

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



كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
قسم علوم المادة
Département Des Sciences De La Matière

Mémoire de MASTER

Domaine: Sciences de la matière

Filière: Physique

Option: Physique des matériaux - Couches Minces

Par:

Melle. FILAH Meriem

THEME

*Synthèse et caractérisation par thermogravimétrie
des composés $LaGdZr_2O_7$ et $LaCeZr_2O_7$*

Soutenu publiquement devant le jury composé de:

| | | |
|---------------------------------------|--------------|-------------------|
| <i>Melle. Batana Fatima Zohra</i> | <i>M.A.A</i> | <i>Présidente</i> |
| <i>Mr. Taouti Mohamed Benabdallah</i> | <i>M.C.A</i> | <i>Examineur</i> |
| <i>Mr. Guibadj Abdenacer</i> | <i>M.C.A</i> | <i>Rapporteur</i> |

Année Universitaire 2016/2017

DÉDICACE

C'est avec profonde gratitude et sincères mots,
Que je dédie ce modeste travail de fin d'étude
À mes chers parents, Qui m'ont éclairé le chemin
Par leurs conseils judicieux.

J'espère qu'un jour, je pourrai leurs rendre un peu de ce
qu'ils ont

Fait pour moi, que dieu leur prête bonheur et longue vie.

Je dédie aussi ce travail à mes frères,

ma famille, mes amis,

Tous mes professeurs qui m'ont enseignés

Et à tous ceux qui nous sont chers

Remerciement

Tout d'abord, je remercie le Dieu, notre créateur de m'avoir donné la
force,

La volonté et le Courage afin d'accomplir ce travail.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciement et

Ma profonde gratitude à Mr A.guibadj,

De m'avoir encadrés et Pour son suivi et son soutien lors de la
réalisation de ce travail.

Qu'il Trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance, pour les
encouragements,

Les conseils et la confiance qu'il m'a toujours témoignés.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements aux membres du jury, qui
ont accepté d'évaluer

Mon travail de these .Merci à Mlle batana fatima zohra , d'avoir
accepté de présider le jury de cette these. Merci à Mr Taouti Mohamed
Benabdallah d'avoir accepté d'être l'examineur .

Enfin, je garde une place toute particulière mon fiancé et pour toute
ma famille. Je les remercie pour leur amour sincère et leur soutien
sans faille au cours de ces années

« Le monde est un livre et ceux qui ne voyagent pas n'en lisent qu'une page »

Saint Augustin

Liste des figures

| | | |
|-----------------------|--|----|
| Figure I. 1: | Donnant les positions des lanthanides dans le tableau périodique | 06 |
| Figure I. 2: | oxyde de lanthane en poudre | 07 |
| Figure I. 3: | Structure hexagonale des oxydes Ln_2O_3 | 08 |
| Figure I. 4: | Structure fluorite de CeO_2 | 10 |
| Figure I. 5 : | Dioxyde de zirconium | 11 |
| Figure I. 6 : | représentation de l'environnement de l'ion zirconium des phases de la zircon | 12 |
| Figure II.1: | Schéma représente l'appareil de L'ATG | 21 |
| FigureII. 2: | Perte de masse en fonction de température | 22 |
| FigureII.3: | les différents spectres de l'ATG | 23 |
| Figure III.1: | analyse thermogravimétrie de $\text{Ce}(\text{acac})_3$ dilué dans l'acide acétique puis séché. | 30 |
| FigureIII. 2: | Analyse ATG de LZOpionique sec sous argon, issue de deux préparations | 31 |
| Figure III.3: | les différentes étapes de la procédure d'élaboration du sol gel $\text{LaGdZr}(\text{acac})_{10}$ | 32 |
| Figure III. 4: | la courbe de l'Analyse thermogravimétrie de $\text{LaGdZr}(\text{acac})_{10}$ dilué dans l'acide acétique puis séché | 33 |
| Figure III. 5: | les différentes étapes de la procédure d'élaboration du sol gel $\text{LaCeZr}(\text{acac})_{10}$ | 34 |
| Figure III. 6: | analyse thermogravimétrie de La Ce Zr dilué dans l'acide acétique puis séché | 35 |

Liste des tableaux

| | | |
|----------------------|--|-----------|
| Tableau I.1 | principales propriétés physicochimiques | 5 |
| Tableau III.1 | Caractéristique des produits chimique utilisés | 28 |

| | |
|----------------------|----|
| Introduction général | 02 |
|----------------------|----|

Chapitre I : Etat d'art

| | |
|---|----|
| I-1. Introduction | 05 |
| I-2. Les terres rares | 05 |
| I- 3. Séparation des terres rares | 06 |
| I- 4. Etude les composés de terre rare La, Ce, Zr, Gd | 06 |
| I- 4. 1. L'élément lanthane | 06 |
| I- 4. 1.a. La réaction de lanthane avec de l'air | 07 |
| I- 4. 1.b. Réaction du lanthane à l'eau | 07 |
| I- 4. 1. c. L'oxyde de lanthane (III) | 07 |
| I- 4. 1. d. Structure de l'oxyde de lanthane | 07 |
| I- 4. 2. L'élément Cérium | 08 |
| I- 4. 2. a. La réaction du cérium avec de l'air | 08 |
| I- 4. 2. b. Réaction du cérium à l'eau | 09 |
| I- 4. 2. c. Réaction du cérium aux acides | 09 |
| I- 4. 2. d. Oxyde de cérium | 09 |
| I- 4. 2. e. Structure de dioxyde de cérium | 09 |
| I- 4. 3. L'élément Zirconium | 10 |
| I- 4. 3. a. Réaction du zirconium à l'air | 10 |
| I- 4. 3. b. Réaction du zirconium à l'eau | 11 |
| I- 4. 3. c. Réaction du zirconium aux acides | 11 |
| I- 4. 3. d. Dioxyde de zirconium | 11 |
| I- 4. 3. e. Structure de dioxyde de zirconium | 11 |
| I- 4. 4. Gadolinium | 12 |
| I- 4. 4. a. Réaction du gadolinium à l'air | 12 |
| I- 4. 3. b. Réaction du gadolinium avec de l'eau | 12 |
| I- 4. 3. c. Réaction du gadolinium aux acides | 13 |
| I- 5. Procède sol- gel | 13 |
| I- 5. 1. Domain d'Application | 13 |
| I- 6. Conclusion | 14 |
| Référence | 15 |

Chapitre II : Analyse thermogravimétrie

| | |
|---|----|
| II- 1. Introduction | 18 |
| II- 2. L'analyse thermique | 18 |
| II- 3. Les différentes méthodes de l'analyse thermique | 18 |
| II- 3. a. L'analyse thermogravimétrie (ATG) | 18 |
| II- 3. b. L'analyse thermique différentielle (ATD) | 18 |
| II- 3. c. La calorimétrie différentielle programmée (DSC) | 18 |
| II- 3. e. Thermoluminescence (TL) | 19 |
| II- 4. Les matériaux de référence pour les techniques d'analyse thermique | 19 |
| II- 5. L'analyse thermogravimétrique (ATG) | 19 |
| II- 5. a. Quelques applications pour la thermogravimétrie | 20 |
| II- 5. b. Constitution d'un appareil | 20 |
| II- 6. Allure théorique de courbe obtenue par ATG | |
| II- 6. a. courbes TG qui peuvent être observées | 22 |

| | |
|---|----|
| II- 6. b. Interprétation cinétique d'une courbe ATG | 23 |
| II- 7. Couplage de l'analyse thermique | 24 |
| II- 7. a. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie couplées : | 24 |
| Principe – Appareillage | |
| II- 8. Conclusion | 25 |
| Référence | 26 |

Chapitre III : Résultats et discussions

| | |
|--|----|
| III. 1. Introduction | 28 |
| III. 2. Produits chimiques | 28 |
| III. 3. L'analyse thermogravimétrique et thermique différentielle | 28 |
| III. 4. Synthèse le composé à base de Ce (acac)₃ | 29 |
| III. 4. a. Analyse thermogravimétrie du Composé à base de Ce(acac) ₃ | 29 |
| III. 5. Analyse thermogravimétrie du Composé à base de LaZr(acac)₇. | 31 |
| III. 6. synthèse le Composé à base de LaGdZr(acac)₁₀ | 31 |
| III. 6. a. procédure expérimentale | 32 |
| III. 6. b. Analyses thermogravimétrie du composé LaGdZr(acac) ₁₀ | 33 |
| III. 7. Synthèse le Composé à base du composé LaGdZr(acac)₁₀ | 33 |
| III. 7. a. procédure expérimentale | 33 |
| III. 7. b. Analyses thermogravimétrie du composé à base de La Gd Zr | 35 |
| III .8. Conclusion | 35 |
| Référence. | 36 |
| Conclusion générale | 38 |

Introduction générale

Introduction générale

Depuis ces deux décennies un régime très prononcé sur les oxydes des terres rares qui sont utilisés dans ces nombreux domaines de pointe technologies comme les micro-électroniques, les centrales nucléaires, les énergies renouvelables, les supraconducteurs [1]. Dans cette étude nous avons voulu comprendre comment se fait la perte de masse de quelques composés de terres rares sous forme acac (acétylacétonate) dissout dans l'acide acétique aussi que la détermination de la température de cristallisation des composés CeO_2 et LaZrO_7 et $\text{LaGdZr}_2\text{O}_7$ et $\text{LaCeZr}_2\text{O}_7$.

Dans le premier chapitre nous avons représenté l'étude des composés de terre rares par exemple leur réaction à l'eau et la réaction d'oxydation et leurs propriétés physicochimiques. On a terminé ce paragraphe par le procédé de sol-gel et son domaine d'application

Le second chapitre est consacré à l'analyse thermogravimétrique par exemple l'analyse thermique, une analyse des différentes courbes ATG ont été discutées et le dispositif expérimental de l'analyse thermogravimétrique

Dans le dernier chapitre nous avons présenté les différentes courbes de l'analyse thermogravimétrique de quatre composés $\text{Ce}(\text{acac})_2$, $\text{LaZr}(\text{acac})_7$, $\text{LaGdZr}(\text{acac})_{10}$, $\text{LaCeZr}(\text{acac})_{10}$ ou une analyse et discussion sur la perte de masse ont été revues aussi que la détermination de la température de cristallisation des différents oxydes (CeO_2 , LaZrO_7 , LaGdZrO_7 et LaCeZrO_7)

Référence

[1] A.guibadj .réalisation des multicouches pour supraconducteurs a haute température critique par méthode chimique .docteur de l'université haje lakhdar - batna –algerie .

Chapitre I : Etat d'art

I-1. Introduction

Les Terres Rares ont été découvertes à partir de la fin du 18^{ème} siècle, mais les différents éléments de ce groupe ont été découverts et séparés que progressivement au cours du 19^{ème} siècle, le dernier élément qui a été isolé étant le lutétium. En 1907 Leurs utilisations ont été très limités jusqu'au années 1960 comme les pierres à briquet les ferrocérium, puis divers usages technologiques ont commencé à apparaitre dans les années 1970 comme Europium pour les écrans cathodiques des télévisions en couleur, lasers, puis les inventions à base des terres rares se sont diversifiées [1].

I-2. Les terres rares

Les lanthanides forment une série de quinze éléments métalliques de propriétés chimiques très semblables.

| Elément | Numéro atomique | Rayons atomique (pm) | Nbrs Isotopes | Masse volumique (g.cm ⁻³) | Résistivité électrique (μΩ.cm ⁻¹) | Température De fusion (°c) | Température De d'ébullition (°c) |
|---------------|-----------------|----------------------|---------------|---------------------------------------|---|----------------------------|----------------------------------|
| Lanthane La | 57 | 152 | // | 6.180 | 57 | 920 | 3464 |
| Cérium Ce | 58 | 181,8 | 4 | 6.770 | 73 | 798 | 3433 |
| Praséodyme Pr | 59 | 182,4 | 1 | 6.773 | 68 | 931 | 3520 |
| Néodyme Nd | 60 | 181,4 | 7 | 7.007 | 64 | 1021 | 3074 |
| Prométhium Pr | 61 | 183,4 | 0 | 7.264 | // | 1042 | 3000 |
| Samarium Sm | 62 | 180,4 | 7 | 7.520 | 88 | 1074 | 1794 |
| Europium Eu | 63 | 208,4 | 2 | 5.234 | 90 | 822 | 1429 |
| Gadolinium Gd | 64 | 180,4 | 7 | 7.900 | 134 | 1313 | 3273 |
| Terbium Tb | 65 | 177,3 | 1 | 8.229 | 114 | 1365 | 3230 |
| Dysprosium Dy | 66 | 178,1 | 7 | 8.550 | 57 | 1412 | 2567 |
| Holmium Ho | 67 | 176,1 | 1 | 8.795 | 87 | 1474 | 2700 |
| Erbium Er | 68 | 176,1 | 6 | 9.066 | 87 | 1529 | 2868 |
| Thulium Tm | 69 | 175,9 | 1 | 9.321 | 79 | 1545 | 1950 |
| Ytterbium Yb | 70 | 193,3 | 7 | 6.965 | 29 | 819 | 1196 |
| Lutétium Lu | 71 | 173,8 | 2 | 9.840 | 79 | 1663 | 3402 |

Tableau I. 1: principales propriétés physicochimiques [2]

Dans le tableau I-1 nous présentons les quinze lanthanides , On remarque seuls 14 existent dans la nature et que le prométhium n'ayant pas d'isotopes stables. [3]

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|---------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|---|---|----|----|
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | He | | | | | | |
| Li | Be | Terres rares | | | | | | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr | | | | | | |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe | | | | | | |
| Cs | Ba | La-Lu* | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn | | | | | | |
| Fr | Ra | Ac-Lf** | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Rg | | | | | | | | | | | | | |

* Lanthanides

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|

** Actinides

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Ac | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr |
|----|----|----|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|

Figure I. 1: Donnant les positions des lanthanides dans le tableau périodique. [4]

Dans la figure I-1 nous présentons le tableau périodique avec leur numéro atomique

Globalement, les terres rares représentent une famille très homogène et ont des propriétés communes. Certaines sont néanmoins spécifiques. Il convient de distinguer ainsi les terres rares légères et les terres rares lourdes. La chimie de coordination des lanthanides est largement dominée par le degré d'oxydation +3, bien que certains lanthanides puissent exister au degré +2 (Eu) ou +4 (Ce) sous certaines conditions. Les ions lanthanides trivalents (notés de façon générique(Ln⁺³)) présentent une remarquable homogénéité de propriétés chimiques.

I - 3. Séparation des terres rares

La séparation des lanthanides les uns des autres reste encore à l'heure actuelle un problème difficile du point de vue économique malgré l'efficacité des techniques d'échanges d'ions et d'extraction par solvants ; cela tient à la répartition très inégale des différents éléments du groupe dans leurs mélanges naturels, et au fait que quelques-uns d'entre eux seulement trouvent des applications. Certains lanthanides peuvent toutefois être séparés dans de bonnes conditions par des opérations chimiques dites "classiques". Il s'agit, d'une part, des éléments pouvant prendre des valences différentes de 3 et d'autre part de ceux qui sont particulièrement abondants dans les mélanges naturels. Les premiers peuvent être isolés par des méthodes d'oxydation ou de réduction sélective tandis que les seconds peuvent être extraits, du moins partiellement, par les méthodes de fractionnement (précipitation ou cristallisation) [5]

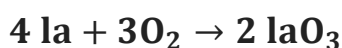
I - 4. Etude les composés de Terre rare La, Ce, Zr, Gd.

I - 4. 1. L'élément lanthane

Le lanthane est un élément chimique métallique doux, ductile, blanc argenté avec le symbole **La** et le numéro atomique **57**, et a été trouvé par le chimiste suédois Carl Gustav Mosander en **1839** comme impureté dans le nitrate de cérium. Il est extrait de ces minéraux par un processus d'une telle complexité que le métal de lanthane pur n'a pas été isolé jusqu'en **1923**. Bien qu'il soit classé comme un élément des terres rares, le lanthane est le **28^{ème}** élément le plus abondant dans la croûte terrestre. Lanthanum a le deuxième point de fusion le plus bas (après le cérium) parmi tous les Lanthanides : **920 °C**. [6]

I- 4. 1. a. La réaction de lanthane avec de l'air

Le métal de Meule lanthane dans l'Air Lentement et ancien brûle de verser Facilement l'oxyde de lanthane (III) **La₂O₃**.



I- 4. 1. b. Réaction du lanthane à l'eau

Le lanthanum en métal blanc argenté réagit lentement avec de l'eau pour former de l'hydroxyde de lanthane(III), **La(OH)₃** et de l'hydrogène gazeux (**H₂**) [7]



I- 4. 1. c. L'oxyde de lanthane (III)

L'oxyde de lanthane est **La₂O₃**, un composé inorganique contenant l'élément de la terre rare lanthane et l'oxygène. Il est utilisé pour développer des matériaux ferroélectriques, en tant que composant de matériaux optiques, et est une matière première pour certains catalyseurs



Figure I.2 : oxyde de lanthane en poudre

I- 4. 1. d. Structure de l'oxyde de lanthane

À basse température, La_2O_3 a une structure en cristal hexagonale. Les atomes de métal La^{+3} sont entourés d'un groupe de coordonnées de 7 atomes d'oxygène, les ions d'oxygène sont d'une forme octaédrique autour de l'atome de métal et il y a un seul ion d'oxygène au-dessus de l'une des faces octaédriques.

D'autre part, à haute température, l'oxyde de lanthane convertit en une structure de cristaux cubiques. L'ion La^{+3} est entouré d'un groupe de 6 coordonnées d'ions O_2 . [8] Comme la plupart des lanthanides, le lanthane a une structure à cristaux hexagonaux à température ambiante. À $310\text{ }^\circ\text{C}$, le lanthane passe à une structure cubique centrée sur le visage, et à $865\text{ }^\circ\text{C}$, il se transforme en structure cubique centrée sur le corps [9]

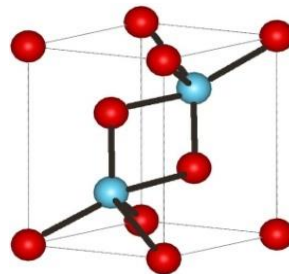


Figure I. 3: Structure hexagonale des oxydes La_2O_3 [10].

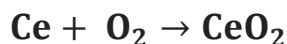
I- 4. 2. L'élément Cérium

Le Cérium est élément chimique le plus abondant des métaux des terres rares, est le deuxième élément de la série des lanthanides avec le symbole **Ce**.

le cérium est de couleur grise, argenté sous forme pure, et aussi doux et ductile que l'étain. Il s'oxyde dans l'air à température ambiante pour former CeO_2 . Le métal réagit lentement avec de l'eau et se dissout rapidement dans des acides dilués, à l'exception de l'acide fluorhydrique (HF) qui conduit à la formation de la couche de fluorure protectrice (CeF_3) à la surface du métal. Sa nature pyrophorique explique l'une de ses applications métallurgiques importantes dans les silex plus légers. Le métal doit être stocké sous vide ou dans une atmosphère inerte [11]

I- 4. 2. a. La réaction du cérium avec de l'air

Le métal de cérium émerge lentement dans l'air et brûle facilement pour former de l'oxyde de cérium (IV).



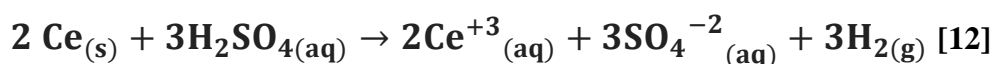
I- 4. 2. b. Réaction du cérium à l'eau

Le cérium métallique blanc argenté, réagit lentement avec de l'eau pour former de l'hydroxyde de cérium, du $\text{Ce}(\text{OH})_3$ et de l'hydrogène gazeux (H_2)



I- 4. 2. c. Réaction du cérium aux acides

Le cérium métallique se dissout facilement dans de l'acide sulfurique dilué pour former des solutions contenant l'ion $\text{Ce}(\text{III})$ aquated incolore ainsi que l'hydrogène gazeux, H_2 . Il est très probable que $\text{Ce}^{+3}(\text{aq})$ existe en grande partie l'ion complexe $[\text{Ce}(\text{OH}_2)_9]^{3+}$



I- 4. 2. d. Oxyde de cérium

L'oxyde de cérium (CeO_{2-x} : $x = 0$ à $0,5$), également connu sous le nom de cérine. Avec le praséodyme et le terbium, le cérium est différent des autres terres rares en ce qu'il forme des composés dans lesquels son état d'oxydation est +4 ; C'est la seule terre rare qui présente un état d'oxydation +4 en solution. Les sels de l'ion Ce^{+4} (sels cériques), qui sont des agents oxydants puissants mais stables, sont utilisés dans la chimie analytique pour déterminer des substances oxydables telles que le fer ferreux (fer à l'état d'oxydation +2). Le cérium dans son état d'oxydation +3 se comporte comme une terre rare typique [13].

L'hydroxyde de cérium est un intermédiaire commun de plusieurs solvothèmes et hydrothermiques [14]

Les méthodes synthétiques actuellement utilisées sont : précipitations, fraisage, synthèse Hydro-thermique, sol-gel, tensioactif assisté et pulvérisation Pyrolyse. [15]

I- 4. 2. e. Structure de dioxyde de cérium

La cérine (CeO_2) est un oxyde binaire qui cristallise avec une structure cubique type fluorite dont le paramètre de maille vaut $a = 5,411 \text{ \AA}$ (groupe d'espace 3 – Fm m) (Figure I. 4). Cette structure peut être décrite comme un empilement cubique faces centrées (cfc) d'ions Ce^{+4}

dans lequel la totalité des sites tétraédriques est occupée par les anions O^{-2} . Une autre description consiste à considérer la structure comme un réseau cubique simple d'ions O^{-2} dans lequel les ions Ce^{+4} occupent un site cubique sur deux, les cubes étant liés entre eux par les arêtes. Chaque maille possède 4 motifs élémentaires. La couleur de la cérine pur est jaune pâle qui est dû probablement au transfert de charge $\text{Ce}^{+4} \rightarrow \text{O}^{-2}$

CeO_2 peut être rendu non stœchiométrique par défaut d'oxygène, lors de traitements thermiques à haute température suivis de trempes ou à plus basse température sous vide ($500^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$) Dans ces structures apparentées aux phases de Magnelli, le sous réseau du cérium est préservé et celui de l'oxygène subit des réarrangements permettant l'élimination de plans d'oxygènes par un mécanisme de cisaillement décrit par Wadsley et Eyring. Ces phases respectent la formulation générale $\text{Ce}_{2n}\text{O}_{2n-2m}$ montrant l'existence d'une valence mixte $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$. Pour des déficits en oxygène plus élevés, la structure devient différente, représentée par Ce_3O_5 et Ce_2O_3 . [16]

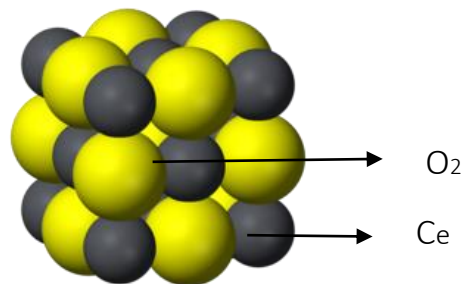


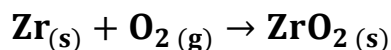
Figure I. 4: Structure fluorite de CeO_2 [17]

I- 4. 3. L'élément Zirconium

Le zirconium est l'élément chimique de numéro atomique 40, de symbole Zr. Il a été découvert par Martin Heinrich Klaproth à Berlin, qui l'a extrait du zircon en 1789 sous forme d'oxyde [18]. Mais ce n'est qu'en 1824, que Jöns Jacob Berzelius l'a isolé sous forme de métal à Stockholm, en Suède. En 1999 est retrouvé en Australie un fin morceau de cristal de zircon de 4,4 milliards d'années d'âge : hormis certains fragments de météorites, c'est le plus vieil objet terrestre connu [19].

I- 4. 3. a. Réaction du zirconium à l'air

Le métal de zirconium est recouvert d'une couche d'oxyde qui le rend habituellement inactif. Cependant, le zirconium brûle dans l'air s'il est provoqué pour former l'oxyde de dioxyde de zirconium (IV).



I- 4. 3. b. Réaction du zirconium à l'eau

Le zirconium ne réagit pas avec l'eau dans des conditions normales

I - 4. 3. c. Réaction du zirconium aux acides

Le métal de zirconium est recouvert d'une couche d'oxyde qui le rend habituellement inactif. La plupart des acides minéraux froids ont peu d'effet. Le zirconium se dissout dans l'acide fluorhydrique, le HF, probablement pour former des complexes fluoro [20]

I- 4. 3. d. Dioxyde de zirconium

Le dioxyde de zirconium ou oxyde de zirconium(IV), couramment appelée zircone, est un composé inorganique du zirconium de formule ZrO_2



Figure I. 5 : Dioxyde de zirconium

I - 4. 3. e. Structure de dioxyde de zirconium

La zircone existe à pression atmosphérique sous trois variétés polymorphiques, les phases monocliniques, tétragonale et cubique. La forme naturelle de la zircone stable à faible température est cristallisée dans le système monoclinique. A 1170°C est se transforme en phase tétragonale et devient cubique à partir de 2370°C .cette dernière forme est stable jusqu'à sa température de fusion qui est de 2680°C .la phase cubique est de type fluorine (groupe d'espace **fm3m**)et présente un ion + au centre d'un cube parfait de huit anions oxyde, que l'on peut

considérer comme la somme de deux tétraèdres régulières identiques . la structure de la variété quadratique (groupe d'espace **p42/nmc**) dérive de celle de la phase cubique et est obtenue par une distorsion du réseau de la fluorine, l'atome de zirconium est toujours en coordinence 8 mais le cube anionique est cette fois déformé. Enfin, la structure de la variété monoclinique correspond également à une déformation de la structure fluorine et admet le groupe d'espace **p21/c** cette fois, l'atome de zirconium prend une coordinence de 7.une représentation schématique de ces différentes structures est donnée en **Figure I. 6 [21]**

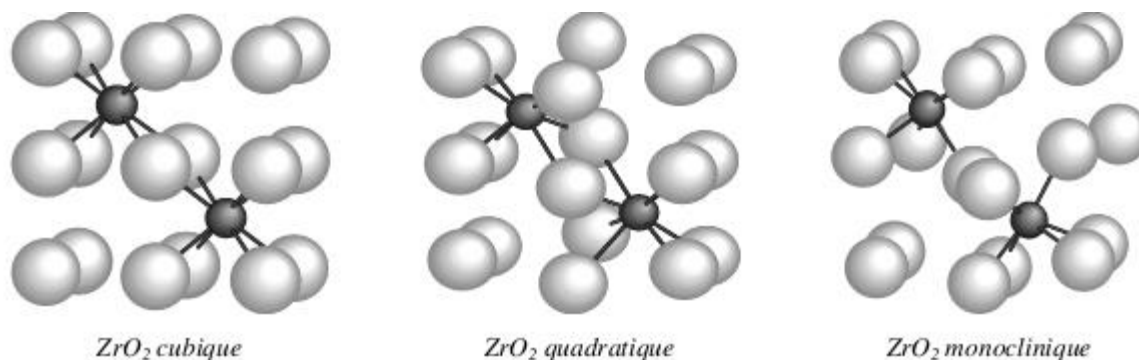


Figure I. 6 : représentation de l'environnement de l'ion zirconium des phases de la zircon

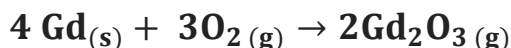
I- 4. 4. Gadolinium

Le gadolinium est l'élément chimique , de symbole Gd. Il fait partie du groupe des lanthanides.

Le gadolinium est un métal faisant partie des terres rares. Il est gris argent, malléable et ductile à la température ambiante. Il cristallise sous forme hexagonale à température ambiante, mais possède une autre forme allotropique connue sous le nom de forme bêta, de structure cubique centrée au-dessus de 1 508 K.

I- 4. 4. a. Réaction du gadolinium à l'air

Le gadolinium métallique se calme lentement dans l'air et brûle facilement pour former de l'oxyde de gadolinium (III).



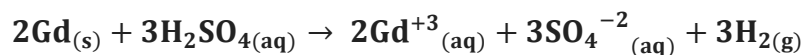
I - 4. 3. b. Réaction du gadolinium avec de l'eau

Le gadolinium métallique blanc argenté, réagit lentement avec de l'eau pour former de l'hydroxyde de gadolinium, Gd (OH) ₃ et de l'hydrogène gazeux (H₂)



I - 4. 3. c. Réaction du gadolinium aux acides

Le gadolinium métal se dissout facilement dans de l'acide sulfurique dilué pour former des solutions contenant l'ion incalculé Gd (III) avec de l'hydrogène gazeux, H₂. Il est fort probable que Gd⁺³(aq) existe en grande partie l'ion complexe



I - 5. Procède sol- gel

La première découverte du procédé sol gel a été l'objet d'une publication en 1846 par J.J Ebelman [22]. Il existe deux voies principales de synthèse sol-gel [23-24] qui sont la déstabilisation d'une solution colloïdale ou la polymérisation d'espèces moléculaires, c'est essentiellement la seconde voie qui est mise en œuvre. Elle consiste à préparer une solution, nommée « sol », qui contient en général un alkoxide, ou R est un groupement alkyl. A partir de « sol », il y a formation du « gel » grâce des réactions d'hydrolyse et de polymérisation. à ce stade, il est important de contrôler la cinétique de ces réactions afin que le gel ne se forme pas trop rapidement. En effet, une gélification trop rapide conduirait à un gel inhomogène. Dans certains cas, il est donc nécessaire d'ajouter des modificateurs qui vont permettre de contrôler la cinétique des réactions .parmi les plus utilisés, on peut citer l'acide acétique ou l'acétyle acétone. le control cinétique est également réalisé en contrôlant la températures. En effet, une activation thermique variant entre 50°C -80°C est souvent utilisée.

Après la gélification, le gel est séché pour obtenir un xérogel. Cette étape est effectuée pour des températures comprises entre 80 et 200°C environ. la durée du séchage est généralement de quelques heure, voire de quelques dizaines d'heures. Ces temps de séchage dépendent fortement de la nature du gel formé. Le xérogel est finalement pyrolysé à haute température (entre 500 et 1250°C) pendent quelques heures afin d'obtenir la poudre .les tailles des cristallites de cette poudre peuvent être contrôlées a travers les différents paramètres de la synthèse. Ces tailles vont de quelques nanomètres à quelques micromètres

I- 5. 1. Domain d'Application

De nos jours le procédé sol-gel est largement utilisé dans le traitement des céramiques, les nouveaux verres, les fibres, les abrasifs, et aussi dans le domaine des couches antireflet ou absorbantes, des couches pour filtre optiques, semi-conductrices ou simplement protectrices,.... [25]

I - 6. Conclusion

Dans ce premier chapitre qui est consacré à l'état d'art sur les lanthanides nous avons relaté les propriétés des ces différentes composées des terres rares aussi que leurs propriétés structures. par la suite Nous avons présenté les différents oxydes des terres rares.

Référence

- [1] Bru K., Christmann P., Labbe J.F, Lefebvre G, Panorama Mondial 2014 Du Marche Des Terres Rares,Rapport Public. (2015), Brgm/Rp-65330-Fr. 194 P., 58 Fig., 32 Tab.
- [2] Par N.N.Greenwood Et A.Eamshaw Editeur Pergamon Press,Chemistry Of The Eléments , November 1997, **Page Count:** 1600.
- [3] https://www.scei-concours.fr/Tipe/Tipe_2002/Sujets_2002/Chimie_2002.Pdf
- [4] Tableau Périodique
- [5] https://www.scei-concours.fr/Tipe/Tipe_2002/Sujets_2002/Chimie_2002.Pdf
- [6] Krishnamurthy, Nagaiyar And Gupta, Chiranjib Kumar ,Extractive Metallurgy Of Rare Earths, Crc Press, (2004) , Isbn 0-415-33340-7.
- [7] www.webelements.com/Lanthanum/Chemistry.html
- [8] Wyckoff, R. W.G.,Crystal Structures : Inorganic Compounds Rxn, Rnm₂, Rnm₃. New York : Interscience Publishers, The Editors Of Encyclopædia Britannica, (1963).
- [9] Krishnamurthy, Nagaiyar And Gupta, Chiranjib Kumar ,Extractive Metallurgy Of Rare Earths, Crc Press, Isbn 0-415-33340-7 , (2004) .
- [10] Figure De Structure
- [11] Karl A.Gschneidner.Jr.Erik Gregersen, Cechemical Element The Most Abundant Of The Rare Earth Metales.Oct 02.2012.
- [12] <https://www.webelements.com/Cerium/Chemistry.html>
- [13] Richard Pallardy,Cechemical Elment The Most Abundant Of The Rare Earth Métal Apr16.2009.
- [14] Patnaik P., Handbook Of Inorganic Chemicals. Mcgraw-Hill : New York, 2003 ; P Xv, 1086, 1 P.
- [15] Tang C. C., Bando Y., Liu B. D., Golberg D., Cerium Oxide Nanotubes Prepared From Cerium Hydroxide Nanotubes. Adv Mater 2005, 17 (24), 3005-3009.
- [16] Abdenacer Guibadj, Realisation De Multicouches Pour Supraconducteur A Haute Temperature Critique Par Methode Chimique , These De Doctorat En Physique Applique ,2009.
- [17] Figure De Structure
- [18] H.H. Uhlig, Chemical And Engineering News, (1949) 27 Cefracor. Materiaux Metalliques, Phenomenes De Corrosion. Cefracor (2003) 33-51.
- [19] The Editors Of Encyclopedia Britannica ,Apr 12.2007.
- [20] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Zirconium>
- [21] <http://www.webelements.com/Zirconium/Chemistry.html>

- [22] Alexander Gaudon. Matériaux Composites Nanostructures Par Séparation De Phases Dans Le Système Silice –Zircone .Docteur De L'université De Limoges En Science Des Matériaux Céramique .Thèse N° 67-2005p 19
- [23] A.guibadj .réalisation des multicouches pour supraconducteurs a haute température critique par méthode chimique .docteur de l'université haje lakhdar - batna –algerie .
- [24] C.Viazzi, A.Debini, J.Zoppas Ferreira, J.P.Bonino Et F.Ansart. Synthesis Of Ytria Stabilized Zirconia Y Sol-Gel Route :Influence Of Experimental Parametrers And Large Scale Production .Solid State Science
- [25] J.Livage ,F.Babonneau ,M.Chatry Et L.Coury Sol-Gel Syntheses And Nmr Characterization Of Céramiques .Ceramics International,23,(1997).13-18

Chapitre II :

Analyse

thermogravimétrie

II- 1. Introduction

L'analyse thermogravimétrie nous permet d'étudier et analyses comment a partir un sol-gel on peut à la formation d'oxyde du terres rare cette analyse nous a permis de voir la décomposition et la température de cristallisation des différents oxyde de terre rares

II- 2. L'analyse thermique

L'analyse thermique est une technique par laquelle une propriété physique d'un matériau est mesurée en fonction de la température tandis que le matériau est soumis à un programme de température contrôlée [1]

II- 3. Les différentes méthodes de l'analyse thermique

Dans l'analyse thermique il y a plusieurs méthodes effectuées par des dispositifs spécifiques :

II- 3. a. L'analyse thermogravimétrie (ATG)

C'est une technique dans laquelle une propriété physique d'un matériau est mesurée en fonction de la température tandis que le matériau est soumis à un programme de température contrôlée.

II- 3. b. L'analyse thermique différentielle (ATD)

C'est une technique dans laquelle la différence de température entre l'échantillon et la référence est mesurée en fonction du temps ou de la température lorsque la température de cet ensemble est programmée dans une atmosphère contrôlée. Cette technique a été imaginée par **Roberts-Austen** en 1899 [2].

II- 3. c. La calorimétrie différentielle programmée (DSC)

C'est une technique dans laquelle le flux de chaleur (puissance thermique) de l'échantillon et la référence est mesuré en fonction du temps ou de la température lorsque la température de cet ensemble est programmée dans une atmosphère contrôlée. En pratique, on mesure la différence de flux de chaleur entre un creuset contenant l'échantillon et un creuset de référence.

II- 3. e. Thermoluminescence (TL)

La Thermoluminescence (TL) correspond à l'émission de lumière (luminescence) provoquée par un apport d'énergie sous forme thermique. L'intensité de cette luminescence est proportionnelle à l'énergie absorbée par le cristal et dépend donc de la dose d'irradiation accumulée au cours du temps. [3,4].

II- 4. Analyse thermique - matériaux de référence.

Comme toute technique d'analyse, les techniques d'analyse thermique et de calorimétrie nécessitent l'utilisation des matériaux de référence pour l'étalonnage des capteurs.

Ces étalonnages sont des différents types selon les techniques :

- **ATD/DSC** : étalonnage en température et en énergie.
- **TGA** : étalonnage en température et en variation de masse.
- **TMA/Dilatometre**: étalonnage en température et en variation de longueur.

Pour qu'un matériau puisse être considéré comme matériau de référence, différentes conditions doivent être respectées :

- ❖ Etre aisément disponible à l'état pur
- ❖ Etre stable
- ❖ Ne pas être volatil
- ❖ Avoir une forme adaptable à l'expérience
- ❖ Ne pas être corrosif ou agressif physiologiquement
- ❖ Ne pas réagir avec le creuset expérimental

II- 5. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une analyse thermique populaire. Il s'agit d'une technique par laquelle la variation de masse peut être une perte de masse (émission de vapeurs) ou gain de masse (fixation de gaz), mesurée en fonction de la température tandis que le matériau est soumis à un programme de température contrôlée. On obtient alors une courbe de la masse en fonction de la température qui se présente sous forme de paliers. A chaque saut, on sait qu'il y a eu transformation de l'échantillon.

La thermogravimétrie permet, ainsi, d'obtenir une quantification de la perte d'éléments constituant les matériaux (polymères, huiles, plastifiants...) et de surveiller leurs stabilités thermiques [5-6].

Il y a trois modes possibles :

- **Mode isotherme**: la mesure se fait à température constante
- **Mode quasi-isotherme**: l'échantillon est chauffé seulement quand sa masse n'est pas variée. Lorsque la masse change la température est maintenue constante.
- **Mode dynamique** (le plus utilisé): l'échantillon est chauffé dans un environnement contrôlé (sous vide, gaz neutre, etc.). La montée en température est réglée de sorte à chauffer l'échantillon progressivement, de préférence d'une manière linéaire.

II- 5. a. Quelques applications pour la thermogravimétrie

On distingue différents types d'applications :

- **La catalyse**: préparation des catalyseurs, mesure de leur surface spécifique, changement de phase, tracé des isothermes d'adsorption de différents gaz ou vapeurs et calcul des chaleurs ésothériques correspondantes ·
- **La chimie**: décomposition thermique ou par réaction solide-solide, gaz-solide ·
- **La mesure des surfaces spécifiques des poudres**: adsorption des gaz, détermination du taux d'humidité, vitesse d'évaporation, de vaporisation, de séchage
- **Les métaux et alliages**: calcination, oxydation, réduction, corrosion [7]

II- 5. b. dispositif expérimental de l'analyse thermogravimétrie

Sur la **figure II. 1** nous présentons un schéma du dispositif ou nous effectués des analyse thermogravimétrie

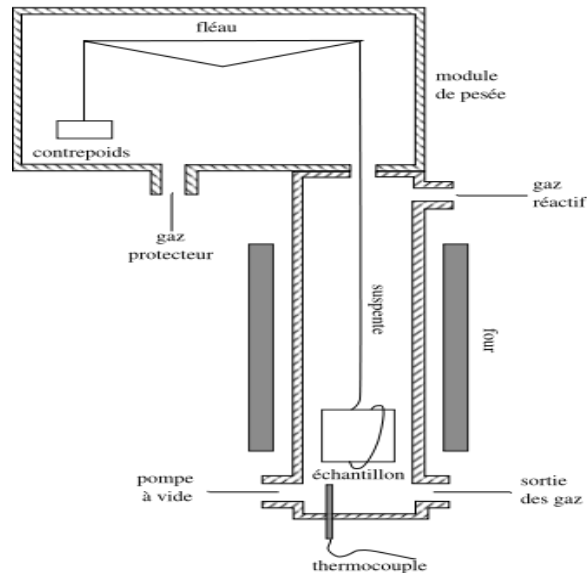


Figure II. 1 : Schéma représente l'appareil de L'ATG

Un appareil se compose typiquement d'une enceinte étanche permettant de maîtriser l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un module de pesée (**microbalance**), d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant de piloter l'ensemble et d'enregistrer les données.

La microbalance est normalement sous atmosphère inerte (par exemple diazote ou argon) ; ce gaz constitue un « couvercle » empêchant le gaz réactif de pénétrer dans l'enceinte du module de pesée, et le gaz doit être moins dense que le gaz réactif. L'appareil dispose d'un système de refroidissement, habituellement à circulation d'eau, afin de limiter les parties chaudes.

Selon les modèles, l'appareil peut être plus ou moins automatisé (commandes de la pompe à vide et ouverture et fermeture des gaz manuelles, ou bien commandes automatisées avec électrovannes). Pour accrocher l'échantillon, on utilise typiquement une des solutions suivantes :

- ❖ on l'entoure d'un fil de platine
- ❖ on le perce d'un trou, et on l'accroche à un fil de platine (technique de l'hameçon

- ❖ on le place dans une nacelle, de fil de platine tressé (facilite le flux de gaz) ou d'alumine (plus inerte à haute température), la nacelle étant accrochée à la suspente.

À la place de la suspente, on peut utiliser une « canne ATD » : il s'agit d'un module d'analyse thermo différentielle de petite taille qui remplace la suspente. La canne ATD permet de relever la chaleur de réaction, et la balance mesure la variation de masse. On a alors un appareil mixte ATG-ATD (ou TG-DTA en anglais).

Si l'atmosphère réactive utilisée est corrosive, on peut ajouter une « sur-enceinte », en général en silice, afin de réduire encore le risque de reflux de l'atmosphère réactive dans le module de pesée

La relation proportionnelle qui lie l'intensité du courant à la force d'équilibrage électromagnétique associe la mesure des variations de courant à la mesure des variations de masse.

II- 6. Allure théorique de courbe obtenue par ATG

Dans la figure II – 2 repesèrent la perte de masse en fonction de la température d'un matériau , Nous observons que là où la courbe TG présente un plateau horizontal, L'extremum local de la courbe TG correspond à un point d'inflexion sur la courbe TG, c'est-à-dire là où la masse est perdue avec une vitesse maximale. Cette température T_{max} est aussi une caractéristique de l'échantillon, comme c'est le cas des températures initiales et finales des dégradations sur la courbe TG.

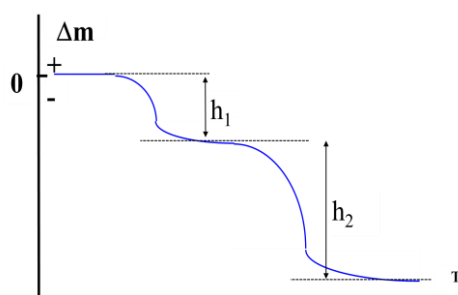


Figure II – 2: Perte de masse en fonction de température

La thermogravimétrie est une méthode quantitative. Les appareils modernes permettent de mesurer des variations de masse d'environ 10^{-6} g. Précision de 0,5 à 0,1 % selon la thermo balance employée.

II- 6. a. courbes TG qui peuvent être observées

La figure II. 3. a et II. 3. b et II. 3. c on représente les familles de courbes TG en fonction de température

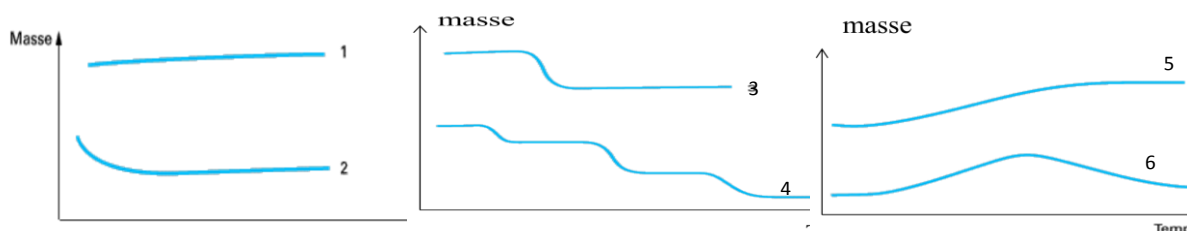


Figure II. 3: les différents spectres de l'ATG.

Sur le graphe **1** on observe aucune décomposition pas de perte de masse sur la gamme de température. Une transformation, une fusion, une polymérisation ou une autre réaction a pu avoir lieu ; il faut utiliser une autre technique pour en savoir plus (couplage DSC, par exemple). Aucun produit volatil ne s'est échappé.

Par contre sur le graphe **2** la perte de masse est rapide, souvent caractéristique d'une évaporation ou d'une déshydratation.

Sur le graphe **3** on observe décomposition de l'échantillon en une seule étape. On peut ainsi définir la limite de stabilité en fonction de la température, et en déduire des paramètres cinétiques tout comme la stœchiométrie de la réaction.

Mais sur le graphe **4** on observe décomposition en plusieurs étapes. Un ensemble de températures de limite de stabilité peut être défini pour chaque étape. Des études stœchiométriques de réaction et ou cinétiques complexes peuvent être réalisées .

Sur le graphe **5** on observe prise de masse liée à la réaction de l'échantillon avec l'atmosphère, exemple typique d'une oxydation d'un métal donnant un composé non volatil.

Par contre sur le graphe **6** l'ensemble de réactions donnant lieu à une prise puis à une perte de masse (par exemple, une réaction d'oxydation, l'oxyde se décomposant à plus haute

II- 6. b. Interprétation cinétique d'une courbe ATG

➤ Equation de vitesse de décomposition :

$$\frac{dm}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) m^n \quad (\text{I})$$

$\frac{dm}{dt}$: la variation de masse en fonction du temps

m : masse de l'échantillon

A : facteur de fréquence

E_a : énergie d'activation

n : ordre de la réaction

➤ En prenant le Ln de l'équation (I) on obtient :

$$\ln\left(\frac{dm}{dt}\right) = \ln A - \frac{E_a}{RT} + n \ln m$$

➤ En réalisant deux enregistrements à vitesse de chauffage constante, sur un échantillon de masse différente on obtient :

$$n \ln m_1 - \ln\left(\frac{dm_1}{dt}\right) = -\ln A + \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

$$n \ln m_2 - \ln\left(\frac{dm_2}{dt}\right) = -\ln A + \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

$$(2) - (1) \rightarrow n = \frac{\ln\left(\frac{dm_2}{dt}\right) - \ln\left(\frac{dm_1}{dt}\right)}{\ln m_2 - \ln m_1}$$

En réalisant différentes mesures à des vitesses de chauffage différentes, on obtient différentes vitesses de perte de masse et plusieurs valeurs de la température pour une perte de masse donnée.

II- 7. Couplage de l'analyse thermique

On peut coupler l'analyse thermique avec d'autres techniques permettant l'analyse des gaz produits lors du chauffage (EGA, Evolved Gas analysis) :

- TG/FT-IR : Analyse des gaz avec un appareil FT-IR
- TG / MS : Analyse des gaz avec un spectromètre de masse
- TG / GC / MS : Analyse de gaz stockés dans des boucles intermédiaires par un GC – MS. [8]

II- 7. a. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie couplées :

L'étude des propriétés d'un matériau nécessite généralement l'analyse d'un phénomène par différentes techniques expérimentales. Il est donc intéressant et parfois indispensable d'utiliser des techniques couplées pour obtenir des informations

complémentaires avec une parfaite identité des conditions opératoires et un gain de temps appréciable.

Les appareils permettent d'obtenir simultanément, les courbes d'**ATD**, **TG**, ainsi que les courbes dérivées **DTG**. Ces dernières donnent le flux de matière mis en jeu : dm/dt

Ces techniques permettent notamment de déterminer les chemins réactionnels, les enthalpies et les vitesses de réaction, d'adsorption/désorption, de changement d'état, etc... [9]

II- 8. Conclusion

En conclusion, l'analyse thermique est une méthode expérimentale couramment utilisée dans nos jours pour l'étude des dégradations thermiques des solides. Elle implique la mesure des changements physiques et chimiques d'un échantillon en fonction de la température. L'appareil comporte comme élément essentiel une thermobalance. Celle-ci est un instrument qui enregistre les changements de la masse pendant des variations programmées de la température. Les courbes TG offrent une première information sur une dégradation étudiée. les courbes DTA offrent des informations sur la reconnaissance d'une substance « finger print » Elles indiquent la nature des transformations (physiques ou chimiques) quand elles sont prises en compte en parallèle des courbes TG et DTG. Finalement, Ces deux techniques sont très bien adaptées aux études cinétiques d'où leur utilisation dans la très grande majorité des recherches scientifiques sur la cinétique des dégradations thermiques des solides.

Référence

- [1] SLOBODIAN P., Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 94 (2), pp. 545-551 (2008)
- [2] A.P.Rolet et R.Bouaziz, "analyse thermique, tome I, les changement de phase", Gautier-Villars (1972)
- [3] F. Daniels, C.A. Boyd and D.F. Saunders, 1953, Thermoluminescence as a research tool, Science, n°117, p. 343-349.
- [4] M. Schvoerer, P. Lamarque et J.F. Rouanet, 1974, Datation absolue par thermoluminescence d'une série d'échantillons d'origine archéologique dont deux fragments de grès brûlés provenant de niveaux magdaléniens V et VI, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris, tome 279, p. 191-194.
- [5] M. Schvoerer, P. Lamarque et J.F. Rouanet, 1974, Datation absolue par thermoluminescence d'une série d'échantillons d'origine archéologique dont deux fragments de grès brûlés provenant de niveaux magdaléniens V et VI, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris, tome 279, p. 191-194.
- [6] S. Gutierrez, Introduction aux méthodes d'analyses thermiques, [http:// www.imsi.usherb.ca/fr/services/ccm/LCG/pdf/analyse_thermique.pdf](http://www.imsi.usherb.ca/fr/services/ccm/LCG/pdf/analyse_thermique.pdf) (2007).]
- [7] Synthesis and characterization of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ nanopowders by citric acid gel method », Z. Wang et al, Ceramics International (2006).
- [8] Stéphane Gutierrez, " Introduction aux méthodes d'analyse thermique"thèse de doctorat, Professionnel en caractérisation des matériaux LCG/CCM/IMSI/UDES (2004).
- [9] Y.DJABALLAH, "Etablissement d'un logiciel de calcul des diagrammes d'équilibre de phases métalliques binaires", thèse de magistère, Batna (1999)

Chapitre III

Résultats et discussions

III. 1. Introduction

Ce dernier chapitre est consacré aux analyse thermogravimétrie des différents précurseurs à bases des terres rares comme le cérium, le lanthane, le zirconium, le gadolinium et puis un mélange à base (LaZr(acac)₇) ; (LaCeZr₂(acac)₁₀) puis (LaGdZr₂(acac)₁₀) et puis Toutes ces analyses thermogravimétrie ont fait l'objet d'une interprétation de la perte de masse en fonction de la température de l'échantillon. Ainsi que la température de cristallisation pour la formation de l'oxyde adéquat.

III. 2. Produits chimiques

Les produits chimiques que nous avons utilisés dans la préparation de nos poudres sont d'une grande pureté et sont présentés dans le **tableau III. 1**

| Produite | Symbole chimique | La masse molaire (g/mol) |
|--|---|---------------------------------|
| Lanthanum (III)acétylacétonate hydrate | La(acac) ₃ , C ₁₅ H ₂₁ LaO ₆ X H ₂ O | 427 |
| Cerium(III) acétylacétonate hydrate | Ce(acac) ₃ , C ₁₅ H ₂₁ CeO ₆ XH ₂ O | 428 |
| Gadolinium(III) acétylacétonate hydrate | Gd(acac) ₃ , C ₁₅ H ₂₁ GdO ₆ XH ₂ O | 445 |
| Zirconium(IV) acétylacétonate no hydrate | Zr(acac) ₄ ,C ₂₀ H ₂₁ O ₈ Zr | 436 |
| Acide acétique | C ₂ H ₄ O ₂ | 60,05 |
| Acide propionique | C ₃ H ₆ O ₂ | 74,07 |

Tableau III.1 : Caractéristique des produits chimique utilisés

III. 3. L'analyse thermogravimétrique et thermique différentielle

Les analyses thermogravimétriques (ATG) et thermique différentielles (ATD) ont été utilisées comme support dans la caractérisation minéralogique des matières et dans l'étude de la cristallinité des échantillons.

Ces deux analyses sont complémentaires. La mesure est faite au cours d'une élévation progressive de la température, à vitesse constante. Dans ces condition, la cinétique des réactions est lente par rapport à la vitesse d'élévation de la température et l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint .Ce phénomène se traduit par une différence entre la température du système et la température de l'échantillon pendant la réaction.

L'analyse thermogravimétrique (**ATG**) consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon soumis à un traitement thermique. à travers l'**ATG**, la perte de masse peut être déterminée entre les températures de début (**T_i**) et de fin de réaction (**T_f**) ce qui donne la masse perdue au cours de la réaction. La détermination des différentes températures peut être faite plus précisément en analysant la courbe thermogravimétrique différentielle qui est la dérivée de la variation de masse par rapport à la température.

Comme la quantité d'eau de constitution et l'énergie de liaison des hydroxyles structuraux et les conditions des diffusions thermiques ou moléculaires varient selon la cristallographie du minéral, chaque groupe « **perte de masse /température de transformation** » est une caractéristique individuelle du minéral. Cette propriété permet principalement, dans quelques conditions, de réaliser la détermination qualitative et quantitative d'un échantillon s'il est mono-minéral. En revanche lorsque l'échantillon est poly-minéral, les températures de transformation caractéristique de chaque minéral peuvent se superposer. Pour un minéral donné, la température caractéristique d'une transformation peut varier selon le degré de cristallinité, la taille des particules et le pourcentage de dilution dans l'échantillon. [1]

Dans ce travail, on a déterminé la température de cristallisation et la masse perdue de chaque échantillon.

III. 4. Synthèse du composé à base de Ce (acac)₃.

Afin d'étudier l'effet de l'acide acétique sur la décomposition des différents acétylacétones (MeCOCH₂COMe) avec Me = Ce, La, Zr, Gd). Le composé Ce (acac)₃ de masse 2.36g est dilué dans 10 ml d'acide acétique en chauffant à 60°C sous agitation magnétique pendant quelques minutes jusqu'à l'obtention d'un gel de couleur orange clair.

III. 4. a. Analyse thermogravimétrique du Composé à base de Ce(acac)₃

Après avoir séché le gel à base Ce (acac)₃, on a effectué une analyse thermogravimétrique qui est représentée sur la **figure III.1**

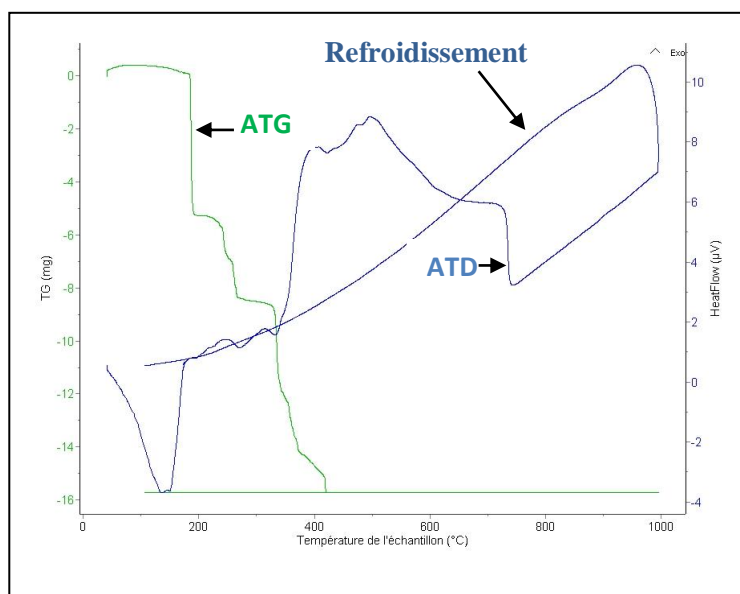


Figure III.1: analyse thermogravimétrie de $\text{Ce}(\text{acac})_3$ dilué dans l'acide acétique puis séché.

Sur la **figure III.1**, on donne les courbes d'analyse thermogravimétrie et de l'analyse thermique différentielle du précurseur $\text{Ce}(\text{acac})_3$ après mise en solution puis séchage. Sur la **figure III.1** nous avons représenté les analyses thermogravimétriques (ATG) (en vert) et thermique différentielle (ATD) (en bleu) de la pyrolyse est faite sous atmosphère argon. On constate deux petits pics d'absorption de chaleur à 280°C puis 350°C et un dégagement de chaleur noyé dans la ligne de base à 420°C et 540°C correspondant respectivement à la thermolyse de la partie organique et à la formation de l'oxyde de cérium CeO_2 .

Les analyses thermogravimétriques ATG ont montré la perte de poids de 15.8% correspondant à la perte d'eau ($\text{Ce}(\text{acac})_3$ est hydrate) et des gaz inconnus

III. 5. Analyse thermogravimétrie du Composé à base de $\text{LaZr}(\text{acac})_7$.

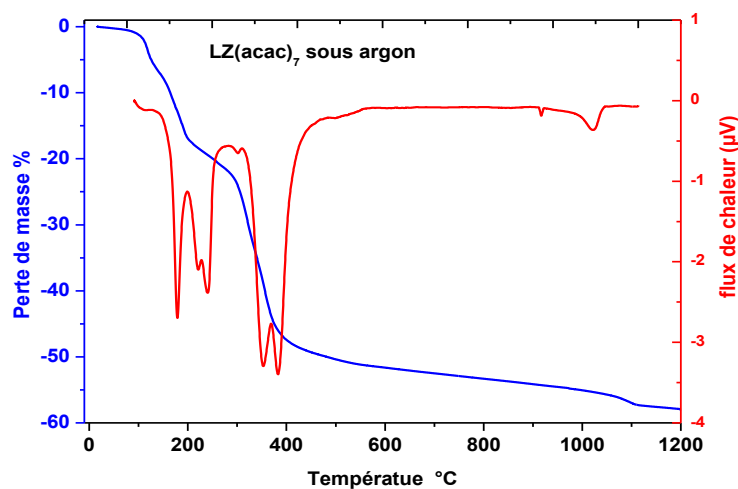


Figure III. 2: Analyse ATG de LZO propionique sec sous argon, issue de deux préparations.

Nous présentons la courbe de l'analyse thermogravimétrie de LZO propionique, où constatons que la perte de masse est $1,6 \text{ H}_2\text{O}$ lié au composé $\text{La}(\text{prop})_3$ puisque le deuxième $\text{Zr}(\text{prop})_4$ n'est pas hydraté. Cette étude est confirmée par S.Morlens [7] qui avait obtenu un produit, dont la décomposition thermique est montrée dans la partie droite de la figure dans lequel ATD ne fait apparaître qu'une décomposition, suggérant l'existence d'un composé mixte. Ceci met en avant la sensibilité de la structure du précurseur aux détails de la préparation et soulève la question de l'existence de propionate mixte de LaZr qui devrait permettre une synthèse de LZO dans les meilleures conditions. Selon le mode de préparation la perte de masse enregistrée présente une différence de 2,7 à 7,6 % par rapport à celle attendue, témoignant de résidus dont la couleur noire suggère que ce soit du carbone. Des analyses pondérales faites dans les mêmes conditions opératoires (sous flux d' $\text{Ar}-5\%\text{H}_2$ dans un four) confirment la présence de carbone résiduel en quantité importante, jusqu'à 10% en masse, bien que le produit cristallisé soit $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZO), suggérant que le C soit ségrégué et non dans le réseau de LZO. Le C provient de la réduction des espèces gazeuses émises qui déposent du C solide sur et à proximité de l'échantillon.

III. 6. synthèse le Composé à base de $\text{LaGdZr}_2(\text{acac})_{10}$.

Le composé $\text{LaGdZr}(\text{acac})_{10}$ a été synthétisée par la méthode de chimie douce en utilisant lanthanum (III) acétylacétonate hydraté noté $\text{La}(\text{acac})_3$ de masse 1.07 g et zirconium(IV) acétylacétonate noté $\text{Zr}(\text{acac})_4$ de masse 2.17g et gadolinium $\text{Gd}(\text{acac})_3$ de

masse 1.128g est ajoutée 10 ml de acide acétique à température ambiante ,tout en maintenant l'agitation magnétique pendant 20 min on remarque la formation d'un gel de couleur blanche

III. 6. a. procédure expérimentale

Dans la **figure III. 3** nous montrons les différentes étapes de la procédure pour la formation des sol-gel de $\text{LaGeZr}_2(\text{acac})_{10}$ dilué dans l'acide acétique. A la fin produit obtenu est un semi liquide avec une couleur jaune pâle. Afin d'effectue l'analyse thermogravimétrie ce sol-gel a subi un chauffage à 100°C pendant quelque minutes où ce dernier c'est transformé jaune marron foncé

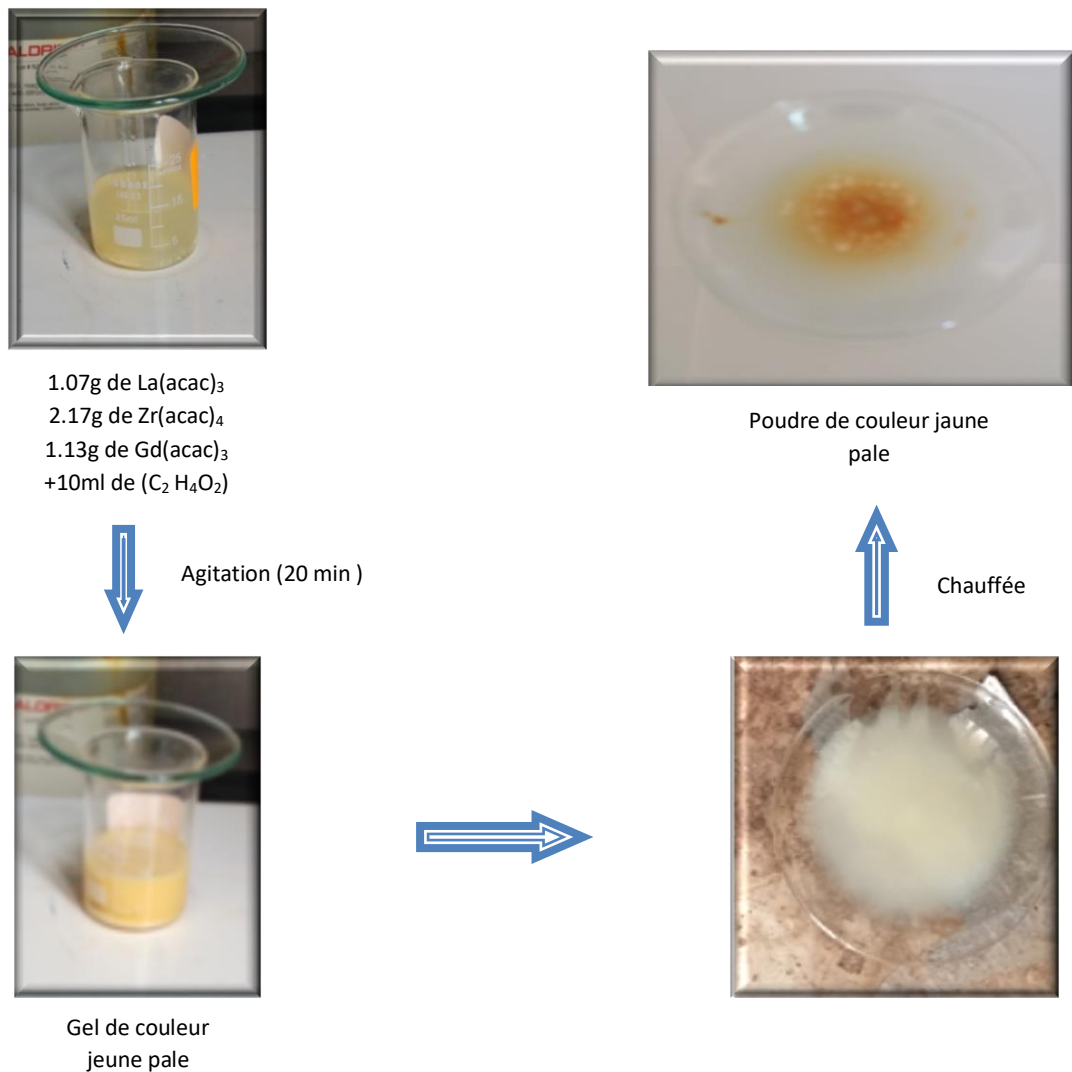


Figure III. 3: les différentes étapes de la procédure d'élaboration du sol gel $\text{LaGdZr}(\text{acac})_{10}$

III. 6. b. Analyses thermogravimétrie du composé $\text{LaGdZr}_2(\text{acac})_{10}$

Après avoir sécher le gel à base de $\text{LaGdZr}_2(\text{acac})_{10}$ dissout dans de l'acide acétique, puis on a effectué une analyse thermogravimétrie qui est représenté sur la figure III.4

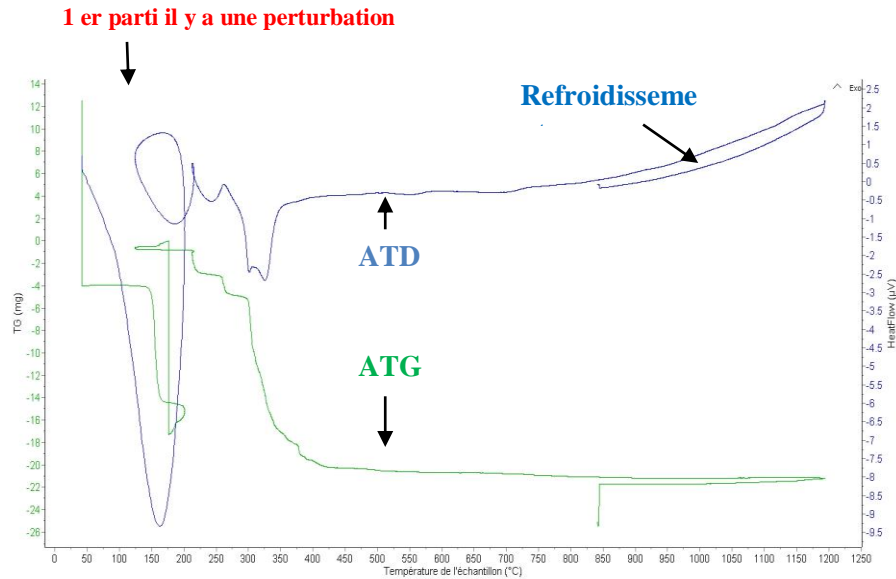


Figure III. 4 : la courbe de l'Analyse thermogravimétrie de $\text{LaGdZr}_2(\text{acac})_{10}$ dilué dans l'acide acétique puis séché.

Dans la **figure III.4** donnant la courbe de l'analyse thermogravimétrie de $\text{LaGdZr}(\text{acac})_{10}$ dilué dans l'acide acétique puis séché on constate que la perte de masse est effective à partir de 200°C puisque la sonde de thermocouple ne détecte pas la température de l'échantillon qu'à partir 150°C. On remarque que l'allure de la perte de masse est conforme aux études présentes avec combustion de la partie organique jusqu'à aboutissement à l'oxyde $\text{LaGdZr}_2\text{O}_7$. ou la température de cristallisation est de l'ordre 950°C

Les pics endothermiques à 300 °C et 325 °C ont été observés

Les analyses thermogravimétriques ATG ont montré la perte de poids de 21% correspondant à la perte d'eau ($\text{La}(\text{acac})_3$ et $\text{Gd}(\text{acac})_3$ est hydrate) et des gaz inconnus

III. 7. Synthèse le Composé à base du composé $\text{LaCeZr}_2(\text{acac})_{10}$

$\text{LaCeZr}_2\text{O}_7$ a été synthétisée par la méthode de chimie douce en utilisant lanthanum(III) acétylacétonate hydraté noté $\text{La}(\text{acac})_3$ de masse 1.067 g et cérium (II) acétylacétonate noté $\text{Ce}(\text{acac})_3$ de masse 1.07g et zirconium(IV) de masse 2.173 g est

ajoutée 20 ml de acide acétique à température ambiante ,tout en maintenant l'agitation magnétique pendant 5 min on remarque la formation d'un gel de couleur rouge brique

III. 7. a. procédure expérimentale

Dans la figure III. 5 nous montrons les différentes étapes de la procédure pour la formation des sol-gel de $\text{LaCeZr}_2(\text{acac})_{10}$ dilué dans l'acide acétique. A la fin produit obtenu est un semi liquide avec une couleur jaune pâle. Afin d'effectue l'analyse thermogravimétrie ce sol-gel a subi un chauffage à 100°C pendant quelque minutes où ce dernier c'est transformé orange

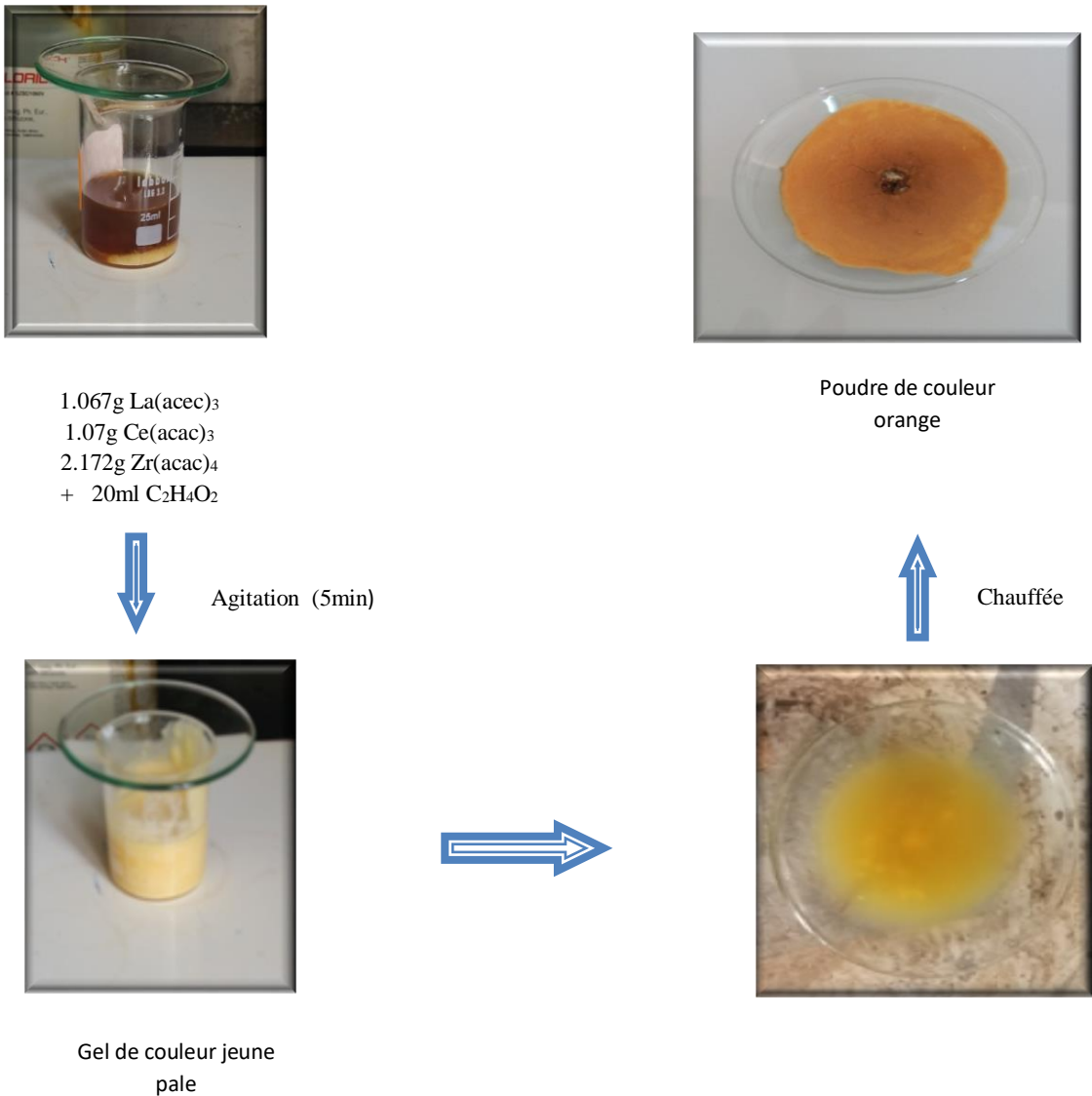


Figure III. 5: les différentes étapes de la procédure d'élaboration du sol gel $\text{LaCeZr}_2(\text{acac})_{10}$

III. 7. b. Analyses thermogravimétrie du composé à base de La Gd Zr

Après avoir sécher le gel à base de La Gd Zr, on effectué une analyse thermogravimétrie qui est représenté sur la figure III.4

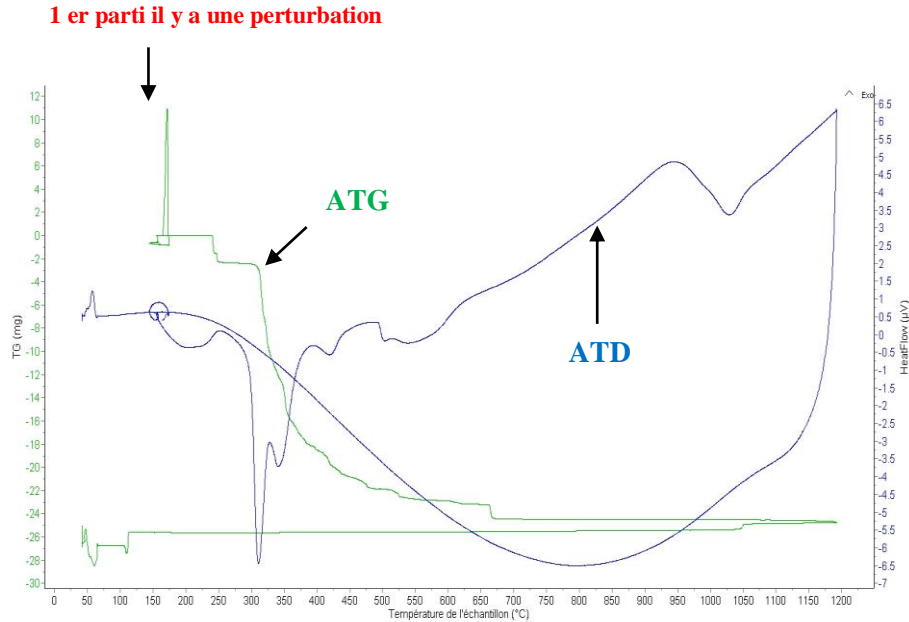


Figure III. 6: analyse thermogravimétrie de **La Ce Zr** dilué dans l'acide acétique puis séché.

Dans la figure **III. 6** représentant la courbe de l'analyse thermogravimétrie on constate que la perte de masse a commencé à 200°C. Pour la raison que le thermocouple de l'ATG ne fonctionne qu'à partir de 150°C et le deuxième pic de la perte de masse à 150°C est dû à un accident ou quelqu'un a heurté le dispositif, on a perturbé la balance de l'ATG, par la suite la perte de masse s'effectue normalement ou on remarque la combustion de la partie organique jusqu'à l'obtention de l'oxyde $\text{LaCeZr}_2\text{O}_7$. En plus, cette analyse nous permet d'obtenir la température de cristallisation de l'oxyde à 1150°C.

On remarque à 310°C et 350°C des pics endothermiques.

III . 8. Conclusion.

Nous avons étudié la perte de masse des composés $\text{Ce}(\text{acac})_3$, $\text{LaZr}_2(\text{acac})_3$, $\text{LaGdZr}_2(\text{acac})_{10}$ et $\text{LaCeZr}_2(\text{acac})_{10}$ en fonction de la température en utilisant le dispositif de l'analyse thermogravimétrie, ou cette dernière nous a renseigné sur la température de cristallisation des différents composés respectivement 850°C, 950°C, 1150°C. Par contre, la sonde du thermocouple de l'ATG ne fonctionne qu'à partir de 150°C, ce qui nous a perturbé de voir la perte de masse de ces composés.

Référence.

[1] Lydia .A , résidus d'exploitation d'argiles dans des applications industrielles et environnementales , Thèse de Doctorat En Géosciences

[2] Abdenacer Guibadj, Realisation De Multicouches Pour Supraconducteur A Haute Température Critique Par Méthode Chimique, Thèse De Doctorat En Physique Applique ,2009

Conclusion générale

Conclusion général

Dans ce travail de master nous avons réaction des précurseurs à base de quatre acétylacétonate : $\text{Ce}(\text{acac})_3$, $\text{La}(\text{acac})_3$, $\text{Gd}(\text{acac})_3$ et $\text{Zr}(\text{acac})_4$ par la méthode de la chimie douce ou ce dernier ont été dissout dans l'acide acétique et $\text{La}(\text{acac})_3$, $\text{Zr}(\text{acac})_4$ dans l'acide propionique. L'analyse thermogravimétrie nous a permis de voir l'allure de la perte de masse des composées $\text{Ce}(\text{acac})_2$, $\text{LaZr}(\text{acac})_7$, $\text{LaGdZr}(\text{acac})_{10}$, $\text{LaCeZr}(\text{acac})_{10}$

Par suit nous avons voulu voir si ces composées sont stœchiométrique pour les oxydes CeO_2 et LaZrO_7 et LaGdZrO_7 et LaCeZrO_7 .

الملخص

يهدف هذا البحث الى : صناعة مختلف مركبات السلانف السير يوم (acac)₃ ولانتانيوم (acac)₃ غادولونيوم (acac)₃ و كذلك عنصر الزر كون (acac)₄ في مذيبات مختلفة مثل حمض الخليك في تركيز ثابت قدره 0.1 مول/ل التي تم تحضيرها بطريقة الكيمياء البسيطة .و دراسة السلوك الحراري (ATG) للمركبات التالية **Ce(acac)₃,LaZr(acac)₃,LaGdZr (acac)₁₀** الذي يتم بدراسة تغير الكتلة بدلالة تغير درجة الحرارة حتى نصل إلى مختلف الأكاسيد التالية :

CeO₂ et LaZrO₇ et LaGdZrO₇ et LaCeZrO₇

درجة الحرارة لتبلور المركبات التي توصلنا إليها :

CeO₇ = 750 ° و LaZrO₇ = 1100 ° و LaGdZrO₇ = 950 ° و LaCeZrO₇ = 1150 °

Résumé

Le but de cette recherche est le synthétisé différents précurseurs de **Ce (acac)₃, La(acac)₃,Gd(acac)₃ et Zr(acac)₄** dans le solvant acide acétique a concentration fixe de 0.1 M/l élaboré par la méthode chimie douce .l'analyse thermogravimétrie des **Ce(acac)₃,LaZr(acac)₃,LaGdZr (acac)₁₀ , LaCeZr (acac)₁₀** nous ont permis de voir l'allure de la perte de masse en fonction de la température et la formation des différentes oxydes **CeO₂ et LaZrO₇ et LaGdZrO₇ et LaCeZrO₇**. La température de cristallisation de **Ce(acac)₃,LaZr(acac)₃,LaGdZr (acac)₁₀ , LaCeZr (acac)₁₀** :

CeO₇ = 750°C ; LaZrO₇=1100°C ; LaGdZrO₇= 950°C ; LaCeZrO₇=1150°C

Abstract

This reserch aims to stady this dissolution of different precursor compound **Ce(acac)₃, LaZr(acac)₃ , LaGdZr (acac)₁₀ LaCeZr (acac)₁₀** in solvent acetic acid at a fixid concentration 0.1 mol/l devloped by the soft chemisty method ,and stady of the thermal behavior (TGA) heat treament gave the existence of the different oxides (**CeO₂ ,LaZrO₇ and LaGdZrO₇ and LaCeZrO₇**)

Temperature to crystallize : CeO₇ = 750°C ; LaZrO₇=1100°C ; LaGdZrO₇= 950°C ; LaCeZrO₇=1150°C

