

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 تليجي الاغواط

UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUAT



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم: علوم المادة

Département : Science de la Matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine: Sciences de la Matière
Filière : Physique
Option : Physique des Matériaux : couche mince

Présenté par

Guerradi Zineb

THEME

Elaboration et caractérisation de la stabilité des solutions de précurseur à base Ce, La et Zr

Soutenu Publiquement devant la commission d'examen composée de:

Mr A. GHERIB

MCA

Président

M^{elle} D. Mouattah

MAA

Examineur

Mr A. Guibadj

MCA

Encadreur

Promotion 2015/2016

Dédicaces

À mon père

Je voudrais dédier ce manuscrit à ma défunte très chère et tendre père, que son âme repose en paix. Que le Tout

- Puissant et le très sachant Allah, ait pitié de son âme et qu'Il nous bénisse tous autant que nous sommes (amine).

À mes familles

Une pensée affectueuse pour mes familles pour m'avoir apporté leur soutien infaillible, constant et pour leurs efforts qui m'ont permis d'arriver jusqu'ici.

Je voudrais tout simplement vous dire, quel que soit l'endroit où vous vous trouvez, vous me manquez.

Je vous aime affectueusement !!!

إهداء

إلى التي رفع الله مقامها و جعل الجنة تحت أقدامها أولى الناس بصحبتني إلى نبع العنان الصافي ذلك القلب الكبير و تلك النعمة الغالية الطاهرة صاحبة الفضل علي التي مهما فعلت و كتبت و كتبتك لن أوهيما حقها الأزلي و لن أرد لها فضلا الأبدى والدي العزيزة حفظها الله وأطال في عمرها.

.إلى روح أبي الطاهرة أحمد أسكنه الله فسيح جنانه اللهم اغفر له و ارحمه برحمتك التي وسعت كل شيء.... اللهم اجعل قبره

روضة من رياض الجنة

إليهما أذعو " :وقل رب ارحمهما كما ربياني صغيرا . "سورة الإسراء، الآية 24.

إلى من شاركوني أفراحي و أحزاني و كانوا لي سنداً في هذه الحياة اخواتي ... زهرة . ربيعة . فاطمة .سمية .فضيلة
واخوتي محمد ، اسماعيل ، نورالدين .

إلى اخوالي و خالاتي رعاهم الله و الى اولادهم حفظهم الله كل باسمه .

إلى العمامي وعمتي وأولادهم ، إلى جميع عائلة قرادي و شعم و بودواية كل باسمه و الى رفيقة دربي نعيمة مذخور

إلى توأم روبي قرادي وهيبة و فاطمة شاتي و ام كلثوم جبور ، امينة ،

إلى أحياء القلب ورفقاء الدرب

كما أخص بالذكر من كان سنداً لي خلال

والى اساتذتي المحترمين كل باسمه (دكتور جمال عبد الناصر قيباج و لشبيب رابع و ابيارودان حكيم)

وإلى كل من يعرفني من بعيد ومن قريب و يكن لي الاحترام والتقدير .

إلى كل هؤلاء أهدي ثمرة جهدي مع أحر معاني الحب و التقدير و رمز الاحتراف بالجميل.

زينب

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire physico-chimie des matériaux à l'université **Amar Telidji** Laghouat.

Avant toute chose gloire à Dieu Allah et je le remercie pour tout et surtout la force et le courage pour terminer mes études jusqu'à l'aboutissement à des connaissances et le savoir de la science.

Je tiens aussi à remercier mes parents qui m'ont poussé à doubler d'effort pendant mon études ainsi toutes les personnes qui m'ont aidé de loin ou de près dans l'aboutissement de mon rêve de la connaissance du savoir et sans lesquelles ces années d'études n'aurait été à la hauteur de mon espérances.

Mon sincère remerciement à mon encadreur **Mr A. Guibadj** qui a bien voulu me proposé ce sujet de mémoire de m'encadrer, de m'orienter dans cette recherche et de m'avoir encouragé le long de mes études.

Je tiens aussi à remercier Mr A. Ghrib d'accepter d'être le président de cette soutenance qui va l'enrichir de ses critiques constructives

Mes vives remerciements à Melle D. Mouthah qui s'est intéressée à ce travailler et qui a bien voulu être un membre de ce jury.

Mes sincères remerciements à Melle K. Toumiat et Melle S. Guenane qui m'ont aidé et soutenue dans la réalisation de ce travail. Ce mémoire est destiné également à tous mes enseignants et les membres de la faculté des sciences ainsi à tous les éléments de la spécialité physique pour l'effort fourni pendant la durée des études.

Enfin, que toutes les personnes qui m'ont aidé d'une manière ou d'une autre au cours de ces cinq années et qui ne sont pas citées dans ces lignes, trouvent ici l'expression de ma plus sincère reconnaissance.

Zineb

Table des matières :

Introduction générale	1
Chapitre I : Histoire des oxydes de lanthane et de cérium et de zirconium	
I.1. Introduction	3
I.2. Oxydes de terres rares	3
I.3. Les composés à base de lanthane	4
I.3.1. Généralités sur l'élément lanthane	4
I.3.2. Propriétés structurales de l'oxyde de lanthane	4
I.4. La thermodynamique du système Cérium-Oxygène	5
I.4. les généralités sur l'élément cérium	5
I.4.1. le dioxyde de cérium	5
I.4.2. les paramètres structuraux	6
I.4.3. Propriétés physiques	6
I.4.4. Propriétés catalytiques	7
I.4.5. Applications	8
I.5. l'histoire du zirconium	8
I.5.1. le zirconium pur	8
I.5.2. le système Zr-O	9
I.5.3 La zircone ou oxyde de zirconium (ZrO ₂)	10
I.6. les différentes méthodes de synthèse	10
I.6.1 La Co-précipitation	11
I.6.2. Le procédé sol-gel	11
I.6.3. pyrolyse	12
I.7. Conclusion	13
Chapitre II : Méthode et Techniques de caractérisation	
II.1. Introduction	17
II.2. Produits chimiques	17
II. 3. Techniques de caractérisation	18
II.3.1. Introduction	18
II.3.2. La diffraction des Rayons X	19
II.3.2.1. Historique	19
II.3.2.2. La production de rayons X	20
II.3.2.3. Préparation des échantillons	22
II.3.2.4. loi de Bragg	23
II.3.2.5. Techniques d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X	23
II.3.2.6. L'appareillage	25
II.4 Spectrométrie infrarouge	25
II.4.1 Définition FT-IR	25
Référence	27
Chapitre III : Résultats et Discussion	
III.1 Introduction	30
III.2. L'élaboration des différents composés	30
III.2.1 L'Oxyde Cérium CeO₂	30
III. 2.2 Comparaison de différents solvants pour les précurseurs de Cérium	31
III.2.3 Analyse par Spectroscopie IR à transformée de Fourier	32
III.2.4. Analyses par diffraction des rayons X	33
III.2.5. L'analyse des diffractogrammes de rayons X de CeO ₂	33
III.3.1 L'Oxyde Lanthane La₂O₃	36
III.3.2. Synthèse d'oxyde de lanthane La ₂ O ₃ (Poudre)	36
III.3.3 Analyse par Spectroscopie IR à transformée de Fourier	37

Table des matières :

III.3.4. Analyses par diffraction des rayons X	38
III.3.5. L'analyse des diffractogramme de rayons X de La_2O_3	38
III.4.1 L'Oxyde Zirconium ZrO_2	39
III.4.1.1 .Préparation du précurseur	39
III.4.1.2 .Montage expérimental	40
III.4.2 Analyse par Spectroscopie IR à transformée de Fourier	41
III.4.3. Analyses par diffraction des rayons X	42
III.5.1 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	43
III.5.1.1. élaboration LZO	43
III.5.2 Analyse par Spectroscopie IR à transformée de Fourier	44
III.5.3. Analyses par diffraction des rayons X	45
III.5.4. L'analyse des diffractogramme de rayons X de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	46
III.6.. Synthèse des nouvelles solutions de précurseurs à base de Lanthane et Zirconium dopé par l'ion Cérium (Ce^{3+}) à différentes teneurs	47
III.6.2. Analyses par diffraction des rayons X	48
III.6.3. L'analyse des diffractogramme de rayons X de $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$	48
Conclusion	49
Conclusion générale	51

Liste des Figures

Numéro	Titre	Page
Figure I.1	Structure cristalline éclatée de La_2O_3	5
Figure I.2	La structure cristalline de type fluorite CeO_2	6
Figure I.3	Diagramme pression-température du zirconium	9
Figure I.4	Diagramme binaire Zr-O	9
Figure I.5	représentation de l'environnement de l'ion zirconium des phases de la zircone.	10
Figure II. 1	Organigramme de synthèse de poudres substituées des La_2O_3 et ZrO_2 et CeO_2	
Figure II.2	La résolution spatiale de l'œil humain au microscope électronique moderne	
Figure II.3	représentation du principe général des méthodes physiques à partir des sondes incidentes et émises reflétant l'influence des interactions avec le matériau	19
Figure II.4	W. Rontgen et son premier cliché radiographie de rayons X qui montre la main de sa femme avec la bague qu'elle porta	20
Figure II. 5	Tube à rayons X	21
Figure II.6	(a) Schéma de niveau d'énergie illustrant les transitions électroniques de sous couches M et L vers la sous-couche K . (b) Spectre émis par l'anticathode représente les intensités des raie K_β et K_α la courbe pointée représente le filtre d'absorption qu'élimine la radiation K_β [5].	21
Figure II.7	porte d'échantillon de DRX sur poudre	22
Figure II.8	les interférences constructives produisent la condition de Bragg	23
Figure II.9	Schéma de détermination des positions angulaire et FWHM	24
Figure II.10	Schéma de principe du diffractomètre	25
Figure II.11	Interprétation mécanique de l'interaction d'une onde électromagnétique avec une liaison polarisée (la fréquence mécanique n'est pas changée par absorption du photon seule son amplitude croît)	26
Figure II.12	JASCO FT-IR 4200	26
Figure III.1	La méthode de préparation de l'oxyde de Cérium	30
Figure III.2	Protocole expérimental de dissolution de $\text{Ce}(\text{acac})_3$ est dans Méthanol	31
Figure III. 3	Spectre FTIR du précurseur $\text{Ce}(\text{acac})_3$ pur, dissout dans acide acétique et méthanol puis séché	32
Figure III. 4	Cycle thermique de recuit du précurseur	33
Figure III.5	Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle du précurseur $\text{Ce}(\text{EH})_2$ respectivement sous argon -5% H (produit brut) et $\text{Ce}(\text{acac})_3$	34
Figure III.6	Diagramme de diffraction des rayons X de dioxyde de cérium après recuit à $T=850^\circ\text{C}$	34
Figure III.6	Diagramme de diffraction des rayons X de dioxyde de cérium synthétisé par deux méthode à $T=850^\circ\text{C}$.	35

Liste des Figures

Figure III.7	Diffractogramme du résidu de l'ATG et fichier JCPDS de CeO ₂	35
Figure III.8	Organigramme de synthèse du système La ₂ O ₃	36
Figure III.9	Protocole expérimental de préparation La ₂ O ₃	37
Figure III.10	Spectre FTIR du précurseur La(acac)₃ pur, dissout dans acide acétique et méthanol puis séché	37
Figure III.11	Diagramme de diffraction des rayons X de dioxyde de Lanthane après recuit à T=850°C	39
Figure III.13	Diagramme de diffraction des rayons X de dioxyde de Lanthane après recuit à T=850°C comparaison entre les deux préparations	39
Figure III.14	la solution de précurseur de Zr dans acide acétique après quater semaine	40
Figure III.15	la solution de précurseur de Zr dans acide acétique +5ml l'eau distillée après un jour.	40
Figure III.16	Organigramme de Préparation du précurseur ZrO₂	41
Figure III. 17	Spectre FTIR du précurseur Zr(acac)₄ pur, dissout dans acide acétique puis séché	42
Figure III.18	Diagramme de diffraction des rayons X de dioxyde de zirconium après recuit à T=650°C	43
Figure III.19	La(acac) ₃ +Zr(acac) ₄ dans acide acétique après quatre semaine	44
Figure III.20	Spectre FTIR du précurseur La₂Zr₂O₇ avant recuit	45
Figure III.21	Diagramme de diffraction des rayons X du LZO après recuit à T=950°C	46
Figure III.23	des solutions de précurseurs de La ₂ Zr ₂ O ₇ dope par Cérium	47
Figure III.24	Diagramme de diffraction des rayons X du LCeZO après recuit à T=950°C	48

Table des tableaux

Numéro	Titre	Page
Tableau I-1	Structures électroniques de Zr , et de la série des lanthanides	4
Tableau I.2–	Données cristallographiques pour les oxydes de cérium	5
Tableau I.2	Paramètres physiques du CeO₂	7
Tableau II.1	Caractéristique des produits chimique utilisés	17
Tableau II.2	Les anticathodes les plus utilisées et leurs longueurs d'onde caractéristiques	22
Tableau III.1	Identification des pics de DRX du support oxyde de zirconium	43

Acronymes et abréviations utilisées

acac	Acétylacétonate $\text{MeCOCH}_2\text{COMe}$
ATG	Analyse Thermogravimétrique
CO ₂	Dioxyde de carbone
LZO	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
M	Métal
MOD	Metal Organic Decomposition
HTc	Haute température critique
Ce(EH) ₃	L'éthylhexanoate de cérium

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

Dans ce travail on voudra voir et étudier la stabilité des solutions de précurseur à base Ce, La, Zr dans l'acide acétique et le méthanol et comparaison respectivement dans du toluène et l'acide propionique. La stabilité de ces solutions de précurseurs dans c'est dans le but de réaliser des couches tampons pour supraconducteurs pour le transport d'énergie en régime continu et à basse température.

Le premier chapitre est consacré à la citation la plupart des articles concernant les composés **Ce**, **La** et **Zr**. Par suite nous avons relatés les différentes Propriétés des composés **CeO₂**, **La₂O₃**, **La₂Zr₂O₇**, **ZrO₂**, comme la thermodynamique du système Cérium-Oxygène les propriétés physique et catalytique ainsi que quelques applications de ces oxydes.

Dans le second chapitre on a développé les méthodes d'élaboration des solutions précurseurs à base de **Ce**, **La** et **Zr** par la chimie douce ainsi que les techniques de caractérisation de ces solutions précurseurs par la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier et la diffraction de rayons X.

Le troisième chapitre a été consacré à l'exploitation des résultats des différents spectres et la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier et l'analyse des différents diffractogrammes de rayons X de ces produits avant après recuit thermique adéquat. Les interprétations ont été suggérées les différentes figures ont été comparées avec les résultats.

CHAPITRE I

Histoire des oxydes de lanthane et de cérium et zirconium

I.1. Introduction

Ce chapitre présente une étude bibliographique sur les différentes propriétés chimiques et physiques des oxydes de lanthane et de cérium. Les différentes phases de l'oxyde de zirconium (III) et leurs Système **Zr-O** seront plus particulièrement détaillées. Un bilan sur Généralités sur les méthodes de synthèse de **CeO₂** et **ZrO₂**, **La₂O₃** ou substitué sera présenté. Les différentes applications des trois oxydes seront aussi développées.

I.2. Oxydes de terres rares

L'histoire de la découverte des terres rares est une des plus longues et des plus compliquées de toutes celles qui concernent les sciences physico-chimiques. Le premier minéral de terre rare Cérite a été trouvé en 1750, mais considéré d'abord comme un composé du tungstène. Il fallut plus de cinquante ans pour que, simultanément, Klaproth et Berzelius mettent en évidence un oxyde encore inconnu, la « cérine. » En 1794, Johan Gadolin avait découvert la première terre rare, dénommée d'abord « ytterbia », puis « yttria ». L'étude de la cérine et de l'yttria montra par la suite qu'en réalité ces substances étaient des mélanges complexes de plusieurs éléments inconnus, mais chimiquement analogues [1].

Les terres rares représentent le groupe des lanthanides (éléments de numéro atomique compris entre **57** et **71**, du lanthane au lutécium, situés tous dans une même ligne du tableau périodique) auquel on ajoute, du fait de propriétés chimiques voisines, l'yttrium (**Y**) et le scandium (**Sc**). Elles sont caractérisées par leur large rayon ionique (Tableau I.1) qui décroît progressivement des terres rares légères vers les terres rares lourdes et par les similitudes de leurs propriétés chimiques. La configuration électronique des lanthanides pourra s'écrire, en désignant par [Xe] celle de xénon : $[Xe] 6s^2 5d^1 4f^n$ où **n** varie de **0** pour le lanthane à **14** pour le lutécium (tableau I.1).

Les oxydes de terre rare sont des matériaux potentiellement utiles pour différentes applications optiques et électroniques telles que les guides d'ondes optiques, les filtres optiques et les condensateurs [2]. Ils sont très réfractaires : leurs points de fusion sont compris entre **2300** et **2500°C** [3]. Ceux des éléments lourds sont supérieurs à ceux des éléments légers.

Elément	Symbole	Numéro atomique	Structure électronique	Degré(s) d'oxydation	Rayon ionique (nm)
Zirconium	Zr	40	[Kr] 4d ² 5s ²	4	0,083 (+4)
...
Lanthane	La	57	[Xe] 4f ⁰ 5d ¹ 6s ²	3	0,123 (+3)
Cérium	Ce	58	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	3-4	0,115 (+3)
Praséodyme	Pr	59	[Xe] 4f ³ 6s ²	3-4	0,114 (+3)
Néodyme	Nd	60	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	3	0,112 (+3)
Prométhium	Pm	61	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	3	
Samarium	Sm	62	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	2-3	0,106 (+3)
Europium	Eu	63	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	2-3	0,106 (+3)
Gadolinium	Gd	64	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	3	0,104 (+3)
Terbium	Tb	65	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	3-4	0,100 (+3)
Dysprosium	Dy	66	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	3	0,099 (+3)
Holmium	Ho	67	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	3	0,098 (+3)
Erbium	Er	68	[Xe] 4f ¹² 6s ²	3	0,096 (+3)
Thulium	Tm	69	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	2-3	0,094 (+3)
Ytterbium	Yb	70	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	2-3	0,093 (+3)
Lutécium	Lu	71	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	3	0,092 (+3)
Hafnium	Hf	72	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	4	0,084 (+4)

Tableau I-1 : structures électroniques de **Zr**, d'**Hf** et de la série des lanthanides [Scarel2006] [Wang1992] [4].

I.3. Les composés à base de lanthane

I.3.1. Généralités sur l'élément lanthane

L'élément de lanthane a donné son nom à la famille des lanthanides : il en est le premier de la série. L'appellation « lanthane » dérive du mot grec " lanthanein", ce qui signifie "cacher". Ce nom a été attribué parce que le lanthane est resté longtemps caché dans l'oxyde de cérium que l'on a considéré dans un premier temps comme étant une substance pure. Le lanthane a été découvert en 1838 par le chimiste minéralogiste suédois Mosander [5].

I.3.2. Propriétés structurales de l'oxyde de lanthane

L'oxyde de lanthane cristallise dans le système hexagonal, avec un groupe d'espace **p3m1** (**N°164**). Il y a une unité formulaire La₂O₃ par maille. Les paramètres de maille sont les suivants [6].

$$a = 387,50 \text{ pm} \quad \text{et} \quad c = 603,12 \text{ pm}$$

L'atome **O(1)** occupe les sites octaédriques (entouré par six atomes **La**), et **O(2)** occupe les sites tétraédriques (entouré par quatre atomes **La**). La présence de deux atomes d'oxygène non équivalents suggère que leurs contributions aux propriétés diélectriques de la matière puissent être différentes. La structure cristalline est représentée sur la figure I.1 [7].

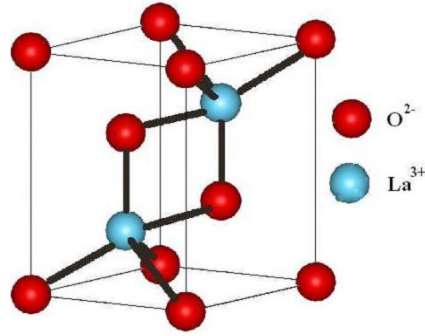


Figure I.1 : Structure cristalline éclatée de La₂O₃./[7]

I.4. La thermodynamique du système Cérium-Oxygène

Généralement le cérium avec la configuration électronique $4f^1 5d^1 6s^2$ peut prendre les deux états d'oxydation +III et +IV, et des oxydes intermédiaires dont la composition dans la gamme CeO₂-Ce₂O₃ peuvent être formés (Tableau I.2). Les données thermodynamiques montrent que le cérium métal est instable en présence d'oxygène et que Ce₂O₃ et CeO₂ sont formés facilement, la stœchiométrie finale est fortement dépende de température et de pression d'oxygène, le cérium réagit avec l'oxygène pour former le sesquioxyde à 10^{-93} atm et 573 K. au-dessus de 10^{-40} atm Ce₂O₃ est aussi instable est oxydé en série homologue de Ce_{2n}O_{2n-2m} où CeO₂ débute à se former [8].

Tableau I.2– Données cristallographiques pour les oxydes de cérium [9]

Phase	rapport O/Ce	Groupe espace	Prototype	Référence
Ce ₂ O ₃ x(A)	(3 x)/2	P $\bar{3}2$ =m1	A-La ₂ O ₃	[10]
Ce ₂ O(C)	(5x)/3	la $\bar{3}$	Mn ₂ O ₃	[11]
CeO _{2-x} (F)	2- x	Fm $\bar{3}m$	CaF ₂	[11]

I.4 les généralités sur l'élément cérium :

I.4.1. le dioxyde de cérium

De numéro atomique $Z = 58$, le cérium est un métal faisant partie du groupe des lanthanides (terres rares). On distingue deux groupes parmi les terres rares : le groupe des terres rares cériques (du lanthane au gadolinium) dont fait partie le cérium et le groupe des terres rares yttriques (jusqu'au lutétium). La structure électronique du cérium est

[Xe] $6s^2 4f^1 5d^1$. Il possède deux degrés d'oxydation stables : **+III** et **+IV** et peut donc former les deux oxydes stœchiométriques CeO_2 (Ce^{4+}) et Ce_2O_3 (Ce^{3+}).

I.4.2. les paramètres structuraux.

La fluorine est une espèce minérale composée de fluorure de calcium (CaF_2) avec des traces d'autre composé tel que l'yttrium, cérium, silicium. L'oxyde de cérium adopte la structure cristalline de type fluorite de groupe d'espace **Fm3m** et de paramètre de maille d'ordre de **5.411Å**, correspondant à un remplissage d'une structure hôte. Ainsi, les ions O^{2-} constituent un réseau cubique simple dans lequel les cations Ce^{4+} occupent la moitié des sites cubiques, les cations et les anions ont à peu près la même taille. Une autre vision tout à fait équivalente consiste à inverser le rôle des cations et des **3** anions, et de considérer que les cations Ce^{4+} forment un réseau hôte cubique à face centrée et les anions O^{2-} occupent tous les sites tétraédriques (Figure I.2). la structure fluorite peut être assimilée à deux sous-réseaux cubiques à face centrée et les anions O^{2-} forment un sous-réseau cubique primitif [12].

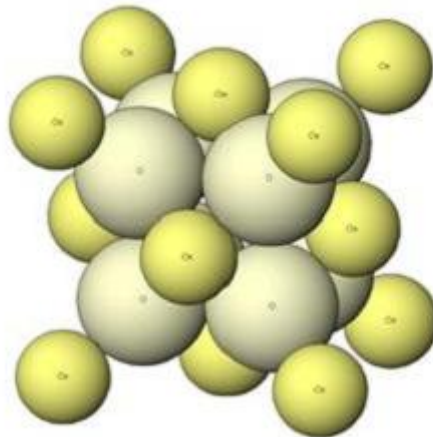


Figure I.2– La structure cristalline de type fluorite CeO_2 [12]

I.4.3. Propriétés physiques

Le dioxyde de cérium de structure de type fluorite est la phase la plus stable thermodynamiquement dans le système binaire **Ce-O** à pression partielle d'oxygène proche de la pression atmosphérique [13] et prend la couleur jaune pâle quand il est pur, probablement dû au transfert de charge **Ce(IV)-O(II)** [14]

Tableau I.2– Paramètres physiques du CeO_2 [15]

Propriété	Valeur
Masse molaire	172.12 g.mol^{-1}
Masse volumique	7.22 g.cm^{-3}
Point de fusion	2750K
Conductivité thermique	2 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Chaleur spécifique	460 $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
L'indice de réfraction	2.1 visible 2.2 infrarouge
Module de Young	165.109 N.m^{-1}
Dureté	5-6

I.4.4. Propriétés catalytiques

L'oxyde de cérium est utilisé dans de nombreuses réactions catalytiques. Cet emploi est rendu possible par ses propriétés redox, la mobilité de ses atomes d'oxygène et son domaine de non-stœchiométrie qui permet le passage, en milieu oxygéné, de l'état réduit $\text{CeO}_{2-\delta}$ à l'état stœchiométrique CeO_2 [16-17]. Il a la capacité de stocker l'oxygène (Oxygen Storage Capacity OSC) puis de le restituer facilement [18]. Cette propriété de céder ou de capter l'oxygène peut jouer un rôle important dans les réactions oxydo-réductrices ou dans les milieux pauvres en oxygène, d'où son utilisation dans les pots catalytiques. Son rôle de catalyseur a été montré aussi pour la décomposition de nombreuses espèces gazeuses telles que le monoxyde de carbone (CO) et le méthane (CH_4). La réaction de conversion sous air de CO ou CH_4 en CO_2 par la cérine est connue depuis longtemps et de nombreuses études ont été réalisées. Le mécanisme admis est le suivant [19-20] :

- 1) Adsorption de la molécule de gaz CO ou CH_4 à la surface du solide CeO_2 ;
- 2) Oxydation des molécules et formation de CO_2 (et H_2O pour CH_4) ;
- 3) Désorption de CO_2 (et H_2O pour CH_4) ;
- 4) Régénération du solide par l'oxygène de l'air.

I.4.5. Applications

L'oxyde de cérium présente de multiples intérêts pour des applications industrielles et technologiques. Il est utilisé principalement dans l'industrie automobile. Il participe

activement au système de pots d'échappements catalytiques. La cérine favorise la catalyse dite « trois voies » (Three Ways Catalysis TWC), car elle permet de transformer les trois gaz nocifs que sont le monoxyde de carbone (**CO**), les oxydes d'azote (**NO_x**) et les hydrocarbures non brûlés (**HC**) en vapeur d'eau, dioxyde de carbone et azote [21]. D'autre part, l'industrie verrière est très consommatrice d'oxyde de cérium puisqu'il intervient dans la filtration des rayonnements UV et dans la coloration et la décoration des verres grâce à ses propriétés oxydantes. Dans ce dernier cas, les propriétés oxydantes de cérium(IV) permettent de supprimer la coloration bleu-vert du verre ordinaire apportée par les ions **Fe²⁺**. Le fer divalent qui donne une couleur bleue est oxydé par le cérium tétravalent en fer trivalent jaune pâle. Ensuite, la dureté élevée de la cérine permet de l'utiliser comme abrasif pour le polissage et le nettoyage des verres ophtalmiques et optiques [22].

I.5. l'histoire du zirconium

I.5.1. le zirconium pur

A température ambiante, le zirconium pur présente une structure cristalline hexagonale compacte, phase **α-Zr**, stable jusqu'à **865°C**, avec un rapport de paramètres de maille **a/c** de 593,1 (**a = 0,323 nm, c = 0,515 nm**) [fiche JCPDS 5-0665]. [23]

Ce rapport inférieur à la valeur théorique de **1,633** pour un métal de structure hexagonale compacte est une des particularités des matériaux à structure hexagonale de la famille **IV A**. Au delà de **865°C**, le zirconium subit une transformation allotropique vers une structure cubique centrée ayant comme paramètre de maille **0,354 nm** [fiche JCPDS 8-378], phase appelée **β-Zr**. La température de fusion du zirconium est de 1850° C. Aux deux variétés allotropiques stables à la pression atmosphérique s'ajoute une troisième forme cristalline à haute pression appelée **ω-Zr**. Son système cristallin est de structure hexagonal, avec un rapport de paramètres de maille **a/c** de **0,627** (**a = 0,504 nm, c = 0,314 nm**) [fiche JCPDS 26-1399]. La transformation allotropique $\alpha\text{-Zr} \Rightarrow \omega\text{-Zr}$ peut avoir lieu à température ambiante sous une pression de **2,2 GPa** (figure I.1 [Lev-75]). [24]

I.5.3 La zircone ou oxyde de zirconium (ZrO_2)

La zircone existe à pression atmosphérique sous trois variétés polymorphiques, les phases monoclinique, tétragonale et cubique. La forme naturelle de la zircone (baddeleyte), 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 Zr^{4+} au centre d'un cube parfait de huit anions oxyde, que l'on peut considérer comme la somme de deux tétraèdres réguliers 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.5 [26].

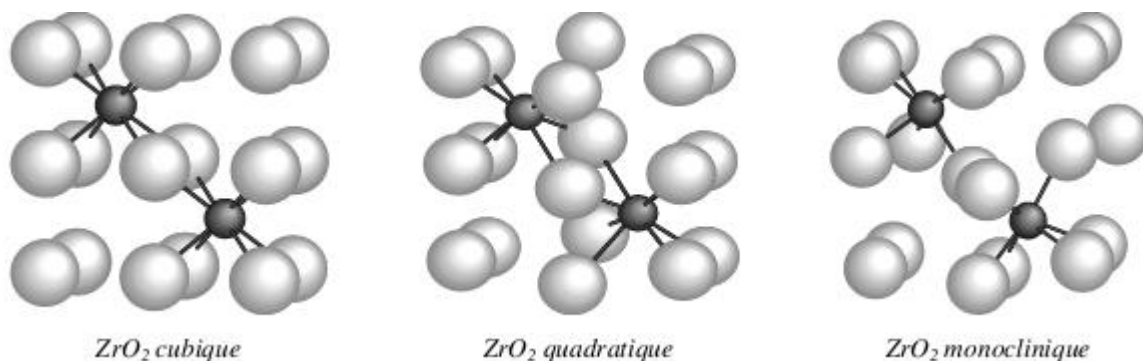


Figure I.5: représentation de l'environnement de l'ion zirconium des phases de la zircone.

I.6. les différentes méthodes de synthèse

L'essor de la chimie douce peut être expliqué comme un phénomène découlant de la crise de l'énergie de 1974 durant laquelle les scientifiques ont cherché à diminuer les coûts énergétiques d'élaboration des matériaux. Le développement de cette technique plus sophistiquée que la voie céramique traditionnelle, n'a été possible que grâce au développement d'outils analytiques performants permettant des investigations locales telles que : la microscopie électronique à balayage, la microscopie électronique à haute résolution (HRTEM)...[27].

I.6.1 La Co-précipitation

Parmi les nombreuses méthodes de chimie douce possibles : (décomposition des précurseurs, micro émulsion, sol-gel.....), la co-précipitation peut conduire à l'obtention de plus grandes quantités de poudre et à des tailles de grains nanométriques [28].

Afin d'obtenir par chimie douce des poudres de tailles de grains contrôlées, de stoechiométrie déterminée et exemptes d'impuretés, deux étapes sont nécessaires. La première consiste à réaliser la précipitation de la poudre : c'est la partie chimie douce proprement dite. Elle permet soit l'obtention directe de l'oxyde mixte attendu, soit l'obtention de précurseurs composés des oxydes ou des hydroxydes des métaux entrant dans la composition de l'oxyde mixte attendu. La deuxième étape est, quant à elle, constituée d'un ou plusieurs traitements thermiques. Elle est nécessaire afin d'éliminer les résidus de synthèse adsorbés à la surface des grains et afin d'obtenir le composé voulu.

Afin de maîtriser la morphologie, la taille et la distribution de tailles des particules à l'issue de la co-précipitation, il est nécessaire de maîtriser les vitesses des quatre étapes cinétiques intervenant lors de la co-précipitation d'un solide. Ces étapes sont :

- La génération d'un précurseur apte à se condenser,
- La naissance de germes par condensation,
- La croissance de germes par condensation également,
- Le vieillissement des particules.

Gouverner la cinétique de ces étapes peut se faire en contrôlant les paramètres : pH, concentration, température [29]

I.6.2. Le procédé sol-gel

Le procédé sol-gel est une autre voie d'élaboration qui a pris place à côté des voies classiques : il s'agit d'une voie de la chimie douce, qui constitue la suite de la chimie des systèmes colloïdaux qui s'est développée depuis le 19^{ème} siècle. L'élaboration des matériaux par le procédé sol-gel transite par les quatre étapes importantes :

- (1) mise en solution des précurseurs de base,
- (2) gélification,
- (3) séchage
- (4) éventuellement, un traitement thermique [30].
- (5) Suivant la nature des précurseurs, on distingue deux voies :

- La voie organique, dans laquelle le précurseur est un alcoxyde dissout dans un solvant organique. Le facteur qui contrôle la gélification est le taux d'eau ajoutée.
- La voie aqueuse, où le précurseur est un sel métallique en solution dans l'eau. Le facteur qui contrôle la gélification dans ce cas est le pH [31].
- Les procédés sol-gel présentent donc une nouvelle approche permettant d'élaborer des poudres et des couches minces, à basse température, tout en contrôlant la taille, la dispersion et l'agrégation des particules.

Terminologie :

Les termes sol et gel ont été empruntés à la science des colloïdes, discipline introduite par Graham en 1861.

Un sol est une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide. Afin que les particules solides, plus denses que le liquide, restent dispersées, leur taille doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion (mouvement brownien, interaction de Van der Waals) restent supérieures aux forces de gravitation.

Un gel est un ensemble solide, amorphe, tridimensionnel, de macromolécules, gonflé par un solvant et contenant des pores sub-micrométriques. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal. Si le réseau solide est constitué de macromolécules, le gel est appelé polymérique. Pour de nombreuses applications, les gels doivent être séchés, c'est-à-dire subir une opération d'évacuation du solvant. On est amené à distinguer deux types de gels secs :

- ❖ Les xérogels : le séchage intervient par évaporation à pression atmosphérique et permet d'obtenir un matériau massif ou une poudre.
- ❖ Les aérogels : le départ du solvant est réalisé par évacuation hypercritique conduisant à un matériau de très faible densité.

I.6.3. pyrolyse

Ce traitement se faisant sous atmosphère oxydante, permet de décomposer le précurseur métallique en un oxyde, et de purifier le catalyseur en évacuant les produits gazeux (CO₂, eau), et les contre ions qui existaient avant. Une agglomération des particules du précurseur, ainsi qu'une réaction oxyde-support peuvent se produire par migration [31]. Les cations résultants de la décomposition du précurseur pendant ce traitement peuvent former des liaisons avec les anions du support. L'insertion des ions actifs dans le support, mène à la formation de composés d'interaction métal-support, tels que les aluminates dans le cas d'un support en

alumine. Ces aluminates sont plus stables que les oxydes et exigent des hautes températures pour les réduire [32]. Dans le cas de catalyseurs métalliques, le contrôle de la température de calcination est plus facile que celui des catalyseurs bimétalliques, car dans ces derniers, une formation de deux oxydes séparés ou une ségrégation d'un des deux composants peut se produire. Ainsi la réduction de la forme oxydée de Ni (Ni^{2+}), qui est réductible à une température supérieure à la réduction de NiO sous H_2 , est d'autant plus difficile que la charge en métal augmente [32].

Référence

- [1] Antônio Idivan Vieira-Nunes, “transport d’ions sous l’effet d’un champ électrique en milieu poreux : application à la séparation de terres rares par électrophorèse à focalisation”, thèse, Polytechnique de Lorraine, 1999
- [2] M. Leskela, K. Kukli and M. Ritala, “Rare-earth oxide thin films for gate dielectrics in microelectronics”, *Journal of Alloys and Compounds* 418 (2006) 27–34.
- [3] D. Nicolas, “Étude d'agrégats d'oxydes de terres rares”, thèse, Lyon 1, 2007.
- [4] [Scarel2006] G. Scarel in *Rare Earth Oxide Thin Films: Growth, Characterization, and Applications*, M. Fanciulli and G. Scarel, Editors, *Topics in Applied Physics* vol. 106, p269, Springer-Verlag (2006) et [Wang1992] J. Wang, H.P. Li et R. Stevens *J. Mater. Sci.* 27, 5397 (1992)
- [5] Ivanova A.S., Kalyuzhnaya E.S., Litvak G.S., Moroz E.M., Yunusov S.M., Lenenko V.S., Moroz B.L., Shur V.B. and Likholobov V.A., *Kinet. Katal.*, 45 (2004) 574.
- [6] R. Vali and S.M. Hosseini, “a First-principles study of structural, dynamical, and dielectric properties of A-La₂O₃”, *Computational Materials Science* 31 (2004) 125-130.
- [7] Bahcine Bakiz. Etude de systèmes de matériaux évolutifs : interactions solides-gaz, propriétés catalytiques et électriques dans le cas d'hydroxycarbonates, carbonates et oxydes à base de terres rares (La, Ce, Lu). *Matériaux*. Université du Sud Toulon Var, 2010. Français P17.
- [8] A. Trovarelli, *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Imperial College Press, UK 2002.
- [9] Laurianne Truault. Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires. *Engineering Sciences*. Université d'Orléans ; Université de Wollongong, 2010. French. P22
- [10] H.B. Ärnigshausen, G. Shiller, *Journal of the Less Common Metals*. 110 (1985) 385
- [11] E.A. Kümmerle, G. Heger, *Journal of Solid State Chemistry*. 147(1999) 485.
- [12] AOUISSI Mohamed Lamine. Élaboration, caractérisation et étude catalytique de nouvelles phases de matériaux mixtes à base de cérium. Le diplôme de Magister en Chimie. Université Mohamed Khider Biskra 2014-2015 P7
- [13] A.J. Bard, G. Inzelt, F. Scholz, *Electrochemist Dictionary*, Springer -Verlag Berlin Heidelberg 2012.
- [14] Q. Yuan, H.H. Duan, L.L. Li, L.D. Sun, Y.W. Zhang, C.H. Yan, *J. Colloid and Interface Science* 315 (2009) 151-167.
- [15] M. Mogensen, N. Sammes, G.A. Tompsett, *Solid State Ionics*, 129 (2000) 63-94.
- [16] A. Tschtipe, J. Y. Ying, H. L. Tuller, “Catalytic redox activity and electrical conductivity of nanocrystalline non-stoichiometric cerium oxide”, *Journal of Sensors and Actuators*, B31 (1996) 111-114
- [17] H. P. Zhou, R. Si, W. G. Song, C. H. Yan, “General and facile synthesis of ceria-based solid solution nanocrystals and their catalytic properties”, *Journal of Solid State Chemistry*, 182 (2009) 2475-2485.
- [18] Y. Zhang, S. Anderson, M. Muhammed, “Nanophase catalytic oxides: I. Synthesis of doped cerium oxides as oxygen storage promoters”, *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, 6 (1995) 325-337.

- [19] M. Breyse, M. Guenin, B. Claudel and J. Veron, "Catalysis of carbon monoxide oxidation by cerium dioxide: II. Microcalorimetric investigation of adsorption and catalysis", *Journal of catalysis*, 28 (1973) 54-62.
- [20] C. Li, Q. Xin, X. Guaand T. Onishi, "Surface Oxygen Species and Their Reactivities in the Oxidation of CH₄, C₂H₆ and C₂H₄ Over Cerium Oxide at Mild Temperatures", *Journal of Surface Science and Catalysis*, 75 (1993) 1955-1958.
- [21] C. Agrafiotis, A. Tsetsekoua, C.J. Stournaras, A. Julbe, L. Dalmatia, C. Guizard, "Deposition of nanophase doped-ceria systems on ceramic honeycombs for automotive catalytic applications", *Journal of Solid State Ionics*, 136-137 (2000) 1301-1306 .
- [22] Lamia Bourja. Etude du système CeO₂-Bi₂O₃ pour applications catalytiques et conductimétriques. Autre. Université de Toulon et du Var; Université Ibn Zohr d'Agadir, 2011.Français.
- [23] Yacoub Dali. Etude expérimentale de l'oxydation des alliages de zirconium a haute pression de vapeur d'eau et modélisation des mécanismes. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2007. Français.
- [24] [Lev-75] E. M. Levin, H. F. McMurdie «Phase Diagrams for Ceramists», American Ceramic Society , INC., Vol. 3, 1975, pp. 76-77.
- [25] [Abr-86] J.P. Abriata, J. Garcés, R. Versaci «The O-Zr (Oxygen-Zirconium) system » , *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, Vol.7, n°2, (1986), pp. 116-121.
- [26] Alexandre GAUDON. Matériaux composites nanostructurés par séparation de phases dans le système silice – zircone. Docteur de l'université de limoges en Science des Matériaux Céramiques. Thèse N° 67–2005p 19
- [27] Khalid Ouzaouit. Matériaux bi-fonctionnels pour applications catalytiques et piézoélectriques, a base d'oxydes de cérium, de lanthane et de langasite. Mécanique [physics.med-ph]. Université du Sud Toulon Var, 2007. FrançaisP29-33
- [28] M.Muhammed, Y.Zhang, S.Andersson, *Applied Catalysis B : Environmental* 6 (1995) 325-337.
- [29] D.S.Bae, K.S.Han, S.H.Choi, *Solid State Ionics* 109 (1998) 239 - 245.
- [30] E.I.Ko, Sol – gel process, *Handbook of heterogeneous catalysis*, Editeurs: G.Ertl, H.Knozinger, J.Weitkmap, And Wiley –VCH: Weinheim (1997) 86 – 94.
- [31] [M. J. C. Bradford, M. A. Vannice, *Applied Catalysis*: 142 (1996) 73.
- [32] ouafek nora. adsorption du nickel sur les oxydes métalliques. presente pour obtenir le diplôme de magister en physique. universite mentouri constantine.2007p18

CHAPITRE II
Méthodes et
Techniques de
caractérisation

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons l'ensemble des techniques expérimentales par exemple la diffraction de rayons X et photométrie infrarouge, ayant permis de caractériser les différents échantillons élaborés dans ce travail.

II.2. Produits chimiques

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

Tableau II.1 : Caractéristique des produits chimique utilisés

Produits	Formule Chimique	La pureté
Lanthanum(III) acétylacétonate hydrate	$C_{15}H_{21}LaO_6 \cdot xH_2O$	99.5%
Cérium(III) acétylacétonate hydrate	$C_{15}H_{21}CeO_6 \cdot xH_2O$	99.5%
Zirconium(IV) acétylacétonate	$C_{20}H_{21}O_8Zr$	99.5%
Acide Acétique	Acide acétique	99%
Méthanol	CH_4O	99%

Le protocole d'élaboration des poudres des oxydes La_2O_3 , ZrO_2 et CeO_2 se représenté dans la Figure II.1

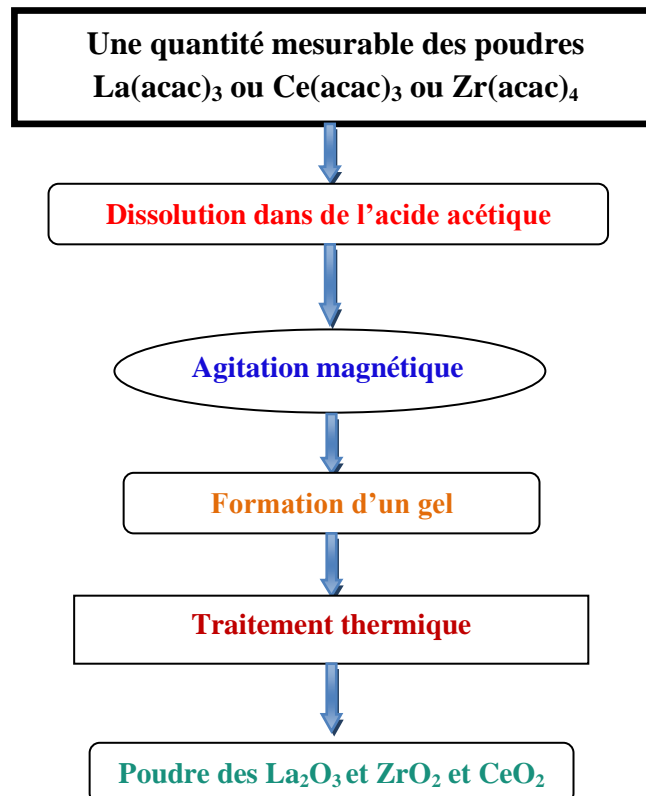


Figure II. 1 : Organigramme de synthèse de poudres substituées des La_2O_3 et ZrO_2 et CeO_2

II. 3. Techniques de caractérisation

II.3.1. Introduction

l'homme arrive par sa curiosité à la porte de la science pour mettre ce qu'est plus petit (atome) visible et ce qu'est plus loin (galaxie) observable et essaye de comprendre et de suivre les phénomènes microscopiques, c'est un défi et une chose formidable en même temps. Malgré que l'acuité de l'œil humain en résolution spatiale et temporelle est environ 100 m et fraction de seconde respectivement, aujourd'hui nous sommes aidés par des outils qui peuvent visualiser des objets de tailles nanométriques et qui se déplacent en femtoseconde ou attoseconde [1].

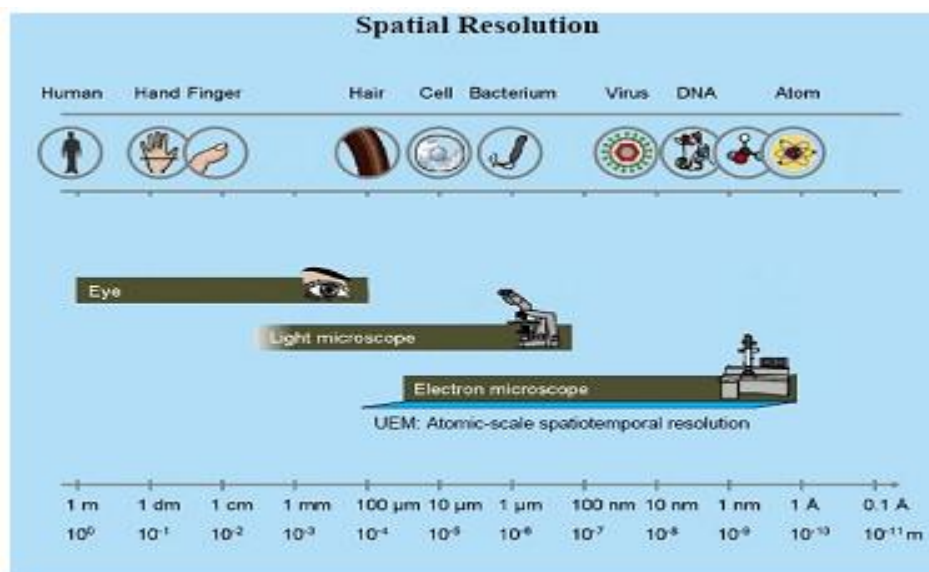


Figure II.2– La résolution spatiale de l'œil humain au microscope électronique moderne [1]

La caractérisation de la matière est un domaine rapidement développé pour aider les physiciens, les chimistes, les biologistes, à mieux comprendre leurs sciences, les informations qui sont tirées par les outils d'analyse sont l'identification des espèces, la concentration, la structure, la morphologie, la porosité, le choix de l'outil ou la méthode d'analyse dépend de la nature du problème.

Le principe général de toutes les techniques de caractérisation consiste à envoyer un faisceau énergétique et à analyser la nature et l'énergie du faisceau obtenu (réfléchi) après interaction avec la matière (figure II.2). Pour le faisceau incident huit types de sondes de base sont possibles en donnant la naissance à quatre types de particules qui quittent le matériau en transportant l'information à un détecteur approprié. Les sondes de base peuvent être des faisceaux corpusculaires constitués par des électrons, des ions, des neutrons, ou des faisceaux

photoniques ou faisceaux non corpusculaires tels que les champs thermiques, électrique, magnétique, sonique.

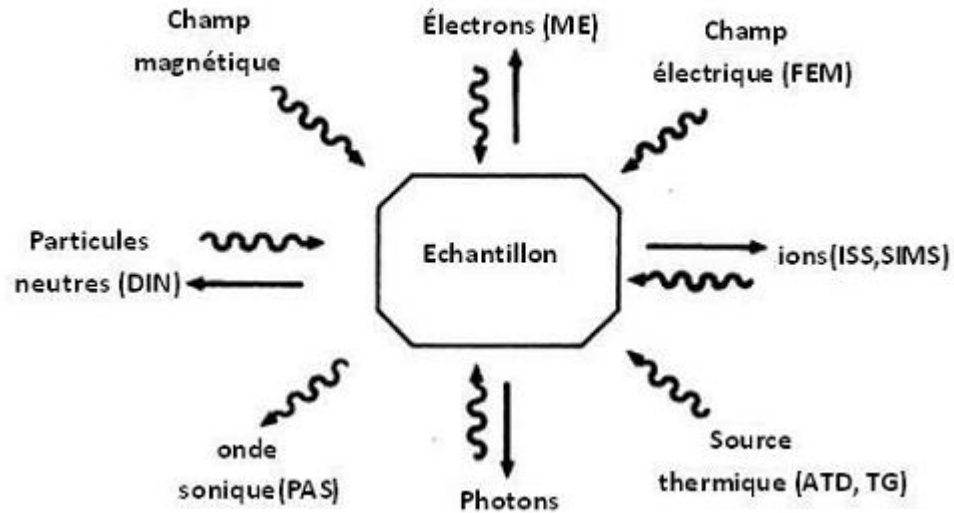


Figure II.3– représentation du principe général des méthodes physiques à partir des sondes incidentes et émises reflétant l'influence des interactions avec le matériau [2]

II.3.2. La diffraction des Rayons X

II.3.2.1. Historique

Une grande partie de nos connaissances sur l'intérieur des solides est venue de la diffraction des rayons X, on utilise cette importante technique pour déterminer la disposition des atomes dans le solide, la détermination de structure par les rayons X joue un rôle plus important en chimie inorganique qu'en chimie organique parce que les solides inorganiques connaissent une grande diversité structurale. En 1901 W.C.Röntgen est devenu le premier physicien qu'a reçu le prix Nobel de physique grâce à sa découverte concernant le bombardement d'une surface métallique par des électrons accélérés sous une haute tension dans un tube à vide produisait un rayonnement, Röntgen attribua ce phénomène à nouveau type de radiation différent des rayons cathodiques. On nomma ce type de rayonnement "rayon X", d'après la notation algébrique "x" qui sert à signifier l'inconnu, Röntgen continua sa recherche sur les rayons X et trouva que ces rayons pénétraient dans certains milieux matériels facilement que d'autres et après quelques semaines de recherche il présenta la première photographie au rayons X (celle de la main de sa femme) [3].

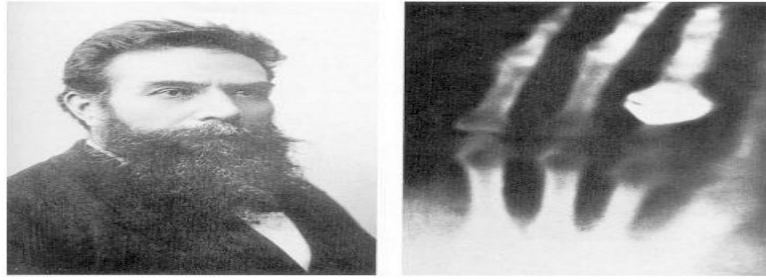


Figure II.4– W. Rontgen et son premier cliché radiographie de rayons X qui montre la main de sa femme avec la bague qu'elle porta [4].

II.3.2.2. La production de rayons X

le tube à rayons X ou parfois appelle tube de Coolidge est un dispositif permettant de produire de rayons X, c'est une enceinte sous vide dans laquelle on trouve un filament de tungstène (la cathode) comme source des électrons qui sont arrachés thermiquement sous l'effet thermoionique par un courant électrique, la haute tension qu'est établie entre la cathode et l'anticathode (la cible) sert à accélérer les électrons émis par le filament qui sont pénétrés profondément au cœur des atomes de l'anticathode provoquant une expulsions électronique de la couche interne K et par les au interne d'électron des couches (i.e, L.M) vers la couche K qui résulta l'émission des rayons X. Les rayons X produits sortent du tube par des fenêtres en béryllium, choisi pour son étanchéité au vide et sa perméabilité aux rayons X avec un rendement très faible qui résulte par la conversion de au moins de 1% de l'énergie électrique en rayonnement, le reste étant dissipé sous forme de chaleur c'est pour ça les anodes devaient nécessairement être refroidies par l'eau. Dans les appareils modernes le refroidissement n'est pas toujours nécessaire parce que les tubes peuvent opérer à des puissances beaucoup plus faibles que précédemment.

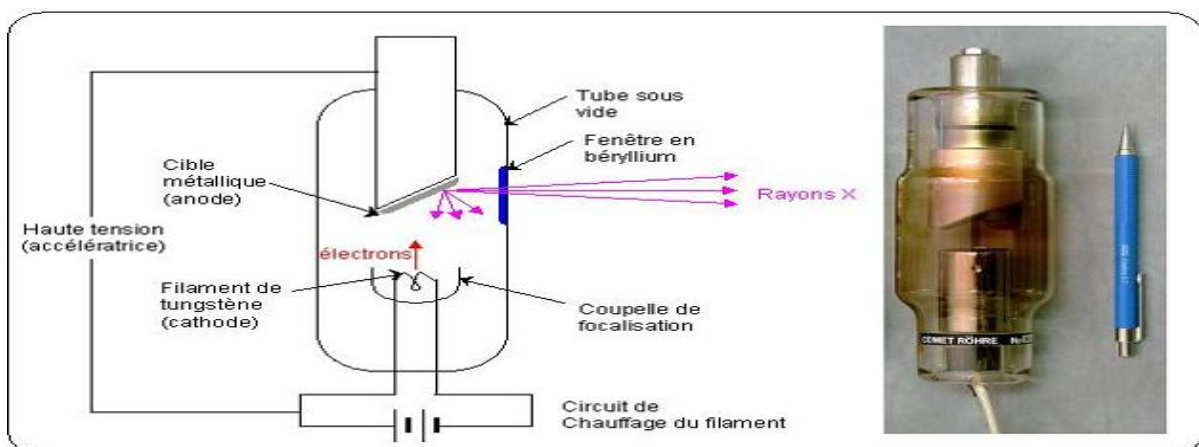


Figure II. 5– Tube à rayons X [5]

Le doublet K_{α} est accompagné par la raie K_{β} dont l'intensité est relative importante, les phénomènes de diffraction dus à la radiation K_{β} se superposent à ceux dus à la radiation K_{α} et compliquent l'interprétation des diagrammes. Comme la raie K_{β} a une longueur d'onde plus faible que la raie K_{α} , on peut trouver un filtre qui absorbe beaucoup la raie K_{β} et peu la raie K_{α} .

Pour constituer le filtre, il faut prendre un élément dont la discontinuité K s'intercale entre les deux raies, le tableau indique la nature des filtres utilisés avec les anticathodes les plus communes pour éliminer la raie K_{β} , les épaisseurs ont été calculées pour obtenir un rapport entre les intensités des raie K_{β} et K_{α} .

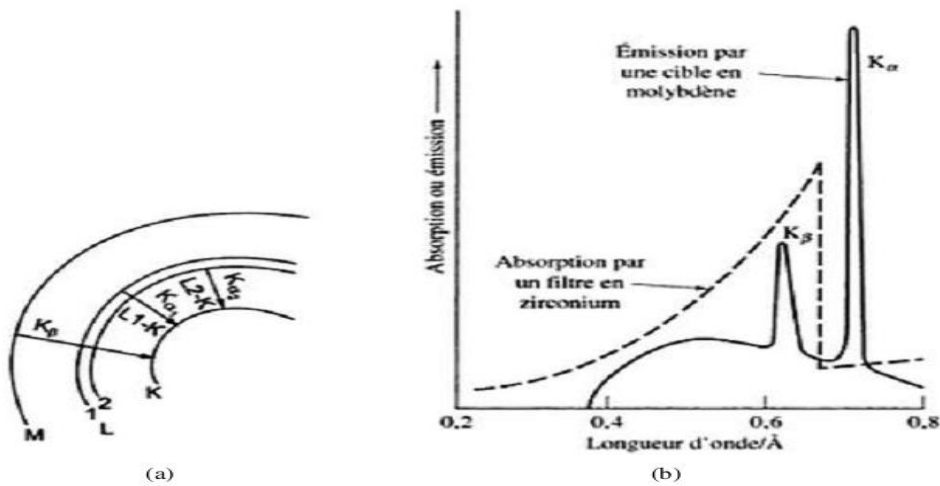


Figure II.6– (a) Schéma de niveau d'énergie illustrant les transitions électroniques de sous couches M et L vers la sous-couche K. (b) Spectre émis par l'anticathode représente les intensités des raie K_{β} et K_{α} la courbe pointée représente le filtre d'absorption qu'élimine la radiation K_{β} [6].

Le rayonnement de longueur d'onde autre que $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ doit être éliminé, ceci est réalisé en utilisant un filtre métallique dont le numéro atomique est inférieur de un ou deux chiffre à celui de l'anticathode, par exemple le cas où le **Cu** ($Z=29$) est anticathode on utilise le **Ni** ($Z=28$) comme un filtre et pour le **Mo** ($Z=42$) anticathode on utilise le **Zr** ($Z=40$) comme un filtre.

λ	Mo	Cu	Co	Fe	Cr
K_{β}	0.63225	1.39217	1.62073	1.75653	2.08479
$K_{\alpha 1}$	0.70926	1.54051	1.78892	1.93597	2.28962
$K_{\alpha 2}$	0.71354	1.54433	1.79279	1.93991	2.29351
K_{α}	0.7107	1.5418	1.7902	1.93991	2.2909
Filtre	Zirconium	Nickel	Fer	Manganèse	Vanadium

Tableau II.2– Les anticathodes les plus utilisées et leurs longueurs d’onde caractéristiques [7]

La séparation des radiations $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ est difficile, les deux elles sont appelées K où sa longueur d’onde est calculée par la relation suivante :

$$K_{\alpha} = \frac{(2K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2})}{3}$$

II.3.2.3. Préparation des échantillons

Le porte échantillon peut être rectangulaire ou circulaire, l’empreinte dans laquelle est disposée la poudre peut elle aussi être rectangulaire ou circulaire avec des dimensions variables de 1 à 2cm. la poudre est placée sur le porte échantillon après la broyer en une poudre fine, le surplus de la matière est ôté à l’aide d’une lame rasoir.

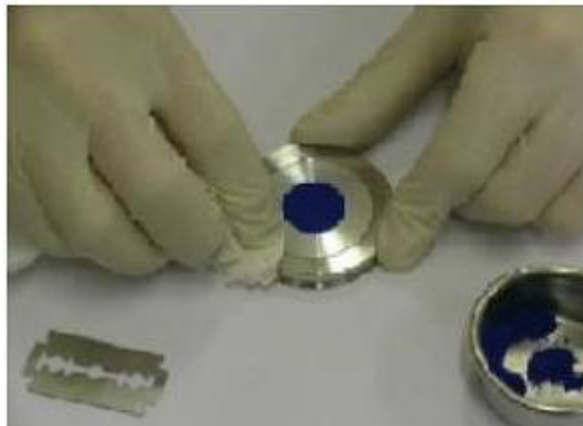


Figure II.7 porte d’échantillon de DRX sur poudre.

II.3.2.4. loi de Bragg

Considérons un faisceau de rayon X de longueur d’onde λ tombant avec une incidence θ sur une famille de plans cristallins (hkl) définis par leur distance interréticulaires d_{hkl} .

Il y a diffraction si la loi suivante appelée loi de Bragg, est vérifiée :

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

n : est un nombre entier positif appelé ordre de la diffraction

d_{hkl} : La distance inter-réticulaire.

θ : L'angle de diffraction.

λ : Longueur d'onde de rayons X.

On peut démontrer la loi de Bragg géométriquement, considérons deux rayons parallèles frappant deux atomes situés sur une même droite perpendiculaire à la surface, La différence de marche entre les deux faisceaux diffractés par deux plans réticulaires consécutifs est égale à $2d_{hkl}\sin\theta$. Les interférences sont constructives lorsque cette différence de marche est un multiple entier n de la longueur d'onde λ .

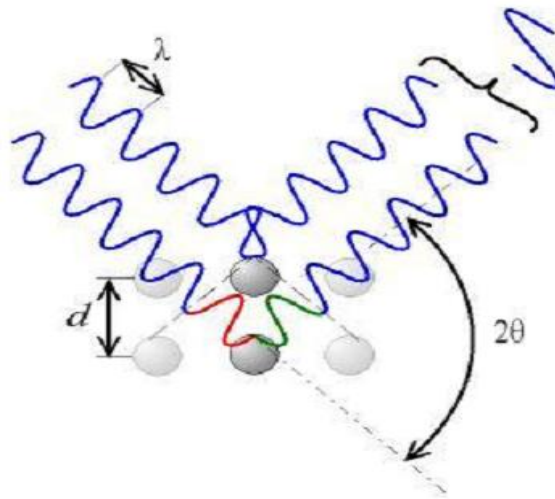


Figure II.8- les interférences constructives produisent la condition de Bragg.[8]

II.3.2.5. Techniques d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X

C'est l'application la plus courante de la diffraction des rayons X sur poudre. Une fois le diagramme obtenu, on compare les positions et les intensités des pics observés avec ceux de la base de données PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data) qui contient des milliers de diagrammes de référence, le diffractogramme peut nous renseigner trois informations qui sont portées par les pics de diffraction :

- ❖ **La position des pics** est l'information la plus couramment tirée par les utilisateurs, elle va permettre de renseigner sur le paramètre de maille de la structure étudiée, on peut voire aisément que la distance inter-réticulaire correspondant aux pics de diffraction s'obtient à partir de l'angle θ de cette raie selon la loi de Bragg.

- ❖ **La taille des particules** une autre information que nous pouvons tirer à partir des diffractogrammes est la taille des particules, en 1918 Scherrer a développé une équation qui peut calculer la taille des nanoparticules par l'utilisation de la largeur à mi-hauteur de leur pic la forme générale de l'équation de Scherrer est :

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

D : La taille des cristallites

λ : la longueur d'onde

K : Facteur de forme ($K = 0,9$)

β : la largeur à mi-hauteur du pic en radian

θ : La position des pics

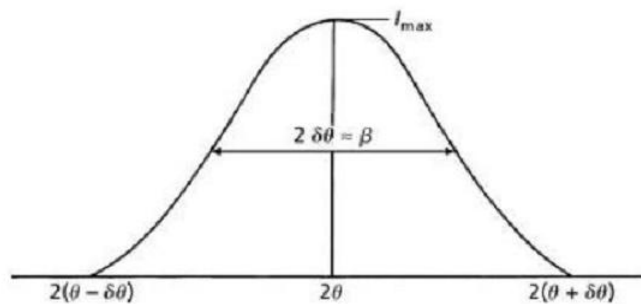


Figure II.9– Schéma de détermination des positions angulaire et FWHM

- ❖ **L'intensité des pics de diffraction** : le paramètre important qu'il faut noter ici est que l'intensité des pics est directement liée au facteur de structure qui nous renseigne sur l'arrangement des atomes dans la maille élémentaire, donc l'évaluation de ces intensités est indispensable à l'affinement des structures cristallines.

II.3.2.6. L'appareillage

L'analyse radiocristallographique des échantillons à température ambiante à été réalisée à l'aide d'un diffractomètre X'Pert PHILIPS de géométrie Bagg-Brentano de caractéristiques suivantes :

- ~ le générateur (**40 Kv, 40 mA**)
- ~ l'anticathode en cuivre
- ~ la longueur d'onde $K_{\alpha 1}$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$)
- ~ le diffractomètre est relié d'un ordinateur piloté par un logiciel DIFFRAC-AT

~

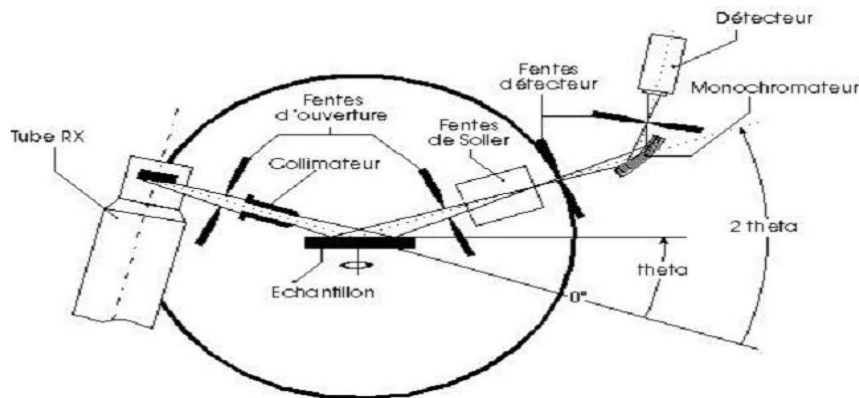


Figure II.10– Schéma de principe du diffractomètre.

II.4 Spectrométrie infrarouge :

II.4.1 Définition FT-IR

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse quantitative et non-destructive qui donne des informations importantes en ce qui concerne la nature de la liaison chimique présente dans les composés analysés. Au dessus de la température 0K les atomes dans les molécules sont en mouvement permanent et l'énergie de la molécule peut être écrite en trois termes :

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{el}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}$$

E_{el} : L'énergie des électrons de la molécule

E_{vib} : L'énergie de vibration des atomes

E_{rot} : L'énergie de rotation des molécules.

La spectroscopie infrarouge est basée sur le phénomène d'absorption de rayonnement infra-rouge par les vibrations moléculaires, quand une molécule de liaison non symétrique est irradiée par des ondes électromagnétiques dans la gamme des fréquences infrarouge, il va naitre une interaction avec le dipôle électrique de la liaison (absorption) à condition qu'il y ait accord entre sa fréquence de vibration et sa fréquence électromagnétique ($\nu_{\text{photon}} = \nu_{\text{vibration}}$), l'intensité de radiation à cette fréquence est diminuée (absorbée) tandis que l'énergie vibrationnelle de la molécule est augmentée (Figure II.11).

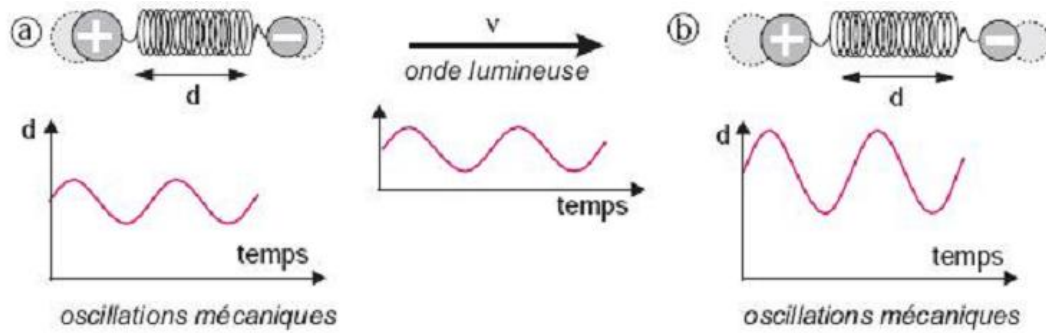


Figure II.11– Interprétation mécanique de l’interaction d’une onde électromagnétique avec une liaison polarisée (la fréquence mécanique n’est pas changée par absorption du photon seule son amplitude croît) [9].

Le mathématicien français J.B. Fourier (1768-1830) n’a jamais été aussi célèbre que depuis l’invasion des micro-ordinateurs. Le principe de ses calculs, publiés dans un traité sur la propagation de la chaleur en 1808, est appliqué dans de nombreux logiciels scientifiques pour le traitement des spectres (acoustique, optique) et des images. On dit qu’il élaborait ces calculs quand l’armée Napoléonienne le chargea d’améliorer les dimensions des canons. D’une manière générale, une transformée est une opération mathématique qui permet de passer d’un domaine de mesure à un autre (par exemple du temps, à la longueur d’onde). Cette méthode d’obtention des spectres, également adaptée au proche IR, a été mise en œuvre par tous les constructeurs de spectromètres.



Figure II.12– JASCO FT-IR 4200

References

- [1] A.H. Zewail, J.M. Thomas, 4D Electron Microscopy Imaging in Space and Time, Imperial College Press 2010
- [2] B. Imelik, Les Techniques physiques d'étude des catalyseurs, Edition Techniq. Paris 1988.
- [3] D. Giancoli, Physics for Scientists and Engineers with Modern Physics (second edition), Prentice-Hall. New Jersey 1989.
- [4] http://www.lethist.lautre.net/imperialisme_europeen.htm
- [5] AOUISSI Mohamed Lamine. Élaboration, caractérisation et étude catalytique de nouvelles phases de matériaux mixtes à base de cérium. Le diplôme de Magister en Chimie. Université Mohamed Khider Biskra 2014-2015 P7.
- [6] J. Tareen, T. Kutty, A Basic Course in CRYSTALLOGRAPHY, Universities Press (India) Limited 2001.
- [7] J.J. Rousseau, A. Gibaud, CRISTALLOGRAPHIE GEOMETRIQUE ET RADIOCRISTAL-LOGRAPHIE 3^e édition, Dunod, Paris, 2000, 2007.
- [8] F. Rouessac, A. Rouessac, ANALYSE CHIMIQUE 6^e édition, Dunod, Paris, 2004.
- [9] I. Moog, Sur des oxydes de cérium contenant du fer nanostructures et de morphologies contrôlées, Thèse de doctorat, Université de bordeaux1, 2009.

Chapitre III

Résultats et Discussions

III.1.Introduction :

Cette dernière partie est consacrée aux résultats, aux discussions sur l'élaboration des poudres de CeO_2 et La_2O_3 et ZrO_2 et $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Où ce dernier composé on a substitué Ce_x sur La tel qu'on aura le composé $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ où x aura différentes valeurs les résultats, les interprétations et les discussions sont portés sur l'analyse des spectres FTIR et les diffractogrammes des rayons X

III.2. L'élaboration des différents composés

III.2.1 L'Oxyde Cérium CeO_2

L'oxyde de cérium CeO_2 a été synthétisé par la méthode de chimie douce en utilisant le Cérium(III) acétylacétonate hydraté, dit $\text{Ce}(\text{acac})_3$, de masse **2.367g** est ajoutée **10ml** de **Acide acétique** à température ambiante, tout en maintenant l'agitation magnétique pendant **5 mn**. On remarque la formation d'un **gel de couleur orange claire** a été formé dans le bécher. Jusque de quatre semaines à obtention du composé. Après on effectue des analyses de FTIR du produit pur puis calciné à température **850° C** pour obtenir l'oxyde de cérium.



Figure III.1. La méthode de préparation de l'oxyde de Cérium

III. 2.2 Comparaison de différents solvants pour les précurseurs de Cérium

On a utilisé différentes solvants solutions pour le précurseur $\text{Ce}(\text{acac})_3$ comme l'acide propionique ou l'acide acétique ou des alcools tels que méthanol et acétone avec même concentration molaires. Cette étude est donc le but de voir la stabilité dans le temps.

- ✚ La première solution de précurseur dite $\text{Ce}(\text{prop})_3$, concerne le composé cérium (III) acétylacétonate hydraté dissout dans l'acide propionique [1]. Cette élaboration a été faite pour différentes concentrations de **0,1 à 1,2 M/l** [1]. 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 **1,2 M/l** il y a formation **d'un gel**. On a aussi constaté qu'après refroidissement de la solution de précurseur il y format ion 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 propionate de **Ce** qui cristallise en raison d'un excès de concentration.
- ✚ Lorsque le composé $\text{Ce}(\text{acac})_3$ est dissout dans le Méthanol on observe une solution de couleur marron foncé au fond du bécher pour des concentrations de l'ordre de **0.1M/l** après 3 jours on obtient un résidu à même couleur.

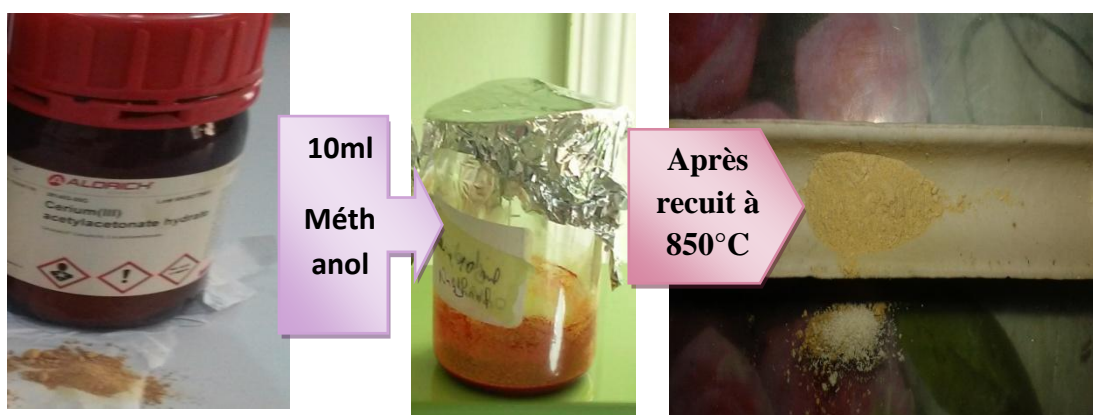


Figure III.2. Protocole expérimental de dissolution de $\text{Ce}(\text{acac})_3$ est dans Méthanol

III.2.3 Analyse par Spectroscopie IR à transformée de Fourier

On a effectué trois l'analyse de FTIR, la première pour le produit de base $\text{Ce}(\text{acac})_3$ puis deux solutions à base $\text{Ce}(\text{acac})_3$ dissout dans l'acide acétique et le méthanol puis jusqu'à obtention d'une poudre sec et ces dernières ont fait objet d'analyse. Dans la figure III. 3 est présenté les trois spectres FITR.

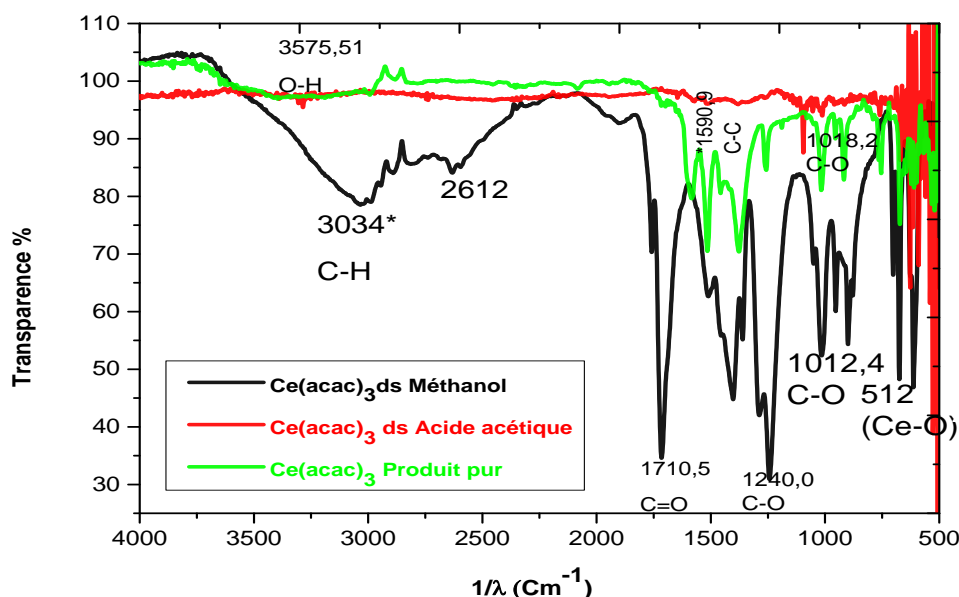


Figure III. 3 : Spectre FTIR du précurseur $\text{Ce}(\text{acac})_3$ pur, dissout dans acide acétique et méthanol puis séché

Dans la figure III. 3 nous disant que les bandes d'absorption à 3575 cm^{-1} ont été attribuées au groupement OH de l'eau avec une bande d'absorption beaucoup plus large et intense dans la région 3034 cm^{-1} est assignée C-H. La bande d'absorption de la fonction carbonyle (CO_2) a 1710 cm^{-1} est peut être déplacée par rapport à l'acide libre ($1700 - 1730 \text{ cm}^{-1}$). La bande d'absorption à 1590 cm^{-1} est attribuée à C-C qui suggère une coordination bident pontant. De plus, les bandes relatives aux vibrations C-O ($1240, 1012$ et 1018 cm^{-1}) se caractérisent à la chaîne carbonique et les bandes de vibrations métal-oxygène Ce-O (ν (Ce-O) aux faibles nombres d'onde 512 cm^{-1} sont identifiées et caractéristiques de $\text{Ce}(\text{acac})_3$.

III.2.4. Analyses par diffraction des rayons X :

Dans le but d'obtenir l'oxyde de cérium nous avons couru à une pyrolyse de la poudre de $\text{Ce}(\text{acac})_3$ dissout dans l'acide acétique puis séché. Cette calcination a été effectuée selon le cycle thermique de la **figure III. 4**. Le palier de température qui est fixé à **850°C** est pris de la littérature [1]. Où la température de cristallisation de CeO_2 a été de l'ordre de **850°C** qui est déduite de l'analyse thermogravimétrie ATG. Après la pyrolyse le résidu a subi l'analyse de diffraction de rayons X (figure III.6).

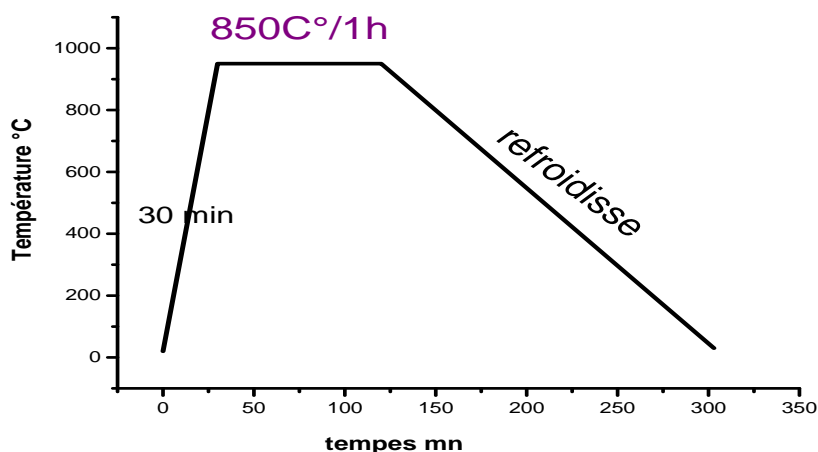


Figure III. 4 : Cycle thermique de recuit du précurseur.

III.2.5. L'analyse des diffractogrammes de rayons X de CeO_2

Le diffractogramme de rayons X du résidu après pyrolyse $\text{Ce}(\text{acac})_3$ dissout dans l'acide acétique et dans méthanol .puis sèche est présent dans la figure III.6 dans cette courbe nous remarque que toutes les raies indexées indiquent le l'oxyde de Cérium CeO_2 . Par contre on remarque l'existence d'une partie amorphe et d'un autre composé, cela veut dire que ce résidu se cristallise à une température supérieur à **850°C** qui est prouvé par la courbe de l'analyse de thermogravimétrie ou la perte de masse n'est pas complète pour aboutir uniquement à la formation de l'oxyde voir figure III.5

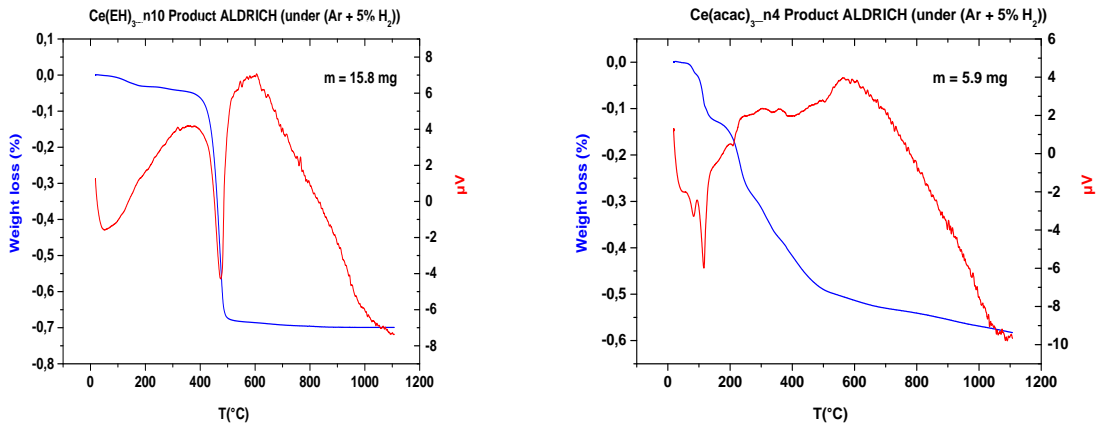


Figure III.5. Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle du précurseur $\text{Ce}(\text{EH})_3$ (à droite) et $\text{Ce}(\text{acac})_3$ (à gauche).

La comparaison des deux courbes (Figure III.5) montre que la perte de masse est parfaite jusqu'à obtention de la température de cristallisation de 850°C . par contre dans la deuxième courbe la perte de masse est toujours en cours ce qui explique la température de cristallisation est supérieure à 850°C pour $\text{Ce}(\text{acac})_3$ dissout dans acide acétique et méthanol. Sur la figure III. 6 donne le diffractogramme de rayons X de la poudre séchée de $\text{Ce}(\text{acac})_3$ dissout dans acide acétique. On constate que la pyrolyse à 850°C n'est complète et il reste un résidu amorphe à déterminer en utilisant ATG couplée à une spectrométrie de masse permettant de détecter et d'identifier des molécules restante au cours de l'ATG. Les mêmes remarques pourront être énoncées pour la figure III. 7.

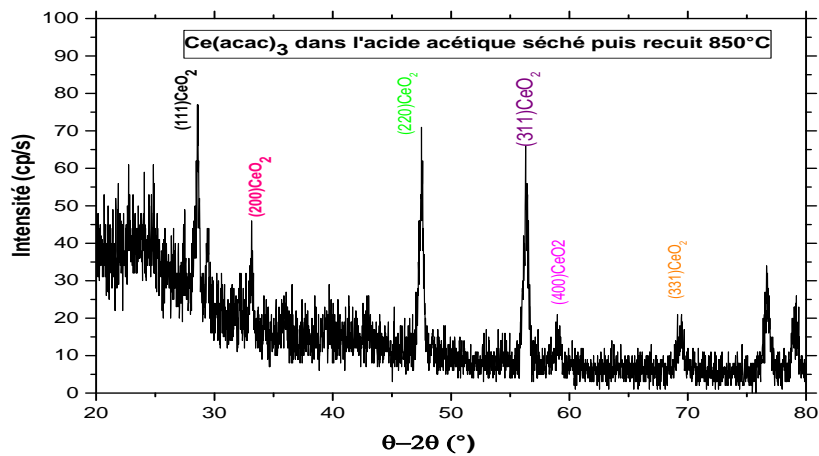


Figure III. 6 : Diagramme de diffraction des rayons X $\text{Ce}(\text{acac})_3$ après recuit à $T=850^\circ\text{C}$

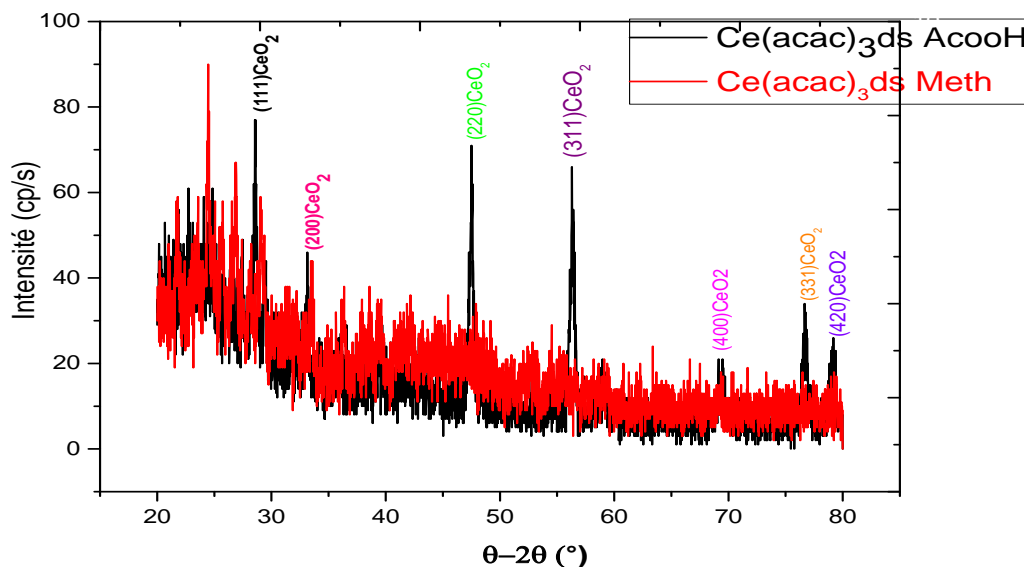


Figure III. 7 : diffractogramme de diffraction des rayons X de dioxyde de cérium synthétisé par deux méthode à T=850C.

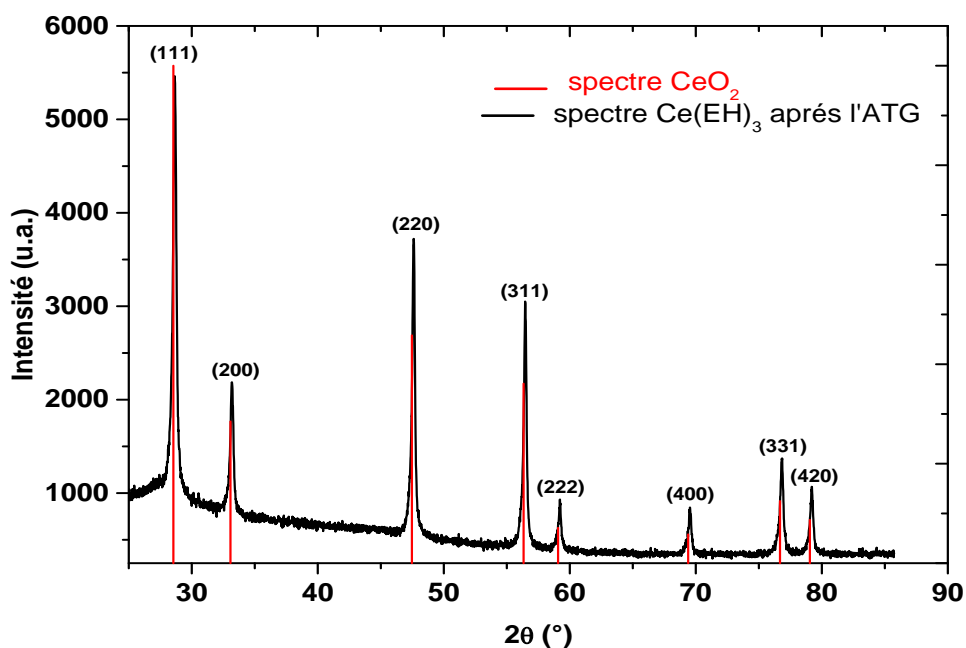


Figure III. 8. Diffractogramme du résidu de l'ATG et fichier JCPDS de CeO_2 [1].

Sur la figure III. 8 on montre le diffractogramme de rayons X du résidu de L'ATG du Ce(EH)_3 où on remarque une très bonne indexation des pics et aucune présence d'un autre résidu. Donc nous pouvons conclure que le meilleur solvant qui aura une bonne stabilité de la

solution de précurseur à base Cérium. C'est L'éthylhexanoate de Cérium dissout dans le Toluène est la température de formation de l'oxyde de cérium est d **850 °C**.

III.3.1 L'Oxyde Lanthane La_2O_3

III.3.2. Synthèse d'oxyde de lanthane La_2O_3 en poudre

L'oxyde de lanthane La_2O_3 a été synthétisée par la méthode de chimie douce en utilisant le Lanthanum(III) acétylacetonate hydrate noté $\text{La}(\text{acac})_3$, de masse **2.180g** est ajoutée **10ml** de **acide acétique** à température ambiante, tout en maintenant l'agitation magnétique spontanée . On remarque la formation d'un **gel de couleur blanche** a été formé dans le bécher. Après quatre semaines à obtention du composé. Après on effectue des analyses de FTIR du produit pure puis calcinée à température **850° C** pour obtenir l'oxyde de lanthane.

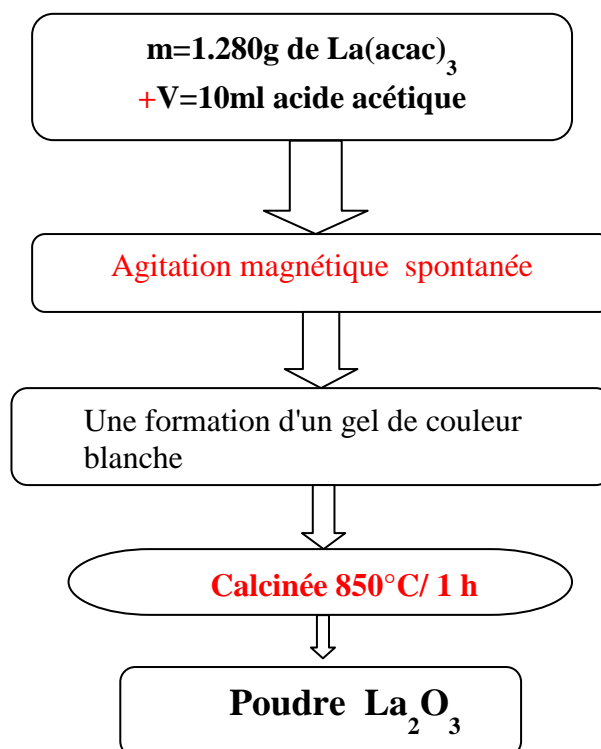
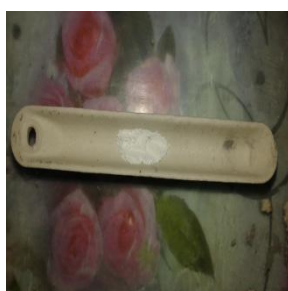
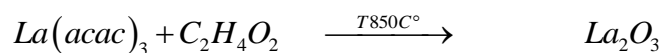


Figure III. 9 : Organigramme de synthèse du système La_2O_3

Lorsque le composé $\text{La}(\text{acac})_3$ est dissout dans Méthanol on observe une solution de couleur blanche au fond du bécher pour des concentrations de l'ordre de 0.1M/l après 3 jours on obtient un résidu à même couleur

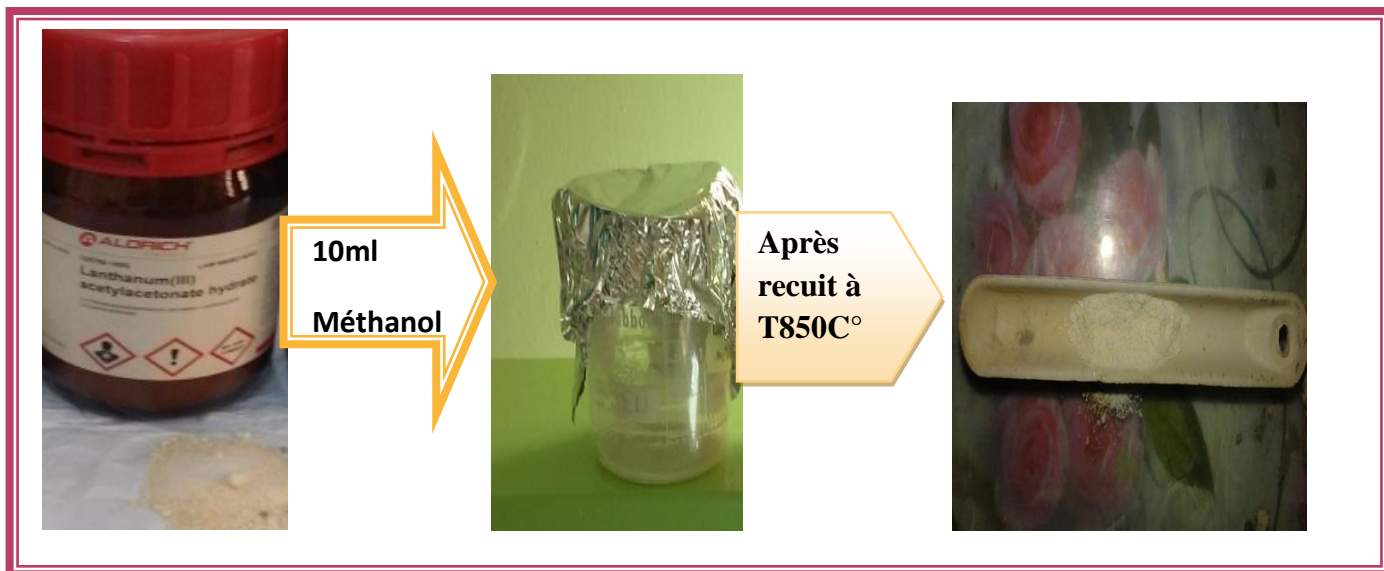


Figure III.10 : Protocole expérimental de préparation La_2O_3

III.3.3 Analyse par Spectroscopie IR à transformée de Fourier

On a effectué trois l'analyse de FTIR, la première pour le produit de base $\text{La}(\text{acac})_3$ puis deux solutions à base $\text{La}(\text{acac})_3$ dissout dans l'acide acétique et le méthanol puis jusqu'à obtention d'une poudre sec et ces dernières ont fait objet d'analyse. Dans la figure III.11 est présenté les trois spectres FITR.

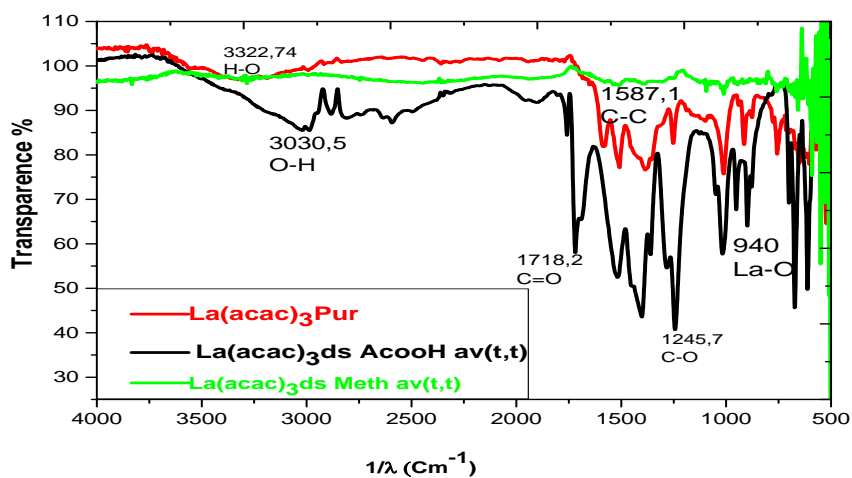


Figure III.11 Spectre FTIR du précurseur $\text{La}(\text{acac})_3$ pur, dissout dans acide acétique et méthanol puis séché

Dans la figure III.11 nous disant que les bandes d'absorption à **3322** et **3030** cm^{-1} ont été attribuées au groupement OH de l'eau avec La bande d'absorption de la fonction carbonyle (CO_2) plus intense a **1718** cm^{-1} est peut être déplacée par rapport à l'acide libre (1700 – 1730 cm^{-1}). La bande d'absorption à **1587** cm^{-1} est attribuée à C-C qui suggère une coordination bident pontant. De plus, les bandes relatives aux vibrations C-O (**1240, 1012 et 1018** cm^{-1}) se caractérisent à la chaîne carbonique et les bandes de vibrations métal-oxygène **La-O** (ν (**La-O**)) aux nombres d'onde **940** cm^{-1} sont identifiées et caractéristiques de **La(acac)₃**

III.3.4. Analyses par diffraction des rayons X :

Dans le but d'obtenir l'oxyde de Lanthane nous avons couru à une pyrolyse de la poudre de **La(acac)₃** dissout dans l'acide acétique puis séché. Cette calcination a été effectuée selon le cycle thermique de la figure III. 4. Le palier de température qui est fixé à **850** °C est pris de la littérature [1]. Après la pyrolyse le résidu a subi l'analyse de diffraction de rayons X (figure III.12).

III.3.5. L'analyse des diffractogramme de rayons X de **La₂O₃**

Le diffractogramme de rayons X du résidu après pyrolyse **La(acac)₃** dissout dans l'acide acétique et dans Méthanol puis sèché est présent dans la figure III.12. Dans cette courbe nous remarquons que la majorité des raies indique le l'oxyde de Lanthane **La₂O₃**. On remarque que le composé bien cristalliser à **850** °C par contre l'existence d'un autre composé est bien présent (les pics non indexés) aucune partie amorphe. Dans la figure III. 13 on compare l'effet des solvants sur la cristallisation qui nous permis à dire le l'acide acétique offre une meilleurs cristallinité de l'oxyde de lanthane. En conclusion nous pouvant dire que l'**acide acétique** offre un meilleur solvant qui aura un bon effet sur la cristallisation. Mais du point de stabilité de la solution dans le temps aucun deux n'est satisfaisant puisque au cours de la préparation solution tout vire dans les sol-gel mais pas une formation d'une solution limpide stable dans le temps comme **La(acac)₃** dissout dans l'acide propionique **La(prop)₃** [1].

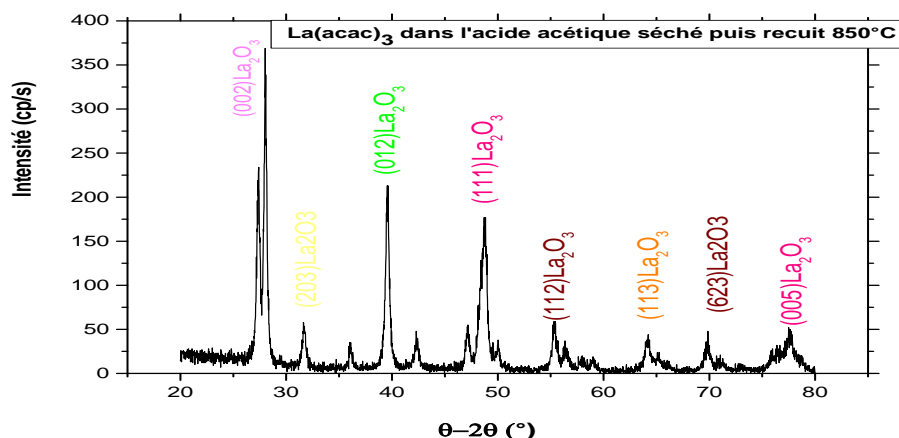


Figure III.12 : Diagramme de diffraction des rayons X de dioxyde de Lanthane après recuit à T=850 °C

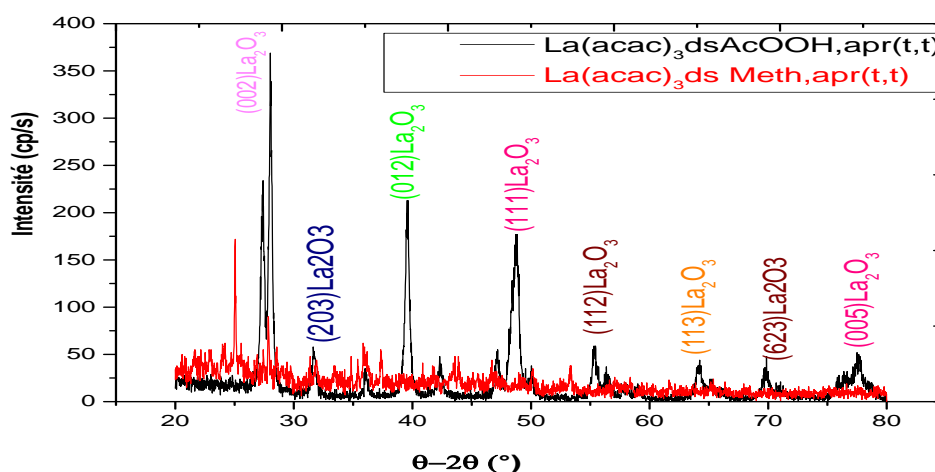


Figure III.13 : Diagramme de diffraction des rayons X de dioxyde de Lanthane après recuit à T=850°C comparaison entre les deux préparations.

III.4.1 L'Oxyde Zirconium ZrO₂

III.4.1.1 .Préparation du précurseur

L'oxyde de **Zirconium ZrO₂** a été synthétisée par la méthode de chimie douce en utilisant le Zirconium(IV) acetylacétonate noté **Zr (acac)₄**, de masse **2.436g** est ajoutée **10ml** de **acide acétique** à température ambiante, tout en maintenant l'agitation magnétique pendant de **1heur**. On a constaté que la solution de précurseur est d'une **couleur blanche** été formé dans le bécher. Apres de quatre semaines à obtention du une précipitation blanche.

Après on effectue des analyses de FTIR du produit pure puis recuit à température 650°C pour obtenir l'oxyde de **Zirconium**.

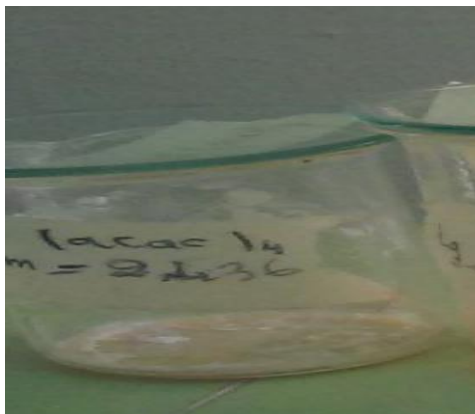


Figure III.14 : la solution de précurseur de Zr dans acide acétique après quater semaine.

✚ Par contre on fait autre méthode :

La solution précédent ajouté de 5ml l'eau distillée on constate qu'après agitation magnétique de la solution de précurseur de **couleur transparent**. Après **24h** on remarque une précipitation de petite quantité dans le fond bécher



Figure III.15 : la solution de précurseur de Zr dans acide acétique +5ml l'eau distillée après un jour.

III.4.1.2 .Montage expérimental :

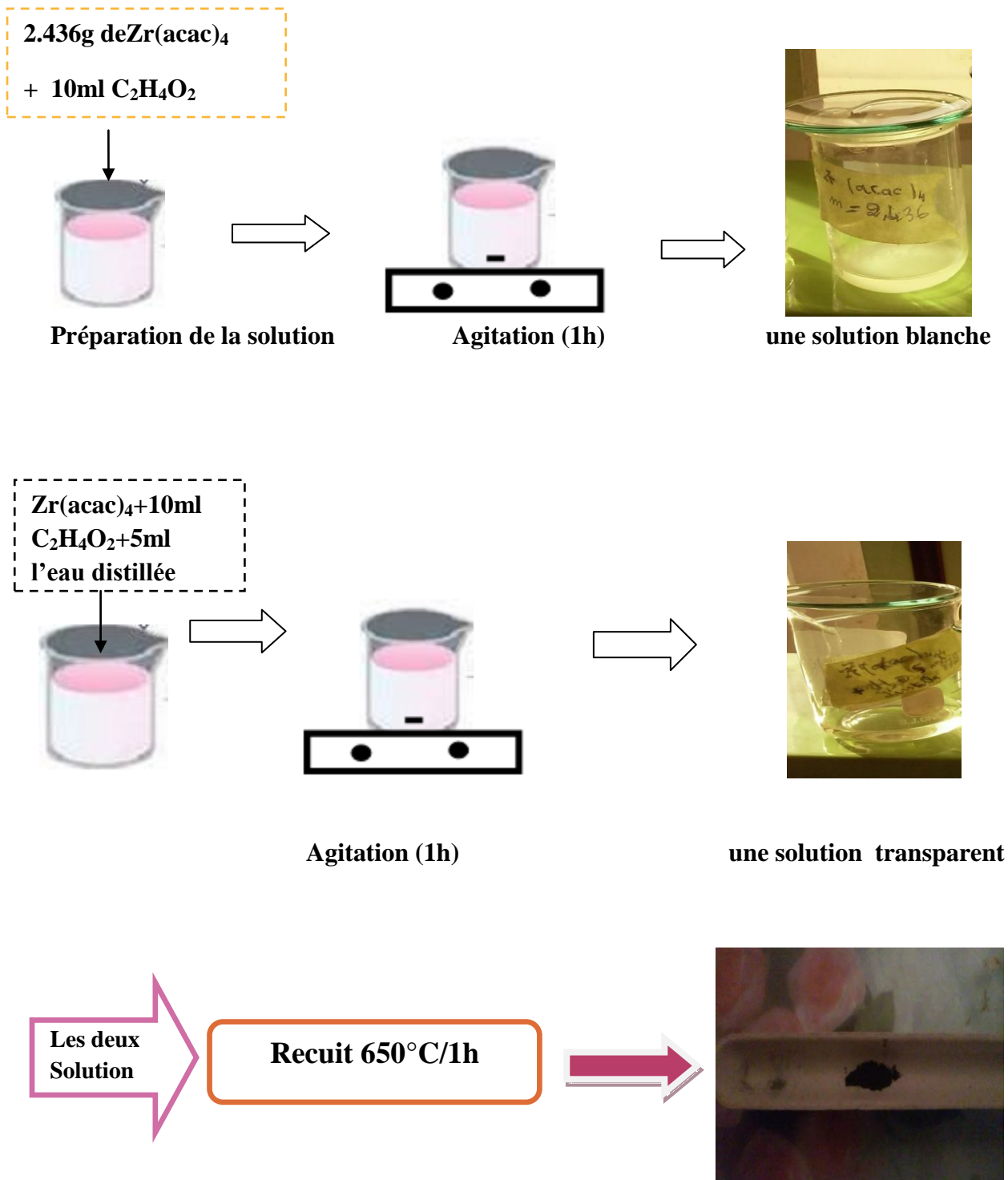


Figure III.16 : Organigramme de Préparation du précurseur ZrO_2

III.4.2 Analyse par Spectroscopie IR à transformée de Fourier

On a effectué trois l'analyse de FTIR, la première pour le produit de base $Zr(acac)_4$ puis un solution à base $Zr(acac)_4$ dissout dans l'acide acétique puis jusqu'à obtention d'une poudre sec et ces dernières ont fait objet d'analyse. Dans la **figure III.17** est présenté les trois spectres FITR. Dans la figure III.17 nous disant que les bandes très fine d'absorption à 3645 cm^{-1} ont été attribuées au groupement **OH** de l'eau avec. La bande d'absorption à 1528 cm^{-1} est attribuée à **C-C** qui suggère une coordination bident pontant. se caractérisent à la chaine carbonique et les bandes de vibrations métal-oxygène **Zr-O** (ν (**Zr-O**)) aux fort nombres d'onde $460\text{-}680\text{ cm}^{-1}$ sont identifiées et caractéristiques de $Zr(acac)_3$

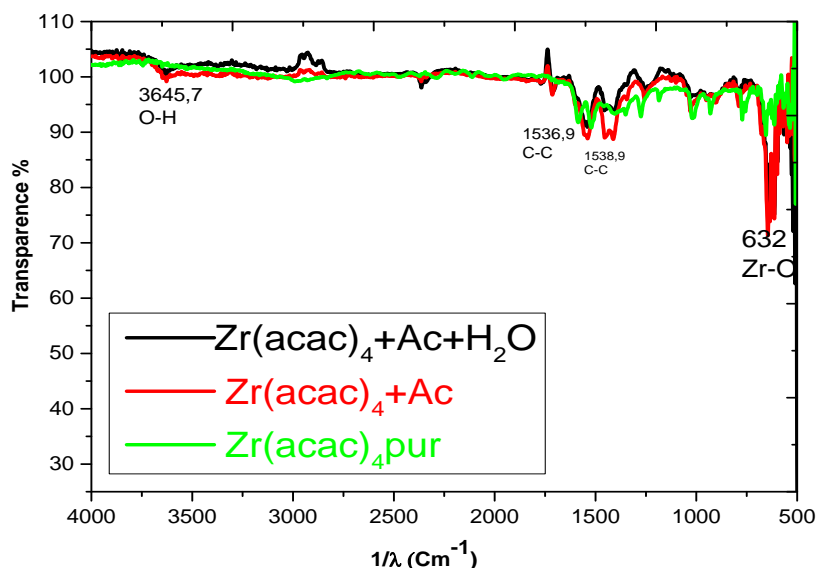


Figure III. 17 : Spectre FTIR du précurseur $Zr(acac)_4$ pur, dissout dans acide acétique puis séché

III.4.3. Analyses par diffraction des rayons X :

Dans le but d'obtenir l'oxyde Zirconium nous avons couru à une pyrolyse de la poudre de $Zr(acac)_4$ dissout dans l'acide acétique puis séché. Cette calcination a été effectuée selon le cycle thermique de la figure III. 4. Le palier de température qui est fixé à 650°C est pris de la littérature [1]. Où la température de cristallisation de ZrO_2 a été de l'ordre de 650°C . Après la pyrolyse le résidu a subi l'analyse de diffraction de rayons X (**figure III.18**).

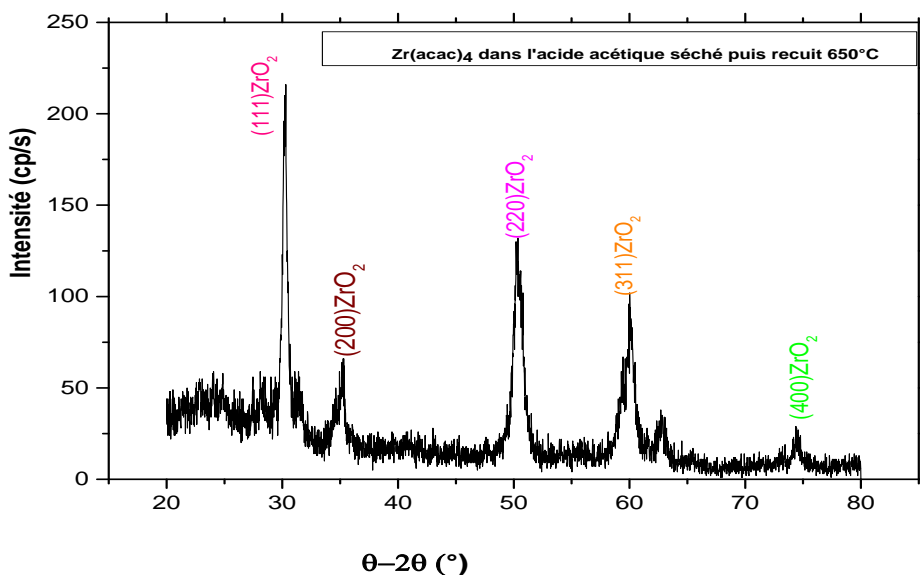


Figure III.18 : Diagramme de diffraction des rayons X de dioxyde de zirconium après recuit à $T=650^{\circ}\text{C}$

III.4.4. L'analyse des diffractogramme de rayons X de ZrO_2

Le diffractogramme de rayons X du résidu après pyrolyse $\text{Zr}(\text{acac})_4$ dissout dans l'acide acétique. Puis sèche est présent dans la figure III.16 dans cette courbe nous remarquons que toutes raies sont indexées à l'oxyde Zirconium ZrO_2 et on remarque que le composé est bien cristallisé aucun résidu à la température de cristallisations de 650°C . **en conclusion** on peut dire que le zirconium est plus stable par rapport le Cérium et Lanthane offrant une poudre sans impureté mais pour une solution de précurseus c'est toujours lorsque $\text{Zr}(\text{acac})_4$ dissout dans l'acide propionique $\text{Zr}(\text{prop})_4$ [1].

Tableau III.1 : Identification des pics de DRX du support oxyde de zirconium

$2\theta^{\circ}$	30.31	35.12	50.35	60.18	74.42
(hkl)	(111)	(200)	(220)	(311)	(400)

Les paramètres de maille déterminés à l'aide du logiciel PowderCell et à partir des résultats ci-dessus sont :

$$a = (4.916) \text{ \AA}$$

$$b = (4.916) \text{ \AA}$$

$$c = (4.916) \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = \delta (90)^{\circ}$$

III.5.1 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

III.5.1.1. élaboration LZO:

L'acétylacétonate pourrait s'ioniser dans une solution d'acide faible, on s'attend à une bonne solubilité dans les acides carboxyliques. Deux types d'acides carboxyliques ont été testés : l'acide acétique ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) et acide propionique ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$). Dans l'acide acétique ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) pour une concentration de $\text{La}(\text{acac})_3$ et $\text{Zr}(\text{acac})_4$ supérieure à 1 mol/l la solution tend à former des gels en quelques jours ce qui suggère l'existence de phénomènes hydrolyse – condensation ; ainsi nous préférons donc l'acide propionique [1].

Mais dans se mémoire on remarque autre résultats :

$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ a été synthétisée par la méthode de chimie douce en utilisant Lanthanum(III) acétylacétonate hydrate noté $\text{La}(\text{acac})_3$ de masse **1.09g** et Zirconium(IV) acétylacétonate noté $\text{Zr}(\text{acac})_4$, de masse **1.218g** est ajoutée **10ml** de **acide acétique** à température ambiante, tout en maintenant l'agitation magnétique pendant **15 mn** . On remarque la formation d'un **gel de couleur blanche** a été formé dans le bécher. Mais avec un chauffage le sol-gel devient une solution limpide et transparente. Après quatre semaines à obtention du composé. Après on effectue des analyses de FTIR du produit pure puis recuit à température **950° C** pour obtenir $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

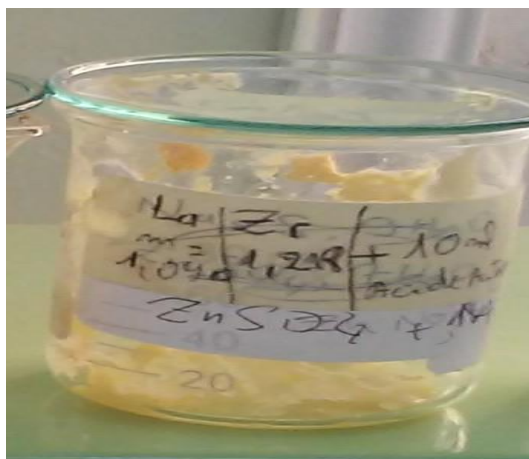


Figure III.19 : $\text{La}(\text{acac})_3 + \text{Zr}(\text{acac})_4$ dans acide acétique après quatre semaine

III.5.2 Analyse par Spectroscopie IR à transformée de Fourier

On a effectué un l'analyse de FTIR, pour un solution à base $\text{Zr}(\text{acac})_4$ et $\text{La}(\text{acac})_3$ dissout dans l'acide acétique puis jusqu'à obtention d'une poudre sec et ces dernières ont fait objet d'analyse. Dans la **figure III.20** est présenté les trois spectres FITR. Dans la figure III.20 nous disant que les bandes d'absorption que attribuées au groupement OH de l'eau est

disparue avec la bande d'absorption de la fonction carbonyle (CO_2) moins intense à 2362 cm^{-1} est peut être déplacée par rapport à l'acide libre ($1700 - 1730 \text{ cm}^{-1}$). La bande d'absorption à 1559 cm^{-1} est attribuée à C-C qui suggère une coordination bident pontant. Une bande d'absorption située entre 460 et 680 cm^{-1} qui peut être attribuée aux vibrations Zr-O et à la liaison pont O-Zr-O ou aux vibrations antisymétriques des liaisons M-O-M (ici : Zr-O-La), et ceci en très bon accord avec la littérature [2,3].

sont identifiées et caractéristiques de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

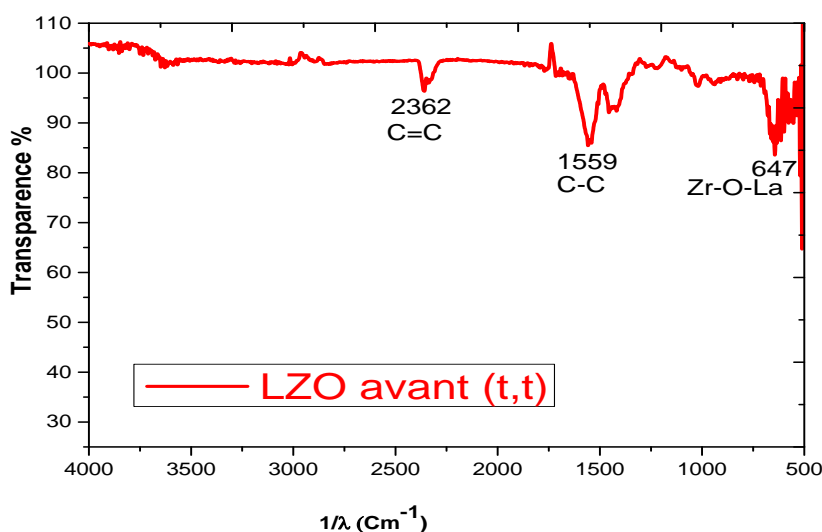


Figure III.20 : Spectre FTIR du précurseur $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ avant recuit

III.5.3. Analyses par diffraction des rayons X :

Dans le but d'obtenir $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nous avons couru à une pyrolyse de la poudre de $\text{La}(\text{acac})_3$ et $\text{Zr}(\text{acac})_4$ dissout dans l'acide acétique puis séché. Cette calcination a été effectuée selon le cycle thermique de la figure III. 4. Le palier de température qui est fixé à 950°C est pris de la littérature [1]. Après la pyrolyse le résidu a subi l'analyse de diffraction de rayons X (figure III.21).

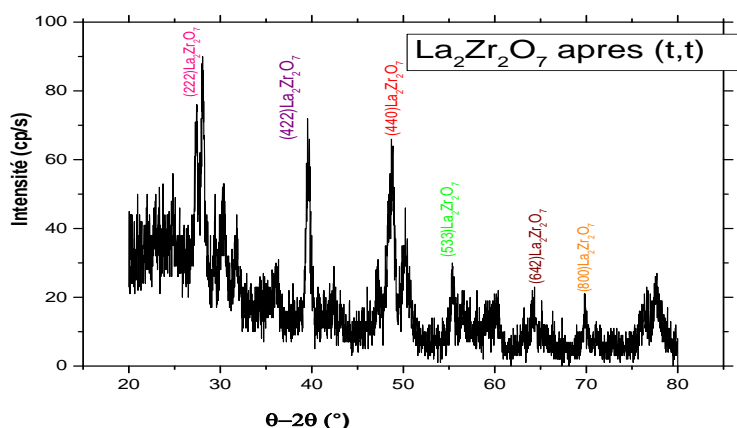


Figure III.21 : Diagramme de diffraction des rayons X du LZO après recuit à $T=950^{\circ}\text{C}$

III.5.4. L'analyse des diffractogramme de rayons X de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Le diffractogramme de rayons X du résidu après pyrolyse $\text{La}(\text{acac})_3$ et $\text{Zr}(\text{acac})_4$ dissout dans l'acide acétique puis séché est présenté dans la figure III.21. Dans cette courbe nous remarquons que toutes les raies appartiennent au composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Par contre, nous remarquons l'existence d'une partie amorphe et d'un autre composé. Pour cela, on peut dire que la température de cristallisation du composé est supérieure à 950°C . Ce qui est montré dans la courbe de l'analyse de thermogravimétrie que la perte de masse n'est pas encore complétée jusqu'à l'aboutissement de l'oxyde voir figure III.22

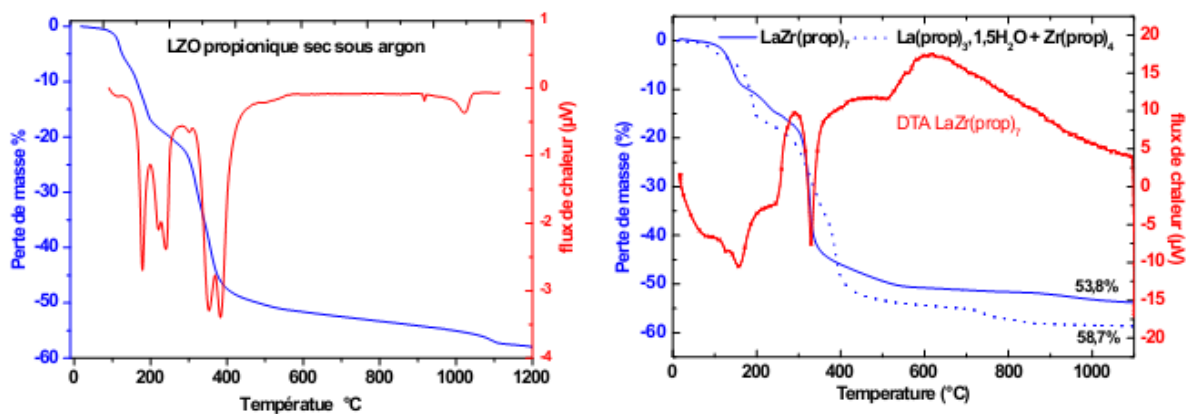


Figure III.22. Analyse thermogravimétrique de LZO propionique sec sous argon, selon de deux préparations.

III.6.. Synthèse des nouvelles solutions de précurseurs à base de Lanthane et Zirconium dopé par l'ion Cérium (Ce³⁺) à différentes teneurs

Formule générale : $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$

1. préparation des 10 ml des nouvelles solutions des précurseurs noté (LCZO)

pour concentration 0,1 M/ avec $x = 0.5, 1$

Réaction du dopage :



Teneur x	0,50	1.00
m (La(acac) ₃ ,x H ₂ O) g	0.2725	0.545
m(Ce(acac) ₃ ,x H ₂ O) g	0.2720	0.5451
m (Zr(acac) ₄) g	1.218	1.218
V(C ₂ H ₄ O ₂)ml	10	10

Résultat:

- on constate la formation d'un gel, avec des couleurs jaune-orange (dépend de la teneur x de l'ion dopant)

Quelques photos des solutions de précurseurs:

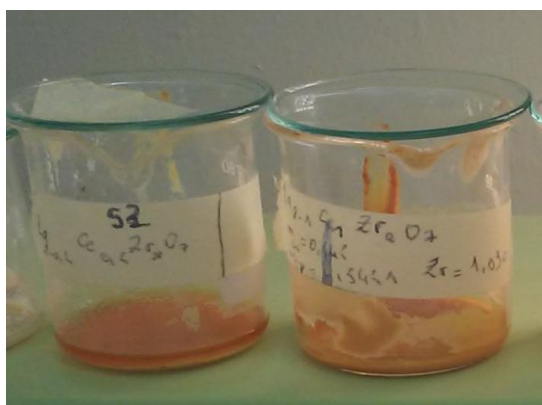


Figure III.23 : des solutions de précurseurs de La₂Zr₂O₇dope par Cérium

Remarque : Toutes les solutions sont mises à l'abri de la lumière et de la chaleur car elles évoluent sous l'action de la lumière (pour avoir une très grande stabilité des solutions).

III.6.2. Analyses par diffraction des rayons X :

Dans le but d'obtenir $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ nous avons couru à une pyrolyse de la poudre de $\text{La}(\text{acac})_3$ et $\text{Zr}(\text{acac})_4$ dopé au cérium dissout dans l'acide acétique puis séché. Cette calcination a été effectuée selon le cycle thermique de la figure III. 4. Le palier de température qui est fixé à 950°C est pris de la littérature [1]. Après la pyrolyse le résidu a subi l'analyse de diffraction de rayons X (figure III.24).

III.6.3. L'analyse des diffractogramme de rayons X de $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$

Le diffractogramme de rayons X du résidu après pyrolyse $\text{La}(\text{acac})_3$ et $\text{Zr}(\text{acac})_4$ dope par Cérium et dissout dans l'acide acétique, puis sèche est présent dans la figure III.24. dans cette courbe nous remarque que quelque des raies appartiennent à $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Par contre on remarque l'existence d'une partie amorphe et d'un autre composé. Cela pour ces de résidu que la température de cristallisations est supérieur à 950°C .

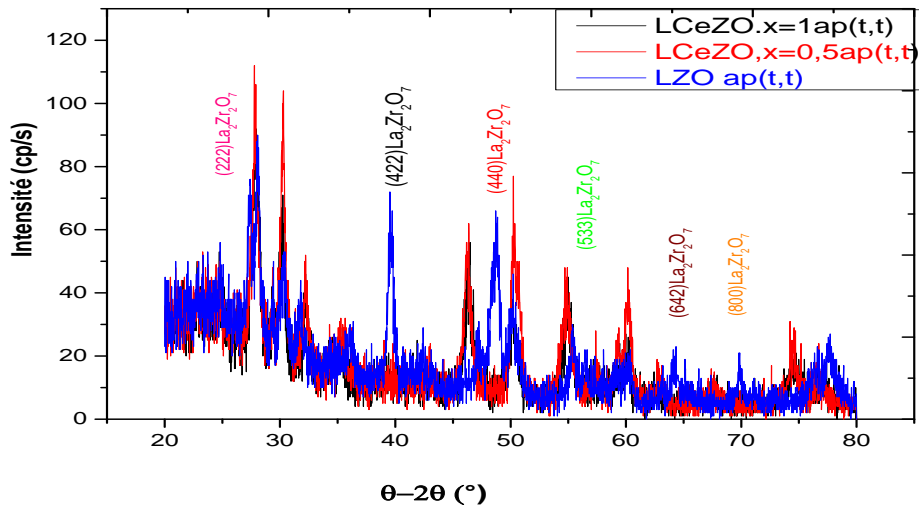


Figure III.24 : Diagramme de diffraction des rayons X du LCeZO après recuit à $T=950^\circ\text{C}$

III.6. Conclusion

Dans ce chapitre on a voulu comprendre et étudié la stabilité dans le temps des différents précurseurs de Ce, La, Zr où des différents acétylacétonate sont dissous dans l'acide acétique et méthanol qui n'ont jamais offrir une solution limpide, transparente et stable dans le temps par contre cette voie ouvre l'élaboration des nanoparticules luminescente pour une éventuelle application dans un technique de pointe.

Référence

- [1] A. guuibadj. reallisatioon des multticouches ppour supraconducteurs a haute temperature critique par methode chimique. docteurr de l'universitee hadj laakhdar – batna – algerie. spécialité : physique des matériaux.2009
- [2] O.N. Gavrilenko, E.V. Pashkova and A.G. Belous, Russ. J. Inorg. Chem. 52, 1835, 2007.
- [3]J. Zhang and L. Gao, “Synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide by sol-gel method,” Journal of Solid State Chemistry. 177, 5, 1425, 2004.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette recherche rend compte de l'étude des couches tampons texturées bi-axialement CeO_2 et $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ qui rentrent dans la constitution des supraconducteurs déposés à haute température critique (coated conductors) et réalisées par le processus de déposition métallo organique (MOD), méthode de chimie douce. Ce travail a été réalisé dans les départements science de matière entre Laboratoire physico-chimie des matériaux de L'Universités Amar Telidji Laghouat.

Dans ce travail on a voulu comprendre les différents mécanismes qui gèrent la stabilité des solutions de précurseur à base $\text{Ce}(\text{acac})_3$, $\text{La}(\text{acac})_3$ et $\text{Zr}(\text{acac})_4$ pour la formation des couches tampons du supraconducteur à haute (HTE).

Cette étude nous a montré que la meilleure stabilité de la solution de cérium est lorsque $\text{Ce}(\text{EH})_3$ est diluée dans le toluène, puisque le précurseur $\text{Ce}(\text{acac})_3$ dans l'acide acétique n'offre aucune solution limpide par voie Sol-gel à température ambiante. Par contre dans un travail antérieur les graphes de l'analyse thermogravimétrique (ATG) ont montré qu'à la température de 850°C ce n'est pas la température de cristallisation et la réaction n'est pas complète pour la formation des oxydes que soit dans l'acide acétique ou méthanol. Et par contre dans le toluène la calcination est bien terminée. Mais les autres solutions de précurseur (La_2O_3 , ZrO_2 , $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) dans l'acide acétique aucune stabilité n'a été observée dans le temps.

Les principaux résultats sont obtenus à partir du protocole expérimental utilisant l'acide acétique comme solvant. Dans les diffractogrammes de rayons on a aussi remarqué la présence d'un résidu amorphe. Cette voie veut être développée dans les nanoparticules en jouant sur le dopant et la substitution de quelques atomes.

Résumé :

Ce travail de recherche a pour but l'étude de la dissolution des différents composés de précurseur $\text{Ce}(\text{acac})_3$, $\text{La}(\text{acac})_3$ et $\text{Zr}(\text{acac})_4$ dans différents solvants (acide acétique, Méthanol) à concentration fixe 0.1M/L, l'élaboré par la méthode chimie douce. La comparaison de différents précurseurs de Cérium a été faite dans le but d'obtenir la solution de précurseur la plus stable et son évolution dans le temps. L'étude du comportement thermique (ATG) indique que l'oxyde synthétisé par voie sol-gel a une température de cristallisation plus grande que 850°C . La solution de précurseurs $\text{Ce}(\text{EH})_3$ dans le toluène a une grande stabilité dans le temps par rapport à celle synthétisés de $\text{Ce}(\text{acac})_3$, $\text{La}(\text{acac})_3$ et $\text{Zr}(\text{acac})_4$ dans l'acide acétique par contre les composés de $\text{La}(\text{acac})_3$ et $\text{Zr}(\text{acac})_4$ dans l'acide propionique restent thermiquement très stables. L'analyse des diffractogrammes de rayons X des différents résidus après le traitement thermique adéquat ont donné l'existence des différents oxydes (CeO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 , $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$). L'analyse des spectres FTIR ont montré que le groupe est éliminé par ce traitement thermique.

Mots- clés : Chimie douce, DRX, FTIR, CeO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 , $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, Traitement thermique.

Abstract:

This research aims to study the dissolution of different precursor compounds $\text{Ce}(\text{acac})_3$, $\text{La}(\text{acac})_3$ and $\text{Zr}(\text{acac})_4$ in different solvents (acetic acid, methanol) at a fixed concentration 0.1M/l, developed by the soft chemistry method. The comparison of different precursors of cerium was made in order to obtain the precursor solution the most stable and its evolution in time. The study of the thermal behavior (TGA) indicates that the oxide synthesized by sol-gel has a higher crystallization temperature than 850°C . The precursor solution $\text{Ce}(\text{EH})_3$ in toluene has a great stability over time relative to the synthesized $\text{Ce}(\text{acac})_3$, $\text{La}(\text{acac})_3$ and $\text{Zr}(\text{acac})_4$ in acetic acid by the compound against $\text{La}(\text{acac})_3$ and $\text{Zr}(\text{acac})_4$ in propionic acid remains very thermally stable. Analysis of X-ray diffraction patterns of different residues after adequate heat treatment gave the existence of the different oxide oxides (CeO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 , $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$). The analysis of the FTIR spectra showed that the group is removed by this heat treatment.

Keywords: Soft chemistry, XRD, FTIR, CeO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 , $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, heat treatment

المخلص:

يهدف هذا البحث إلى دراسة انحلال مختلف مركبات السلانف السيريوم $(\text{acac})_3$ ، لونتان $(\text{acac})_3$ ، وعنصر الزركون $(\text{acac})_4$ في مذيبات مختلفة وهي (حامض الخليك، والميثانول) في تركيز ثابت قدره 0.1 مول/لتر التي تم تحضيرها بطريقة كيميائية بسيطة. وقد أجريت مقارنة بين السلانف المختلفة من السيريوم من أجل الحصول على انحلال السلانف الأكثر استقراراً ومتابعتها مع مرور الزمن. دراسة السلوك الحراري (TGA) تشير إلى أن الأكاسيد التي تم تحضيرها بـ سول-جل ودرجة حرارة تبلور أعلى من 850°C درجة مئوية. انحلال السلانف السيريوم $(\text{EH})_3$ في التولوين يكون أكثر استقراراً مع مرور الزمن بمقارنة مع السيريوم $(\text{acac})_3$ ، ولونتان $(\text{acac})_3$ وعنصر الزركون $(\text{acac})_4$ في حامض الخليك. في المقابل إن المركبين لونتان $(\text{acac})_3$ وعنصر الزركون $(\text{acac})_4$ في حمض البروبونيك يبقى مستقرًا حراريًا جدًا. تحليل أنماط حيود الأشعة السينية لمختلف البقايا بعد معالجتها الحرارية الكافية. نتج عنه وجود الأكاسيد المختلفة ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, CeO_2 , La_2O_3 , ZrO_2) وأظهر تحليل أطياف FTIR أن بعض المجموعات تم إزالتها بمعالجة الحرارية.

الكلمات الرئيسية: الكيمياء لينة، حيود الأشعة السينية، FTIR، CeO_2 ، ZrO_2 ، La_2O_3 ، $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ، المعالجة الحرارية.