

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمار ثليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES

Département Sciences de la Matière

قسم علوم المادة



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Option : Physique appliquée

Par :

M^{elle} Yousfi Aicha

THEME

Etude de l'évolution de la perte de masse des précurseurs de cérium par analyse thermogravimétrique sous différentes atmosphère

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr SAIDAT Boubaker

Professeur Président

Mr. NOURI Abdallah

MCB Examineur

M^{elle}. BATANA Fatima zohra

MAA Examinatrice

Mr. GUIBADJ Abdenacer

Professeur Rapporteur

Année Universitaire 2018 - 2019

Remercîment

En tout premier lieu, je remercie le bon Dieu, tout puissant, de m'avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Je tiens à remercier mon directeur de mémoire, Professeur GUIBADJ Abdenacer, pour avoir suivi l'évolution de ce travail tout au long de l'année. Ses conseils m'ont été particulièrement précieux.

Je tiens aussi à remercier les honorables membres de jury Mr SAIDAT Boubaker Mr Nouri Abdellah et Mademoiselle Batana Fatima Zohra, qu'ont accepté de faire partie de mon jury de soutenance de mémoire.

Je tiens à remercier tout le personnel de département de science de la matière ainsi que les intervenants et les professeurs en charge des enseignements.

Je remercie également du fond du cœur tous mes proches pour leur soutien et leur foi indéfectible en moi.

À tous ceux qui m'ont aidée de près ou de loin dans la réalisation de ce travail, je vous dis

MERCI

Dédicaces

*Au nom du dieu le clément et le miséricordieux louange à ALLAH le tout
puissant.*

*Je dédie ce modeste travail en signe de respect, reconnaissance et de
remerciement :*

*A mes parents pour leur amour inestimable, leur confiance, leur soutien,
leurs sacrifices et toutes les valeurs qu'ils ont su m'inculquer.*

*A ma deuxième maman Sousou, ma plus grande source de bonheur,
j'espère que la vie lui réserve le meilleur pour sa douceur et sa gentillesse.*

*A ma chère sœur khadidja pour toute l'affection qu'elle m'a donnée et
pour leurs précieux encouragements.*

*A ma petite sœur Aya et mes frères Rabeh et Hamada pour leur patience
qui me poussée vers le succès, vous êtes toujours le plus importants dans
ma vie.*

A mes sœurs ainsi qu'à mes frères pour leur tendresse.

*A mes amis surtout : Samia, Amina, Maria, Aicha, Houda et Bachir
, Hamza , Abdenour et Soufiane.*

Table des matières

Introduction générales	1
Chapitre I : l'analyse thermique	
I- 1. Introduction	2
I- 2. Etat d'art	2
I- 3. L'analyse thermique (Les différents types d'analyse thermique)	4
I-3.a. Analyse thermogravimétriques, ATG	4
I- 3.a.1. Appareillage	4
I- 3.a.2. Principe	4
I- 3.b. Analyse thermique différentielle (ATD)	5
I- 3.b.1. Appareillage	5
I- 3.b. 2. Principe	7
I-3.c. La calorimétrie (DSC)	8
I- 3.c.1. Principe	8
I- 3.c.2.Appareillage	9
I-4. Conclusion	10
Chapitre II : La thermogravimétrie	
II- 1. Introduction	11
II- 2. Dispositif expérimental d'analyse thermique	11
II- 3. Types d'ATG	12
II- 4. Enregistrement du résultat	13
II- 5. Interprétation des courbes TG	13
II- 5.1. Types de courbes TG	13
II- 5.2. Plateau	14
II- 5.3. température de décomposition procédurale	14
II- 5.4. température finale	15
II- 5.5. Intervalle de réaction	15
II- 5.6. Détermination de la masse isobarique	15
II- 6. Instrumentation de thermogravimétrie	16
II- 6.1. microbalance	16
II- 7. Les facteurs susceptibles d'influer sur les résultats	17
II- 7.1. Vitesse de chauffe	17
II- 7.2. Atmosphère du four	17
II- 7.3. Géométrie de la nacelle	18
II- 7.4. Caractéristiques de l'échantillon	18
II- 7.5.A. Taille de l'échantillon	18
II- 7.6. Caractéristiques des creusets	19
II- 7.7. Mesure de température	19
II- 7.8. Unité d'enregistrement des données	19
II- 8. Application de la thermogravimétrie	20
II- 9. Conclusion	20
Chapitre III : Résultats, interprétations et discussions.	
III- 1 Introduction	22
III- 2. Cérium (III) 2-Ethylhexanoate.	22
III- 2. a. Analyse thermogravimétrie de $Ce(EH)_3$ sous $N_2-3\%O_2$	24
III- 2. b. Analyse thermogravimétrie de $Ce(EH)_3$ sous argon	25
III- 2. d. Analyse thermogravimétrie de $Ce(EH)_3$ sous $Ar_2-5\%H_2$	26
III- 3. Cérium (III) acétylacétonate hydraté noté $Ce(acac)_3$	27
III- 3. a. Analyse thermogravimétrie de $Ce(acac)_3$ sous argon -20% oxygène	28

III- 3. b. Analyse thermogravimétrie de Ce(acac) ₃ sous argon +20%oxygene	29
III- 3. c. Analyse thermogravimétrie de Ce(acac) ₃ sous argon +5%hydrogène	30
III- 4. Cérium (propionate) ₃	31
III- 4. a. Analyse thermogravimétrie de Ce(propionate) ₃ sous Air	32
III- 4. b. Analyse thermogravimétrie de Ce(propionate) ₃ sous N ₂ +3%hydrogène	33
III- 4. c. Analyse thermogravimétrie de Ce(propionate) ₃ sous Argon	34
III- 4. d. Analyse thermogravimétrie de Ce(propionate) ₃ sous Ar +5%hydrogène	35
III- 5. Analyse cristallographique des poudres après ATG	36
III- 6. Comparaison de différentes solutions de précurseur à base de cérium	37
III- 7. Conclusion	37
Conclusion générale	38
Références	39

Liste des figures

Figure I. 1	la perte de masse en fonction de la température	5
Figure I. 2	Schéma d'un dispositif d'analyse thermique différentielle	5
Figure I. 3	dispositif du montage d'analyse thermique différentielle	7
Figure I. 4	Principe d'un dispositif DSC à compensation de puissance	8
Figure I. 5	DSC à compensation de puissance	9
Figure I. 6	diagramme d'un DSC	9
Figure II. 1	Schéma général de l'appareillage	12
Figure II. 2	caractéristiques d'une courbe de perte de masse à une seule étape	13
Figure II. 3	Classification des courbes ATG	14
Figure II. 4	Formalisé ATG courbe	15
Figure II. 5	Schéma de bloc d'une thermobalance	16
Figure III. 1	Réaction chimique de formation de la poudre de Cérium (III) 2-éthylhexanoate dilué dans le toluène	23
Figure III. 2	Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle du Précurseur <i>Ce EH3</i> respectivement sous Azote +3%O ₂	24
Figure III. 3	Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle du Précurseur <i>Ce EH3</i> respectivement sous Argon	25
Figure III. 4	Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle du Précurseur <i>Ce EH3</i> respectivement sous Argon – 5% H ₂	26
Figure III. 5	Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle du Précurseur Ce(acac) ₃ respectivement sous Argon+20%O ₂	28
Figure III. 6	Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle du Précurseur Ce(acac) ₃ respectivement sous Argon+20%O ₂	29
Figure III. 7	Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle du Précurseur Ce(acac) ₃ respectivement sous Argon+5%H ₂	30
Figure III. 8	Réactions de transformation de Ce(prop) ₃	31
Figure III. 9	Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle du Précurseur <i>Ce(propionate)</i> respectivement sous Air	32
Figure III. 10	Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle du Précurseur <i>Ce(propionate)</i> respectivement sous N ₂ +3%hydrogène	33
Figure III. 11	Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle du Précurseur <i>Ce(propionate)</i> respectivement sous Argon	34
Figure III. 12	Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle du Précurseur <i>Ce(propionate)</i> ₃ respectivement sous Ar +5%hydrogène	35
Figure III. 13	Diffractogramme du résidu de l'ATG et fichier JCPDS de CeO ₂ .	36
Figure III. 14	Diffractogramme du résidu de l'ATG du précurseur Ce(acac) ₃ et fichier JCPDS de CeO ₂ .	36

Acronymes et abréviations utilisées

ATD	Analyse Thermique Différentielle
ATG	Analyse Thermogravimétrique
DSC	La calorimétrie
TI	températures de décomposition procédurale
TF	températures final.
C₂O	oxyde de cérium
acac	Acétylacétonate MeCOCH ₂ COMe
JCPDS	Joint Committee Powder Diffraction Standard
Ce(EH)₃	Cérium (III) 2-éthylhexanoate
Ce(acac)₃	Cérium (III) acétylacétonate
Ce(prop)₃	Cérium (propionate) ₃

Introduction générale

Ce mémoire de master consiste à l'élaboration et l'étude des solutions des précurseurs de Cérium dans cette étude nous avons voulu comprendre comment ce fait la perte de masse de précurseurs de Cérium $Ce(EH)_3$ $Ce(acac)_3$ $Ce(propionate)_3$ sous différentes atmosphère ainsi que de bien cerner l'influence de l'oxygène sur la température de cristallisation de l'oxyde de cérium .

Au chapitre I, une revue historique sur le contexte du développement de l'analyse thermique et Les différents types d'analyse thermique ATG et ATD, DCS et les base de ces appareils et sec principe.

Seconde chapitre est consacré a l'analyse thermogravimétrique, une analyse de différents types et courbe ont a êtes discutes et le dispositif expérimentale et Les facteurs susceptibles d'influer sur les résultats et les applications d'ATG et comme une conclusion on a parla a la possibilité ou bien le besoin de le couplage de l'analyse thermogravimétrique.

Le chapitre III relate la partie expérimentale où l'élaboration .une comparaison des différents précurseurs de Cérium $Ce(EH)_3$ $Ce(acac)_3$ $Ce(propionate)_3$ a été faite sous différentes atmosphère. Les températures de cristallisation des oxydes CeO_2 et la perte de masse en fonction de la température pour leurs précurseurs ont été déduite des analyses thermogravimétriques et présente les courbe et la discussion des résultats obtenus sur la perte de masse.

Chapitre I :

L'analyse thermique

I-1. Introduction

L'expression des termes analyse thermique désigne un ensemble de techniques qui permettent la mesure, en fonction de la température, de grandeurs caractéristiques d'une propriété physique quelconque d'un échantillon. Ces techniques présentent souvent un caractère dynamique, c'est-à-dire que les mesures s'effectuent pendant l'échauffement ou le refroidissement progressif de l'échantillon, généralement placé dans une enceinte dont le programme de températures est contrôlé. Elles sont aussi appliquées d'une manière statique, en régime isotherme ou isobare, pour réaliser les conditions les plus favorables à l'établissement de l'équilibre thermodynamique. La gamme de températures la plus couramment explorée s'étend depuis la température ordinaire jusqu'à 1 000 °C, mais certaines des techniques font appel à un domaine beaucoup plus large, allant des valeurs proches du zéro absolu jusqu'à 2400 °C environ. En fait, seules les difficultés technologiques restreignent les limites d'utilisation [1]

I-2- état d'art

L'analyse thermique, sous sa forme directe, a été pratiquée du jour où la température d'un échantillon de matière, régulièrement chauffé (ou refroidi) a été notée en fonction du temps. Il est difficile d'indiquer exactement où et comment ce procédé d'investigation a débuté vers le milieu du XIXe siècle, mais il est communément admis que l'analyse thermique a pris officiellement naissance avec l'enregistrement automatique de la température en fonction du temps. Ceci fut rendu possible par l'introduction dans les laboratoires des thermocouples comme instrument de mesure des températures. Dans cette perspective la priorité revient donc à le Chatelier [2] avec son étude classique sur les argiles (1887). La technique d'enregistrement utilisée est originale mais peu pratique. La position du spot d'un galvanomètre branché sur un thermocouple est photographiée sur une plaque fixe à intervalles de temps réguliers (2 secondes). On observe ainsi sur la plaque photographique les portions successives du spot. Elles sont d'autant plus écartées que la variation de la température est plus rapide. La procédure de Chatelier utilise une vitesse d'échauffement très grande (plus de 120 °C/mn). De nos jours les vitesses sont en général comprises entre 1 et 20 °C/mn. Un perfectionnement notable est intervenu en 1904 avec l'enregistreur de Kurnakov [2], instrument de facture remarquablement moderne, comportant un papier photographique enroulé sur un tambour rotatif. Le spot du galvanomètre laisse ainsi une trace continue sur le papier qui se déplace régulièrement avec le temps. Le dispositif enregistreur s'est perfectionné progressivement dans les

années qui suivaient. De nos jours ce sont les potentiomètres enregistreurs à plume qui sont le plus souvent utilisés. En dehors du dispositif enregistreur, des améliorations portant sur l'appareillage sont intervenues parallèlement. Mais, faute d'études théorique sur le problème général de l'analyse thermique, l'empirisme est resté longtemps la source des diverses mises au point.

L'analyse thermique différentielle (ATD) a été imaginée par Roberts Austen en 1899 [2]. Le principe de cette méthode consiste à suivre l'évolution de la différence de température (ΔT) entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte, c'est-à-dire dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de température étudié. L'échantillon et le témoin doivent être placés côte à côte dans la même enceinte qui conduit l'échauffement ou le refroidissement à un régime régulier. C'est le thermocouple qui permet d'introduire ce procédé, puisqu'il suffit de placer une des soudures dans l'échantillon et l'autre dans le témoin pour mesurer une différence de température. Le dispositif fut très vite repris et perfectionné par différents chercheurs : Carpentier et Keeling, Burgess et Fenner, etc., l'effort s'est poursuivi jusqu'à nos jours. Il s'est développé principalement dans le sens d'une augmentation de la symétrie du montage qui regroupe dans un bloc l'échantillon, le témoin et les thermocouples. Au début, il fallait réaliser un double enregistrement (différence de température en fonction du temps, et température de l'échantillon en fonction du temps), afin de pouvoir raccorder les accidents du différentiel avec la température. On remarquera que c'est encore le procédé le plus généralement utilisé, car il est souvent nécessaire de contrôler le temps c'est-à-dire le rythme de l'échauffement ou du refroidissement. Mais des 1903, Saladin [2], eut l'idée d'enregistrer directement la différence de température en fonction de la température. Son dispositif revu et simplifié par le Chatelier fut longtemps en usage sous le nom d'appareil Saladin-Le Chatelier. Il s'agit de deux galvanomètres tributaires du même pinceau lumineux. Celui-ci après passage sur le miroir du premier galvanomètre, traverse un prisme de Lissajous ce qui a pour effet de faire passer les déplacements d'un plan horizontal, à un plan vertical, le pinceau aborde alors le miroir du second galvanomètre et atteint finalement une plaque photographique fixe. Sur celle-ci les déplacements du premier galvanomètre (ΔT) se lisent sur l'axe vertical et ceux du second (T) sur l'axe horizontal. L'utilisation de cet appareil délicat exigeait un grand entraînement de la part de l'expérimentateur (figure 1-1). Depuis, différents fabricants ont réalisés des appareils plus commodes qui enregistrent directement (ΔT) en fonction de T. Le premier fut mis en circulation des 1910 par la Leeds and Northrup company (enregistreur XY). Des nombreux fabricants proposent l'enregistreur à deux

plumes qui donne simultanément ΔT et T en fonction du temps. C'est-à-dire à la fois les analyses thermiques différentielle et directe [3]

I-3. L'analyse thermique (Les différents types d'analyse thermique)

L'analyse thermique simple consiste à mesurer, en fonction du temps, la température d'un échantillon placé dans une enceinte, chauffée ou refroidie selon un programme de températures déterminé. Les accidents de la courbe d'échauffement ou de refroidissement mettent en évidence les transformations de l'échantillon donnant lieu à des phénomènes thermiques. Les applications principales concernent l'établissement des diagrammes de phase ainsi que l'étude de réactions dans l'état solide. [1]

I-3.a. Analyse thermogravimétriques, ATG :

I-3.a.1. Principe

La plupart des phénomènes physiques, chimiques ou physico-chimique se caractérisent par des variations de masse des échantillons réactifs lorsque ces échantillons sont soumis à des conditions d'environnement diverses, tel que, par exemple, un changement de la température. L'analyse thermogravimétrique est donc basée sur une pesée de la masse de l'échantillon. Dans laquelle on enregistre les variations de la masse d'un échantillon d'une substance en fonction de la température ou du temps.

I-3.a.2. Appareillage

L'appareil de base pour la thermogravimétrie est une balance de précision, placée dans un four à température programmée pour l'augmenter linéairement en fonction du temps. Les résultats peuvent être présentés sous forme d'une courbe thermogravimétrique (courbe TG) représentant les variations de masse en fonction de la température ou du temps ou bien sous forme d'une courbe thermogravimétrique dérivée (courbe TG dérivée ou courbe TGD), représentant la dérivée première de la courbe TG en fonction de la température ou du temps. La figure représente une courbe TG typique

- Les **segments horizontaux** (plateaux) correspondent à des régions où il n'y a pas de perte de masse de l'échantillon.
- Les **segments courbes** correspondent à des régions où interviennent des pertes de masse. [1]

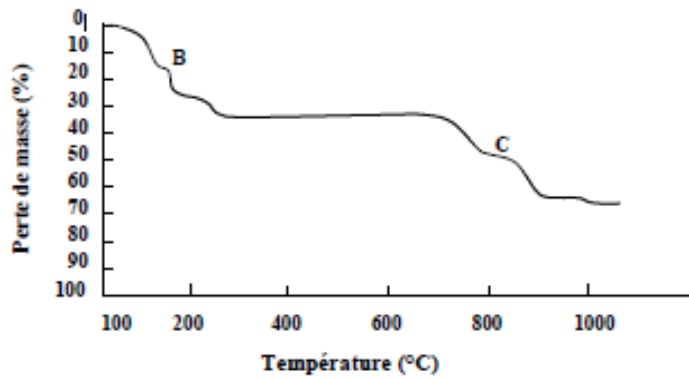


Figure I-1. la perte de masse en fonction de la température [1]

I-3.b. Analyse thermique différentielle (ATD):

Si le matériau où l'alliage subit un changement de phase, en faisant varier sa température, ce changement se traduit généralement par une anomalie dans l'évolution de son énergie interne. Cette anomalie se manifeste par un dégagement où absorption de chaleur, et la méthode la plus simple pour détecter ces températures de transition des matériaux est l'analyse thermique différentielle. Cette technique a été imaginée par **Roberts-Austen** en 1899. [2]

I-3.b.1. L'appareillage :

Sur la figure I. 2 On donne le dispositif du montage d'analyse thermique différentielle

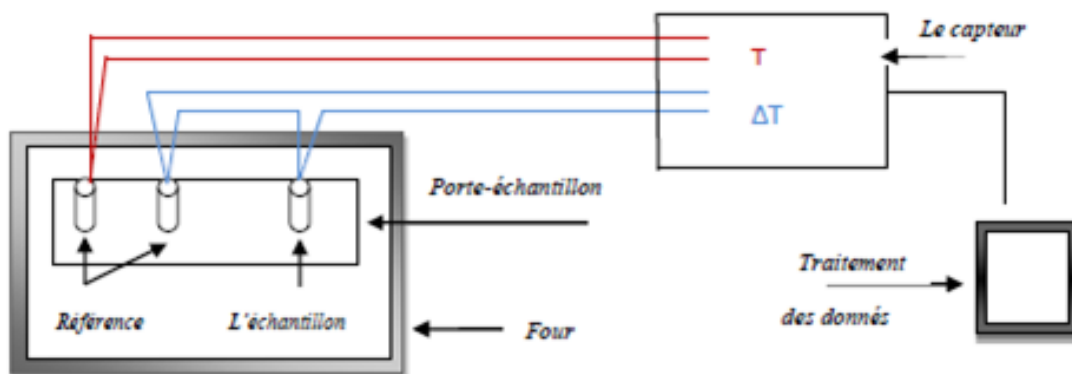


Figure I. 2. Dispositif du montage d'analyse thermique différentielle[3]

L'analyseur ATD comprend :

- Four électrique vertical Qui utilise divers éléments chauffant selon les modèles (Nichel, Chrome,...). Il est de forme cylindrique et équipé d'un système de guidage vertical. Un système pneumatique permet de manœuvrer le four en position haute ou basse. Ce four a été réalisé spécialement par les établissements ERAY. Il permet d'atteindre une température maximale de 1100 °C. Il est régulé en température par un régulateur EUROTHERM 818 par l'intermédiaire d'un thermoélectrique de type K (Chromel-alumel).
- Le porte échantillon a une forme cylindrique (36 mm de diamètre 80 mm de longueur), et de nature variable selon les applications et selon les échantillons, il est percé longitudinalement de trois trous cylindriques de 12 mm de diamètre permettant de loger des tubes de silice à doigt de gant (les creusets sont aluminium, alumine où platine sont les plus utilisés),
- Le capteur à base de thermocouples qui est selon la gamme de température de l'analyseur, la nature de thermocouple (Chromel-Constantan, Chromel-Alumel,...), une des deux soudures du thermocouple est placé dans le creuset qui contient l'échantillon et l'autre dans l'un des creusets qui contiennent l'étalon, et dans l'autre creuset est placé la soudure d'un thermocouple pour s'assurer que l'étalon ne présente aucune transformation et donne la température du four, le capteur délivre le signal différentiel correspondant à la différence de température entre l'échantillon et la référence et trace directement la courbe résultante.
- Le dispositif d'acquisition et traitement des données : Dans l'analyse thermique différentielle (ATD), on fait varier lentement la température de l'échantillon pour obtenir à chaque instant la structure thermodynamiquement stable et qui serait étalée sur un temps très long et la différence de température (ΔT) serait très petite, et les circuits de mesure de la température devront permettre d'évaluer deux grandeurs :
 - ❖ d'une part, la température du bloc où du témoin, ou mieux celle de l'échantillon en fonction du temps, ce qui constitue en soi une analyse thermique directe (AT).
 - ❖ d'autre part, la différence de température existante entre l'échantillon et le corps de référence en fonction du temps, ce qui conduit à une analyse thermique différentielle (ATD).

Les courbes $\Delta T=f(t)$ sont enregistrées graphiquement où à l'aide d'un micro-ordinateur permettant la numérisation des données ΔT expérimentales et l'exploitation des thermogrammes. [3]

I-3.b.2. Principe de la méthode :

L'analyse thermique différentielle (ATD) consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon à étudier et un matériau choisi comme référence, soumis à la même loi d'échauffement. L'étalon où le matériau de référence est choisi de telle manière qu'il ne représente pas d'anomalie dans le domaine de température considéré. La variation de température peut entraîner des changements d'état physico-chimiques de l'échantillon. L'évolution de la différence de température ΔT entre un échantillon à étudier et celle d'un étalon qui ne présente pas d'anomalie dans le domaine de température considérée. L'échantillon à étudier (**e**) et l'étalon (**E**) sont parallèlement dans la zone isotherme, c'est-à-dire sans gradient thermique, d'un four électrique (Figure I. 2). Un trou ménage dans l'échantillon. Enfin, la soudure d'un thermocouple destinée à indiquer la température de l'essai est placée dans **E**.

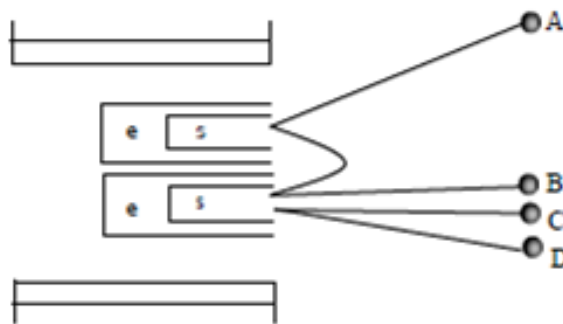


Figure I. 3. Schéma d'un dispositif d'analyse thermique différentielle [3]

Le couple différentiel est formé par deux couples simples en opposition. La liaison entre **S** et **s** est constituée par exemple, par un fil de platine et les autres branches du couple par un fil de platine Rhodié. Si l'échantillon et l'étalon sont à la même température aucune force électromotrice n'apparaît aux bornes du couple, par contre, lorsqu'un effet thermique se manifeste dans l'échantillon, sa température est différente de celle de l'étalon et une force électromotrice peut être mesurée aux bornes du thermocouple A-B. Les extrémités A et B du couple différentiel et C-D du couple simple sont reliées aux bornes d'un enregistreur qui trace directement après amplification des tensions la courbe donnant la différence de température entre l'échantillon en fonction de la température. [3]

I-3.c. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) :

Par rapport à la méthode (ATD), la calorimétrie est la mesure des transferts thermiques que l'on réalise dans des enceintes appelées calorimètres. Elle a pour but de déterminer les quantités de chaleurs mise en jeu au cours d'une transformation où une réaction. La méthode calorimétrie différentielle à balayage (DSC) mesure à des temps déterminés la différence de flux (puissance) thermique entre un échantillon et une référence, et que la température du four varie linéairement en fonction du temps. Cette différence est entre le flux qui traverse la cellule de mesure (qui contient l'échantillon) et celui du témoin (substance de référence).

L'analyse calorimétrique différentielle se propose d'être à la fois sensible, précise en température et quantitative, le mot différentiel indique, ici encore, que ces expériences utilisent toujours deux détecteurs disposés de telle sorte que la substance inerte de référence subisse les mêmes perturbations thermiques que l'échantillon (perturbations thermiques externes aux calorimètres, anomalies ou imperfections de la programmation en température). Le signal utile correspond alors à la différence entre les signaux des deux détecteurs (affectés, respectivement, à la référence et à l'échantillon).

I-3.c.1 Principe de la méthode :

L'appareil fonctionne selon le principe de la compensation des puissances à la suite de la réaction d'isomérisation (exothermique) il se produit une différence de température entre l'échantillon et la référence, pour la combler la température de la tête de mesure de l'échantillon est maintenue constante jusqu'à ce que de façon continue et automatique la tête de mesure de la référence s'ajuste grâce à la puissance de chauffe. On enregistre un signal dH/dt qui est proportionnel à la différence de chaleur.

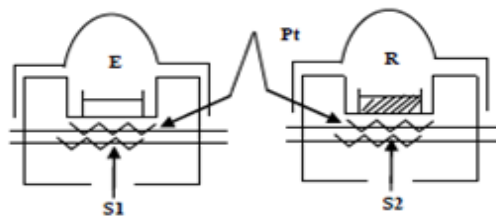


Figure I. 4. Principe d'un dispositif DSC à compensation de puissance :

E : échantillon ; R : référence ; S_1, S_2 : résistances chauffantes ; Pt : résistance thermométrique. [5]

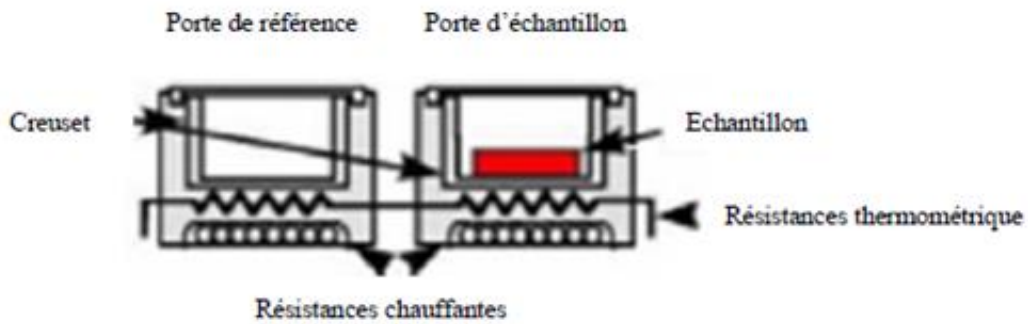


Figure I. 5: DSC à compensation de puissance [5]

I-3.c.2. L'appareillage :

Un appareil DSC est construit autour :

- -un détecteur différentiel-un amplificateur de signal
- -un four
- -un régulateur de température
- -un dispositif de contrôle du gaz

-un dispositif d'acquisition de données diagramme d'un appareil DSC référence de l'échantillon contrôle du gaz régulateur de four quatre acquisition de données amplificateur microvolt détecteurs four. [6]

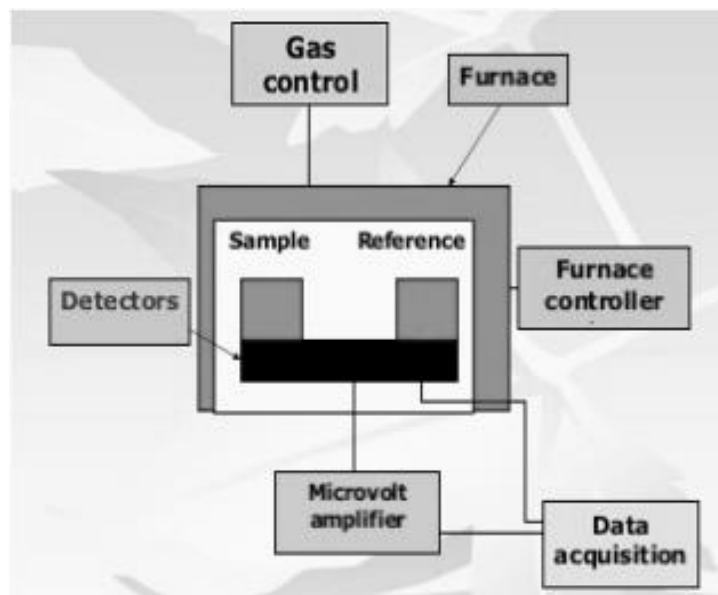


Figure I. 6. diagramme d'un DSC [6]

I-4. Conclusion

L'analyse thermique regroupe l'ensemble des techniques permettant la mesure d'une propriété physique d'une substance en fonction de la température, lorsque cette substance est soumise à une variation contrôlée de température. Cette méthode essentiellement quantitative fournit des informations sur tous les transferts de matière entre un échantillon et le milieu environnement, qu'ils soient d'origine chimique ou physique. L'utilisation des petits échantillons minimise les gradients thermiques et permet d'avoir des réactions proches de l'équilibre thermodynamique. [7]

Chapitre II :

La thermogravimétrie

II- 1. Introduction :

La thermogravimétrie (ATG) est une méthode d'analyse thermique, qui mesure l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps. Cette technique est couramment utilisée pour caractériser la décomposition et la stabilité thermique des matériaux mais aussi pour étudier la cinétique de dégradation par un processus physicochimique, elle nous permet entre autre de déterminer [8] :

- Les températures de décomposition,
- Taux de dégradation,
- Stabilités thermiques, et les stabilités oxydantes;
- Vies de produit.

Analyses thermogravimétriques (ATG/DTG) Bien que la thermogravimétrie (TG) soit originalement développée par Honda en 1915, son application pour la caractérisation des polymères n'a débuté que vers 1948. Durant les 20 ans passés, des progrès en instrumentation, techniques et interprétation ont fait de l'ATG une technique largement appliquée, spécialement pour l'étude de la stabilité thermique des polymères [9]

II- 2. Dispositif expérimental d'analyse thermique :

Système thermogravimétrique Le système de mesure (figure II.1) comprend :

- (1) la tête de balance
- (2) les suspensions et nacelles en quartz
- (3) les tubes en quartz
- (4) l'arrivée de gaz

Le contrôle de la pression résiduelle est effectuée avec une Jauge ; la mesure des pressions dans la zone de 0 à 1000 Torr est assurée par un manomètre à membrane(5) , La température du four symétrique (6) est enregistrée par un thermocouple (7) relié, d'une part, à un programmateur-régulateur de température et d'autre part, à un enregistreur deux voies, dont la deuxième voie reçoit le signal de masse de la thermobalance. Un système de vide primaire (Pompe à palettes) et vide secondaire (12) (pompe à diffusion d'huile) Permet d'atteindre un vide résiduel de 10^{-4} Torr.

Système d'irradiation Comme nous l'avons évoqué dans l'introduction de ce paragraphe, une bonne reproductibilité de l'irradiation ne s'accomode pas de modifications incessantes du système optique. Or, à chaque changement d'échantillon, il est nécessaire de descendre le four pour dégager la nacelle. Pour garder constant les chemins optiques, nous avons choisi de

modifier le moins possible la configuration de l'ensemble lampe-tubes-four; pour cela, nous avons rendu le système d'irradiation solidaire du four., la lampe est fixée sur une tablette (8), elle-même fixée au four. La source utilisée est une lampe à arc, à vapeur de mercure haute pression, d'une puissance de 350 Watts. Son spectre d'émission s'étend de 250 à 600 nm Elle est montée dans un boîtier spécial (9) conforme aux règles de sécurité pour l'utilisation de ce type de lampe. [10]

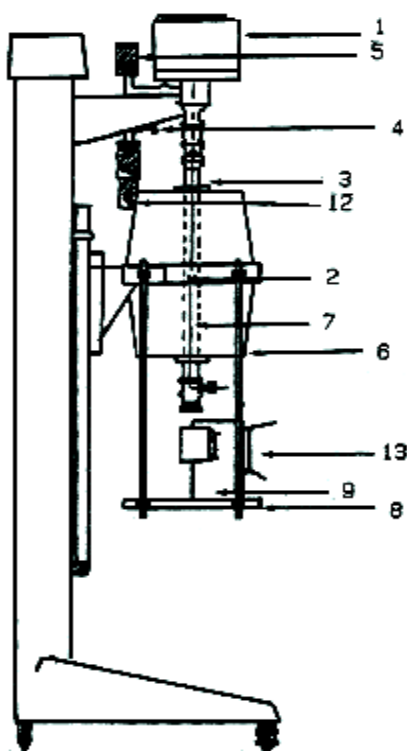


Figure II.1. Schéma général de l'appareillage [10]

II- 3. Types d'ATG:

Il existe trois types de thermogravimétrie:

1. Dynamique ATG: dans ce type d'analyse, l'échantillon est soumis à une condition d'augmentation continue de la température habituellement linéaire avec le temps.
2. ATG isothermique ou statique : dans ce type d'analyse, l'échantillon est maintenu à une température constante pendant une période de temps pendant laquelle le changement de poids est enregistré.

3. Quasi statique ATG : dans cet échantillon technique est chauffé à un poids constant à chacune d'une série de température croissante [11]

II- 4. Enregistrement du résultat:

L'instrument utilisé pour la thermogravimétrie est un équilibre de précision programmé pour l'élévation de la température connue sous le nom de thermobalance. Les résultats sont affichés par un tracé de changement de masse par rapport à la température ou au temps et sont connus sous le nom de courbes thermogravimétriques ou de courbes TG. [12] les courbes TG sont normalement tracées avec le changement de masse (DM) en pourcentage sur l'axe des ordonnées et la température (T) ou le temps (t) sur l'axe des abscisses. Une courbe TG typique a été montrée (Figure II.2). Il y a deux températures dans la réaction, T_i (températures de décomposition procédurale.) et T_f (températures final.) représentant la température la plus basse à laquelle l'apparition d'un changement de masse est observée et la température la plus basse à laquelle le processus a été achevé respectivement. La température et l'intervalle de réaction ($T_f - T_i$) dépendent de la condition expérimentale; par conséquent, ils n'ont pas de valeur fixe [13]

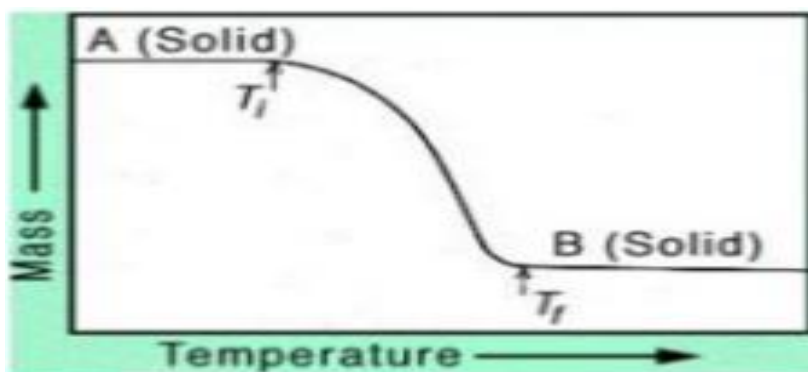


Figure II.2. Caractéristique d'une courbe de perte de masse à une seule étape [13]

II- 5. Interprétation des courbes TG:

II- 5.1. Type de courbe TG

(Figure II.3) : les courbes TG sont classées selon leurs formes en sept types.

- Type 1-cette courbe ne montre aucun changement de masse sur toute la plage de température. On peut conclure que la température de décomposition pour l'échantillon est supérieure à la plage de température de l'instrument.

- Type 2-cette courbe montre qu'il y a une grande perte de masse suivie d'un plateau de masse et se forme lors de l'évaporation de produits volatils pendant le séchage, la désorption ou la polymérisation a lieu. Si une atmosphère non-interaction est présente dans la chambre, la courbe de type 2 changera en courbe de type 1.
 - Type 3-cette courbe montre les températures de décomposition à une seule étape (TI et TF).
 - Type 4-cette courbe montre les processus de décomposition à plusieurs étapes où la réaction est résolue.
 - Type 5-cette courbe montre la réaction de décomposition à plusieurs stades où la réaction n'est pas résolue.
 - Type 6- cette courbe montre l'augmentation de la masse en présence d'une atmosphère en interaction, par exemple des réactions d'oxydation de surface.
 - Type 7-cette courbe montre plusieurs réactions l'une après l'autre, par exemple réaction d'oxydation de surface suivie d'une décomposition de produit (s) de réaction.
- [14]

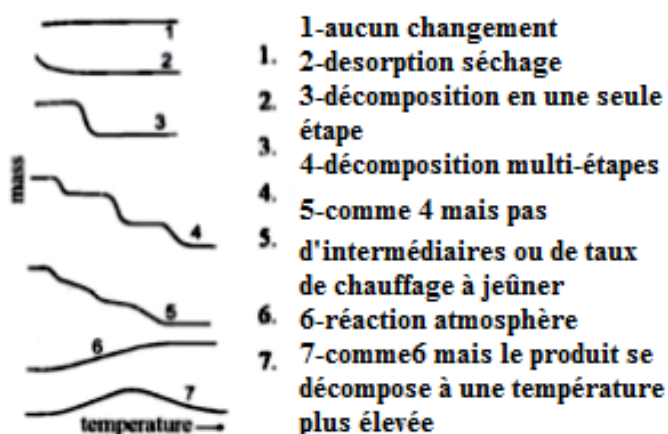


Figure II.3 Classification des courbes TG [14]

II- 5. 2. Plateau :

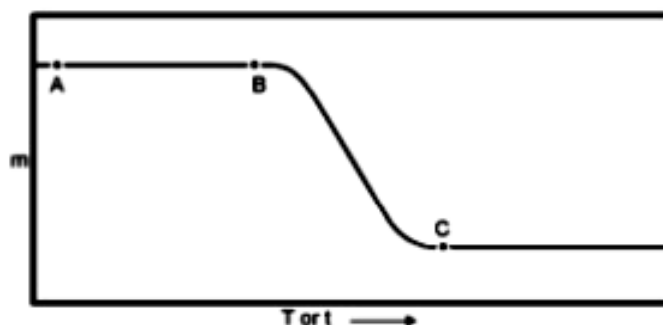
Un plateau (AB), Figure II.4 est la partie de la courbe TG où la masse est essentiellement constante ou il n'y a pas de changement de masse.

II- 5. 3. Température de décomposition procédurale :

La température initiale, TI, (B, Figure II.4) est cette température (en degrés Celsius ou Kelvin) à laquelle le changement de masse cumulative atteint une magnitude que la thermobalance peut détecter.

II- 5. 4. Température finale :

La température finale, TF, (C, Figure II.4), est cette température (en degrés Celsius ou Kelvin) à laquelle le changement de masse cumulé atteint un maximum.



II- 5.5. Intervalle de réaction:

L'intervalle de réaction est la différence de température entre TF et TI.

II- 5.6. Détermination de la masse isobarique :

Une technique dans laquelle la masse d'équilibre d'une substance à pression partielle constante du ou des produits volatils est mesurée en fonction de la température alors que la substance est soumise à une température contrôlée Programme. L'enregistrement est la courbe de changement de masse isobarique; la masse est tracée sur l'axe Y et la température sur l'axe X augmente de gauche à droite.

- Plateau: une région sans changement de masse indique la stabilité thermique de l'échantillon/de la substance.
- La stabilité thermique est la capacité d'une substance à maintenir ses propriétés aussi pratiquement inchangées que possible sur la chaleur.
- Température de décomposition procédurale: en regardant le thermogramme, on peut déterminer la température de décomposition procédurale (TI) indiquant la décomposition ou l'évaporation de l'échantillon/de la substance.
- Composition: poids/masse perdue par le chauffage aide à déterminer la composition de la substance/échantillon, permet également aux chimistes analytiques d'identifier le

composé inconnu ou de déterminer la quantité/pourcentage/poids d'un composé dans le mélange de différents composés. [15]

II- 6. Instrumentation de thermogravimétrie:

Les courbes TG sont enregistrées à l'aide d'un thermobalance. Il se compose d'un microbalance électronique, d'un four, d'un programmeur de température et d'un enregistreur (instrument relié au thermobalance pour enregistrer les sorties/courbes (Figure II.5) [13]

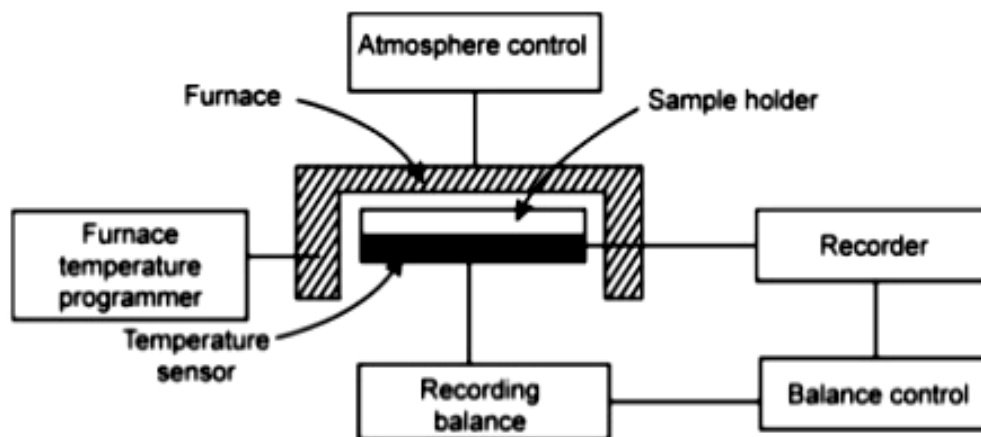


Figure II.5. Schéma de bloc d'une thermobalance [13]

II- 6. 1. Microbalance :

C'est la composante la plus importante du thermobalance. Un micro-équilibre est utilisé pour enregistrer un changement de masse de l'échantillon/de la substance. Il existe différents types de microbalances, à savoir les balances à faisceau, à ressort, à cantilever et à torsion. [5] Un micro-équilibre idéal doit posséder les caractéristiques suivantes:

- il doit enregistrer avec précision et façon reproductible le changement de masse de l'échantillon dans de larges intervalles de conditions atmosphériques et de températures.
- il devrait fournir des signaux électroniques pour enregistrer le changement de masse à l'aide d'un enregistreur.
- les signaux électroniques devraient fournir une réponse rapide au changement de masse.
- il devrait avoir la capacité d'auto-poids/ajustement de masse.
- il doit être stable à des gammes élevées, mécaniquement et électriquement.
- les microbalances modernes ont la capacité de ne pas être affectées par les vibrations.

g) le fonctionnement doit être convivial. [15]

La thermobalance est dotée d'une pince qui sert à maintenir le bras du micro-balancier. La balance doit revenir à zéro après avoir relâché la pince. Le transport du thermobalance n'est pas préféré en le tenant avec des pinces car elle a un effet sur le point zéro. Après que l'échantillon a été placé sur la microbalance, il est laissé pour 10-15 min pour stabiliser. Les balances des enregistreurs sont de deux types: les instruments de type déflexion et les instruments de type nul. [12]

II- 7. Les facteurs susceptibles d'influer sur les résultats :

II- 7.1. Vitesse de chauffe

Quand une substance est chauffée rapidement, la température de décomposition est plus élevée que si la vitesse de chauffe était plus lente. [16]

Taux de chauffage: le taux de chauffage est le taux d'augmentation de la température, habituellement cité en degrés par minute (sur les échelles Celsius ou Kelvin). Le taux de chauffage ou de refroidissement est dit constant lorsque la courbe température/temps est linéaire. [17]

II- 7. 2. Atmosphère du four :

L'atmosphère dans laquelle se trouve l'échantillon peut avoir un effet important sur la température d'une étape de décomposition.

Le plus souvent, on utilise l'une des solutions suivantes :

- **Air statique** : de l'air en provenance du milieu ambiant traverse le four par simple convection.
- **Air dynamique** : de l'air en provenance d'une bouteille d'air comprimé traverse le four avec un débit connu.
- **Azote** : de l'azote exempt d'oxygène permet d'avoir un environnement inerte.

Dans certains cas, l'atmosphère intervient dans la réaction ; on a utilisé par exemple, de l'air humidifié lors de l'étude de la décomposition de sels métalliques hydratés ou de composés analogues.

En général : N_2 inerte à basse température, air ou O_2 au-dessus de 600 °C

Pour les applications spéciales : He, Ar, CO_2 ou un gaz d'une teneur en H_2O définie.

Avec l'instrument ATG comme gaz de purge pour la balance [17]

Le four doit être conçu de manière à produire une plage de chauffe linéaire. Il doit avoir une zone chaude pouvant contenir l'échantillon et le creuset et sa température correspond à la température du four. Les plages de température peuvent affecter l'atmosphère interne de la chambre du four; par conséquent, il est nécessaire de choisir un type de four spécifique en fonction des plages de température. Il existe différentes combinaisons de microbalance et de four disponibles. Le serpentin de chauffage du four doit être enroulé de manière à ce qu'il n'y ait aucune interaction magnétique entre le serpentin et l'échantillon ou qu'il puisse provoquer un changement de masse apparent. Les bobines utilisées sont fabriquées dans différents matériaux avec des variations de température variables, à savoir. Fil nichrome ou ruban pour $T < 1300$ K, platine pour $T > 1300$ K, alliage de platine à 10% de rhodium pour $T < 1800$ K et carbure de silicium pour $T < 1800$ K (Figure 14) .17 La taille du four est importante. Un four de masse élevée peut avoir une plage de température élevée et obtenir une zone chaude uniforme, mais nécessite plus de temps pour atteindre la température souhaitée. Comparativement, un four de faible masse peut chauffer rapidement, mais il est très difficile de contrôler la hausse de température et de maintenir la zone chaude. La position du four est également importante. La balance à ressort en quartz a le système de pesée en dessous du four mais la balance à faisceau a un système de pesée à plusieurs positions [12]

II-7.3.Géométrie de la nacelle :

La géométrie de la nacelle peut jouer sur la pente d'une courbe thermogravimétrique. On préfère généralement utiliser une nacelle en forme d'assiette plate plutôt qu'une nacelle ayant l'allure d'un cône à bords relevés, la diffusion des gaz émis étant plus facile avec une forme plate.

II- 7.4.Caractéristiques de l'échantillon :

La masse utilisée, la taille des particules et le mode de préparation d'un échantillon jouent fortement sur les résultats de thermogravimétrie [16]

II- 7.5.A.Taille de l'échantillon :

La plupart des analyses ATG sont réalisées avec des quantités d'échantillon comprises entre 1 et 30 mg, et le plus souvent équivalentes à 10 mg. Il est évidemment possible d'utiliser des masses plus ou moins importantes. L'ATG mesure la perte de masse de chaque composant

d'un mélange. En d'autres termes, la masse la plus importante est la masse du composant minoritaire, c'est-à-dire le composant dont vous souhaitez des informations. La masse de ce composant doit être supérieure à la pesée minimale de la balance utilisée.

Utilisez des masses d'échantillon similaires pour mesurer une série d'échantillons ou pour comparer différents échantillons. Cela permet d'éliminer les artefacts dus à des échantillons de différentes tailles. Si vous devez comparer des échantillons de différentes tailles et que les températures de début d'effet thermique jouent un rôle important, utilisez une mise à l'échelle absolue [18]

II- 7.6.Caractéristiques des creusets :

L'échantillon à étudier est placé dans le porte-échantillon ou le creuset. Il est attaché au bras de pesée de la microbalance. Il existe différentes variétés de creusets utilisés. Certains diffèrent dans la forme et la taille tandis que certains diffèrent dans les matériaux utilisés . Ils sont fabriqués à partir de platine, d'aluminium, de quartz ou d'alumine et d'autres matériaux comme le graphite, l'acier inoxydable, le verre, etc. Les creusets doivent avoir une température d'au moins 100 K plus grande que la plage de température de l'expérience et doivent transférer la chaleur uniformément à l'échantillon. Par conséquent, la forme, la conductivité thermique et la masse thermique détecteur nul creusets sont importants, ce qui dépend du poids et de la nature des gammes d'échantillons et de températures. [13]

II- 7.7. Mesure de température:

Cela se fait à l'aide d'un thermocouple. Différents matériaux sont utilisés pour mesurer différentes plages de températures, à savoir des thermocouples en chrome ou en alumel (alliages de platine) pour $T = 11\ 000\ C$, des thermocouples en tungstène ou en rhénium pour des températures plus élevées. La position du thermocouple est importante. Il peut être ajusté de différentes manières :

1. Le thermocouple est placé près du récipient à échantillon et n'a aucun contact avec le récipient à échantillon. Cet arrangement n'est pas préféré dans les basses pressions.
2. L'échantillon est conservé à l'intérieur du porte-échantillon mais pas en contact avec celui-ci. Il répond uniquement aux petits changements de température.
3. Le thermocouple est placé en contact avec l'échantillon ou avec le récipient à échantillon. Cette méthode est la meilleure et couramment utilisée. [12]

II- 7. 8. Unité d'enregistrement des données :

La sortie du microbalancier et du four est enregistrée à l'aide d'un enregistreur de cartes ou d'un micro-ordinateur (poste de travail). L'avantage du micro-ordinateur sur l'enregistreur de graphique est que le micro-ordinateur est livré avec un tel logiciel qui permet aux données d'être enregistrées et tracées tout en effectuant des problèmes mathématiques. En outre, plusieurs courbes TG peuvent être tracées simultanément. Dans de tels micro-

ordinateurs, nous obtenons la parcelle de changement de poids par rapport à la température ou le temps. [6] d'autres systèmes de recodage sont également disponibles, à savoir les enregistreurs X-Y et l'enregistreur de graphiques à bande potentiométrique à base de temps. Dans X-Y Recorder, la parcelle de poids directement contre la température est présentée [12]

II- 8. Application de la thermogravimétrie :

On peut distinguer quatre types d'applications particulièrement importantes de la thermogravimétrie :

1. Détermination de la pureté et de la stabilité thermique des étalons primaires et secondaires.
2. Recherche des bonnes températures de séchage et des formes chimiques les mieux adaptées à la pesée des précipités en gravimétrie.
3. Application directe à des problèmes d'analyse (analyse thermogravimétrique automatique).
4. Détermination de la composition d'alliages et de mélanges. [16]

II- 9. Conclusion :

La thermogravimétrie est la mesure des variations de masse d'un échantillon lorsque celui-ci subit une transformation pendant un traitement ou régime thermique. C'est une mesure globale qui dépend de l'échantillon initial et aussi de l'environnement. La mesure de variation de masse (et non une mesure de masse absolue) se fait à l'aide d'un mécanisme à fléau fonctionnant à partir d'une méthode à zéro. Les variations de masse qui peuvent être observées vont du microgramme à la centaine de milligrammes.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est utilisée pour des expériences de décomposition de produits, des études de réactions solides-gaz (oxydation, réduction) et même des expériences de catalyse ou d'adsorption/désorption.

Pour établir les lois cinétiques et comprendre les mécanismes réactionnels, il est intéressant d'avoir des informations complémentaires aux courbes de prises de masse. Plusieurs couplages existent, comme par exemple le couplage avec l'analyse thermique différentielle (ATD) ou celui avec la spectrométrie de masse. Le couplage ATG-ATD permet d'avoir des informations sur les températures de changements de phase, voire de fusion de certains métaux. Le couplage avec la spectrométrie de masse permet d'analyser en sortie de thermobalance les consommations de gaz et parfois les dégagements des gaz produits par la réaction.

Chapitre III :
Résultats, interprétations et
discussions

III. 1 Introduction :

Dans ce paragraphe on va comparer les différentes solutions de précurseur à base de cérium (III) tel que : $Ce(acac)_3$, $Ce(prop)_3$ et $Ce(EH)_3$. Où les solvants sont des acides comme l'acide propionique, l'acide acétique ou des alcools tels que méthanol et acétone. Par la suite ces précurseurs ont subi des analyses thermogravimétriques et analyses thermiques différentielles sous différentes atmosphère pour cerner le rôle de l'oxygène et la meilleure cristallisation de l'oxyde de cérium (CeO_2).

III. 2. Cérium (III) 2-Ethylhexanoate :

L'éthylhexanoate de cérium est de la famille des éthylhexanoates métalliques, de formule $(M(EH)_n$ avec $EH = Me(CH_2)_3CH(C_2H_5)CO_2$, $Me \equiv CH_3$ qui fait partie des carboxylates. Ils présentent une longue chaîne organique hydrophobe et une fonction carboxylate conférant des propriétés spécifiques en termes de liaison au métal. Ce sont des liquides de couleur jaune et miscibles avec les hydrocarbures comme le toluène, le xylène, le styrène ... Ils appartiennent à la famille des savons métalliques qui sont produit à partir de la réaction entre un métal alcalin, alcalino terreux ou métal de transition avec un monoacide carboxylique contenant 6 à 30 atomes de carbones. Et ils sont répartis selon trois classes de composition

- ✓ les carboxylates neutres où n est égal à la valence du métal M
- ✓ les carboxylates acides dont la formule contient un nombre de ligands < n
- ✓ les carboxylates basiques caractérisés par un rapport métal/acide plus grand que dans le cas du savon neutre. Des propriétés particulières peuvent être mises en avant en ajustant la basicité.

Les carboxylates sont insolubles dans l'eau mais peuvent être synthétisés par double décomposition avec précipitation, si l'on utilise des précurseurs solubles dans l'eau, ou par réaction d'un précurseur insoluble dans l'eau avec un acide organique. Le précurseur $Ce(EH)_3$ est un carboxylate à longue chaîne soluble dans le toluène C_7H_8 .

Chapitre III-Résultats, interprétations et discussions.

La structure de $Ce(EH)_3$ peut être schématiquement représentée par la figure III.1

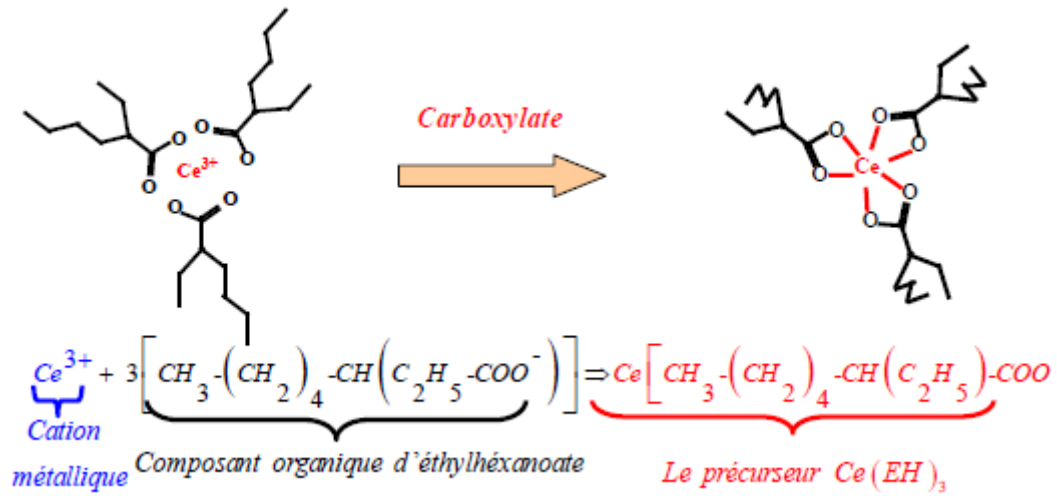


Figure III. 1. Réaction chimique de formation de la poudre de Cérium (III) 2-éthylhexanoate dilué dans le toluène [19].

III. 2. a. Analyse thermogravimétrie de $Ce(EH)_3$ sous $N_2+3\%O_2$:

Sur la figure III. 2 on a présente le spectre de l'analyse thermogravimétrie (ATG) (en bleu) ainsi que (Heat flow) Flux de chaleur (en rouge) en fonction de la température pour le composé $Ce(EH)_3$ sous atmosphère $N_2-3\% O_2$. On constate que la première perte de masse entre 20° et $100^\circ C$ est due à la perte de molécules d'eau. De $100^\circ C$ à $225^\circ C$ la deuxième perte est due à l'évaporation du solvant. De $225^\circ C$ à $528^\circ C$ cette troisième perte de masse qui est accompagnée d'un grand pics exothermique qu'il a un grand dégagement de chaleur et la réduction $Ce(EH)_3$. On constate que la perte de masse ne dépasse pas les 3% ce qui ne donne $\left(\frac{\Delta m}{m}\right)$ expérimentale de l'ordre 0.449 qui est inférieure à la valeur théorique 0.697 on remarque que l'oxyde de cérium CeO_2 se fait très improbable.

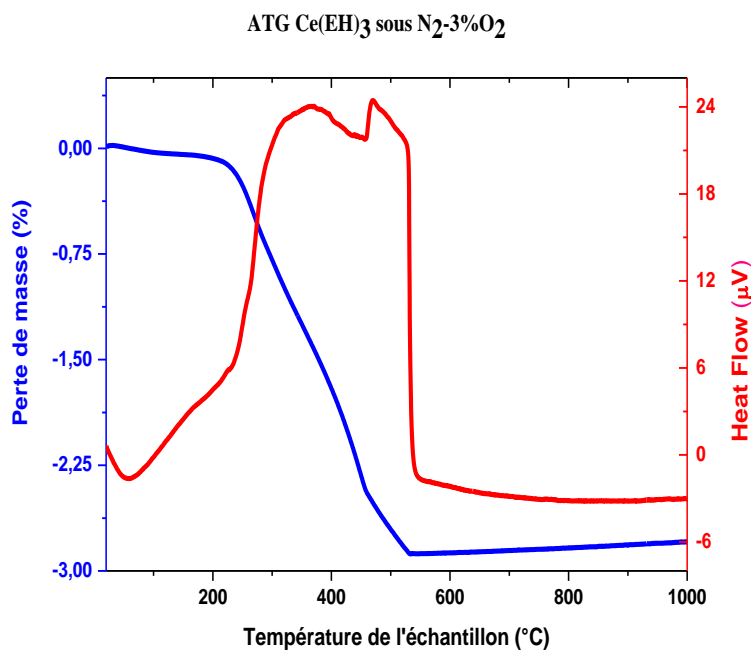


Figure III. 2. Analyse thermogravimétrie et analyse thermique différentielle du précurseur $Ce(EH)_3$ respectivement sous $N_2 - 3\%O_2$

III. 2. b. Analyse thermogravimétrie de $\text{Ce}(\text{EH})_3$ sous argon :

Sur la figure III. 3 on a présenté le spectre de l'analyse thermogravimétrie (ATG) (en bleu) ainsi que (Heat flow) Flux de chaleur (en rouge) en fonction de la température pour le composé $\text{Ce}(\text{EH})_3$ sous atmosphère Argon , Sur ce graphe de l'ATG $\text{Ce}(\text{EH})_3$ sous argon on remarque que la perte de masse est de l'ordre de **0.48 %** où cette dernière est répartie comme suit :

- **0,007%** de **0 à 100°C** la petite perte de masse est due à l'évaporation de l'eau qui est suivi par pic endothermique.
- **0,029%** de **100 à 250°C** la perte est due à l'évaporation du solvant avec un dégagement de chaleur.
- **0,48%** de **250 à 500°C** la perte est due à la pyrolyse avec un large pic exothermique.

La formation de CeO_2 est improbable

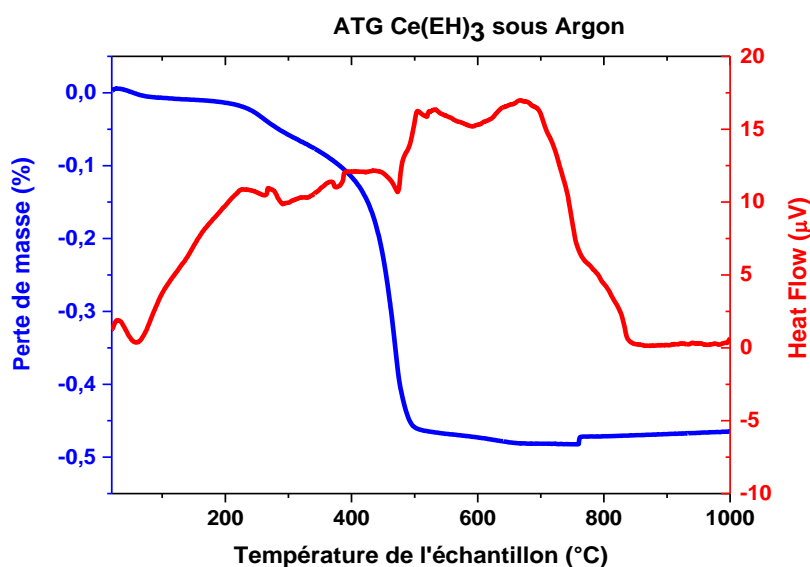


Figure III. 3. Analyse thermogravimétrie et analyse thermique différentielle du précurseur $\text{Ce}(\text{EH})_3$ respectivement sous Argon

III. 2. d. Analyse thermogravimétrie de $Ce(EH)_3$ sous $Ar_2-5\%H_2$:

Sur la figure III. 4. nous avons représenté les analyses thermogravimétriques (ATG) (en bleu) et thermique différentielle (ATD) (en rouge) de la pyrolyse du produit $Ce(EH)_3$ (Aldrich brut) sous atmosphère $Ar - 5\% H_2$. On constate un pic d'absorption de chaleur à $480^\circ C$ correspondant à la thermolyse de la partie organique. Le dégagement de chaleur lié à la formation de l'oxyde de cérium CeO_2 est noyé dans la ligne de base.

La thermolyse de $Ce(EH)_3$ se déroule en trois étapes avec une première étape entre $25-175^\circ C$ où la perte de masse est de l'ordre de 3%, une seconde entre $350^\circ C$ et $520^\circ C$ où la perte de masse est de 64,3% et la troisième entre $520^\circ C$ et $850^\circ C$ où le composé ne perd plus que $\sim 5,5\%$ dans le domaine de formation de CeO_2 , La perte de masse totale, 69,8% est proche de la perte calculée à partir de la formule chimique, soit 69,7%. Un léger déficit d'oxygène dans la maille de la cériine (CeO_{2-x} [5]) pourrait expliquer une perte supérieure à la valeur théorique.

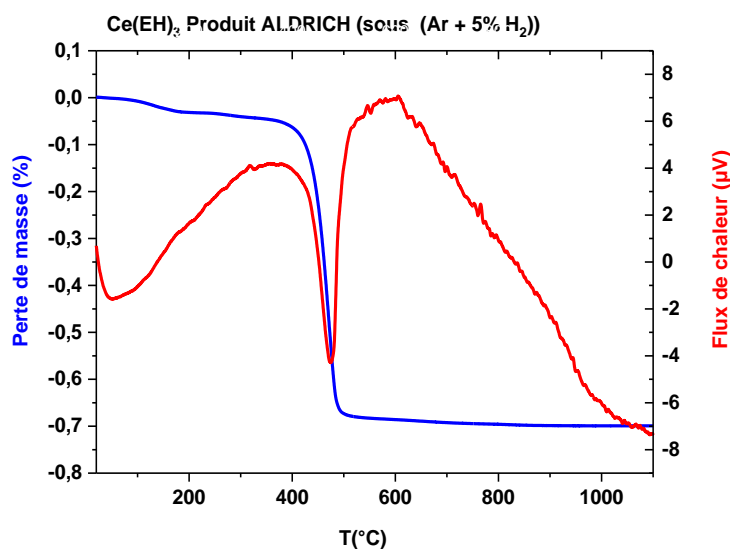


Figure III. 4. Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle du précurseur $Ce(EH)_3$ respectivement sous $Ar - 5\% H_2$

III. 3. Cérium (III) acétylacétonate hydraté noté $Ce(acac)_3$:

Pour le composé cérium(III) acétylacétonate hydraté noté $Ce(acac)_3$ on a essayé de préparer des solutions à différentes concentration molaires. La première solution de précurseur dite $Ce(prop)_3$, concerne le composé cérium (III) acétylacétonate hydraté dissout dans l'acide propionique. Cette élaboration a été faite pour différentes concentrations de 0,1 à 1,2 M/l. Toutes les solutions ont été agitées initialement dans un bain ultrason puis chauffées à une température de 70°C sous agitation magnétique. On a constaté que la solution de précurseur est d'une couleur jaunâtre et lorsqu'on dépasse la concentration molaire de 1,2M/l il y a formation d'un gel. On a aussi constaté qu'après refroidissement de la solution de précurseur il y formation de petits cristaux blanc qui disparaissent au chauffage. Par analogie au cas du lanthane et zirconium traités plus loin, nous pensons former dans ces conditions un proprionate de Ce qui cristallise en raison d'un excès de concentration.

Lorsque le solvant est l'acide acétique, à la concentration molaire de 0,7 M/l on constate l'apparition d'un résidu noir non soluble après une première phase de mise en solution. Lorsque le composé $Ce(acac)_3$ est dissout dans l'éthanol ou l'acétone on observe un résidu de couleur marron foncé au fond de la fiole pour des concentrations de l'ordre de 1M/l. Le composé cérium (III) 2-éthylhexanoate se dissout dans l'acide propionique relativement bien, pour de concentration molaire de l'ordre 1M/l on constate la formation d'un gel. Toutes les solutions de précurseur précédemment préparées $Ce(acac)_3$, $Ce(prop)_3$ et $Ce(EH)_3$ de 0,05 à 0,5 concentration molaire ne présentent pas de cristaux ou de gel, ont été caractérisés en les déposant par spin coating sur des tranches de silicium et jouant sur les paramètres de déposition (temps de dépôt, vitesse de rotation et accélération).

III. 3. a. Analyse thermogravimétrie de $\text{Ce}(\text{acac})_3$ sous Ar -20% O_2 :

Sur la figure III. 5 on a présente le spectre de l'analyse thermogravimétrie (ATG) (en bleu) ainsi que (Heat flow) Flux de chaleur (en rouge) en fonction de la température pour le composé $\text{Ce}(\text{acac})_3$ sous atmosphère Ar+20% H_2 . La première perte de masse de 20°C à 100°C est due à l'évaporation de H_2O . Par contre on remarque de 100°C à 460°C la perte de masse ne dépasse pas le 6% avec un grand pic exothermique et un grand dégagement de chaleur avec une pyrolyse du produit, on constate que le produit a brûlé.

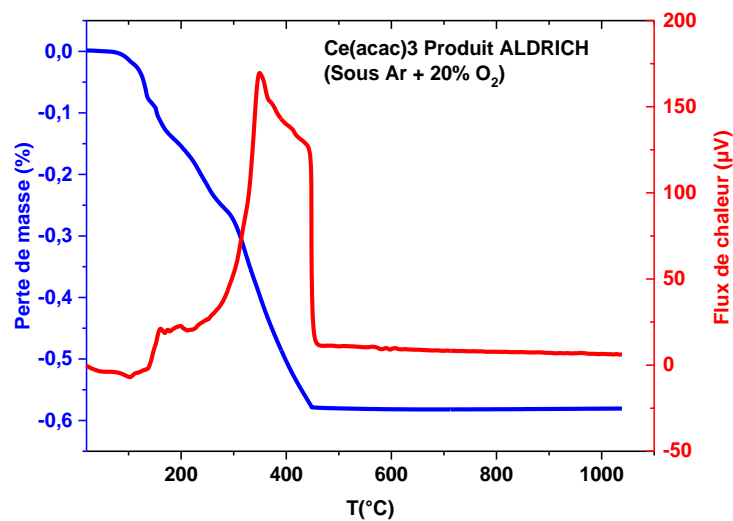


Figure III.5. Analyse thermogravimétrie et analyse thermique différentielle du précurseur $\text{Ce}(\text{acac})_3$ respectivement sous Ar-20% O_2

III. 3. b. Analyse thermogravimétrie de $\text{Ce}(\text{acac})_3$ sous Ar -20% O_2 :

Sur la figure III. 6 on a présenté le spectre de l'analyse thermogravimétrie (ATG) (en bleu) ainsi que (Heat flow) Flux de chaleur (en rouge) en fonction de la température pour le composé $\text{Ce}(\text{acac})_3$ sous atmosphère Ar-20% O_2 . Les mêmes constatations et remarques seront émises il n'y a pas une grande différence sur l'influence en Ar ou N_2 sur la pyrolyse du composé $\text{Ce}(\text{acac})_3$.

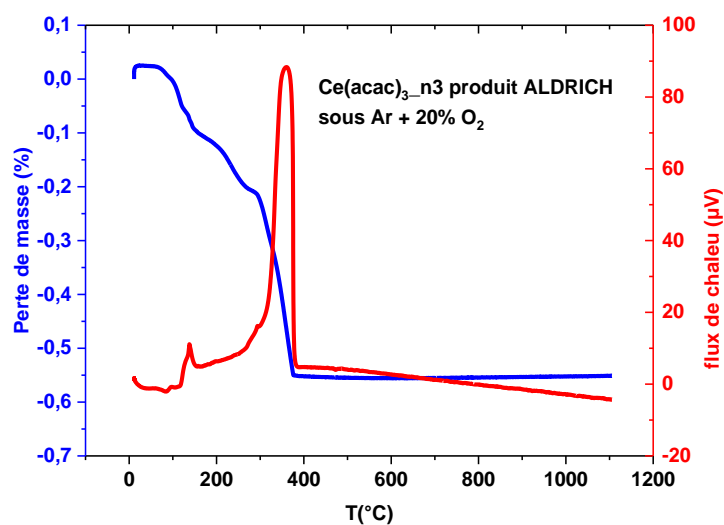


Figure III.6. Analyse thermogravimétrie et analyse thermique différentielle du précurseur $\text{Ce}(\text{acac})_3$ respectivement sous Ar-20% O_2

III. 3. c. Analyse thermogravimétrie de $\text{Ce}(\text{acac})_3$ sous Ar - 5% H_2 :

Sur la figure III. 7 on donne le spectre de l'analyse thermogravimétrie (ATG) (en bleu) ainsi que (Heat flow) Flux de chaleur (en rouge) en fonction de la température pour le composé $\text{Ce}(\text{acac})_3$ sous atmosphère Ar -5% H_2 . On constate que l'écart de la perte de masse entre la valeur théorique et calculée est respectivement de l'ordre 10%. Il a une décomposition moins franche que celle de l'éthylhexanoate mais cristallise vers 600°C à environ la même température en formant l'oxyde. Il est remarquable que le composé métal-organique donne un oxyde, même à très basse pression d'oxygène. Ceci est intimement lié au caractère chélate des trois ligands où l'oxygène est fortement lié au métal. le précurseur $\text{Ce}(\text{EH})_3$ sec donne lieu à une transformation quantitative en oxyde CeO_2 (pas d'écart notable avec la perte calculée selon la formule chimique transformation en oxyde va être difficile. Ce raisonnement n'est pas correct car il oublie le rôle de la conformation de la chaîne carbonée dont la constitution influe fortement sur sa dégradation puis à sa transformation en oxyde. Ainsi la chaîne longue e l'Ethylhexanoate se coupe vraisemblablement au niveau de l'oxygène alors que les deux autres molécules ont des transformations thermiques probablement beaucoup plus complexes et laissent des résidus carbonés jusqu'à haute température. Soulignons ici que nos expériences sont exemptes d'oxygène dont des traces pourraient fortement modifier ce schéma, ce qui est généralement le cas sous Ar pur.) dès 500°C. On pourrait penser à première vue que plus la molécule contient de carbone dans son squelette.

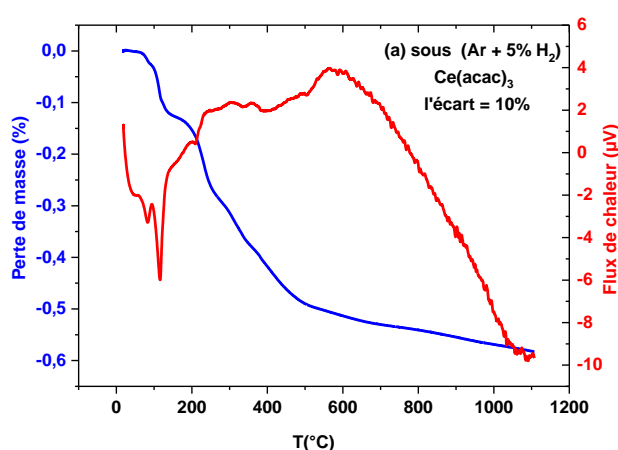


Figure III.7. Analyse thermogravimétrie et analyse thermique différentielle du précurseur $\text{Ce}(\text{acac})_3$ respectivement sous Argon+5% H_2

III. 4. Cérium (propionate)₃ :

Pour le composé Cérium (propionate)₃ nous avons dissout dans Ce(acac)₃ dans l'acide de propionate suivant la réaction chimique suivant

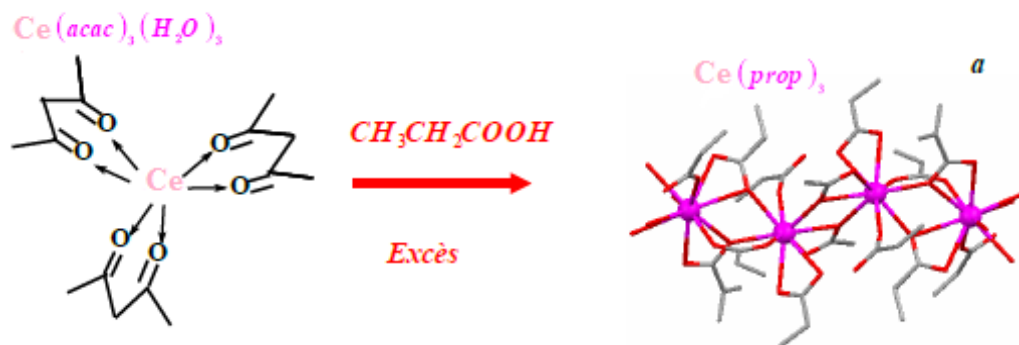


Figure III.8. Réactions de transformation de Ce(prop)₃

III. 4. a. Analyse thermogravimétrie de $\text{Ce}(\text{propionate})_3$ sous Air :

Sur la figure III. 9 on a présente le spectre de l'analyse thermogravimétrie (ATG) (en bleu) ainsi que (Heat flow) Flux de chaleur (en rouge) en fonction de la température pour le composé $\text{Ce}(\text{propionate})_3$ sous atmosphère Air. On remarque que la perte de masse ne dépasse pas le 4% , et que la formation d'oxyde se fait à 380 °C. On pourrait penser à première vue que plus la molécule contient plus de carbone dans son squelette par rapport $\text{Ce}(\text{acac})_3$.

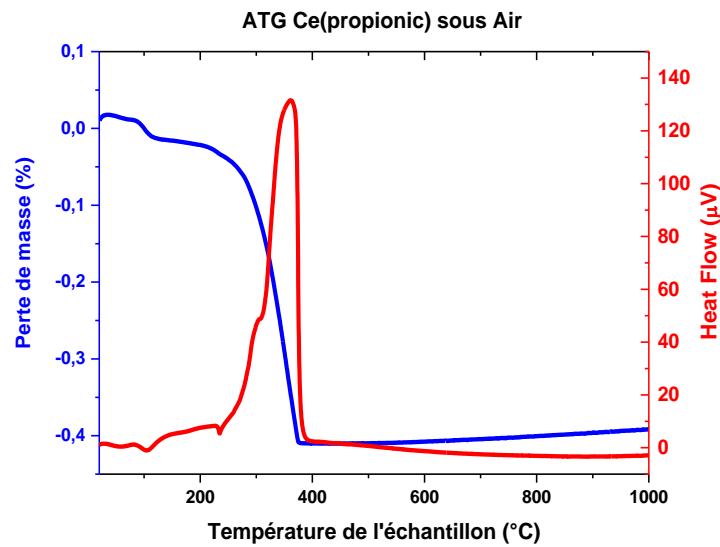


Figure III. 9. Analyse thermogravimétrie et analyse thermique différentielle du précurseur $\text{Ce}(\text{propionate})_3$ respectivement sous Air

III. 4. b. Analyse thermogravimétrie de $\text{Ce}(\text{propionate})_3$ sous $\text{N}_2\text{-3\%H}_2$:

Sur la figure III. 10 on a présente le spectre de l'analyse thermogravimétrie (ATG) (en bleu) ainsi que (Heat flow) Flux de chaleur (en rouge) en fonction de la température pour le composé $\text{Ce}(\text{propionate})_3$ sous atmosphère sous $\text{N}_2 + 3\%\text{H}_2$,On constate que la perte de masse ne dépasse pas le 5%. On constate que lorsque le taux d'oxygène est moins important la température de formation de l'oxyde est plus élevée ici est de l'ordre 550°C .

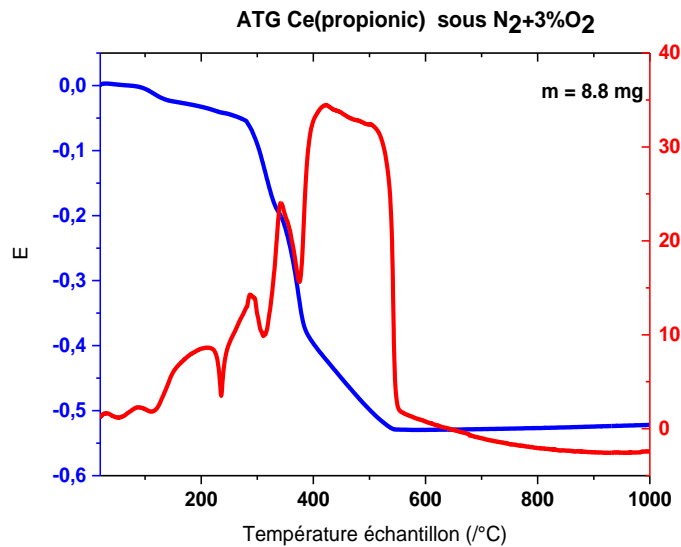


Figure III. 10. Analyse thermogravimétrie et analyse thermique différentielle du précurseur $\text{Ce}(\text{propionate})_3$ respectivement sous $\text{N}_2 + 3\%\text{H}_2$

III. 4. c. Analyse thermogravimétrie de $Ce(\text{proprionate})_3$ sous Argon :

Sur la figure III. 11 on a présente le spectre de l'analyse thermogravimétrie (ATG) (en bleu) ainsi que (Heat flow) Flux de chaleur (en rouge) en fonction de la température pour le compose $Ce(\text{proprionate})_3$ sous atmosphère sous Argon, On constate que la perte de masse ne dépasse pas le 5%. Les mêmes remarques pourront être émises avec un dégagement de chaleur pendant la pyrolyse est prononcée sur la figure III. 10.

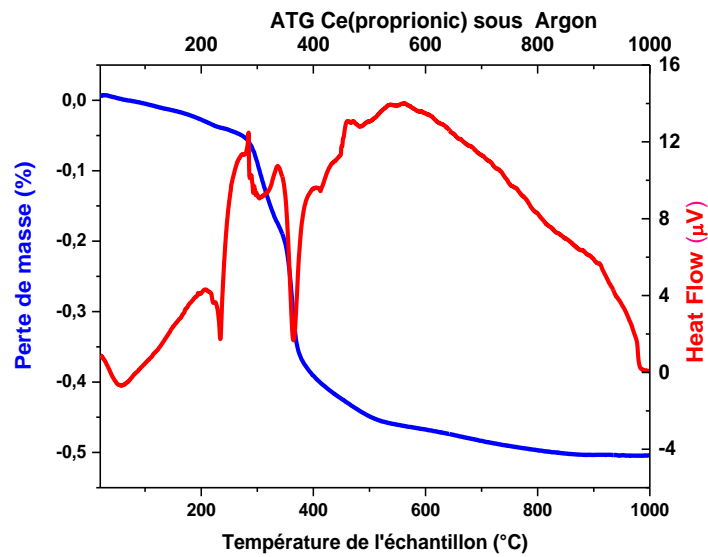


Figure III. 11. Analyse thermogravimétrie et analyse thermique différentielle du précurseur $Ce(\text{proprionate})_3$ respectivement sous Argon

III. 4. d. Analyse thermogravimétrie de $\text{Ce}(\text{propionate})_3$ sous Ar -5% H_2 :

Sur la figure III. 12 on a présente le spectre de l'analyse thermogravimétrie (ATG) (en bleu) ainsi que (Heat flow) Flux de chaleur (en rouge) en fonction de la température pour le composé $\text{Ce}(\text{propionate})_3$ sous atmosphère sous Ar -5% H_2 ,On constate que la perte de masse ne dépasse pas le 6%. Les remarques pourront être faites que précédemment (Figure III. 11).

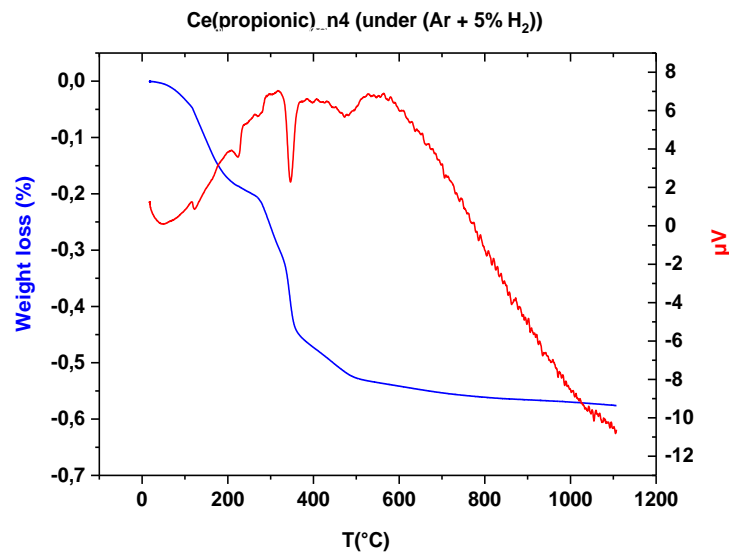


Figure III. 12. Analyse thermogravimétrie et analyse thermique différentielle du précurseur $\text{Ce}(\text{propionate})_3$ respectivement sous Ar-5% H_2

III. 5. Analyse cristallographique des poudres après ATG :

Après chaque analyse thermogravimétrie le produit résiduel pulvérulent a été analysé par diffraction de Rayons X de poudres puis comparé avec le fichier JCPDS de CeO_2 (Joint Committee Powder Diffraction Standard) qui confirme la formation de l'oxyde de cérium (figure III.13)

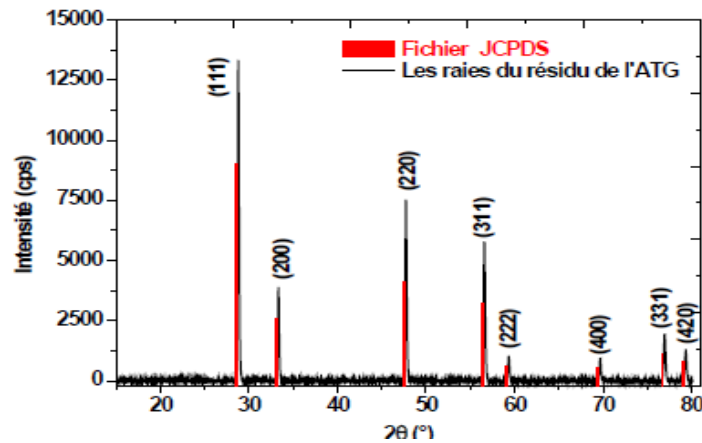


Figure III.13. Diffractogramme du résidu de l'ATG du précurseur $\text{Ce}(\text{EH})_3$ et fichier JCPDS de CeO_2 .

La figure III.13 nous montre que après l'analyse thermogravimétrie $\text{Ce}(\text{EH})_3$ sous argon 5%hydrogene que la cristallisation eu CeO_2 est obtenue avec une bonne cristallite de la poudre aucune résidu amorphe par contre sur la figure III.14 apparait un résidu analogue à la phase CeO_2 et autre résidu où n'a pas pu l'indexé.

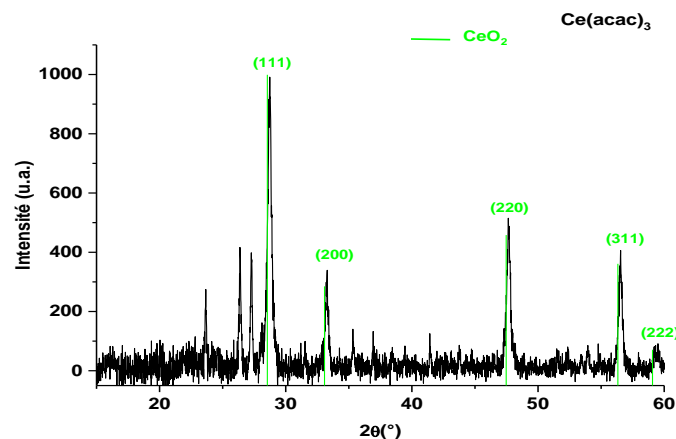


Figure III.14. Diffractogramme du résidu de l'ATG du précurseur $\text{Ce}(\text{acac})_3$ et fichier JCPDS de CeO_2 .

III. 6. Comparaison des ATG des différentes de précurseur à base de cérium :

On a comparé les analyses thermogravimétrie des différentes solutions de précurseur à base de cérium (III) tel que $Ce(acac)_3$, $Ce(prop)_3$ et $Ce(EH)_3$ sous différentes atmosphère. On a remarqué que l'oxygène joue un rôle majeur dans la formation de l'oxyde CeO_2 de plus lorsque le précurseur contient dans son squelette de atome de carbone la température de cristallisation est de $380^\circ C$ ou $500^\circ C$ relativement base par rapport à ATG du précurseur $Ce(EH)_3$ ou l'oxyde CeO_2 et formé à $850^\circ C$. l'analyse des diffractogramme des résidu de l'ATG des précurseur $Ce(EH)_3$ et $Ce(acac)_3$ ont confirmé la formation de l'oxyde de cérium. Mais pour le second précurseur l'oxyde de cérium est mélangé à un autre résidu qu'il n'a pas pu être identifié.

III. 7. Conclusion :

Cette investigation nous a permis de voir l'influence de l'oxygéné sur la perte de masse des composés $Ce(EH)_3$, et $Ce(acac)_3$ et $Ce(propionate)$ en fonction de la température. Cette étude comparative nous a orienté pour cerner la meilleure cristallisation de l'oxyde de cérium sans résidu supplémentaire au cours de la pyrolyse des composés $Ce(EH)_3$, et $Ce(acac)_3$ et $Ce(propionate)$. On a aussi remarque que la pyrolyse du composé $Ce(EH)_3$ sous ,Ar – 5% H_2 se fait à $850^\circ C$ offrant une très bonne cristallisation de CeO_2 . et par contre les deux autres composés $Ce(acac)_3$ et $Ce(propionate)_3$ la formation de CeO_2 se fait respectivement à $380^\circ C$ et $500^\circ C$ où cet oxyde de cérium est mélangé à un autre résidu complexe.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce mémoire de master nous a permis de cerner la technique de l'analyse thermogravimétrie, les deux premiers chapitres ont relaté les dispositifs ainsi que les accessoires régissant les différentes techniques de l'analyse thermique de l'ATG ATD et DSC. Dans le dernier chapitre nous a permis de voir que la méthode d'analyse thermogravimétrie sous différent atmosphère pour la mesure de la perte de la masse. Qui est du à la molécule du solvant utilisé tel que l'acide propionique, l'acide acétique ou des alcools tels que méthanol et acétone. Dans cette étude nous a permis de voir au cours de la pyrolyse de ces composés que le dégagement de chaleur est fonction de l'apport d'oxygène pendant la perte de masse et ça est dû aux propriétés du cérium qu'il s'enflamme et brûle facilement Lorsqu'il est chauffé (présence d'oxygène) C'est un réducteur fort. L'utilisation des atmosphères réductrices nous a permis de cerner la meilleure température de cristallisation de l'oxyde de cérium.

Références

- [1] Paul GLANSDORFF, « *thermique analyse* », *Encyclopædia Universalis* [en ligne], consulté le 21 février 2019. URL : <http://www.universalis.fr/encyclopedie/analyse-thermique/>
- [2] A. P. Rolet et R. Bouaziz, « *analyse thermique, tome I, les changements de phase* », Gautier-Villars (1972).
- [3] H. Laamari « *Étude thermodynamique des matériaux de référence et leurs applications dans les techniques d'analyse thermique et de calorimétrie* » Thèse de magister, université de Batna, 2008
- [4] J Mendham, Ronald C. Denney, J Barnes, Mike Thomas, Collectif « *Analyse chimique quantitative de Vogel* » 2005
- [5] Lucien Elégant, Jean Rouquerol, « *Technique de l'ingénieur* », R.3010. « *Applications des microcalorimètres aux mesures thermiques* » (2001).
- [6] Stéphane Gutierrez, « *Introduction aux méthodes d'analyse thermique* » thèse de doctorat, Professionnel en caractérisation des matériaux LCG/CCM/IMSI/UCES (2004).
- [7] Charles Eyraud, Armand Accary, « *Technique de l'ingénieur* », P.1295. « *Analyse thermique et calorimétrie différentielle* » (2001).
- [8] M. S. Bhatnagar, « *un livre de texte de polymères (chimie et technologie des polymères)* », 1ère édition, S. Chand & Company LTD, Inde, 1984, pp 5 131
- [9] T. Nguyen, E. Zavarin, M. Edward, Barall II, « *analyse thermique des matériaux lignocellulosiques. PartI: matériaux non modifiés* », *Journal de la science Macromoléculaire*, 1981, N ° 20, 5
- [10] Corinne CAMUS « *Etude thermogravimétrique de réactions de décomposition de solides sous irradiations lumineuse* » thèse docteur ingénieur ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE 1985
- [11] Sharma B.K. Goel Publishing House « *Méthodes instrumentales d'analyse* » PG. 234-237
- [12] Gurdeep R. Chatwal, Sham K. Anand, Himalaya Publishing House, 2002. *Méthodes instrumentales d'analyse chimique: méthodes thermiques*, PG. 2,701, 5e éd.
- [13] T. Hatakeyama et F.X. Quinn, Jhon Wiley and Sons publications, 1999. « *Analyse thermique fondamentaux et applications à la science des polymères: thermogravimétrie* », PG. 45-71, 2e éd
- [14] D. A. Skoog et coll., « *principes d'analyse instrumentale, cinquième édition, Harcourt* » Publishers, 2001.

- [15] D. A. Skoog et coll., *principes d'analyse instrumentale, cinquième édition*, Harcourt Publishers, 2001.
- [16] J Mendham, Ronald C. Denney, J Barnes, Mike Thomas, collectif «*analyse chimique quantitative de Vogel*» 2005
- [17] *recueil analytique*, chapitre 5, section 2, http://old.iupac.org/publications/analytical_compendium/Cha05sec2.pdf
- [18] *manuels d'application du leader technologique en matière d'analyse thermique* https://www.lhybride.info/media/files/Conseils_Astuces%20AnalyseThermique.pdf
- [19] A. Guibadj, *réalisation des multicouche pour supraconducteurs à haute température critique par méthode chimique* .Thèse de doctorat 2009

ملخص:

كان الغرض من هذا البحث هو السماح لنا بفهم تأثير الأوكسجين بوضوح على درجة حرارة التبلور لأوكسيد السيريوم أثناء فقدان كتلة ATG من السلانف المختلفة $Ce(EH)_3$ $Ce(acac)_3$ $Ce(propriionate)_3$ سمحت هذه المقارنة برؤية الدور الرئيسي للأوكسجين الذي يلعب دور الانحلال الحراري لهذه المركبات. أظهر تحليل قياس الحرارة الحراري أنه عندما يكون جزيء السلانف في جزيء السلانف مهمًا، تنخفض درجة حرارة التبلور، فهي على التوالي من $380^{\circ}C$ درجة مئوية إلى $500^{\circ}C$ درجة مئوية في $Ce(acac)_3$ و $Ce(propriionate)_3$ و $850^{\circ}C$ درجة مئوية لـ $Ce(EH)_3$.

الكلمات المفتاحية: ATG – ATD - CeO_2 - $Ce(EH)_3$ - $Ce(acac)_3$ - $Ce(propriionate)_3$

Résumé

Le But de cette recherche est nous a permis de bien cerner l'influence de l'oxygène sur la température de cristallisation de l'oxyde de cérium pendant la perte de masse ATG des différents précurseurs $Ce(EH)_3$ $Ce(acac)_3$ $Ce(propriionate)_3$ cette comparaison a permis de voir le rôle majeur l'oxygène que joue la pyrolyse de ces composés. L'analyse thermogravimétrie a montré que lorsque dans la molécule du précurseur le nombre d'atome de carbone est important la température de cristallisation diminue elle est respectivement de $380^{\circ}C$ à $500^{\circ}C$ pour $Ce(acac)_3$ $Ce(propriionate)_3$ et $850^{\circ}C$ pour $Ce(EH)_3$.

Mots clés : ATG – ATD - CeO_2 - $Ce(EH)_3$ - $Ce(acac)_3$ - $Ce(propriionate)_3$

Abstract

The purpose of this research was to allow us to clearly understand the influence of oxygen on the crystallization temperature of cerium oxide during the loss of ATG mass of the various precursors $Ce(EH)_3$ $Ce(acac)_3$ $Ce(propriionate)_3$ this comparison allowed to see the major role of oxygen that plays the pyrolysis of these compounds. Thermogravimetry analysis has shown that when in the molecule of the precursor the number of carbon atoms is important the crystallization temperature decreases, it is respectively from $380^{\circ}C$. to $500^{\circ}C$. for $Ce(acac)_3$ $Ce(propriionate)_3$ and $850^{\circ}C$ for $Ce(EH)_3$.

Key words: ATG – ATD - CeO_2 - $Ce(EH)_3$ - $Ce(acac)_3$ - $Ce(propriionate)_3$