

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
Faculté de génie
Département de génie chimique et biotechnologique

**NANOPOUDRES DE FERRITE DE NICKEL PRODUITES PAR
PLASMA INDUCTIF ET ANALYSE *IN SITU* DE LEUR
COMPORTEMENT THERMOCHIMIQUE**

Thèse de doctorat
Spécialité : génie chimique

Samuel Bastien

Jury :
Nadi Braidy (directeur)
Pierre Proulx
David Danovitch
Patrice Chartrand

Sherbrooke (Québec) Canada

Juillet 2017

Dédiée à Léo Christophe Co Bastien

Bienvenue! :)

RÉSUMÉ

Des nanoparticules de ferrite de nickel ont été produites par une technique de plasma inductif à jet de solution. En contrôlant le ratio Ni/(Ni+Fe) dans la solution de précurseurs, une grande gamme de nanoparticules monophasées de ferrite de nickel $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) peuvent être produites, ainsi que des nanoparticules multiphasées de $\text{NiFe}_2\text{O}_4 + (\text{Ni,Fe})\text{O}$. Des nanoparticules avec deux types de morphologie peuvent être obtenues dépendant de l'endroit où elles sont recueillies dans le réacteur : des octaèdres tronqués facettés, ayant une taille moyenne de 30 nm, ou un petit agglomérat de forme aléatoire, ayant une taille caractéristique de ~3-5 nm. Pour les nanoparticules multiphasées, il est démontré que la phase (Ni,Fe)O se dépose de façon sélective sur les facettes {110} et {111} de la ferrite de nickel, tout en laissant les facettes {100} exposées. En utilisant la même procédure, il est également possible de produire des nanocubes de NiO. Ces résultats démontrent la flexibilité des réacteurs à plasma inductif pour la production de nanoparticules mono ou multiphasées organisées avec un grand rendement. Des analyses de DRX *in situ* sur ces nanoparticules montrent que la réduction avec H_2 enlève l'excès d'oxygène de la maille spinelle, si présent initialement, suivi d'une réduction vers les alliages métalliques (Ni,Fe). Leur réoxydation subséquente avec CO_2 mène à un renversement partiel du processus de réduction par H_2 . Les expériences *in situ* ont été analysées avec un modèle cristallin qui lie le paramètre de maille d'un spinelle à sa déviation de sa stœchiométrie en oxygène (δ).

Mots clés: ferrite de nickel, plasma inductif, nanotechnologie, nanoparticules multiphasées, analyse *in situ*.

ABSTRACT

Nickel ferrite spinel nanoparticles were produced by the solution spray induction plasma technique. By controlling the Ni/(Ni+Fe) ratio in the precursor solution, a wide range of single-phased nickel ferrite $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) nanoparticles can be produced, along with multiphased $\text{NiFe}_2\text{O}_4 + (\text{Ni,Fe})\text{O}$ nanoparticles. Nanoparticles with two types of morphologies can be obtained depending on where they are collected in the reactor: faceted truncated octahedrons, with an average size of about 30 nm, or a small-sized random agglomerate, with a characteristic length of ~3-5 nm. For the multiphased nanoparticles, it is demonstrated that the (Ni,Fe)O phase selectively deposits on the {110} and {111} facets of nickel ferrite, while leaving its {100} facet exposed. Using the same procedure, it is also possible to produce nanocubes of NiO. These results show the flexibility of the induction plasma method for the production of organized single or multiphased nanoparticles with a high throughput. *In situ* XRD catalytic experiments on those nanoparticles show that reduction with H_2 will cause the removal of excess oxygen from the spinel lattice, if present initially, followed by a reduction to metallic (Ni,Fe) alloys. Their subsequent reoxidation with CO_2 leads to a partial reversal of the H_2 reduction process. *In situ* experiments were enhanced by the development of a crystallographic model that links the lattice parameter of a spinel to its deviation from oxygen stoichiometry (δ).

Keywords: nickel ferrite, induction plasma, nanotechnology, multiphased nanoparticles, *in situ* analysis.

REMERCIEMENTS

Premièrement, je voudrais remercier le professeur Nadi Braidy pour m'avoir donné la chance de faire ce doctorat en m'accueillant dans son laboratoire, pour son encadrement, son support, ses conseils et ses barbecues.

Des remerciements sont également dûs aux nombreuses personnes de l'Université de Sherbrooke que j'ai côtoyées et avec qui j'ai collaboré de manière plus ou moins directe lors de cette thèse : Romain Fernique, Frédérique Faivre, Louis-Simon Perrault, Imad Touahar, Jessica Nava, Nicolas Dumaresq, Jérôme Méneuveux, Clémence Fauteux-Lefebvre, Jasmin Blanchard, Ines Achouri, Émilien Darthout, Max Loszach, Benoit Legras, Philippe Venne, Céline Merhant, Juliette Deu, Gabriel Bélanger, Camille Mooney, Paul Bonnet, Marine Chambard, Baptiste Le Roux, Laurent Provençal, Stéphane Gutierrez, Kossi Béré, Carl St-Louis, Sonia Blais, Irène Kelsey, Charles Bertrand, Jocelyn Veilleux, François Gitzhofer, Nicolas Abatzoglou, Ryan Gosselin... et probablement d'autres que j'oublie. Votre support et votre aide, que ce soit directement ou parfois de façon très tangentielle, ont été cruciaux pour l'avancement des travaux de cette thèse.

Je tiens à remercier le Fonds de Recherche du Québec - Nature et Technologie (FRQNT) pour avoir financé en partie ce doctorat *via* l'attribution d'une bourse doctorale.

Merci beaucoup à Christian Ricolleau, Damien Alloyeau, Jaysen Nelayah et Guillaume Wang, du laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques de l'Université Paris 7 - Denis Diderot, pour m'avoir donné la chance de faire un stage de recherche parmi leur groupe. Ce stage a permis l'obtention des résultats de microscopie composant la majeure partie du chapitre 4. De plus, je voudrais remercier le réseau Plasma Québec et le FRQNT pour avoir financé ce stage.

Finalement, je remercie sincèrement toute ma famille et mes amis pour leur support moral qui a été, somme toute, crucial pour l'aboutissement d'un projet d'une si grande envergure.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE 1 - INTRODUCTION	1
CHAPITRE 2 - ÉTAT DE L'ART	5
2.1 La structure spinelle et la ferrite de nickel (NiFe ₂ O ₄).....	5
2.1.1 Cristallographie du spinelle	5
2.1.2 Spinelle non stœchiométrique	8
2.2 La catalyse avec spinelle	10
2.2.1 Pourquoi utiliser les spinelles pour la catalyse?	10
2.2.2 Désactivation d'un catalyseur de spinelle	14
2.2.3 Catalyse <i>opérando</i> / <i>in situ</i>	15
2.3 Synthèse de nanopoudres par plasma inductif	16
2.3.1 Principes fondamentaux de la synthèse par plasma inductif	16
2.3.2 Les avantages de la synthèse par plasma inductif	17
2.3.3 État présent de la synthèse de nanoparticules par plasma inductif.....	20
2.4 Techniques de caractérisation de nanoparticules	25
2.4.1 La diffraction des rayons-X (DRX).....	25
2.4.2 La microscopie électronique en transmission.....	27
2.5 Méthodologie	28
CHAPITRE 3 - SYNTHÈSE DE LA FERRITE DE NICKEL	31
3.1 Abstract	34
3.2 Introduction	34
3.3 Materials and methods	37
3.3.1 Synthesis of nanopowders	37
3.3.2 Characterisation of nanopowders	38
3.4 Results	39
3.5 Discussion	43
3.6 Conclusion.....	47
CHAPITRE 4 - CARACTÉRISATION PAR TEM DE LA FERRITE DE NICKEL	49
4.1 Abstract	52
4.2 Introduction	52
4.3 Materials and methods	53
4.3.1 Nanopowder synthesis.....	53
4.3.2 Nanopowder characterization.....	54
4.4 Results	55

4.5	Discussion.....	62
4.6	Conclusion	67
4.7	Supplementary Information	67
	4.7.1 Detailed TEM Methodology	67
	4.7.2 Additional XRD data.....	70
	CHAPITRE 5 - DRX <i>IN SITU</i> DE LA FERRITE DE NICKEL	73
5.1	Abstract.....	76
5.2	Introduction.....	76
5.3	Materials and Methods.....	79
	5.3.1 Nickel ferrite nanoparticle synthesis	79
	5.3.2 Characterization of nanoparticles at room temperature	79
	5.3.3 <i>In situ</i> XRD characterization of nanoparticles	80
5.4	Semi-empirical model of $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$ spinel.....	81
5.5	Results.....	86
	5.5.1 Characterization of samples at room temperature.....	86
	5.5.2 High temperature reduction and oxidation of nickel ferrites	88
5.6	Discussion.....	94
5.7	Conclusion	98
5.8	Supplementary Information	100
	5.8.1 Parameter estimation for the crystal model of $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$	100
	5.8.2 Additional data	105
	CHAPITRE 6 - CONCLUSION.....	107
	RÉFÉRENCES	110

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1: Diagramme d'une unité d'une cellule conventionnelle d'un spinelle cubique.....	6
Figure 2.2: Diagramme de phase pseudo-binaire du Fe_2O_3 -NiO sous air.....	8
Figure 2.3: Valeurs possibles de x et δ pour le spinelle $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$	10
Figure 2.4: Diagramme simplifié d'une torche pour la génération d'un plasma inductif.....	18
Figure 2.5: Profil thermique et d'écoulement calculé par simulation mathématique d'un plasma d'argon	21
Figure 2.6: Images TEM de haute résolution de nanoparticules de TiO_2 synthétisées dans un plasma Ar- O_2	22
Figure 2.7: Images TEM de haute résolution de ferrites ayant des morphologies variées	24
Figure 3.1: Fe_2O_3 -NiO phase diagram.....	35
Figure 3.2: Reaction chamber schematic	37
Figure 3.3: Ni/(Ni+Fe) ratio in synthesized nanopowders vs precursor solution	40
Figure 3.4: Rietveld refinement of sample 1, 4 and 5	40
Figure 3.5: TEM micrograph of synthesized nanopowders	41
Figure 3.6: Particle size distribution of selected samples	43
Figure 3.7: Compared SAED pattern of sample 4F and 5M.....	44
Figure 4.1: Rietveld refinement for sample NF0.40	56
Figure 4.2: Sobel-filtered STEM-HAADF of selected samples.....	57
Figure 4.3: HREM crystallography and STEM-EELS of sample NF0.50.....	58
Figure 4.4: In-depth HREM and EELS analysis of sample NF0.50	59
Figure 4.5: HREM and EELS analysis of sample NF0.75	61
Figure 4.6: HREM and EFTEM analysis of sample NF0.75	62
Figure 4.7: HREM analysis of sample NF1.0	63
Figure 4.8: Rietveld analysis of remaining samples.....	70
Figure 4.9: Fe_2O_3 -NiO phase diagram in air	71
Figure 5.1: Mössbauer spectra of various samples	88
Figure 5.2: Example of <i>in situ</i> XRD data and Rietveld refinement fit	89
Figure 5.3: Phase evolution during <i>in situ</i> XRD experiments.....	90
Figure 5.4: Evolution of spinel a_0 during <i>in situ</i> XRD experiments	91
Figure 5.5: Evolution of (Ni,Fe) FCC and BCC a_0 during <i>in situ</i> XRD experiments	92
Figure 5.6: Schematic of phase changes during <i>in situ</i> XRD experiments	95
Figure 5.7: Thermodynamic simulation of H_2 reduction of NiFe_2O_4	97
Figure 5.8: Difference between calculated and reference lattice parameters of spinels	104
Figure 5.9: STEM-EELS analysis of NF0.08 and NF0.17 samples.....	105
Figure 5.10: <i>in situ</i> XRD data for all samples	106
Figure 5.11: Thermodynamic simulation of H_2 reduction of $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	106

LISTE DES TABLEAUX

Table 2.1: Des exemples de réactions catalytiques utilisant des ferrospinelles	12
Table 3.1: Metal concentration in plasma precursor solution	38
Table 3.2: Calculated Rietveld parameter of all samples	41
Table 3.3: Measured average particle size for all samples	42
Table 4.1: Observed phases and their lattice parameters obtained with Rietveld refinement	56
Table 4.2: Energy windows used for EFTEM analysis	68
Table 4.3: Complete calculated Rietveld parameters	71
Table 5.1: Rietveld refinement data	87
Table 5.2: Calculated Mössbauer parameters of various samples	88
Table 5.3: Estimated properties of spinel phase during H ₂ -reduction	95
Table 5.4: Reference cation-oxygen distances	100
Table 5.5: Inversion parameter of Ni ²⁺ in Ni _x Fe _{3-x} O ₄	101
Table 5.6: Inversion parameter of Fe ²⁺ in Ni _x Fe _{3-x} O ₄	101
Table 5.7: Calculated and reference lattice parameter for standard spinels	102
Table 5.8: Measured chemical composition and a ₀ of spinels	103
Table 5.9: Rate of change of the cation-oxygen distance with respect to vacancies	104
Table 5.10: Rate of change of the cation-oxygen distance with respect to temperature	105

CHAPITRE 1 - INTRODUCTION

Dans le présent contexte du réchauffement climatique, de la baisse des réserves de pétrole et de l'émergence de sources d'énergie alternatives, il y a un besoin croissant pour le développement de procédés chimiques novateurs et efficaces afin de relever les défis industriels tels que la neutralisation de polluants, la production de carburant (avec des méthodes comme le procédé Fischer-Tropsch) ou le développement de sources d'énergie portatives (telles que les piles à combustibles à oxyde solide, SOFC). À la pointe de l'innovation dans ces procédés se trouve le développement de catalyseurs qui opèrent par des mécanismes réactionnels novateurs, sont plus efficaces, ont une meilleure sélectivité, ont un coût moindre et/ou ont une durée de vie prolongée, ce qui aura donc pour effet d'augmenter la viabilité du procédé pour lesquels ils sont utilisés.

Un catalyseur diminue l'énergie d'activation de la réaction qui est catalysée, avec le bénéfice net d'accroître sa vitesse de réaction. En catalyse hétérogène, un des aspects les plus importants à considérer est l'interaction des réactants avec les sites actifs du catalyseur. Dans le vaste domaine des catalyseurs d'oxydes métalliques, une sous-classe intéressante est le spinelle (AB_2O_4 , où A et B sont des cations métalliques) : sa structure cristalline possède deux types de sites pour les cations (les sites tétraédral et octaédral). La structure du spinelle possède plusieurs degrés de liberté avec lesquels elle peut atteindre l'équilibre [1], ce qui permet un grand nombre de paramètres d'être ajustés pour la conception d'un catalyseur de spinelle avec des propriétés catalytiques utiles [2, 3].

La recherche sur la catalyse utilise traditionnellement des outils de spectroscopie pour sonder le catalyseur et analyser ses propriétés avant et après la réaction. La catalyse *in situ* est une approche émergente où des outils et des méthodes sont développés qui permettent au chercheur de sonder le catalyseur *pendant* la réaction catalytique en utilisant les mêmes outils de spectroscopie utilisés en recherche sur la catalyse traditionnelle [4, 5]. Ces outils ont le bénéfice additionnel de permettre l'analyse des changements se déroulant dans le catalyseur durant la réaction, et donc d'améliorer la compréhension du mécanisme de réaction et de désactivation du catalyseur.

La ferrite de nickel (NiFe_2O_4) est un type spécifique de spinelle qui a été étudié pour ses propriétés intéressantes, entre autre pour son potentiel catalytique; certains auteurs ayant comparé plusieurs types de spinelles sous des conditions de réactions similaires ont trouvé que la ferrite de nickel a généralement une activité catalytique plus élevée [3, 6–9]. Par contre, la majeure partie des travaux de recherche explorant la catalyse avec un spinelle se concentrent sur l'optimisation de l'activité du catalyseur; peu se penchent sur l'analyse *in situ* de catalyseur de spinelle afin de mieux comprendre le mécanisme de réaction ou les mécanismes de désactivation du catalyseur. Pourtant, avoir une bonne compréhension de ces mécanismes est crucial afin de choisir des conditions d'opération optimales pour le résultat désiré.

La nanotechnologie est un chemin d'exploration offrant de nombreux avantages pour le développement de catalyseurs novateurs. Entre autres, les nanoparticules ont de très grands ratios surface sur volume, et donc une grande concentration de sites actifs par unité de poids de catalyseur. Les sites actifs ont une plus grande probabilité d'être des sites actifs spéciaux (tels que les arrêtes, interfaces, sommets, coins, etc.) ayant des propriétés uniques. De plus, si un support catalytique est nécessaire pour la réaction, il est plus facile d'avoir un contact intime entre un catalyseur nanométrique et le support, facilitant l'interaction entre les deux phases.

Il existe une multitude de techniques disponibles pour la synthèse de nanoparticules, chacune ayant son lot d'avantages et d'inconvénients. Une de ces techniques est la synthèse par plasma inductif, qui a comme principaux attraits une grande capacité de production et un potentiel de mise à l'échelle, ce qui devient particulièrement intéressant lorsqu'on considère une production à l'échelle industrielle. Le plasma inductif est une technique de synthèse en une seule étape qui est habituellement utilisée pour la synthèse de nanoparticules monophasées. Par contre, au meilleur de nos connaissances, la technique n'a jamais été utilisée pour la synthèse de nanoparticules multiphasées et nano-architecturées. De plus, il y a peu de recherches se concentrant sur la synthèse de nanoparticules de ferrite de nickel par plasma inductif, et ce qui a été fait se concentre seulement sur les ferrites de nickel stœchiométriques (NiFe_2O_4). Pourtant, selon le diagramme de phase pseudo-binaire du Ni-Fe-O [10], les ferrites de nickel peuvent être synthétisés selon une vaste plage de composition chimique ($\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 1$), pourvu qu'une phase de haute température puisse être stabilisée, ce qui est une des possibilités offertes par les méthodes plasma. De plus, pour un ratio de $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Fe}) > 0.33$, le diagramme de phase prédit la coexistence de deux phases distinctes, soit la ferrite de nickel

(NiFe_2O_4) et un monoxyde (Ni,FeO), ouvrant la porte à la synthèse de nanoparticules multi-phasées.

Le but du présent projet de doctorat est d'approfondir notre niveau de connaissances sur les ferrites de nickel quant à leur synthèse par plasma inductif, leur caractérisation et leur comportement lors de réactions de réduction et d'oxydation. Ce projet de doctorat est donc subdivisé en trois objectifs de recherche :

1. Investiguer la synthèse par plasma inductif de nanopoudres de ferrites de nickel sur toute la gamme de concentration du diagramme de phase Ni-Fe-O;
2. Caractériser de façon extensive ces nanopoudres pour mieux comprendre leurs propriétés (composition chimique, phases présentes, morphologie, agencement des phases, etc.), et ainsi mieux comprendre le mécanisme de synthèse des nanoparticules dans le réacteur plasma et l'effet du ratio nickel sur fer sur les propriétés des nanopoudres synthétisées;
3. Analyser ces nanopoudres lors de réactions de réduction et d'oxydation par DRX *in situ* afin de mieux comprendre leur comportement thermochimique lors de ces réactions.

Dans cette thèse, nous démontrons qu'il est possible de synthétiser des nanopoudres de spinelle $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) stables et métastables de façon contrôlée en utilisant un plasma inductif, et que l'addition de nickel au-delà de $x = 1$ mène à la formation d'une phase secondaire de (Ni,FeO). Nous démontrons également que ces nanopoudres peuvent avoir soit une morphologie d'octaèdres tronqués ou une morphologie d'agglomérat aléatoire de petite taille ($\sim 3\text{-}5$ nm), selon l'endroit où elles sont recueillies dans le réacteur plasma. De plus, la phase secondaire de (Ni,FeO) se dépose sélectivement sur les facettes $\{110\}$ et $\{111\}$ du NiFe_2O_4 , tout en évitant les facettes $\{100\}$. De ces résultats, nous démontrons donc pour la première fois la synthèse contrôlée de nanoparticules nano-architecturées avec un réacteur à plasma inductif. Nous avons également développé un modèle cristallographique qui lie mathématiquement le paramètre de maille d'un spinelle $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$ à sa composition chimique (x) et à son degré de non-stœchiométrie en oxygène (δ). À partir de ce modèle et d'analyses de DRX *in situ* sur ces nanoparticules, nous démontrons que la réduction de ferrite de nickel par l'hydrogène va induire une transition d'un spinelle de type γ à un spinelle régulier, qui sera ensuite suivi d'une réduction vers des phases (Ni,Fe) cubique à faces centrées (en anglais, face-center cubic, FCC) et/ou cubique centré (en anglais, body-center cubic, BCC). Finalement, nous démontrons

qu'une réoxydation subséquente de ces nanoparticules par le dioxyde de carbone rend le processus en grande partie réversible.

Cette thèse de doctorat est une thèse par articles. Le chapitre 2 est une revue de la littérature pour cette thèse, où nous couvrons la cristallographie de la structure spinelle et les spinelles non-stœchiométriques, la catalyse avec les spinelles, la synthèse de nanopoudres par plasma inductif, de même que les techniques de diffraction des rayons-X et de microscopie électronique en transmission. Au chapitre 3, nous synthétisons des nanopoudres de ferrite de nickel ($\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) en utilisant un plasma inductif et nous caractérisons ces nanopoudres. Au chapitre 4 nous utilisons la microscopie électronique en transmission de haute résolution pour caractériser de façon plus poussée les nanopoudres produites au chapitre 3 afin de comprendre leurs propriétés au niveau du nanomètre. Au chapitre 5 nous faisons des analyses de DRX *in situ* de ces nanopoudres de ferrite de nickel dans des réactions de réduction et d'oxydation afin de mieux comprendre leur comportement thermochimique lors de la réaction, et donc mieux comprendre le mécanisme de réaction sous-jacent.

CHAPITRE 2 - ÉTAT DE L'ART

2.1 La structure spinelle et la ferrite de nickel (NiFe_2O_4)

2.1.1 Cristallographie du spinelle

Le spinelle est une structure cristalline avec la formule chimique MN_2X_4 , où M et N sont des cations et X est un anion (O, S, Se, Te) [1]. Selon sa formule chimique et cristallographique, les propriétés et les applications d'un spinelle peuvent être très variées. Par exemple, plusieurs ferro-spinelles ont des propriétés magnétiques qui les rendent utiles dans l'industrie électronique; plusieurs oxydes de spinelle de transition sont des catalyseurs importants dans des réactions chimiques [11]; CuRh_2Se_4 est un supraconducteur connu [12]; et plusieurs autres. La discussion qui suit est centrée sur la cristallographie de spinelle oxydé (MN_2O_4), et est basée sur l'article de revue par Sickafus *et al.* [1].

Une unité de spinelle (Figure 2.1) est composée de 56 atomes, dont 32 qui sont des anions (oxygène) et les 24 restants des cations (habituellement des métaux). L'unité typique d'un spinelle a une configuration cubique face centrée, avec le groupe d'espace $\text{Fd}3\text{m}$. La structure spinelle a deux types de sites qui peuvent être occupés par les cations, habituellement nommés sites A et B. Il y a 96 interstices disponibles entre les atomes d'oxygène où les cations peuvent être placés, mais seulement une fraction de ceux-ci sont occupés. Les sites A sont occupés par des cations avec une coordination tétraédrique, pour laquelle il y a 64 interstices disponibles, mais seulement 8 étant occupés par un cation. Les sites B, par contre, sont occupés par des cations avec une coordination octaédrique, pour laquelle il y a un total de 32 interstices disponibles, dont 16 qui sont occupés par un cation.

Une unité de spinelle peut être divisée en 8 octants sous-réseaux anioniques (Figure 2.1), chacun ayant un arrangement spatial de type *pseudo-cubic closed packed*. La cellule conventionnelle de spinelle a la longueur de deux de ces sous-réseaux, ce qui explique le paramètre de maille relativement élevé d'un spinelle (~ 0.8 à 0.9 nm).

Étant donné le principe de neutralité des charges, il est impossible pour un spinelle d'être composé d'un seul type de cation qui occupe tous les sites A et B; à la place, le spinelle doit être composé d'au moins deux types d'atomes qui ont des états d'oxydation différents. Les ca-

tions d'un spinelle peuvent avoir des états d'oxydation de soit 3+/2+, 4+/2+ ou 6+/1+, tel que le Fe_3O_4 ($\text{Fe}_2^{3+}\text{Fe}^{2+}\text{O}_4^{2-}$) et le TiMg_2O_4 ($\text{Ti}^{4+}\text{Mg}_2^{2+}\text{O}_4^{2-}$). Il est également possible d'avoir plus de deux types de cations différents dans le spinelle (ex: $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$), de tel cas devant être balancés pour avoir une charge nette globale de 0.

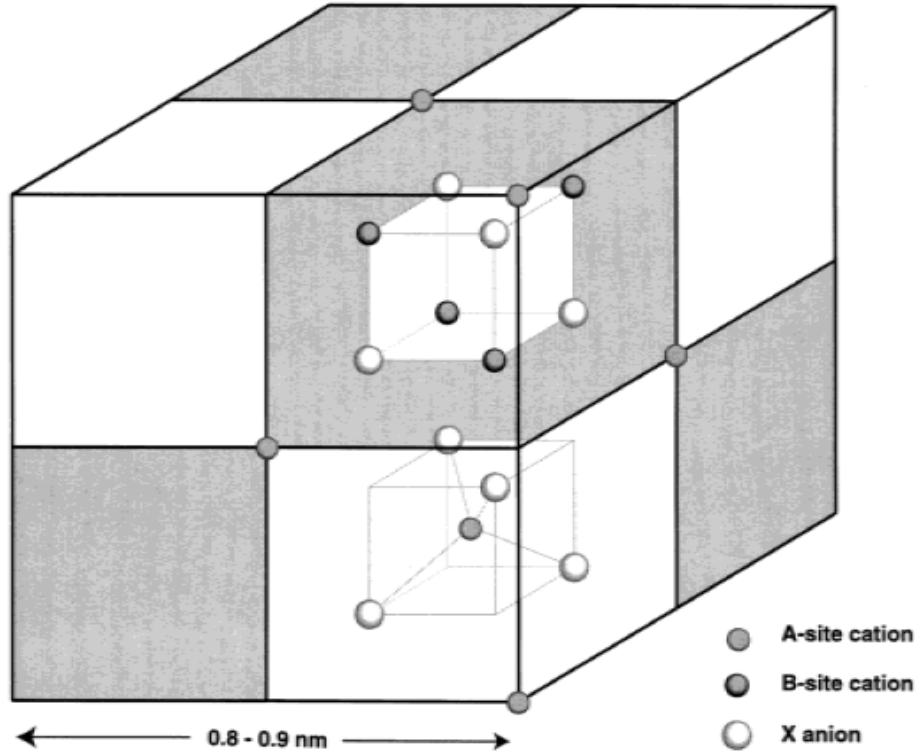
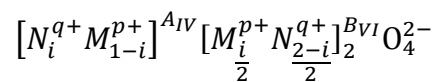


Figure 2.1: Diagramme d'une unité d'une cellule conventionnelle d'un spinelle cubique, montrant les sites A tétraédriques et les sites B octaédriques. Figure tirée de Sickafus *et al.* [1].

La distribution des différents cations sur les sites A et B peut varier selon le type de cation. Pour un spinelle dit normal, l'ion en majorité (l'ion trivalent pour les spinelles 3+/2+) se retrouve sur le site B, tandis que l'ion en minorité (l'ion divalent pour les spinelles 3+/2+) se retrouve sur le site A. Pareillement, un spinelle dit inverse voit tous ses sites A occupés par l'ion en majorité, tandis que ses sites B sont occupés en proportion égale d'ions en majorité et en minorité. Habituellement, la répartition des cations dans la structure spinelle se situe entre celle d'un spinelle normal et inverse. La formule générale d'un spinelle à deux cations avec une composition MN_2O_4 peut être écrite ainsi :



où $p +$ et $q +$ sont les états d'oxydation des ions M et N, respectivement, A_{IV} et B_{VI} sont les sites tétraédriques et octaédriques, respectivement, et i est le degré d'inversion. Pour un spinelle normal, $i = 0$, pour un spinelle inverse, $i = 1$, et pour une distribution aléatoire des cations sur les sites A et B, $i = 2/3$.

La structure spinelle a trois degrés de liberté qui lui permettent d'atteindre l'équilibre : le degré d'inversion i , la déviation de la position des atomes d'oxygène par rapport à leur position idéale (u), et le paramètre de maille (a_0). Les valeurs de a_0 et u dépendent de la nature des cations dans le spinelle. Par contre, le paramètre d'inversion i varie selon une série de facteurs plus complexes, incluant l'historique thermique du spinelle : un recuit permet aux cations de diffuser plus facilement, ce qui leur permet de se réorganiser de façon aléatoire. Pour une discussion plus détaillée des facteurs affectant le paramètre d'inversion, consultez [1].

Pour cette thèse, la ferrite de nickel réfère au spinelle avec la structure $Ni_xFe_{3-x}O_4$, bien que l'on réfère habituellement au cas où $x = 1$ ($NiFe_2O_4$). La ferrite de nickel est généralement considérée comme un spinelle inverse, étant donné la grande affinité du nickel pour le site B. L'équilibre de phase du système Ni-Fe-O a déjà été étudiée de manière exhaustive par Rhamdhani et Hayes (Figure 2.2) [10], qui ont démontré que le $NiFe_2O_4$ est le seul spinelle thermodynamiquement stable à température ambiante, tandis que la gamme $0 \leq x \leq 1$ est stable à températures plus élevées ($\sim 1400^\circ C$). Des valeurs de $x > 1$ ne sont pas possibles pour la ferrite de nickel, étant donné qu'un tel cas demanderait d'avoir du nickel ayant un état d'oxydation plus grand que 2. C'est pourquoi une composition chimique globale de $Ni/(Ni+Fe) > 0.33$ force le nickel excédentaire à former plutôt la phase du monoxyde $(Ni,Fe)O$. La ferrite de nickel a été étudiée pour plusieurs raisons, incluant son potentiel catalytique [13, 14], ses propriétés magnétiques [15, 16] et son utilité en tant que détecteur pour des hydrocarbures [17].

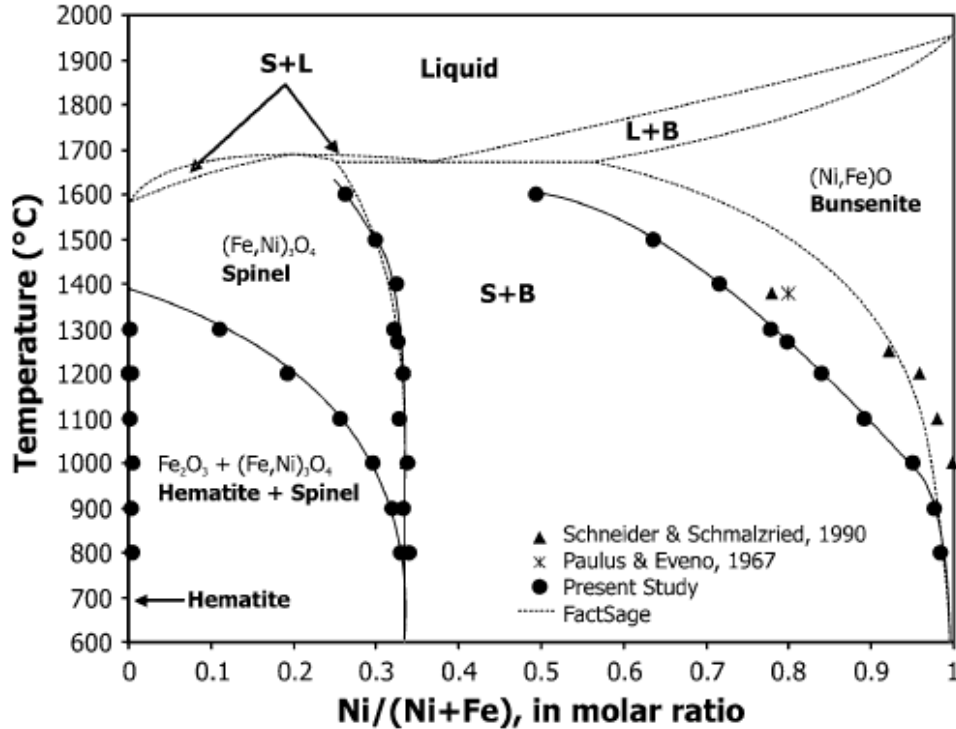


Figure 2.2: Diagramme de phase pseudo-binaire du Fe_2O_3 -NiO sous air. Les triangles, étoiles et cercles représentent des données expérimentales, tandis que les traits en pointillés sont calculés par FactSage [18]. La nomenclature $(Fe,Ni)_3O_4$ de la figure est équivalente à celle de $Ni_xFe_{3-x}O_4$ utilisée dans le texte ci-dessus. Le cas de $x = 0$ représente un ratio $Ni/(Ni+Fe)$ de 0, tandis que $x = 1$ représente un ratio de 0.33. Figure tirée de Rhamdhani *et al.* [10].

2.1.2 Spinelles non stœchiométriques

La discussion précédente est valide pour les spinelles stœchiométriques, définis comme étant des spinelles avec un ratio de 3 cations pour 4 atomes d'oxygène. Des spinelles non stœchiométriques existent ($MN_2O_{4-\delta}$) : dans ce cas, des lacunes sont présentes soit sur les sites cationiques ($\delta < 0$) ou sur le site oxygène ($\delta > 0$). Un des exemples le plus courant de spinelle non stœchiométrique est la maghémite (γ - Fe_2O_3 , ou $Fe_{2,67}O_4/Fe_3O_{4,5}$), qui est un spinelle où 1/6 des sites B sont des lacunes. Le chapitre 5.4 offre une discussion plus détaillée sur la cristallographie de spinelle non stœchiométrique pour le cas spécifique de la ferrite de nickel ($Ni_xFe_{3-x}O_{4-\delta}$), qui peut ensuite être généralisée pour les autres spinelles. Nous y démontrons entre autre que la ferrite de nickel $Ni_xFe_{3-x}O_{4-\delta}$ a la formule chimique générale suivante :

$$\left[\text{Ni}_{x(1-i)}^{2+} \text{Fe}_{(1-x+2\delta)(1-j)}^{2+} \text{Fe}_{2\delta(j-1)+x(i-j)+j}^{3+} \right]^{A_{IV}} \left[\text{Ni}_{\frac{2x}{2}}^{2+} \text{Fe}_{\frac{j(1-x+2\delta)}{2}}^{2+} \text{Fe}_{\frac{2+x(j-i)-j(1+2\delta)}{2}}^{3+} \right]_2^{B_{VI}} \text{O}_{4-\delta}^{2-} \quad (\delta \geq 0)$$

$$\left[\text{Ni}_{\frac{4x}{4-\delta}(1-i)}^{2+} \text{Fe}_{\frac{4(1-x+2\delta)}{4-\delta}(1-j)}^{2+} \text{Fe}_{\frac{\delta(8j-9)+4x(i-j)+4j}{4-\delta}}^{3+} \right]^{A_{IV}} \left[\text{Ni}_{\frac{2xi}{4-\delta}}^{2+} \text{Fe}_{\frac{2j(1-x+2\delta)}{4-\delta}}^{2+} \square_{\frac{-3\delta}{2(4-\delta)}}^0 \text{Fe}_{\frac{8+\delta+4x(j-i)-4j(1+2\delta)}{2(4-\delta)}}^{3+} \right]_2^{B_{VI}} \text{O}_4^{2-} \quad (\delta < 0)$$

où x et δ sont les compositions chimiques du spinelle, i et j sont les degrés d'inversion du Ni^{2+} et Fe^{2+} , respectivement, et \square est une lacune sur le site octaédrique. Les ferrites (les spinelles contenant du fer) sont particulièrement intéressantes pour l'étude de spinelles non stœchiométriques à cause de la transition facile entre Fe^{2+} et Fe^{3+} , ce qui théoriquement permet à une grande gamme de δ d'exister.

Les spinelles non stœchiométriques peuvent être créés par l'oxydation ou la réduction de spinelle stœchiométrique. Par exemple, lorsqu'un débit d'hydrogène à 290°C est appliqué pendant 4h sur du Fe_3O_4 , celui-ci va réduire à $\text{Fe}_3\text{O}_{3.84}$ [19], tandis que l'oxydation de nanopoudres de Fe_3O_4 sous air entre 200 et 300°C va créer de la maghémite [20]. Ces spinelles sont métastables, ce qui explique pourquoi ils ne sont pas présents dans des diagrammes de phase expérimentaux [10] ou prédits par des logiciels de simulation thermodynamique tel que FactSage [18] (à la Figure 2.2, la phase de Fe_2O_3 prédite dans le diagramme de phase est de l'hématite, donc $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, qui n'est pas un spinelle). La déviation de la stœchiométrie crée la force motrice nécessaire pour que la structure retourne à un état stœchiométrique. Dans le cas de spinelles déficitaires en oxygène ($\delta > 0$), l'exposition à l'air à température ambiante pendant quelques minutes est suffisante pour éliminer ces lacunes, tandis qu'un échantillon similaire sous N_2 est stable pour plusieurs heures [19]. Des spinelles en excès d'oxygène ($\delta < 0$) ne vont pas spontanément réduire à conditions ambiantes (puisque'ils sont exposés à l'oxygène), ce qui explique pourquoi des minéraux métastables, tels que la maghémite, sont plus communément trouvés. Il a été démontré [21] que l'exposition de spinelles en excès d'oxygène à un agent réducteur cause sa réduction en deux étapes : (1) transformation en des spinelles stœchiométriques, et (2) en des spinelles déficitaires en oxygène.

Considérant que des valeurs positives de δ signifient qu'il y a des lacunes dans le sous-réseau de l'oxygène du spinelle, il devrait y avoir une valeur maximale δ_{\max} au-delà de laquelle la structure spinelle est instable et se transformera plutôt en d'autres phases moins riches en oxygène (tels que des monoxydes ou des alliages métalliques). La valeur de δ_{\max} varie selon les cations présents dans le spinelle : $\delta_{\max} = 0.06$ et 0.15 ont été rapportés pour des ferrites de

zinc et de manganèse [22], respectivement, tandis que des valeurs de 0.27 [23] et 0.58 [7] ont été rapportées pour la ferrite de nickel. De manière similaire, il devrait également y avoir une valeur minimale δ_{\min} où trop de lacunes cationiques rendent la structure du spinelle instable. Par contre, dans le cas de ferrites, δ_{\min} est habituellement la valeur où tous les atomes de fer sont en état d'oxydation +3 (tel que $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, où $\delta = -0.5$), plutôt que d'être contraint par la stabilité de la structure spinelle. Une oxydation subséquente après δ_{\min} n'est habituellement pas possible, étant donné qu'il n'y a pas de cations qui peuvent changer à un état d'oxydation plus élevé. Ainsi, il n'y a pas de changement de phase vers une phase plus riche en oxygène, puisqu'une telle phase n'existe habituellement pas. Un résumé de ces observations se retrouve à la Figure 2.3.

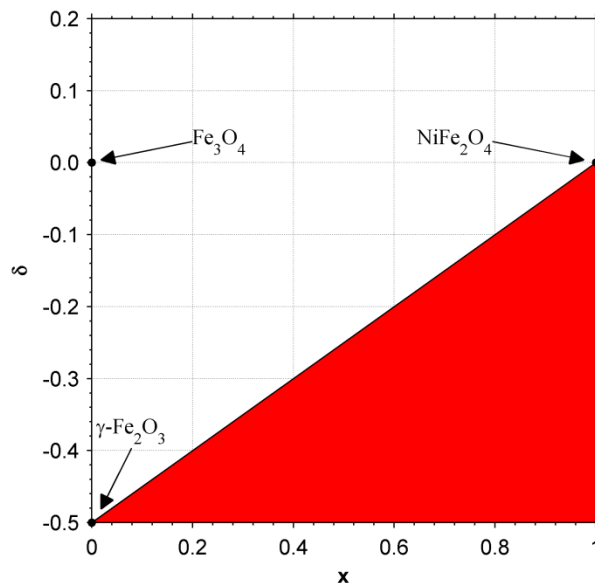


Figure 2.3: Diagramme représentant les valeurs possibles de x et de δ pour la ferrite de nickel $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$. La zone en rouge représente des combinaisons interdites de x et δ , et délimite donc les valeurs minimales possible pour δ . Étant donné que les valeurs maximales pour δ ne sont pas connues de façon exactes, elles ne sont pas inscrites à la figure.

2.2 La catalyse avec spinelle

2.2.1 Pourquoi utiliser les spinelles pour la catalyse?

Dans son article de revue décrivant les principes fondamentaux de la catalyse hétérogène d'oxydation, Grasselli souligne sept principes de base qui dictent l'efficacité et la sélectivité d'un catalyseur [24] :

1. La maille cristalline du catalyseur doit contenir de l'oxygène qui peut être utilisé comme source d'oxygène afin d'oxyder le composé désiré;
2. Le lien métal-oxygène doit être de force intermédiaire. Si le lien est trop fort, il n'y aura aucune réaction; si le lien est trop faible, il y aura suroxydation du réactant et la réaction ne sera pas sélective;
3. La structure cristalline du catalyseur doit contenir de l'oxygène, tout en étant capable d'accueillir des lacunes anioniques et rester stable. La structure doit également être capable de transférer des électrons, et permettre la diffusion de lacunes et d'oxygène de la maille;
4. Le catalyseur doit être capable d'être oxydé par l'oxygène afin de restaurer l'oxygène qui sera perdu lors de la réaction;
5. Les sites actifs du catalyseur doivent être multifonctionnels et multi-métalliques afin qu'ils puissent jouer plusieurs fonctions lors du cycle catalytique (tel que la chimisorption des substrats, l'insertion de l'oxygène sur le substrat, etc.);
6. Les sites actifs de l'oxygène du catalyseur doivent être assez isolés afin de prévenir la suroxydation du produit (vers le CO/CO₂ et H₂O, par exemple), mais doivent être assez rapprochés afin qu'il y ait une quantité suffisante d'oxygène pour parvenir à la stœchiométrie de la réaction désirée;
7. Lorsque les fonctions catalytiques importantes ne peuvent pas être effectuées par une seule phase du catalyseur, mais plutôt par plusieurs phases, il est important que ces phases coopèrent de manière efficace. Une bonne coopération des phases inclut un contact intime entre celles-ci pour permettre leur coopération à l'échelle atomique, et où deux de leurs plans cristallins sont similaires pour permettre la formation d'une interface cohérente.

Tous ces principes (sauf le dernier) décrivent de manière adéquate la structure cristalline du spinelle, tel que démontré dans la section 2.1 : c'est une des raisons pour laquelle la structure du spinelle est un candidat intéressant en recherche en catalyse. Plusieurs types de spinelles ont été étudiés dans un grand nombre de réactions chimiques : le Table 2.1 est une liste non-exhaustive de certaines réactions catalysées par des spinelles de type ferrite qui sont rapportés dans la littérature. Les spinelles peuvent être synthétisés avec une grande variété de cations, ce qui implique que le lien métal-oxygène (principe 2) peut être ajusté pour une réaction particulière.

Table 2.1: Exemples de réactions catalytiques utilisant des ferrospinelles

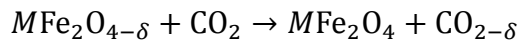
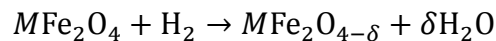
Réaction	Catalyseur utilisé	Conditions de réactions	Réf.
Méthanation du CO ₂	Ni _{0,39} Fe _{2,61} O ₄ réduit par H ₂	T=300°C, H ₂ et CO ₂ au ratio 4:1	[23, 27]
Méthanation du CO ₂	Ferrites de Co(II) et Ni(II) réduit par H ₂	T=200°C, atmosphère de H ₂ et CO ₂	[28]
Réduction du CO ₂ au C	Ferrites de Ni(II) réduit par H ₂	T=300°C, atmosphère de CO ₂	[22, 29]
Réduction du CO ₂ au CO	Fe ₃ O _{3,84}	T=290°C, atmosphère de CO ₂	[19]
Réduction du CO ₂ au CO	CuFe ₂ O ₄ et NiFe ₂ O ₄ réduit par H ₂	Réduction et oxydation <i>in situ</i> dans un ATG jusqu'à 800°C, atmosphère H ₂ /CO ₂	[26]
Réduction du CO ₂	Mn _x Zn _{1-x} Fe ₂ O ₄ et Mn _x Ni _{1-x} Fe ₂ O ₄ réduit par H ₂	T=300°C, débit continue CO ₂	[30]
Réduction du CO ₂	NiFe ₂ O ₄ dopé avec Cr ³⁺	T=310°C, réduction cyclique avec H ₂ et oxydation avec CO ₂	[31]
Réduction du CO ₂	Ni _x Zn _{1-x} Fe ₂ O ₄ réduit par H ₂	T=300°C, gaz 10% CO ₂ dans N ₂	[32]
Réduction du CO ₂	CoFe ₂ O ₄ , NiFe ₂ O ₄ et ZnFe ₂ O ₄ réduit par H ₂	T=300°C, gaz CO ₂ (10% dans He)	[7]
Oxydation du CO au CO ₂	Cu _x Mn _{1-x} Fe ₂ O ₄	T=400°C, atmosphère CO, O ₂ et N ₂	[33]
Décomposition thermique du H ₂ O	Ni _x Fe _{3-x} O ₄	T=1100 à 1500°C	[6]
Décomposition thermique du H ₂ O	Fe ₃ O ₄	Température minimum de 2100 K	[34]
Décomposition thermique du H ₂ O	NiFe ₂ O ₄ supporté sur ZrO ₂	Procédé en deux étapes à 1400 et 1000°C	[35]
<i>Water-gas shift</i>	Fe ₃ O ₄ dopé avec Cr, Ni, Zn, Mn, Co, Cu et Ce	T=350 à 550°C, atmosphère de vapeur et CO	[8]
Gasification du charbon et réduction du CO ₂ au CO	Ferrospinelle avec précurseurs Fe, Co, Mg, Zn, Cd, Mn, Ni et In	T=800 à 900°C, atmosphère N ₂ ou CO ₂	[3]
Reformage à vapeur du méthane	CuFe ₂ O ₄ et NiFe ₂ O ₄	T=800°C, réduction séquentielle par CH ₄ , ensuite oxydation par H ₂ O	[2]
Reformage à vapeur du méthane	NiFe ₂ O ₄	T=800°C, atmosphère CH ₄ , H ₂ O et Ar	[14]
Couplage oxydatif du méthane	Fe ₃ O ₄ , MnFe ₂ O ₄ , ZnFe ₂ O ₄	T=900°C, atmosphère CH ₄ et H ₂ O	[36]
Couplage oxydatif du méthane	ZnFe _{2-x} Nd _x O ₄	T=500 à 850°C, 41.6% CH ₄ et 8.4% O ₂ dans Ar	[37]

Les principes 1 et 4, pris ensemble, sont la base de ce que la littérature appelle le mécanisme de Mars-van Krevelen, du nom des deux auteurs qui l'ont découvert en 1954. Dans leur article, les auteurs analysent l'oxydation du benzène, toluène, naphthalène et de l'anthracène par l'oxyde de vanadium (V₂O₅) [25] et décrivent la réaction catalytique par un procédé en deux étapes :

Composé aromatique + catalyseur oxydé → produits d'oxydation + catalyseur réduit

Catalyseur réduit + oxygène → catalyseur oxydé

Ce mécanisme de réaction catalytique peut être généralisé pour la plupart des produits de réactions qui peuvent être oxydés [24]. Dans leur papier, Mars et van Krevelen montrent que ce mécanisme s'applique également à l'oxydation du SO_2 au SO_3 [25]. Dans sa définition la plus stricte, l'appellation de mécanisme de Mars-van Krevelen ne s'applique qu'aux mécanismes de réaction où l'oxygène est utilisé pour régénérer le catalyseur. Par contre, d'autres sources d'oxygène (tel que le CO_2) peuvent être utilisées dans une réaction similaire [19]. Ainsi, le mécanisme de Mars-van Krevelen peut également représenter une méthode générale qui permet la réduction de certains composés. Par exemple, la décomposition en deux étapes du CO_2 en carbone ou monoxyde de carbone en utilisant des spinelles ferritiques a beaucoup été étudiée, et le mécanisme de réaction suivant a été proposé [26] :



Il existe deux approches qui permettent d'opérer une réaction avec le mécanisme de Mars-van Krevelen. La réaction peut être opérée dans un procédé cyclique à deux étapes (comme dans le mécanisme ci-dessus) : la réduction du catalyseur (l'oxydation du réactant) suivie de l'oxydation du catalyseur (la réduction du réactant). L'autre approche est de combiner ces deux étapes simultanément, ce qui impose la présence simultanée des agents réducteurs et oxydants en phase gazeuse. Pour cette seconde approche, il est important que la cinétique de régénération du catalyseur soit plus rapide que la cinétique d'oxydation du produit, sinon le catalyseur se dégradera avec le temps jusqu'à ce qu'il ne soit plus actif [24].

Lors d'une réaction de type Mars-van Krevelen, le catalyseur joue un rôle actif dans la réaction, puisqu'il fait don d'un oxygène de sa maille pour ensuite le renouveler à partir d'un des réactants. Cette participation active au mécanisme réactionnel peut ouvrir la porte à plusieurs réactions secondaires ayant pour effet un changement de phase du catalyseur vers des phases qui pourraient être catalytiquement inactives. Ceci aura donc pour effet de mener à une désactivation du catalyseur à long terme.

2.2.2 Désactivation d'un catalyseur de spinelle

La plupart des réactions chimiques accélérées par un catalyseur ont habituellement un taux de réaction initial élevé, qui diminue avec le temps. Ce comportement est dû à la désactivation du catalyseur, qui se déroule selon une combinaison de quatre mécanismes possibles : le frittage, l'empoisonnement, la cokéfaction et le vieillissement. Pour une explication détaillée des principes physiques et mathématiques de ces mécanismes, consultez l'ouvrage de référence par Fogler [38].

Le frittage d'un matériau est prévisible lorsque la température de réaction est assez élevée; la règle du pouce généralement acceptée est que le frittage est à prévoir lorsque la température de réaction est plus grande que la moitié de la température de fusion du matériau. Ceci est encore plus vrai pour les nanoparticules, qui sont particulièrement susceptibles au frittage. La plupart des articles récents sur la catalyse avec les spinelles (incluant ceux au Table 2.1) ont utilisé des nanopoudres de spinelle, ce qui rend le frittage un souci évident. Tsuji *et al.* [27], par exemple, démontrent que des nanopoudres de ferrite de nickel synthétisées voient leur aire de surface spécifique diminuer de $73 \text{ m}^2/\text{g}$ à $26 \text{ m}^2/\text{g}$ après 2 heures de méthanation à 300°C , tandis que l'aire de surface spécifique de particules plus grandes ($9 \text{ m}^2/\text{g}$) du même matériau ne change pas lorsque soumis à des conditions similaires.

Le frittage d'un catalyseur peut être prévenu, jusqu'à un certain degré, en le supportant sur un matériau qui est résistant au frittage, tel que la zircone (ZrO_2). Par exemple, du $\text{Ni}_x\text{-Fe}_{3-x}\text{O}_4/\text{FeO}$ supporté sur du ZrO_2 permet au catalyseur d'être utilisé dans une réaction cyclique de clivage d'eau à une température de $1000\text{-}1400^\circ\text{C}$ avec une bonne activité sur plusieurs cycles [35]. Des tests sous conditions similaires démontrent que le même catalyseur non-supporté n'avait pas une aussi bonne activité ou répétabilité que le catalyseur supporté.

La plupart des articles cités dans le Table 2.1 mentionnent une forme de déposition de carbone sur le catalyseur après la réaction, ce qui est commun lors des réactions catalytiques impliquant des composés carbonés. La cokéfaction peut être limitée ou inversée en changeant les conditions de réaction : augmenter la proportion d'hydrogène dans le réactant va modifier l'équilibre vers la formation de CH_4 , tandis qu'augmenter la température va bouger l'équilibre de la réaction de Boudouard vers la formation de CO . Alternativement, il pourrait être possible de régénérer le catalyseur en exposant le catalyseur utilisé à de l'oxygène à haute température,

ce qui brûlerait la coke déposée en CO_2 , ou par gazéification à plus haute température, dans un environnement réducteur.

Dans certains articles explorant la décomposition en deux étapes du CO_2 en utilisant des spinelles ferritiques en tant que catalyseurs, l'étape de réduction dure un temps excessivement long (jusqu'à 17 heures, dans un cas) [26, 29, 39, 40], au point où seulement une phase monoxyde et/ou un alliage métallique restait à la fin. Lorsqu'ensuite exposée à du CO_2 , cette phase réduite se reoxyde en phase spinelle, démontrant qu'elle est active pour la deuxième étape de ce procédé cyclique. Dans un cas particulier, la phase réduite était plus active qu'un spinelle déficient en oxygène pour décomposer le CO_2 vers le CO dans des conditions de réaction similaires [40]. Par contre, ceci n'est pas un procédé complètement réversible : Kodama *et al.* [29] ont démontré que lorsque le Fe_3O_4 est complètement réduit vers le $\alpha\text{-Fe}$, sa réoxydation subséquente par le CO_2 mène à une carburisation partielle vers la phase Fe_3C , qui est inactive pour la catalyse de cette réaction. Tabata *et al.* [40], de leur côté, ont montré que le $\text{Mn}_{0.97}\text{Fe}_{2.02}\text{O}_{4.00}$ se réduit en $(\text{Fe}_{0.67}\text{Mn}_{0.32})\text{O}$; une exposition subséquente au CO_2 cause une réoxydation vers le $\text{Mn}_{0.23}\text{Fe}_{2.77}\text{O}_{4.00}$, dû à une ségrégation du manganèse lors de la réduction qui n'a pas pu être inversée avec la réoxydation au CO_2 . Ce qui précède montre des exemples du vieillissement du catalyseur, et démontre l'importance de comprendre les changements dans le catalyseur lors de procédés cycliques à plusieurs étapes. Une régénération incomplète du catalyseur vers son état original pourrait mener à sa désactivation sur plusieurs cycles, tel que démontré entre autres par Ma *et al.* [31].

2.2.3 Catalyse *opérando* / *in situ*

La plupart des articles cités au Table 2.1 utilisent l'approche traditionnelle en recherche sur la catalyse, où des outils de spectroscopie sont utilisés pour sonder les propriétés du catalyseur avant et après la réaction. La seule information collectée durant la réaction provient de l'analyse de l'effluent de gaz, ce qui permet de faire un bilan de la réaction et donc d'estimer les changements de l'activité du catalyseur en fonction du temps. Bien qu'utile, cette approche limite notre compréhension des changements se déroulant dans le catalyseur lors de la réaction (incluant les mécanismes de désactivation), et donc notre habileté à prévenir ou mitiger ces changements s'ils ne sont pas désirés.

La catalyse *in situ* et la catalyse *opérando* sont en essor en recherche sur la catalyse, où des outils spectroscopiques sont développés qui permettent au chercheur d'analyser le catalyseur d'une manière spécifique lors de la réaction [4, 5]. Entre autres, des cellules de réaction *in situ* ont été développées qui permettent d'analyser un catalyseur par spectrométrie Raman, diffraction des rayons-X, absorption des rayons-X ou par microscopie électronique en transmission lors d'une réaction. Ces outils ont l'avantage de donner au chercheur de l'information complémentaire sur les changements s'opérant dans le catalyseur lors d'une réaction, et donc mieux comprendre certains aspects de la réaction (le mécanisme de réaction, l'activation ou la désactivation du catalyseur, etc.).

Par exemple, Nordhei *et al.* [7] ont utilisé des mesures XAS *in situ* pour mesurer le niveau d'oxydation moyen du fer dans les ferrites de nickel, cobalt et zinc lors de leurs réduction par l'hydrogène à 300°C. De ces valeurs, ils ont été capables d'estimer une valeur de δ lors de la réaction à 0.58, 0.26 et 0.16 respectivement pour les ferrites de nickel, cobalt et zinc. Par contre, leurs mesures pour les ferrites de nickel détectent également une faible quantité de nickel métallique, ce qui indique que la valeur de δ_{\max} pour cet échantillon est plus petit que 0.58. À partir de ces constatations et de leurs résultats de catalyse pour la réduction du CO₂ en 2 étapes, les auteurs arguent que le ZnFe₂O₄ et CoFe₂O₄ font avancer la réaction grâce à une réaction à l'état solide, tandis que seulement le NiFe₂O₄ agit réellement en tant que catalyseur dans la réaction. Un article subséquent par les même auteurs [9] démontre qu'à 500°C la réduction de ces mêmes ferrites est assez rapide, de sorte qu'il devient difficile d'obtenir une estimation de δ_{\max} .

2.3 Synthèse de nanopoudres par plasma inductif

2.3.1 Principes fondamentaux de la synthèse par plasma inductif

Il existe plusieurs approches pour la génération d'un plasma. Celles-ci peuvent généralement être catégorisées selon leur température, leur pression ou par la façon dont le plasma est généré. Ainsi, un plasma peut être généré par deux électrodes appliquant un courant direct, alternatif, ou à radiofréquences, par l'application de micro-ondes ou par l'utilisation de lasers [41]. La discussion qui suit sera axée sur les plasma de type RF (par radiofréquence), puisque

c'est le type de plasma qui a été utilisé au courant de cette thèse pour la synthèse de nanoparticules.

Un plasma inductif est généré lorsqu'une bobine en spirale est soumise à un courant alternatif de haute fréquence et haut voltage, ce qui crée un champ électromagnétique alternatif au centre de la bobine qui réchauffe ensuite un élément conducteur s'y trouvant (Figure 2.4). Ainsi, lorsqu'un gaz passe dans la bobine, un plasma est généré [42]. Les plasmas inductifs sont capable d'atteindre de hautes températures, de l'ordre de 10 000 K ou plus, dû à la grande quantité d'énergie du courant alternatif (plusieurs kilowatts).

Lorsqu'un matériau précurseur est injecté dans le plasma, ce matériau sera réchauffé par le plasma; les très hautes températures dans le plasma et les grands coefficients d'échange thermique font en sorte que pratiquement tout ce qui est injecté dans un plasma passe à la phase gazeuse, malgré les temps de résidence relativement bas ($\sim 1-500$ ms [43]). Lorsque le plasma entre dans le réacteur principal (voir Figure 3.2 pour un exemple de celui qui est utilisé ici), l'expansion soudaine du volume et l'injection de gaz de refroidissement causent un refroidissement très rapide du plasma (de l'ordre de 10^5 K/s [43]), ce qui cause une sursaturation des vapeurs du matériau précurseur, menant à une nucléation homogène. Lorsqu'un nucléus stable est formé, les vapeurs restantes du précurseur (et parfois du *sheath gas*, selon la chimie du système) peuvent se condenser par nucléation hétérogène, menant une croissance des nanoparticules [44]. Selon la conception du réacteur, le profil d'écoulement peut faire en sorte qu'il y aura recirculation des nanoparticules dans le réacteur, menant à leur croissance additionnelle, leur éventuelle stabilisation ou leur retour partiel à l'équilibre. Éventuellement, les nanoparticules s'accumulent sur la surface du réacteur principal, auxiliaire, ou des filtres, où elles peuvent ensuite être recueillies.

2.3.2 Les avantages de la synthèse par plasma inductif

Une grande variété de techniques sont disponibles pour la synthèse de nanopoudres. Elles peuvent être séparées de manière générale en trois différentes catégories : les méthodes à bases chimiques (tel que la co-précipitation ou le sol-gel), les méthodes à bases physiques (plasma, laser, etc.), ou les techniques à l'état solide (moulin à bille). Les méthodes à bases chimiques sont probablement les plus utilisées pour la synthèse de nanoparticules en recherche scientifi-

que, partiellement dû à leur facilité d'accès : seulement de la verrerie, un four, les produits chimiques appropriés et parfois une centrifuge sont nécessaires pour synthétiser des nanoparticules. De plus, considérant que ces méthodes impliquent habituellement plusieurs étapes discrètes, il y a une grande quantité de facteurs qui peuvent être individuellement modifiés pour contrôler les propriétés des nanoparticules synthétisées. Dans ce cas, établir un lien causal entre les changements d'un paramètre de synthèse et le changement résultant dans les nanoparticules synthétisées devient relativement facile.

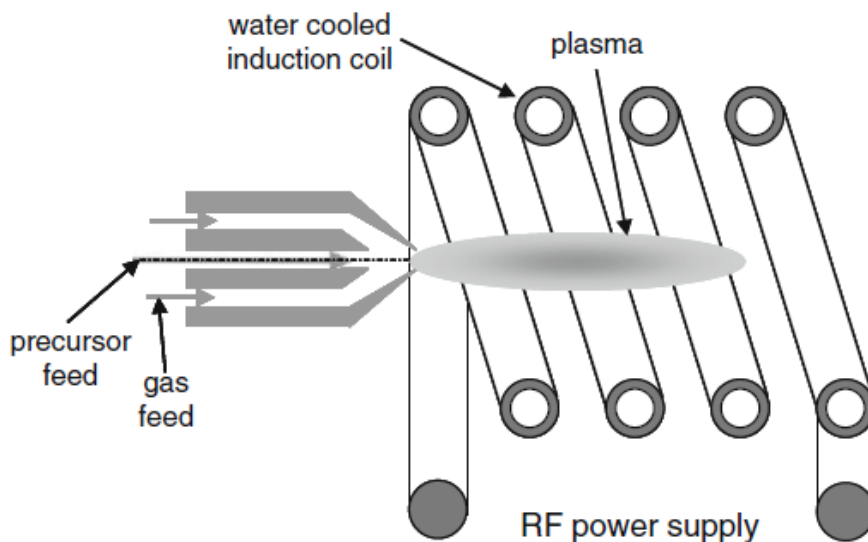


Figure 2.4: Diagramme simplifié d'une torche pour la génération d'un plasma inductif. Figure tirée de Vollath [41].

Par contre, ces avantages causent également un temps total de synthèse qui est relativement élevé, ce qui rend ces techniques moins intéressantes lorsqu'on considère une production à l'échelle industrielle. De ce point de vue, la synthèse par plasma thermique devient plus attrayante puisque c'est une technique en une seule étape qui peut être opérée de façon continue et avec un grand débit de production. Par exemple, une production de 100 g/h de suie avec environ 40% de nanotubes de carbone mono-parois a déjà été rapportée en utilisant des équipements de taille laboratoire [45].

Un autre aspect utile de la technique plasma pour la synthèse de nanopoudres est sa flexibilité : les plasmas thermiques ont été utilisés pour synthétiser une grande gamme de types de nanoparticules, allant des métaux purs aux alliages de métaux, aux carbures, nitrures, oxydes et nanotubes de carbone [42]. Ceci est possible principalement en changeant les précurseurs et en contrôlant l'environnement de croissance du plasma et du réacteur, ce qui module l'équili-

bre chimique local et donc la nature du produit final. De plus, les nanopoudres produites par plasma sont hautement cristallines, malgré le temps de résidence relativement court dans le réacteur. Ceci permet de s'affranchir de l'étape du recuit post-synthèse qui est habituellement nécessaire pour les nanoparticules produites par voie chimique (qui induit souvent un frittage indésirable des nanoparticules). Finalement, les hautes températures dans le réacteur plasma et les hauts taux de refroidissement qui peuvent être atteints rendent possible la stabilisation de phases de haute température ou métastables.

Il reste toutefois plusieurs défis associés avec la technique. Les plasmas thermiques requièrent un investissement initial en capital relativement élevé, surtout lorsque comparé aux techniques à base chimique [42] (ils sont toutefois moins dispendieux que certaines techniques laser), ce qui limite leur adoption à grande échelle dans les laboratoires de recherche. De plus, certaines des conditions les plus importantes pour la synthèse de nanoparticules (tel que le profil d'écoulement et thermique du réacteur) sont seulement contrôlées de manière indirecte par plusieurs autres paramètres (tels que la puissance du plasma, le type de gaz, le type de précurseur de synthèse, le débit de précurseur dans le réacteur, etc.). Ainsi, trois approches peuvent être envisagées afin de trouver des conditions de synthèse qui sont adéquates pour le résultat désiré : en se fiant sur nos connaissances générales du plasma et les données de la littérature pour guider les expériences; en mesurant les conditions à l'intérieur du réacteur; ou en utilisant des simulations informatiques pour calculer les conditions à l'intérieur du réacteur. Il est également possible de combiner plusieurs de ces approches.

Mesurer directement les conditions dans un réacteur à plasma thermique est habituellement limité par les températures extrêmes auxquelles sont soumis les appareils de mesure. Ces appareils doivent donc être construits avec des matériaux à haut point de fusion et de manière à permettre un refroidissement extensif pour prévenir leur endommagement. De tels appareils peuvent être disruptifs, et leur présence peut parfois affecter la propriété qu'ils doivent mesurer [46]. Toutefois, certains détecteurs ont été utilisés pour mesurer directement la densité électronique locale ou pour capturer des nanoparticules en vol à un certain endroit dans le réacteur [46, 47]. Alternativement, il est également possible d'utiliser l'émission optique du plasma pour mesurer indirectement certaines de ses propriétés, telle que sa température [48, 49].

Il y a une grande quantité de littérature sur la simulation mathématique de la formation et croissance de nanoparticules dans un réacteur plasma [44, 50–55]. Ces modèles sont complexes, puisqu'ils combinent une grande quantité de domaines - allant de la dynamique des fluides et de la dynamique thermique, à l'électromagnétisme, la thermodynamique et la nucléation de particules - et requièrent également des données physiques précises à haute température pour le système qui est étudié. Avec un tel modèle, il est possible d'estimer le profil thermique, le profil d'écoulement ou la distribution de taille des particules dans le réacteur plasma, qui peuvent ensuite être utilisés pour guider le chercheur dans ses expériences (Figure 2.5). Par contre, les modèles sont habituellement limités à des systèmes binaires, qui représentent seulement une partie du spectre expérimental qui peut être couvert par les réacteurs plasma [44] (et ne couvrent pas les spinelles, qui sont au moins des systèmes ternaires). De plus, les modèles ne prédisent pas les phases cristallines des nanoparticules qui sont synthétisées, ce qui limite tout de même leur applicabilité lorsqu'on considère des nanoparticules multiphasées, comme ce sera le cas au chapitre 4.

La présente thèse de doctorat porte sur les nanoparticules de ferrite de nickel, de leur synthèse jusqu'à leur analyse *in situ* lors de réaction de réduction et d'oxydation. La synthèse de nanoparticule sera faite dans un plasma inductif, guidé en partie par des résultats expérimentaux afin de trouver des conditions de synthèse qui sont adéquates. Au lieu de mesurer ou modéliser les conditions dans le réacteur, il y aura une plus grande emphase sur la caractérisation des propriétés des nanoparticules qui sont synthétisées.

2.3.3 État présent de la synthèse de nanoparticules par plasma inductif

Une grande variété d'oxydes avec plusieurs types de systèmes cristallins ont été synthétisés en utilisant un plasma inductif, allant du TiO_2 (dans la configuration anatase et rutile) [56, 57] aux perovskites [58] et aux spinelles [59–63]. Dans tous les cas, la synthèse se fait en ajoutant une quantité significative d'oxygène pur (ou parfois de l'air, en tant que source d'oxygène) au *sheath gas*. La quantité d'oxygène ajoutée au réacteur est très grande comparativement au matériau qui réagit pour s'assurer que l'oxygène ne soit pas le facteur limitant pour la réaction de synthèse.

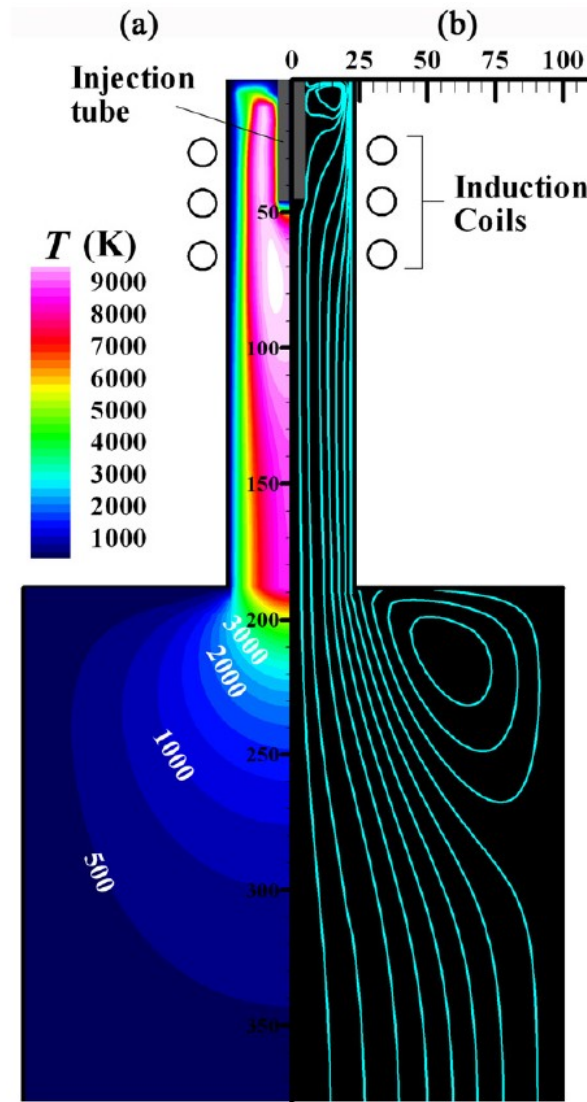


Figure 2.5 : Exemple du profil thermique (a) et du profil d'écoulement (b) calculé par simulation mathématique pour un plasma d'argon à une puissance de 5 kW et lors d'une injection d'une poudre de Si-Mo ou Si-Ti. Figure tirée de Shigeta et Watanabe [44].

Habituellement, la plupart des articles décrivant l'utilisation d'un plasma inductif pour la synthèse de nanoparticules se concentrent sur la synthèse de nanoparticules monophasées. Il y a toutefois quelques exemples où de multiples phases ont été produites par plasma inductif. Par contre, aucun de ces articles ne peut clamer d'avoir une synthèse contrôlée de nanoparticules multiphasées et nanoassemblées. Li et Ishigaki [56], par exemple, ont démontré que du TiO_2 sous les formes anatase et rutile était présent de façon simultanée sur des nanoparticules produites par plasma inductif. Par contre, des analyses TEM révèlent que les nanoparticules individuelles contiennent seulement une de ces deux phases et que la morphologie de la nanoparticule change selon sa phase (Figure 2.6), ce qui suggère que l'historique thermique des

nanoparticules influence grandement leur phase. Un article subséquent par les mêmes auteurs montre qu'un refroidissement plus intense dans le réacteur donne des nanoparticules plus petites avec une plus grande proportion d'anatase [57].

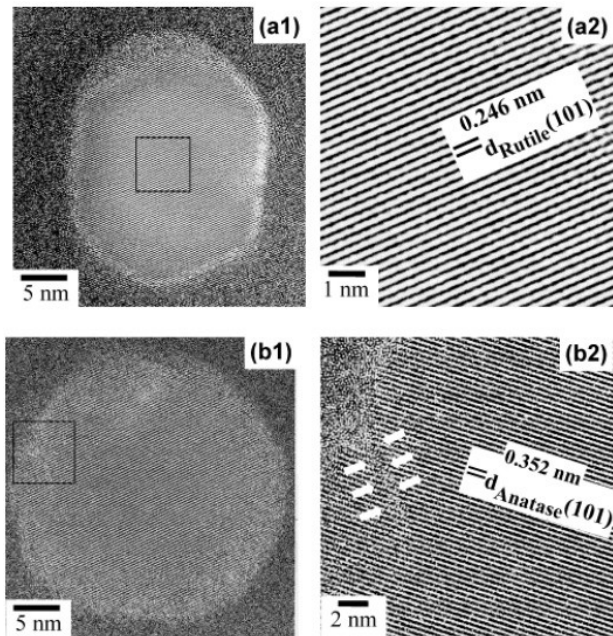


Figure 2.6 : Images TEM de haute résolution de nanoparticules de TiO_2 synthétisées dans un plasma Ar-O_2 démontrant a) des monocristaux de la phase rutile de forme hexagonale et b) des monocristaux de la phase anatase de forme sphérique. Figure tirée de Li et Ishigaki [56].

Schiller *et al.* [58] ont synthétisé des perovskites de LaMnO_3 , mais du La_2O_3 , Mn_3O_4 , LaOCl ou du MnO_2 sont parfois détectés par DRX. Comme les auteurs l'admettent, la présence de ces phases est due à une réaction incomplète dans le réacteur plasma, soit parce que la température ou le temps de réaction n'étaient pas suffisants. Dans un tel cas, décrire le processus comme étant une synthèse contrôlée de nanomatériaux multiphasés n'est pas approprié, parce que de petits changements dans les conditions du réacteur vont probablement avoir un impact significatif sur la distribution de phases. Pour obtenir des nanoparticules monophasées, les auteurs suggèrent d'utiliser de l'éthanol plutôt que de l'eau en tant que solvant pour la solution de précurseurs, puisqu'il brûlera dans le plasma et donc augmentera son enthalpie.

Les nanoparticules produites par plasma inductif ne sont pas mono-dispersées, mais ont plutôt une taille de particule log-normale [57, 59, 64]. Cette distribution de taille traduit les différents chemins qu'une nanoparticule peut prendre dans un réacteur, ce qui change son temps de résidence à haute température et donc le temps total où celle-ci peut croître. Il est possible de diminuer la distribution de taille des nanoparticules en utilisant une technique de

sélection post-synthèse, en utilisant par exemple des surfactants [64]. Par contre, au meilleur de nos connaissances, il n'est pas possible de contrôler les conditions de synthèse dans le réacteur plasma pour produire directement des nanoparticules strictement mono-dispersées. Toutefois, il est possible de contrôler la taille moyenne des nanoparticules en ajustant le taux de refroidissement dans le réacteur. Un taux de refroidissement plus élevé va baisser de façon plus significative la température à l'intérieur du réacteur plasma, et donc augmenter le degré de sursaturation des vapeurs précurseurs. Ceci va forcer ces vapeurs à nucléer plus rapidement, et aura comme effet final une production d'un plus grand nombre de nanoparticules avec une taille moyenne plus petite.

Li *et al.* [57] ont étudié les effets de la méthode et de la localisation de l'injection du gaz de refroidissement dans le réacteur, et ont trouvé qu'une injection en sens inverse est plus efficace qu'une injection transversale pour diminuer la taille moyenne des nanoparticules. De plus, l'utilisation d'un grand débit de gaz de refroidissement ou un gaz de refroidissement avec une grande conductivité thermique (tel que l'hélium) va aussi donner des nanoparticules avec une plus petite taille. Par contre, dans tous les cas, une distribution de taille log-normale est maintenue, avec la présence d'un petit nombre de particules ayant une très grande taille, et ce, même dans les cas où la taille moyenne des nanoparticules est la plus petite.

La morphologie des particules produites avec un plasma inductif peut varier grandement selon les conditions d'opération et le matériau qui est synthétisé. Par exemple, les plasmas inductifs sont utilisés pour sphéroïdiser de larges particules (dans l'ordre du micron) [65–67]. Pour les nanoparticules, la morphologie peut varier en fonction de la nature de cette nanoparticule, de sa taille et de l'endroit où elle est recueillie dans le réacteur. Des nanoparticules facettées sont couramment produites, ce qui suggère que la nanoparticule a atteint (jusqu'à un certain degré) une énergie minimale vis-à-vis son énergie de surface totale. Des nanoparticules avec la structure cristalline du spinelle tendent à adopter la morphologie de l'octaèdre tronqué [68, 69], qui est composé de six facettes $\{100\}$ carrées et huit facettes $\{111\}$ hexagonales.

À partir de l'observation que des nanoparticules facettées de spinelle $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ démontrent seulement les facettes $\{100\}$ et $\{111\}$, et aussi que la morphologie de ces nanoparticules tend à changer avec leur taille (Figure 2.7), Swaminathan *et al.* [69] ont développé un modèle mathématique basé sur la construction de Wulff pour prédire la forme de nucléation et

de croissance de nanoparticules de spinelles. À partir de ce modèle, ils ont démontré que la seule morphologie stable d'un germe de spinelle est soit un cube parfait ou un octaèdre parfait, tandis que la morphologie de croissance subséquente sera soit un cube tronqué ou un octaèdre tronqué. De leur observation que les plus petites nanoparticules de $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tendent à avoir une forme d'octaèdre, et à partir du degré de troncature qu'ils ont observé pour les nanoparticules de plus grandes tailles, ils ont été capables d'estimer le ratio de l'énergie de surface des facettes $\{100\}$ et $\{111\}$ entre 0.95 à 1.14 pour cette composition chimique spécifique.

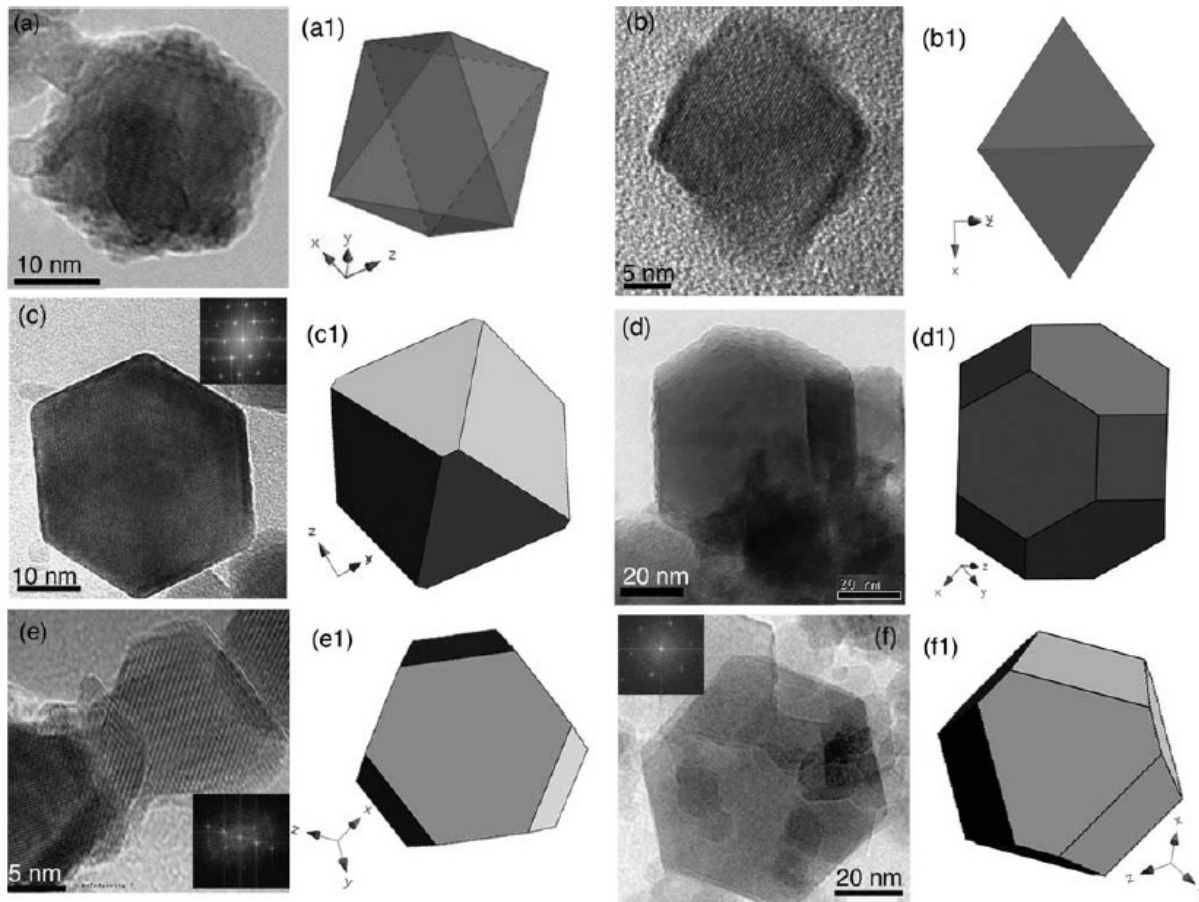


Figure 2.7 : Images TEM de haute résolution : (a) et (b) de petites nanoparticules de ferrite ayant une morphologie octaédrique; (c)-(f) de large nanoparticules de ferrite ayant une morphologie d'octaèdres tronqués avec des ratios de troncature de 0.43, 0.36, 0.36 et 0.43, respectivement. (a1)-(f1) sont les projections du polyèdre correspondant dans des orientations similaires. Figure tirée de Swaminathan *et al.* [69].

Dans la synthèse de nanoparticules de spinelle par plasma inductif, certains articles rapportent que la composition chimique globale des nanoparticules est la même que dans la solution de précurseurs [61, 62], tandis que d'autres rapportent des stœchiométries largement différentes entre les nanoparticules synthétisées et les précurseurs [60, 70]. Ces articles décrivent des protocoles de synthèse qui sont largement similaires, sauf pour une grande différence : dans le

premier cas, la solution de précurseurs était des nitrates métalliques dans de l'éthanol, tandis que dans le second cas, les précurseurs étaient des poudres métalliques qui étaient passées au moulin à bille avant leur injection directe dans le plasma. L'injection de poudres solides aura un plus grand impact sur le plasma comparé à la solution de nitrates puisque cela prend une plus grande quantité d'énergie pour amener les métaux à la phase gazeuse. Il est donc probable que les poudres métalliques ne s'évaporent pas complètement, ce qui modifie la stœchiométrie des vapeurs métalliques pouvant nucléer.

2.4 Techniques de caractérisation de nanoparticules

Une grande partie des résultats de cette thèse ont été obtenus grâce à des techniques avancées de caractérisation des matériaux. Cette section aura pour but de faire un survol des techniques qui sont utilisées de façon extensive lors de cette thèse (soit les techniques de diffraction et de microscopie électronique), particulièrement en ce qui a trait aux travaux qui ont été entrepris. Nous ne nous attarderons pas à une discussion avancée des principes physiques et mathématiques sous-jacents à ces techniques, qui serait plus appropriée dans un ouvrage de référence, mais plutôt à une explication du type d'information qui peut être obtenu par ces techniques.

2.4.1 La diffraction des rayons-X (DRX)

La DRX est une des techniques les plus répandues pour la caractérisation des matériaux, permettant l'identification des phases cristallines présentes dans un échantillon. Un patron de diffraction expérimental est visuellement comparé à des patrons de référence en appariant leurs pics de diffraction. Ainsi, la technique est habituellement utilisée de manière qualitative afin de confirmer ou infirmer la présence de certaines phases dans l'échantillon. Par contre, s'il existe plusieurs phases de référence avec des patrons qui s'apparentent, il devient difficile de déterminer lesquelles de ces phases sont vraiment présentes dans l'échantillon. Ceci est particulièrement vrai lorsqu'il y a plusieurs phases dans un échantillon et que certains pics de ces phases pourraient être superposés. De plus, la technique est habituellement peu fiable pour la détection de phases présentes en petites quantités ($< \sim 2$ wt%).

L'affinement Rietveld est une méthode d'analyse des résultats de DRX, nommée après la personne l'ayant développée en 1969 [71]. La méthode peut être décrite comme étant une rétro-ingénierie d'un patron de DRX : si on assume qu'un patron de DRX expérimental est causé par la présence d'un certain nombre de phases particulières (d'habitude identifiées au préalable de façon qualitative), chacune de celles-ci ayant une série de propriétés particulières (pourcentage massique, paramètre de maille, taille de cristallites, etc.), il est possible de calculer un second patron de DRX théorique *via* l'application des équations mathématiques fondamentales de la DRX. Les deux patrons de diffraction sont ensuite comparés, des ajustements sont faits aux propriétés des phases du modèle, et le calcul est ainsi répété en boucle jusqu'à ce que la différence entre le patron expérimental et théorique soit considérée comme étant acceptable. Les propriétés ainsi calculées des phases du patron théorique sont ensuite considérées comme étant représentatives de l'échantillon ayant produit le patron expérimental.

L'avantage principal de la technique est qu'elle permet une analyse quantitative des patrons de DRX. Ainsi, il est possible d'obtenir des estimées très précises des paramètres de maille des phases ou de la distribution globale de phase dans l'échantillon. Dans certains cas, comme au chapitre 4, l'affinement Rietveld permet même l'identification et la quantification de phases qui sont dissimulées par d'autres, tel que le monoxide (Ni,Fe)O, pour lequel tous les pics de diffraction sont superposés aux pics du spinelle NiFe_2O_4 . Par contre, une utilisation appropriée de la technique requiert une bonne connaissance de la structure cristalline des phases qui sont analysées ainsi qu'une bonne dose de jugement. Par exemple, dans le cas des échantillons de spinelle $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$ qui sont analysés lors de cette thèse, il a été conclu qu'il n'est pas vraiment possible d'estimer de façon précise la composition chimique (x) ou le degré d'inversion du nickel (i) de l'échantillon directement par affinement Rietveld. Bien qu'une variation d'une de ces valeurs devrait théoriquement avoir un effet sur l'intensité relative des pics de diffraction du patron de DRX calculé, la différence générée était trop petite pour être significative. Ceci est principalement dû au fait que le nickel et le fer interagissent de façon très similaire avec les rayons-X puisqu'ils sont très proche sur le tableau périodique. C'est entre autres pour cette raison qu'au chapitre 5 nous développons une technique pour estimer indirectement x ou δ *via* le paramètre de maille calculé par affinement Rietveld.

2.4.2 La microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (en anglais, *Transmission Electron Microscopy*, TEM), est une technique d'analyse de nanoparticules qui est extrêmement versatile [72], puisqu'elle offre un type d'information qui varie grandement selon le mode d'utilisation du microscope. De façon générale, le faisceau d'électrons qui est utilisé pour sonder l'échantillon peut soit être parallèle et irradier une grande zone (mode TEM), ou être concentré en un point particulier et ensuite balayé sur l'échantillon (mode *scanning*, STEM).

L'analyse TEM, utilisée telle quelle et sans équipement additionnel, est utilisée pour observer directement un échantillon et mieux comprendre sa morphologie. Dans ce cas, les nanoparticules qui sont observées sont une projection orthogonale en 2 dimensions d'un objet tridimensionnel (Figure 2.7, par exemple). La différence de contraste qui est observée d'une nanoparticule par rapport à une autre, tel qu'observé à la Figure 3.5, n'est pas représentative d'une différence de propriété entre ces nanoparticules, mais plutôt d'une combinaison de la différence de l'angle du réseau cristallin de la nanoparticule par rapport au faisceau d'électrons et de l'épaisseur projetée de la nanoparticule.

Lorsqu'un TEM est capable d'opérer à une résolution assez élevée, il est possible de faire des analyses dites HREM (*High Resolution Electron Microscopy*). Dans ce cas, la résolution est assez bonne pour pouvoir détecter les effets de diffraction du faisceau d'électrons passant au travers de la nanoparticule (Figure 2.6). Ce type d'image a donc l'avantage de pouvoir donner une information cristallographique locale de l'objet qui est analysé (voir par exemple la Figure 4.3), permettant entre autres la différenciation de phases particulières à l'intérieur de l'échantillon même. La résolution maximale qui est possible avec un TEM dépend en grande partie du type d'équipement avec lequel celui-ci est construit, comme par exemple sa source d'électrons (pointe de W, pointe de LaB₆ ou bien un *Field-Emission Gun*, FEG). La résolution maximale d'un TEM est souvent limitée par l'aberration sphérique de ses lentilles électromagnétiques. Bien qu'il n'est pas possible de construire une lentille électromagnétique qui n'a pas d'aberration sphérique, il existe depuis peu des lentilles additionnelles qui peuvent être rajoutées à un TEM qui permettent de mesurer et corriger l'effet de l'aberration sphérique et augmenter la résolution maximale du microscope. En mode STEM, une différence de contraste qui est observée sur une image est due à une différence de l'épaisseur d'un échantillon et/ou

une différence du numéro atomique moyen traversé par le faisceau d'électrons. Utilisée telle quel, la méthode est donc bien adaptée à l'identification de la morphologie des nanoparticules, et elle est donc complémentaire au TEM. Par exemple, à la Figure 4.2, la méthode STEM montre de façon très claire la forme d'octaèdre tronqué ou cubique des nanoparticules, selon l'échantillon.

La spectroscopie électronique par perte de charge (en anglais, *Electron Energy Loss Spectroscopy*, EELS) est une technique d'analyse chimique dans un TEM [73]. Lorsqu'un faisceau d'électrons ayant initialement tous la même énergie interagit avec un échantillon, ceux-ci vont avoir un profil de perte d'énergie qui va dépendre, entre autres, de la composition chimique locale où le faisceau d'électrons a traversé l'échantillon. Le EELS est un équipement placé dans un TEM qui peut être comparé à l'équivalent pour les électrons d'un prisme pour la lumière, puisqu'il permet de séparer un faisceau d'électrons initialement parallèle selon leur énergie. Les électrons qui quittent l'échantillon sont envoyés dans le EELS, qui mesure ainsi le profil de perte d'énergie de ce faisceau d'électrons (le spectre EELS); une composition chimique peut ensuite être calculée par des méthodes mathématiques bien définies [73]. Le EELS est particulièrement puissant lorsque combiné au STEM (STEM-EELS), puisqu'il est ensuite possible d'obtenir un spectre EELS d'un échantillon à plusieurs points particuliers d'un échantillon, et donc observer la différence de composition chimique d'un échantillon sur une distance de quelques nanomètres (voir Figure 4.4 pour un exemple).

2.5 Méthodologie

Dans cette thèse, des nanoparticules de ferrite de nickel $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$ seront produites par plasma inductif en explorant toute la gamme de ratio $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Fe})$ du diagramme de phase $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ (Figure 2.2). En procédant ainsi, il sera possible d'observer l'effet du ratio $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Fe})$ de la solution précurseur du plasma inductif sur les propriétés des nanoparticules qui seront synthétisées : leur composition chimique, leurs phases cristallines, la distribution de taille des nanoparticules, leur morphologie, et la façon dont les phases sont agencées une par rapport à l'autre (dans le cas où plusieurs phases sont produites). Le but sera donc d'obtenir une bonne compréhension de la nature des nanoparticules qui sont produites en utilisant les techniques de caractérisation avancées qui sont décrites ci-haut.

Lorsqu'un portrait global de ces nanoparticules aura été obtenu, celles-ci seront ensuite utilisées lors de réactions de réduction et d'oxydation. Le but de cette démarche ne sera pas de trouver des conditions qui maximisent l'activité catalytique des nanoparticules pour une réaction particulière, mais plutôt de développer une approche expérimentale permettant de comprendre la manière dont ces nanoparticules changent au cours de la réaction. C'est pour cette raison que, en premier lieu, une réaction relativement simple a été choisie : réduction à l'hydrogène, suivi de l'oxydation par le CO_2 . A priori, la démarche développée pourra ensuite être applicable pour n'importe quel type de réaction catalysée avec un spinelle.

CHAPITRE 3 - SYNTHÈSE DE LA FERRITE DE NICKEL

Avant-propos

Titre :

Controlled synthesis of nickel ferrite nanocrystals with tunable properties using a novel induction thermal plasma method

Synthèse contrôlée de nanocristaux de ferrite de nickel avec propriétés ajustables par une méthode de plasma thermique inductif novatrice

Auteurs et affiliation :

Samuel Bastien, étudiant au doctorat, département de génie chimique et biotechnologique, Université de Sherbrooke, Canada

Nadi Braidy, professeur agrégé, département de génie chimique et biotechnologique, Université de Sherbrooke, Canada

Date d'acceptation : 3 décembre 2013

État de l'acceptation : Version finale publiée

Revue : Journal of Applied Physics

Référence :

Journal of Applied Physics **114**, 214304 (2013) <http://dx.doi.org/10.1063/1.4837577>

Contribution au document (français) :

Dans cet article, nous développons les conditions de synthèse qui permettent la production de nanopoudres de ferrite de nickel $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ dans un réacteur à plasma inductif. Les nanopoudres qui sont utilisées dans les chapitres subséquents sont produites en utilisant le même protocole de synthèse que celui qui est développé ici. De plus, nous caractérisons les nano-

poudres à l'aide de plusieurs méthodes. Notamment, nous développons la technique d'affinement Rietveld pour ce type de nanopoudres, qui est également utilisée aux autres chapitres (avec de légers changements pour en améliorer la précision). La caractérisation des nanopoudres montre qu'il est possible de synthétiser des nanopoudres avec de multiples phases (dans ce cas, $\text{NiFe}_2\text{O}_4 + (\text{Ni,Fe})\text{O}$). Par contre, la manière selon laquelle ces phases sont arrangées dans une nanoparticule individuelle est toujours inconnue; le chapitre 4 visera, entre autres, à répondre à cette question. Dans ce chapitre, les échantillons 1, 2, 3, 4 et 5 correspondent respectivement aux échantillons NF0.0, NF0.08, NF0.17, NF0.33 et NF0.50 dans les chapitres suivants. Cette nomenclature a été utilisée dans les chapitres suivants pour être plus descriptive de l'échantillon.

Contribution au document (anglais) :

In this article, we develop the synthesis conditions that allows us to produce nickel ferrite $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanopowders in the inductively coupled plasma reactor. The nanopowders that are used for the subsequent chapters are produced using the same synthesis protocol as the one that is developed here. Furthermore, we characterize the nanopowders using various methods. Notably, we develop the Rietveld refinement technique for this type of nanopowder, which is then subsequently used throughout the next chapters (with some minor tweaks to improve the accuracy). The characterization of the nanoparticles shows that it is possible to synthesize nanopowders with multiple phases in some specific reaction conditions (in this case, $\text{NiFe}_2\text{O}_4 + (\text{Ni,Fe})\text{O}$). However, the way in which these phases are arranged within an individual nanoparticle is still unknown; chapter 4 will aim to answer this question. In this chapter, sample 1, 2, 3, 4 and 5 respectively correspond to sample NF0.0, NF0.08, NF0.17, NF0.33 and NF0.50 in the later chapters. This nomenclature was adopted in the later chapters to be more descriptive of the sample.

Résumé français :

Des nanopoudres d'un spinelle de ferrite de nickel ont été synthétisées en utilisant un réacteur plasma inductif à radiofréquence avec injection d'une solution pulvérisée sur une grande gamme de compositions ($\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $x \leq 1$), avec des poudres métastables produites lorsque $x = 0, 0.25$ et 0.5 . La fluorescence à rayons-X et la diffraction des rayons-X couplée à l'affine-

ment Rietveld montrent que cette technique de synthèse offre un excellent niveau de contrôle autant sur la composition chimique que sur la composition cristallographique des nanopoudres *via* le contrôle du ratio initial de Fe/Ni. La technique donne des nanopoudres hautement cristallines sans avoir recours à un recuit post-synthèse. Un ratio global de Fe/Ni ≥ 2 donne une phase spinelle $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ pure, tandis qu'un ratio Fe/Ni < 2 fait que le Ni excédentaire se partitionne dans une phase secondaire de bunsenite $(\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x})\text{O}$. Une analyse morphologique par microscopie électronique en transmission montre que deux types de particules sont produites dans différentes parties du réacteur : une poudre hautement facettée avec la morphologie d'un octaèdre tronqué, et un agglomérat de plus petite taille et de forme aléatoire. Les particules facettées ont une distribution de taille log-normale, avec une moyenne d'environ 30 nm tandis que les agglomérats ont une taille caractéristique d'environ 3-5 nm.

3.1 Abstract

Nickel ferrite spinel nanopowders were synthesised using a solution spray radio-frequency inductively coupled plasma reactor over a wide range of compositions ($\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $x \leq 1$), with metastable powders produced for $x = 0, 0.25$ and 0.5 . X-ray fluorescence and X-ray diffraction coupled to Rietveld refinement show that this synthesis technique offers an excellent level of control over both the chemical and crystallographic composition of the nanopowder through the control of the input Fe/Ni ratio. The technique produces highly crystalline nanopowders without the need for post-synthesis annealing. A bulk Fe/Ni ratio ≥ 2 yields a pure spinel $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ phase, whereas Fe/Ni ratio < 2 results in the excess Ni partitioning to a secondary bunsenite ($\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$) phase. Morphological analysis using TEM shows that two types of particles are produced in different parts of the reactor: a highly faceted powder with the truncated octahedron morphology and a smaller-sized random agglomerate. The faceted particles have a log-normal particle size distribution, with an average size of about 30 nm while the agglomerates have a characteristic length of $\sim 3-5$ nm.

3.2 Introduction

An oxide spinel is an FCC structure with the chemical formula MN_2O_4 , in which M and N are metallic cations [1]. Two crystallographic sites for the cations are present in the crystal lattice of the spinel: a tetrahedrally coordinated site (referred to as the A site) and an octahedrally coordinated site (referred to as the B site), with twice as many cations present on the B sites than on the A sites. There is a high degree of flexibility in the spinel crystal lattice with respect to the type of metallic cation present in the spinel, the relative amount of these cations and the position of these cations within the crystal lattice. All of these factors can be integrated into a generalised formula for the spinel crystal, written as $[\text{N}_i^{\text{q}+}\text{M}_{1-i}^{\text{p}+}]^{\text{AIV}} [\text{M}_{i/2}^{\text{p}+}\text{N}_{(2-i)/2}^{\text{q}+}]^{\text{BVI}} \text{O}_4^{2-}$, in which N and M are the metallic cations of the spinel, q+ and p+ their respective oxidation states, A_{IV} and B_{VI} are the tetrahedral and octahedral sites of the spinel structure and i is the degree of inversion, a measure of the relative position of these cations on both crystallographic sites. For a normal spinel, $i = 0$, for an inverse spinel $i = 1$, and for a random arrangement of

cations within the sites, $i = 2/3$. These concepts can be further extended to spinels with three or more cations in the crystal lattice.

Ni-ferrite spinels (NiFe_2O_4) in particular have been the focus of many research articles due to its magnetic properties [16, 74, 75], its use in catalytic reactions [2, 3, 6–8, 14, 22, 23, 27–29, 35] or its detection capability for carbon-based compounds [17]. In all cases where it was studied, Ni-ferrite has been shown to be an inverse spinel [1, 74, 76, 77]. The thermodynamics of the Fe-Ni-O system has been thoroughly studied [10] and it was shown both theoretically and experimentally that any deviation from stoichiometric NiFe_2O_4 is thermodynamically forbidden at room temperature (Figure 3.1). However, at higher temperatures ($> 800^\circ\text{C}$), non-stoichiometric Ni-ferrite ($\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) is thermodynamically allowed for $0 \leq x \leq 1$; values of $x > 1$ are forbidden, instead leading to the formation of two distinct phases: NiFe_2O_4 and $(\text{Ni,Fe})\text{O}$.

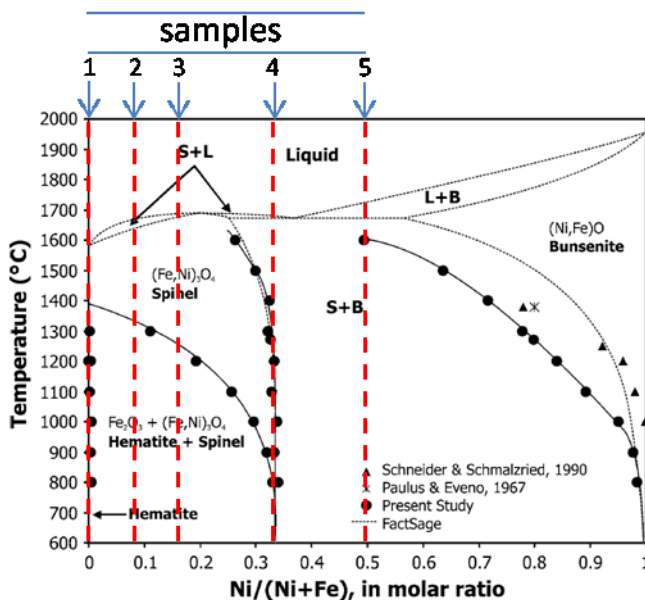


Figure 3.1: Pseudo-binary phase diagram of Fe_2O_3 -NiO in air. The vertical red dashed line represents the $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Fe})$ ratios in the precursor solutions during synthesis. Sample numbers refer to those in Table 3.1. Figure adapted from Rhamdhani *et al.* [10].

Nano-sized powders of Ni-ferrite spinels are mostly produced *via* coprecipitation [2, 3, 6–8, 16, 17, 26, 27, 30, 31, 78], although other methods such as sol-gel or ball-milling are also reported [75, 79–81]. One of the major drawbacks of these methods is their rather intricate and time-consuming processing steps, including an annealing step to improve the crystallinity of the material. Plasma processing techniques, on the other hand, have gained recognition as an

economically viable synthesis method due to their larger throughputs and their relatively short processing times. Metastable powders that are produced by plasma methods are typically crystalline with the noteworthy advantage of not requiring an annealing step [70, 82].

Induction plasma technologies are especially interesting due to their electrode-less design (allowing for a clean operation), an ease of coaxial feeding of the precursor solution for high yields, a high flexibility and the possibility of scale-up [42, 83, 84]. Various types of ferritic spinel nanopowders were produced by induction plasma technologies [60, 62, 63, 70, 85]. Ni, Mn and Zn ferrites were produced using various types of solid precursors: micron-sized powders [60, 70, 85], micro-sized powders of metallic alloys [70] or sol-gel produced powders [85]. In these cases, the reported composition of the synthesized powder did not match that of the precursor. The lack of transferability of the stoichiometry from the precursor to the product limits the applicability of this method to produce a nanopowder with a precise control of the stoichiometry. In Ref [62], on the other hand, Ni/Zn-ferrites were synthesized using a precursor solution composed of Ni, Zn and Fe nitrates in ethanol at a 0.75:0.25:2 ratio, resulting in a nanopowder with the same stoichiometry as the precursor. These results demonstrate that liquid precursors are necessary to obtain a very precise control over the chemical composition of the powder produced by induction plasma technologies.

This article demonstrates the feasibility of using a radio-frequency induction thermal plasma reactor to synthesize Ni-ferrite nanopowders from Fe and Ni liquid precursors. Using a range of characterisation methods to determine the stoichiometry, crystallography and morphology of these powders, we will demonstrate that this method allows for a very precise control of the chemical composition with the possibility of stabilizing the spinel phase over a significant range of composition spanning from Fe_3O_4 to NiFe_2O_4 . The results will be discussed in terms of the Fe_2O_3 - NiO equilibrium pseudo binary phase diagram and the kinetics of the particles formed by solution spray induction thermal plasma synthesis.

3.3 Materials and methods

3.3.1 Synthesis of nanopowders

Ni-ferrite nanopowders were synthesized in an induction thermal plasma reaction chamber (Figure 3.2) described in details in a previous publication [46] (with the sampling probe removed). Briefly, the method consists of spraying a precursor solution of aqueous Iron nitrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (Fisher Scientific, purity > 98%) and Nickel nitrate ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich, purity > 97%) at a concentration of 0.65 mol/L of dissolved Ni + Fe coaxially into an inductively coupled thermal plasma.

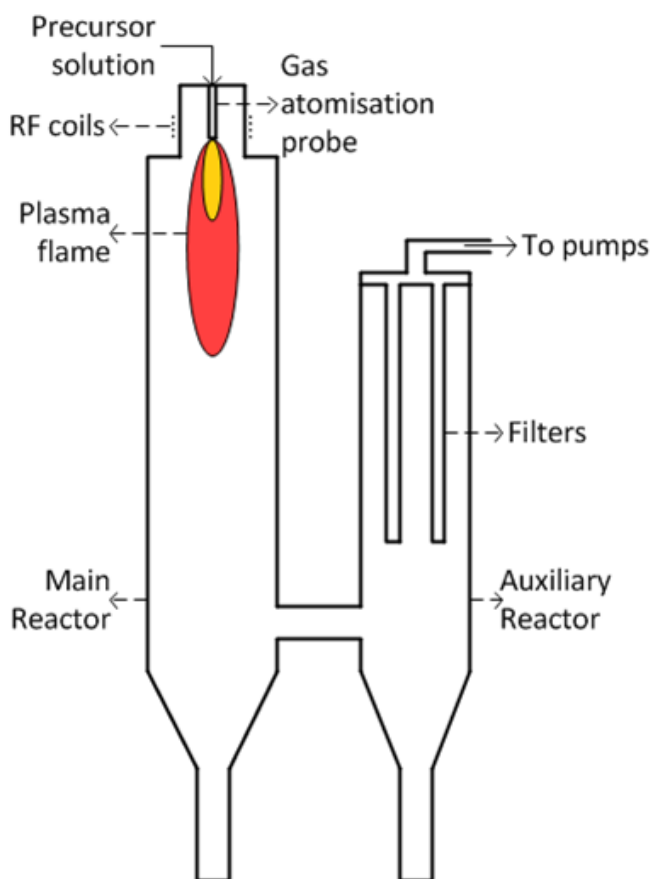


Figure 3.2: Schematic of inductively coupled radio-frequency plasma reaction chamber.

Table 3.1 lists the relative metal concentrations used in the precursor solution for the five synthesized samples. The precursor solution was pumped to a water-cooled gas atomization probe using a peristaltic pump at a rate of 10 mL/min. The probe was inserted into an induction thermal plasma torch (model PL50, Tekna Plasma Systems Inc.) by centering the tip of the probe with the coil of the plasma torch. The plasma torch was connected to a 3 MHz Lepel

RF power supply, with 30 kW supplied to the plasma torch. The main reaction chamber (cylindrical and water-cooled) was connected to an auxiliary reactor (also cylindrical and water cooled) attached to a filter unit, in turn connected to a vacuum pump.

Table 3.1: Relative metal concentration in the plasma precursor solution. Total Ni + Fe concentration: 0.65 mol/L. Concentrations are shown as dashed vertical lines in Figure 3.1.

Sample n°	1	2	3	4	5
Ni/(Ni + Fe) (molar)	0	1/12	1/6	1/3	1/2

Gases were introduced in the plasma at a controlled rate of 60 slpm O₂ + 17 slpm Ar for the sheath gas, 25 slpm Ar for the plasma gas and 11 slpm Ar for the carrier gas. Prior to the injection of the precursor solution, the working pressure in the chamber was ~120 torr, but quickly elevated to 200 torr when the precursor solution was added, due to partial deposition of nanopowders on the filters. The nanopowders deposited on the surface of the main reactor and the filters were collected and labeled as *nM* or *nF* with *n* referring to the sample number in Table 3.1 and with M and F referring to the main reactor and filters, respectively, for a total of 10 different samples.

3.3.2 Characterisation of nanopowders

The synthesized powders were used as is without further thermal treatment or calcination step. The bulk chemical composition of the nanopowder was analyzed using X-ray Fluorescence (XRF) technique (AXIOS Advanced apparatus by PANalytical). XRF samples were prepared by fusing 0.3000 g of a sample with 6.0000 g of 99.5% Li₂B₄O₇ / 0.5% LiBr using a THEBEE fluxor from Claisse. Fused beads of WROXI standards from PANalytical were also prepared with the same method to calibrate the XRF results for many oxide elements (Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Zr, Ba, Hf and Pb) over a wide range of composition, allowing the determination of the concentration of these elements at both large concentrations and trace levels in the samples.

The crystallography of the bulk samples was analysed using an X'PERT PRO Multi Purpose Diffractometer from PANalytical equipped with a PIXCel detector using the Bragg-Brentano geometry and CuK_{α1} radiation (1.541 Å) operated at ambient temperature and pressure. Scanning was performed over the 2θ range of 20-120°, with a step size of 0.0033° and a

scan time of 60 s per step. Rietveld refinement of each sample was carried out using the software HighScore Plus (v3.0.5) by PANalytical to determine the relative concentration of phases, the unit cell parameter of each phase and corresponding crystallite size. Simulation of the theoretical X-ray powder pattern by Rietveld refinement was performed starting with the phase $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (with the value of x chosen according to the expected composition of the phase, see results and discussion), Fe_2O_3 , FeO and NiO , based on the JCPDF files 04-005-6286, 04-003-1027, 04-004-4812 and 04-005-9695, respectively, from the ICDD database. A pseudo-Voigt function was used for curve fitting. Phases that were found in small proportions (<1%) were disregarded from the Rietveld analyses. HighScorePlus was operated in automatic mode using the built-in automatic steps for size-strain analysis by refining the scale factor, the unit cell parameter and the factors U and W of the Cagliotti equation (affecting the crystallite size) for each phase, as well as the overall zero shift of the diffractogram. The background of each diffractogram was determined manually prior to refinement and was not subtracted from the diffractogram.

Samples were prepared for transmission electron microscopy (TEM) by first suspending a sample of the powders into ethanol. A drop of the suspension was then left to dry on either a 200 mesh Cu grid holey or lacey carbon film. The electron microscopy was carried out in bright field and in diffraction mode using a FEI TF20 field-emission gun operated at 200 kV equipped with a Gatan Ultrascan camera. The particle size distribution of the nanoparticles in each sample was estimated by taking a handful of large field of view micrographs and individually measuring the size of a large number of particles.

3.4 Results

The XRF results (Figure 3.3) demonstrates that the $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Fe})$ ratio of the bulk powder is equal to the composition of the precursor solution. A small amount of Cu (about 0.2 at%) was detected in all samples, with no other trace elements conclusively detected. The bulk chemical composition of the powders collected from the main reactor and the filters was identical.

The experimental XRD patterns, the calculated patterns obtained by Rietveld refinement and the difference plot are reported (Figure 3.4) for samples 1, 4 and 5 along with a stick pat-

tern representing the position and intensity of each diffraction peak calculated by the Rietveld method for each crystallographic phase detected. The data of samples 2 and 3 are not shown, being very similar to sample 4. No significant difference was observed between the experimental XRD spectra of samples from the main reactor and those from the filters. The crystallographic parameters optimized using Rietveld refinement are outlined in Table 3.2.

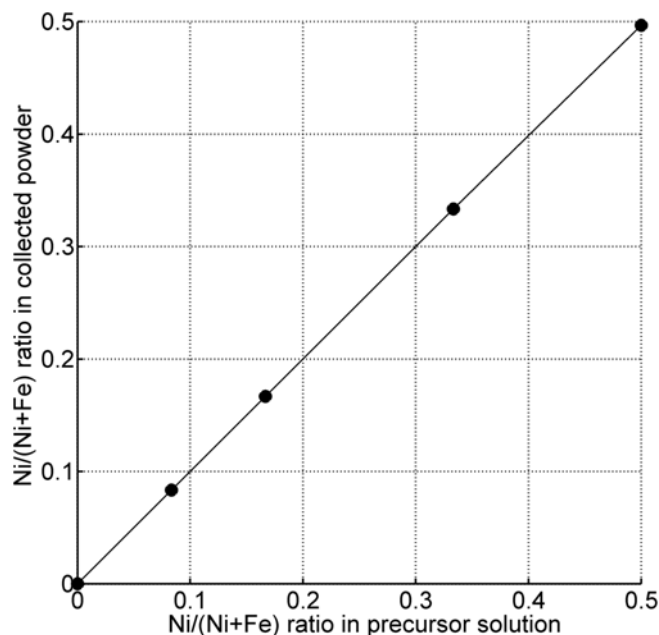


Figure 3.3: Bulk stoichiometry of Ni-ferrite nanopowder with respect to the ratio of Ni and Fe in the plasma precursor solution measured with XRF. Results from powders collected from the main reactor and from the filters of the plasma reactor were identical for a given sample.

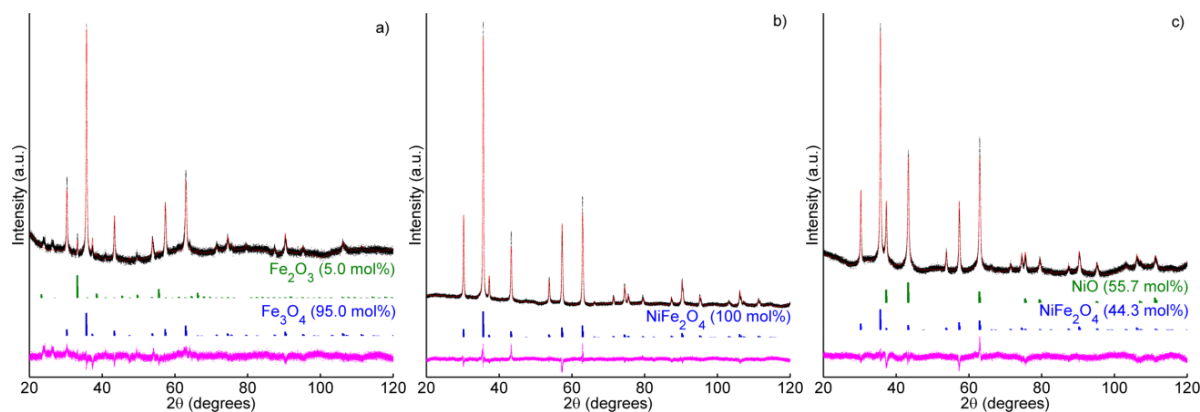


Figure 3.4: Experimental spectra (black line), spectra calculated by Rietveld refinement (red line) and difference plot (purple line) of a) sample 1, b) sample 4 and c) sample 5. The stick patterns represent reference patterns calculated by Rietveld refinement for each crystallographic phase detected in a given sample.

The goodness of fit, along with the R_{wp} and R_{exp} values indicate an excellent fit between the calculated and experimental XRD patterns. Owing to the similar scattering strengths of Ni and Fe, varying the Ni:Fe ratio within individual phases for a given sample offered no improve-

ment to the GOF. Consequently, the Ni/(Ni + Fe) ratio (which determines the value of x) in the phases $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ and $(\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x})\text{O}$ could not be determined solely by XRD, and the results obtained by Rietveld refinement can only be used to determine the relative amount of each phase. For similar reasons, the inversion ratio of the spinel phases could not be precisely deduced using Rietveld refinement. Nevertheless, a slightly better fit was obtained for $i = 1$ (the GOF decreased by < than 2% when changing from $i = 0$ to $i = 1$), which is consistent with the data reported in the literature [74, 76, 77].

Table 3.2: Crystallographic parameters calculated by Rietveld refinement for all 5 samples. Values in parentheses are the standard deviations calculated from Rietveld refinement for the last digit of this parameter. R_{wp} = Weighted R profile. R_{exp} = R expected. GOF = Goodness of fit.

Sample n^0	R_{wp}	R_{exp}	GOF	Phase(s)	% Phase (at %)	Scale factor ($\times 10^4$)	a_0 (Å)	U	W	Average Crystallite Size (Å)
1	1.24	0.98	1.58	Fe_3O_4	95.0	2.15 (0)	8.3438 (2)	0.0523 (6)	0.0623 (6)	386.1
				Fe_2O_3	5.0	0.04 (0)	9.3484 (7)	0.017 (3)	0.027 (6)	683.8
2	1.09	1.03	1.11	$\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{2.75}\text{O}_4$	100	2.24 (0)	8.3408 (2)	0.0636 (6)	0.0736 (6)	350.1
3	1.03	1.01	1.02	$\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	100	2.69 (0)	8.3397 (1)	0.0503 (4)	0.0603 (4)	393.7
4	1.07	0.66	2.62	NiFe_2O_4	100	8.12 (1)	8.33898 (6)	0.0400 (2)	0.0500 (2)	441.3
5	1.14	0.88	1.69	NiFe_2O_4	44.3	3.45 (1)	8.3423 (1)	0.0474 (5)	0.0574 (5)	405.3
				$(\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x})\text{O}^a$	55.7	69.2 (3)	4.17430 (8)	0.118 (3)	0.128 (3)	257.2

a: The Fe:Ni ratio in the bunsenite phase was estimated from mass balance calculations (see discussion for details).

The morphology and particle size distribution of all samples was analyzed using transmission electron microscopy (TEM). Representative large fields of view for samples 4F and 5M are shown in Figure 3.5a and b, respectively. No obvious morphological difference can be detected between either samples collected from the filters or between those collected from the main reactor. The average size and standard deviation of the faceted particles are shown in Table 3.3.

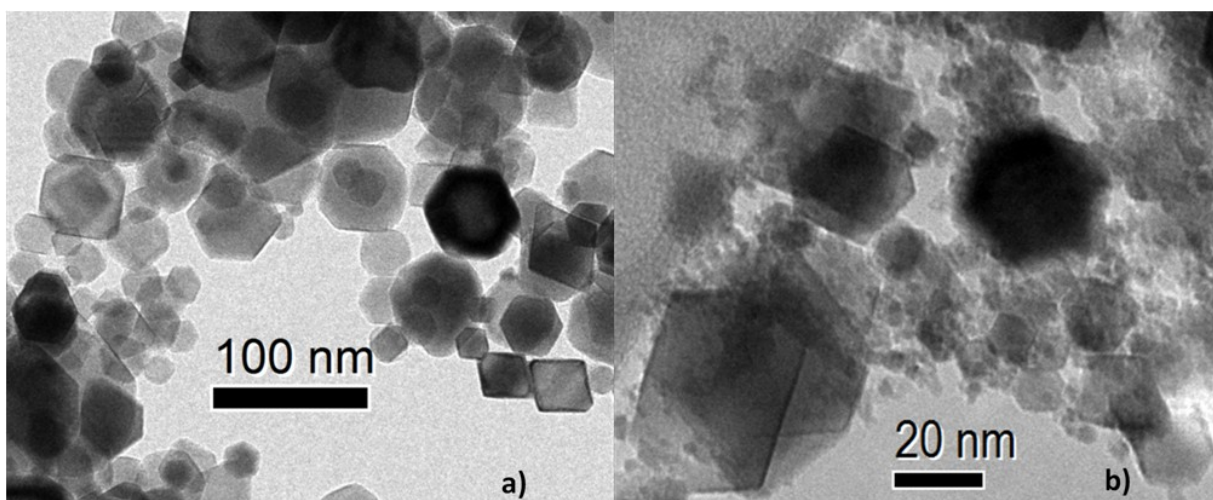


Figure 3.5: Representative TEM micrographs of the nanopowders of a) sample 4F and b) sample 5M.

Table 3.3: Average particle size and standard deviation of the nanopowder as observed using TEM. N: number of nanoparticles analysed per sample; M: Sample collected from the main reactor; F: Sample collected from the filter (see Figure 3.2). For the samples from the main reactor, the agglomerates were not taken into account; only the faceted particles were analyzed. To improve consistency in the measurements, the length of a particle was systematically defined as the distance between its two most distant vertices, as observed on a micrograph, regardless of the projected shape.

Sample n ^o	Sample position	Average particle size (nm)	Standard deviation (nm)	N
1	M	30.7	17.8	528
	F	30.9	18.7	575
2	M	31.6	18.6	518
	F	29.4	16.0	898
3	M	30.4	17.5	491
	F	29.5	16.4	427
4	M	35.1	20.7	609
	F	33.9	19.4	526
5	M	25.5	16.2	399
	F	26.9	15.2	543

The TEM results show that individual particles collected from the filters (Figure 3.5a) appear highly faceted. These faceted particles are also present in the powders collected from the main reactor (Figure 3.5b), mixed with agglomerates. The relative amount of agglomerates with respect to the faceted particles varied considerably from one sample to the next. These agglomerates were always present to some extent in the powders collected from the main reactor and were never observed in the powders collected from the filters. The presence or absence of agglomerates is the only significant difference between the samples collected from the main reactor and those collected from the filters.

Figure 3.6 shows the particle size distribution for samples 4F and 5F. Samples 1 to 4 exhibited an identical particle size distribution. For all samples, the size of the faceted particles ranged between 6 and 160 nm, with a log-normal size distribution. Because of the tendency of the agglomerates to stay in clusters, it is difficult to obtain a precise average particle size for them, although the TEM micrographs show a characteristic length ranging from 3 to 5 nm.

Small, but statistically significant differences between the average particle sizes of some samples can be observed. Samples 5M and 5F both have a slightly smaller average particle size than all other samples ($p < 0.01$), whereas samples 4M and 4F have a slightly larger average particle size than all others except 2M ($p < 0.01$). Samples 1, 2 and 3 (for those collected from the filters and the main reactor) have average particle sizes that are similar to one another ($p > 0.05$).

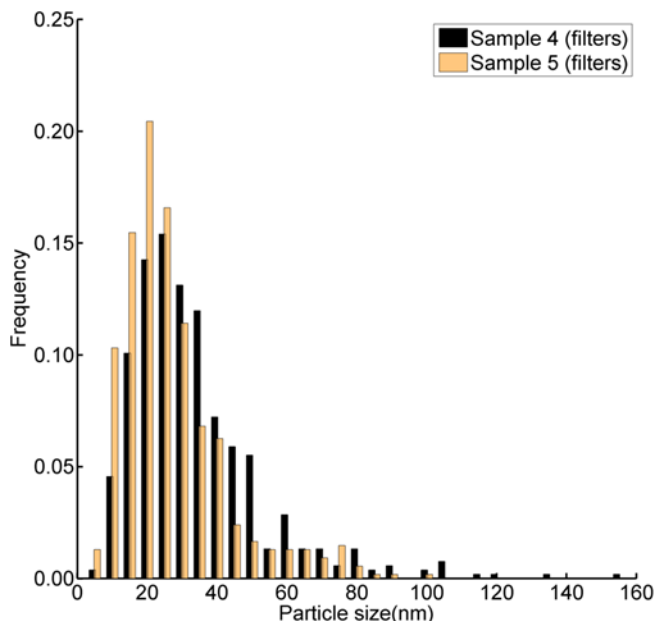


Figure 3.6: Particle size distribution of the faceted particles from sample 4F and 5F showing a log-normal distribution.

Selected area electron diffraction (SAED) for all samples was recorded as Debye-Scherrer ring patterns for samples 4F and 5M (Figure 3.7). The SAED diffractograms of sample 1, 2 and 3 (not shown) were identical to sample 4F. The rings are indexed to the spinel phase, although some of the weaker spinel reflections (such as (222) and (133), kinematically forbidden but allowed by double-diffraction) are barely detectable. Therefore, the spinel phase $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ is the only significant contribution to the diffraction intensity of sample 4F (and hence also samples 1 to 3). For sample 5M (Figure 3.7b) the presence of the secondary bunsenite phase is confirmed in the SAED by the strong NiO 111 ring at $q=0.26 \text{ nm}^{-1}$ which overlaps with the relatively weak 222 ring of the spinel phase. The same phenomenon is observed with the stronger 004 and 044 NiFe_2O_4 rings of sample 5M, when compared to those of sample 4F since they are also overlapped by the 002 and 022 NiO rings, respectively.

3.5 Discussion

In light of the XRF results (Figure 3.3), we demonstrate that an excellent transferability of the precursor to the nanopowders is achieved using solution-spray induction thermal plasma synthesis. This is the first time that metastable Ni-ferrites can be produced over such a wide range of composition.

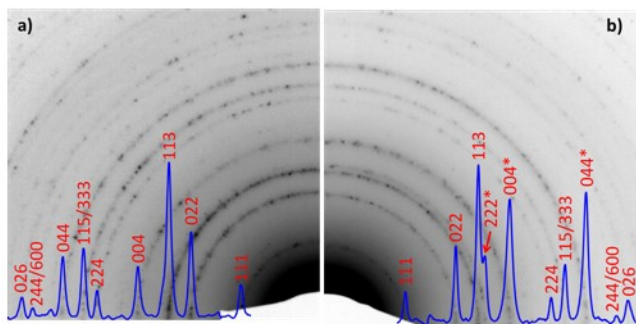


Figure 3.7: SAED patterns of a) sample 4F and b) sample 5M. The background-subtracted rotational averages of these diffractograms are superimposed. The peaks are indexed with the reflections of NiFe_2O_4 . In b), indexes marked with a * are also assigned to NiO . Comparison of the two diffractograms shows that the 222 NiFe_2O_4 peak observed in b), marked by an arrow, is only contributed by the NiO_{111} reflection.

The calculated crystallographic results from Rietveld refinement (Table 3.2) can be understood in terms of the pseudo-binary Fe_2O_3 - NiO phase diagram [10] discussed in the introduction (Figure 3.1). Samples 1 to 4 are composed of a single Ni-ferrite spinel ($\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$), stable at high temperatures ($> 800^\circ\text{C}$), with NiFe_2O_4 being the only thermodynamically stable spinel phase at room temperature. Thus, samples 1, 2 and 3 are considered metastable phases, the presence of which is indicative of the very fast quenching rates typical to plasma reactors. On the other hand, the small amount (5%) of hematite (Fe_2O_3) found in sample 1 indicates that the quenching speed in the reactor was not quite sufficient to retain all the magnetite formed at high temperature. This is partly due to the fact that the transition from spinel to hematite is at a temperature of $\sim 1390^\circ\text{C}$ with no Ni and decreases monotonically with increasing Ni content to 800°C for NiFe_2O_4 .

The two distinct crystallographic phases of sample 5 (44.3 at% NiFe_2O_4 + 55.7 at% $(\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x})\text{O}$) can also be fully explained by the phase diagram. Given that Ni does not usually adopt a 3^+ oxidation state, x in a $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ spinel phase cannot exceed unity. Consequently, any excess Ni partitions into a secondary bunsenite phase ($(\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x})\text{O}$). It was possible to indirectly calculate the stoichiometry of the bunsenite phase in sample 5 by combining the bulk $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Fe})$ ratio from XRF and the relative amount of each crystallographic phase from the Rietveld calculations, yielding a composition of $(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}$.

The calculated unit cell parameter of the spinel phases for samples 1 to 4 decreases with an increase of their Ni concentration, approximately following Vegard's law. This general trend is in line with the unit cell lengths reported in a number of JCPDF files of the ICDD database for Fe_3O_4 (ranging from ~ 8.38 to 8.43 \AA) and NiFe_2O_4 (between ~ 8.32 to 8.35 \AA). The calculated

unit cell length of sample 4 (8.3390 Å) is within the range reported in the database, although the calculated unit cell lengths for sample 1 (8.3438 Å) is significantly smaller than most of the Fe₃O₄ reported in the database. We have yet to explain this discrepancy between our results and the database.

Interestingly, the unit cell lengths of the NiFe₂O₄ phase from samples 4 (8.3390 Å) and 5 (8.3423 Å) are noticeably different, albeit having the same chemical composition. Since the only difference between the two samples is the presence of an additional (Ni_{0.9}Fe_{0.1})O phase in sample 5 ($a_0 = 4.174$ Å), this secondary phase must be causing the dilation of the NiFe₂O₄ phase. One hypothesis suggests that a coherent interface develops between both phases, requiring the unit cell length of NiFe₂O₄ to expand by 0.04 % to match twice the lattice parameter of the bunsenite phase. This implies that in the plasma reactor, an interface is formed between the bunsenite and the spinel lattice while maintaining lattice coherency. This will be the object of further studies.

The projections of the faceted particles observed in the TEM micrographs are consistent with those of truncated octahedrons with the {111} and {100} facets exposed. These are typical of the equilibrium Wulff shape of crystals having the FCC crystal structure. The presence of these two types of facets has the potential to confer interesting catalytic properties to the nanopowder, although the smaller-sized agglomerates in the particles collected from the main reactor are more likely to exhibit a higher total specific surface area.

The absence of agglomerates in the particles collected in the filters can be understood by considering the fluid dynamics in the plasma chamber. The chamber was designed such that the auxiliary reactor acts as a cyclone, to which only particles with a sufficiently large hydrodynamic size cross over to the auxiliary chamber and accumulate on the filters. Alternatively, the small-sized agglomerates build up on the walls of the main reactor. Particles caught in the filters of the auxiliary chamber are known to have re-circulated in the main chamber and undergone several cycles of melting, quenching and annealing to form the larger, faceted particles. It was previously shown [46], using the same plasma chamber, that the same type of agglomerates is formed with CeO₂ nanopowders, and that the size of these particles is highly dependent on the flow properties within the chamber. A good control over the occurrence of

these agglomerates can be achieved by adjustment of the quenching rate within the reactor [86].

The crystallite size deduced from the Rietveld refinement (Table 3.2) and the average particle size measured from TEM (Table 3.3) show that the average size of the nanopowders are in the same order of magnitude for all samples. The crystallite sizes deduced from Rietveld are 15 to 50% larger than the average particle size measured by TEM. Given that no standard for crystallite size was mixed with the samples during XRD acquisition, the TEM results can be considered more reliable.

The difference between the average particle sizes of some samples is due to minute changes in the operating conditions. These include the changes of the vacuum level in the reactor during synthesis or the variations in the flow rate of sheath/plasma/carrier gas which affects the hydrodynamic behaviour of the particles inside the plasma reactor, inevitably leading to the small differences reported here. However, for sample 5, the presence of a $(\text{Ni}_{0.9},\text{Fe}_{0.1})\text{O}$ phase which is ~30% denser than NiFe_2O_4 would result in a shift of the particle distribution towards smaller values. This idea is consistent with the slightly skewed distribution of sample 5 towards particle sizes of ~20 nm (Figure 3.6).

The log-normal particle size distribution of the samples has already been observed in nanopowders produced with similar plasma processes [87], whereas nanoparticle synthesis produced *via* chemical routes (such as co-precipitation) will usually lead to a Gaussian size distribution [16]. Nanoparticles synthesized by co-precipitation can be quite small (around 8 nm), but have a very low crystallinity. This is typically resolved by annealing at high temperatures, which increases the average particle size to values similar to those reported here. Additional advantages of RF plasma-based processes over chemical routes include a precise control on the size and distribution of nanopowders. This can be achieved by tuning the cooling rate, the design of the reactor, the pressure, the precursor solution concentration and the total power during synthesis, without affecting the crystallinity [42].

3.6 Conclusion

Solution spray radio-frequency thermal plasma reactors are very promising for the large-scale synthesis of Ni-ferrite ($\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) nanopowders due to their potential for large throughputs and the flexibility of the properties of the final nanopowder that is produced. By careful monitoring and control of the operating parameters, this one-step synthesis method allows the tuning of the bulk chemical and crystallographic composition (notably the presence of a secondary $(\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x})\text{O}$ phase), the average particle size and the particle size distribution of the final nanopowder. The very fast quenching rates observed in the reactor also allow the formation of metastable Ni-ferrite phases ($x < 1$). Finally, this method has the flexibility to produce either nano-sized (~ 6 -160 nm) truncated octahedrons with the $\{111\}$ and $\{100\}$ facets exposed or smaller-sized agglomerates (3-5 nm) with no specific shape or exposed facets.

This large flexibility in the properties of the synthesized Ni-ferrite spinel particles allows the testing and optimization of these powders to precisely engineer the powder for the application for which it is intended.

Further work will be centered on elucidating in greater details the nanostructure of sample 5, which was composed of a mixture of NiFe_2O_4 and $(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}$, with the data suggesting that both of these phases share a coherent interface. More specifically, we would like to better understand the way in which these two phases coexist using high performance transmission electron microscopy to shed light onto the growth mechanisms of the nanoparticles during plasma synthesis.

CHAPITRE 4 - CARACTÉRISATION PAR TEM DE LA FERRITE DE NICKEL

Avant-propos

Titre :

Nano-architecture of faceted NiFe_2O_4 / (Ni,Fe)O particles produced by induction plasma

Nano-architecture de particules facettées de NiFe_2O_4 / (Ni,Fe)O produites par plasma inductif

Auteurs et affiliations :

Samuel Bastien, étudiant au doctorat, département de génie chimique et biotechnologique,
Université de Sherbrooke, Canada

Christian Ricolleau, professeur, laboratoire matériaux et phénomènes quantiques, Université
Paris 7 Denis Diderot, France

Nadi Braidy, professeur agrégé, département de génie chimique et biotechnologique, Universi-
té de Sherbrooke, Canada

Date d'acceptation : 22 juin 2016

État de l'acceptation : Version finale publiée

Revue : Plasma Chemistry and Plasma Processes

Référence :

Plasma Chem Plasma Process (2016) 36: 1349-1362 <http://dx.doi.org/10.1007/s11090-016-9730-5>

Contribution au document (français) :

Ce chapitre avance notre compréhension de la nature des nanoparticules qui ont été synthétisées au chapitre 3 en répondant à une des questions qui restait en suspens : comment les phases de NiFe_2O_4 et (Ni,Fe)O sont-elles agencées l'une par rapport à l'autre? Ce chapitre nous

donne une modèle très précis des nanoparticules produites par plasma inductif à l'échelle du nanomètre, à un niveau qui est rarement atteint avec des nanoparticules produites avec cette technique. L'information obtenue dans ce chapitre est utile afin de mieux comprendre le mécanisme de formation des nanoparticules qui sont produites dans la chambre de réaction. De plus, les résultats dans ce chapitre montrent qu'il est possible de produire des nanoparticules multi-phasées et nano-architecturées avec cette technique.

Contribution au document (anglais) :

This chapter furthers our understanding of the nature of the nanoparticles that were synthesized in chapter 3 by answering one of its latent questions: how are the phases of NiFe_2O_4 and $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ arranged respective to one another? This chapter gives us a very precise model of the nanoparticles synthesized by induction plasma down to the nanoscale, to a level that is rarely achieved for nanoparticles produced with this technique. The information obtained in this chapter is useful in better understanding the formation mechanisms of the nanoparticles in the reaction chamber. Furthermore, the results in this chapter shows that it is possible to produce multi-phased and nano-architected nanoparticles with the technique.

Résumé français :

Des nanocristaux de ferrite de nickel (NiFe_2O_4) et de bunsenite $[(\text{Ni,Fe})\text{O}]$ ont été créés par la décomposition de précurseurs de nitrates de fer et de nickel en utilisant un réacteur à plasma inductif. La gamme complète de la zone à deux phases du diagramme de phase pseudo-équilibre de Fe_2O_3 - NiO a été investiguée en produisant des nanopoudres avec des ratios globaux de $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Fe})$ de 0.33, 0.4, 0.5, 0.75 et 1.0. Une solution de précurseurs pauvre en Ni [$\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Fe}) \leq 0.5$] produit des nanocristaux en forme d'octaèdres tronqués, tandis que des nanocubes sont obtenus à des ratios plus élevés [$\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Fe}) \approx 1$]. Dans les deux cas, il est démontré que les nanocristaux adoptent une morphologie proche de la forme de Wulff du système cristallin (spinnelle et NaCl , respectivement). Avec une augmentation du ratio $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Fe})$ au-delà de 0.33 (la composition stœchiométrique de la ferrite de nickel), la bunsenite est ségréguée épitaixialement sur les facettes $\{110\}$ et $\{111\}$ de la ferrite de nickel, tout en laissant les facettes $\{100\}$ du NiFe_2O_4 exposées. Une solution de précurseurs avec un ratio $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Fe})$ de 0.75 donne une nanopoudre riche en $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ avec une morphologie aléatoire et interconnec-

tée. La structure de ces nanocristaux peut être comprise par l'historique thermique dans le réacteur plasma. Ces résultats démontrent la possibilité de produire des nanomatériaux multiphasés et organisés d'un système binaire ayant deux phases stables à haute température, en utilisant une technique reconnue pour être facilement mise à l'échelle.

4.1 Abstract

Facetted nickel ferrite (NiFe_2O_4) and bunsenite ($(\text{Ni,Fe})\text{O}$) nanocrystals were grown from the decomposition of iron and nickel nitrate precursors using an inductively coupled plasma reactor. The full range of the two-phase region of the Fe_2O_3 -NiO pseudo-equilibrium phase diagram was investigated by producing nanopowders with bulk Ni/(Ni+Fe) ratios of 0.33, 0.4, 0.5, 0.75 and 1.0. A Ni-poor ($\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Fe}) \leq 0.5$) precursor solution produced truncated octahedron nanocrystals, whereas nanocubes were obtained at higher ratios ($\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Fe}) \approx 1$). In both cases, it is shown that the nanocrystals adopt a morphology close to the Wulff shape of the crystalline system (spinel and NaCl, respectively). As the bulk Ni/(Ni+Fe) ratio increases from 0.33 (the stoichiometric composition of nickel ferrite), bunsenite is epitaxially segregated on the $\{110\}$ and $\{111\}$ facets of nickel ferrite, while leaving the NiFe_2O_4 $\{100\}$ facets exposed. A precursor solution at a Ni/(Ni+Fe) ratio of 0.75 gave an (Ni,Fe)O-rich nanopowder with a random and irregular interconnected morphology. The structure of these nanocrystals can be understood in terms of their thermal history in the plasma reactor. These results highlight the possibility of producing organized multi-phased nanomaterials of binary systems having two phases stable at high temperatures, using a method known to be easily scalable.

4.2 Introduction

Recent advances in nanotechnology have enabled researchers the freedom to control the morphology and/or the phase composition of nanoparticles by using a wide variety of synthesis techniques. However, one common disadvantage of most of these techniques is their low production capability, either due to scaling limitations of the equipment, their long operating time and/or the large amount of steps required. Induction plasma is a physical-based technique designed specifically for large-scale synthesis of nanomaterials, allowing yields in the order of kilograms per hour [43], depending on the type of powder to be synthesized. It is a versatile technique which has been used to synthesize a large array of nanomaterials, from pure metals (Al, Cu, etc.), carbides (SiC , B_4C , etc.), nitrides (Si_3N_4 , AlN, etc.), oxides (CuO , Al_2O_3 , etc.) to carbon nanotubes [42, 88]. The very high quench rates ($\approx 10^5$ K/s) and short residence times (≈ 500 ms) that are achievable in the plasma [43, 89] allow for a rapid production of

nanopowders, making it a conceivable alternative in cases where flash annealing of the nanopowder is desirable [90–92]. Although induction plasma systems are now producing single-phase nanopowders for various applications at an industrial scale, there is currently no report of the controlled synthesis of multi-phased nanomaterials using this technique.

Most methods for the production of multi-phased nanomaterials require either multiple steps and/or a certain degree of self-organization of the nanomaterial [93]. Considering that induction plasma is a single-step process, the production of multi-phased nanomaterials using this technique must necessarily involve some self-organization. The $\text{NiFe}_2\text{O}_4 / (\text{Ni,Fe})\text{O}$ material system is a possible candidate for investigation because the Ni/Fe/O phase diagram predicts that both phases should be in equilibrium at a bulk Ni/(Ni+Fe) atomic ratio above 0.33 and an excess of oxygen [10]. Furthermore, previous work [94] has demonstrated the possibility of simultaneously synthesizing both of these phases in an induction plasma. However, the exact nature of the interface between these two phases, their formation mechanism and a precise description of the morphology of the resulting nanoparticles remained unaccounted for. Finally, considering that both of these phases are cubic and that the lattice parameter of NiFe_2O_4 ($\approx 8.345 \text{ \AA}$) is almost exactly twice that of NiO ($\approx 4.175 \text{ \AA}$), this would facilitate the formation of an epitaxial relationship.

In this paper, we demonstrate for the first time the controlled synthesis of a multi-phased nanomaterial by induction plasma with a controlled arrangement. Nanoparticles of $\text{NiFe}_2\text{O}_4 / (\text{Ni,Fe})\text{O}$ will be synthesized using this method, and the relative ratio of both phases will be controlled, which will also allow for an indirect control on the morphology of the nanoparticles. Furthermore, we will use advanced characterization techniques to probe the interface between those two phases and use these results to better understand the nanomaterial formation mechanisms within the induction plasma.

4.3 Materials and methods

4.3.1 Nanopowder synthesis

Nanopowders of $\text{NiFe}_2\text{O}_4 / (\text{Ni,Fe})\text{O}$ were synthesized using an induction plasma system described in an earlier publication [94]. An inductively coupled thermal plasma was generated

using a PL50 torch (Tekna Plasma Systems inc.) to which 30 kW of power was supplied (3 MHz Lepel RF power supply). The plasma was generated in a cylindrical water-cooled reaction chamber connected to a cylindrical water-cooled auxiliary unit in which a vacuum-pumped filter unit was inserted. Gases were introduced in the plasma at a controlled rate of 60 slpm O₂ + 17 slpm Ar for the sheath gas, 25 slpm Ar for the plasma gas and 11 slpm Ar for the carrier gas. An aqueous precursor solution of iron nitrate (Fe(NO₃)₃·9H₂O, Fisher Scientific, purity > 98%) and nickel nitrate (Ni(NO₃)₂·6H₂O, Sigma-Aldrich, purity > 97%) with a total concentration of 0.65 mol/L of dissolved Ni+Fe was coaxially injected (10 mL/min) into the plasma using a water-cooled gas atomization probe having the tip of the probe centered with the coil of the plasma torch. The pressure inside the plasma chamber during nanopowder synthesis was ≈ 200 torr. Samples were prepared by varying the Ni/(Ni+Fe) atomic ratio in the precursor solution; five different samples labeled NF0.33, NF0.40, NF0.50, NF0.75 and NF1.0 were prepared, with Ni/(Ni+Fe) ratios of 0.33, 0.40, 0.50, 0.75 and 1.0, respectively (see Table 4.1). For this study, only particles from the filters were collected and analyzed.

4.3.2 Nanopowder characterization

XRD diffractograms of each sample were collected using an X'PERT Pro Multi Purpose Diffractometer from PANalytical equipped with a PIXcel^{1D} detector using the Bragg-Brentano geometry and CuK_{α1} radiation (1.541 Å) operated at ambient temperature, over the 2θ range of 20°-120°, with a step size of 0.0033° and a scan time of 60s/step. Rietveld refinement on each diffractogram was performed using the HighScore Plus (v3.0.5) software by PANalytical to determine the relative proportion of each crystal phase and their respective lattice parameters. Refinement was performed starting with the phases NiFe₂O₄ and NiO, respectively based on the JCPDF files 04-005-6286 and 04-005-9695 from the ICDD database. For each phase, the scale factor, the unit cell parameter (a₀), and the Cagliotti parameters were refined, along with the oxygen displacement parameter for the NiFe₂O₄ phase [1] as well as the overall zero shift of the diffractogram. The background of each diffractogram was determined using the software's automatic function, and was not refined further during Rietveld analysis.

The bulk Ni/(Ni+Fe) atomic ratio of each sample was analyzed using X-ray Fluorescence (XRF): for all the samples the bulk chemical composition of the nanopowder was the same as that of the precursor solution.

High resolution electron microscopy (HREM) analysis of nanoparticles was achieved using an objective lens aberration-corrected cold-field emission gun (JEOL ARM200) operated at 200 kV. Electron energy loss spectra (EELS) were collected across nanoparticles with the same microscope operated in STEM mode using an electron energy-loss spectrometer image filter (Gatan, Quantum QE). A detailed TEM methodology can be found as Electronic Supplementary Information (S1).

The ideal Wulff shape morphologies of nanoparticles were calculated using the freeware Wulffman [95].

4.4 Results

Figure 4.1 shows an example of an XRD diffractogram of the bulk powder for NF0.40, with the relevant crystal parameters calculated with Rietveld refinement presented in Table 4.1. Table 4.1 shows that a higher bulk Ni/(Ni+Fe) ratio results in a larger proportion of (Ni,Fe)O phase. The onset of formation of (Ni,Fe)O is at an Ni/(Ni+Fe) ratio just below 0.33, in agreement with the equilibrium phase diagram of the system [10, 94]. For NF0.33, the presence or absence of the (Ni,Fe)O phase in the Rietveld model did not significantly affect the overall quality of the fit. When including this phase in the model, it was found to be at a concentration of 1.8 w%, which is close to the typical detection limit for conventional XRD. The (Ni,Fe)O phase was included in the final model that is presented here for NF0.33 to better reflect the reality of the sample, because the phase was directly observed with TEM in small quantities on some nanoparticles.

The morphology of all samples was analyzed using STEM-HAADF (Figure 4.2). Truncated octahedron morphologies were obtained for NF0.33, NF0.40 and NF0.50 (*e.g.*, see Figure 4.2a for NF0.33), with no discernible morphological differences between those three samples. The morphology of the particles changes at a higher Ni/(Ni+Fe) atomic ratio: when no Fe is present (ratio of 1), the nanoparticles adopt a cubic morphology, with some of the nanoparticles

exhibiting slightly rounded corners (NF1.0, Figure 4.2c). At an intermediate Ni/(Ni+Fe) level, no specific morphology can be detected; the nanopowder instead adopts a random and irregular interconnected morphology (NF0.75, Figure 4.2b).

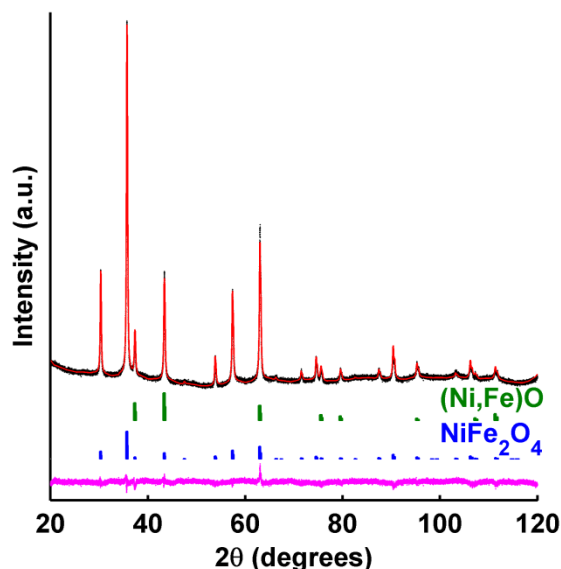


Figure 4.1: Experimental diffractogram (black line), diffractogram calculated by Rietveld refinement (red line) and difference plot (purple line) of NF0.40 (other samples found in the Supplementary Information section, Figure 4.8). Stick patterns: references obtained by Rietveld refinement (blue: NiFe_2O_4 , green: $(\text{Ni,Fe})\text{O}$).

Table 4.1: Relevant crystal parameters calculated using Rietveld refinement for all samples. Values in parentheses are the standard deviation calculated for the last digit. A complete list of calculated parameters found in the Supplementary Information section (Table 4.3).

Sample name	Bulk Ni/(Ni+Fe) atomic ratio	Phase	% Phase (w%)	a0 (Å)
NF0.33	0.33	NiFe_2O_4	98.2 (1)	8.33917 (5)
		$(\text{Ni,Fe})\text{O}$	1.8 (1)	4.16888 (8)
NF0.40	0.40	NiFe_2O_4	90.3 (2)	8.34099 (6)
		$(\text{Ni,Fe})\text{O}$	9.7 (2)	4.17440 (7)
NF0.50	0.50	NiFe_2O_4	71.8 (1)	8.3420 (1)
		$(\text{Ni,Fe})\text{O}$	28.2 (2)	4.17440 (7)
NF0.75	0.75	NiFe_2O_4	21.6 (1)	8.3420 (1)
		$(\text{Ni,Fe})\text{O}$	78.4(1)	4.17517 (4)
NF1.0	1.0	NiO	100	4.17770 (5)

A large number of nanoparticles at a relatively low-index zone axis from NF0.33, NF0.40 and NF0.50 were analyzed with HREM. Both $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ and NiFe_2O_4 phases were systematically observed within each individual nanoparticle. The two phases can be readily differentiated by their lattice spacings (Figure 4.3a and b). Since the lattice spacing of the inner phase is twice that of the outer phase, the inner phase is attributed to NiFe_2O_4 and the outer one to

(Ni,Fe)O, as per the XRD results (Table 4.1). This assignment is further supported when considering that the inner phase lattice spacing ($d_{hkl} = 4.75 \text{ \AA}$) is exclusive to NiFe_2O_4 . This assignment was systematically confirmed by an EELS linescan conducted perpendicularly to the interface: in every occurrence where a lattice doubling was observed at the edge of the nanoparticle in the HREM, the average Ni/(Ni+Fe) atomic ratio increased along that edge, thus excluding the possibility of the lattice doubling being an artefact. Inversely, if no increase of the Ni/(Ni+Fe) ratio was measured, no doubling of the crystal lattice was observed.

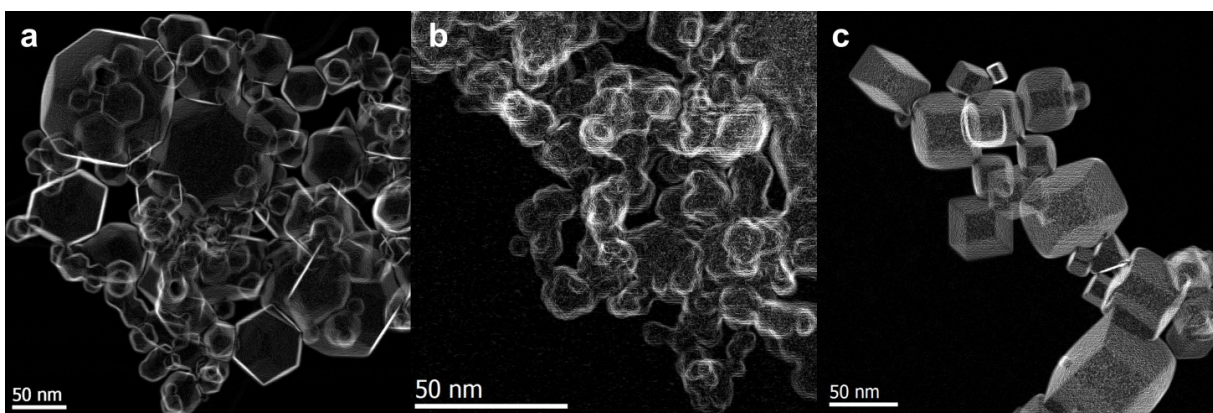


Figure 4.2: Sobel-filtered STEM-HAADF micrograph of NF0.33 (a), NF0.75 (b) and NF1.0 (c).

As an example, Figure 4.3 shows a typical nanoparticle from NF0.50 observed in the $[213]$ zone axis. The $\sim 1.5 \text{ nm}$ -thick zone at the top and lower edges of Figure 4.3a (the blue-shaded areas), parallel to the $[\bar{1}\bar{1}1]$ planes, has an observed lattice spacing of 4.75 \AA which is exactly half that of the inner region. The corresponding Ni/(Ni+Fe) atomic ratio (Figure 4.3c) measured across the nanoparticle along the green arrow in Figure 4.3a confirms the higher Ni content at the edges of the nanoparticle. The equilibrium phase diagram of the Fe-Ni-O system [10] states that the spinel $(\text{Ni,Fe})_3\text{O}_4$ phase cannot have an Ni/(Ni+Fe) atomic ratio greater than $1/3$ (NiFe_2O_4), whereas the $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ phase can have a ratio between about 0.5 and 1 (phase diagram available as Electronic Supplementary Material, S4). Thus, the blue-shaded areas, with atomic ratios > 0.5 , correspond to the $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ phase. The inner region's Ni/(Ni+Fe) atomic ratio between 0.33 and 0.5 is due to the presence of $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ at the top and/or bottom of the nanoparticle intercepted by the electron probe during analysis. In such case, the measured atomic ratio is the weighted average of the ratio of both of these phases and produces the apparent ratio between 0.33 and 0.5. Figure 4.3a shows that the surface of NiFe_2O_4 is unevenly covered with $(\text{Ni,Fe})\text{O}$, with some facets having a larger layer of

(Ni,Fe)O. Further observations are thus necessary to better understand the nature of the interface between those two phases.

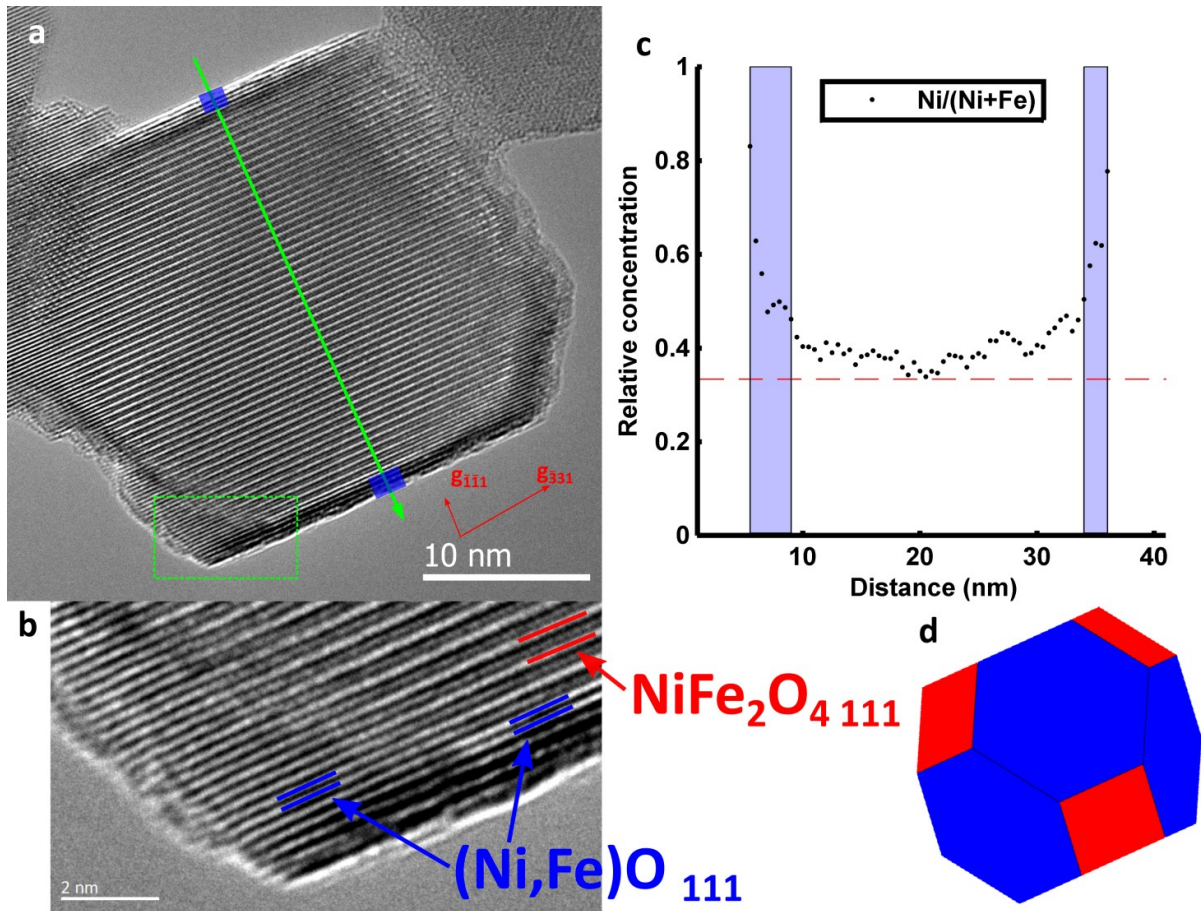


Figure 4.3: a) HREM micrograph of an individual nanoparticle of $\text{NiFe}_2\text{O}_4 / (\text{Ni,Fe})\text{O}$ in the $[213]$ direction (NF0.50). b) Zoom-in of the boxed region in a), showing a doubling of the crystal lattice near the edge of the nanoparticle. This lattice doubling is attributed to the $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ phase, the interior phase to NiFe_2O_4 . c) $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Fe})$ atomic ratio as measured with an EELS linescan along the green arrow in a). The red dashed line represents the atomic concentration of stoichiometric NiFe_2O_4 , whereas the two blue areas on the extremities coincide with the two regions along the arrow in a). d) Example of a truncated octahedron observed in the $[213]$ direction, with the square $\{100\}$ facets shown in red and the hexagonal $\{111\}$ facets in blue.

Figure 4.4a shows a nanoparticle from NF0.50 in the $[110]$ direction, while Figure 4.4b shows a diagram of a truncated octahedron observed in the same direction. The edges intersecting the $\{111\}$ and $\{100\}$ facets of the truncated octahedron are barely visible in the HREM (highlighted in orange for better visibility in Figure 4.4f). A closer look at the interface between NiFe_2O_4 and $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ at the top and bottom tips of the nanoparticle (Figure 4.4c) shows that there are small $\{110\}$ NiFe_2O_4 facets on which $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ is selectively deposited. Thus, when small amounts of $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ covers NiFe_2O_4 nanoparticles, the NiFe_2O_4 phase reveals a small $\{110\}$ facet at the intersection of two $\{111\}$ facets, as shown in the diagram in

Figure 4.4d. In this case, the inner NiFe_2O_4 phase adopts a rhombicuboctahedron morphology. The $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ phase deposits on the $\{110\}$ and $\{111\}$ facets of NiFe_2O_4 in such a way that the external facets of the nanoparticle as a whole are those of a truncated octahedron.

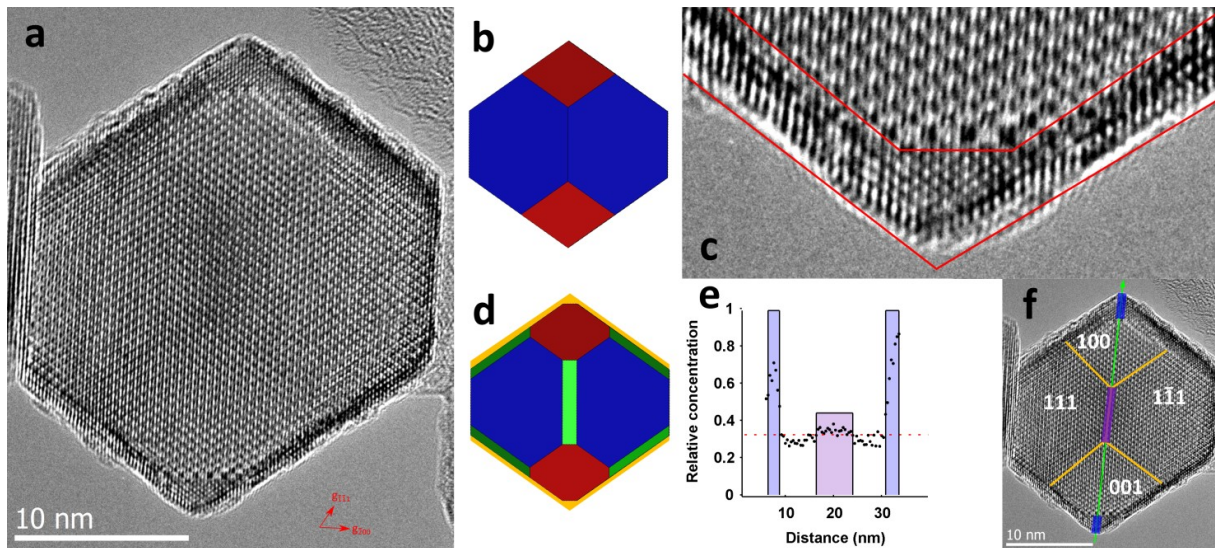


Figure 4.4: a) HREM micrograph of an NiFe_2O_4 / $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ nanoparticle of NF0.50 observed in the $[110]$ direction. b) Model of a truncated octahedron observed in the $[110]$ direction, with the square $\{100\}$ facets shown in red and the hexagonal $\{111\}$ facets in blue. c) Zoom-in of the bottom tip of the nanoparticle in a) to better visualize the interface between the $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ and NiFe_2O_4 phases. The red lines delineate the location of the $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ phase. d) The same truncated octahedron as in b), but with a small cleavage along the $\{110\}$ direction at every intersection of two $\{111\}$ facets, shown in green, which gives a rhombicuboctahedron. The orange strips at the top and bottom of the model represents the $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ phase directly observed in a). e) Average atomic $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Fe})$ ratio of the nanoparticle as measured with an EELS linescan along the green arrow in f), with the red dotted line representing the concentration of stoichiometric NiFe_2O_4 , and the blue- and purple-shaded areas representing the corresponding colored areas outlined in f). f) The same HREM micrograph as in a), superimposed with the different information obtained from b)-e).

A tip-to-tip EELS linescan of the nanoparticle (Figure 4.4e) shows five regions with different chemical compositions. The two outer portions with $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Fe})$ atomic ratios between about 0.5 and 0.9 correspond to the $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ regions observed on the HREM. The two inner regions where the $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Fe})$ atomic ratio is consistently below $1/3$ are those corresponding to the volume projected between $\{100\}$ facets of the NiFe_2O_4 phase. The regions with a composition $< 1/3$ can only be attributed to a single Ni-deficient $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ phase ($x < 1$), as will be further explained in the next section. The middle region with an $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Fe})$ ratio slightly larger than $1/3$ corresponds to the volume projected between $\{110\}$ facets of the NiFe_2O_4 phase. A ratio slightly above $1/3$ is due to the presence of a thin film of $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ above and below the NiFe_2O_4 core which is intercepted by the electron beam.

Several observations can be drawn from the particles in Figure 4.3 and Figure 4.4 and from all the other particles that were found in a low-index zone axis for NF0.33, NF0.40 and NF0.50 (more than 8 for each sample):

1. The nanoparticles as a whole adopt the truncated octahedron morphology with $\{111\}$ and $\{100\}$ facets exposed;
2. $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ will selectively segregate on the $\{110\}$ and $\{111\}$ facets of NiFe_2O_4 , while the $\{100\}$ facets of NiFe_2O_4 remain exposed. For this reason, the nanoparticles cannot be described as core-shell;
3. For all samples, the lattice parameter calculated by Rietveld refinement is twice that of the $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ phase, within 0.1%. This allows the direct epitaxial relationship observed between those phases: $(100)_{\text{NiFe}_2\text{O}_4} \parallel (100)_{(\text{Ni,Fe})\text{O}}$ and $[100]_{\text{NiFe}_2\text{O}_4} \parallel [100]_{(\text{Ni,Fe})\text{O}}$;
4. $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ was detected in all three samples, although a few nanoparticles from NF0.33 did not have any;
5. The thickness of the $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ phase varies in a single particle according to the facet (as seen in Figure 4.3), due to differences in thickness between the $\{110\}$ and $\{111\}$ facets of NiFe_2O_4 ;
6. Although no quantitative relation would prevail, it was generally observed that thicker layers of $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ were observed for larger particles and for larger bulk $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Fe})$ atomic ratio.

With a sufficiently high bulk $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Fe})$ ratio, the proportion of the $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ phase will be large enough that it completely envelops the NiFe_2O_4 phase, as was observed with NF0.75 (Figure 4.5a). As with the earlier results, the two different phases can be identified by the distinctive lattice spacing of NiFe_2O_4 , as shown in the close-up in Figure 4.5c. In this case, the $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ phase encapsulates unevenly the NiFe_2O_4 . As expected, the EELS linescan across the selected nanoparticle reveals two regions with different chemical compositions, coinciding with the two phases identified in the HREM. The composition of the region where NiFe_2O_4 is present is much richer in Ni compared to stoichiometric NiFe_2O_4 due to the presence of a significant amount of $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ in the beam's path. Furthermore, the large variation in the chemical composition within this region attests to a variation in the total thickness of $(\text{Ni,Fe})\text{O}$, as expected from the irregular morphology of the nanoparticle. The Fourier transforms in Figure 4.5d and e show that the nanoparticle is mostly crystalline, although the diffuse intensity in the

(Ni,Fe)O region indicates that this phase is partly amorphous. In the (Ni,Fe)O region, a few small (< 2 nm) pockets with a doubled lattice spacing are detected, which are thus attributed to NiFe_2O_4 . Since these regions are not along the EELS linescan, there is no chemical information which can be correlated with those regions. Due to this irregularity in the morphology, complementary techniques which give a global interpretation of the chemical composition of nanoparticles, such as EFTEM, become more viable.

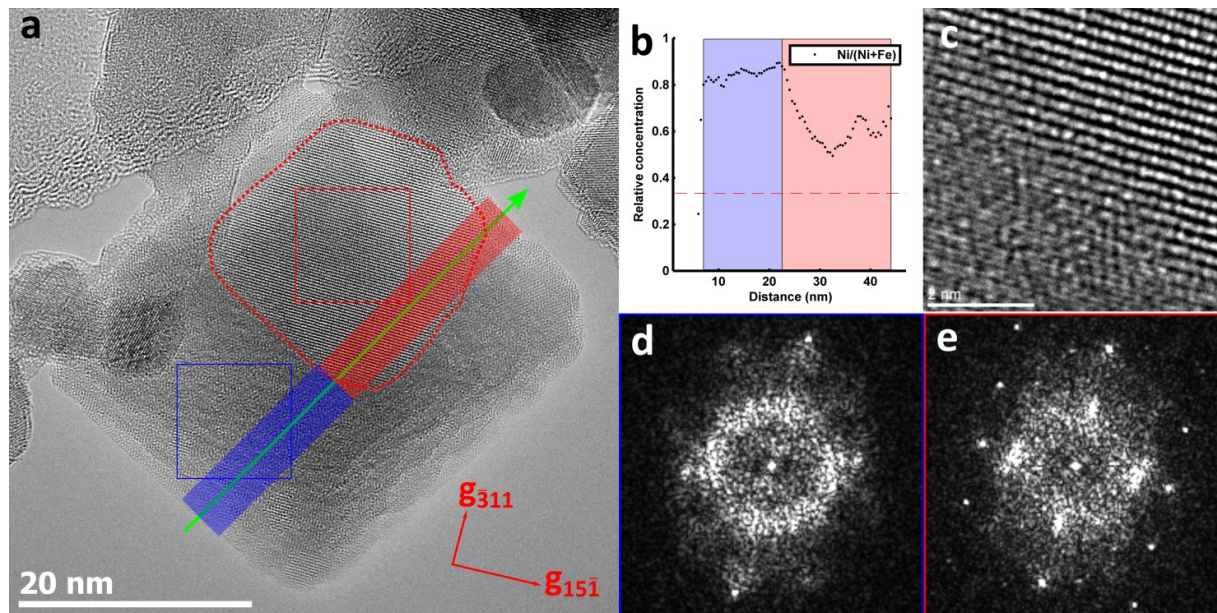


Figure 4.5: a) HREM micrograph of a single nanoparticle from NF0.75 in the [318] direction. Two phases are visible in the nanoparticle, with the NiFe_2O_4 spinel phase delimited by the red dashed line, determined by the observed lattice spacing. b) Average Ni/(Ni+Fe) ratio of the nanoparticle as measured with an EELS linescan along the green arrow in a), with the red dashed line representing the concentration of stoichiometric NiFe_2O_4 , and the red- and blue-shaded areas corresponding to the same-colored areas outlined in a). c) Zoom-in of the NiFe_2O_4 / (Ni,Fe)O interface. d) FFT of the (Ni,Fe)O region of the nanoparticle delimited by a blue square in a). e) FFT of the NiFe_2O_4 region of the nanoparticle delimited by a red square in a).

Figure 4.6a shows a zero-loss energy-filtered micrograph from a single nanoparticle of NF0.75: many regions with seemingly different lattice spacings can be observed. EFTEM imaging of the area using the Ni and Fe $L_{2,3}$ edges (Figure 4.6b) shows that Ni and Fe are both present throughout the nanoparticle, albeit with some segregation of Fe. A phase analysis of the zero-loss HREM is shown in Figure 4.6c in which the $02\bar{2}$ spot exclusive to NiFe_2O_4 is mapped in red: these regions coincide with those of high Fe concentration measured with EFTEM. Hence, the nanoparticles from NF0.75 cannot be thought of as a single NiFe_2O_4 phase surrounded by a layer of (Ni,Fe)O; instead, they are aggregates of NiFe_2O_4 of varying sizes embedded within a matrix of (Ni,Fe)O. For this sample, there is no homogeneous phase

due to the composite nature of the nanoparticles, which explains the random morphology that was observed.

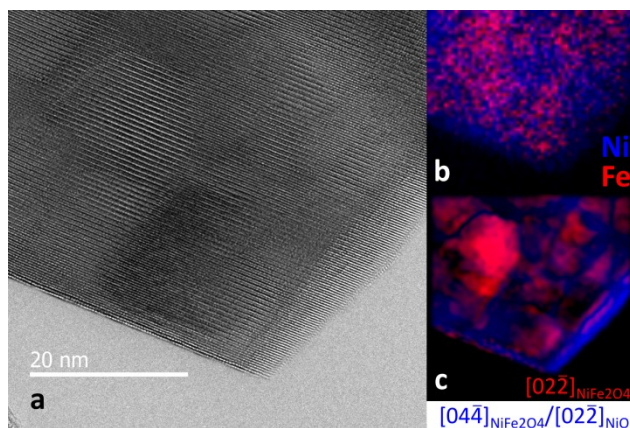


Figure 4.6: a) Zero-loss EFTEM micrograph of an NiFe_2O_4 / $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ nanoparticle of NF0.75, showing islets of NiFe_2O_4 surrounded by a matrix of $(\text{Ni,Fe})\text{O}$. b) Combined EFTEM image of the Fe $L_{2,3}$ edge (red) and the Ni $L_{2,3}$ edge (blue) of the same region as in a). c) Superposition of the inverse Fourier transform of the amplitude of the $[022]_{\text{NiFe}_2\text{O}_4}$ spot in the original HREM (red) and the inverse Fourier transform of the coinciding $[044]_{\text{NiFe}_2\text{O}_4}/[022]_{(\text{Ni,Fe})\text{O}}$ spots (blue).

As shown in Figure 4.2c, when no Fe is added to the precursor solution, cubic nanoparticles of NiO are formed, where only $\{100\}$ facets are exposed. However, HREM analysis shows that the intersection of two $\{100\}$ facets is locally ragged, being formed by a series of very small succeeding 111 and $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ facets, giving these edges a saw-tooth shape. An example of such a particle is shown in Figure 4.7. The saw-tooth pattern can clearly be observed in the close-up in Figure 4.7b. On the other hand, Figure 4.7c shows that the surface is mostly smooth along the $\{100\}$ facets.

4.5 Discussion

The results presented in this report demonstrate the feasibility of synthesizing multi-phased nanomaterials using induction plasma systems. The presence of both the NiFe_2O_4 and $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ phases and the faceted morphology of the nanoparticles (except for NF0.75) are indicative that the nanosystems have achieved an equilibrium state. This state has been attained despite the very high quench rates ($\sim 10^5$ K/s) and short residence times (~ 500 ms) typical to plasma synthesis methods [43]. This is mostly due to the very high temperature gradients within the plasma reactor allowing for the very rapid growth of the phases and the short diffusion lengths typical to nanostructures.

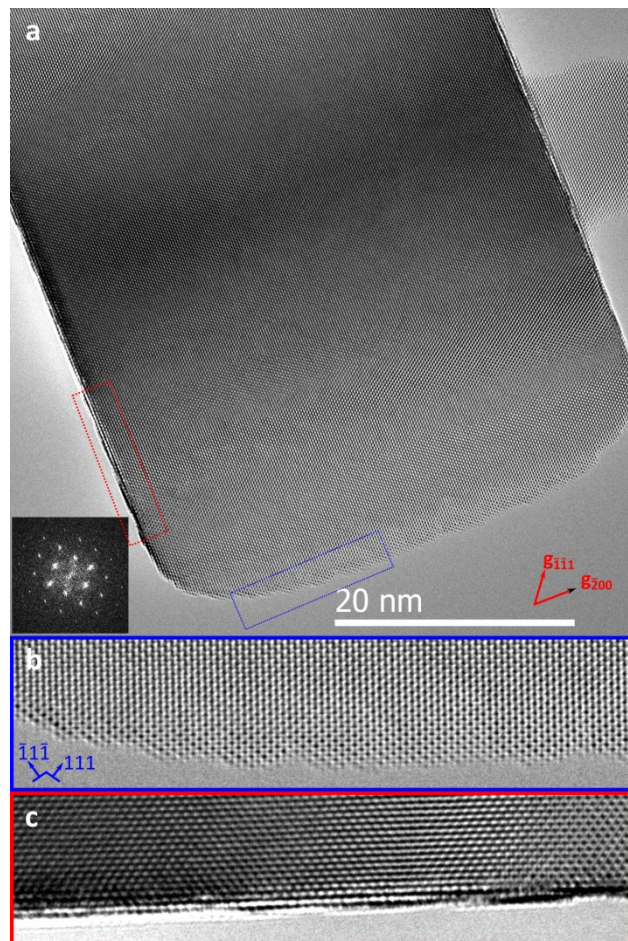


Figure 4.7: a) HREM micrograph of an NiO particle (NF1.0) in the [110] direction. The inset shows the FFT of the nanoparticle. b) Zoom-in of the 110 edge of the nanoparticle along the blue-dashed box in a), showing a local saw-tooth pattern due to small 111 and $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ facets. c) Zoom-in along the {100} facet along the red-dashed box in a), showing that the nanoparticle is flat along that edge.

The plasma reactor was designed to have a recirculation of the nanoparticles within the reactor which allows the particles to be “flashed annealed”. In the reactor, the nanoparticles undergo a rapid cycle of heating and quenching at temperatures somewhat cooler than the vicinity of the plasma torch. The particles which have barely circulated, being of a smaller size, are rapidly projected on the walls of the main reactor. Alternatively, the particles which have a larger degree of recirculation will instead accumulate on the filters. The large temperatures and the large temperature gradients (i.e. quench rates) inside the plasma allow for the stabilization of high temperature phases. We have previously demonstrated that, at a bulk Ni/(Ni+Fe) atomic ratio $< 1/3$, it is possible to stabilize a large range of nickel-deficient ferrites ($\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 1$), even though a mixture of NiFe_2O_4 and Fe_2O_3 would have been expected from the phase diagram at room temperature [94]. It was also shown that the particles collected from the main reactor and the filters were similar in terms of phase and crystallinity. This

indicates that the recirculation is not expected to affect the nature of the phases of the nanoparticles, even in cases where multiple phases are formed. With the current reactor set-up, there is about an equal amount (by weight) of nanoparticles that were collected from the main reactor and the filters, but this can be adjusted with the reactor geometry and some synthesis parameters, mostly by adjusting the flow patterns within the plasma.

For the Ni/(Ni+Fe) atomic ratios used in this report, a mixture of nickel ferrite (NiFe_2O_4) and bunsenite ($(\text{Ni,Fe})\text{O}$) is expected from the phase diagram at temperatures below the bunsenite solvus line (including at room temperature). From the composition of the phases, one can estimate that the effective stabilization temperature of the nanoparticles within the plasma is between 1300 and 1500°C. As shown in Figure 4.4e, the Ni/(Ni+Fe) atomic ratio of only the NiFe_2O_4 phase (as measured along the {100} facets) averages to ≈ 0.30 , making it slightly nickel-deficient. The $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ phase, on the other hand, has a measured Ni/(Ni+Fe) ratio between 0.5 and 0.8, as seen in Figure 4.3c and Figure 4.4e. According to the phase diagram of the system [10], the solubility of Fe in bunsenite is less than 1% at room temperature, but can be as high as 50% at 1600°C. Furthermore, the phase diagram predicts a slightly nickel-deficient $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x < 1$) phase above 1300°C. We can thus define the effective stabilization temperature of the nanoparticles as the temperature at which they can be considered at equilibrium on the phase diagram. The compositions measured with EELS gives a range of effective stabilization temperature of 1300-1500°C, consistent with the phases obtained for $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x < 1$).

Mathematical modeling of a plasma reactor with moderately comparable conditions has shown that the expansion zone of the reactor next to the top flange, where recirculation is the strongest, can easily reach temperatures of 1500-3000 K with steep temperature gradients, estimated to $> 10^5$ K/s [53]. Considering that the melting point of NiFe_2O_4 / $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ is of about 1900 K [10], we can expect nanoparticles in a recirculation zone to undergo a rapid series of melting and solidification. Rapid ejection of the nanoparticles from this zone will lead to their violent quenching, which would allow them to stabilize high temperature phases observed herein.

In our previous report, we have shown a difference in the morphology of the nanoparticles depending on where it was collected. Those from the filters adopted a faceted morphology

with an average size of about 30 nm and a log-normal particle size distribution, whereas those from the main reactor formed a small-sized agglomerate with no distinct morphology or faceting [94]. Thus, the main effect of the recirculation is in providing conditions for the nanoparticles allowing for their growth into an energetically favorable morphology. Considering that no surfactants are used during plasma synthesis, the growth morphology of the nanoparticles is expected to be similar to its equilibrium morphology. The equilibrium morphology of a particle (the Wulff shape) can be calculated by the ratio of the surface energies of the different facets of that material [95]. The geometry of the majority of particles from NF0.33, NF0.40 and NF0.50 can best be matched by simulated Wulff shapes of truncated octahedrons where $\gamma_{111}/\gamma_{100} = 0.85$, as calculated using the Wulffman software. The truncated octahedron is the Wulff construction for many materials with the spinel crystal structure [96].

These nanoparticles adopt the truncated octahedron morphology despite the presence of a significant amount of (Ni,Fe)O (up to ~28 w% for NF0.50). When the (Ni,Fe)O phase covers the {111} and {110} facets of NiFe_2O_4 , the relative area of the {100} facets of bunsenite actually expands, which is consistent with the tendency of the nanoparticles to minimize its surface energy. If the (Ni,Fe)O were to accumulate on the {100} facets of the NiFe_2O_4 phase, the system would quickly complement the truncated volume to form a regular octahedron with only {111} facets exposed. As shown in Figure 4.7, this is likely an energetically unfavorable state for (Ni,Fe)O. Considering that these nanoparticles have two phases, the interface energy between NiFe_2O_4 and (Ni,Fe)O is an additional factor that influences the equilibrium shape of the nanoparticles. This interface energy has not been measured, but is believed to be low [97], especially when considering the epitaxial interface between the two phases. Thus, the effect of the interface energy on the equilibrium morphology of the nanoparticle is likely to be low as well.

The nanoparticles from NF1.0, on the other hand, adopted a cubic morphology with slightly rounded corners (Figure 4.2c) and jagged <110> edges (Figure 4.7). Materials with the rocksalt crystal structure usually have a perfectly cubic Wulff shape [98]. This discrepancy is likely due to the fact that the nanoparticles have not quite achieved equilibrium. Considering that larger particles require a greater amount of energy to achieve equilibrium compared to smaller ones, discrepancies like these are expected to be more common with larger particles.

The random and irregular interconnected morphology observed for the nanoparticles of NF0.75 can be described as a transitional state between the cubic and truncated octahedron morphologies: with both crystallographic phases trying to adopt a different shape, the nanoparticles will evolve towards a "frustrated" morphology. We know that these transitions occur at Ni/(Ni+Fe) atomic ratios between 0.5 and 1. Further experiments would need to be conducted with more samples with varying Ni/(Ni+Fe) ratios to further observe these transitions and better understand their mechanisms. However, at large Ni/(Ni+Fe) ratios, we suspect that the transition between the irregular interconnected morphology and the cubic morphology coincides with the solubility limit of Fe in (Ni,Fe)O at the effective stabilization temperature of the nanoparticles. In other words, if a small amount of spinel phase is detected, the nanoparticle will most likely adopt the irregular morphology.

From the nanoparticle growth mechanisms we have discussed, we believe it is possible to synthesize a large array of multi-phased nanomaterials with induction plasma using the technique presented in this paper. However, for this technique to work, there needs to be a certain degree of immiscibility of the phases that are to be synthesized. The existence of a two-phase region on the phase diagram at a relatively large temperature is a necessary condition for the production of such nanoarchitected systems. Quenching from such two-phase region will create the driving force necessary for the self-organization of the nanoparticle. Since the temperature profile of the plasma and the quench rate can be controlled to a relative degree (mainly through the input power and the quench gas flow rate [43]), there will be a certain level of flexibility in the effective stabilization temperatures of the nanoparticles. Thus, in cases where the phase diagram is fairly complex with many phase transitions at different temperatures, it could be possible to target a specific temperature region to obtain the desired phases. In those cases, a proper modeling of the flow and thermal profiles within the plasma reactor will be crucial in obtaining the desired results. We believe that this technique is not limited to oxides, but could also work for multi-phased metals, carbides and other types of systems. Considering that the morphology of the synthesized nanoparticles is related to the equilibrium shape of the phases, the morphology of multi-phased nanomaterials produced with induction plasma will depend on the materials system and on the nature of the interface between those phases.

4.6 Conclusion

Induction plasma is well suited for the synthesis of NiFe_2O_4 / $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ nanopowders due to its ability to produce particles with a wide range of compositions and morphologies. By analyzing the Ni/Fe/O phase diagram and varying the input concentration of metals, we were able to control the phase composition of the nanoparticles. If the overall Ni/(Ni+Fe) atomic ratio was $\geq 1/3$, two phases of NiFe_2O_4 and $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ were formed. An increase in the content of Ni led to a greater proportion of $(\text{Ni,Fe})\text{O}$. Nanocrystals with a truncated octahedron morphology were obtained for bulk Ni/(Ni+Fe) atomic ratios ≤ 0.5 . In these cases, the $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ was found to preferentially segregate on the $\{110\}$ and $\{111\}$ facets of NiFe_2O_4 , while leaving the $\{100\}$ facets of NiFe_2O_4 exposed. When no iron was present, nanocubes of NiO with jagged $\langle 110 \rangle$ edges were synthesized. Finally, at intermediate Ni/(Ni+Fe) atomic ratios, aggregates of NiFe_2O_4 were encapsulated unevenly within an $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ matrix. Thus, by carefully selecting the region of interest within the $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ phase diagram, it is also possible to control the morphology and the assembly of hybrid nanoparticles.

These results show the potential of induction plasma systems for the controlled synthesis of complex multi-phased nanomaterials. This proposed multi-phased synthesis method will be validated by producing (Co,Mn)-ferrites by induction plasma. Nanopowders produced using this technique will also be investigated for their use as a catalyst in dry reforming operations. An emphasis will be put on understanding the effect of the exposed facets on the catalytic potential of the nanopowders and their susceptibility to deactivation.

4.7 Supplementary Information

4.7.1 Detailed TEM Methodology

A sample of nanopowder was sonicated in ethanol and a drop from the suspension was left to dry on a holey carbon film supported on a 200 mesh copper TEM grid. The grid was gently cleaned in an O_2/Ar plasma prior to insertion in the TEM to avoid contamination buildup during analysis. High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) was carried out with an objective lens aberration-corrected cold field-emission gun (JEOL ARM200) operated at 200 kV. High angular annular dark field scanning transmission electron microscopy (STEM-

HAADF) images were acquired with an annular detector (JEOL). A Sobel filter was applied to the HAADF-STEM micrograph to enhance topological features and facilitate their interpretation. Electron energy-loss spectrometer image filter (Gatan, Quantum QE) was carried out in scanning transmission electron spectroscopy mode using a convergence angle of 7.30 mrad and a collection angle of 10.09 mrad. EELS linescan (0.4 nm/step) on the nanoparticles were taken by collecting simultaneously the zero-loss peak (-70 to 442 eV, energy resolution of 0.25 eV/pixel, 10^{-4} s/step) and the core losses, namely the O K, Fe L_{2,3} and Ni L_{2,3} edges (470 to 982 eV, energy resolution of 0.25 eV/pixel, 2 s/step). EFTEM was performed using the energy windows outlined in Table 4.2, with a 120 μm objective aperture, a 30 eV slit and an acquisition time of 20 s.

Table 4.2: Energy windows used for EFTEM analysis

Element	Background 1	Background 2	Signal
Fe L _{2,3}	655 eV	688 eV	723 eV
Ni L _{2,3}	805 eV	835 eV	870 eV

Only nanoparticles located above a hole of the carbon substrate of the holey carbon grid were analyzed to prevent interference effects from the substrate. Furthermore, to prevent Moiré effects, it was necessary for the nanoparticles to not have any neighbors above or below them, with respect to the electron probe. The spherical aberration corrector on the objective lens extended the point resolution toward the information limit, allowing smaller lattice spacing to be measured. This increased the probability of finding nanoparticles in an orientation which exhibited two sets of fringes, which are necessary for indexation. In addition, Cs-corrected HRTEM facilitates the interpretation of the images, especially at interfaces, given that common artifacts such as lattice delocalization are minimized. Cs-corrected HREM images of the nanoparticle were collected before the microscope was switched to STEM. For each NPs analyzed by HREM, a corresponding EELS linescan was collected in a selected direction. This type of analysis was repeated for several nanoparticles per sample (~8 to 10). In cases where a full chemical mapping of the nanoparticle was deemed necessary (NF0.75), EFTEM analyses were performed. STEM-HAADF micrographs at relatively low magnifications of clusters of nanoparticles were also collected to observe the morphology of nanoparticles.

It is known that oxides such as the ones analyzed in this report are sensitive to beam damage effects: oxygen will be removed primarily by radiolysis, whereas iron and nickel will be

removed by sputtering, with iron being slightly more sensitive than nickel [99]. Care was taken to minimize beam damage effects by reducing as much as possible the electron dose on the nanoparticles in STEM mode while acquiring a statistically significant signal. A 200 kV operating voltage was chosen to minimize sputtering damage of the nanoparticle in order to maximize the accuracy of the Ni/(Ni+Fe) ratio measured with EELS. However, one drawback of this choice was that radiolysis effects were important, rendering the EELS results for oxygen inaccurate (the measured oxygen signal is generally weaker than it should be, especially for small nanoparticles). For this reason, only the Ni to Fe ratios obtained from EELS and EFTEM are reported and discussed in this report.

Conversion of the EELS spectra into relative chemical concentrations was performed using calculations based on generally accepted methodology [73]. The k factors between the elements were estimated from an internal NiFe_2O_4 standard which was obtained with the same procedure and experimental conditions described above. In all cases, deconvolution of the core-loss and zero-loss peaks was not necessary since the specimen was considered thin enough (the ratio of the thickness to the electron mean free path was smaller than ~ 0.3) [73].

4.7.2 Additional XRD data

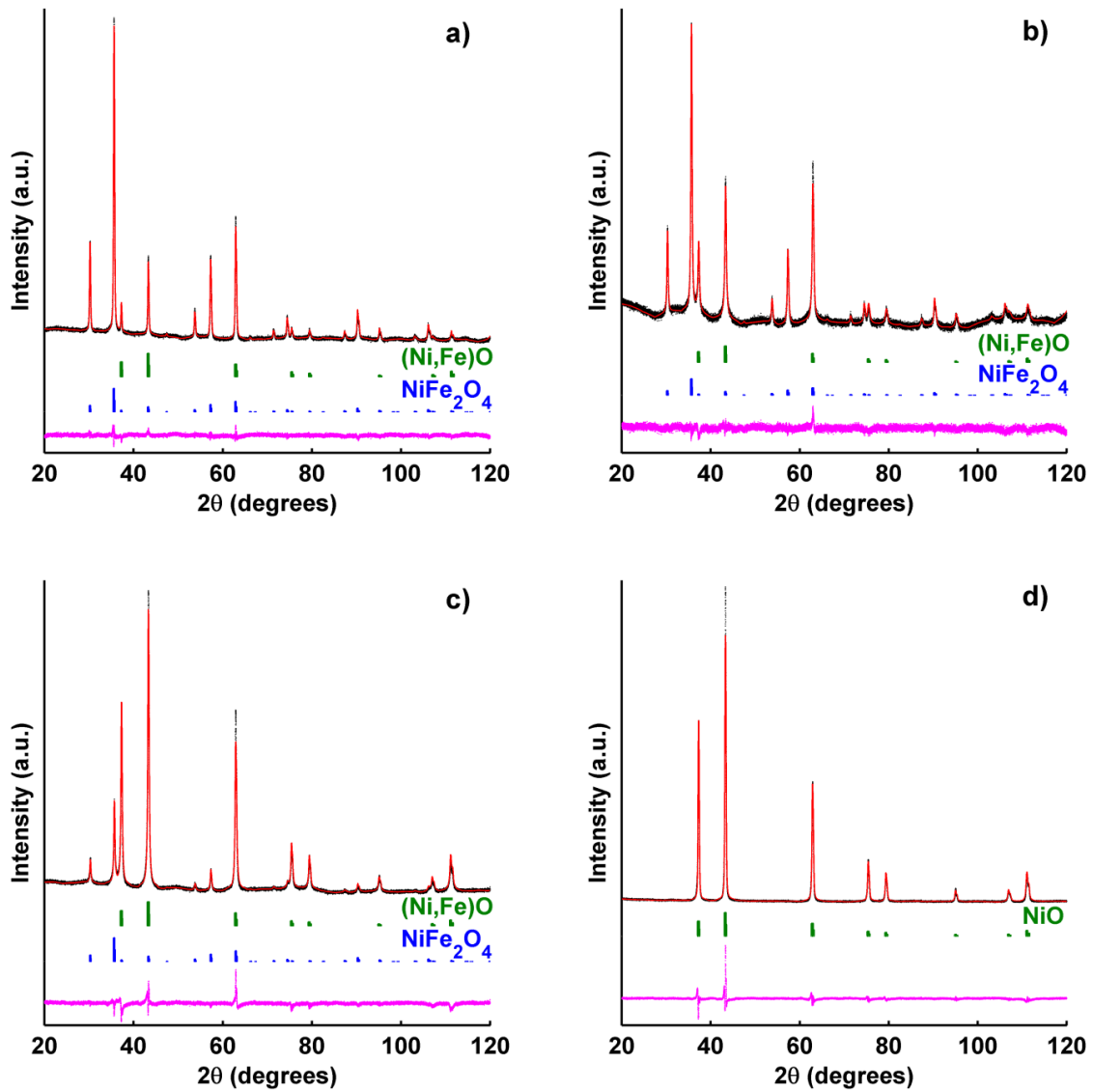


Figure 4.8: XRD data for NF0.33 (a), NF0.50 (b), NF0.75 (c) and NF1.0 (d) not shown in main text. Black line: experimental diffractogram; red line: diffractogram calculated by Rietveld refinement; purple line: difference plot; stick patterns: references calculated with Rietveld refinement (blue: NiFe_2O_4 , green: $(\text{Ni,Fe})\text{O}$).

Table 4.3: The complete set of calculated parameters in the Rietveld refinement. R_{wp} : Weighted R profile, R_{exp} : R expected, GOF: Goodness of fit, u: oxygen position parameter of the spinel phase [1]

Sample name	Bulk Ni/(Ni+Fe) atomic ratio	R_{wp}	R_{exp}	GOF	Phase	% Phase (at %)	Scale factor ($\times 10^4$)	a_0 (Å)	u	Average crystallite size (Å)
NF0.33	0.33	0.84	0.66	1.62	NiFe ₂ O ₄	94.6	8.01 (1)	8.33917 (5)	0.2471 (1)	461.2
					(Ni _x Fe _{1-x})O	5.4	7.3 (2)	4.16888 (8)	n/a	n/a
NF0.40	0.40	0.97	0.79	1.52	NiFe ₂ O ₄	74.7	6.15 (1)	8.34099 (6)	0.2459 (1)	525.1
					(Ni _x Fe _{1-x})O	25.3	33.3 (3)	4.17237 (9)	n/a	354.6
NF0.50	0.50	0.98	0.88	1.24	NiFe ₂ O ₄	44.8	3.31 (0)	8.3420 (1)	0.2474 (2)	404.0
					(Ni _x Fe _{1-x})O	55.2	65.1 (2)	4.17440 (7)	n/a	262.8
NF0.75	0.75	1.61	0.75	4.57	NiFe ₂ O ₄	8.1	2.58 (1)	8.3420 (1)	0.2488 (5)	442.7
					(Ni _x Fe _{1-x})O	91.9	469.3 (5)	4.17517 (4)	n/a	395.3
NF1.0	1	4.87	1.39	12.31	(Ni _x Fe _{1-x})O	100	371.2 (5)	4.17770 (5)	n/a	399.1

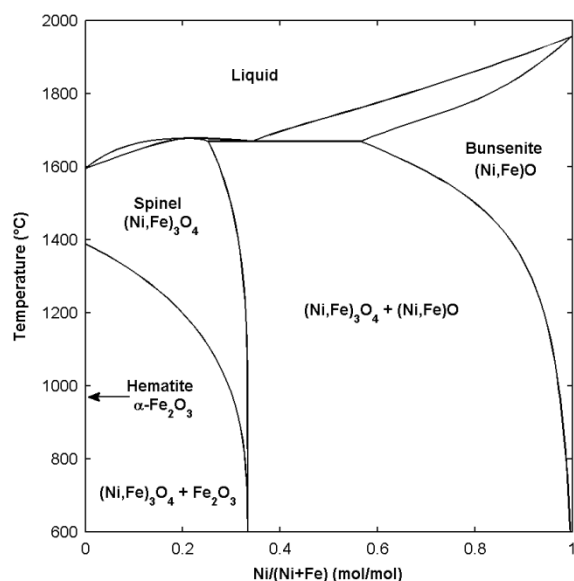


Figure 4.9: Fe₂O₃-NiO phase diagram in the presence of air. This diagram was generated using the Factsage software package [18].

CHAPITRE 5 - DRX *IN SITU* DE LA FERRITE DE NICKEL

Avant-propos

Titre :

Reduction and oxidation behavior of $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$ spinels probed by reactive *in situ* XRD

Comportement de réduction et d'oxydation du spinelle $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$ sondé par DRX *in situ* réactive

Auteurs et affiliations :

Samuel Bastien, étudiant au doctorat, département de génie chimique et biotechnologique, Université de Sherbrooke, Canada

Nadi Braidy, professeur agrégé, département de génie chimique et biotechnologique, Université de Sherbrooke, Canada

Date de soumission : 19 mars 2017

État de l'acceptation : En processus de revue par les pairs

Revue : Acta Materialia

Contribution au document (français) :

Dans ce chapitre, nous proposons une formule chimique pour exprimer un spinelle de ferri-
te de nickel $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$ qui est autant claire que versatile, puisqu'elle couvre la gamme com-
plète des valeurs possibles pour x et δ . Ceci est utile considérant que la nomenclature utilisée
dans la littérature n'est pas toujours constante (voir par exemple l'article de Tamaura et Tabata
[19]). Le modèle cristallographique semi-empirique qui est développé pour relier le paramètre
de maille du spinelle à sa composition chimique x et sa stœchiométrie en oxygène δ est utile,
entre autres, pour rectifier une petite erreur de caractérisation au chapitre 3. Dans ce chapitre,
nous avons décrit les échantillons NF0.0, NF0.08 et NF0.17 (échantillons 1, 2 et 3) comme

étant des spinelles stœchiométriques ($\delta = 0$, Table 3.2), tandis qu'ici nous démontrons qu'ils sont en fait des spinelles de type γ ($\delta < 0$, Table 5.1). Cette différence de résultat est ce qui nous a mené à faire les analyses Mössbauer, qui ont confirmé que la représentation de spinelle de type γ était plus précise pour ces échantillons. Par contre, cette petite erreur de caractérisation ne change pas l'interprétation des résultats pour le reste du chapitre 3. C'est pourquoi nous avons décidé de ne pas changer de façon rétroactive le contenu de ce chapitre.

Les résultats dans le présent chapitre servent également à améliorer notre compréhension du comportement thermochimique des spinelles de ferrite de nickel lorsqu'exposés à de l'hydrogène et du dioxyde de carbone, et sera utile pour choisir des conditions d'opération pour des chercheurs travaillant avec cette réaction. De plus, la méthodologie utilisée pour obtenir ces résultats n'est pas limitée à la décomposition en deux étapes du dioxyde de carbone. En utilisant la DRX *in situ* et en mesurant le paramètre de maille de la phase spinelle, nous montrons qu'une grande gamme d'informations peut être obtenue avec les hypothèses appropriées. Ceci est applicable pour n'importe quelle réaction impliquant des spinelles, et augmente de façon significative la quantité potentielle d'informations qui peut être obtenue lors d'une réaction.

Contribution au document (anglais) :

In this chapter, we propose a chemical formula to express nickel ferrite $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$ spinels that is both clear and versatile, since it can cover the whole range of possible values of x and δ . This is useful considering that the nomenclature used in the literature is not always consistent (see for example the article by Tamaura and Tabata [19]). The semi-empirical crystal model that is developed to relate the lattice parameter of the spinel to its chemical composition x and its oxygen stoichiometry δ is useful in rectifying a slight mischaracterization in chapter 3. There, we had described samples NF0.0, NF0.08 and NF0.17 (sample 1, 2 and 3) as stoichiometric spinels ($\delta = 0$, Table 3.2), whereas here we show that they are actually γ -type spinels ($\delta < 0$, Table 5.1). This difference in results is what drove us to perform the Mössbauer analyses, which confirmed that the γ -type spinel representation for those sample was more accurate. However, this mischaracterization does not change the interpretation of the results for the rest of chapter 2, which is why we decided not to retroactively change the content of this chapter.

The results in this chapter also serve to improve our understanding of the thermochemical behavior of nickel ferrite spinels when exposed to hydrogen and carbon dioxide, and will be useful in choosing the operating conditions for researchers working with this reaction. Furthermore, the methodology used to obtain the results in this chapter is not limited to the two-step decomposition of carbon dioxide. By using *in situ* XRD and tracking the lattice parameter of the spinel phase, we show that a wide range of information can be obtained given the appropriate assumptions. This is applicable to any reactions involving spinel compounds, and increases significantly the potential amount of information that can be obtained during a reaction.

Résumé français :

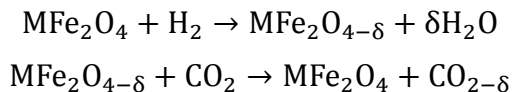
Un modèle cristallographique semi-empirique basé sur le modèle des sphères dures est proposé pour déterminer la déviation de la stœchiométrie d'oxygène (δ) d'un spinelle à métaux mixtes avec une formule générale de $A_xB_{3-x}O_{4-\delta}$ à partir de son paramètre de maille. Le modèle a été calibré avec des données de ferrites de Ni et Mn obtenues de la littérature. Nous démontrons que le paramètre de maille d'un spinelle $Ni_xFe_{3-x}O_{4-\delta}$ peut être prédit avec une précision de 0.01 Å. Ce modèle a été utilisé pour suivre les valeurs de x et δ dans des nanopoudres de $Ni_xFe_{3-x}O_{4-\delta}$ (avec des valeurs initiales de $x = 0, 0.25, 0.5$ et 1) lors de DRX *in situ* réactive sous réduction par H_2 et oxydation par CO_2 à 400°C. Les résultats montrent que la réduction par H_2 se déroule en deux étapes : (i) une transition d'un spinelle de type γ ($\delta < 0$) à un spinelle régulier ($\delta \approx 0$); suivi par (ii) une réduction préférentielle du nickel de la maille du spinelle pour former une solution solide de (Ni,Fe). La configuration FCC est favorisée pour cet alliage dans les cas d'un contenu initial élevé en nickel ($x = 0.5, 1$), et BCC pour des échantillons avec un faible contenu initial en nickel ($x = 0, 0.25, 0.5$). Une réoxydation subséquente au CO_2 des échantillons montre que le processus est partiellement réversible : le fer va, en premier lieu, se réintégrer de façon préférentielle dans la maille, et ensuite l'excédent d'oxygène retournera partiellement à son niveau original. En plus d'amener une description complète des phases et de leur évolution lors de la réaction, ces résultats décrivent le comportement thermo-chimique de ferrites de nickel non stœchiométriques pour la première fois.

5.1 Abstract

A semi-empirical crystal model based on the hard sphere model is proposed to determine the oxygen deviation from stoichiometry (δ) of a mixed metal spinel of general formula $A_xB_{3-x}O_{4-\delta}$ from its lattice parameter. The model was calibrated with data for Ni- and Mn-ferrites taken from the literature. We demonstrate that the lattice parameter of an $Ni_xFe_{3-x}O_{4-\delta}$ spinel can be predicted within a precision of 0.01 Å. This model was used to monitor the value of x and δ of $Ni_xFe_{3-x}O_{4-\delta}$ nanopowders (with initial $x = 0, 0.25, 0.5$ and 1) during reactive *in situ* XRD H_2 reduction and CO_2 oxidation at 400°C. Results show that H_2 -reduction occurs in two steps: (i) a transition from a γ -type ($\delta < 0$) to a regular ($\delta \approx 0$) spinel; followed by (ii) a preferential reduction of nickel from the spinel lattice to form an (Ni,Fe) solid solution. The FCC configuration for this alloy is favored in cases of high initial contents of nickel ($x = 0.5, 1$), and BCC for samples with low initial nickel content ($x = 0, 0.25, 0.5$). A subsequent CO_2 reoxidation of the samples shows that the process is partly reversible: iron will first preferentially reintegrated into the lattice, and the initial excess of oxygen will be partially replenished. In addition to providing a thorough description of the phases and their evolution during reaction, these results describe the thermochemical behavior of non-stoichiometric nickel ferrites for the first time.

5.2 Introduction

Spinel has the general crystal structure of AB_2O_4 , where A and B are metallic cations. Spinel can be synthesized with a vast range of cations [3, 6–8, 16, 17, 26, 27, 30, 78], which makes the structure extremely versatile in its intended application. Spinel has been used as catalysts [100], as battery materials [101], for electrocatalysis [102] and in oxygen reduction reactions [15], partly due to its ionic conduction and its possibility to accommodate vacancies on the cationic or oxygen sites. As a catalyst, the spinel structure has been studied in a variety of oxidation-reduction reactions using Ni-, Mn-, Co-, Zn- and Cu-ferrites [7, 26, 30, 36], where Ni-ferrite was shown to be the most active phase when compared to others [7]. The following scheme was suggested for the two-step decomposition of CO_2 using ferrite spinels [26]:



where M is a metallic cation. The above reaction scheme is an example of the Mars-van Krevelen reaction mechanism [25], whereby the catalyst serves as an intermediate in the transfer of oxygen from one reaction product to another. The two-step decomposition of CO_2 can be considered as a test reaction for ferrites, since it is a relatively simple reaction that can be used to observe the changes in the spinel during its reduction and oxidation. However, the above reaction scheme is too simplistic, since there are a number of potential phenomena it does not take into account, from oxygen-excess spinels ($\delta < 0$) to cation hopping or the formation of secondary phases. Understanding if and how these phenomena occur during the reaction is important in the design of better catalysts and the selection of working conditions that improve the overall efficiency of the catalytic reaction. If equilibrium is achieved locally, the thermodynamics of spinels when exposed to H_2 and CO_2 are well known and can give good insight into the expected results during such a reaction. However, the formation of oxygen vacancies, the kinetics of phase changes and the cation mobility during reduction and oxidation of spinels remains largely speculative.

The changes in a catalyst during the reaction are most often inferred from measurements performed at room temperature before and after the reaction. This approach offers only limited insight into the reaction mechanism due to the multitude of phenomena occurring during the reaction and cool-down. *In situ* catalytic experiments become useful in that regard, allowing the precise observation of specific features during the reaction and thus a better understanding of the reaction mechanism. For example, Nordhei *et al.* have demonstrated that Co-, Ni- and Zn-nanoferrites exposed to H_2 at 300°C can have oxygen deficiencies (δ) up to 0.26, 0.58 and 0.16, respectively. In the case of Ni-ferrites, they also show that nickel is removed from the spinel lattice during this process to form nickel clusters [7]. At higher temperatures (500°C), they have also shown that the reduction of these same ferrites occurs through the intermediate production of a monoxide phase [9].

The results of Nordhei *et al.* [7] were obtained in part from experiments using *in situ* synchrotron radiation, which is very well suited to the *in situ* analysis of spinel samples, since the technique can track the changes in the oxidation states of the cations that are concurrent with a change in the spinel's oxygen stoichiometry. However, separating the effects of site occupan-

cy and oxidation state in synchrotron data is a daunting process [104]. The proper interpretation of XANES data requires a precise knowledge of the crystal structure of the sample under study. Furthermore, the high demand for synchrotron radiation sources compared to the few facilities available worldwide makes its access limited to most researchers and prohibits its use for routine sample analysis. In that regard, XRD analyses become complementary to XAS, since they can contribute to the analysis of XAS data and can serve as a screening procedure to better select which samples to later analyze in the synchrotron. The role of XRD is usually limited to providing information about the crystal phases of a given sample. However, a change in the oxidation state of a cation or the oxygen occupancy will have little effect on the resulting XRD diffractogram, and it is thus generally considered that such a change cannot be directly measured with a reasonable degree of accuracy with XRD.

Several spinel system allow a deviation from stoichiometry at high temperature (such as $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, with $0 < x < 1$ [10]). This phase is typically unstable at low temperature, making their synthesis difficult. As a result, most oxidation and reduction studies of ferrite spinels were performed on stoichiometric spinels, with little information pertaining to potentially interesting thermochemical properties of non-stoichiometric spinels. In this article, we first develop a model, which links the lattice parameter of an $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$ nickel ferrite spinel to its chemical composition (x) and its deviation from oxygen stoichiometry (δ). This model is an extension of Poix's model [105], which was limited to cases where $\delta = 0$. Ni-ferrite nanopowders of various Ni/(Ni+Fe) ratios are then synthesized using an induction plasma technique developed in earlier publications [94, 106] and characterized at room temperature. The thermochemical properties of these nanopowders are then investigated in the framework of a two-step CO_2 decomposition reaction at 400°C while being simultaneously monitored using *in situ* XRD. This *in situ* analysis technique allows the tracking of the relative amount of each crystal phase and their properties (such as the lattice parameter) in real time using Rietveld refinement. It then becomes possible to quantify the evolution of the spinel during the reaction using the previously developed crystal model.

The results of this article show that it is possible to use *in situ* XRD to monitor changes in the cation oxidation state and the chemical composition of the spinel phase through a change in its lattice parameter, significantly enhancing the level of information that is usually obtained with the technique. Furthermore, the results offer significant insight on the thermochemistry of

$\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$ spinels, namely in terms of the mechanism and reversibility of the H_2 -reduction and CO_2 -oxidation reaction of nickel ferrites. Also, considering that the literature mostly focuses on nickel ferrites where $x = 1$, the results obtained herein broaden our knowledge of the thermochemistry of this spinel over a wider chemical composition. These results become useful starting points when considering these materials for catalysis, electrochemistry or reactions with the Mars-van Krevelen mechanism.

5.3 Materials and Methods

5.3.1 Nickel ferrite nanoparticle synthesis

The nanoparticles analyzed in this report were synthesized using a solution spray induction plasma reactor described in earlier publications [94, 106] using the same synthesis protocol. Briefly, the method involves the vaporization of a precursor solution and its subsequent fast quenching ($> 10^5$ K/s [53]), allowing the one-step production of nanoparticles and the stabilization of metastable high-temperature phases. Nanoparticles from the filters of the plasma reactor were collected, which were shown to have a truncated octahedron morphology, with diameters ranging from ~ 5 -130 nm and a log-normal particle size distribution [94, 106]. Six samples were synthesized by varying the Ni/(Ni+Fe) ratio in the precursor solution. Previous results have shown that the bulk nickel to iron ratio in the synthesized nanoparticle is the same as in the precursor solution [94]. Samples are denominated NF{X}, with $X = \{0, 0.08, 0.17, 0.33, 0.50, 1.0\}$ representing the Ni/(Ni+Fe) ratio of the nanoparticle. The nanoparticles were used without any post-synthesis treatment prior to the experiments outlined below.

5.3.2 Characterization of nanoparticles at room temperature

XRD diffractograms of the samples were collected at room temperature using an X'PERT PRO Multi Purpose Diffractometer from PANalytical using the Bragg-Brentano geometry, equipped with a PIXcel^{1D} detector and $\text{CuK}_{\alpha 1}$ radiation. XRD analyses were performed with a 2θ range of 20 - 120° , a step size of 0.0033° and a scan time of 60s/step. Rietveld refinement on each diffractogram was performed using the software HighScorePlus (v3.0.5) by PANalytical. Theoretical X-ray powder patterns were modeled based on the phases Ni_xFe_3 .

$x\text{O}_4$ (spinel), $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ (monoxide) and (Ni,Fe) (both FCC and BCC alloys), respectively based on the JCPDF files 04-005-6286, 04-005-9695, 04-002-1863 and 04-006-4191 from the ICDD database. The proportion of nickel and iron in these phases was set according to their measured ratio in each sample. For each phase, the scale factor, the unit cell parameter (a_0) and the Cagliotti parameters were refined, along with the oxygen displacement parameter for the spinel phase [22] and the zero-shift of the diffractogram.

Mössbauer spectroscopy was performed at room temperature using a 50mCi $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ source with the drive operated in constant acceleration mode. Calibration was performed using $\alpha\text{-Fe}$ at room temperature. Fitting of the profiles was done using a conventional non-linear least-squares routine to a sum of Lorentzian lines with positions calculated from a first-order perturbation of the Hamiltonian. Reported isomer shifts are relative to $\alpha\text{-Fe}$.

The particles were dispersed in ethanol and a drop of the suspension was left to dry on a carbon-coated TEM copper grid. The composition homogeneity between and within individual nanoparticles was confirmed by electron energy-loss spectroscopy (Quantum ER Gatan Image Filter) performed in a transmission electron microscope (TEM, Titan, FEI field-emission gun operated at 300 kV acceleration voltage) in scanning TEM mode by mapping the Ni $L_{2,3}$ and the Fe $L_{2,3}$ edges.

5.3.3 *In situ* XRD characterization of nanoparticles

In situ XRD analysis of the nanoparticles during reduction and oxidation was performed on the same XRD apparatus as above, equipped with an XRK-900 non-ambient chamber by Anton-Paar. Considering that the XRD analyses are performed on a transient system, it was necessary to shorten the collection time with respect to the reaction rate, but still retain a sufficiently good signal to noise ratio. Analysis conditions were set to a 2θ range of $25\text{-}82^\circ$, a step size of 0.04° and a dwell time of 49.725 s/step, for a total analysis time of 5:03 minutes per scan, which was deemed a fair compromise between those two conflicting requirements.

The XRD reaction chamber (400 cm^3) was first flushed with He (10 sccm) and an XRD diffractogram was collected at room temperature. The sample chamber was then heated to 400°C at a rate of $\sim 60^\circ\text{C}/\text{min}$. As soon as the desired temperature was reached, the inlet gas

was switched to a reducing gas mixture (5% H₂ in He, 10 sccm). When sufficient changes due to reduction were observed, the inlet gas was then changed to an oxidizing mixture (10% CO₂ in He, 10 sccm). The combined reduction and oxidation time was of 7.5h, after which the samples were slowly cooled to room temperature. While the reducing and oxidizing gases are flowing into the reaction chamber, XRD diffractograms are continuously collected using the parameters outlined in the previous paragraph. Helium was used as a transport gas to maximize the XRD signal.

Considering that the flow rate of gases is relatively low (10 sccm) compared to the volume of the XRD reaction chamber (400 cm³), the renewal of the gaseous environment within the reaction chamber was found to take about 15 minutes when the input gases were changed. During that time, reduction of the sample continues even though the input gas is a CO₂/He mixture, as will be noted in the Results. Similarly, there is a 15 min delay at the beginning of the reaction where no reduction occurs due to the switch from inert to reducing inlet gas: the first high temperature diffractogram of each experiment is thus taken under helium. This first diffractogram was used to estimate the lattice expansion of the sample (of about 0.03 Å at 400°C compared to room temperature, a relative difference of about 0.4%).

5.4 Semi-empirical model of Ni_xFe_{3-x}O_{4-δ} spinel

The goal of this section is to establish a semi-empirical relation between the lattice parameter of a nickel ferrite spinel to some of its crystallographic properties, namely its nickel to iron ratio, cation occupancy, and deviation from oxygen stoichiometry. This correlation will then be used in the next section to enhance the level of information that is obtained from XRD data.

Consider a nickel-iron spinel with the chemical formula Ni_xFe_{3-x}O₄. The metal-to-oxygen ratio in that spinel can deviate from 3:4, because the structure is able to accommodate vacancies. The deviation of the spinel structure from its stoichiometric composition in oxygen (4) is defined as δ: Ni_xFe_{3-x}O_{4-δ}. A positive δ is caused by vacancies in the oxygen sublattice of the spinel structure, whereas negative δ values are due to vacancies in the cationic sublattice (rather than an excess of oxygen in the oxygen sublattice). There are two different crystallographic sites on the spinel's cationic sublattice: the tetrahedral (A_{IV}) and the octahedral (B_{VI})

sites, with a 1:2 proportion of A to B sites [1]. The nickel ferrite formula $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$ can thus be expanded into two generalized (Eq. 5.1) forms by considering charge neutrality and atomic balance:

$$\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta} = \begin{cases} \text{Ni}_x^{2+}\text{Fe}_{1-x+2\delta}^{2+}\text{Fe}_{2-2\delta}^{3+}\text{O}_{4-\delta}^{2-} & (\delta \geq 0) \\ \text{Ni}_{\frac{4x}{4-\delta}}^{2+}\text{Fe}_{\frac{\square-3\delta}{4-\delta}}^{2+}\text{Fe}_{\frac{4(3-x)}{4-\delta}}^{3+}\text{O}_4 = \text{Ni}_{\frac{4x}{4-\delta}}^{2+}\text{Fe}_{\frac{4(1-x+2\delta)}{4-\delta}}^{2+}\text{Fe}_{\frac{4(2-2\delta)}{4-\delta}}^{3+}\text{Fe}_{\frac{\square-3\delta}{4-\delta}}^{3+}\text{O}_4^{2-} & (\delta < 0) \end{cases}$$

$$= \begin{cases} [\text{Ni}_m^{2+}\text{Fe}_n^{2+}\text{Fe}_{1-m-n}^{3+}]^{AIV} \left[\text{Ni}_{\frac{x-m}{2}}^{2+}\text{Fe}_{\frac{1-x+2\delta-n}{2}}^{2+}\text{Fe}_{\frac{1-2\delta+m+n}{2}}^{3+} \right]_2^{BVI} \text{O}_{4-\delta}^{2-} & (\delta \geq 0) \\ [\text{Ni}_m^{2+}\text{Fe}_n^{2+}\text{Fe}_{1-m-n}^{3+}]^{AIV} \left[\text{Ni}_{\left(\frac{2x}{4-\delta} - \frac{m}{2}\right)}^{2+}\text{Fe}_{\left(\frac{2(1-x+2\delta)}{4-\delta} - \frac{n}{2}\right)}^{2+}\text{Fe}_{\left(\frac{4-7\delta}{2(4-\delta)} + \frac{m+n}{2}\right)}^{3+} \right]_2^{BVI} \text{O}_4^{2-} & (\delta < 0) \end{cases} \quad (\text{Eq.5.1})$$

where x is the bulk Ni/Fe ratio, δ the deviation from oxygen stoichiometry (4) of the spinel, m is the fraction of tetrahedral sites occupied by Ni^{2+} , n the fraction of tetrahedral sites occupied by Fe^{2+} and \square is a cationic vacancy. The above chemical formula was obtained assuming that:

- Nickel is exclusively in the 2+ oxidation state;
- Iron is either in the 2+ or 3+ oxidation state;
- The overall charge is 0;
- When $\delta < 0$, the oxygen sublattice is saturated;
- Cationic vacancies ($\delta < 0$) are located exclusively on the octahedral B sites (this last assumption is based on the fact that γ -type spinels, such as $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, usually have their vacancies located on the octahedral sites [107]).

NiFe_2O_4 and Fe_3O_4 are usually described as inverse spinels, with the tetrahedral sites filled with the majority ion (Fe^{3+} in both cases), whereas the octahedral sites are occupied by equal amounts of the majority ion (Fe^{3+}) and the minority ion (Ni^{2+} and Fe^{2+} , respectively). While useful, this description is limited because it cannot properly describe the occupancy of both tetrahedral and octahedral sites in cases where three or more types of cations are present (e.g. when $x \neq 0,1$). In order to fully describe the lattice occupancy of a spinel such as $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$, the inversion parameter has been redefined as the probability that a specific cation is located on the octahedral site. For a spinel with n types of ions, $n - 1$ independent inversion parameters need to be defined. To make calculations easier, it is better to define the inversion parameters in terms of the minority cations. For the nickel ferrites, Ni^{2+} and Fe^{2+} are in minority com-

pared to Fe³⁺, and so two inversion parameters are defined, one for Ni²⁺ (Eq.5.2) and another for Fe²⁺ (Eq.5.3). Referring to Eq.5.1:

$$m = \begin{cases} x(1-i) & (\delta \geq 0) \\ \frac{4x}{4-\delta}(1-i) & (\delta < 0) \end{cases} \quad (\text{Eq.5.2})$$

$$n = \begin{cases} (1-j)(1-x+2\delta) & (\delta \geq 0) \\ \frac{4(1-x+2\delta)}{4-\delta}(1-j) & (\delta < 0) \end{cases} \quad (\text{Eq.5.3})$$

where i and j are the inversion parameters for Ni²⁺ and Fe²⁺, respectively ($0 \leq i, j \leq 1$). The definition of the inversion parameter given above agrees with the convention according to which a normal spinel has an inversion parameter of 0, an inverse spinel an inversion parameter of 1, and a random distribution of the cations on both A and B sites occurs when the inversion parameter is 2/3. Rewriting Eq.5.1 for nickel ferrite in term of the inversion parameters yields:

$$\begin{aligned} & \left[\text{Ni}_{x(1-i)}^{2+} \text{Fe}_{(1-x+2\delta)(1-j)}^{2+} \text{Fe}_{2\delta(j-1)+x(i-j)+j}^{3+} \right]^{AIV} \left[\text{Ni}_{\frac{xi}{2}}^{2+} \text{Fe}_{\frac{j(1-x+2\delta)}{2}}^{2+} \text{Fe}_{\frac{2+x(j-i)-j(1+2\delta)}{2}}^{3+} \right]_2^{BVI} \text{O}_{4-\delta}^{2-} \quad (\delta \geq 0) \\ & \left[\text{Ni}_{\frac{4x}{4-\delta}(1-i)}^{2+} \text{Fe}_{\frac{4(1-x+2\delta)}{4-\delta}(1-j)}^{2+} \text{Fe}_{\frac{\delta(8j-9)+4x(i-j)+4j}{4-\delta}}^{3+} \right]^{AIV} \left[\text{Ni}_{\frac{2xi}{4-\delta}}^{2+} \text{Fe}_{\frac{2j(1-x+2\delta)}{4-\delta}}^{2+} \text{O}_{\frac{-3\delta}{2(4-\delta)}}^0 \text{Fe}_{\frac{8+\delta+4x(j-i)-4j(1+2\delta)}{2(4-\delta)}}^{3+} \right]_2^{BVI} \text{O}_4^{2-} \quad (\delta < 0) \end{aligned} \quad (\text{Eq.5.4})$$

When $\delta = 0$, both versions of Eq.5.1-4 are identical.

In a systematic study of the crystallography of the spinel structure, Poix [105] showed that the distance between the A (Eq.5.5) or B (Eq.5.6) site to the oxygen site can be approximated as the average of the cation-oxygen distance weighted by the relative amount of each cation on that specific site:

$$d_{A-O} = \sqrt{3}a_0(u - 1/4) = \sum_i C_i^{AIV} d_{(M_i-O)_4} \quad (\text{Eq. 5.5})$$

$$d_{B-O} = a_0[2(u - 3/8)^2 + (5/8 - u)^2]^{1/2} = \sum_i C_i^{BVI} d_{(M_i-O)_6} \quad (\text{Eq.5.6})$$

where d_{A-O} and d_{B-O} are the distances between the A/B site to the oxygen site, a_0 and u are the lattice parameter and the oxygen displacement parameter of the spinel crystal, C_i^{AIV} is the proportion of cation i on the tetrahedral A site, C_i^{BVI} is the proportion of cation i on the octahedral B site and $d_{(M_i-O)_4/6}$ is the cation-oxygen distance for cation i on a tetrahe-

dral/octahedral site. The left-hand sides of Eq.5.5 and 5.6 can be combined to express the lattice parameter as a function of the cation-oxygen distances:

$$a_0 = \frac{40}{11\sqrt{3}}d_{A-o} + \sqrt{\frac{64}{11}d_{B-o}^2 - \frac{512}{363}d_{A-o}^2} \quad (\text{Eq.5.7})$$

where d_{A-o} and d_{B-o} are calculated using the right hand side of equations 5.5 and 5.6, respectively, with the cation site fractions (C_i^{AIV} and C_i^{BVI}) given by Eq.5.4:

$$d_{A-o} = \begin{cases} x(1-i) \cdot d_{(\text{Ni}^{2+}-o)_4} + (1-x+2\delta)(1-j) \cdot d_{(\text{Fe}^{2+}-o)_4} + [2\delta(j-1) + x(i-j) + j] \cdot d_{(\text{Fe}^{3+}-o)_4} & (\delta \geq 0) \\ \frac{4x}{4-\delta} (1-i) \cdot d_{(\text{Ni}^{2+}-o)_4} + \frac{4(1-x+2\delta)}{4-\delta} (1-j) \cdot d_{(\text{Fe}^{2+}-o)_4} + \frac{\delta(8j-9) + 4x(i-j) + 4j}{4-\delta} \cdot d_{(\text{Fe}^{3+}-o)_4} & (\delta < 0) \end{cases} \quad (\text{Eq.5.8})$$

$$d_{B-o} = \begin{cases} \frac{xi}{2} \cdot d_{(\text{Ni}^{2+}-o)_6} + \frac{j(1-x+2\delta)}{2} \cdot d_{(\text{Fe}^{2+}-o)_6} + \frac{2+x(j-i)-j(1+2\delta)}{2} \cdot d_{(\text{Fe}^{3+}-o)_6} & (\delta \geq 0) \\ \frac{2xi}{4-\delta} \cdot d_{(\text{Ni}^{2+}-o)_6} + \frac{2j(1-x+2\delta)}{4-\delta} \cdot d_{(\text{Fe}^{2+}-o)_6} + \frac{8+\delta+4x(j-i)-4j(1+2\delta)}{2(4-\delta)} \cdot d_{(\text{Fe}^{3+}-o)_6} & (\delta < 0) \end{cases} \quad (\text{Eq.5.9a})$$

In its current form, Eq.5.9a actually assigns a value of 0 to the distance between a vacancy and oxygen (i.e. $d_{(\square-o)_6} = 0$), given that vacancies are present on the octahedral site when $\delta < 0$. This is obviously wrong, and can be corrected by redefining C_i^{BVI} as the relative proportion of a cation respective to all other cations present on that site. This is done by normalizing the sum of the occupancy of all cations on that site to 1:

$$d_{B-o} = \begin{cases} \frac{xi}{2} \cdot d_{(\text{Ni}^{2+}-o)_6} + \frac{j(1-x+2\delta)}{2} \cdot d_{(\text{Fe}^{2+}-o)_6} + \frac{2+x(j-i)-j(1+2\delta)}{2} \cdot d_{(\text{Fe}^{3+}-o)_6} & (\delta \geq 0) \\ \frac{\frac{2xi}{4-\delta} \cdot d_{(\text{Ni}^{2+}-o)_6} + \frac{2j(1-x+2\delta)}{4-\delta} \cdot d_{(\text{Fe}^{2+}-o)_6} + \frac{8+\delta+4x(j-i)-4j(1+2\delta)}{2(4-\delta)} \cdot d_{(\text{Fe}^{3+}-o)_6}}{1 + \frac{3\delta}{2(4-\delta)}} & (\delta < 0) \end{cases} \quad (\text{Eq.5.9b})$$

Poix [105] showed that these equations can be used to estimate the cation distribution in a spinel by comparing a calculated value of a_0 and u with a measured one, even in cases where the oxidation state of the cation is unknown, such as with Co_3O_4 , where Co could conceivably be at oxidation states of 2+, 3+ or 4+. However, Poix's work was limited to spinels with $\delta = 0$ and two types of cations. The equations derived above are an extension of Poix's work for a more general case, since they take into account cases where $\delta \neq 0$.

However, as Shannon explains [108], the presence of vacancies affects the cation-oxygen distances: the presence of cationic vacancies ($\delta < 0$) tends to increase the cation-oxygen distance due to a relaxation of the oxygen ions surrounded by unoccupied cation sites. The inverse is also most likely true: the presence of anionic vacancies ($\delta > 0$) should decrease the cation-oxygen distance. If we assume that the change in cation-oxygen distance is linear with respect to the amount of vacancies (as is the case for the Li⁺-O bond, as reported by Shannon [108]), the following relationship is obtained:

$$d_{(M_i-O)_{4/6}}^\delta = d_{(M_i-O)_{4/6}}^{\delta=0} \cdot (1 - \Delta d^\delta \times \delta) \quad (\text{Eq.5.10a})$$

where Δd^δ is the rate of change of the cation-oxygen distance with respect to the amount of vacancies, $d_{(M_i-O)_{4/6}}^{\delta=0}$ is the reference cation-oxygen distance for cation i on either the octahedral or tetrahedral site when no vacancies are present, and $d_{(M_i-O)_{4/6}}^\delta$ is the cation-oxygen distance for a given value of δ .

Most cation-oxygen distances reported in the literature are obtained from measurements performed at ambient conditions ($T \approx 25^\circ\text{C}$). Given that the model derived above is an extension of the hard sphere model, a change in the lattice parameter due to an increase in temperature should be due to a change in the metal-oxygen distances. Assuming a linear thermal expansion coefficient, the cation-oxygen distances can be approximated as follows:

$$d_{(M_i-O)_{4/6}}^T = d_{(M_i-O)_{4/6}}^{T=25^\circ\text{C}} \cdot (1 + \Delta d^T \times \Delta T) \quad (\text{Eq.5.10b})$$

where Δd^T is the rate of change of the cation-oxygen distance with respect to temperature, ΔT is the deviation from ambient conditions, $d_{(M_i-O)_{4/6}}^{T=25^\circ\text{C}}$ is the reference cation-oxygen distances for cation i on either the octahedral or tetrahedral site at ambient conditions and $d_{(M_i-O)_{4/6}}^T$ is the cation-oxygen distances at a given temperature.

In cases where both $\delta \neq 0$ and $T \neq 25^\circ\text{C}$, Eq.5.10a and Eq.5.10b can be combined to obtain the cation-oxygen distances for a given amount of vacancy and at a given temperature:

$$d_{(M_i-O)_{4/6}}^{\delta,T} = d_{(M_i-O)_{4/6}}^{\delta=0,T=25^\circ\text{C}} \cdot (1 - \Delta d^\delta \times \delta) \cdot (1 + \Delta d^T \times \Delta T) \quad (\text{Eq.5.10c})$$

The equations derived above are an extension of Poix's work [105] for a more general case. By combining equations 5.7, 5.8, 5.9b and 5.10c, one can solve for either δ , a_0 , i or j , provid-

ed that all three other values are known, and that reference values for the cation-oxygen distances are obtained. Furthermore, in cases where $\delta \neq 0$ and/or $T \neq 25^\circ\text{C}$, values for Δd^δ and/or Δd^T will also need to be estimated. As demonstrated in the supplementary information, the inversion parameter of Ni^{2+} and Fe^{2+} can be estimated from thermodynamic models, whereas values for the cation-oxygen distances are available in the literature. Also in the supplementary information, estimates for Δd^δ were calculated from extensive experimental data published in the literature on Ni- and Mn-ferrites, whereas Δd^T was estimated from the measurement of the lattice expansion of the spinels. We also show in the supplementary information, that the model can predict the lattice parameter of an $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$ spinel with a precision of 0.01 Å over a wide range of δ and inversely, δ can be estimated from the lattice parameter with a precision of 0.07. Although the above equations were derived for the spinel $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$, they are valid for spinels with different amounts of cations or cations with other oxidation states by using the same reasoning. For example, in the supplementary information, the same model is used for Mn-ferrites.

5.5 Results

5.5.1 Characterization of samples at room temperature

Six different samples were synthesized by varying the Ni/(Ni+Fe) ratio in the plasma precursor solution, with ratios ranging from 0 to 1 (Table 5.1). Rietveld refinement of the XRD profiles of the samples at room temperature shows that their phase composition is in accordance with the high-temperature region of the Ni-Fe-O phase diagram [10], with sample NF0.0 containing a small amount of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The refined lattice parameter of the spinel phase of sample NF0.33 (8.33910 Å) is very close to that of the reference value of the ICDD PDF file for NiFe_2O_4 (8.334 Å). On the other hand, the refined lattice parameter of the spinel phase of sample NF0.0 (8.34398 Å) is assigned to the spinel $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (8.3416 Å) rather than to Fe_3O_4 (8.3985 Å). Using these refined lattice parameters and the model derived above (Eqs 5.7-10), the deviation from the oxygen stoichiometry of the spinel (δ) was estimated, and thus the proportion of Fe^{2+} present in those samples (Table 5.1). In all cases, there is only a very small amount of Fe^{2+} present in the sample.

Figure 5.1 shows the Mössbauer spectra of some samples at room temperature and Table 5.2 gives the calculated parameters from those Mössbauer spectra. Each sample can be modeled by two broad but non-overlapping sextets, in accordance with what is usually found for spinels at room temperature [109]. These sextets are assigned to Fe^{3+} on the tetrahedral site and $\text{Fe}^{2.5+}$ on the octahedral site. The $\text{Fe}^{2.5+}$ nomenclature is used because of fast electron hopping between Fe^{2+} and Fe^{3+} at room temperature, which prevents the direct differentiation of Fe^{2+} and Fe^{3+} . However, for the NF0.0 sample, the very large relative area of the tetrahedral Fe^{3+} sextet indicates that Fe^{2+} is relatively scarce in the sample [110], which suggests a composition closer to $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (where $\delta = -0.5$) than Fe_3O_4 , in accordance with XRD results and the calculations from Table 5.1. Furthermore, the calculated isomer shifts for the NF0.33 sample are consistent with standard NiFe_2O_4 , indicating that at most only a minor fraction of Fe^{2+} is present in that sample [109]. The NF0.08 and NF0.17 samples can be best described as midway points between the NF0.33 and NF0.0 samples, also indicating that the Fe^{2+} concentration in these samples is close to null.

Table 5.1: Relevant crystallographic parameters calculated with Rietveld refinement for all samples analyzed at room temperature. The numeric value in the sample name represents the bulk Ni/(Ni+Fe) ratio used in the precursor solution during synthesis.

Sample name	Ni/(Ni+Fe) precursor solution	x^a	Proportion spinel phase (wt %) ^b	Proportion secondary phase (wt %) ^b	Refined a_0 spinel (Å) ^b	δ of spinel phase ^c	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ratio ^d
NF0.0	0	0	92.1 (8)	7.9 (3) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	8.34398 (16)	-0.4617 (8)	0.0255 (6)
NF0.08	1/12	0.25	100	n/a	8.34060 (16)	-0.3544 (9)	0.0150 (6)
NF0.17	1/6	0.5	100	n/a	8.33979 (12)	-0.2290 (7)	0.0168 (6)
NF0.33	1/3	1	97.9 (3)	2.1 (1) $(\text{Ni},\text{Fe})\text{O}$	8.33910 (5)	0.0418 (3)	0.0418 (3)
NF0.50	1/2	1	70.8 (5)	29.2 (3) $(\text{Ni},\text{Fe})\text{O}$	8.34198 (11)	0.0591 (7)	0.0591 (7)
NF1.0	1	n/a	0.0	100.0 NiO	n/a	n/a	n/a

a: Chemical composition of the spinel $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$, obtained from the bulk chemical composition and limited by the phase diagram of the system [10].

b: Calculated with Rietveld refinement.

c: Calculated using the model derived above, Eqs 5.7-10.

d: $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}} = (1 - x + 2\delta)/(3 - x)$, this ratio applies to the spinel phase only.

The XRD and Mössbauer data are consistent with the spinel phase in the NF0.0 sample being very close to the spinel $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($x = 1$, $\delta = -0.5$) in the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ continuum, whereas the one in the NF0.33 sample is close to a standard spinel NiFe_2O_4 ($x = 1$, $\delta = 0$). From the data presented so far, the NF0.08 and NF0.17 sample could theoretically be described either as a single γ -type $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$ phase where $x = 0.25$ and 0.5 , and $\delta \approx -0.25$ and -0.375 , respectively, or as a two-phase mixture of NiFe_2O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. STEM-EELS analysis of nanoparticles of these samples (Figure 5.9, in the supplementary information)

demonstrates that the distribution of nickel and iron is uniform down to the atomic level between and within individual nanoparticles, which indicates that the single-phased description is better suited for these samples.

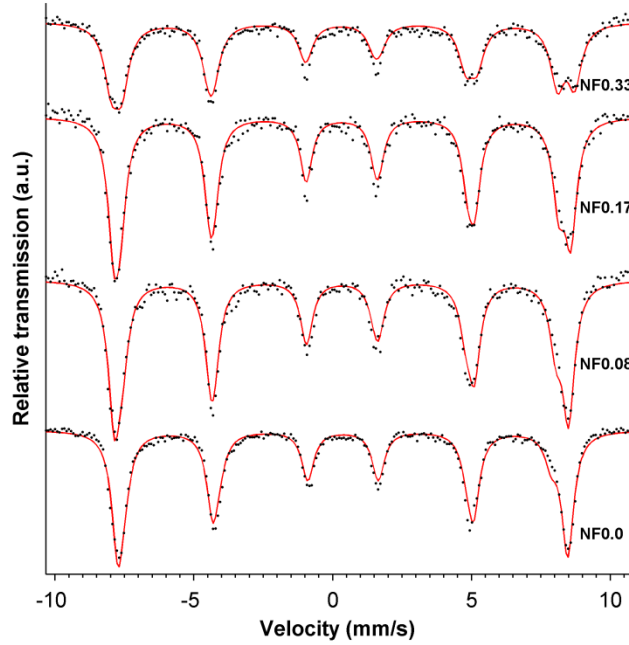


Figure 5.1: Mössbauer spectra of plasma-synthesized nickel ferrite nanoparticles with varying bulk Ni/(Ni+Fe) ratio.

Table 5.2: Fitted Mössbauer parameters for the plasma-synthesized nickel ferrite nanoparticles. IS: isomer shift. QS: quadrupole splitting. H: Hyperfine field.

Sample	Fe_{tet}^{3+}				$Fe_{oct}^{2.5+}$			
	IS (mm/s)	QS (mm/s)	H (T)	Relative area (%)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	H (T)	Relative area (%)
NF0.0	0.367(4)	-0.006(9)	50.34(4)	82.2	0.28(2)	-0.18(4)	47.7(2)	17.8
NF0.08	0.336(6)	-0.04(1)	50.84(6)	69.9	0.25(1)	-0.04(3)	48.5(1)	30.1
NF0.17	0.34(1)	-0.00(2)	51.15(10)	59.2	0.27(1)	-0.05(2)	49.1(1)	40.8
NF0.33	0.37(1)	0.01(2)	51.86(9)	49.1	0.26(1)	0.00(2)	48.77(8)	50.9

5.5.2 High temperature reduction and oxidation of nickel ferrites

The samples analyzed in the previous section were subjected to a single reduction (5% H₂ in He) and oxidation (10% CO₂ in He) cycle at 400°C. The phase transformation of these samples during the reaction was monitored by continuous *in situ* XRD analysis. The raw data obtained for sample NF0.08 is shown in Figure 5.2a, with the data for the other samples given as supplementary information (Figure 5.10). Each diffractogram collected was analyzed with Rietveld refinement to determine the relative amount of each phase present (Figure 5.3) and

their respective lattice parameters (Figure 5.4 for the spinel phase, Figure 5.5 for the (Ni,Fe) FCC and BCC phases). Considering that all of the XRD peaks of the (Ni,Fe)O phase are superimposed on those of the spinel $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$, the calculated lattice parameter of the (Ni,Fe)O phase is very uncertain given the low signal to noise ratio at the present experimental conditions, and is thus not included in this report. Figure 5.2b shows an example of an experimental diffractogram from Figure 5.2a with its associated calculated Rietveld diffractogram, showing an excellent fit to the data. Considering that reaction kinetics are different for each sample, the moment when the input gases were switched from reducing to oxidizing conditions was chosen when the reduced phases ((Ni,Fe) FCC and/or BCC) were noticeably present in the diffractogram, as is the case in Figure 5.2b.

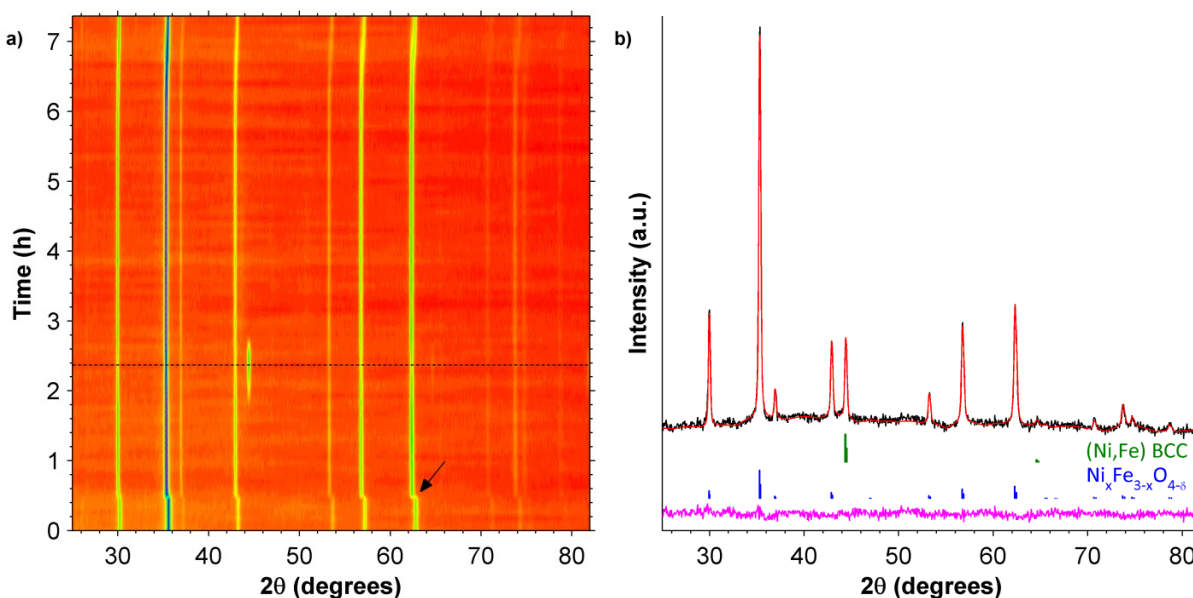


Figure 5.2: a) Evolution of the XRD profile for sample NF0.08 under reducing and oxidizing conditions. The horizontal black line represents the moment when the input gas was switched from reducing (5% H_2 in He) to oxidizing (10% CO_2 in He) conditions. The arrow highlights the change in the position of the peaks due to reduction. Data for other samples (NF0.0, NF0.17, NF0.33, NF0.50 and NF1.0) available as supplementary information. b) Example of a single diffractogram from a) taken at $t \approx 2.3$ h, with the experimental data in black, the diffractogram calculated with Rietveld refinement in red and the difference plot in purple. Stick patterns represent the reference patterns calculated with Rietveld refinement for each crystallographic phase detected for a given diffractogram (blue: $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$; green: (Ni,Fe) BCC).

At the beginning of the experiment, each sample has a phase content (Figure 5.3) similar to what was reported at room temperature (Table 5.1). The exception is sample NF0.0, which did not show any $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, indicating that the residual $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ detected at room temperature converted to $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in the time it took to heat the sample to 400°C (~ 15 min).

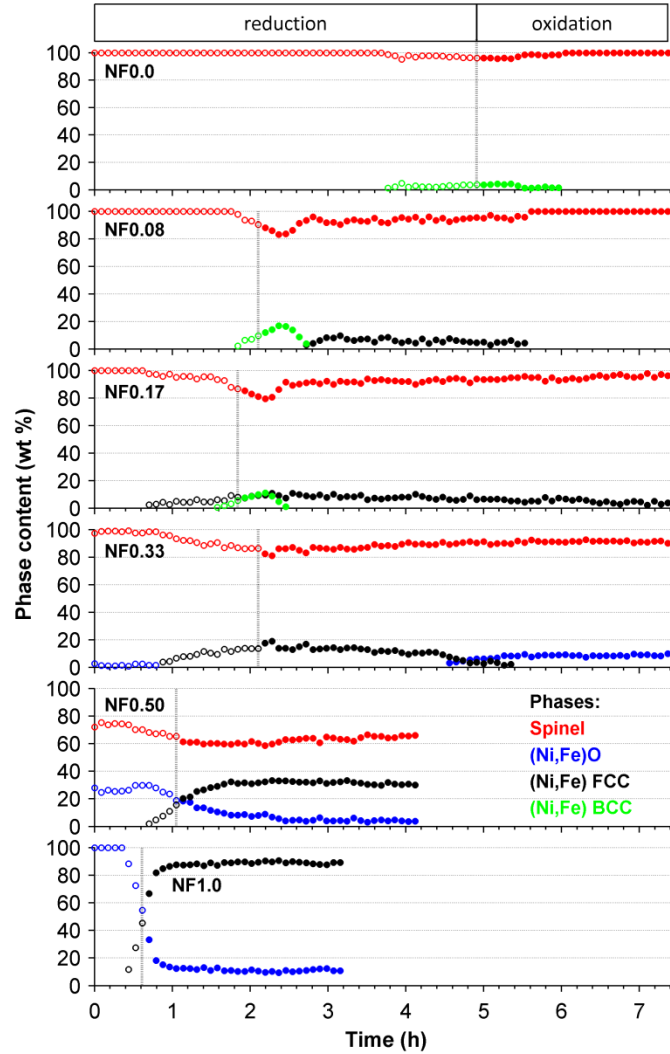


Figure 5.3: Phase distribution (red: $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$ spinel; blue: $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ monoxide; black: (Ni,Fe) FCC alloy; green: (Ni,Fe) BCC alloy), as calculated from Rietveld refinement of the data presented in Figure 5.2 and the supplementary information during reduction (open circles, 5% H_2 in He) and oxidation (full circles, 10% CO_2 in He). The vertical line in each graph indicates the time when the input gases were switched. No markers are shown when the calculated proportion of a phase for a given sample is null.

The first observed change in the iron-rich samples (NF0.0, NF0.08 and NF0.17) due to reduction with H_2 is a sudden (< 10 min) and large ($0.03\text{-}0.07 \text{ \AA}$) increase in the lattice parameter of the spinel phase (Figure 5.4). This change in the lattice parameter is exemplified by a shift in the peak position, shown with an arrow in Figure 5.2a. During that time, the peaks present in the diffractogram remain the same, but their relative area slightly change to better reflect a regular spinel compared to a γ -type spinel. This large Δa_0 is thus attributed to the removal of excess oxygen from the spinel lattice ($\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$ to $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta'}$, $\delta < \delta'$), which simultaneously causes the reduction of the small Fe^{3+} cations to larger Fe^{2+} . The largest Δa_0 was observed for sample NF0.0 because of its higher initial excess of oxygen compared to the oth-

er samples (Table 5.1). The same phenomenon was not observed for samples NF0.33 and NF0.50 due to their initial value of $\delta \approx 0$ (Table 5.1).

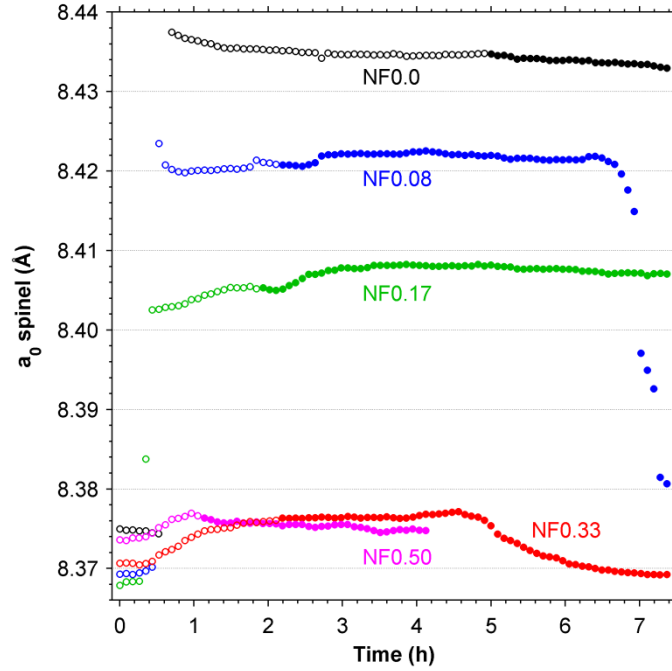


Figure 5.4: Lattice parameters of the spinel phase for each sample (Black: NF0.0; Blue: NF0.08; Green: NF0.17; Red: NF0.33; Magenta: NF0.50) calculated from Rietveld refinement of the data from Figure 5.2 and the supplementary information during reduction (open circles) and oxidation (full circles). The calculated standard deviation of the spinel phase's lattice parameter was around 0.001 Å or lower, and was not included in the present figure to improve readability.

The next step in the reduction reaction for sample NF0.17, NF0.33 and NF0.50 is a gradual (> 1 hour) and comparatively small (≈ 0.005 Å) increase in the lattice parameter of the spinel phase, which is more pronounced in the Ni-rich samples. Concurrently, secondary phases of (Ni,Fe) in either the FCC and/or BCC configuration are produced. When the NF1.0 sample is reduced, the lattice parameter of the Ni FCC phase that is formed is of about 3.544 Å at 400°C, and stays constant. For the other samples, the (Ni,Fe) FCC phase's a_0 is significantly larger (by about 0.03-0.05 Å), due to iron being present to a certain degree within the lattice. This lattice parameter gradually increases as the reduction advances, showing that the relative proportion of iron in that phase also increases. The (Ni,Fe) BCC phase's a_0 stays roughly constant throughout the reaction and is about the same as the one formed with the NF0.0 sample, which shows that it contains little to no nickel.

Taken together, these observations can be explained by the fact that the relative rate of removal of nickel from the spinel lattice is greater than that of iron. This causes the value of x in

the spinel lattice to decrease, which leads to an increase in the spinel's a_0 . Eventually, as x decreases, the relative rate of reduction of nickel compared to iron also decreases, and Fe starts enriching the initially Ni-rich FCC phase, resulting in the increase in its lattice parameter. For samples with large iron content, such as sample NF0.17, at one point there is too much reduced iron compared to the solubility limit of iron in the FCC phase, and the excess iron will instead precipitate to the BCC phase, which is why the BCC phase appears later than the FCC phase.

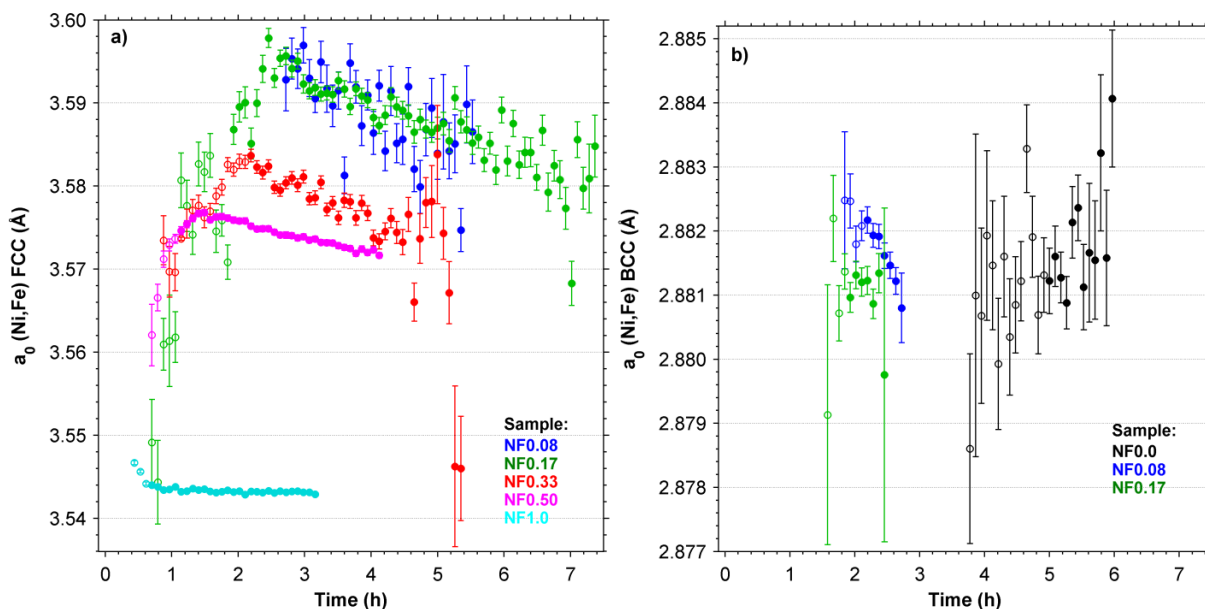


Figure 5.5: Lattice parameters of a) the (Ni,Fe) FCC alloy and b) the (Ni,Fe) BCC alloy produced from the reduction of the different samples (Black: NF0.0; Blue: NF0.08; Green: NF0.17; Red: NF0.33; Magenta: NF0.50; Teal: NF1.0), calculated from Rietveld refinement of the data from Figure 5.2 and the supplementary information during reduction (open circles) and oxidation (full circles).

The behavior of the low nickel samples (NF0.0 and NF0.08) during reduction are quite different. After the first major increase in the lattice parameter due to the transition from a γ -type to a regular spinel, there is a large period of ~ 3.5 h (NF0.0) and ~ 1.25 h (NF0.08) during which the diffractogram of the sample does not change in any significant way. Afterwards, the spinel phase begins to reduce to an (Ni,Fe) BCC phase, without any FCC phase being conclusively detected. In these cases, the nickel to iron ratio of the reduced phase is low enough that the production of the FCC phase is thermodynamically unfavorable compared to the BCC phase. We can suggest that the long incubation time can be assigned to the high energy barrier necessary for the transition from a spinel to a BCC phase, as compared to a FCC phase.

When the samples are subsequently exposed to a 10% CO₂ environment, the (Ni,Fe) FCC and BCC phases reoxidize to a spinel phase. During that time, the lattice parameter of the FCC phase decreases, indicating that it becomes more concentrated in nickel and thus that iron is preferentially integrated back into the spinel lattice compared to nickel. This is why the iron-rich BCC phase is more quickly reoxidized compared to the FCC phase, as shown with sample NF0.17 where both phases were present at the onset of oxidation. However, for the NF0.08 sample, some of the (Ni,Fe) BCC phase converts to (Ni,Fe) FCC after about 30 minutes of CO₂ exposure prior to its complete re-oxidation to spinel phase. Since iron is preferentially removed from the BCC phase, its nickel to iron ratio will eventually increase to a point where nickel is past its solubility limit. The excess nickel forces the lattice to transform to the FCC phase, which can then slowly reoxidize back to the spinel phase. The XRD peaks for the FCC phase formed this way are very broad and have a low count number, indicating the presence of small FCC clusters that likely form *via* nucleation and growth.

After about 2.5h of CO₂ exposure for the NF0.33 sample, a secondary (Ni,Fe)O phase begins to appear, which does not completely convert back to the spinel phase as time on stream increases. Since the nickel to iron ratio in the FCC phase increases, so will the ratio of the rate of reoxidation of nickel compared to that of iron. When this Ni/(Ni+Fe) fraction increases above 0.33, some of the reoxidized nickel cannot be incorporated into the spinel lattice, and the excess nickel must instead form the (Ni,Fe)O monoxide phase. Since the bulk Ni/(Ni+Fe) ratio is of 0.33, the equilibrium Ni-Fe-O phase diagram states that a single NiFe₂O₄ phase should be stable at 400°C [10]. Given enough time, it is likely that the two phases observed for this sample would combine back to a single phase. For the NF0.50 and NF1.0 samples, reoxidation with CO₂ does not lead to the formation of a (Ni,Fe)O monoxide phase, even though it would have been expected from the phase diagram. A very small amount of spinel is formed for the NF0.50 sample, but otherwise exposure to CO₂ of these two sample has no effect.

At the ~5.5h mark, oxidation with CO₂ has completely reverted sample NF0.08 to the spinel phase. After an additional hour of CO₂ exposure, the lattice parameter of the spinel phase decreases by a significant amount (~0.04 Å) over a period of about 50 minutes, indicating an oxidation of some Fe²⁺ to Fe³⁺. Simultaneously, the relative area of the XRD peaks for the spinel phase slightly shifts to better reflect a spinel phase based on the γ -Fe₂O₃ prototype. The-

se changes are consistent with a shift from a regular spinel phase to a γ -type spinel, and are thus a reversal of the first changes observed in the sample due to H_2 exposure. However, this reversal is not complete, since the lattice parameter is still 0.01 Å higher than its initial value, indicating that some Fe^{2+} is still present in the sample. A similar phenomenon was not observed for samples NF0.0 and NF0.17, but would have likely also been observed had the CO_2 exposition time been longer.

5.6 Discussion

Analysis of the *in situ* XRD data shows that reduction of the $Ni_xFe_{3-x}O_{4-\delta}$ spinel with hydrogen at 400°C occurs in two major steps (represented schematically in Figure 5.6). If initially present ($\delta < 0$), excess oxygen will first be quickly expelled from the spinel lattice, as observed with sample NF0.0, NF0.08 and NF0.18, indicative of a change from a γ -spinel to a regular spinel. During this short step, there is no formation of secondary or reduced phases. Using the model derived above, the value of δ' after this initial increase in the lattice parameter (at $t \approx 0.7$ h) can be estimated (Table 5.3). The calculations show that there remains a slight excess of oxygen in the sample, which scales with large initial values of δ . These values can be interpreted either of three ways: (i) the nanoparticles as a whole still has a partial excess of oxygen; (ii) the outer layer of the nanoparticles has completely lost its excess oxygen ($\delta' = 0$), with its core unchanged from exposure to hydrogen; (iii) there is a radial gradient in the oxygen deficiency of the nanoparticle. In the last two cases, the calculated δ' is the weighted average of the actual values of δ for that sample. With the current data, it is not possible to identify which of these possibilities better represents the reality of the sample during the reaction. However, we can conclude that the reaction does not occur through the formation of an oxygen-deficient spinel ($\delta > 0$), as is usually assumed in this type of reaction [26]. In the case of the NF0.33 sample, this implies that a cyclic reduction and oxidation process without any phase change is impossible at the current experimental conditions.

Comparatively, Nordhei *et al.* [7] calculated from XAS measurements that $NiFe_2O_4$, when reduced with H_2 at 300°C, will adopt a δ' value as high as 0.58(3). However, their calculations assume that no other phases are present, whereas their data clearly shows the presence of a nickel alloy formed by the reduction process (thereby decreasing their value of x), which

overestimates their calculated δ' by an unknown amount. Nevertheless, the difference between those two sets of results is significant; *in situ* XAS measurements using our same samples and similar experimental conditions that should explain the cause of this difference. A follow-up paper by the same group [9] found that reduction of NiFe_2O_4 at 500°C very quickly leads to its complete conversion to an (Ni,Fe) alloy, with no indication that an oxygen-deficient spinel ($\delta > 0$) is formed as an intermediate. These observations highlight the difficulty in properly measuring the δ_{max} value of a spinel under reduction.

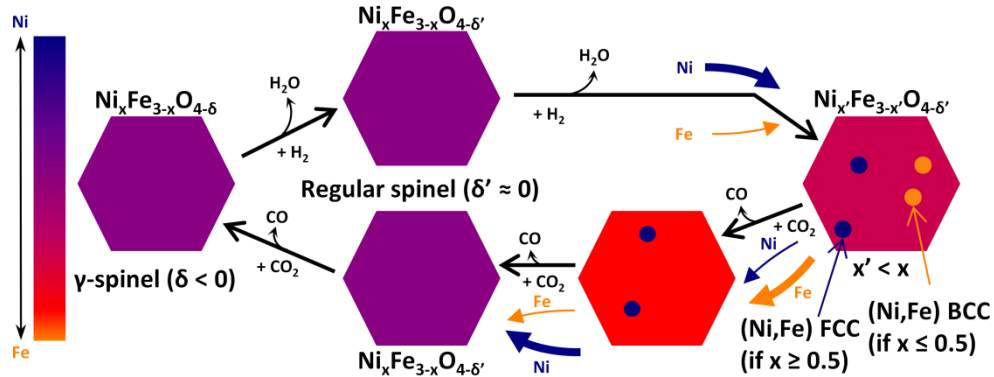


Figure 5.6: Schematic of the H_2 -reduction and CO_2 -oxidation process of an $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$ spinel at 400°C .

Table 5.3: Estimated values of the deviation from oxygen stoichiometry (δ') and the nickel to iron ratio of the spinel phase (x') after each reaction step during the sample's reduction with hydrogen, as estimated using the lattice parameter of the spinel phase in Figure 5.4 and Eq. 5.7-10. The initial values of δ and x are taken from Table 5.1. Values for δ' are calculated just after the large initial increase in lattice parameter ($t \approx 0.7 \text{ h}$), whereas those for x' are calculated at the time when the input gases are switched from reducing to oxidizing conditions.

Sample	Before H_2 reduction ^a	After initial reduction	Before H_2 reduction ^a	Before oxidation
NF0.0	$\delta = -0.4617(8)$	$\delta' = -0.109(3)$	$x = 0$	$x' = 0$
NF0.08	$\delta = -0.3544(9)$	$\delta' = -0.061(4)$	$x = 0.25$	$x' = 0.23$
NF0.18	$\delta = -0.2290(7)$	$\delta' = -0.029(3)$	$x = 0.5$	$x' = 0.47$
NF0.33	$\delta = 0.0418(3)$	No change	$x = 1.0$	$x' = 0.86$
NF0.50	$\delta = 0.0591(7)$	No change	$x = 1.0$	$x' = 0.88$

a: Data taken from measurements at room temperature (Table 5.1)

The second step in the reduction of the $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$ spinel is its gradual transformation to metallic (Ni,Fe) alloys. According to the phase diagram, at 400°C , the (Ni,Fe) FCC phase is stable with a minimum Ni fraction of $\sim 50 \text{ at}\%$, whereas the solubility limit of Ni in (Ni,Fe) BCC is $\sim 4 \text{ at}\%$. This is why samples with a low initial content of nickel tend to reduce to the BCC phase, whereas those with a higher initial nickel content to the FCC. As observed, the slow increase in the lattice parameter of the spinel phase is associated with a preferential reduction of nickel from the spinel lattice (since nickel has a smaller radius than iron). The iron content of the remaining spinel phase near the end of the reduction period of each experiment

(x') can be calculated (Table 5.3) from their lattice parameter and by assuming that their average oxygen stoichiometry (δ') does not change during this timeframe. These results show that reduction causes only a slight change in the chemical composition of the spinel phase in the given experimental timeframe, with the largest changes being observed in the samples with the largest initial content in nickel. Had the H₂-reduction reaction been allowed to continue for a longer amount of time, the observed change in the chemical composition of the spinel phase would likely have been larger.

Reoxydation of the samples with CO₂ leads to a reversal of some of the changes that occurred during reduction. The decrease in the lattice parameter of the (Ni,Fe) FCC phase during that period attests to a preferential reoxidation of the iron into the spinel lattice, which is also reflected by the reduction in the spinel phase's lattice parameter (especially for sample NF0.33 and NF0.50). For sample NF0.08, the decrease in the lattice parameter at the end of the experiment is due to the reverse of the first reaction step during reduction with H₂; the sample's calculated δ value at the end of the experiment was -0.294(4), compared to its initial value of -0.3544(9) prior to the reaction. This shows that the reoxidation reaction is not completely reversible in the given experimental timeframe. No trace of carbon appeared in the diffractogram due to CO₂ exposure. However, considering that the reaction takes place at 400°C, some carbon should be expected from the Boudouard reaction. Each sample had a dark-grey color post-reaction, compared to the dark-red color pre-reaction, which is most likely due to the presence of some carbon on the sample. The carbon was probably amorphous and present in small quantities, explaining why it was not detected with XRD.

We can demonstrate that the changes observed with the *in situ* experiments are close to local thermodynamic equilibrium. Based on the known thermochemical data for these materials, thermodynamic calculations that mimic these *in situ* XRD experiments were also performed using the FactSage thermodynamics software package [18]: 1 mol of the NiFe₂O₄ spinel (corresponding to the NF0.33 sample) was exposed to a very small amount of 5% H₂ in He at 400°C, and the equilibrium composition was calculated. The spent H₂ gaseous phase was then removed and replaced with a fresh H₂ mixture, and this process was repeated until no further changes in the solid phase was observed. The results of these calculations are shown in Figure 5.7.

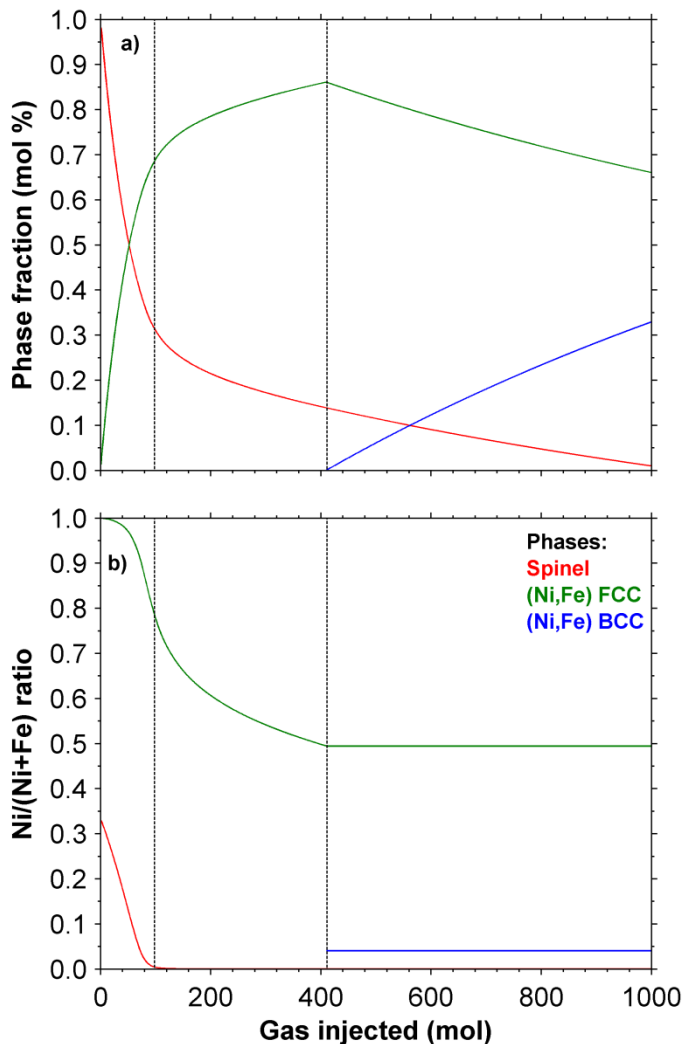


Figure 5.7: a) Phases fraction and b) their respective Ni/(Ni+Fe) ratio calculated using the FactSage thermodynamics software package when 1 mol of NiFe_2O_4 is reduced by 5% H_2 in He at 400°C . Red: $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ spinel; green: (Ni,Fe) FCC; blue: (Ni,Fe) BCC. The black vertical dotted lines serve as a delimitation between the three different stages of the reaction. Similar data for $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ spinels with different starting values of x (0, 0.25 and 0.5) are available as supplementary information (Figure 5.11).

From a thermodynamics point of view, the reduction of NiFe_2O_4 occurs in three different stages. The first stage involves the relatively quick reduction of nickel from the spinel lattice to form the (Ni,Fe) FCC phase, which ends when there is little to no nickel left in the spinel lattice. During that stage, the Ni/(Ni+Fe) ratio of the FCC phase starts at 1 (only nickel reduces initially) and slowly diminishes as more and more iron is reduced from the spinel lattice. The second stage in the reduction process is the slow reduction of Fe_3O_4 . At that point, the spinel phase does not contain any nickel and the iron reduced this way is incorporated into the FCC phase, further reducing its nickel content. This continues until the solubility limit of iron in the FCC phase at 400°C is reached. At that point, the iron that is reduced from the spinel

phase cannot be incorporated into the (Ni,Fe) FCC phase anymore and forms the BCC phase instead. This is the third and final stage of the reduction process, where there is a simultaneous reduction of the remaining Fe_3O_4 phase and a transfer of some nickel from the (Ni,Fe) FCC phase to the (Ni,Fe) BCC phase. This explains the decrease of the proportion of FCC phases during that period and the constant Ni/(Ni+Fe) ratio of the BCC phase. This final stage continues until there is no spinel phase left (i.e. nothing is left to be reduced). Similar calculations corresponding to the NF0.0, NF0.07 and NF0.18 sample are available as supplementary information (Figure 5.11), showing similar behavior to the one described above.

Some similarities can be observed between these calculations and the *in situ* XRD experiments that were performed in this article. The simultaneous decrease of the spinel's and the FCC's nickel to iron ratio in the thermodynamic calculation during the first stage (Figure 5.7) are also indirectly observed in the *in situ* experiments by the simultaneous increase in the lattice parameter of these phases. Furthermore, the constant nickel to iron ratio of the BCC phase is also highlighted by the constant lattice parameter of that phase. However, where the calculations and the experiments differ is that the *in situ* results are not segregated into the discrete steps with clear beginning and end points that are observed in Figure 5.7. In sample NF0.17, for example, the FCC and BCC phases are created simultaneously rather than one after another. Also, the calculated change in the chemical composition of the spinel phase (Table 5.3) is small compared to what is predicted with the calculations. Finally, the thermodynamic empirical models cannot predict spinels with $\delta \neq 0$ (save minute oxygen vacancies at high temperatures), since they are metastable phases. Therefore, the transition from a metastable γ -type spinel to a stoichiometric spinel that is observed at the beginning of the *in situ* experiment goes unnoticed in the FactSage simulations. These comparisons show that the thermodynamic calculations are useful in understanding the trends that are observed in the *in situ* experiments, but that they cannot altogether replace them.

5.7 Conclusion

A semi-empirical model that relates the chemical composition (x) and the oxygen stoichiometry (δ) of a spinel to its lattice constant was developed. This model was applied to the nickel ferrite $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$ spinel and was shown to be accurate over a wide range of δ and

x . *In situ* XRD coupled to Rietveld refinement was then used to track the changes within the spinel produced by induction plasma during H₂-reduction and CO₂-oxidation reactions at 400°C. We demonstrate that reduction occurs in two steps: a quick transition from a γ -type spinel ($\delta < 0$) to a regular spinel ($\delta \approx 0$), followed by a preferential removal of nickel from the spinel lattice leading to a specific path towards the formation of (Ni,Fe) FCC and/or BCC phases, depending on the initial value of x . Whereas most reports in the literature focus on experiments on NiFe₂O₄, the results that are shown here demonstrate the thermochemical behavior of nickel ferrite over a much wider range of chemical composition ($x = 0, 0.25, 0.5, 1$). The results show that the δ_{max} value that can be achieved on nickel ferrites at 400°C without any phase change is about 0, irrespective of the initial value of x , which is very different from previous reports in the literature at 300°C (0.58 for NiFe₂O₄, as reported in [7]).

A subsequent exposure of the samples to CO₂ leads to a two-step oxidation of the sample, each step being the inverse of those caused by H₂ reduction: first, there is a preferential reintroduction of iron back into the spinel lattice (with the (Ni,Fe) BCC phase being reoxidized into spinel at a quicker rate than (Ni,Fe) FCC), followed by a transition from a regular spinel to a γ -type spinel. However, this second step does not lead to the complete reversal to the sample's original state, which likely limits the long-term usability of this type of sample in a cyclic process. Finally, thermodynamic calculations were shown to be useful in explaining the observed behavior of the samples during the *in situ* XRD experiments.

This new model that we propose allows for a novel method of interpretation of *in situ* XRD measurements, that can then help in the analysis of *in situ* XANES data. For future experiments, we plan on comparing the results obtained in this article to those obtained from similar experiments performed using *in situ* XANES in a synchrotron. Furthermore, this study opens the door for the determination of the thermochemical properties of other spinels systems of technological relevance. For example, understanding the behavior of spinels in a reactive environment such as the one highlighted herein is important for catalysis since it allows the researcher to link the changes in the properties of the phases of the sample to its change in catalytic activity. This can be achieved by connecting the current *in situ* set-up to a gas chromatograph, further enhancing the relevance of the information that can be derived from the method.

5.8 Supplementary Information

5.8.1 Parameter estimation for the crystal model of $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$

The following is an estimation of the relevant parameters that are necessary for the use of the semi-empirical crystal model derived in the main text. See the main text for definitions of the variables that are used.

Cation-oxygen distances

Cation-oxygen distances are mostly affected by the type of cation, its oxidation state, its coordination environment and its spin state. The most commonly used source for cation-oxygen distances is the article by Shannon [108], although Poix [105] also tabulated some values that apply specifically to spinel crystals. The cation-oxygen distances for nickel, iron and manganese from both of these sources are reported in Table 5.4.

Table 5.4: Reference cation-oxygen distances of Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} and Mn^{2+} at ambient conditions ($T \approx 25^\circ\text{C}$, $\delta = 0$) for tetrahedral and octahedral coordination, as reported by Shannon [108] and by Poix [105]. Values from Shannon are given for high spin configuration, which is usually the case for transition metals in spinels [1]. Values given are in Ångström.

Coordination	$d_{(\text{Ni}^{2+}-o)}^{\delta=0, T=25^\circ\text{C}}$	$d_{(\text{Fe}^{2+}-o)}^{\delta=0, T=25^\circ\text{C}}$	$d_{(\text{Fe}^{3+}-o)}^{\delta=0, T=25^\circ\text{C}}$	$d_{(\text{Mn}^{2+}-o)}^{\delta=0, T=25^\circ\text{C}}$	Source
Tetrahedral (4)	1.93	2.01	1.87	2.04	Shannon [108]
Tetrahedral (4)	1.970	2.003	1.855	2.041	Poix [105]
Octahedral (6)	2.09	2.18	2.05	2.21	Shannon [108]
Octahedral (6)	2.088	2.154	2.020	2.22	Poix [105]

Estimation of i and j

It is generally accepted that both nickel ferrite (NiFe_2O_4) and magnetite (Fe_3O_4) are inverse spinels ($i, j \approx 1$). Their inversion parameters can be deduced from empirical models that consider site occupancies of Ni^{2+} , Fe^{2+} and Fe^{3+} at various temperatures using the sublattice interaction parameter. The values of i and j were computed using the FactSage [18] thermodynamic software (using the FTOD database) and appear in Table 5.5 and Table 5.6. Accordingly, an inversion parameter of 1 for Ni^{2+} is a good approximation even at temperatures up to 600°C , but the same cannot be said for Fe^{2+} above 300°C . In cases where $\delta \neq 0$, such as the metastable γ -spinel (not covered by the thermodynamic model assumed in FactSage), one can assume that the inversion parameters are similar to the values given in Table 5.5 and Table

5.6. The values in Table 5.5 and Table 5.6 show that the inversion parameters change slightly with the chemical composition of the spinel.

Table 5.5: Values of $1 - i$ (the Ni^{2+} inversion parameter) as a function of temperature and bulk chemical composition (x), as calculated with FactSage [18]. Values are given as $1 - i$ instead of i to prevent rounding errors.

x	Temperature (°C)				
	25	300	400	500	600
1	2.24E-11	9.80E-6	7.17E-5	2.98E-4	8.53E-4
0.5	1.66E-11	3.98E-6	2.50E-5	9.13E-5	2.39E-4
0.25	1.42E-11	2.70E-6	1.66E-5	5.97E-5	1.54E-4

Table 5.6: Values of $1 - j$ (the Fe^{2+} inversion parameter) as a function of temperature and bulk chemical composition (x), as calculated with FactSage [18]. Values are given as $1 - j$ instead of j to prevent rounding errors.

x	Temperature (°C)				
	25	300	400	500	600
0.99 [†]	5.22E-4	1.11E-1	2.14E-1	3.16E-1	3.99E-1
0.5	3.89E-4	5.74E-2	1.16E-1	1.82E-1	2.44E-1
0.25	3.34E-4	3.98E-2	8.07E-2	1.31E-1	1.81E-1
0	2.88E-4	2.74E-2	5.59E-2	9.21E-2	1.31E-1

[†]: Used as an estimate for $x = 1$, since no Fe^{2+} is present at $x = 1$ and $\delta = 0$

Estimation of Δd^δ

The importance of considering Δd^δ in the estimation of the lattice parameter from x, i, j can be appreciated from the following example. The lattice parameters of NiFe_2O_4 , Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ were estimated (Table 5.7) using the inversion parameters for Ni^{2+} and Fe^{2+} at room temperature (Table 5.5 and Table 5.6), the cation-oxygen distances of Table 5.4, Eqs. 5.7, 5.8, 5.9b and 5.10c from the main text, and by letting $\Delta d^\delta = 0$, which is equivalent to assuming that vacancies do not affect the cation-oxygen distances. The results from Table 5.7 show that the cation-oxygen distances from Poix give a better estimation of the lattice parameter of Fe_3O_4 and NiFe_2O_4 (for which $\delta = 0$, and thus where the value of Δd^δ is irrelevant) compared to those of Shannon. However, large deviations appear for $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, for which $\delta = -0.5$. These results highlight the need to obtain good estimates of Δd^δ to establish a precise relation between x, δ and the lattice parameters of spinels when $\delta \neq 0$.

Values for Δd^δ are not readily available in the literature; instead, these values must be estimated experimentally or obtained from related data in the literature. The research group of Y. Tamaura has published a series of articles [21–23, 27, 29, 111, 112] where they precisely and independently measured the chemical composition and the lattice parameter of ferrites, Mn-

ferrites and Ni-ferrites over a wide range of δ (Table 5.8). These measured chemical composition can be used to calculate a lattice parameter using the model derived in the main text, which can then be compared to the measured one (Figure 5.8), similarly to what was done in Table 5.7. For the Mn-ferrites, the inversion parameter of Mn^{2+} (i) calculated using FactSage is about 0, which means that the Mn cations tend to stay on the tetrahedral sites.

Table 5.7: Calculated room-temperature lattice parameters of NiFe_2O_4 , Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ calculated using Eqs. 5.7-10, with the cation-oxygen distances from Poix and Shannon (Table 5.4), and assuming that $\Delta d^\delta = 0$, along with reference lattice parameters obtained from the ICDD database. Values in parentheses in the last two columns are the difference between the reference and calculated values, given as a relative percentage. Lattice parameters are in Ångström.

Phase	x	δ	a_0 reference	PDF reference file	a_0 Poix	a_0 Shannon
NiFe_2O_4	1	0	8.334(4)	04-014-8266	8.33217 (0.033)	8.39790 (-0.767)
Fe_3O_4	0	0	8.3985(5)	04-015-9120	8.42087 (-0.266)	8.51879 (-1.432)
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0	-0.5	8.3416(7)	04-014-1682	8.24041 (1.213)	8.34397 (-0.028)

The data in Figure 5.8 shows that the lattice parameters calculated using the cation-oxygen distances from Shannon are systematically larger by about 0.08 to 0.10 Å compared to those using the data from Poix. This difference mainly arises from the significantly larger $\text{Fe}^{2+}\text{-O}$ and $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$ distances reported by Shannon. Furthermore, when $\delta = 0$, the difference between the measured and calculated a_0 using the cation-oxygen distances from Poix are close to 0, which indicates an accurate model. Combined, these results indicate that the cation-oxygen distances tabulated by Poix are more appropriate for spinels compared to those by Shannon, and these are the values that will be used henceforth.

This difference in accuracy is likely due to the fact that the cation-oxygen distances from Shannon [108] differentiates between the high and low spin states of Fe^{2+} and Fe^{3+} on the octahedral site, whereas the data from Poix [105] does not. Our assumption in Table 5.4 that all cations are in the high spin configuration is probably not entirely accurate since a small amount of low spin cations may be present, which would have the effect of decreasing the calculated lattice parameter and thus increasing the accuracy of the model when using the cation-oxygen distances from Shannon. The cation-oxygen distances from Poix can thus be considered as the weighted average of the actual high/low spin distances present in spinels. If the distribution of high and low spin cations in a spinel were to be either calculated or measured,

we suspect that the cation-oxygen distances from Shannon could also be used to accurately predict the lattice parameter of that spinel.

Table 5.8: Chemical composition and lattice parameter of ferrites, Mn-ferrites and Ni-ferrites, independently measured in refs. [21–23, 27, 29, 111, 112]. Lattice parameters are in Ångström.

Measured chemical composition	Measured a_0	Ref.
$\text{Mn}_{0.97}\text{Fe}_{2.02}\text{O}_{4.00}$	8.498	[111]
$\text{Mn}_{0.97}\text{Fe}_{2.02}\text{O}_{3.92}$	8.505	[111]
$\text{Mn}_{0.97}\text{Fe}_{2.02}\text{O}_{3.91}$	8.506	[111]
$\text{Fe}_{2.91}\text{O}_4$	8.390	[21]
$\text{Ni}_{0.37}^{2+}\text{Fe}_{0.49}^{2+}\text{Fe}_{2.09}^{3+}\text{O}_{4.00}$	8.3870	[21]
$\text{Fe}_{3.00}\text{O}_{4.05}$	8.395	[29]
$\text{Ni}_{0.39}\text{Fe}_{2.61}\text{O}_{4.01}$	8.376	[29]
$\text{Ni}_{0.36}^{2+}\text{Fe}_{0.45}^{2+}\text{Fe}_{2.19}^{3+}\text{O}_{4.10}$	8.372	[27]
$\text{Ni}_{0.39}^{2+}\text{Fe}_{0.59}^{2+}\text{Fe}_{2.02}^{3+}\text{O}_{4.01}$	8.376	[27]
$\text{Ni}_{0.39}^{2+}\text{Fe}_{0.84}^{2+}\text{Fe}_{1.77}^{3+}\text{O}_{3.89}$	8.378	[27]
$\text{Ni}_{0.36}^{2+}\text{Fe}_{1.07}^{2+}\text{Fe}_{1.57}^{3+}\text{O}_{3.79}$	8.380	[27]
$\text{Ni}_{0.39}^{2+}\text{Fe}_{0.56}^{2+}\text{Fe}_{2.05}^{3+}\text{O}_{4.02}$	8.375	[22]
$\text{Ni}_{0.39}^{2+}\text{Fe}_{0.67}^{2+}\text{Fe}_{1.94}^{3+}\text{O}_{3.97}$	8.377	[22]
$\text{Ni}_{0.39}^{2+}\text{Fe}_{0.93}^{2+}\text{Fe}_{1.68}^{3+}\text{O}_{3.84}$	8.378	[22]
$\text{Ni}_{0.39}^{2+}\text{Fe}_{1.01}^{2+}\text{Fe}_{1.60}^{3+}\text{O}_{3.81}$	8.381	[22]
$\text{Ni}_{0.39}^{2+}\text{Fe}_{0.59}^{2+}\text{Fe}_{2.01}^{3+}\text{O}_{4.00}$	8.375	[23]
$\text{Ni}_{0.39}^{2+}\text{Fe}_{1.04}^{2+}\text{Fe}_{1.57}^{3+}\text{O}_{3.79}$	8.378	[23]
$\text{Ni}_{0.39}^{2+}\text{Fe}_{1.10}^{2+}\text{Fe}_{1.51}^{3+}\text{O}_{3.76}$	8.379	[23]
$\text{Ni}_{0.39}^{2+}\text{Fe}_{1.09}^{2+}\text{Fe}_{1.52}^{3+}\text{O}_{3.76}$	8.378	[23]
$\text{Ni}_{0.39}^{2+}\text{Fe}_{1.16}^{2+}\text{Fe}_{1.45}^{3+}\text{O}_{3.73}$	8.379	[23]
$\text{Mn}_{0.78}^{2+}\text{Fe}_{0.21}^{2+}\text{Fe}_{2.01}^{3+}\text{O}_{4.00}$	8.460	[112]
$\text{Mn}_{1.00}^{2+}\text{Fe}_{0.00}^{2+}\text{Fe}_{2.00}^{3+}\text{O}_{4.00}$	8.498	[112]
$\text{Mn}_{1.00}^{2+}\text{Fe}_{0.11}^{2+}\text{Fe}_{1.89}^{3+}\text{O}_{3.94}$	8.501	[112]
$\text{Mn}_{0.00}^{2+}\text{Fe}_{0.81}^{2+}\text{Fe}_{2.19}^{3+}\text{O}_{4.09}$	8.387	[112]
$\text{Mn}_{0.00}^{2+}\text{Fe}_{1.14}^{2+}\text{Fe}_{1.86}^{3+}\text{O}_{3.93}$	8.399	[112]
$\text{Mn}_{0.32}^{2+}\text{Fe}_{0.88}^{2+}\text{Fe}_{1.80}^{3+}\text{O}_{3.90}$	8.433	[112]
$\text{Mn}_{0.78}^{2+}\text{Fe}_{0.52}^{2+}\text{Fe}_{1.70}^{3+}\text{O}_{3.85}$	8.474	[112]
$\text{Mn}_{0.32}^{2+}\text{Fe}_{0.34}^{2+}\text{Fe}_{2.34}^{3+}\text{O}_{4.17}$	8.413	[112]

The data from Figure 5.8 shows that, if a value of $\Delta d^\delta = 0$ is assumed (i.e. that vacancies do not affect the cation-oxygen distances), the relative difference between the experimental and estimated a_0 can be reasonably approximated with a line, which justifies that a linear function was assumed in Eq. 5.10a. Accordingly, the data in Figure 5.8 can be used to estimate Δd^δ from the slope of a line that fits the values of $(a_{0 \text{ exp}} - a_{0 \text{ calc}})$ (Table 5.9).

Considering that the change in cation-oxygen distances is due to a different phenomenon for negative and positive values of δ (cationic and anionic vacancies, respectively), two values of Δd^δ were calculated from the data according to the sign of δ . Furthermore, as Shannon explains [108], changes in the cation-oxygen distances with respect to δ (Δd^δ) should vary ac-

ording to the type of cation. However, considering the limited scope of the currently available data, values of Δd^δ were instead estimated for each type of ferrite (ferrite, nickel ferrite and manganese ferrite). The Δd^δ -corrected data in Figure 5.8 shows that the crystal model derived here gives an estimate of the lattice parameter within a reasonable precision of 0.02 Å for the Mn-ferrites and 0.01 Å for the Ni-ferrites at room temperature. However, the results from the model is generally slightly less accurate for negative values of δ . Inversely, the same set of data in Table 5.8 used to predict the value of δ instead of the lattice parameter can do so at a precision of about ± 0.07 .

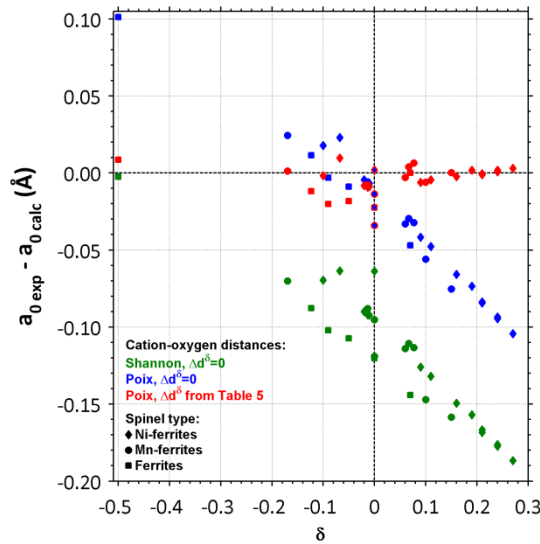


Figure 5.8: The difference between the measured lattice parameter ($a_{0 \text{ exp}}$, Table 5.8) and the calculated lattice parameter ($a_{0 \text{ calc}}$) calculated from Eqs. 5.7-10 using the cation-oxygen distances obtained from Poix (blue) and Shannon (green) for Ni-ferrites (diamonds), Mn-ferrites (circles) and ferrite (squares), using a value for Δd^δ of 0. The same data calculated with the cation-oxygen distances from Poix and using the values of Δd^δ found in Table 5.9 is also shown in red. The measured lattice parameters were obtained from refs [21–23, 27, 29, 111, 112] and from Table 5.7. All measurements and calculations are for room temperature.

Table 5.9: Calculated values of Δd^δ , the rate of change of the cation-oxygen distance with respect to vacancies, estimated for Ni-ferrites, ferrites and Mn-ferrites from the data in Figure 5.8.

Spinel type	M_i	Δd^δ	
		$\delta \leq 0$	$\delta \geq 0$
Ni-ferrite	$\text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	0.02331	0.04688
Ferrite	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	0.02250	0.07956
Mn-ferrite	$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	0.01619	0.05889

Estimation of Δd^T

Δd^T can be correlated to the linear lattice expansion and is obtained from the relative difference of the lattice parameters at two reference temperatures. Here, this was estimated for each sample (Table 5.10) from the lattice constant at room temperature and another at 400°C before flowing H₂, when the sample is still under He.

Table 5.10: Calculated lattice parameter of the spinel phase obtained from the Rietveld refinement of the diffractogram of the sample exposed to a helium atmosphere at 400°C, and the corresponding calculated temperature correction factors (Δd^T) for the cation-oxygen distances in Table 5.4.

Sample	NF0.0	NF0.08	NF0.17	NF0.33	NF0.50
a_0 @ 400°C	8.3750 (9)	8.3695 (7)	8.3680 (5)	8.3707 (4)	8.3732 (5)
Δd^T (K ⁻¹)	9.9(3)E-6	9.2(2)E-6	9.0(2)E-6	9.9(1)E-6	9.6(2)E-6

5.8.2 Additional data

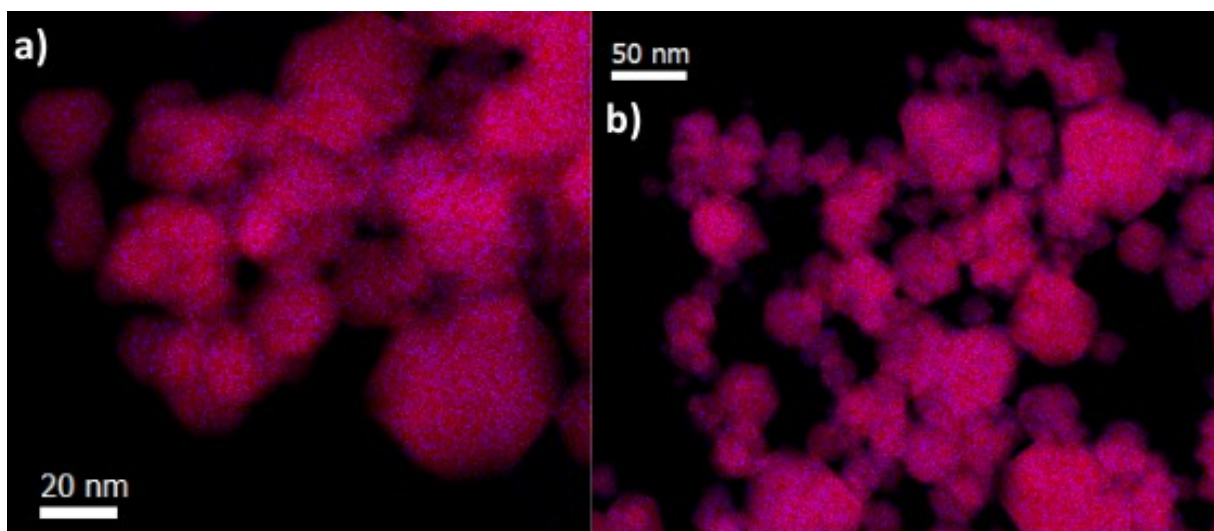


Figure 5.9: STEM-EELS analysis of the NF0.08 sample (a) and the NF0.17 sample (b) prior to any reaction, with the iron represented in red and the nickel in blue.

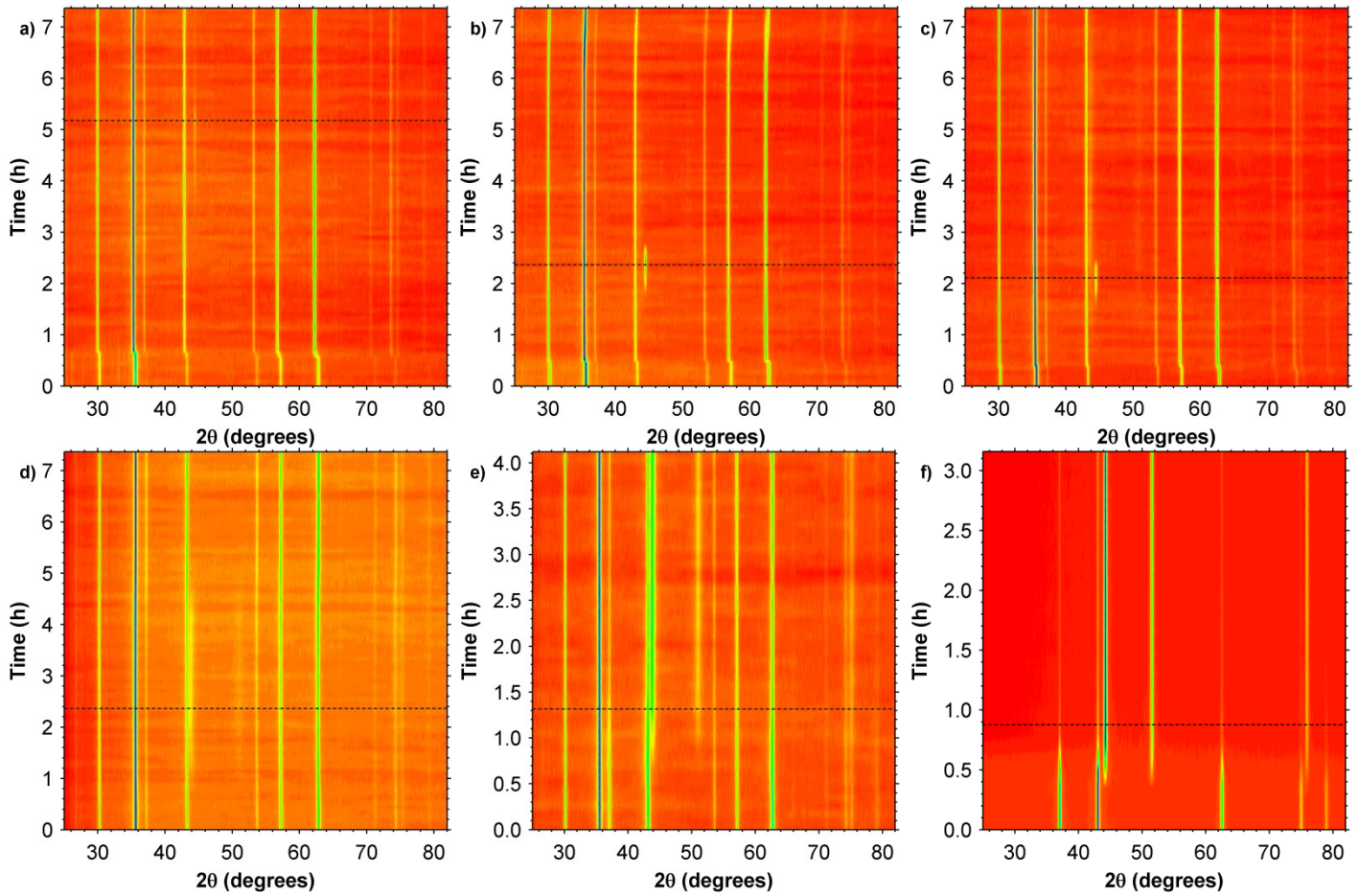


Figure 5.10: XRD profiles of sample a) NF0.0, b) NF0.08, c) NF0.17, d) NF0.33, e) NF0.5 and f) NF1.0 at 400°C when exposed to reducing (5% H₂ in He) and then oxidizing (10% CO₂ in He) conditions. The vertical black dotted line highlights the time at which this change of condition occurs.

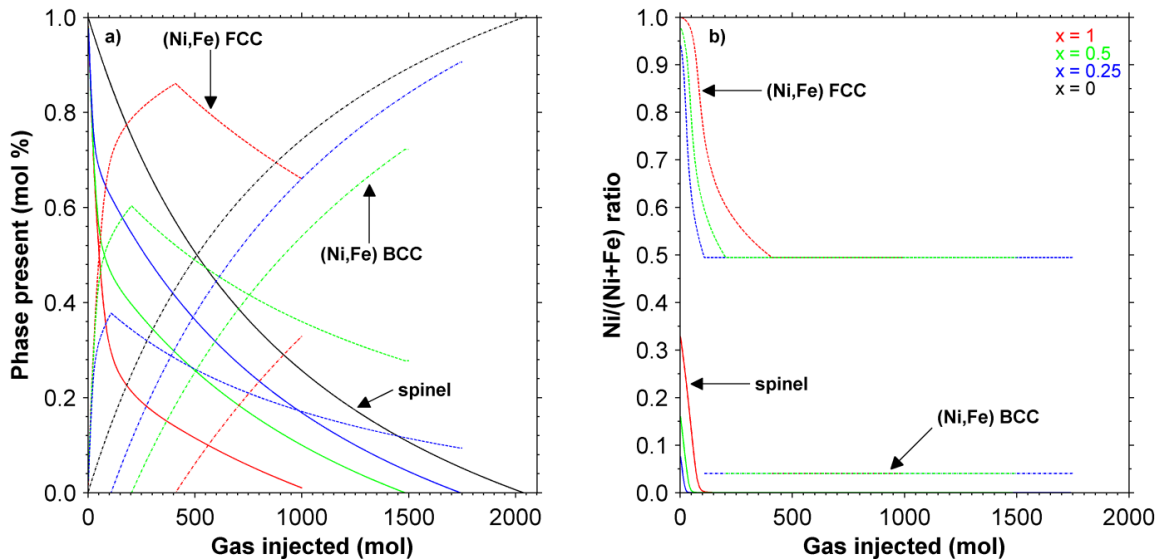


Figure 5.11: Phases present (a) and their respective Ni/(Ni+Fe) ratio (b) calculated using the FactSage thermodynamics software package when 1 mol of Ni_xFe_{3-x}O₄ is reduced by 5% H₂ in He at 400°C for the case of x = 1 (red), 0.5 (green), 0.25 (blue) and 0 (black). Full line: spinel phase; dashed line: (Ni,Fe) FCC phase; dotted line: (Ni,Fe) BCC phase.

CHAPITRE 6 - CONCLUSION

Au cours de cette thèse, des nanoparticules de ferrite de nickel $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$ ont été synthétisées par plasma inductif. Il a été démontré que la technique offre un excellent contrôle sur la composition chimique et cristallographique des nanoparticules qui sont synthétisées *via* le contrôle du ratio de nickel sur fer dans la solution de précurseurs. Ainsi, pour un ratio $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Fe}) < 0.33$, il a été démontré qu'il y a production de nanoparticules de spinelle $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) ayant une valeur de δ telle que presque tous les cations de fer sont à l'état d'oxydation 3+. Pour un ratio ≥ 0.33 , une phase spinelle NiFe_2O_4 sera formée, avec le nickel excédentaire (et un peu de fer) qui formera une phase secondaire du monoxyde $(\text{Ni,Fe})\text{O}$. Ces résultats sont en accord avec le diagramme de phase pseudo-binaire du système Ni-Fe-O.

Les nanoparticules produites par plasma inductif peuvent avoir deux types de morphologies, selon l'endroit où elles sont recueillies dans le réacteur : celles recueillies sur les filtres sont facettées, avec une taille moyenne d'environ 30 nm et une distribution de taille log-normale, tandis que celles du réacteur principal sont un mélange des particules recueillies sur le filtre et d'un agglomérat de petite taille ayant une forme aléatoire et une taille caractéristique de 3-5 nm. Dans tous les cas, les nanoparticules qui sont produites sont hautement cristallines, sans avoir recouru à une étape de recuit. Les particules facettées du filtre ont une morphologie qui varie selon le ratio global $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Fe})$ de la solution de précurseurs. Pour un ratio ≤ 0.50 , les particules ont une forme d'octaèdre tronqué. Dans le cas d'un ratio entre 0.33 et 0.50, les particules sont composées des phases NiFe_2O_4 et $(\text{Ni,Fe})\text{O}$; dans ce cas, la phase $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ se dépose de façon préférentielle sur les facettes $\{110\}$ et $\{111\}$ du NiFe_2O_4 , tout en laissant les facettes $\{100\}$ exposées. Ainsi, les nanoparticules produites par plasma inductif peuvent donc être considérées comme étant nano-architecturées. Pour un ratio $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Fe})$ de 0.75, la grande proportion globale de $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ (~78 wt%) fait en sorte que les nanoparticules adoptent une morphologie aléatoire et interconnectée. Finalement, lorsque la solution précurseur ne contient que du nickel, les nanoparticules auront la forme de nanocube de NiO.

Un modèle semi-empirique qui relie la composition chimique (x) ou la stœchiométrie en oxygène (δ) d'un spinelle $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$ à son paramètre de maille a été développé. Ce modèle a été utilisé pour interpréter les résultats d'analyses de DRX *in situ* sur les nanoparticules de ferrite de nickel lors de leur réduction et oxydation à 400°C. Les résultats montrent que la ré-

duction par l'hydrogène se déroule en deux étapes : premièrement, si la nanoparticule était un spinel de type γ ($\delta < 0$), il y aura une transition rapide vers un spinelle stœchiométrique ($\delta \approx 0$); ensuite, il y aura une réduction plus lente du spinelle (avec une réduction préférentielle du nickel comparé au fer) pour former un alliage métallique (Ni,Fe) FCC et/ou BCC. La phase FCC sera privilégiée pour les échantillons ayant une grande quantité initiale de nickel, tandis que ce sera la phase BCC pour les échantillons ayant un fort contenu initial en fer. La réoxydation de ces échantillons par le dioxyde de carbone se déroule également en deux étapes. En premier lieu, les phases BCC et FCC se réoxydent vers la phase spinelle, avec une réoxydation préférentielle du fer (et donc une réoxydation plus rapide de la phase BCC). Lorsque tous les alliages métalliques ont réoxydé en spinelle, il y aura ensuite une transition lente d'un spinelle stœchiométrique ($\delta \approx 0$) à un spinelle de type γ ($\delta < 0$), bien que la valeur de δ finale sera plus grande que dans l'échantillon avant réaction. Les résultats montrent donc que le processus est seulement partiellement réversible. Ces observations sont en grande partie en accord avec des calculs thermodynamiques qui simulent ces expériences, et qui sont utiles pour interpréter les résultats de DRX *in situ*.

Plusieurs résultats novateurs ont été obtenus à travers les travaux de cette thèse. Un protocole clair et facilement reproductible a été développé pour la synthèse de nanoparticules de ferrite de nickel $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$ par plasma inductif. De plus, il a été démontré pour la première fois que la technique du plasma inductif est capable de produire de façon contrôlée des nanopoudres multiphasées et nano-architecturées. Nous estimons qu'il est possible d'étendre la méthode pour synthétiser des nanopoudres multiphasées et nano-architecturées pour des systèmes autre que le $\text{NiFe}_2\text{O}_4 / (\text{Ni,Fe})\text{O}$, pourvu que le diagramme de phase du système considéré contienne une zone de plusieurs phases à haute température. De plus, le degré d'analyse des nanoparticules au chapitre 4 est de loin plus avancé comparé à ce qui est habituellement fait pour des nanoparticules produites par plasma inductif, et devient utile pour mieux comprendre leur mécanisme de formation dans le réacteur plasma.

Au chapitre 5, nous avons également développé un modèle cristallographique semi-empirique qui augmente considérablement le potentiel de celui dérivé au préalable par Poix [105]. Ce nouveau modèle permet de calculer la composition chimique ou la stœchiométrie en oxygène d'un spinelle à partir de son paramètre de maille, ce qui augmente le niveau d'information qui peut être extrait d'une analyse DRX d'une phase spinelle. De plus, les analyses de

DRX *in situ* sur les nanopoudres de ferrite de nickel ont permis d'améliorer notre compréhension du comportement thermochimique de nanoparticules $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4.6}$ lors de réactions de réduction et d'oxydation. Ce type d'analyse est relativement nouveau, et la méthode que nous avons développée ici sera utile pour planifier de futures expériences similaires.

Ce projet de recherche ouvre la porte à plusieurs chemins d'exploration pour des travaux de recherche futurs. Par exemple :

- Des expériences sont présentement en cours pour adapter le protocole de synthèse proposé ici pour la production de ferrites de cobalt, manganèse, cuivre et zinc, et ainsi augmenter l'applicabilité de l'approche développée lors de cette thèse de doctorat;
- La méthodologie de DRX *in situ* développée au chapitre 5 pourrait être adaptée pour plusieurs types de réactions chimiques d'une grande utilité pour l'industrie, tel que le *water-gas shift* afin de mieux comprendre les changements de la ferrite de nickel lors de telles réactions;
- Les propriétés magnétiques des nanoparticules de ferrite de nickel les rendent susceptibles au chauffage par induction magnétique. Il serait donc possible de concevoir un procédé de catalyse à chauffage assisté, où les nanoparticules de ferrite de nickel sont chauffées sélectivement et rapidement tout en catalysant une réaction chimique.

RÉFÉRENCES

1. Sickafus, K. E., Wills, J. M., & Grimes, N. W. (1999). Structure of spinel. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(12), 3279–3292. doi:10.1111/j.1151-2916.1999.tb02241.x
2. Shin, H. C., Jung, K. D., Han, S. H., Kim, J. W., & Choi, S. C. (2003). Decomposition of H₂O with M-Ferrite (M=Cu and Ni) for H₂ generation. *Journal of Ceramic Processing Research*, 4(1), 30–33.
3. Kodama, T., Aoki, A., Shimizu, T., Kitayama, Y., & Komarneni, S. (1998). Efficient thermochemical cycle for CO₂ gasification of coal using a redox system of reactive iron-based oxide. *Energy & Fuels*, 12, 775–781. doi:10.1016/S0140-6701(99)92598-5
4. Tao, F. F. (2012). Operando Studies of Catalyst Surfaces during Catalysis and under Reaction Conditions: Ambient Pressure X-Ray Photoelectron Spectroscopy with a Flow-Cell Reactor. *ChemCatChem*, 4(5), 583–590. doi:10.1002/cctc.201200002
5. Saint-Lager, M. C., Bailly, A., Dolle, P., Baudoing-Savois, R., Taunier, P., Garaudé, S., ... Rieutord, F. (2007). New reactor dedicated to in operando studies of model catalysts by means of surface x-ray diffraction and grazing incidence small angle x-ray scattering. *Review of Scientific Instruments*, 78(8), 83902. doi:10.1063/1.2766821
6. Allendorf, M. D., Diver, R. B., Siegel, N. P., & Miller, J. E. (2008). Two-Step Water Splitting Using Mixed-Metal Ferrites: Thermodynamic Analysis and Characterization of Synthesized Materials. *Energy & Fuels*, 22, 4115–4124. doi:10.1021/ef8005004
7. Nordhei, C., Mathisen, K., Bezverkhyy, I., & Nicholson, D. (2008). Decomposition of carbon dioxide over the putative cubic spinel nanophase cobalt, nickel, and zinc ferrites. *Journal of Physical Chemistry C*, 112, 6531–6537. doi:10.1021/jp7112158
8. Khan, A., & Smirniotis, P. G. (2008). Relationship between temperature-programmed reduction profile and activity of modified ferrite-based catalysts for WGS reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 280, 43–51. doi:10.1016/j.molcata.2007.10.022
9. Nordhei, C., Mathisen, K., Safonova, O., Van Beek, W., & Nicholson, D. G. (2009). Decomposition of carbon dioxide at 500°C over reduced iron, cobalt, nickel, and zinc ferrites: A combined XANES-XRD study. *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 19568–19577. doi:10.1021/jp9049473
10. Rhamdhani, M. A., Hayes, P. C., & Jak, E. (2008). Subsolidus phase equilibria of the Fe-Ni-O system. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 39B, 690–701. doi:10.1007/s11663-008-9174-2
11. Grimes, N. . (1975). The spinels: versatile materials. *Physics in Technology*, 6(1), 22–27. doi:10.1088/0305-4624/6/1/102
12. Dawes, P. P., Grimes, N. W., & O'Connor, D. a. (1974). Direct experimental evidence of low temperature anharmonicity in superconducting spinels. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 7, L387–L389. doi:10.1088/0022-3719/7/21/003
13. Scheffe, J. R., Allendorf, M. D., Coker, E. N., Jacobs, B. W., McDaniel, A. H., &

- Weimer, A. W. (2011). Hydrogen production via chemical looping redox cycles using atomic layer deposition-synthesized iron oxide and cobalt ferrites. *Chemistry of Materials*, 23(8), 2030–2038. doi:10.1021/cm103622e
14. Sturzenegger, M., D'souza, L., Struis, R. P. W. J., & Stucki, S. (2006). Oxygen transfer and catalytic properties of nickel iron oxides for steam reforming of methane. *Fuel*, 85, 1599–1602. doi:10.1016/j.fuel.2005.12.007
 15. Prasad, S., & Gajbhiye, N. . (1998). Magnetic studies of nanosized nickel ferrite particles synthesized by the citrate precursor technique. *Journal of Alloys and Compounds*, 265(1–2), 87–92. doi:10.1016/S0925-8388(97)00431-3
 16. Maaz, K., Karim, S., Mumtaz, a., Hasanain, S. K., Liu, J., & Duan, J. L. (2009). Synthesis and magnetic characterization of nickel ferrite nanoparticles prepared by coprecipitation route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(12), 1838–1842. doi:10.1016/j.jmmm.2008.11.098
 17. Satyanarayana, L., Reddy, K. M., & Manorama, S. V. (2003). Nanosized spinel NiFe₂O₄: A novel material for the detection of liquefied petroleum gas in air. *Materials Chemistry and Physics*, 82, 21–26. doi:10.1016/S0254-0584(03)00170-6
 18. Bale, C. W., Bélisle, E., Chartrand, P., Deckerov, S. A., Eriksson, G., Hack, K., ... Peterson, S. (2009). Factsage Thermochemical Software and Databases - Recent Developments. *Calphad*, 33(2), 295–311. doi:10.1016/j.calphad.2008.09.009
 19. Tamaura, Y., & Tabata, M. (1990). Complete reduction of carbon dioxide to carbon using cation-excess magnetite. *Nature*, 346, 255–256. doi:10.1038/346255a0
 20. Múzquiz-Ramos, E. M., Guerrero-Chávez, V., Macías-Martínez, B. I., López-Badillo, C. M., & García-Cerda, L. A. (2015). Synthesis and characterization of maghemite nanoparticles for hyperthermia applications. *Ceramics International*, 41, 397–402. doi:10.1016/j.ceramint.2014.08.083
 21. Kato, H., Kodama, T., Tsuji, M., Tamaura, Y., & Chang, S. G. (1994). Decomposition of carbon dioxide to carbon by hydrogen-reduced Ni(II)-bearing ferrite. *Journal of Materials Science*, 29, 5689–5692. doi:10.1007/BF00349965
 22. Kodama, T., Tabata, M., Sano, T., Tsuji, M., & Tamaura, Y. (1995). XRD and Mössbauer Studies on Oxygen-Deficient Ni(II)-Bearing Ferrite with a High Reactivity for CO₂ Decomposition to Carbon. *Journal of Solid State Chemistry*, 120(1), 64–69. doi:10.1006/jssc.1995.1377
 23. Kato, H., Sano, T., Wada, Y., Tamura, Y., Tsuji, M., Tsuji, T., & Miyazaki, S. (1995). Methanation of CO₂ with the oxygen-deficient Ni(II) ferrite under dynamic conditions. *Journal of Materials Science*, 30, 6350–6354. doi:10.1007/BF00369687
 24. Grasselli, R. K. (2002). Fundamental principles of selective heterogeneous oxidation catalysis. *Topics in Catalysis*, 21(1–3), 79–88. doi:10.1023/A:1020556131984
 25. Mars, P., & van Krevelen, D. W. (1954). Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts. *Chemical Engineering Science*, 3, 41–59. doi:10.1016/S0009-2509(54)80005-4
 26. Shin, H., Choi, S., Jung, K.-D., & Han, S.-H. (2001). Mechanism of M Ferrites (M =

- Cu and Ni) in the CO₂ decomposition reaction. *Chemistry of Materials*, *13*, 1238–1242. doi:10.1021/cm000658b
27. Tsuji, M., Kodama, T., Yoshida, T., Kitayama, Y., & Tamaura, Y. (1996). Preparation and CO₂ methanation activity of an ultrafine Ni (II) ferrite catalyst. *Journal of Catalysis*, *164*, 315–321. doi:10.1016/S0140-6701(97)82902-5
 28. Tsuji, M., Kato, H., Kodama, T., Chang, S. G., Hasegawa, N., & Tamaura, Y. (1994). Methanation of CO₂ on H₂-reduced Ni(II)-or Co(II)-bearing ferrites at 200°C. *Journal of Materials Science*, *29*, 6227–6230. doi:10.1007/BF00354564
 29. Kodama, T., Sano, T., Yoshida, T., Tsuji, M., & Tamaura, Y. (1995). CO₂ decomposition to carbon with ferrite-derived metallic phase at 300°C. *Carbon*, *33*(10), 1443–1447. doi:10.1016/0008-6223(95)00094-T
 30. Hwang, C. S., & Wang, N. C. (2004). Preparation and characteristics of ferrite catalysts for reduction of CO₂. *Materials Chemistry and Physics*, *88*, 258–263. doi:10.1016/j.matchemphys.2004.02.028
 31. Ma, L. J., Chen, L. S., & Chen, S. Y. (2007). Study of the CO₂ decomposition over doped Ni-ferrites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *68*(7), 1330–1335. doi:10.1016/j.jpcs.2007.02.022
 32. Kim, J. S., & Ahn, J. R. (2001). Characterization of wet processed (Ni, Zn)-ferrites for CO₂ decomposition. *Journal of Materials Science*, *36*(19), 4813–4816. doi:10.1023/A:1017999610010
 33. Abdel Halim, K. S., Ismail, A. M., Khedr, M. H., & Abadir, M. F. (2008). Catalytic oxidation of CO gas over nanocrystallite Cu_xMn_{1-x}Fe₂O₄. *Topics in Catalysis*, *47*, 66–72. doi:10.1007/s11244-007-9031-6
 34. Nakamura, T. (1977). Hydrogen production from water utilizing solar heat at high temperatures. *Solar Energy*, *19*(5), 467–475. doi:10.1016/0038-092X(77)90102-5
 35. Kodama, T., Gokon, N., & Yamamoto, R. (2008). Thermochemical two-step water splitting by ZrO₂-supported Ni_xFe_{3-x}O₄ for solar hydrogen production. *Solar Energy*, *82*, 73–79. doi:10.1016/j.solener.2007.03.005
 36. Kodama, T., Shimizu, T., Miura, S., Watanabe, Y., & Kitayama, Y. (1997). High-temperature reactions on metal oxides of CH₄ with H₂O to form C₂H₄, CO and H₂. *Energy*, *22*(9), 859–866. doi:10.1016/S0360-5442(97)00021-2
 37. Papa, F., Patron, L., Carp, O., Paraschiv, C., & Balint, I. (2009). Catalytic activity of neodymium substituted zinc ferrites for oxidative conversion of methane. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *299*, 93–97. doi:10.1016/j.molcata.2008.10.036
 38. Fogler, H. S. (2006). *Elements of Chemical Reaction Engineering*.
 39. Kodama, T., Tabata, M., Tominaga, K., Yoshida, T., & Tamaura, Y. (1993). Decomposition of CO₂ and CO into carbon with active wüstite prepared from Zn(II)-bearing ferrite. *Journal of Materials Science*, *28*, 547–552. doi:10.1007/BF00357836
 40. Tabata, M., Kato, H., Kodama, T., Yoshida, T., Tsuji, M., & Tamaura, Y. (1994). CO₂ decomposition with mangano-wüstite. *Journal of Materials Science*, *29*, 999–1003. doi:10.1007/BF00351423

41. Vollath, D. (2008). Plasma synthesis of nanopowders. *Journal of Nanoparticle Research*, 10(SUPPL. 1), 39–57. doi:10.1007/s11051-008-9427-7
42. Guo, J., Fab, X., Dolbec, R., Siwen, X., Jurewicz, J., & Boulos, M. (2010). Development of Nanopowder Synthesis Using Induction Plasma. *Plasma Science and Technology*, 12(2), 188–199. doi:10.1088/1009-0630/12/2/12
43. Dolbec, R., Boulos, M., Bouchard, E., & Kuppuswamy, N. (2013). Nanopowders Synthesis at Industrial-Scale Production Using the Inductively- Coupled Plasma Technology. In *International Conference on Advanced Nanomaterials & Emerging Engineering Technologies* (pp. 21–24).
44. Shigeta, M., & Watanabe, T. (2007). Growth mechanism of silicon-based functional nanoparticles fabricated by inductively coupled thermal plasmas. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(8), 2407–2419. doi:10.1088/0022-3727/40/8/S20
45. Kim, K. S., Cota-Sanchez, G., Kingston, C. T., Imris, M., Simard, B., & Soucy, G. (2007). Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by induction thermal plasma. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40, 2375–2387. doi:10.1088/0022-3727/40/8/S17
46. Jia, L., & Gitzhofer, F. (2009). Nano-particle sizing in a thermal plasma synthesis reactor. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 29, 497–513. doi:10.1007/s11090-009-9196-9
47. Gindrat, M., Dorier, J.-L., Hollenstein, C., Refke, a, & Barbezat, G. (2004). Characterization of supersonic low pressure plasma jets with electrostatic probes. *Plasma Sources Science and Technology*, 13(3), 484–492. doi:10.1088/0963-0252/13/3/015
48. Jin Kim, H., & Hee Hong, S. (1995). Comparative Measurements on Thermal Plasma Jet Characteristics in Atmospheric and Low Pressure Plasma Sprayings. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 23(5), 852–859. doi:10.1109/27.473204
49. Hamatani, H., Crawford, W. S., & Cappelli, M. A. (2002). Optical measurements of plasma velocity and temperature in a low-rate, low-power LPPS system. *Surface and Coatings Technology*, 162, 79–92. doi:10.1016/S0257-8972(02)00565-0
50. Colombo, V., Ghedini, E., & Sanibondi, P. (2010). Three-dimensional investigation of particle treatment in an RF thermal plasma with reaction chamber. *Plasma Sources Science and Technology*, 19(6), 65024. doi:10.1088/0963-0252/19/6/065024
51. Colombo, V., Ghedini, E., Gherardi, M., Sanibondi, P., & Shigeta, M. (2012). A two-dimensional nodal model with turbulent effects for the synthesis of Si nano-particles by inductively coupled thermal plasmas. *Plasma Sources Science and Technology*, 21(2), 25001. doi:10.1088/0963-0252/21/2/025001
52. Qian, L., Lin, J., & Xiong, H. (2010). Numerical modeling in radio frequency suspension plasma spray of zirconia powders. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 30(6), 733–760. doi:10.1007/s11090-010-9247-2
53. Rahmane, M., Soucy, G., & Boulos, M. I. (1994). Mass transfer in induction plasma reactors. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 37(14), 2035–2046.

- doi:10.1016/0017-9310(94)90305-0
54. Désilets, M., Bilodeau, J.-F., & Proulx, P. (1997). Modelling of the reactive synthesis of ultra-fine powders in a thermal plasma reactor. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *30*, 1951–1960. doi:10.1088/0022-3727/30/13/018
 55. Bilodeau, J.-F., & Proulx, P. (1996). A Mathematical Model for Ultrafine Iron Powder Growth in a Thermal Plasma. *Aerosol Science and Technology*, *24*(3), 175–189. doi:10.1080/02786829608965362
 56. Li, Y.-L., & Ishigaki, T. (2004). Controlled one-step synthesis of nanocrystalline anatase and rutile TiO₂ powders by in-flight thermal plasma oxidation. *Journal of Physical Chemistry B*, *108*, 15536–15542. doi:10.1021/jp040316j
 57. Li, J.-G., Ikeda, M., Ye, R., Moriyoshi, Y., & Ishigaki, T. (2007). Control of particle size and phase formation of TiO₂ nanoparticles synthesized in RF induction plasma. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *40*(8), 2348–2353. doi:10.1088/0022-3727/40/8/S14
 58. Schiller, G., Müller, M., & Gitzhofer, F. (1999). Preparation of Perovskite Powders and Coatings by Radio Frequency Suspension Plasma Spraying. *Journal of Thermal Spray Technology*, *8*(3), 389–392. doi:10.1361/105996399770350322
 59. Kikukawa, N., Sugawara, M., & Kobayashi, S. (2002). Preparation of spinel-type ferrite fine particles via plasma route using amorphous citrate gel as a precursor. *Japanese Journal of Applied Physics*, *41*(10), 5991–5992. doi:10.1143/JJAP.41.5991
 60. Son, S., Swaminathan, R., & McHenry, M. E. (2003). Structure and magnetic properties of rf thermally plasma synthesized Mn and Mn-Zn ferrite nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, *93*(10), 7495–7497. doi:10.1063/1.1557953
 61. Mohai, I., Gál, L., Szépvölgyi, J., Gubicza, J., & Farkas, Z. (2007). Synthesis of nanosized zinc ferrites from liquid precursors in RF thermal plasma reactor. *Journal of the European Ceramic Society*, *27*(2–3), 941–945. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.128
 62. Feczko, T., Muskotál, A., Gál, L., Szépvölgyi, J., Sebestyén, A., & Vonderviszt, F. (2008). Synthesis of Ni-Zn ferrite nanoparticles in radiofrequency thermal plasma reactor and their use for purification of histidine-tagged proteins. *Journal of Nanoparticle Research*, *10*, 227–232. doi:10.1007/s11051-008-9429-5
 63. De Marco, M., Wang, X. W., Snyder, R. L., Simmins, J., Bayya, S., White, M., & Naughton, M. J. (1993). Mössbauer and magnetization studies of nickel ferrites. *Journal of Applied Physics*, *73*(10), 6287–6289. doi:10.1063/1.352672
 64. Swaminathan, R., McHenry, M. E., Poddar, P., & Srikanth, H. (2005). Magnetic properties of polydisperse and monodisperse NiZn ferrite nanoparticles interpreted in a surface structure model. *Journal of Applied Physics*, *97*(10), 10G104 1-3. doi:10.1063/1.1850334
 65. Ye, R., Ishigaki, T., Jurewicz, J., Proulx, P., & Boulos, M. I. (2004). In-flight spheroidization of alumina powders in Ar-H₂ and Ar-N₂ induction plasmas. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, *24*(4), 555–571. doi:10.1007/s11090-004-7932-8

66. Seo, J. H., Kim, D. U., Nam, J. S., Hong, S. H., Sohn, S. B., & Song, S. M. (2007). Radio frequency thermal plasma treatment for size reduction and spheroidization of glass powders used in ceramic electronic devices. *Journal of the American Ceramic Society*, *90*(6), 1717–1722. doi:10.1111/j.1551-2916.2007.01645.x
67. Károly, Z., & Szépvölgyi, J. (2005). Plasma spheroidization of ceramic particles. *Chemical Engineering and Processing*, *44*, 221–224. doi:10.1016/j.cep.2004.02.015
68. Swaminathan, R., Nuhfer, N. T., & McHenry, M. E. (2005). 3-dimensional Morphologies of Truncated Ferrite Nanoparticles. *Microscopy and Microanalysis*, *11*(S02), 1904–1905. doi:10.1017/S1431927605500060
69. Swaminathan, R., Willard, M. A., & McHenry, M. E. (2006). Experimental observations and nucleation and growth theory of polyhedral magnetic ferrite nanoparticles synthesized using an RF plasma torch. *Acta Materialia*, *54*(3), 807–816. doi:10.1016/j.actamat.2005.10.015
70. Son, S., Taheri, M., Carpenter, E., Harris, V. G., & McHenry, M. E. (2002). Synthesis of ferrite and nickel ferrite nanoparticles using radio-frequency thermal plasma torch. *Journal of Applied Physics*, *91*(10), 7589–7591. doi:10.1063/1.1452705
71. Rietveld, H. M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, *2*(2), 65–71. doi:10.1107/S0021889869006558
72. Williams, D. B., & Carter, C. B. (2009). *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science* (Vol. 1–4). doi:10.1007/978-1-61779-415-5_23
73. Egerton, R. F. (1996). *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*.
74. Chinnasamy, C., Narayanasamy, A., Ponpandian, N., Chattopadhyay, K., Shinoda, K., Jeyadevan, B., ... Nakatani, I. (2001). Mixed spinel structure in nanocrystalline NiFe₂O₄. *Physical Review B*, *63*, 184108. doi:10.1103/PhysRevB.63.184108
75. Šepelák, V., Bergmann, I., Feldhoff, A., Heitjans, P., Krumeich, F., Menzel, D., ... Becker, K. D. (2007). Nanocrystalline Nickel Ferrite, NiFe₂O₄: Mechanosynthesis, Nonequilibrium Cation Distribution, Canted Spin Arrangement, and Magnetic Behavior. *Journal of Physical Chemistry C*, *111*, 5026–5033. doi:10.1021/jp067620s
76. Nilsen, M. H., Nordhei, C., Ramstad, A. L., Nicholson, D. G., Poliakoff, M., & Cabanas, A. (2007). XAS (XANES and EXAFS) investigations of nanoparticulate ferrites synthesized continuously in near critical and supercritical water. *Journal of Physical Chemistry C*, *111*, 6252–6262. doi:10.1021/jp0626723
77. Nordhei, C., Ramstad, A. L., & Nicholson, D. G. (2008). Nanophase cobalt, nickel and zinc ferrites: synchrotron XAS study on the crystallite size dependence of metal distribution. *Physical chemistry chemical physics*, *10*, 1053–1066. doi:10.1039/b711918f
78. Dias, A., Mohallem, N. D. S., & Moreira, R. L. (1998). Solid-State sintering of hydrothermal powders: Densification and grain growth kinetics of nickel-zinc ferrites. *Materials Research Bulletin*, *33*(3), 475–486. doi:10.1016/S0025-5408(97)00239-0
79. Srivastava, P., Kapoor, I. P. S., & Singh, G. (2009). Nanoferrites: Preparation,

- characterization and catalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*, 485, 88–92. doi:10.1016/j.jallcom.2009.05.118
80. Bid, S., Sahu, P., & Pradhan, S. K. (2007). Microstructure characterization of mechanosynthesized nanocrystalline NiFe_2O_4 by Rietveld's analysis. *Physica E*, 39, 175–184. doi:10.1016/j.physe.2007.01.005
81. Sinha, M., Dutta, H., & Pradhan, S. K. (2005). X-ray characterization and phase transformation kinetics of ball-mill prepared nanocrystalline Mg-Ni-ferrite at elevated temperatures. *Physica E*, 28, 43–49. doi:10.1016/j.physe.2005.01.013
82. Fauchais, P., Montavon, G., Lima, R. S., & Marple, B. R. (2011). Engineering a new class of thermal spray nano-based microstructures from agglomerated nanostructured particles, suspensions and solutions: an invited review. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44, 93001. doi:10.1088/0022-3727/44/9/093001
83. Bouyer, E., Gitzhofer, F., & Boulos, M. I. (1997). The suspension plasma spraying of bioceramics by induction plasma. *Jom*, 49(2), 58–62. doi:10.1007/BF02915483
84. Boulos, M. I. (1985). Inductively Coupled R. F. (Radio Frequency) Plasma. *Pure and Applied Chemistry*, 57(9), 1321–1352. doi:http://dx.doi.org/10.1351/pac198557091321
85. Mohai, I., Gál, L., Szépvölgyi, J., Gubicza, J., & Farkas, Z. (2007). Synthesis of nanosized zinc ferrites from liquid precursors in RF thermal plasma reactor. *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 941–945. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.128
86. Leparoux, M., Schreuders, C., & Fauchais, P. (2008). Improved plasma synthesis of Si-nanopowders by quenching. *Advanced Engineering Materials*, 10(12), 1147–1150. doi:10.1002/adem.200800217
87. Nawale, A. B., Kanhe, N. S., Patil, K. R., Bhoraskar, S. V., Mathe, V. L., & Das, A. K. (2011). Magnetic properties of thermal plasma synthesized nanocrystalline nickel ferrite (NiFe_2O_4). *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 4404–4413. doi:10.1016/j.jallcom.2011.01.057
88. Boulos, M. I., Fauchais, P., & Pfender, E. (1994). *Thermal Plasmas: Fundamentals and Applications*.
89. Boulos, M., & Pfender, E. (1996). Materials Processing with Thermal Plasmas. *MRS Bulletin*, 21(8), 65–68. doi:10.1557/S0883769400035752
90. Alloyeau, D., Ricolleau, C., Langlois, C., Le Bouar, Y., & Loiseau, A. (2010). Flash laser annealing for controlling size and shape of magnetic alloy nanoparticles. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 1(1), 55–59. doi:10.3762/bjnano.1.7
91. Bosbach, J., Martin, D., Stietz, F., Wenzel, T., & Träger, F. (1999). Laser-based method for fabricating monodisperse metallic nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 74(18), 2605–2607. doi:10.1063/1.123911
92. Takami, A., Kurita, H., & Koda, S. (1999). Laser-Induced Size Reduction of Noble Metal Particles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(8), 1226–1232. doi:10.1021/jp983503o
93. Chaudhuri, R. G., & Paria, S. (2012). Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. *Chemical Reviews*, 112,

- 2373–2433. doi:10.1021/cr100449n
94. Bastien, S., & Braidy, N. (2013). Controlled synthesis of nickel ferrite nanocrystals with tunable properties using a novel induction thermal plasma method. *Journal of Applied Physics*, *114*, 214304. doi:10.1063/1.4837577
 95. Roosen, A. R., McCormack, R. P., & Carter, W. C. (1998). Wulffman: A tool for the calculation and display of crystal shapes. *Computational Materials Science*. doi:10.1016/S0927-0256(97)00167-5
 96. Zasada, F., Grybos, J., Piskorz, W., Kaczmarczyk, J., & Sojka, Z. (2014). Surface Structure and Morphology of M[CoM']O₄ (M = Mg, Zn, Fe, Co and M' = Ni, Al, Mn, Co) Spinel Nanocrystals - DFT+U and TEM Screening Investigations. *Journal of Physical Chemistry C*, *118*, 19085–19097. doi:10.1021/jp503737p
 97. Summerfelt, S. R., & Carter, C. B. (1992). Dissolution of NiFe₂O₄ Particles in a NiO Matrix. *Acta Metallurgica et Materialia*, *40*(10), 2799–2804. doi:10.1016/0956-7151(92)90350-N
 98. Tasker, P. W., & Duffy, D. M. (1984). The structure and properties of the stepped surfaces of MgO and NiO. *Surface Science*, *137*, 91–102. doi:10.1016/0039-6028(84)90678-2
 99. Egerton, R. F., Li, P., & Malac, M. (2004). Radiation damage in the TEM and SEM. *Micron*, *35*, 399–409. doi:10.1016/j.micron.2004.02.003
 100. Tao, F. F., Shan, J.-J., Nguyen, L., Wang, Z., Zhang, S., Zhang, L., ... Hu, P. (2015). Understanding complete oxidation of methane on spinel oxides at a molecular level. *Nature communications*, *6*, 7798. doi:10.1038/ncomms8798
 101. Liu, D., Zhu, W., Trottier, J., Gagnon, C., Barray, F., Guerfi, A., ... Zaghbi, K. (2014). Spinel materials for high-voltage cathodes in Li-ion batteries. *RSC Adv.*, *4*(1), 154–167. doi:10.1039/C3RA45706K
 102. Maiyalagan, T., Jarvis, K. a, Therese, S., Ferreira, P. J., & Manthiram, A. (2014). Spinel-type lithium cobalt oxide as a bifunctional electrocatalyst for the oxygen evolution and oxygen reduction reactions. *Nature communications*, *5*(May), 3949. doi:10.1038/ncomms4949
 103. Toh, R. J., Eng, A. Y. S., Sofer, Z., Sedmidubsky, D., & Pumera, M. (2015). Ternary Transition Metal Oxide Nanoparticles with Spinel Structure for the Oxygen Reduction Reaction. *ChemElectroChem*, *2*(7), 982–987. doi:10.1002/celec.201500070
 104. Boubnov, A., Lichtenberg, H., Mangold, S., & Grunwaldt, J. D. (2015). Identification of the iron oxidation state and coordination geometry in iron oxide- and zeolite-based catalysts using pre-edge XAS analysis. *Journal of Synchrotron Radiation*, *22*(2), 410–426. doi:10.1107/S1600577514025880
 105. Poix, P. (1965). Sur une méthode de détermination des distances cations-oxygène dans les oxydes mixtes à structure spinelle, Application des valeurs à quelques cas particuliers. *Bulletin de la Société Chimique de France*, *5*, 1085–1087.
 106. Bastien, S., Ricolleau, C., & Braidy, N. (2016). Nano-Architecture of Faceted NiFe₂O₄/(Ni,Fe)O Particles Produced by Induction Plasma. *Plasma Chemistry and*

- Plasma Processing*, 36(5), 1349–1362. doi:10.1007/s11090-016-9730-5
107. Kryukova, G. N., Klenov, D. O., Ivanova, A. S., & Tsybulya, S. V. (2000). Vacancy ordering in the structure of γ -Al₂O₃. *Journal of the European Ceramic Society*, 20(8), 1187–1189. doi:10.1016/S0955-2219(99)00278-2
108. Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica A*, 32(5), 751–767. doi:10.1107/S0567739476001551
109. Greenwood, N. N., & Gibb, T. C. (1971). *Mossbauer Spectroscopy*. Springer Netherland. doi:10.1007/978-94-009-5697-1
110. Gorski, C. A., & Scherer, M. M. (2010). Determination of nanoparticulate magnetite stoichiometry by Mössbauer spectroscopy, acidic dissolution, and powder X-ray diffraction: A critical review. *American Mineralogist*, 95(7), 1017–1026. doi:10.2138/am.2010.3435
111. Tabata, M., Nishida, Y., Kodama, T., Mimori, K., Yoshida, T., & Tamaura, Y. (1993). CO₂ decomposition with oxygen-deficient Mn(II) ferrite. *Journal of Materials Science*, 28, 971–974.
112. Tabata, M., Akanuma, K., Nishizawa, K., Mimori, K., Yoshida, T., Tsuji, M., & Tamaura, Y. (1993). Reactivity of oxygen-deficient Mn(II)-bearing ferrites (Mn_xFe_{3-x}O_{4- δ} , 0 ≤ x ≤ 1, δ > 0) toward CO₂ decomposition to carbon. *Journal of Materials Science*, 28(24), 6753–6760. doi:10.1007/BF00356427

