO_2}$: nombres de centres émetteurs oxygène respectivement dans WO_3 et WO_2 .

Il s'ensuit que :

$$n_{W \rightarrow W_{ox}} = \frac{100 n_{O_{total}}}{3A + 2B} \quad (9)$$

Or $n_{O_{total}} = \frac{m_{O_{total}}}{M_O} N$ (10) avec $m_{O_{total}}$: masse (g) d'oxygène atomique présent dans

l'échantillon analysé

M_O : masse molaire de l'oxygène (16 g/mol)

N : nombre d'Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$)

$$\text{Donc } n_{W \rightarrow W_{ox}} = \frac{100 N m_{O_{total}}}{(3A + 2B) M_O} \quad (11)$$

Ainsi, d'après (6) et (7), $n_{W \rightarrow WO_3} = \frac{A N m_{O_{total}}}{(3A + 2B) M_O}$ (12) et $n_{W \rightarrow WO_2} = \frac{B N m_{O_{total}}}{(3A + 2B) M_O}$ (13).

Les nombres de moles de WO_3 et de WO_2 étant respectivement égaux à $n_{W \rightarrow WO_3}/N$ et $n_{W \rightarrow WO_2}/N$, on a :

$$N_{WO_3} = \frac{A m_{O_{total}}}{(3A + 2B) M_O} \quad (14) \text{ et } N_{WO_2} = \frac{B m_{O_{total}}}{(3A + 2B) M_O} \quad (15)$$

L'analyse élémentaire nous indique un pourcentage d'oxygène atomique égal à $x\%$. Si l'on raisonne sur 1 g d'échantillon, $m_{O_{total}}/g \text{ d'éch}$ est égal à $x/100$ g (16). Les nombres de moles de WO_3 et WO_2 par gramme d'échantillon sont donc :

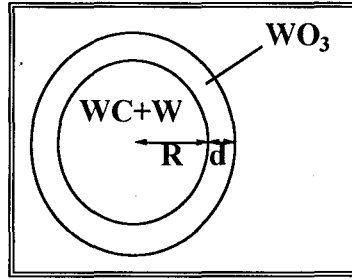
$$N_{WO_3/g \text{ d'éch}} = \frac{Ax}{100 (3A + 2B) M_O} \quad (17)$$

$$N_{WO_2/g \text{ d'éch}} = \frac{Bx}{100 (3A + 2B) M_O} \quad (18)$$

Ces résultats, injectés dans (3) et (4) nous donnent :

$$m_{WO_3/g \text{ d'éch}} = \frac{Ax}{100 (3A + 2B) M_O} M_{WO_3} \quad (19)$$

$$m_{WO_2/g \text{ d'éch}} = \frac{Bx}{100 (3A + 2B) M_O} M_{WO_2} \quad (20)$$

II/ DEUXIEME CAS : COEUR DE LA PARTICULE = WC + W**II.1/ Hypothèse n°1 : Le coeur de WC+W est recouvert d'une couche d'oxyde WO₃ d'épaisseur d**

On a, si l'on suppose que les phases W et WC sont séparées :

$$m_{WC} = n [X \frac{4}{3} \pi R^3 \rho_{WC}]$$

$$m_W = n [(1-X) \frac{4}{3} \pi R^3 \rho_W]$$

$$m_{WO_3} = n [\frac{4}{3} \pi (R+d)^3 - \frac{4}{3} \pi R^3] \rho_{WO_3}$$

$$S = n [4 \pi (R+d)^2]$$

avec : - m_{WC} , m_W et m_{WO_3} : masses (g) de WC, W et de WO₃ dans l'échantillon,

- X : si V_{W+WC} représente le volume du coeur constitué de W et WC, V_W et V_{WC} les volumes de W et de WC, on a alors $V_{W+WC} = V_W + V_{WC}$ et X est défini par les relations suivantes :

$$V_{WC} = X V_{W+WC} \text{ et } V_W = (1-X) V_{W+WC}$$

- ρ_{WC} , ρ_W et ρ_{WO_3} : masse volumique (g/cm³) de WC, W et WO₃,

- S : surface (cm²) des n particules.

Système : 4 équations à 4 inconnues (n, X, R et d) :

$$\begin{cases} n X R^3 = a_1 & \text{(I)} \\ n (1-X) R^3 = a_2 & \text{(II)} \\ n [(R+d)^3 - R^3] = a_3 & \text{(III)} \\ n (R+d)^2 = a_4 & \text{(IV)} \end{cases}$$

$$\text{avec : } a_1 = \frac{m_{WC}}{\frac{4}{3} \pi \rho_{WC}} ; a_2 = \frac{m_W}{\frac{4}{3} \pi \rho_W} ; a_3 = \frac{m_{WO_3}}{\frac{4}{3} \pi \rho_{WO_3}} ; a_4 = \frac{S}{4 \pi}$$

Solutions

$$\begin{aligned}
 X &= \frac{a_1}{a_1 + a_2} \\
 n &= \frac{a_4^3}{(a_1 + a_2 + a_3)^2} \\
 R &= \left(\frac{a_1}{nX} \right)^{1/3} \\
 d &= \left(\frac{a_4}{n} \right)^{1/2} - R
 \end{aligned}$$

Détermination de m_{WC} , m_W et m_{WO_3} pour 1 g d'échantillon **$m_{WO_3/g}$ d'éch.**

Par l'analyse élémentaire, on a accès au pourcentage massique ($x\%$) en oxygène atomique dans l'échantillon. Dans 1 g d'échantillon, la masse totale d'oxygène atomique $m_{O_{total}/g}$ d'éch. est donc égale à $x/100$ g (39). Le nombre de moles d'oxygène atomique dans 1 g d'échantillon est donné par la relation

$$N_{O_{total}/g \text{ d'éch.}} = \frac{x/100}{M_O} \quad (40), \quad M_O \text{ représentant la masse molaire (g/mol) de l'oxygène atomique.}$$

Si l'on considère que tout l'oxygène provient de la phase WO_3 , le nombre de moles de WO_3 par gramme d'échantillon s'écrit :

$$N_{WO_3/g \text{ d'éch.}} = \frac{x/100}{3M_O} \quad (41) \text{ et donc } m_{WO_3/g \text{ d'éch.}} = \frac{x/100}{3M_O} M_{WO_3} \quad (42).$$

 m_W/g d'éch. et m_{WC}/g d'éch.

$$\text{On sait d'une part que : } m_{W/g \text{ d'éch.}} + m_{WC/g \text{ d'éch.}} = 1 - m_{WO_3/g \text{ d'éch.}} \quad (43).$$

D'autre part, l'analyse RX, nous a permis de déterminer les pourcentages respectifs en atomes de W et en molécules de WC dans la masse de l'échantillon, à savoir C% de W et D% de WC.

Ceci s'écrit :

$$n_{at \ W} = \frac{C}{100} (n_{at \ W} + n_{moléc \ WC}) \quad (44) \text{ et } n_{moléc \ WC} = \frac{D}{100} (n_{at \ W} + n_{moléc \ WC}) \quad (45).$$

Le nombre de moles de W et de WC est obtenu en multipliant $n_{at \ W}$ et $n_{moléc \ WC}$ par le nombre d'Avogadro N .

$$N_W = N \frac{C}{100} (n_{at \ W} + n_{moléc \ WC}) \quad (46) \text{ et } N_{WC} = N \frac{D}{100} (n_{at \ W} + n_{moléc \ WC}) \quad (47).$$

Les masses de W et de WC par gramme d'échantillon sont donc :

$$m_{W/g \text{ d'éch.}} = N \frac{C}{100} (n_{at W} + n_{moléc WC})_{/g \text{ d'éch.}} M_W \quad (48)$$

$$m_{WC/g \text{ d'éch.}} = N \frac{D}{100} (n_{at W} + n_{moléc WC})_{/g \text{ d'éch.}} M_{WC} \quad (49).$$

Ainsi :

$$m_{W/g \text{ d'éch.}} + m_{WC/g \text{ d'éch.}} = N \frac{C}{100} (n_{at W} + n_{moléc WC})_{/g \text{ d'éch.}} M_W + N \frac{D}{100} (n_{at W} + n_{moléc WC})_{/g \text{ d'éch.}} M_{WC} \quad (50)$$

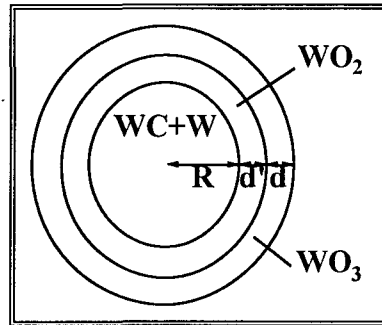
$$\text{D'où : } (n_{at W} + n_{moléc WC})_{/g \text{ d'éch.}} = \frac{m_{W/g \text{ d'éch.}} + m_{WC/g \text{ d'éch.}}}{\frac{N}{100} (CM_W + DM_{WC})} = \frac{100 (m_{W/g \text{ d'éch.}} + m_{WC/g \text{ d'éch.}})}{N (CM_W + DM_{WC})} \quad (51)$$

Dans (48) et (49) et d'après (43) :

$$m_{W/g \text{ d'éch.}} = N \frac{C}{100} \frac{100 (1 - m_{WO_3/g \text{ d'éch.}})}{N (CM_W + DM_{WC})} M_W = \frac{C (1 - m_{WO_3/g \text{ d'éch.}})}{(CM_W + DM_{WC})} M_W \quad (52)$$

$$m_{WC/g \text{ d'éch.}} = N \frac{D}{100} \frac{100 (1 - m_{WO_3/g \text{ d'éch.}})}{N (CM_W + DM_{WC})} M_{WC} = \frac{D (1 - m_{WO_3/g \text{ d'éch.}})}{(CM_W + DM_{WC})} M_{WC} \quad (53).$$

II.2/ Hypothèse n°2 : Le coeur de WC+W est recouvert d'une première couche d'oxyde WO₂ d'épaisseur d', elle-même recouverte d'une couche de WO₃ d'épaisseur d



On a :

$$m_{WC} = n [X \frac{4}{3} \pi R^3 \rho_{WC}]$$

$$m_W = n [(1-X) \frac{4}{3} \pi R^3 \rho_W]$$

$$m_{WO_2} = n [[\frac{4}{3} \pi (R+d')^3 - \frac{4}{3} \pi R^3] \rho_{WO_2}]$$

$$m_{WO_3} = n [[\frac{4}{3} \pi (R+d'+d)^3 - \frac{4}{3} \pi (R+d')^3] \rho_{WO_3}]$$

$$S = n [4 \pi (R+d'+d)^2]$$

avec : - m_{WC} , m_W , m_{WO_2} et m_{WO_3} : masses (g) de WC, W et de WO_3 dans l'échantillon,

- X : si V_{W+WC} représente le volume du coeur constitué de W et WC, V_W et V_{WC} les volumes de W et de WC, on a alors $V_{W+WC} = V_W + V_{WC}$ et X est défini par les relations suivantes :

$$V_{WC} = X V_{W+WC} \text{ et } V_W = (1-X) V_{W+WC}$$

- ρ_{WC} , ρ_W , ρ_{WO_2} et ρ_{WO_3} : masse volumique (g/cm^3) de WC, W, WO_2 et WO_3 ,

- S : surface (cm^2) des n particules.

Système : 5 équations à 5 inconnues (n, X, R et d) :

$$\begin{cases} n X R^3 = a_1 & \text{(I)} \end{cases}$$

$$\begin{cases} n (1-X) R^3 = a_2 & \text{(II)} \end{cases}$$

$$\begin{cases} n [(R + d')^3 - R^3] = a_3 & \text{(III)} \end{cases}$$

$$\begin{cases} n [(R + d'+d)^3 - (R + d')^3] = a_4 & \text{(IV)} \end{cases}$$

$$\begin{cases} n (R + d'+d)^2 = a_5 & \text{(V)} \end{cases}$$

$$\text{avec : } a_1 = \frac{m_{WC}}{4/3 \pi \rho_{WC}} ; a_2 = \frac{m_W}{4/3 \pi \rho_W} ; a_3 = \frac{m_{WO_2}}{4/3 \pi \rho_{WO_2}} ; a_4 = \frac{m_{WO_3}}{4/3 \pi \rho_{WO_3}} ; a_5 = \frac{S}{4 \pi}$$

Solution

$$\begin{aligned} X &= \frac{a_1}{a_1 + a_2} \\ n &= \frac{a_5^3}{(a_1 + a_2 + a_3 + a_4)^2} \\ R &= \left(\frac{a_1 + a_2}{n} \right)^{1/3} \\ d' &= \left(\frac{a_1 + a_2 + a_3}{n} \right)^{1/3} - R \\ d &= \left(\frac{a_5}{n} \right)^{1/2} - R - d' \end{aligned}$$

Détermination de m_{WC} , m_W , m_{WO_2} et m_{WO_3} pour 1 g d'échantillon

m_{WO_3}/g d'éch. et m_{WO_2}/g d'éch. (voir paragraphe I.2)

$$m_{WO_3}/g \text{ d'éch} = \frac{Ax}{100 (3A + 2B) M_O} M_{WO_3} \quad (54)$$

$$m_{\text{WO}_2/\text{g d'éch}} = \frac{Bx}{100 (3A + 2B) M_{\text{O}}} M_{\text{WO}_2} \quad (55)$$

$m_{\text{W}/\text{g d'éch}}$ et $m_{\text{WC}/\text{g d'éch}}$.

On sait d'une part que : $m_{\text{W}/\text{g d'éch}} + m_{\text{WC}/\text{g d'éch}} = m_{\text{WC}} = 1 - m_{\text{WO}_3/\text{g d'éch}} - m_{\text{WO}_2/\text{g d'éch}}$ (56) et d'autre part

que (voir paragraphe II.1) :

$$m_{\text{W}/\text{g d'éch}} = \frac{C (m_{\text{W}/\text{g d'éch}} + m_{\text{WC}/\text{g d'éch}})}{(CM_{\text{W}} + DM_{\text{WC}})} M_{\text{W}} \quad (57)$$

$$m_{\text{WC}/\text{g d'éch}} = \frac{D (m_{\text{W}/\text{g d'éch}} + m_{\text{WC}/\text{g d'éch}})}{(CM_{\text{W}} + DM_{\text{WC}})} M_{\text{WC}} \quad (58).$$

Donc : _

$$m_{\text{W}/\text{g d'éch}} = \frac{C (1 - m_{\text{WO}_3/\text{g d'éch}} - m_{\text{WO}_2/\text{g d'éch}})}{(CM_{\text{W}} + DM_{\text{WC}})} M_{\text{W}} \quad (59)$$

$$m_{\text{WC}/\text{g d'éch}} = \frac{D (1 - m_{\text{WO}_3/\text{g d'éch}} - m_{\text{WO}_2/\text{g d'éch}})}{(CM_{\text{W}} + DM_{\text{WC}})} M_{\text{WC}} \quad (60).$$

$$m_{\text{WC}/\text{g d'éch}} = \frac{D (1 - m_{\text{WO}_3/\text{g d'éch}} - m_{\text{W}_2\text{O}_5/\text{g d'éch}})}{(CM_{\text{W}} + DM_{\text{WC}})} M_{\text{WC}} \quad (61).$$

ANNEXE VIII

DETERMINATION DE L'ÉPAISSEUR DE LA COUCHE
D'OXYDE(S) A L'AIDE DES DONNEES DE LA
SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS X

Signification des symboles utilisés dans les paragraphes I et II :

$I_{A \rightarrow X}$: intensité du signal SPX de A dans X,

$n_{A \rightarrow X}$: nombre de centres émetteurs d'électrons dans X,

F = flux de photons X incidents,

σ_A = section de captures : concentration de centres émetteurs par unité de volume,

$\lambda_{A \rightarrow X}$ = libre parcours moyen de l'électron dans le solide,

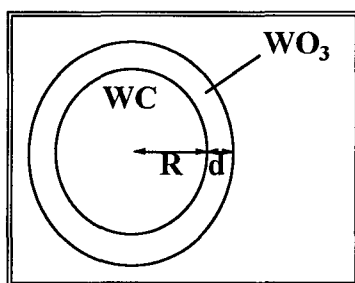
T = facteur de transmission du spectromètre,

θ : angle d'émission des photoélectrons par rapport à la surface de l'échantillon.

I/ PREMIER CAS : COEUR DE LA PARTICULE = WC

I.1/ Hypothèse n°1 : le coeur de WC est recouvert d'une couche d'oxyde WO₃ d'épaisseur

d



Signal relatif au tungstène oxyde

$$I_{W \rightarrow WO_3} = \int_0^d F \sigma_W n_{W \rightarrow WO_3} T \exp\left(-\frac{x}{\lambda_{W \rightarrow WO_3} \sin \theta}\right) dx$$

$$I_{W \rightarrow WO_3} = F \sigma_W n_{W \rightarrow WO_3} T \lambda_{W \rightarrow WO_3} \sin \theta \left[1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{W \rightarrow WO_3} \sin \theta}\right) \right]$$

Signal du tungstène de la phase carbure

$$I_{W \rightarrow WC} = \int_0^\infty F \sigma_W n_{W \rightarrow WC} T \exp\left(-\frac{(x-d)}{\lambda_{W \rightarrow WC} \sin \theta}\right) dx \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{W \rightarrow WO_3} \sin \theta}\right) dx$$

$$I_{W \rightarrow WC} = F \sigma_W n_{W \rightarrow WC} T \lambda_{W \rightarrow WC} \sin \theta \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{W \rightarrow WO_3} \sin \theta}\right)$$

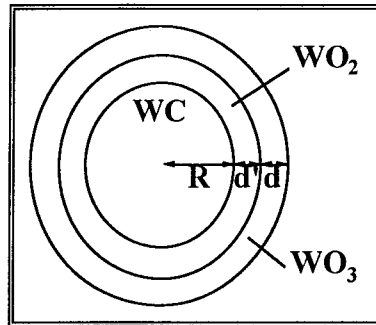
Détermination de l'épaisseur de la couche d'oxyde d

$$\frac{I_{W \rightarrow WO_3}}{I_{W \rightarrow WC}} = \frac{n_{W \rightarrow WO_3} \lambda_{W \rightarrow WO_3} \left[1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{W \rightarrow WO_3} \sin \theta}\right) \right]}{n_{W \rightarrow WC} \lambda_{W \rightarrow WC} \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{W \rightarrow WO_3} \sin \theta}\right)}$$

$$\frac{I_{W \rightarrow WO_3}}{I_{W \rightarrow WC}} = \frac{0,439 \left[1 - \exp\left(\frac{-d}{2,248}\right) \right]}{\exp\left(\frac{-d}{2,248}\right)}$$

(Voir paragraphe III pour détermination des $n_{W \rightarrow X}$ et $\lambda_{W \rightarrow X}$)

I.2/ Hypothèse n°2 : le coeur de WC est recouvert d'une première couche d'oxyde WO₂ d'épaisseur, elle-même recouverte d'une couche WO₃ d'épaisseur d

Signal relatif au W de la phase WO₃

$$I_{W \rightarrow WO_3} = \int_0^d F \sigma_W n_{W \rightarrow WO_3} T \exp\left(\frac{-x}{\lambda_{W \rightarrow WO_3} \sin \theta}\right) dx$$

$$I_{W \rightarrow WO_3} = F \sigma_W n_{W \rightarrow WO_3} T \lambda_{W \rightarrow WO_3} \sin \theta \left[1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{W \rightarrow WO_3} \sin \theta}\right) \right]$$

Signal relatif au W de la phase WO₂

$$I_{W \rightarrow WO_2} = \int_d^{d+d'} F \sigma_W n_{W \rightarrow WO_2} T \exp\left(-\frac{(x-d)}{\lambda_{W \rightarrow WO_2} \sin \theta}\right) \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{W \rightarrow WO_3} \sin \theta}\right) dx$$

$$I_{W \rightarrow WO_2} = F \sigma_W n_{W \rightarrow WO_2} T \lambda_{W \rightarrow WO_2} \sin \theta \left[1 - \exp\left(\frac{-d'}{\lambda_{W \rightarrow WO_2} \sin \theta}\right) \right] \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{W \rightarrow WO_3} \sin \theta}\right)$$

Signal relatif au W de la phase carbure

$$I_{W \rightarrow WC} = \int_{d+d'}^{\infty} F \sigma_W n_{W \rightarrow WC} T \exp\left(\frac{-(x-d-d')}{\lambda_{W \rightarrow WC} \sin \theta}\right) \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{W \rightarrow WO_3} \sin \theta}\right) \exp\left(\frac{-d'}{\lambda_{W \rightarrow WO_2} \sin \theta}\right) dx$$

$$I_{W \rightarrow WC} = F \sigma_W n_{W \rightarrow WC} T \lambda_{W \rightarrow WC} \sin \theta \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{W \rightarrow WO_3} \sin \theta}\right) \exp\left(\frac{-d'}{\lambda_{W \rightarrow WO_2} \sin \theta}\right)$$

Détermination de l'épaisseur de la couche d'oxyde

$$\bullet \frac{I_{W \rightarrow WO_2}}{I_{W \rightarrow WO_3}} = \frac{n_{W \rightarrow WO_2} \lambda_{W \rightarrow WO_2} \left[1 - \exp\left(\frac{-d'}{\lambda_{W \rightarrow WO_2} \sin \theta}\right) \right] \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{W \rightarrow WO_3} \sin \theta}\right)}{n_{W \rightarrow WO_3} \lambda_{W \rightarrow WO_3} \left[1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{W \rightarrow WO_3} \sin \theta}\right) \right]}$$

$$\frac{I_{W \rightarrow WO_2}}{I_{W \rightarrow WO_3}} = 1,559 \frac{\left[1 - \exp\left(\frac{-d'}{1,93}\right) \right] \exp\left(\frac{-d}{2,248}\right)}{1 - \exp\left(\frac{-d}{2,248}\right)}$$

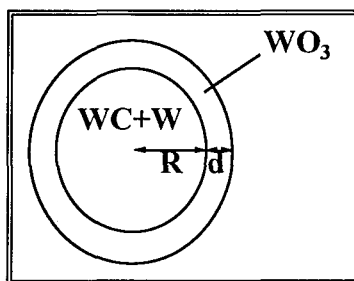
$$\bullet \frac{I_{W \rightarrow WO_3}}{I_{W \rightarrow WC}} = \frac{n_{W \rightarrow WO_3} \lambda_{W \rightarrow WO_3} \left[1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{W \rightarrow WO_3} \sin \theta}\right) \right]}{n_{W \rightarrow WC} \lambda_{W \rightarrow WC} \exp\left(\frac{-d'}{\lambda_{W \rightarrow WO_2} \sin \theta}\right) \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{W \rightarrow WO_3} \sin \theta}\right)}$$

$$\frac{I_{W \rightarrow WO_3}}{I_{W \rightarrow WC}} = 0,439 \frac{\left[1 - \exp\left(\frac{-d}{2,248}\right) \right]}{\exp\left(\frac{-d'}{1,93}\right) \exp\left(\frac{-d}{2,248}\right)}$$

$$\bullet \frac{I_{W \rightarrow WO_2}}{I_{W \rightarrow WC}} = \frac{n_{W \rightarrow WO_2} \lambda_{W \rightarrow WO_2} \left[1 - \exp\left(\frac{-d'}{\lambda_{W \rightarrow WO_2} \sin \theta}\right) \right] \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{W \rightarrow WO_3} \sin \theta}\right)}{n_{W \rightarrow WC} \lambda_{W \rightarrow WC} \exp\left(\frac{-d'}{\lambda_{W \rightarrow WO_2} \sin \theta}\right) \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{W \rightarrow WO_3} \sin \theta}\right)}$$

$$\frac{I_{W \rightarrow WO_2}}{I_{W \rightarrow WC}} = 0,685 \frac{\left[1 - \exp\left(\frac{-d'}{1,93}\right) \right] \exp\left(\frac{-d}{2,248}\right)}{\exp\left(\frac{-d'}{1,93}\right) \exp\left(\frac{-d}{2,248}\right)}$$

(Voir paragraphe III pour détermination des $n_{W \rightarrow X}$ et $\lambda_{W \rightarrow X}$)

II/ DEUXIEME CAS : COEUR DE LA PARTICULE = W + WC**II.1/ Hypothèse n°1 : Le coeur de WC+W est recouvert d'une couche d'oxyde WO₃ d'épaisseur d**Signal relatif au W dans WO₃

$$I_{W \rightarrow WO_3} = \int_0^d F \sigma_W n_{W \rightarrow WO_3} T \exp\left(-\frac{x}{\lambda_{W \rightarrow WO_3} \sin \theta}\right) dx$$

$$I_{W \rightarrow WO_3} = F \sigma_W n_{W \rightarrow WO_3} T \lambda_{W \rightarrow WO_3} \sin \theta \left[1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{W \rightarrow WO_3} \sin \theta}\right) \right]$$

Signal relatif au W dans W + WC

$$I_{W \rightarrow W+WC} = \int_d^\infty F \sigma_W n_{W \rightarrow W+WC} T \exp\left(\frac{-x}{\lambda_{W \rightarrow W+WC} \sin \theta}\right) \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{W \rightarrow WO_3} \sin \theta}\right) dx$$

$$I_{W \rightarrow W+WC} = F \sigma_W n_{W \rightarrow W+WC} T \lambda_{W \rightarrow W+WC} \sin \theta \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{W \rightarrow WO_3} \sin \theta}\right)$$

Détermination de l'épaisseur de la couche d'oxyde

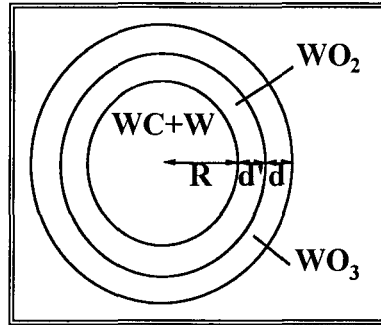
$$\frac{I_{W \rightarrow WO_3}}{I_{W \rightarrow W+WC}} = \frac{n_{W \rightarrow WO_3} \lambda_{W \rightarrow WO_3} \left[1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{W \rightarrow WO_3} \sin \theta}\right) \right]}{n_{W \rightarrow W+WC} \lambda_{W \rightarrow W+WC} \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{W \rightarrow WO_3} \sin \theta}\right)}$$

$$\frac{I_{W \rightarrow WO_3}}{I_{W \rightarrow W+WC}} = K \frac{\left[1 - \exp\left(\frac{-d}{2,248}\right) \right]}{\exp\left(\frac{-d}{2,248}\right)}$$

$$\text{avec } K = 0,19 \left[\frac{4,81C + 6,34D}{1,96C + 2,80D} \right]$$

(Voir paragraphe III pour le détail du calcul).

II.2/ Hypothèse n°2 : Le coeur de WC+W est recouvert d'une première couche d'oxyde WO₂ d'épaisseur d', elle-même recouverte d'une couche de WO₃ d'épaisseur d



Signal relatif au W dans WO₃

$$I_{W \rightarrow WO_3} = \int_0^d F \sigma_W n_{W \rightarrow WO_3} T \exp\left(\frac{-x}{\lambda_{W \rightarrow WO_3} \sin \theta}\right) dx$$

$$I_{W \rightarrow WO_3} = F \sigma_W n_{W \rightarrow WO_3} T \lambda_{W \rightarrow WO_3} \sin \theta \left[1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{W \rightarrow WO_3} \sin \theta}\right) \right]$$

Signal relatif au W de la phase WO₂

$$I_{W \rightarrow WO_2} = \int_d^{d+d'} F \sigma_W n_{W \rightarrow WO_2} T \exp\left(-\frac{(x-d)}{\lambda_{W \rightarrow WO_2} \sin \theta}\right) \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{W \rightarrow WO_3} \sin \theta}\right) dx$$

$$I_{W \rightarrow WO_2} = F \sigma_W n_{W \rightarrow WO_2} T \lambda_{W \rightarrow WO_2} \sin \theta \left[1 - \exp\left(\frac{-d'}{\lambda_{W \rightarrow WO_2} \sin \theta}\right) \right] \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{W \rightarrow WO_3} \sin \theta}\right)$$

Signal relatif au W dans W + WC

$$\int_{d+d'}^{\infty} F \sigma_W n_{W \rightarrow W+WC} T \exp\left(\frac{-(x-d-d')}{\lambda_{W \rightarrow W+WC} \sin \theta}\right) \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{W \rightarrow WO_3} \sin \theta}\right) \exp\left(\frac{-d'}{\lambda_{W \rightarrow WO_2} \sin \theta}\right) dx$$

$$= F \sigma_W n_{W \rightarrow W+WC} T \lambda_{W \rightarrow W+WC} \sin \theta \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{W \rightarrow WO_3} \sin \theta}\right) \exp\left(\frac{-d'}{\lambda_{W \rightarrow WO_2} \sin \theta}\right)$$

Détermination de l'épaisseur de la couche d'oxyde

$$\bullet \frac{I_{W \rightarrow WO_2}}{I_{W \rightarrow WO_3}} = \frac{n_{W \rightarrow WO_2} \lambda_{W \rightarrow WO_2} \left[1 - \exp\left(\frac{-d'}{\lambda_{W \rightarrow WO_2} \sin \theta}\right) \right] \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{W \rightarrow WO_3} \sin \theta}\right)}{n_{W \rightarrow WO_3} \lambda_{W \rightarrow WO_3} \left[1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{W \rightarrow WO_3} \sin \theta}\right) \right]}$$

$$\frac{I_{W \rightarrow WO_2}}{I_{W \rightarrow WO_3}} = 1,559 \frac{\left[1 - \exp\left(\frac{-d'}{1,93}\right) \right] \exp\left(\frac{-d}{2,248}\right)}{1 - \exp\left(\frac{-d}{2,248}\right)}$$

$$\bullet \frac{I_{W \rightarrow WO_3}}{I_{W \rightarrow W+WC}} = \frac{n_{W \rightarrow WO_3} \lambda_{W \rightarrow WO_3} \left[1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{W \rightarrow WO_3} \sin \theta}\right) \right]}{n_{W \rightarrow W+WC} \lambda_{W \rightarrow W+WC} \exp\left(\frac{-d'}{\lambda_{W \rightarrow WO_2} \sin \theta}\right) \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{W \rightarrow WO_3} \sin \theta}\right)}$$

$$\frac{I_{W \rightarrow WO_3}}{I_{W \rightarrow W+WC}} = K \frac{\left[1 - \exp\left(\frac{-d}{2,248}\right) \right]}{\exp\left(\frac{-d'}{1,93}\right) \exp\left(\frac{-d}{2,248}\right)}$$

$$\frac{I_{W \rightarrow WO_2}}{I_{W \rightarrow W+WC}} = \frac{n_{W \rightarrow WO_2} \lambda_{W \rightarrow WO_2} \left[1 - \exp\left(\frac{-d'}{\lambda_{W \rightarrow WO_2} \sin \theta}\right) \right] \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{W \rightarrow WO_3} \sin \theta}\right)}{n_{W \rightarrow W+WC} \lambda_{W \rightarrow W+WC} \exp\left(\frac{-d'}{\lambda_{W \rightarrow WO_2} \sin \theta}\right) \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{W \rightarrow WO_3} \sin \theta}\right)}$$

$$\frac{I_{W \rightarrow WO_2}}{I_{W \rightarrow W+WC}} = K' \frac{\left[1 - \exp\left(\frac{-d'}{1,93}\right) \right] \exp\left(\frac{-d}{2,248}\right)}{\exp\left(\frac{-d'}{1,93}\right) \exp\left(\frac{-d}{2,248}\right)}$$

$$\text{avec } K = \frac{n_{W \rightarrow WO_3} \lambda_{W \rightarrow WO_3}}{n_{W \rightarrow W+WC} \lambda_{W \rightarrow W+WC}} = 0,19 \times \frac{4,81C + 6,34D}{1,96C + 2,80D}$$

$$\text{et } K' = \frac{n_{W \rightarrow WO_2} \lambda_{W \rightarrow WO_2}}{n_{W \rightarrow W+WC} \lambda_{W \rightarrow W+WC}} = 0,30 \times \frac{4,81C + 6,34D}{1,96C + 2,80D}$$

(voir paragraphe III pour détails des calculs).

III/ DETERMINATION DES DIVERSES GRANDEURS INTERVENANT DANS LES CALCULS

III.1/ Evaluation du libre parcours moyen des électrons du tungstène dans le tungstène, les oxydes et le carbure de tungstène

Seah et Dench [1] ont effectué des compilations de mesures expérimentales de λ pour plusieurs éléments et composés organiques ou inorganiques à diverses énergies (**figure 1**). Ils ont montré que les courbes obtenues pouvaient être modélisées par la loi empirique :

$$\lambda (Ec) = \frac{A}{(Ec)^2} \sqrt{Ec} + B \sqrt{Ec}$$

avec : λ mesuré en nm

A et B : constantes dont les valeurs diffèrent selon le type de matrice considérée

Ec : énergie cinétique de l'électron émis.

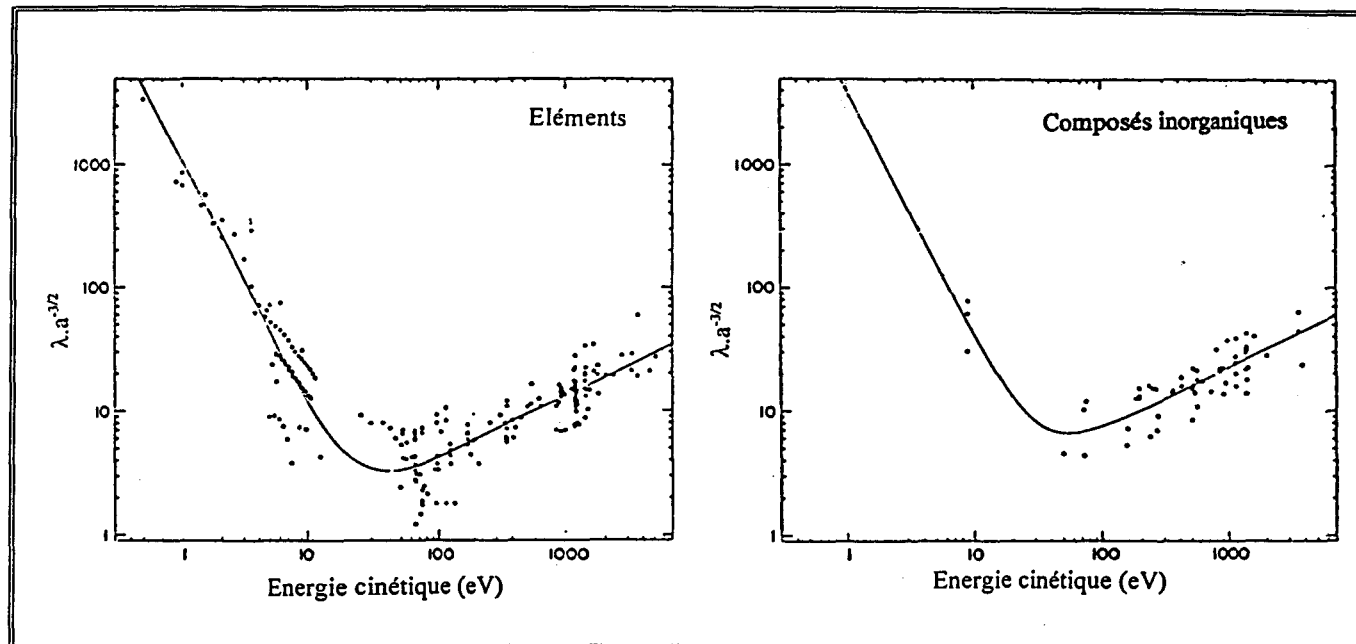


Figure 1 :
Compilation des résultats : $\lambda \cdot a^{3/2}$ en fonction de l'énergie cinétique de l'électron
a : éléments - b : composés inorganiques

Le libre parcours moyen des électrons s'exprime :

- dans le cas des éléments inorganiques (WO_3 , WO_2 , WC) par :

$$\lambda \text{ (nm)} = \frac{2170a}{E_c^2} + 0,72a^{3/2} \cdot E_c^{1/2}$$

- pour les éléments (W) par

$$\lambda \text{ (nm)} = \frac{538a}{E_c^2} + 0,41a^{3/2} \cdot E_c^{1/2} \quad \text{avec } a^3 \text{ (nm}^3\text{)} = \frac{M}{\rho n N} \cdot 10^{24}$$

avec a : épaisseur de la monocouche (nm)

M : masse molaire (g/mol)

ρ : masse volumique (Kg/m^3)

n : nombre d'atomes dans la molécule

N : nombre d'avogadro

Le **tableau 1** rassemble les valeurs de λ ainsi que les différents facteurs intervenant dans le calcul.

W	M (g/mol)	d (g/cm^3)	n atomes/molécules	a (nm)	λ (nm)
élément simple	183,85	19,35	1	0,251	1,96
WC	195,86	15,63	2	0,218	2,80
WO_3	231,85	7,16	4	0,238	3,18
WO_2	215,85	12,11	3	0,214	2,73

Tableau 1

III. 2 Evaluation du nombre de centres émetteurs W par cm³ dans le tungstène, les oxydes et le carbure de tungstène

Il est donné par la relation

$$n_{W \rightarrow X} = \frac{\rho N}{M}$$

avec X = W, WC, WO₃, WO₂

ρ = masse volumique (g/cm³)

M = masse molaire de l'élément ou de la molécule (g/mol)

N = nombre d'Avogadro (6.022.10²³ mol⁻¹)

Les données sont rassemblées dans le **tableau 2**.

X	M g/mol	ρ g/cm ³	$n_{W \rightarrow X}$
W	183,85	19,35	$6,338 \times 10^{22}$
WC	195,86	15,63	$4,806 \times 10^{22}$
WO ₃	231,85	7,16	$1,860 \times 10^{22}$
WO ₂	215,85	12,11	$3,378 \times 10^{22}$

Tableau 2

III.3/ Evaluation du nombre de centres émetteurs et du libre parcours moyen des électrons du tungstène dans un mélange de tungstène et de carbure de tungstène

III.3.1/ Nombres de centres émetteurs

L'analyse DRX, nous a permis d'estimer que le coeur de l'échantillon est constitué de C% d'atomes de tungstène métal et de D% de molécules de WC (C+D = 100). Ceci implique que :

$$n_{at.W} = \frac{C}{100} (n_{at.W} + n_{moléc.WC}) \quad (1) \quad \text{et} \quad n_{moléc.WC} = \frac{D}{100} (n_{at.W} + n_{moléc.WC}) \quad (2)$$

avec $n_{at.W}$ et $n_{moléc.WC}$ respectivement nombre d'atomes de tungstène et nombre de molécules de carbure de tungstène dans le coeur de l'échantillon.

En terme de centres émetteurs W, (1) et (2) donnent :

$$n_{W \rightarrow W} = \frac{C}{100} n_{W \rightarrow W + WC}$$

$$n_{W \rightarrow WC} = \frac{D}{100} n_{W \rightarrow W + WC}$$

Le volume total est $V = V_{WC} + V_W$. Or, sachant que $V_{WC} = \frac{m_{WC}}{\rho_{WC}}$ et $V_W = \frac{m_W}{\rho_W}$ (m_W et m_{WC}) :

masse (g) de W et de WC; ρ_W et ρ_{WC} : densité (g/cm^3) de W et de WC), il vient :

$$V = \frac{m_{WC}}{\rho_{WC}} + \frac{m_W}{\rho_W} = \frac{N_{WC}M_{WC}}{\rho_{WC}} + \frac{N_WM_W}{\rho_W}$$

avec N_{WC} et N_W : nombre de moles de WC et de W

M_{WC} et M_W : masses molaires de WC ($M = 195,86 \text{ g/mol}$) et de W ($M = 183,85 \text{ g/mol}$)

Sachant que $N_W = n_{W \rightarrow W}/N$ et $N_{WC} = n_{W \rightarrow WC}/N$, on a :

$$V = \frac{n_{W \rightarrow W} M_W}{N \rho_W} + \frac{n_{W \rightarrow WC} M_{WC}}{N \rho_{WC}}$$

Selon (1) et (2) :

$$V = \frac{\frac{C}{100} n_{W \rightarrow W+WC} M_W}{N \rho_W} + \frac{\frac{D}{100} n_{W \rightarrow W+WC} M_{WC}}{N \rho_{WC}}$$

Le nombre d'atomes de tungstène (par cm^3) relatif au mélange phase carbure; phase métal est donc donné par :

$$n_{W \rightarrow W+WC} = \frac{1}{\frac{C}{100} \frac{M_W}{\rho_W N} + \frac{D}{100} \frac{M_{WC}}{\rho_{WC} N}}$$

$$n_{W \rightarrow W+WC} = \frac{100 n_{W \rightarrow W} n_{W \rightarrow WC}}{C n_{W \rightarrow WC} + D n_{W \rightarrow W}}$$

III.3.2/ Libre parcours moyen

$$\lambda_{W \rightarrow W+WC} = \frac{C}{100} \lambda_{W \rightarrow W} + \frac{D}{100} \lambda_{W \rightarrow WC}$$

III.3.3/ Détermination de K et K' (voir paragraphes II.1 et II.2)

$$1/K = \frac{M_{W \rightarrow WO_3} \lambda_{W \rightarrow WO_3}}{M_{W \rightarrow W+WC} \lambda_{W \rightarrow W+WC}}$$

$$n_{W \rightarrow W+WC} = \frac{100 n_{W \rightarrow W} n_{W \rightarrow WC}}{C n_{W \rightarrow WC} + D n_{W \rightarrow W}} = \frac{3,05 \times 10^{47}}{C \times 4,81 \times 10^{22} + D \times 6,34 \times 10^{22}} = \frac{3,05 \times 10^{25}}{4,81C + 6,34D}$$

$$\lambda_{W \rightarrow W+WC} = \frac{C}{100} \lambda_{W \rightarrow W} + \frac{D}{100} \lambda_{W \rightarrow WC}$$

$$= \frac{C}{100} \times 1,96 + \frac{D}{100} \times 2,80 = \frac{1,96C + 2,80D}{100}$$

$$n_{W \rightarrow W+WC} \lambda_{W \rightarrow W+WC} = \frac{3,05 \times 10^{25}}{4,81C + 6,34D} \times \frac{1,96C + 2,80D}{100}$$

$$= 3,05 \times 10^{23} \left[\frac{1,96C + 2,80D}{4,81C + 6,34D} \right]$$

$$\Rightarrow K = \frac{5,91 \times 10^{22}}{3,05 \times 10^{23} \left[\frac{1,96C + 2,80D}{4,81C + 6,34D} \right]}$$

$$\Rightarrow K = 0,19 \times \frac{4,81C + 6,34D}{1,96C + 2,80D}$$

$$2/K' = \frac{n_{W \rightarrow WO_2} \lambda_{W \rightarrow WO_2}}{n_{W \rightarrow W+WC} \lambda_{W \rightarrow W+WC}} = \frac{9,22 \times 10^{22}}{3,05 \times 10^{23} \left[\frac{1,96C + 2,80D}{4,81C + 6,34D} \right]} = 0,30 \times \frac{4,81C + 6,34D}{1,96C + 2,80D}$$

[1] M.P. Seah et W.A. Dench, *Surf. and Inter. Analysis* 1, (1979), 2.

ANNEXE IX

**AFFINEMENT DE PROFIL D'UN DIAGRAMME DRX PAR LA
METHODE DE RIETVELD**

Le processus d'affinement de profil d'un diagramme DRX par la méthode de Rietveld a été largement étudié par Nathalie Tancret dans sa thèse de doctorat [1]. Nous n'en donnerons ici qu'un bref résumé.

Les paramètres instrumentaux sont affinés lors d'une première étape par le procédé de "pattern matching", option du logiciel FULLPROF. Dans cette approche, le diagramme est affiné dans son ensemble sans aucune connaissance de la structure cristalline du matériau considéré - c'est à dire sans référence aux coordonnées atomiques - mais les paramètres de maille approximatifs sont indispensables.

La position des raies est contrainte par les paramètres de maille mais leur intensité est une variable libre -dans la mesure où il n'y a pas de contraintes structurales- qui doit être ajustée.

Les intensités sont calculées par une méthode d'itération. Les paramètres affinés comprennent :

1/ le décalage d'origine ("zeropoint")

Il est de même pour l'ensemble du diagramme de diffraction et ne varie pas en fonction de l'angle diffractant. $\Delta 2\theta$ est de l'ordre de $0,02^\circ(2\theta)$ pour un diffractomètre de poudre correctement réglé.

2/ les paramètres de profil de raie (U, V, W) de la relation de Caglioti définissant la largeur à mi-hauteur H, celle-ci étant dépendante de l'angle

$$H^2 = U \tan 2\theta + V \tan \theta + W$$

3/ les facteurs de forme η ou m des fonctions pseudo-Voigt ou Pearson VII.

La fonction de profil d'une raie peut-être choisie parmi la liste présentée dans le **tableau 1**.

Fonction	Nom
$\frac{2}{\pi H_L} \left[1 + \frac{4(\sqrt{2} - 1)}{H_L^2} (2\theta - 2\theta_h)^2 \right]^{-1}$	Lorentz (L)
$\frac{2}{H_G} \left[\frac{\text{Ln}2}{\pi} \right]^{1/2} \exp \left(- \frac{4\text{Ln}2}{H_G^2} (2\theta - 2\theta_h)^2 \right)$	Gauss
$\eta L + (1 - \eta)G$	pseudo-Voigt
$\frac{2\sqrt{m} (2^{1/m} - 1)^{1/2}}{\sqrt{m-0,5}\sqrt{\pi}H} \left[1 + 4 \cdot (2^{1/m} - 1) \frac{(2\theta - 2\theta_h)^2}{H^2} \right]^{-m}$	Pearson VII

Tableau 1

Cependant, les deux fonctions les plus couramment utilisées sont :

- la fonction pseudo-Voigt proposée par Wertheim et coll. [2] dont la variable h est comprise entre 0 et 1 et, donne la proportion de caractère gaussien et lorentzien du profil,

- la fonction Pearson VII proposée par Hall et coll. [3] dont la variable m a pour limites 1 dans le cas d'une fonction de Gauss et $+\infty$ dans le cas d'une fonction de Lorentz.

4/ le paramètre d'asymétrie

L'asymétrie des pics apparaît dans les diagrammes enregistrés avec un diffractomètre à dispersion d'angle. Ce phénomène, souvent appelé "effet parapluie", s'observe surtout au faibles angles. Le paramètre d'asymétrie permet de traiter les parties droite et gauche de chaque pic différemment.

5/ les paramètres B_m du bruit de fond

L'intensité Y_{bi} du bruit de fond de la position $2\theta_i$ est estimée par l'intermédiaire d'un polynôme de degré variable de la forme :

$$Y_{bi} = \sum_{m=0}^n B_m \left(\frac{2\theta}{BKPOS} - 1 \right)^m \quad (n \leq 5)$$

où les B_m sont des paramètres affinales.

L'origine du polynôme du fond continu est donnée par le paramètre BKPOS (en $2q$) que l'on fixe, et doit se situer dans le domaine angulaire du diagramme traité.

6/ les paramètres de maille qui déterminent la position angulaire des raies.

7/ éventuellement, les paramètres de transparence et de déplacement de l'échantillon.

Dans un deuxième temps, l'affinement du modèle structural par la méthode de Rietveld est effectué. Le principe de l'algorithme de Rietveld est l'affinement de l'ensemble du diagramme de poudre pris comme la somme de toutes les composantes individuelles de Bragg hkl . L'intensité calculée par le programme est ajustée sur l'intensité observée grâce aux paramètres de maille qui définissent la position angulaire des raies (comme dans le processus du "pattern matching") et à un modèle structural approché permettant d'estimer l'intensité de chaque réflexion. Contrairement au "pattern matching" décrit précédemment, l'intensité des pics de diffraction n'est plus calculée par itération mais elle dépend entièrement du modèle structural, c'est-à-dire des positions des atomes entrées dans le programme. Celui-ci effectue des cycles suivant une méthode de "fitting" jusqu'à ce que le meilleur accord entre le diagramme observé et le diagramme calculé à partir du modèle structural, soit atteint.

Dans le cas d'un matériau contenant plusieurs phases Φ , l'expression de l'intensité calculée, pour un pas i , donc un angle $2\theta_i$, est :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{\phi=1}^{\text{phases}} S_{\phi} \sum_{k=k_1}^{k_2} j_{\phi k} \cdot L_{\phi k} O_{\phi k} \cdot |F_{\phi k}|^2 \cdot \Omega_{i\phi k}$$

où y_{bi} est l'intensité du bruit de fond de la position $2\theta_i$

S : le facteur d'échelle de phase, commun à toutes les réflexions d'une même phase Φ

j_k : la multiplicité de la k ème réflexion

O_k : le facteur décrivant les effets d'orientation préférentiellement des cristallites

$|F_k|$: le facteur de structure de formule :

$$F_k = \sum_j N_j \cdot f_j \cdot e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \cdot e^{-B_j}$$

avec x_j, y_j, z_j les coordonnées de l'atome j

B_j le facteur d'agitation thermique

f_j le facteur de diffusion

N_j le taux d'occupation

Ω_{ik} décrit la fonction de profil de raie.

La première somme s'effectue sur l'ensemble des phases considérées et la seconde sur toutes les réflexions comprises entre k_1 et k_2 à pas i donné.

Les valeurs des paramètres instrumentaux déterminées lors de l'étape précédente sont réutilisées comme valeurs de départ pour l'affinement du modèle structural. Même si ces paramètres instrumentaux sont de nouveau pris en considération dans le processus d'affinement, leur valeur est déjà presque correcte et ceci permet d'avoir, dès le début, une bonne estimation du bruit de fond, de la largeur à mi-hauteur des raies, du décalage de zéro, etc. L'affinement proprement dit concerne donc surtout les paramètres du modèle structural qui regroupent :

- le facteur d'échelle
- les facteurs d'agitation thermiques
- le taux d'occupation
- si nécessaire, le facteur de la fonction corrigeant l'orientation préférentielle

A l'issue de l'affinement du modèle structural, la validité de celui-ci est donnée, d'une part, par les facteurs de reliabilité et, d'autre part, par examen du diagramme calculé par rapport au diagramme

observé. Notamment, la courbe représentant la différence entre ces deux diagrammes permet de déceler les imperfections telles que la mauvaise évaluation du fond continu, de la forme des raies, de l'asymétrie, etc. Elle indique ainsi les corrections à apporter pour remédier à ces inéquations.

Les facteurs de reliabilité et la différence entre les diagrammes observé et calculé doivent être consultés tout au long des étapes de l'affinement afin de voir l'influence du (des) paramètres(s) libérés(s) sur l'ensemble.

Les facteurs d'accord peuvent donc être séparés en deux groupes :

Le premier comprend les facteurs purement de profil qui, d'ailleurs, sont à considérer pour l'ajustement de profil total ou "pattern matching". Les deux résidus les plus usités sont le facteur de profil R_p et le facteur de profil pondéré R_{wp} auxquels vient s'ajouter le résidu χ^2 (définis dans la thèse de N. Tancret).

Notons que χ^2 doit normalement converger vers des valeurs proches de 1 pour que les résultats de l'affinement soient considérés comme corrects. Cependant, l'ajustement n'est jamais parfait et des valeurs plus levées sont couramment observées.

Le second groupe contient les facteurs d'accord de structure R_{Bragg} et R_F , ils permettent d'évaluer la qualité du modèle structural considéré.

- [1] N. Tancret, Thèse de Doctorat, Lille 1995.
- [2] G. K. Wertheim, M.A. Butler, K. W. West et D. N. E. Buchanan, *Rev. Sci. Instrum.* **45**, (1974), 1369.
- [3] M. M. Hall Jr, V. G. Veeraghavan, H. Rubin et P. G. Winchell, *J. Appl. Crystallogr.* **10**, (1977), 66.

